



HAL
open science

Simulation des nouveaux procédés de frittage

Charles Manière

► **To cite this version:**

Charles Manière. Simulation des nouveaux procédés de frittage. Matériaux. Université de Caen Normandie, 2023. <tel-04230055>

HAL Id: tel-04230055

<https://hal.science/tel-04230055v1>

Submitted on 5 Oct 2023

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License



Mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches

Simulation des nouveaux procédés de frittage

Présentée par

Charles MANIÈRE

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT)

UMR 6508 CNRS/ENSICAEN

Equipe : Matériaux et Procédés

Soutenance prévue le 18 juillet 2023 devant un jury composé de :

Rapporteurs :

Yann Le Petitcorps	Professeur, LCTS, Université de Bordeaux
Sophie Guillemet	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT, Université Toulouse 3
Jean-Marc Heintz	Professeur, ICMCB, ENSMAC - Bordeaux INP

Examineurs :

Wilfrid Prellier	Directeur de recherche CNRS, CRISMAT, ENSICAEN
Sylvain Marinel	Professeur, CRISMAT, Université de Caen

1. Table des matières

1	RAPPORT SCIENTIFIQUE.....	3
1.1	OBJECTIFS POSITIONNEMENT ET MÉTHODOLOGIE.....	3
1.1.1	Objectifs et axes scientifiques propres.....	3
1.1.2	Positionnement au sein du laboratoire CRISMAT.....	4
1.1.3	Méthodologie.....	5
1.1.4	Introduction.....	6
1.2	Simulation du frittage.....	7
1.2.1	Simulation multiphysique du frittage SPS et micro-ondes.....	7
1.2.2	Simulation de pièces céramiques obtenues par impression 3D.....	9
1.2.3	Simulation de développement microstructural et optimisation de cycles de frittage.....	19
1.3	Le frittage ultrarapide.....	31
1.3.1	Impact du frittage SPS ultrarapide sur les propriétés diélectriques de BaTiO ₃ et CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	31
1.3.2	Flash SPS de la zircone, simulation et effet d'échelle.....	32
1.3.3	Exploration des mécanismes de frittage flash SPS.....	36
1.3.4	Développement du frittage micro-ondes ultrarapide.....	39
1.4	Frittage SPS de formes complexes.....	42
1.4.1	Problématique des formes complexes par SPS.....	42
1.4.2	Développement de la méthode DEFORMINT.....	43
1.4.3	Couplage entre l'impression 3D et le frittage SPS.....	45
1.4.4	Flash SPS de formes complexes.....	46
1.5	Conclusion sur les travaux mis en place et projets de recherche.....	48
1.5.1	Synthèse de ma carrière.....	48
1.5.2	Projet.....	49
2	CURRICULUM VITAE.....	59
2.1	IDENTITÉ/AFFECTATION.....	59
2.2	TITRES UNIVERSITAIRES.....	59
2.3	PARCOURS DE RECHERCHES.....	59
3	COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES.....	60
4	LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....	61
5	ENCADREMENTS, FORMATION ET DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE.....	68
5.1	ENCADREMENTS DE CHERCHEURS POSTDOCTORANTS.....	68
5.2	CO-ENCADREMENT DE THESE.....	68

5.3	ENCADREMENT DE STAGIAIRES DE MASTER, ÉLÈVE INGÉNIEUR, LICENCE, ET IUT	68
5.4	ENCADREMENTS DE PERSONNELS TECHNIQUES.....	68
6	PROJETS SCIENTIFIQUES, TRANSFERT TECHNOLOGIQUE, RELATIONS INDUSTRIELLES ET VALORISATION	69
6.1	PROJETS DE RECHERCHE.....	69
6.2	CONTRATS INDUSTRIELS.....	69
6.3	Awards	70
6.4	ACTIVITÉS ADMINISTRATIVES ET D'INTÉRÊT GÉNÉRAL.....	70

1 RAPPORT SCIENTIFIQUE

1.1 OBJECTIFS POSITIONNEMENT ET MÉTHODOLOGIE

1.1.1 Objectifs et axes scientifiques propres

Le cœur de mes compétences de recherche s'articule autour du frittage et de la modélisation multiphysique des différents procédés avancés présents au laboratoire tels que le frittage micro-ondes (MO) et le spark plasma sintering (SPS). Mes propres objectifs de recherche consistent en un couplage entre les approches récentes de mise en forme par fabrication additive, le frittage ultrarapide et les approches de frittage avancées précédemment citées pour aboutir à des pièces hautes performances et de formes pouvant être très complexes. Mes recherches se positionnent dans un contexte très actuel où les méthodes de fabrications additives (FA)[1] représentent une percée majeure pouvant révolutionner les modes de production traditionnels et favoriser une plus grande indépendance productive. Dans ce contexte, les méthodes de FA à partir de poudres tiennent un rôle central, car presque tous les types de classes de matériaux céramiques, métalliques, composites peuvent être mis en forme et frittés. Les formes 3D ainsi obtenues ont des propriétés très fortement influencées par les étapes de mise en forme, déliantage et frittage. Contrairement à des approches FA plus matures telles que la fusion de lit de poudres, les approches basées sur le frittage de crus nécessitent encore beaucoup de développement. Les principaux verrous technologiques étant : l'impression de crus denses haute résolution, le déliantage des crus sans gonflement et fissuration engendrée par les forts taux de charges en polymère (>50%vol) et le frittage des pièces sans porosité intercouche et sans fissuration ou déformations engendrées par les gradients de température sur les pièces. Parmi mes trois axes de recherche détaillés plus loin et dans la Figure 1, deux couplages sont particulièrement étudiés : FA→MO et FA→SPS. Ces derniers imposent un post-traitement de frittage (SPS/MO) avancé aux crus imprimés.

Pour mener à bien cet objectif, j'ai fait installer 4 machines de FA, une machine de stéréolithographie céramique professionnelle « Ceramaker 100 » de l'entreprise française 3DCERAM (projet FORGEADDITIVE) et 3 autres petits équipements avec les techniques robocasting (extrusion de pâtes céramique aqueuse, machines WASP2040 pour les grandes pièces et EAZAObio pour les petites quantités) et « fused deposition modeling » (FDM pour utiliser des filaments chargés en céramiques comme les filaments NANOE). Ces outillages permettent la préparation de crus céramiques avec diverses approches allant des hautes résolutions à faibles vitesses d'impression (stéréolithographie) aux faibles résolutions à grandes vitesses d'impressions (Robocasting, FDM).

Mon activité de recherche est très centrée autour de la modélisation du frittage. Cette compétence soutient l'ensemble des mises en application expérimentales de mes recherches qui s'articulent autour de **trois axes principaux**.

- Le premier est dédié au **frittage ultrarapide**[2,3] par les approches SPS et MO. Cet axe est dédié à la mise en place de conditions expérimentales stables permettant le frittage de crus céramiques et métalliques dans des temps allant de quelques secondes à 1 minute. À terme, cette approche exploitera les couplages FA→MO et FA→SPS. Les principaux verrous technologiques à lever sont les instabilités électromagnétiques et thermiques ainsi que la maîtrise des emballements thermiques. Je coordonne le projet ANR JCJC « ULTRARAPIDE » sur cette thématique.
- L'autre thématique est le **frittage SPS de formes complexes** par « interfaces déformables »[4,5]. Cette approche développée au cours de ma thèse consiste en un

cofrittage SPS de différents lits de poudres séparés d'une interface déformable inerte. Cette approche valorise le couplage (FA→SPS) entre la mise en forme de crus céramiques par fabrication additive, et le frittage SPS de l'assemblage des crus imprimés[6]. Cette approche permet l'obtention de formes complexes denses et à grains nano/submicroniques. Mais le principal verrou technologique est le désassemblage difficile des pièces frittées. Pour lever ce verrou, j'ai déposé avec la participation de Sylvain Marinel et de Claude Estournès le projet « DEFORMINT » auprès de la région Normandie pour le financement d'un doctorant. Joseph Le Cloarec a ainsi pu être recruté le 01/10/2020. Le projet RIN région plateforme « FORGEADDITIVE » ayant permis l'achat de l'imprimante professionnelle CERAMAKER100 s'inclut dans cet axe. En effet, la stéréolithographie permet l'impression de squelettes céramiques sacrificiels très fins permettant une séparation facile par la méthode d'« interfaces déformables ».

- Le 3^e axe de mes travaux est dédié à l'identification des paramètres des **modèles de frittage** utilisés pour décrire le frittage MO, le cofrittage SPS (méthode d'« interfaces déformables ») et également le frittage anisotrope des crus imprimés par FA. Ces modèles nécessitent l'identification de différents modules mécaniques et du comportement de déformation à haute température. Les approches d'identifications classiques étant très longues, la mise en place d'essais de forgeage instrumentés est considérée. Pour mener à bien ces essais mécaniques en température, je coordonne le projet RIN émergent « ULTIMODULUS » destiné à instrumenter notre presse micro-ondes pour effectuer des caractérisations *in situ*. L'assistant-ingénieur Christophe Couder a été recruté le 01/05/2021 pour effectuer la mise en place de ce projet. Pour permettre d'étudier la technique de stéréolithographie, Aymeric Jugan (doctorant) a été recruté le 01/10/2022 pour étudier l'impression de zircon submicronique avec le projet « ZIRCONE3D ». La recherche fondamentale des mécanismes de frittage pouvant expliquer les mécanismes du frittage flash/SPS/FA fait également partie de cet axe.

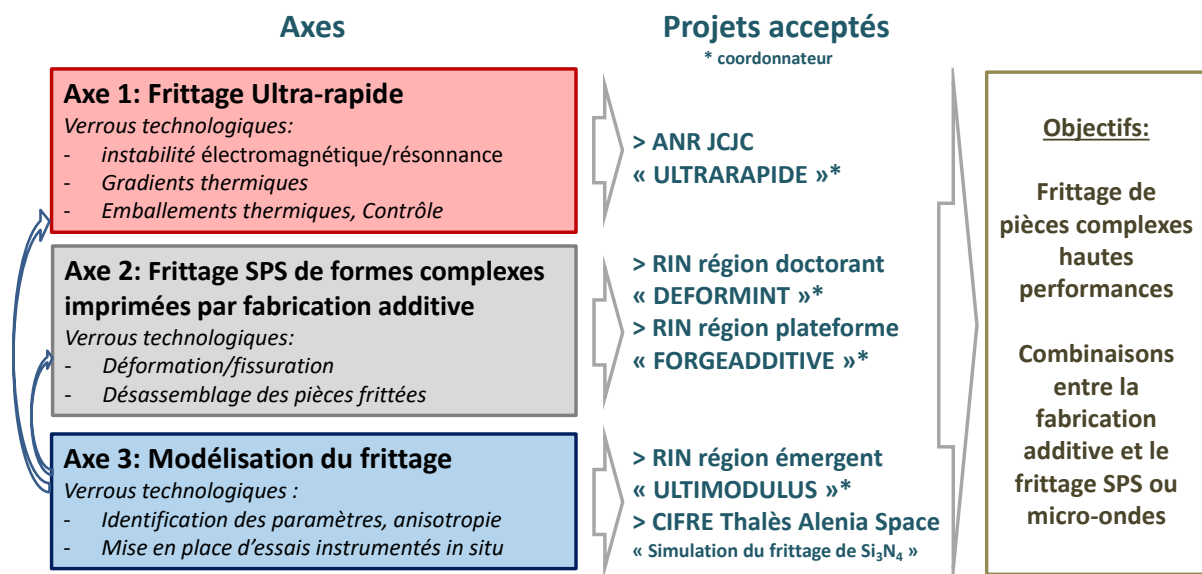


Figure 1 Axes de recherche, projets associés et objectifs propres de recherche.

1.1.2 Positionnement au sein du laboratoire CRISMAT

Le frittage des céramiques et la métallurgie sont deux des trois axes majeurs de l'équipe « matériaux et procédés » dont je fais partie. Mon interaction avec les équipes du laboratoire se fait à deux niveaux. J'implique mes collègues dans mes projets, je bénéficie ainsi de leur savoir-faire en

technologie micro-ondes, en caractérisation métallurgique, microscopie et en essais mécaniques. Je collabore très étroitement avec Sylvain Marinel (Pr) ayant une expérience de plus de 20 ans en technologie micro-ondes et également avec Christelle Harnois (MCF) pour le frittage micro-ondes sous charge. J'implique également dans mes projets Jérôme Lecourt (AI) et Christelle Bilot (AI) pour respectivement le SPS et la microscopie électronique. Je collabore également avec Éric Hug (Pr) et Cendrine Folton (IE) pour les caractérisations des microstructures des alliages, la comparaison avec la fabrication additive métallique et Moussa Gomina (CR) pour les essais mécaniques. Dans le cadre de la thèse d'Aymeric Jugan (Projet « ZIRCON3D ») j'ai mis en place récemment une collaboration avec Loïc LePluart (Pr) du LCMT pour effectuer des caractérisations rhéologiques sur les suspensions céramiques.

D'autre part, les chercheurs du CRISMAT me sollicitent pour participer à leurs propres projets pour mes compétences en frittage et en simulation. Ainsi, je collabore avec Emmanuel Guilmeau (Dr) sur la thématique de la thermoélectricité où le frittage des sulfures par SPS est très délicat. En effet, ce dernier nécessite un outil de simulation pour prédire l'effet Peltier et les gradients thermiques occasionnés dans les grandes pièces[7]. Je collabore également avec Jacques Noudem (Pr) pour la fabrication de matériaux architecturés en MgB_2 utilisant la méthode des « interfaces déformables » par SPS. Dans d'autres équipes, je collabore également avec Arnaud Fouchet (CR) pour la modélisation de la croissance granulaire sur des substrats en $SrTiO_3$ et Jean Michel Rueff sur le frittage de matériaux hybrides transparents (implication dans le projet Labex MAHYTER).

1.1.3 Méthodologie

Ma méthodologie de travail (Figure 2) se situe à la jonction entre l'expérimentation, la simulation et la caractérisation. Je commence généralement par une série d'essais expérimentaux sur des géométries simples permettant l'identification des paramètres des modèles électro-thermo-mécaniques. La modélisation, tout d'abord analytique puis 3D, est employée pour d'une part, comprendre les phénomènes en présence et d'autre part pour l'optimisation des procédés de frittage. Concernant les étapes d'impression 3D et de déliantage (pas encore modélisé), j'ai recours à des méthodes de plans d'expérience permettant une optimisation facile des paramètres expérimentaux ainsi que la compréhension de leur interaction.

La modélisation du frittage tient un rôle central dans mes travaux. La modélisation du frittage naturel de pièces imprimées permet de prendre en compte les phénomènes d'anisotropie de retrait liés aux modes d'impression. En prenant en compte la croissance granulaire, il est également possible de modéliser les trajectoires de frittage permettant une optimisation des cycles de frittage[8]. Concernant la thématique SPS « d'interfaces déformables », la simulation par éléments finis du cofrittage de deux lits de poudres permet d'anticiper les déformations hétérogènes de l'interface de séparation et ainsi les déformations sur la pièce finale. Enfin, la simulation multiphysique permet de déterminer l'interaction complexe entre les phénomènes électromagnétique-thermique pour les MO (électrothermiques pour le SPS) et les gradients thermiques dans le matériau poreux en densification. Cette dernière est très appréciable dans la thématique du frittage ultrarapide par SPS et MO où des phénomènes de chauffage abrupts ont lieu.

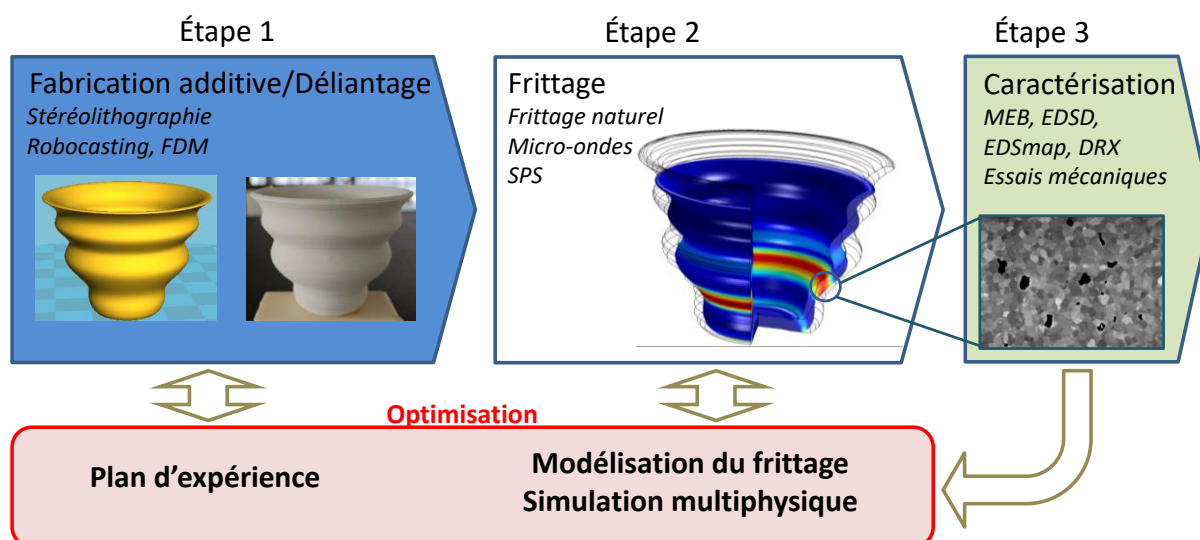


Figure 2 Méthode générale.

1.1.4 Introduction

Dans ce qui suit, je vais illustrer les principaux faits marquants parmi mes trois axes de recherches à travers l'identification des paramètres de frittage (notamment pour la fabrication additive), le « flash sintering » et le frittage SPS de formes complexes. Je vais me focaliser sur les résultats obtenus plutôt que sur la théorie afin de montrer les liens entre mes projets, mes doctorants, post-docs et mes axes de recherches.

La section 1.2 est dédiée à la simulation du frittage. Je vais détailler le rôle de la simulation multiphysique, les différentes méthodes d'identification de paramètres/mécanismes de frittage (dont j'ai développé certaines) et le rôle de la modélisation analytique pour optimiser les cycles de frittages et même parvenir à extraire la croissance de grain sans microscopie.

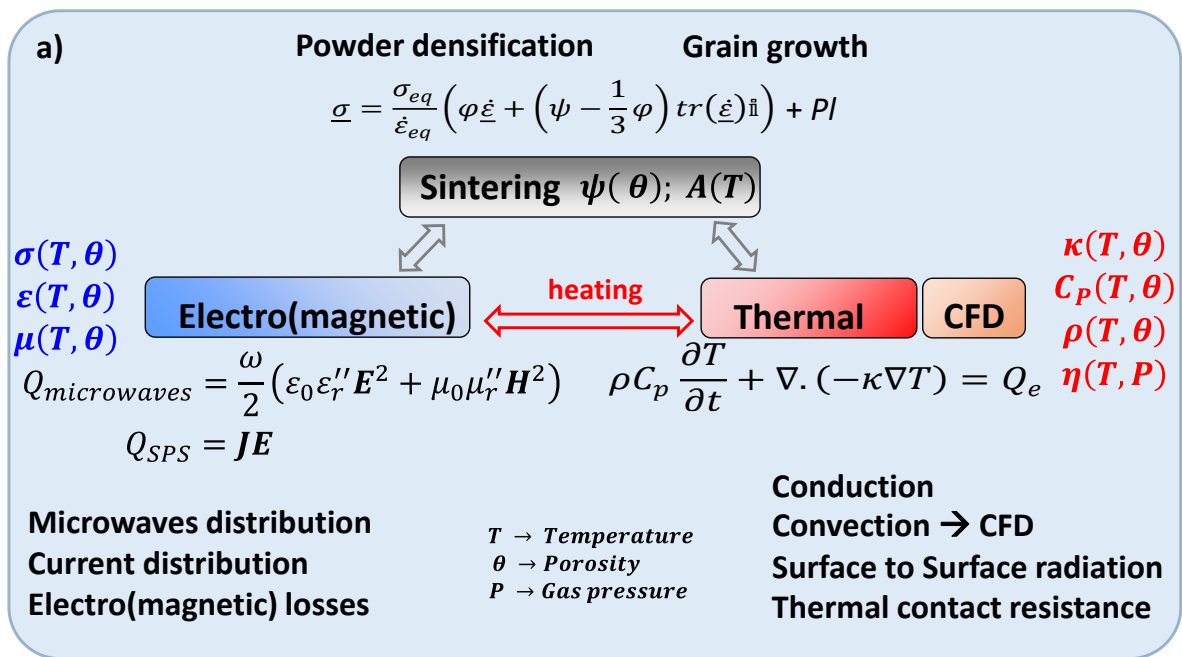
La section 1.3 est dédiée au frittage ultrarapide par voie SPS et micro-ondes. La maîtrise du champ thermique constitue un principal enjeu pour les deux approches et la simulation tient un rôle central dans l'homogénéisation de la température. L'effet d'échelle sera au centre des études avec des pièces de 30mm pour le SPS et un objectif de pièces centimétriques pour le frittage micro-ondes.

Enfin, **la section 1.4** traitera du frittage de formes complexes par voie SPS. J'introduirai la thématique par les approches multi-pistons inspirées de la métallurgie des poudres. Ensuite, je vais présenter l'ensemble des travaux sur la méthode « DEFORMINT » que nous avons développée (ayant généré 7 brevets) et permettant de coupler l'impression 3D et le SPS.

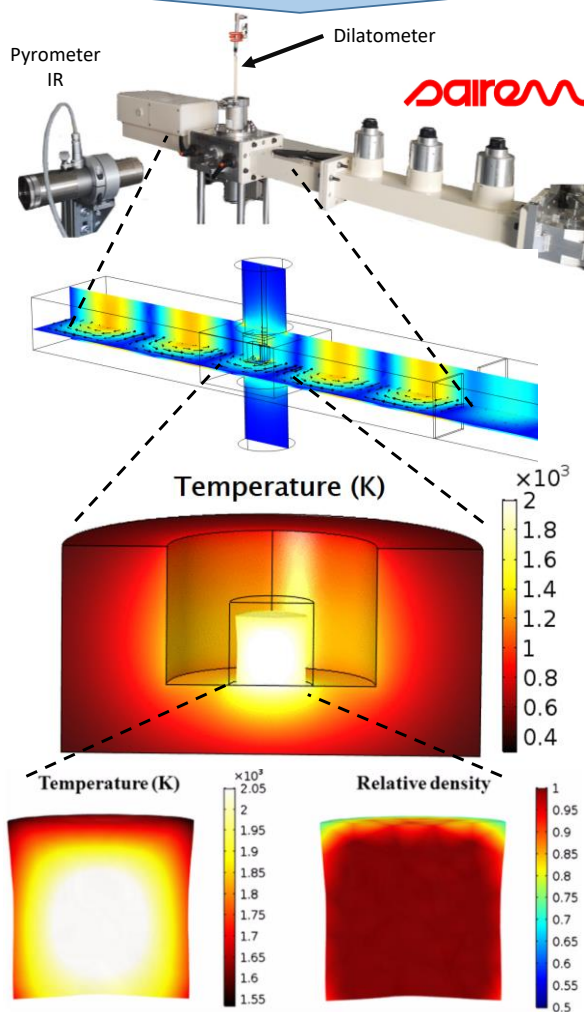
1.2.1 *Simulation multiphysique du frittage SPS et micro-ondes*

Les procédés tels que le frittage SPS ou micro-ondes font l'objet d'un fort couplage multiphysique entre le chauffage, la densification de la poudre et le développement microstructural. Pour le procédé SPS, la répartition du courant et le champ thermique dépendent fortement de la conductivité de la poudre[9], de la configuration de la colonne SPS[10] et des résistances de contact[11,12]. Pour le frittage micro-ondes, le contrôle de la température est très influencé par les phénomènes de résonances des cavités, la configuration de chauffage et les propriétés diélectriques de céramiques[13]. Pour ces deux technologies, de forts écarts de températures de plusieurs centaines de degrés peuvent apparaître dans l'échantillon[14,15]. Le couplage du chauffage avec un modèle de frittage permet d'anticiper les gradients de porosité, de taille de grains et les déformations sur les pièces frittées. Comme reporté Figure 3a, la simulation multiphysique est construite en couplant la théorie de frittage en milieu continu[16] aux physiques du chauffage avec d'une part l'effet Joule pour le SPS et d'autre part l'interaction micro-ondes. Ces paramètres sont très fortement couplés, car ils dépendent de la température et de la porosité. Un exemple de simulation électromagnétique-thermique-mécanique est reporté Figure 3b[17]. Ce type de simulation permet de simuler la distribution du champ électromagnétique, la distribution du champ thermique, et en particulier les échanges thermiques par conduction, convection et radiation[18], et la densification de la pièce. Dans cet exemple une pièce de zircone est directement chauffée par micro-ondes. La zircone étant un matériau avec une résistivité à coefficient de température négatif, les gradients thermiques initiés par le refroidissement aux frontières sont amplifiés dans les zones chaudes et créent des déformations importantes[19]. Concernant le frittage SPS (Figure 3c)[20], des différences de températures de l'ordre de 50K sont présentes dans l'échantillon et engendrent des gradients de densité relative et de taille de grains au niveau des bords. Dans les exemples présentés de ce mémoire d'HDR, la simulation multiphysique tient un rôle particulièrement important pour la stabilisation du frittage « ultra-rapide » où l'homogénéité du champ thermique constitue l'un des enjeux principaux. Pour l'impression 3D, la simulation tient également en rôle central afin d'anticiper l'anisotropie des pièces frittées.

L'un des principaux obstacles lors de l'établissement d'une simulation multiphysique est de rassembler l'ensemble des paramètres des matériaux. Pour les modèles de chauffage, les propriétés dépendantes de la température peuvent généralement être trouvées dans la littérature. Concernant l'évolution de ces mêmes propriétés en fonction de la porosité, des approches telles que l'approximation des milieux effectifs peuvent être employées[21]. Concernant le frittage, l'extraction des paramètres constitue une étude complète nécessitant d'identifier l'évolution en température de la viscosité du matériau, l'évolution du comportement hydrostatique et de cisaillement en fonction de la porosité et la sensibilité du modèle à la croissance de grain et à la contrainte appliquée. Je vais détailler dans ce qui suit les différentes approches classiques ainsi que celles que j'ai développées. Parmi ces développements, nous allons voir qu'il est possible d'utiliser des approches telles que les courbes maitresses de frittage pour identifier indépendamment l'énergie d'activation du frittage et utiliser cette valeur comme une référence pour effectuer une correction des modules de frittage théoriques. Le point le plus marquant concerne mes derniers développements sur le ralentissement des cinétiques de densification en fin de cycle qui permet une estimation de la croissance de grains sans faire de microscopie, mais un traitement des courbes dilatométriques en fin de cycle.



b) 2.45 GHz Monomode microwaves sintering



c) Spark Plasma Sintering

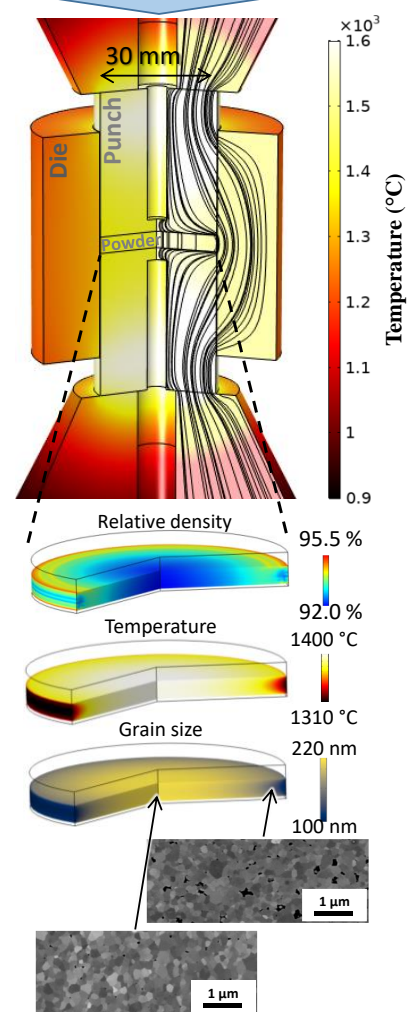


Figure 3 (a) Interconnections multiphysique des paramètres de chauffage SPS ou micro-ondes avec le frittage ; l'ensemble des paramètres évoluent avec la température et la porosité ; exemples de simulation électro(magnétique)-thermo-mécanique-microstructurale du frittage micro-ondes (b) et SPS (c).

1.2.2 Simulation de pièces céramiques obtenues par impression 3D

1.2.2.1 Modélisation du frittage anisotrope de crus en silice imprimés par stéréolithographie céramique.

La plupart des crus imprimés par fabrication additive ont des comportements anisotropes en frittage du fait de la structure en couches de ces derniers[22,23]. La stéréolithographie céramique employée dans cette étude utilise l'imprimante « form2 » de l'entreprise formlabs®. Cette dernière utilise une approche bottom-up où la pièce en impression est tirée vers le haut ce qui crée une contrainte au niveau de l'accroche entre la couche en impression et les précédentes. Nous avons montré que ce phénomène génère une forte porosité intercouche et se caractérise par une anisotropie de retrait très marquée dans l'axe de construction des couches. Nous avons représenté en Figure 4 les microstructures d'échantillons polis à différents stades de frittage montrant clairement les couches et les forts taux de porosité les séparant. La porosité intercouche est initialement assimilable à un gradient de porosité, puis un mécanisme progressif de coalescence de porosité a lieu faisant apparaître plus clairement les couches à 1130°C et des lignes de porosité entre les couches en fin de frittage. Pour mesurer cette anisotropie afin de pouvoir la modéliser par la suite, des essais dilatométriques ont été employés sur des cubes *via* les configurations reportées en Figure 5. Pour mesurer le déplacement axial (dans le sens de construction des couches), les cubes ont été positionnés suivant la normale des couches d'impression et parallèles à ces dernières pour accéder au déplacement radial. Une forte anisotropie d'un facteur 1,3 a ainsi pu être mesurée tout au long du cycle de frittage.

Le modèle de frittage naturel classique décrit en annexe a dû être modifié afin de pouvoir prédire cette anisotropie. La source d'anisotropie a été modélisée par la viscosité équivalente ayant une valeur différente suivant l'axe radial et axial (η_r, η_z). Normalement, les structures à porosité architecturée telles que celles imprimées par stéréolithographie doivent également prendre en compte l'anisotropie des termes dépendants de la porosité tels que les modules (φ, ψ). Cependant, les modèles de frittage naturel étant linéaires, le couplage entre la viscosité et les modules est possible. En conséquence, l'anisotropie de la viscosité affecte également le comportement général en cisaillement et hydrostatique.

L'une des difficultés de cette étude a été de formuler le modèle anisotrope général par une série d'équations analytiques permettant d'une part d'identifier expérimentalement le comportement axial et radial en densification et d'autre part de simuler analytiquement l'évolution des dimensions axiale et radiale des échantillons au cours des essais de frittage. L'autre avantage de ces modèles analytiques est leur grande vitesse de résolution de l'ordre de quelques secondes contre plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures avec les modèles par éléments finis.

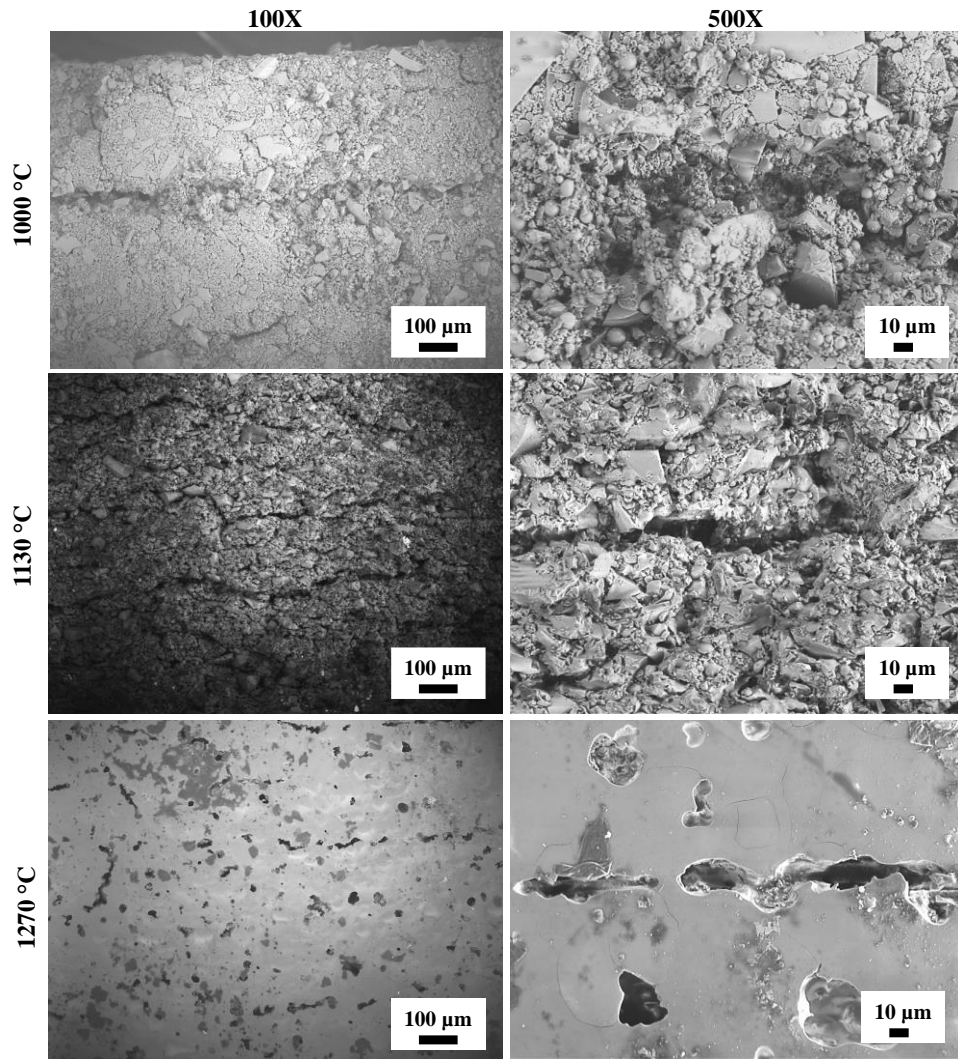


Figure 4 Microstructures d'échantillons en silice à différentes températures de frittage.

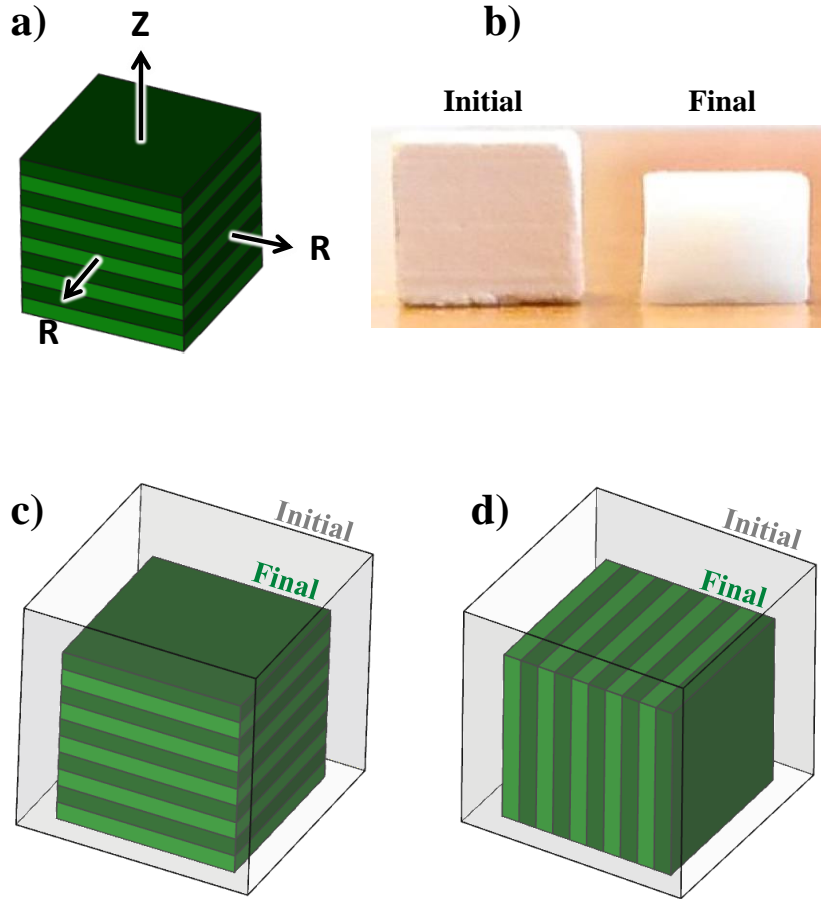


Figure 5 a) représentation de la structure en couches imprimées b) crus en silice avant et après frittage c) configurations dilatométriques pour mesures de déplacement axial et d) radial.

Les expressions analytiques permettant de décrire le déplacement axial et radial sont les suivantes :

$$\dot{\epsilon}_r = \frac{\frac{-P_l}{2\eta_r} \dot{\epsilon}_z \left(\psi - \frac{\varphi}{3}\right)}{\left(2\psi + \frac{\varphi}{3}\right)} \quad (1)$$

et

$$\dot{\epsilon}_z = \frac{\frac{-P_l}{2\eta_z} \frac{-P_l}{\eta_r} \left(\psi - \frac{\varphi}{3}\right)}{\left(\psi + \frac{2\varphi}{3}\right) \left(2\psi + \frac{\varphi}{3}\right) \left(\psi + \frac{2\varphi}{3}\right)} \quad (2)$$

$$\left(1 - \frac{2\left(\psi - \frac{\varphi}{3}\right)^2}{\left(2\psi + \frac{\varphi}{3}\right) \left(\psi + \frac{2\varphi}{3}\right)}\right)$$

En employant l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\dot{\theta}}{1-\theta} = 2\dot{\epsilon}_r + \dot{\epsilon}_z \quad (3)$$

il est possible de calculer analytiquement les déplacements radiaux et axiaux ainsi que la densification.

Afin de déterminer les viscosités radiale et axiale par les paramètres dilatométriques expérimentaux, les deux équations de régression suivante ont été déterminées.

$$Y_r = \ln \left(\frac{-3(1-\theta)^2}{2r \left(\dot{\varepsilon}_r + \dot{\varepsilon}_z \frac{\left(\psi - \frac{\varphi}{3} \right)}{\left(2\psi + \frac{\varphi}{3} \right)} \right) \left(2\psi + \frac{\varphi}{3} \right)} \right) = \ln \left(\frac{\eta_{or}}{\alpha} \right) + \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

et

$$Y_z = \ln \left(\frac{-3(1-\theta)^2}{2r \left(\dot{\varepsilon}_z + 2\dot{\varepsilon}_r \frac{\left(\psi - \frac{\varphi}{3} \right)}{\left(\psi + \frac{2\varphi}{3} \right)} \right) \left(\psi + \frac{2\varphi}{3} \right)} \right) = \ln \left(\frac{\eta_{oz}}{\alpha} \right) + \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

Une énergie d'activation unique de 290 kJ.mol^{-1} a ainsi été déterminée pour la direction axiale et radiale. Cependant, les termes préexponentiels de la viscosité axiale et radiale se sont révélés dépendants de la porosité. En effet, la source de l'anisotropie étant un gradient de porosité au niveau de la zone intercouche, il est logique que l'anisotropie des vitesses de retrait disparaisse au fur et à mesure de l'élimination de cette même porosité. Le système d'équations suivant a été employé afin d'identifier cette dépendance de la porosité des termes préexponentiels. Les courbes d'identification et du modèle obtenu sont reportées en Figure 6.

$$\frac{-3(1-\theta)^2}{2r \left(\dot{\varepsilon}_r + \dot{\varepsilon}_z \frac{\left(\psi - \frac{\varphi}{3} \right)}{\left(2\psi + \frac{\varphi}{3} \right)} \right) \left(2\psi + \frac{\varphi}{3} \right) \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)} = \frac{\eta_{or}(\theta)}{\alpha} \quad (6)$$

et

$$\frac{-3(1-\theta)^2}{2r \left(\dot{\varepsilon}_z + 2\dot{\varepsilon}_r \frac{\left(\psi - \frac{\varphi}{3} \right)}{\left(\psi + \frac{2\varphi}{3} \right)} \right) \left(\psi + \frac{2\varphi}{3} \right) \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)} = \frac{\eta_{oz}(\theta)}{\alpha} \quad (7)$$

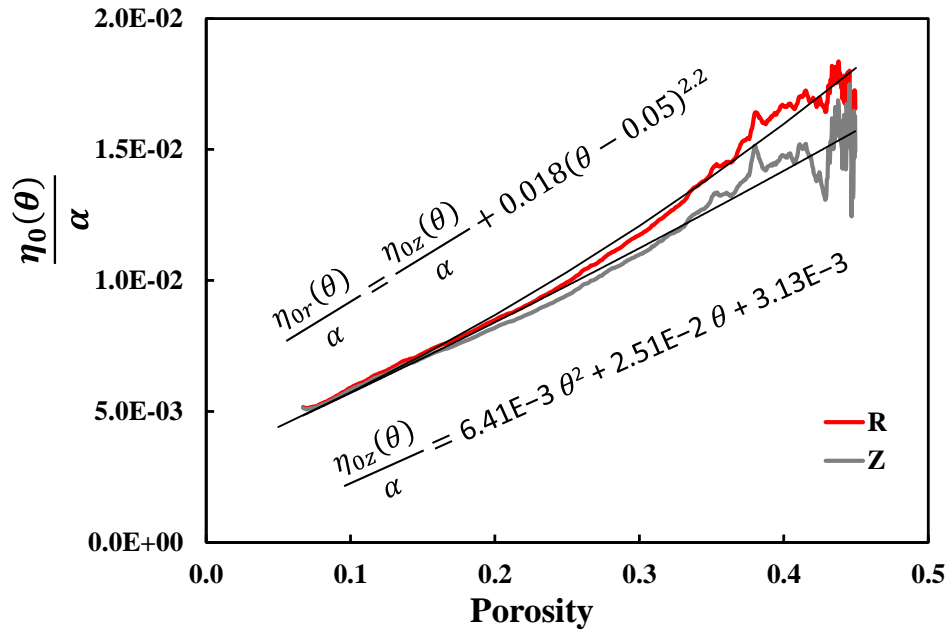


Figure 6 Identification de l'évolution du terme préexponentiel en fonction de la porosité.

La Figure 6 montre qu'avec la diminution de la porosité, les courbes selon l'axe axial et radial deviennent uniques et que le comportement anisotrope disparaît en fin de frittage. Notons que le modèle de frittage étant formulé en vitesses, ce sont les vitesses des déplacements axiaux et radiaux qui deviennent progressivement isotropes en fin de frittage, les déformations selon l'axe radial et axial cumulent quant à elles l'historique des phénomènes anisotropes en cours de frittage aboutissant à des dimensions différentes sur l'objet fritté.

Les paramètres ainsi identifiés par les méthodes de régression ont été injectés dans les modèles analytiques pour comparer les différentes grandeurs mesurées expérimentalement. Le résultat est reporté en Figure 7. Nous observons une excellente corrélation entre les points expérimentaux et les courbes modélisées selon l'axe radial et axial.

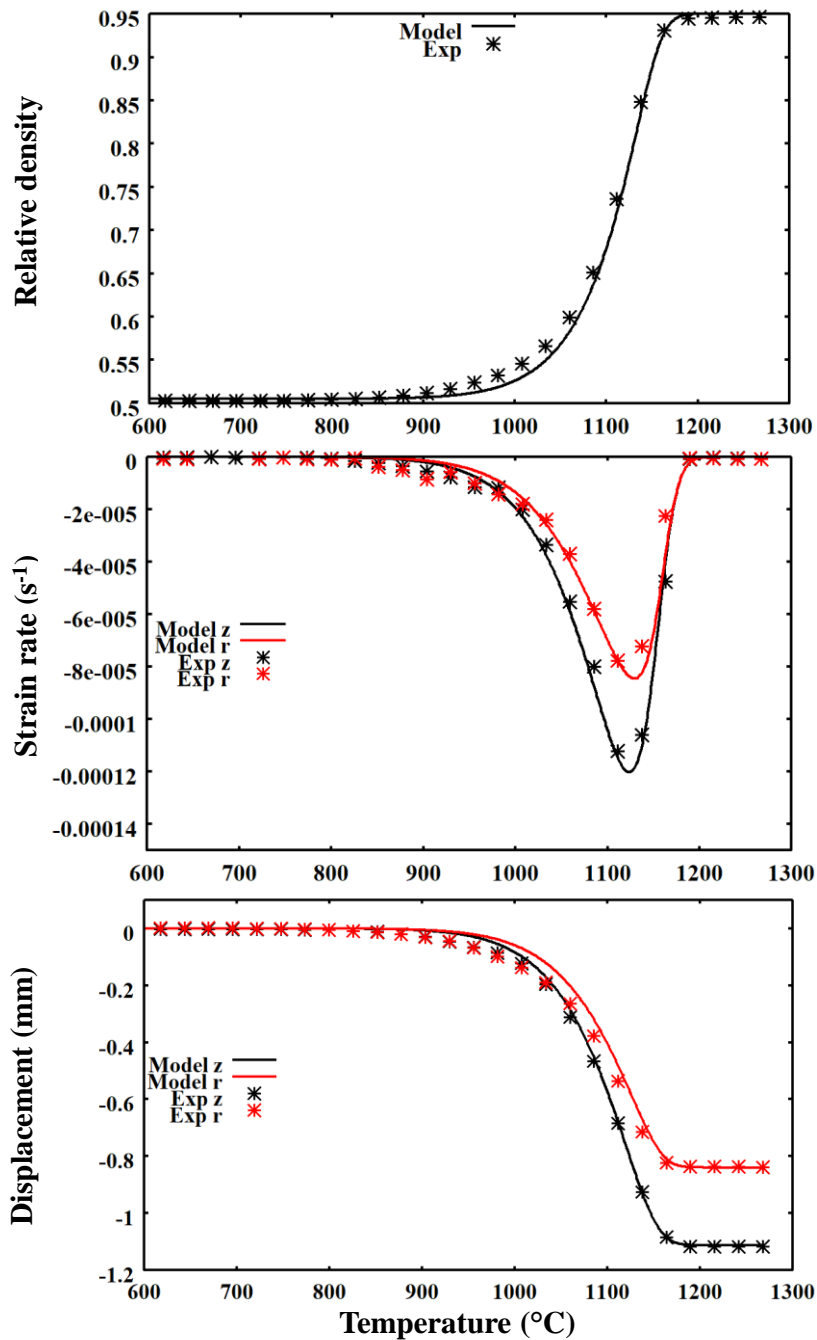


Figure 7 Modèle analytique du frittage anisotrope comparé aux points expérimentaux.

Cette étude constitue une brique de base très importante pour nos travaux sur le frittage de crus obtenus par les méthodes de fabrication additive. Grâce à cette méthode dont les paramètres constitutifs sont compatibles avec la simulation par éléments finis, il est possible de simuler le frittage de différentes formes complexes.

Ces travaux ont été publiés dans **ACTA MATERIALIA** <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.032>

Avec le projet RIN région plateforme « FORGEADDITIVE » (dont je suis coordinateur), nous avons effectué l'achat d'une machine de stéréolithographie professionnelle de l'entreprise française 3DCERAMSinto. Cette machine permet des impressions de formes très complexes avec des résolutions pouvant descendre jusqu'à 10-50 μm . Dans une étude sur l'alumine reportée en Figure 8,

nous avons effectué une étude paramétrique sur l'impression et le frittage de structures lattices jusqu'à de très faibles épaisseurs (0.5mm) et des densités de remplissage de moins de 2%vol. De telles structures ont permis d'exploiter les capacités ultimes de la machine. Tout comme pour la première machine, le frittage est très fortement anisotrope et la méthode précédente a été appliquée à ces structures. La simulation a permis de reproduire fidèlement le phénomène de frittage et même les déformations engendrées lors de tests de frittage de structures avec un poids.

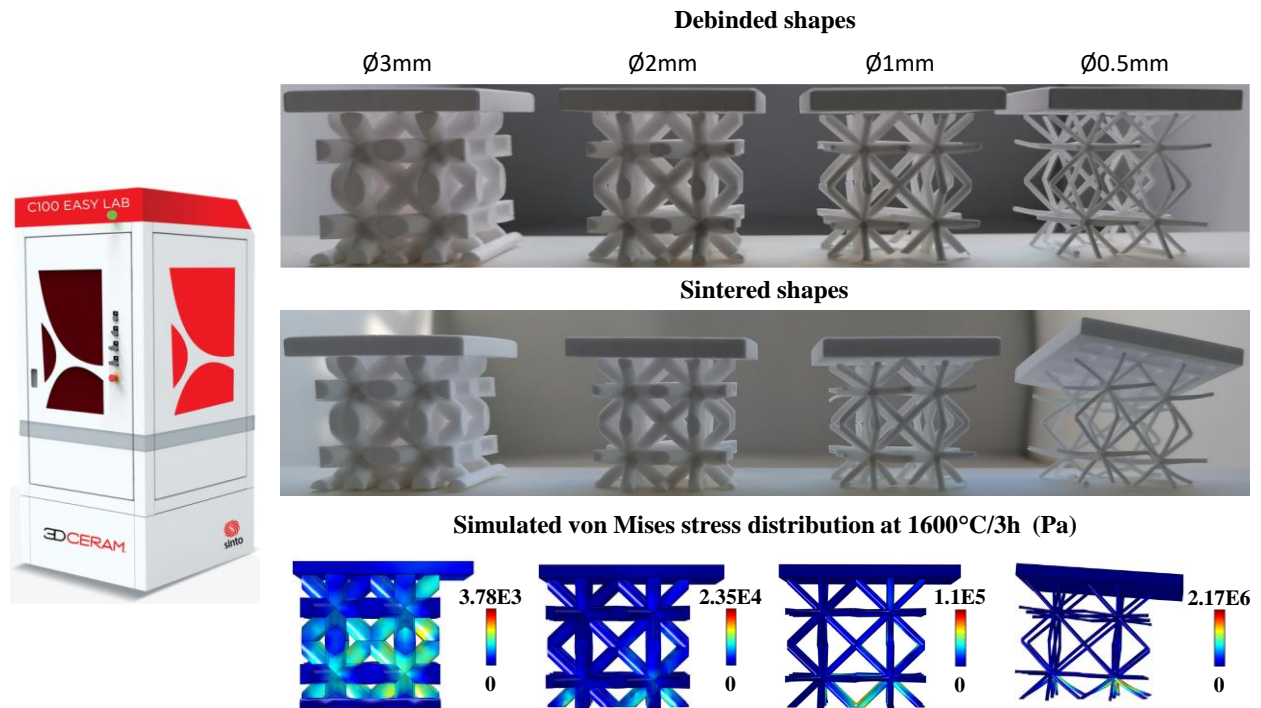


Figure 8 Cas d'étude de simulation du frittage de structures lattices jusqu'à des dimensions très fines sensibles aux déformations aux hautes températures du frittage.

Ces travaux ont été publiés dans **ACTA MATERIALIA** <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118865>

Cette machine est également employée pour les thèses de Joseph Le Cloarec (projet RIN région « DEFORMINT »), Aymeric Jugan (Projet établissement « ZIRCON3D ») et Théotim Marie (thèse CNES). La première vise à l'impression d'interfaces sacrificielles fines pour la fabrication de formes complexes métalliques par SPS, la deuxième est dédiée à la formulation de résines imprimables à base de poudres submicroniques plus facilement frittées que celles employées dans les résines commerciales. La thèse CNES de Théotim Marie est dédiée à l'impression de réfractaire en Si_3N_4 pour des applications spatiales (collaboration avec Thalès Alenia Space et le CNES).

1.2.2.2 Simulation du frittage de porcelaine imprimée par robocasting, prise en compte du phénomène de gonflement lors du frittage.

Dans cette étude, le frittage de crus en porcelaine imprimés par robocasting (WASP 2040) est étudié numériquement. Le frittage en phase liquide de ces crus est complexe, car il comprend deux phénomènes. Un phénomène de gonflement en fin de frittage lié à la pression de gaz dans la porosité fermée couplé à un phénomène de coalescence de porosité et un phénomène d'anisotropie de retrait lié à la structure en couches (comme pour la stéréolithographie). Dans ce contexte, l'outil de simulation du frittage est pertinent, car il permet de modéliser les déformations en prenant en compte l'anisotropie du retrait et la pression de gonflement interne s'opposant partiellement aux forces de frittage.

Le phénomène de gonflement est visible en fin de frittage pour les faibles vitesses de chauffe (Figure 9). Ce dernier s'accompagne d'une forte croissance de la taille de la porosité et d'un phénomène de coalescence de porosité qui favorise le phénomène de dé-densification[24]. Un cycle optimisé a pu être identifié (1 K/min, 2h palier à 1200°C) pour limiter le phénomène de gonflement à un simple ralentissement du frittage. Modéliser un tel phénomène présente une difficulté majeure consistant à estimer l'évolution de la pression de gonflement ($P_{swelling}$) issue de la pression de gaz dans les pores couplée au phénomène de coalescence de porosité.

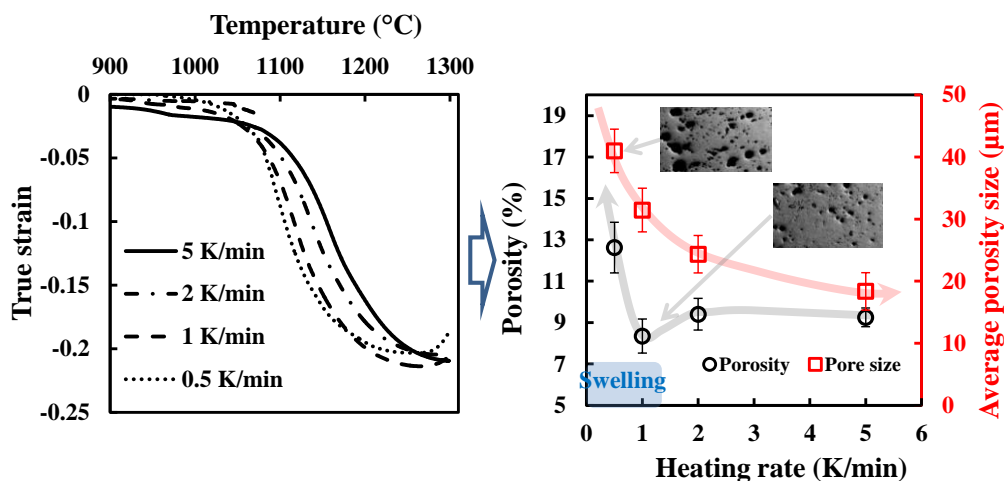


Figure 9 Exploration dilatométrique du frittage des pièces imprimées.

En identifiant le comportement de frittage (viscosité en température avec la même méthode que dans le chapitre précédant) dans la zone de la porosité ouverte, un premier modèle permet de prédire la densification dans une grande partie du cycle à l'exception de la fin du frittage (voir courbe bleue en Figure 10a) où le phénomène de gonflement dans la porosité fermée réduit significativement la densification. Ainsi, avec l'information de la viscosité et celle du retrait de frittage en fin de cycle, il est possible d'isoler le terme de $P_{swelling}$ (la pression de gonflement) par le ralentissement que cette pression impose aux cinétiques de densification. L'équation permettant une telle identification a été déterminée dans une étude précédente sur le frittage de l'argent [25]. Elle prend la forme suivante.

$$\frac{P_{swelling}}{\alpha} = \frac{\eta_0 T e^{\frac{Q}{RT}} \psi \dot{\theta}}{\alpha(1-\theta)} + \frac{3(1-\theta)^2}{r_0} \quad (8)$$

Ainsi, la courbe de pression de gonflement capable d'expliquer le ralentissement observé sur les cinétiques de frittage en fin de cycle est la courbe rouge Figure 10b. En ajoutant cette courbe au modèle général (viscosité en température + $P_{selling}$), il est possible de modéliser très fidèlement le cycle de frittage (voir courbe noire Figure 10c). L'approche indirecte capable d'identifier l'évolution de la pression de gonflement d'après les courbes de frittage est particulièrement appréciable, car la prise en compte théorique du phénomène de gonflement impliquerait une caractérisation indépendante des différents mécanismes de gonflement (dégagements gazeux, coalescence de porosité, dissolution de phase liquide dans la phase solide). À ce stade, les paramètres de modèle de frittage sont identifiés.

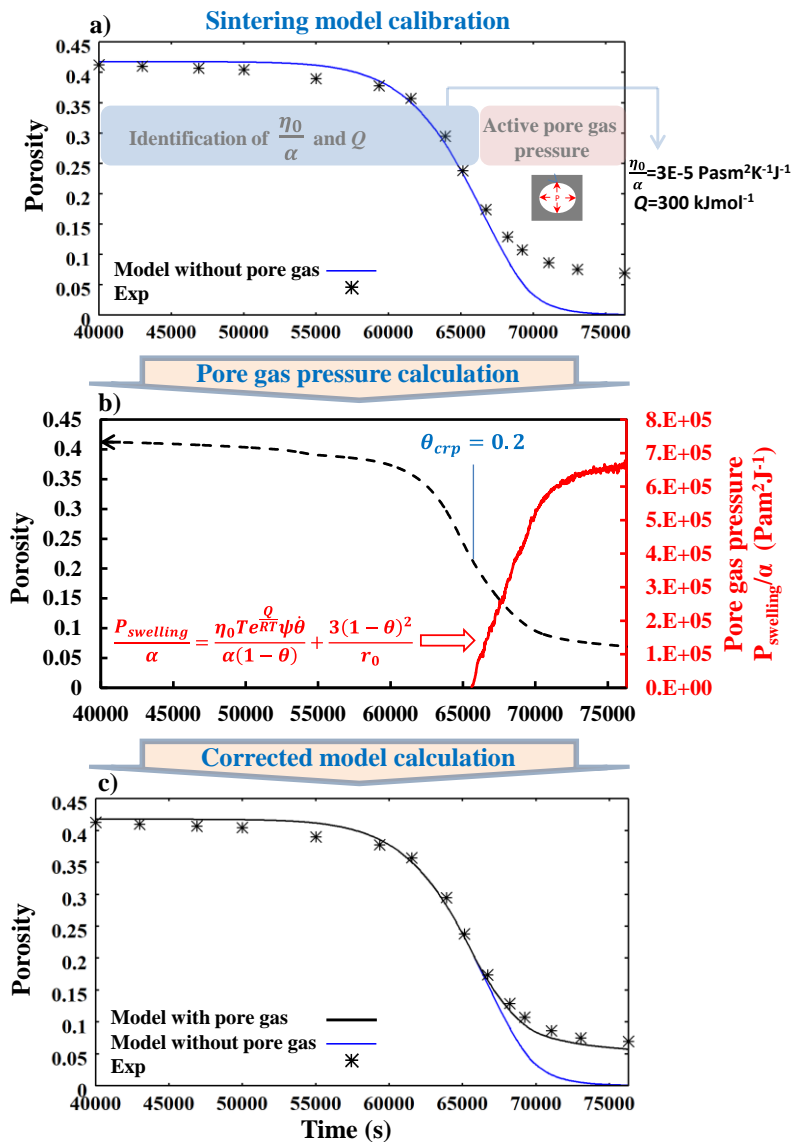


Figure 10 Étapes d'identification de la pression de gaz dans les pores (a, b), modélisation analytique du frittage avec et sans la pression de gaz.

Comme le modèle analytique découle du modèle général, il est possible d'utiliser les paramètres du modèle analytique pour simuler le frittage par la méthode des éléments finis. Pour l'exemple, le frittage d'un vase de forme complexe à faible épaisseur de parois est représenté en Figure 11.

Ce travail est publié dans **MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS**

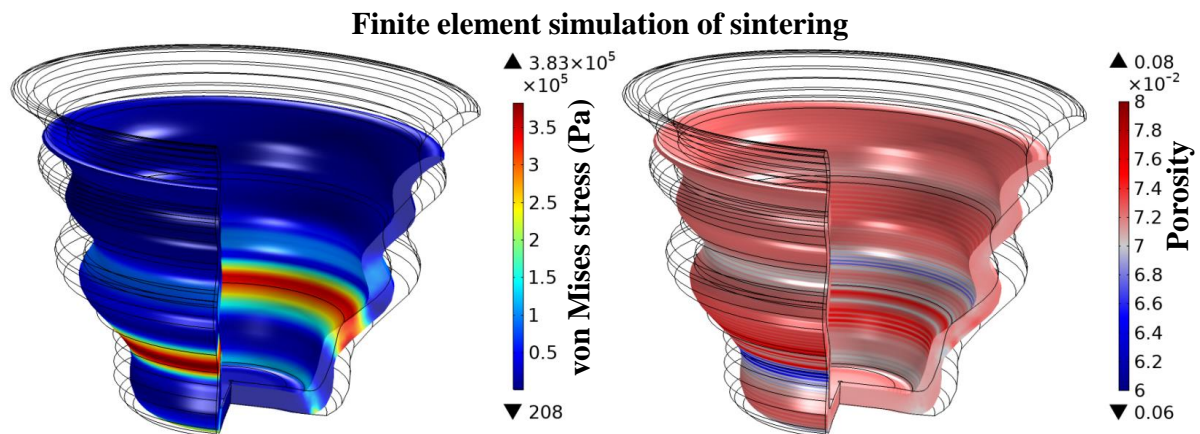
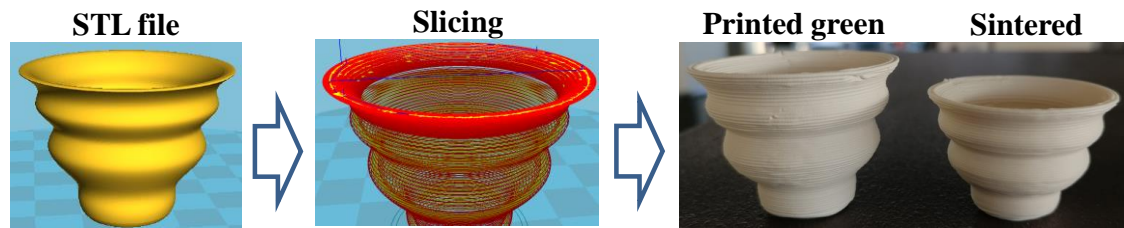


Figure 11 (haut) présentation des étapes d'impression et de frittage du vase, (bas) simulation du frittage.

Une deuxième étude s'inspirant du travail du 1er chapitre a permis la modélisation de l'anisotropie de frittage de ce vase. Comme pour le premier cas, l'anisotropie a été implémentée en considérant que son origine découle d'une architecture de porosité intercouche rendant l'anisotropie dépendante de la porosité et de son élimination.

Le modèle 3D final prenant en compte à la fois la pression de gonflement et l'anisotropie pour un vase est reporté en Figure 12. La comparaison entre les dimensions des vases expérimentaux à différentes tailles et ceux simulés montre une bonne prédiction des dimensions des vases avec des erreurs ne dépassant pas les 5%.

Ce travail est publié dans **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-021-07304-y>

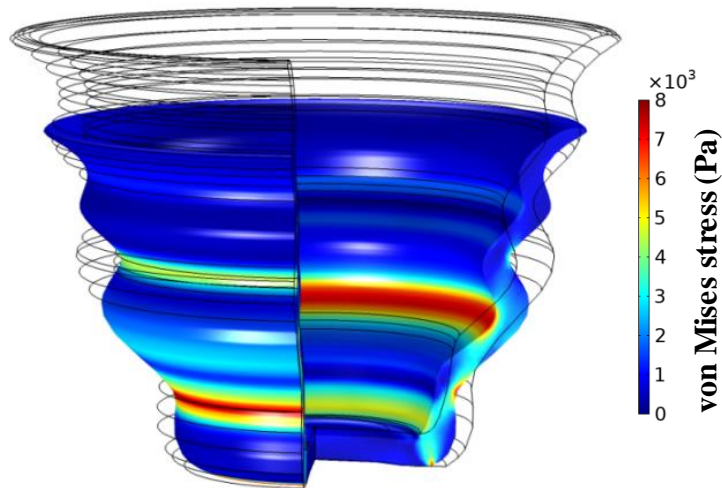


Figure 12 Simulation finale prenant en compte à la fois la pression de gonflement et l'anisotropie du frittage.

Une étude similaire sur le frittage en phase liquide du Si_3N_4 a été menée dans le cadre de la thèse CIFRE de Thomas Grippi et la thèse CNES en cours de Théotim Marie portant sur la stéréolithographie de ce matériau. Ces thèses sont des collaborations industrielles avec Thalès Alenia Space, le CNES, 3DCERAMSinto et pour les laboratoires étrangers : le Fraunhofer institute (Allemagne) pour les essais dilatométriques hautes températures et le NTU Singapour pour les impressions sur des formulations fortement chargées. Comme pour le cas de l'impression 3D de porcelaine, le frittage est anisotrope et des phénomènes de gonflements sont présents. J'ai reporté en Figure 13 un exemple de microstructure du frittage en phase liquide du Si_3N_4 et du four utilisé au Fraunhofer.

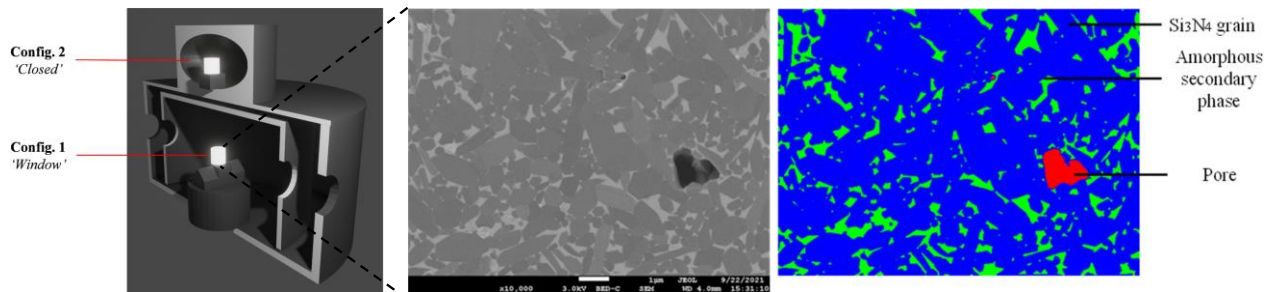


Figure 13 Schéma du four/dilatomètre de frittage du Fraunhofer institute et des microstructures du Si_3N_4 .

Un 1^{er} article est publié dans **Materials Today Communications**, un autre est soumis.

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105189>

1.2.3 Simulation de développement microstructural et optimisation de cycles de frittage

1.2.3.1 Étude expérimentale et théorique de l'effet de la porosité sur la croissance granulaire du MgAl_2O_4 lors de l'étape finale du frittage.

Dans le contexte de la thèse de Gabriel Kerbart portant sur le frittage de massifs transparents en MgAl_2O_4 , une étude complète sur la modélisation des trajectoires a été menée. L'objectif de cette étude est de pouvoir optimiser les cycles de frittage numériquement. Le modèle de trajectoire de frittage est composé de deux lois de comportements : la densification et la croissance granulaire[26].

La première étape de cette étude (que j'ai choisie de montrer dans ce rapport d'HDR) consiste à identifier la loi de la croissance granulaire. Afin de pouvoir identifier cette loi dans une gamme expérimentale intéressante pour l'optimisation du frittage, le domaine d'identification expérimental a été étendu à la zone de transition entre le stade intermédiaire et final du frittage. Dans cette zone, la croissance de grain est limitée par le fort taux de porosité et représente une gamme de température intéressante pour l'optimisation du cycle de frittage. La campagne expérimentale permettant d'identifier les cinétiques de croissance granulaire a consisté en des essais de frittage interrompus à différentes températures (Figure 14). Pour chaque essai, la taille de grain moyenne a été déterminée à partir d'images MEB sur surfaces polies et avec la méthode du 'linear intercept' et avec le facteur stéréologique de Mendelson[27].

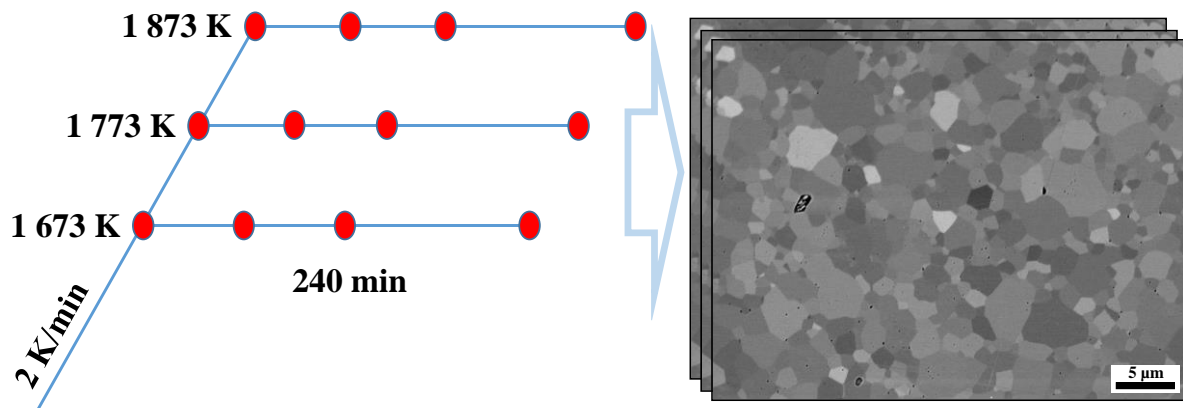


Figure 14 Tests isothermes interrompus pour déterminer les courbes de croissance granulaire.

Modéliser la croissance granulaire dans la zone de forte porosité nécessite de prendre en compte l'effet d'épinglage de cette dernière sur les cinétiques de croissance granulaire. Parmi les modèles existants, nous avons étudié le modèle théorique de Zhao et Harmer [28,29] et le modèle d'Olevsky [30] possédant une fonction empirique permettant de prédire l'effet de la porosité.

Le modèle de Zhao et Harmer est le suivant;

$$\dot{G} = \frac{K(T)}{G^p} \left(\frac{N_g^m}{\theta^n} \right) \quad (9)$$

le modèle d'Olevsky, prend la forme suivante;

$$\dot{G} = \frac{K(T)}{G^p} \left(\frac{\theta_c}{\theta + \theta_c} \right)^n \quad (10)$$

avec ;

$$K(T) = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right). \quad (11)$$

Ces modèles sont très proches, mais le modèle théorique de Zhao et Harmer tend vers une vitesse de croissance granulaire infinie pour une porosité nulle. Ce modèle est limité à une certaine gamme de porosité contrairement au modèle d'Olevsky où la fonction $\left(\frac{\theta_c}{\theta + \theta_c}\right)^n$ tend vers 1 grâce à la porosité critique. Comme présenté Figure 15, nous avons montré que la fonction d'Olevsky permet de reproduire les points du modèle théorique de Zhao et Harmer sans la singularité à porosité nulle. Le modèle d'Olevsky étant plus facilement utilisable pour les cas pratiques, il est retenu pour l'étude.

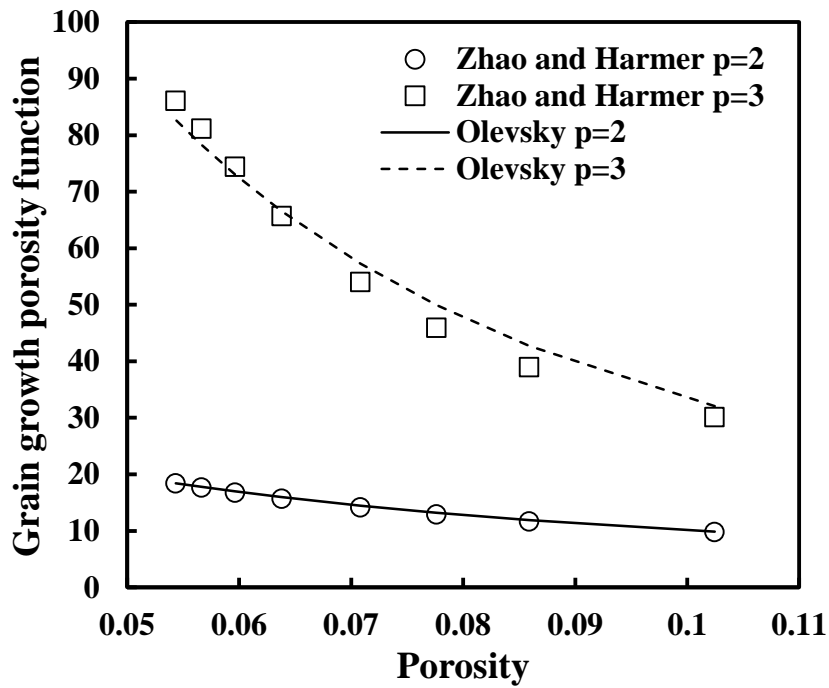


Figure 15 Comparaison de la fonction de la porosité des modèles de croissance granulaire de Zhao et Harmer et d'Olevsky.

Dans la Figure 16a, les points expérimentaux sont représentés pour les trois températures. L'identification de l'exposant p montre que la zone explorée fait l'objet d'une transition de mécanismes de croissance granulaire allant de la diffusion de surface ($p=3$) pour la faible température vers des mécanismes proches de la diffusion en volume ($p=2$). La forme de la courbe de porosité est représentée Figure 16b, avec la gamme de porosités explorées (zone bleue).

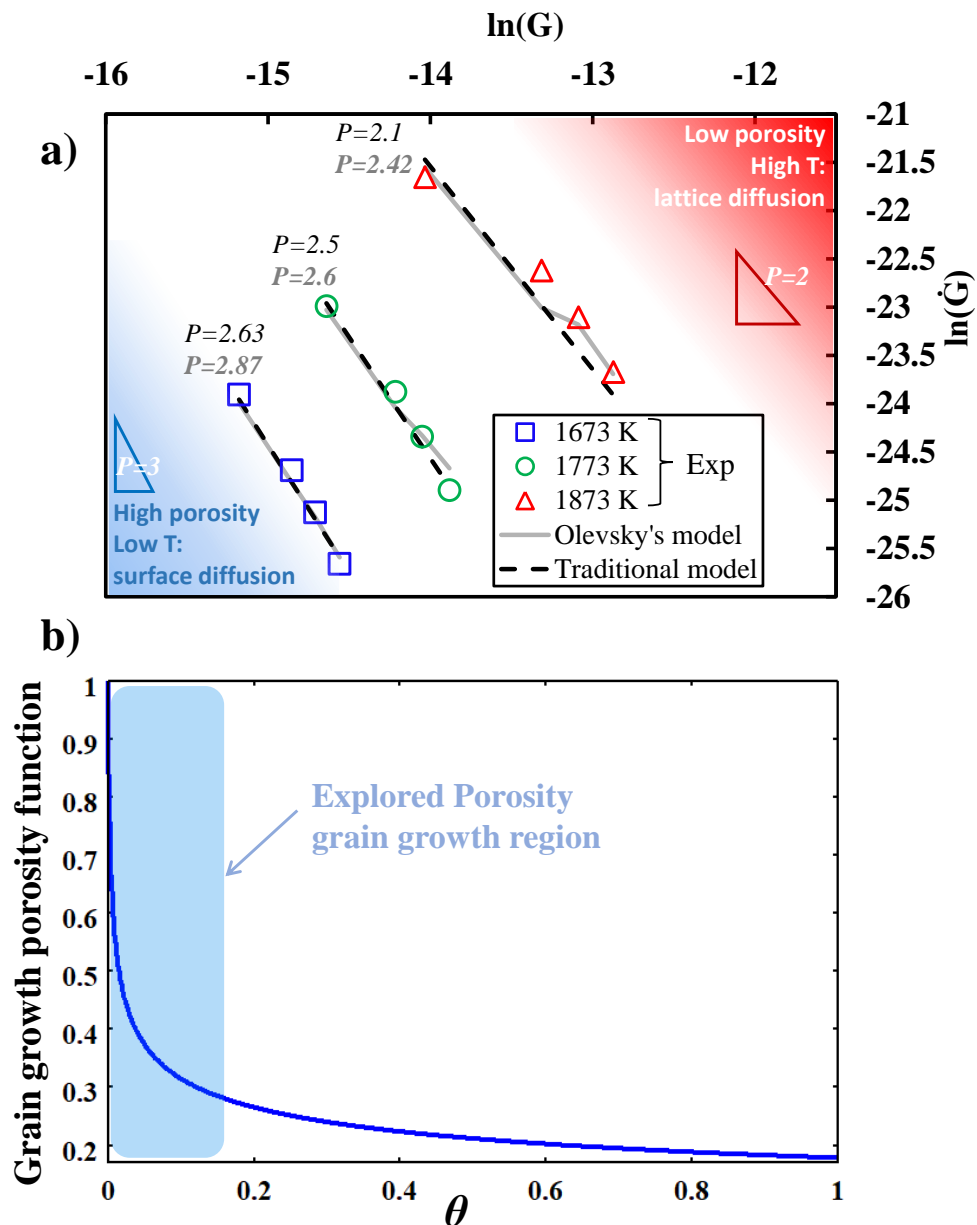


Figure 16 a) identification du modèle de croissance granulaire b) fonction de la porosité.

À partir de ces paramètres, la croissance granulaire a pu être modélisée analytiquement en Figure 17. Le point fort de cette modélisation est de pouvoir prédire très fidèlement la croissance de grain sur la totalité du cycle (en rampe de température suivie d'un palier). Un tel résultat est possible grâce à deux faits. La prise en compte de la transition de mécanisme (exposant p) de croissance granulaire avec la température et d'autre part, la fonction de la porosité permettant de prendre en compte la transition entre le stade intermédiaire du frittage vers l'étape finale.

Ces travaux ont été réalisés au cours de la thèse de Gabriel Kerbart (thèse établissement) et publiés dans **APPLIED MATERIALS TODAY**

<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100759>

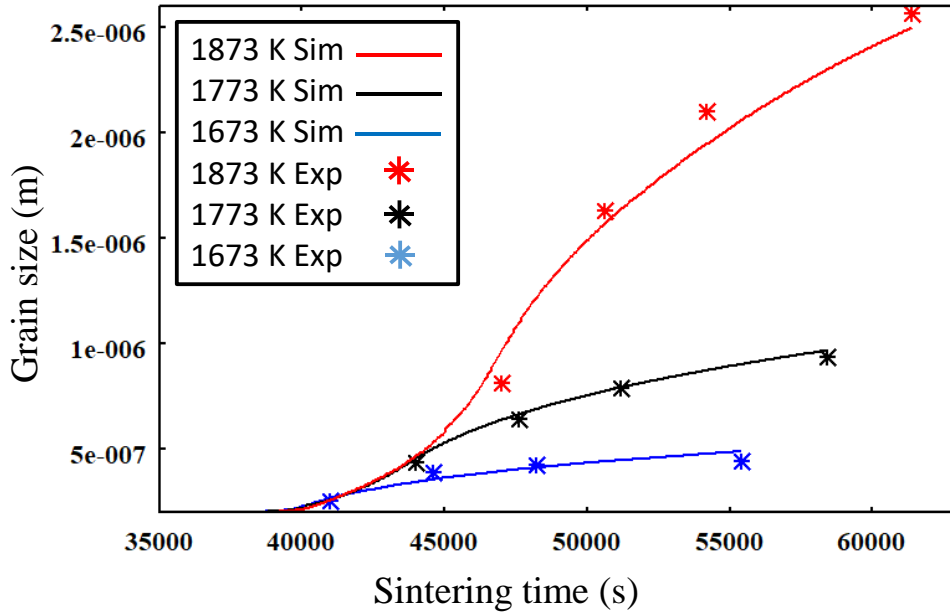


Figure 17 Modélisations analytiques de la croissance granulaire sur la totalité des cycles.

1.2.3.2 Estimation du développement microstructural à partir de l'analyse des courbes de frittage

Comme nous venons de le voir dans l'étude précédente, l'extraction expérimentale d'une loi de croissance de grain est une étude très chronophage nécessitant beaucoup d'essais et de caractérisations microstructurales. Prendre en compte la croissance de grains dans les lois de frittage est très important, car cette dernière augmente de façon significative les distances de diffusion (transport de matière du centre du joint de grain vers la porosité) et ralentit les cinétiques de densification en fin de cycle. Ainsi, un modèle de densification pur (sans croissance granulaire) aura une très mauvaise prédiction des comportements de densification en fin de cycle. Cependant, cette très forte corrélation entre les cinétiques de densification en fin de cycle et la croissance granulaire permet d'inverser la problématique liée à la croissance de grain et d'estimer cette dernière non pas avec une longue étude microstructurale, mais grâce à l'information du ralentissement des cinétiques de densification en fin de cycle. Cette approche est présentée dans cette partie de mon mémoire sur une poudre de zircone nanométrique. Je vais également introduire une méthode d'identification des paramètres de frittage basée sur les approches des courbes maitresses de frittage et des champs cinétiques.

La première étape de cette étude a consisté à effectuer 3 essais de frittage par dilatométrie à des vitesses de chauffe différentes. À partir de ces courbes de frittage, l'énergie d'activation du frittage est déterminée par les méthodes des courbes maitresses de frittage[31] et à densité constante par la méthode des champs cinétiques[32] (voir Figure 18). Ces deux méthodes convergent vers une même énergie d'activation de 625 kJ/mol.

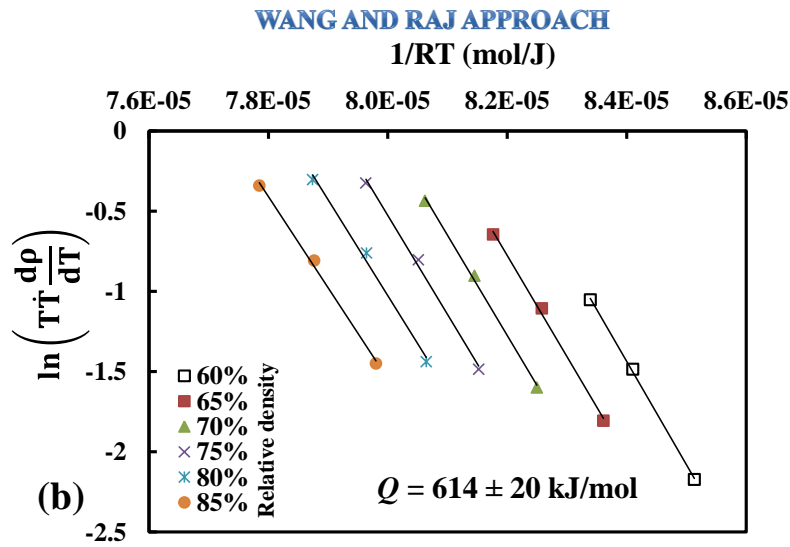
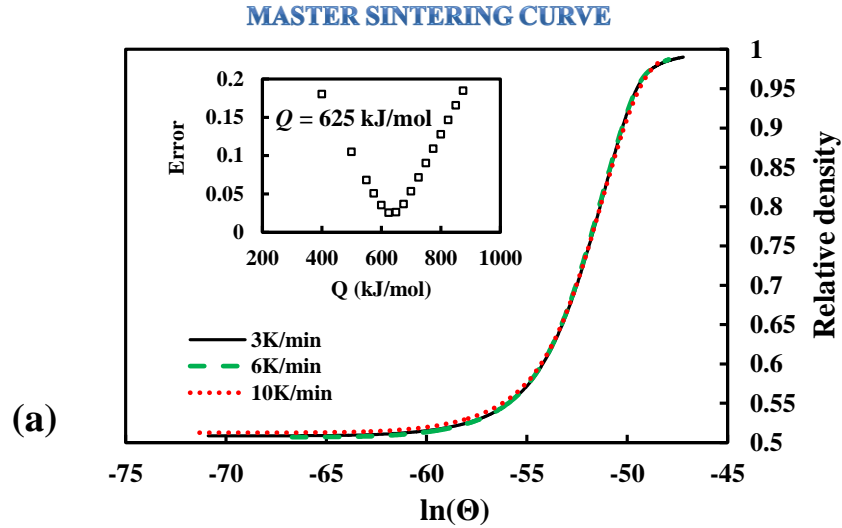


Figure 18 Identification de l'énergie d'activation du frittage par les méthodes des courbes maitresses de frittage (a) et des champs cinétiques (b).

La deuxième étape s'appuie sur cette valeur d'énergie d'activation déterminée indépendamment des autres paramètres du modèle de frittage pour étalonner le module visqueux (ψ) à travers une méthode de régression en fonction de l'inverse de la température ($1/RT$) dont la pente correspond à l'énergie d'activation du frittage (déjà identifiée). Cette stratégie d'étalonnage consiste à tracer la régression reportée en Figure 19a à partir d'une fonction théorique du module visqueux (ψ). Si cette fonction ne représente pas bien le comportement en frittage du squelette poreux réel, alors la pente observée dans la régression sera très différente de celle obtenue par les méthodes de champs cinétiques. Le module est alors ajusté en travaillant sur la valeur de porosité critique (θ_{ci}) introduite dans la fonction du module visqueux jusqu'à ce que la pente de la régression corresponde à celle obtenue indépendamment par la méthode des champs cinétiques.

$$\psi = \frac{2(\theta_{ci} - \theta)^3}{3\theta} \quad (12)$$

Comme représenté en Figure 19b une étude paramétrique est employée pour déterminer la valeur de θ_{ci} qui permet de reproduire la valeur d'énergie d'activation de 625 kJ/mol. La régression Figure

19a correspond à la valeur de θ_{ci} ajustée. Les valeurs des quelques premiers % de frittage et de fin de cycle (perturbées par la croissance granulaire) ne sont pas considérées dans l'analyse de la régression. Les paramètres de frittage ainsi identifiés peuvent être employés pour simuler analytiquement les 3 courbes de frittage. Le résultat reporté en Figure 19c montre un bon accord avec les courbes sauf en fin de cycle où la croissance de grain engendre un ralentissement des cinétiques de densification qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

C'est à ce stade que commence la méthode d'estimation de la croissance de grain basée sur le retard de densification en fin de cycle.

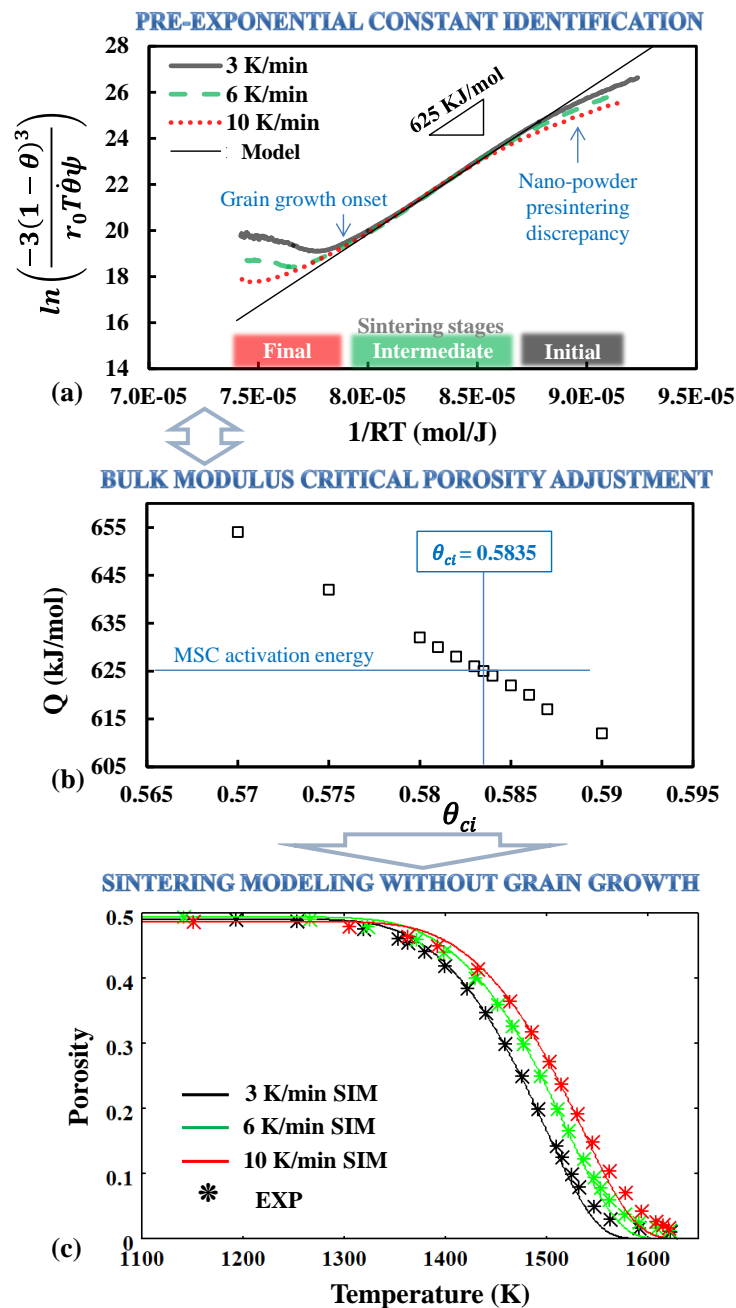


Figure 19 Régression linéaire pour ajustement des modules de frittage (a), courbe d'ajustement de la porosité critique du module de frittage pour retrouver l'énergie d'activation de la "master sintering curve" (b), simulation des courbes de frittage sans prendre en compte la croissance granulaire ce qui implique des erreurs en fin de cycle (c).

La méthode d'estimation de la croissance de grain est similaire à celle employée pour identifier la pression de gonflement. Le paramètre inconnu à identifier est isolé dans le modèle analytique où tous les autres paramètres ont été préalablement identifiés. Dans le cas présent, seule la croissance de grain en fin de cycle reste à identifier pour prédire le ralentissement du frittage. L'équation permettant d'estimer la croissance de grain à partir des courbes dilatométriques de fin de frittage est la suivante.

$$G = \left(\frac{-6\alpha G_0^{w-1}}{\eta_0} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \frac{(1-\theta)^3}{\psi} \right)^{\frac{1}{w}} \quad (13)$$

Dans cette équation, les principaux paramètres de simulation sont déjà connus grâce à la première partie de l'étude sur le stade initial et intermédiaire du frittage. La seule inconnue est le mécanisme de frittage avec l'exposant w (avec $w=4$ pour la diffusion aux joints de grains et $w=3$ pour la diffusion en volume). Ainsi, à partir des dilatométries de frittage deux courbes d'estimation de la taille de grain sont prédites, l'une pour la diffusion aux joints de grains $w=4$ et l'autre pour la diffusion en volume $w=3$. Les résultats sur les trois dilatométries précédentes sont reportés en Figure 20a. Les courbes de taille de grains prédites sont en bon accord avec l'expérience et indiquent un mécanisme de diffusion aux joints de grains par comparaison avec les tailles de grain finales obtenues par microscopie.

En incluant la croissance de grain dans le modèle de frittage précédant (Figure 19c), le modèle de frittage prend en compte le ralentissement du frittage en fin de cycle et reproduit parfaitement les courbes dilatométriques expérimentales (voir Figure 20b).

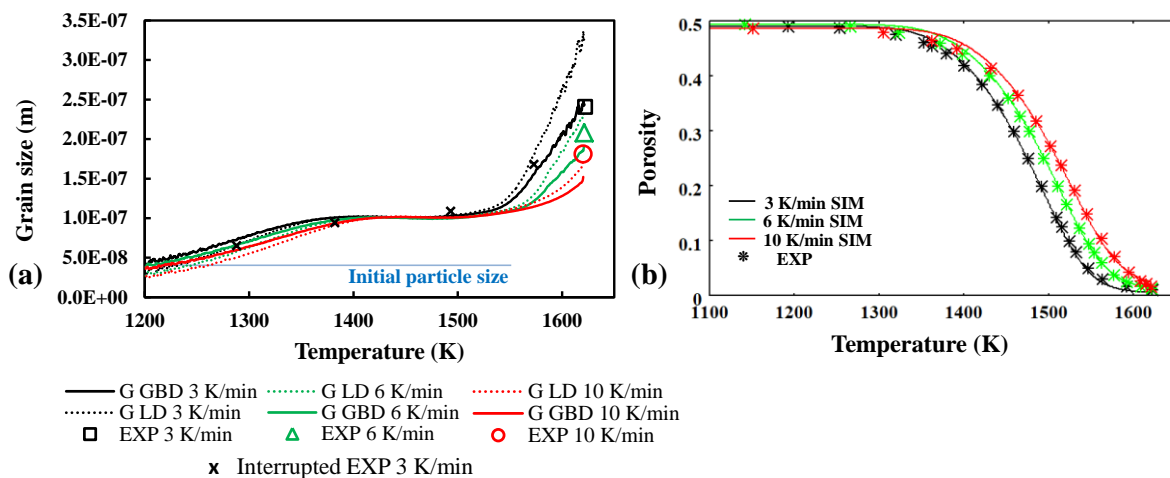


Figure 20 (a) courbes d'évolution de la taille des grains estimées par le modèle et les informations dilatométriques de fin de cycle, ces données sont comparées aux tailles de grains expérimentales et montrent un bon accord pour un mécanisme de diffusion aux joints de grains $w=4$, (b) la modélisation des courbes de frittage reproduit parfaitement les points expérimentaux après intégration des courbes de tailles de grains extraites.

Cette approche est très intéressante, car elle permet d'identifier un maximum d'informations (paramètres de densification : viscosité en température, modules de frittage, mécanismes de frittage et de croissance de grainulaire) avec un minimum de données expérimentales (3 dilatométries et une analyse microscopique optionnelle afin de vérifier les résultats). Cette méthode peut être implémentée dans un logiciel de traitement de données et peut potentiellement être très rapidement menée.

Ces travaux sont publiés dans **Materials Today Communications**

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103269>

Pour le frittage sous charge de type Spark Plasma Sintering (SPS), croissance granulaire ralentit également les cinétiques de frittage en fin de cycle[33,34]. Ainsi, une méthode similaire à la précédente est appliquée aux équations du SPS. Après identification des paramètres de densification (A_0 , Q , φ , ψ) par une 'master sintering curve' (également applicable au SPS[LangerMSCsps]) couplée à une régression linéaire, l'équation permettant d'estimer les courbes de croissance de grain pour le SPS est la suivante.

$$G = \left(\frac{T}{A_0 G_0^m} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) |\dot{\theta}| |\sigma_z - P_l|^{-n} \left(\psi + \frac{2}{3}\varphi\right)^{\frac{n+1}{2}} (1 - \theta)^{\frac{n-3}{2}} \right)^{-\frac{1}{m}} \quad (14)$$

Cette équation donne trois courbes estimatives de croissance de grain à partir des courbes dilatométriques pour les mécanismes de diffusion aux joints de grains ($m=3$), de diffusion en volume ($m=2$) ou de glissement aux joints de grains ($m=1$). Les mécanismes de déformation par dislocations sont généralement insensibles à la croissance de grains ($m=0$), mais ces derniers sont facilement identifiables par leur caractère fortement non-linéaire ($n>3$)[24]. L'étude présentée ci-dessous est appliquée à une poudre d'alumine BMA15 ayant un $n=2$ [35] impliquant des mécanismes où les cinétiques de densification dépendent de la taille de grain. Les résultats comparés aux tailles de grain expérimentales pour l'alumine BMA15 sont reportés en Figure 21. Les courbes de tailles de grains calculées sont très bruitées à cause de la forte sensibilité du modèle aux fluctuations des valeurs des courbes de déplacement expérimentales. Cependant, les trajectoires de ces courbes tendent bien vers les valeurs finales expérimentales, bien que légèrement minimisées. Cette comparaison tend à soutenir l'hypothèse d'un mécanisme de frittage SPS par glissement aux joints de grains ($n=2$, $m=1$)[24].

En conclusion, la méthode de prédiction des courbes de croissance de grains à partir des courbes de densification est également applicable au frittage SPS, mais ces dernières sont beaucoup plus bruitées que pour le frittage conventionnel dont la densification est plus sensible à la croissance de grain.

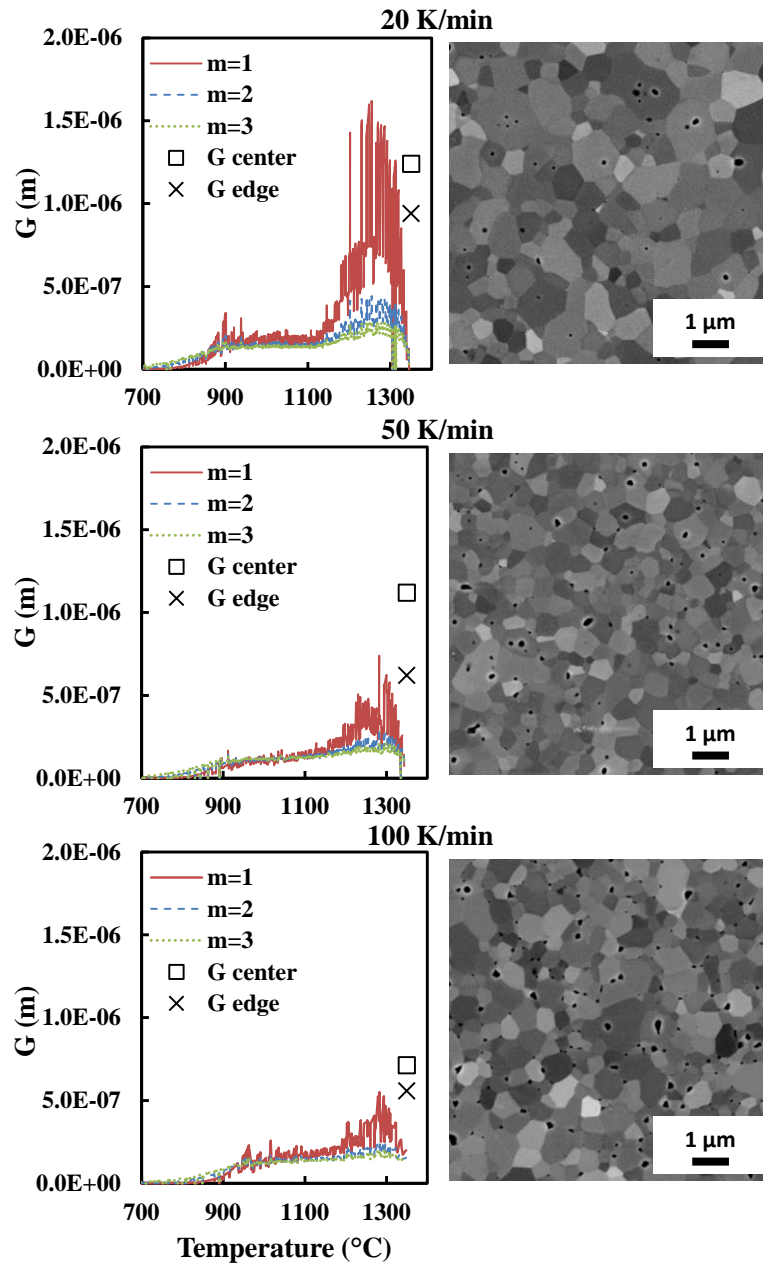


Figure 21 Courbes de croissance de grain estimées à partir des courbes de frittage SPS pour les trois mécanismes de frittage (diffusion aux joints de grains/volume, glissement aux joints de grains) ; ces courbes sont comparées aux tailles de grains finales obtenues par microscopie électronique.

Ces travaux sont publiés dans **Scripta Materialia**

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115346>

1.2.3.3 Optimisation des cycles thermiques par la modélisation des trajectoires de frittage

Dans les sections précédentes, des modèles de densification et de croissance granulaire ont été présentés pour simuler le frittage de poudres. Ces modèles sont utiles pour simuler le frittage de pièces 3D par la méthode des éléments finis. Mais leur autre utilité est de permettre la simulation des trajectoires de frittage et d'optimiser les cycles thermiques. Dans une étude sur la zircone

« tosoh Zpex smile », un modèle de frittage a été identifié expérimentalement puis employé pour optimiser le cycle thermique de frittage afin de favoriser une microstructure dense avec une taille de grain minimale.

Dans cette étude, des échantillons de crus de zircone pressés isostatiquement ont été soumis à différents cycles thermiques de 2h de palier à différentes températures dans un four tubulaire pour déterminer la densification et la croissance granulaire (voir Figure 22A). Une étude dilatométrique a également été employée pour identifier le comportement en densification dans la rampe de chauffe à 5K/min. Une fois les densités finales et tailles de grain moyennes déterminées par analyse des images MEB des échantillons, le modèle analytique du frittage entre en jeu pour identifier le comportement en densification et de croissance granulaire. Les courbes de retrait et de croissance de grains après identification et ajustement des paramètres du modèle sont reportées Figure 22b,c.

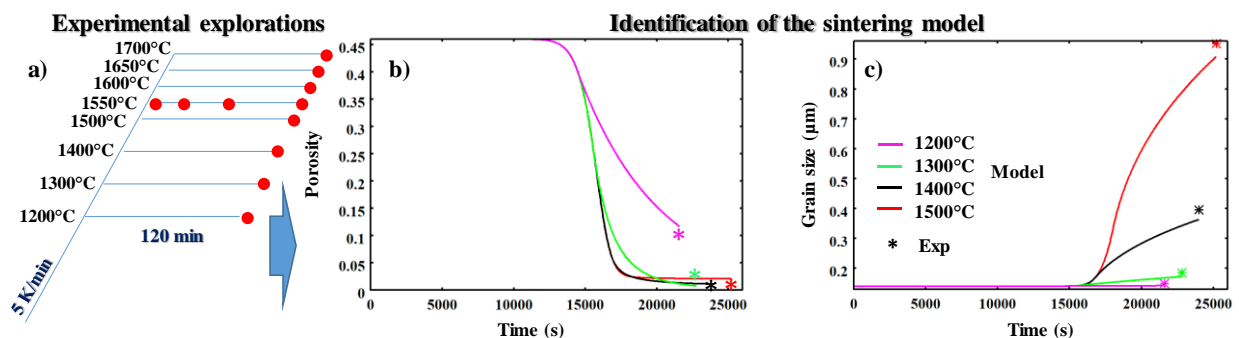
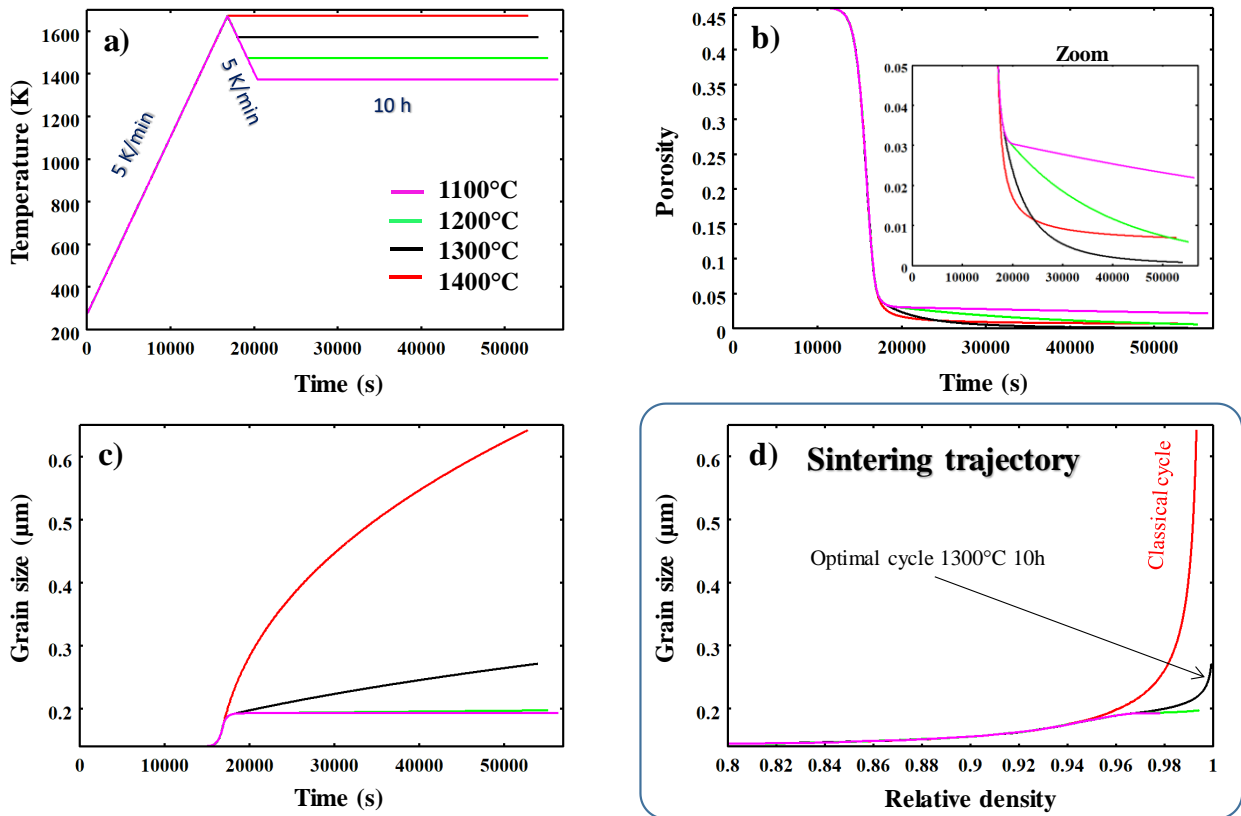


Figure 22 Identification du modèle de frittage de la poudre “tosoh zpex smile”, de l’exploration expérimentale (A) à l’identification du modèle de densification (B) et de croissance granulaire (C).

Après validation du modèle, ce dernier peut être employé pour mener une campagne de tests virtuels permettant d’optimiser le cycle de frittage. Différents cycles avec palier de 10h ont été testés entre 1100°C et 1400°C avec un schéma de type « two steps sintering » ayant une montée initiale jusqu’à 1400°C, car l’expérience a montré qu’une montée à 5 K/min à cette température se fait avec une croissance de grain très limitée. Les cycles testés sont reportés Figure 23a. L’évolution de la porosité et de la croissance granulaire correspondant à ces cycles sont reportés Figure 23b,c, mais la meilleure représentation permettant de juger de l’efficacité des cycles et de tracer les trajectoires de frittage (Taille de grain vs densité relative Figure 23d). L’analyse des trajectoires simulées indique que pour un cycle à 1400°C, la croissance de grain est trop forte et inhibe la densification. Inversement, à 1100°C et 1200°C la croissance de grain est très faible, mais la densification est également trop faible. Le bon compromis est la température de 1300°C qui permet une densification complète avec très peu de croissance de grains. Ce cycle optimal a été testé expérimentalement et a donné la microstructure reportée en bas Figure 23. Cette dernière correspond bien à la taille de grain submicronique prédite et ne possède qu’une porosité résiduelle probablement due à des hétérogénéités de la poudre (agglomération) lors de la compaction.



25 000 X

Optimized cycle

50 000 X

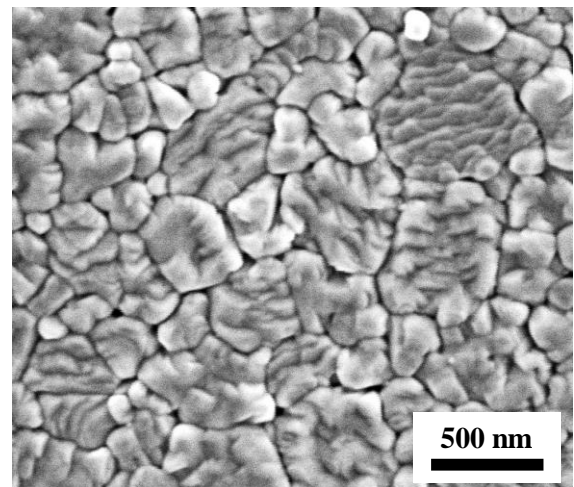
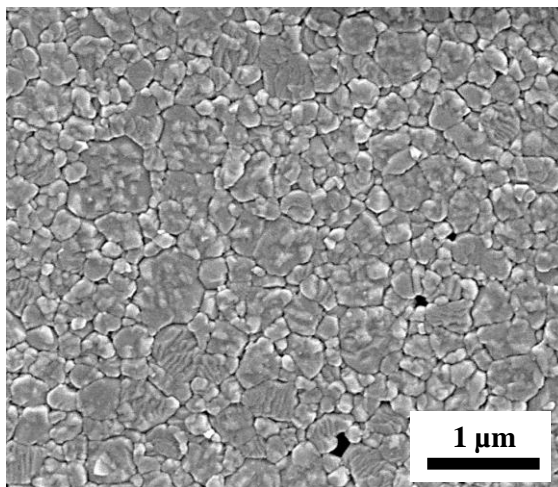


Figure 23 Optimisation du cycle thermique de frittage (A) par la simulation de la densification (B) couplée à la croissance granulaire (C) et la simulation des trajectoires de frittage (D), la microstructure du cycle optimisé est reportée en dessous.

Ce travail a été publié dans **ACTA MATERIALIA** <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.061>

Cette étude a permis de montrer que la modélisation du frittage ne se limite pas à l'étude de mécanismes de frittage ou la simulation de pièces 3D, mais permet également de simuler la réponse de différents cycles thermiques afin d'optimiser ces cycles. L'optimisation de cycle est généralement très chronophage et purement expérimentale. L'établissement d'un modèle fiable demande un certain nombre d'expériences. Cependant, cette étude montre qu'il est intéressant d'envisager de coupler un plan d'expérimentation avec la modélisation pour identifier des cycles optimisés supérieurs aux résultats des cycles classiques avec 2h de palier.

1.3 Le frittage ultrarapide

Le « flash sintering » ou frittage ultrarapide est un mode de frittage très rapide allant de quelques secondes à la minute. Le frittage ultrarapide a été développé à partir d'une configuration de frittage sous champ électrique[36], mais ce procédé a été adapté à d'autres modes de frittage tels que le frittage SPS[37] ou le frittage micro-ondes[38]. La grande rapidité de ce mode de frittage permet d'influer sur les propriétés fonctionnelles du matériau fritté, les défauts, minimiser les réactions *in situ*, la croissance de grains, etc.

Dans ce qui suit, je vais introduire ce mode de frittage par son impact sur les propriétés diélectriques de céramiques classiques puis je vais détailler l'étude de l'exploration des mécanismes intrinsèques capables d'expliquer les cinétiques de frittage très rapides de cette méthode. Je finirai en présentant nos premières études sur l'application de ce procédé au frittage micro-ondes.

1.3.1 Impact du frittage SPS ultrarapide sur les propriétés diélectriques de BaTiO_3 et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Le frittage SPS ultrarapide permet une densification en quelques secondes des céramiques[39]. Dans cette étude nous avons testé la capacité de ces conditions de frittage pour l'amélioration des propriétés diélectriques de matériaux classiques tels que BaTiO_3 et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). Le frittage SPS de ces diélectriques est connu pour générer des permittivités diélectriques colossales accompagnées de grandes pertes diélectriques. Ces propriétés sont généralement expliquées par les conditions réductrices du SPS engendrant des phénomènes de polarisations interfaciales, IBLC, par « hopping » [40,41] ou un comportement de semi-conducteur dégénéré. Le frittage ultrarapide peut limiter ce phénomène de réduction du SPS tout en assurant de bonnes densités. Nous avons comparé le frittage SPS classique et en condition ultrarapide avant et après recuit sous air à 800°C. Les propriétés diélectriques sont reportées Figure 24.

Pour le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ l'effet bénéfique du frittage SPS ultrarapide sur les propriétés diélectriques est faible, mais pour BaTiO_3 les conditions ultrarapides favorisent des pertes diélectriques faibles avec un $\tan\delta$ largement inférieur à 0.1 et des constantes diélectriques élevées ~ 4000 à la fréquence de 1000 kHz. Un recuit sous air à 800°C reste nécessaire pour améliorer les pertes diélectriques ce qui suggère un effet réducteur du SPS toujours présent malgré le faible temps de frittage.

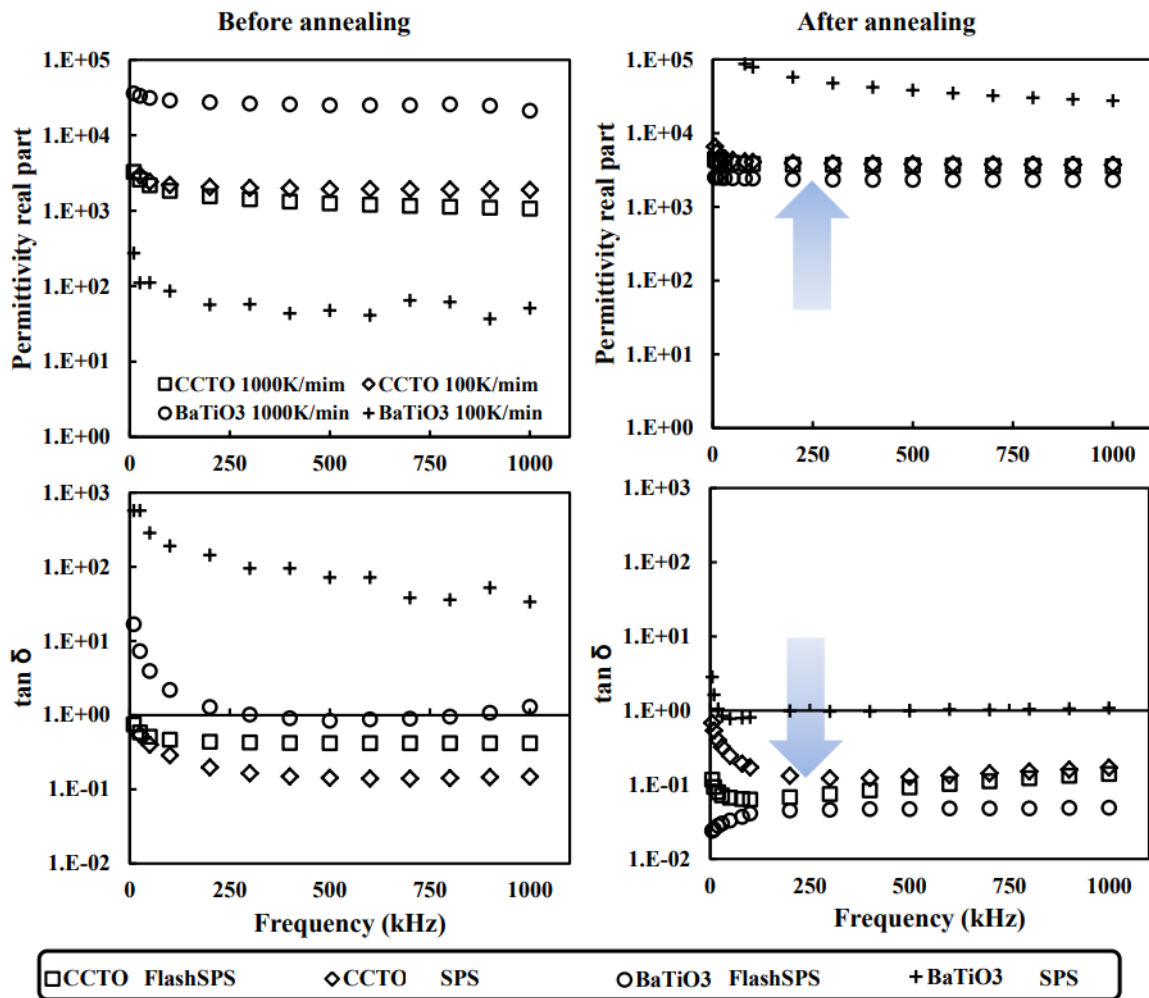


Figure 24 Mesures diélectriques des échantillons obtenus en conditions SPS et flash SPS, avant et après recuit à 800°C sous air.

Ce travail a été publié dans **SCRIPTA MATERIALIA** <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.048>

1.3.2 Flash SPS de la zircone, simulation et effet d'échelle

De nombreuses études du frittage ultrarapide se focalisent sur le matériau et ses propriétés[2]. Cependant, pour rendre ce procédé applicable à la fabrication de pièces utiles ou de composants, il est essentiel d'explorer le frittage de pièces de plus grandes dimensions et de vérifier l'homogénéité du procédé. En effet, des céramiques aux propriétés de résistivité à coefficient de température négatif (NTC telle que la zircone) ont tendance à exagérer les gradients thermiques et former des points chauds responsables d'importants gradients microstructuraux et de fissuration[19,42]. La maîtrise du procédé de chauffage et du développement microstructural est essentielle pour pouvoir un jour industrialiser le procédé. Dans cette thématique, le frittage SPS a l'avantage d'être un mode de chauffage hybride pouvant potentiellement diminuer les gradients internes de la pièce en compensant les pertes par refroidissement par le chauffage (également très rapide) des pièces en contact jouant un rôle très similaire à des suscepteurs de courant[39].

Le double objectif de cette étude était d'explorer la stabilité et l'homogénéité du flash SPS pour des pièces en zircon jusqu'à 30mm de diamètre et de simuler le procédé électro-thermo-mécanique-microstructural (ETMM). Pour explorer l'effet d'échelle du flash SPS, un plan d'essais a consisté à comparer le frittage SPS de pastilles de diamètres 15 et 30mm, à 100 et 1000K/min et dans des configurations de courant classiques et en courant concentré. La configuration de courant concentré consiste à isoler électriquement le moule (à l'aide d'un spray de nitrure de bore) pour concentrer le courant dans la poudre afin de favoriser un chauffage rapide et efficace de cette dernière. Huit tests ont donc été effectués expérimentalement, simulés par éléments finis et caractérisés par microscopie électronique.

Les simulations des tests à 1000K/min pour les diamètres 15mm sont reportées en Figure 25. Ces simulations montrent clairement les grandes différences engendrées par les modes de courants. En configuration classique (die heating), le chauffage est principalement localisé dans les pistons avec des températures proches des 1900°C pouvant engendrer des déformations du graphite[43]. En configuration de courant concentré, le chauffage est beaucoup plus efficace, car concentré au niveau de la poudre avec un maximum de température au centre alors qu'en configuration simple la température de l'échantillon possède un gradient essentiellement radial. La croissance de grain dépendant de la température, cette dernière suit parfaitement le profil thermique. Le champ de densité relative est également proche du champ thermique avec en configuration de concentration du courant une distribution relativement verticale.

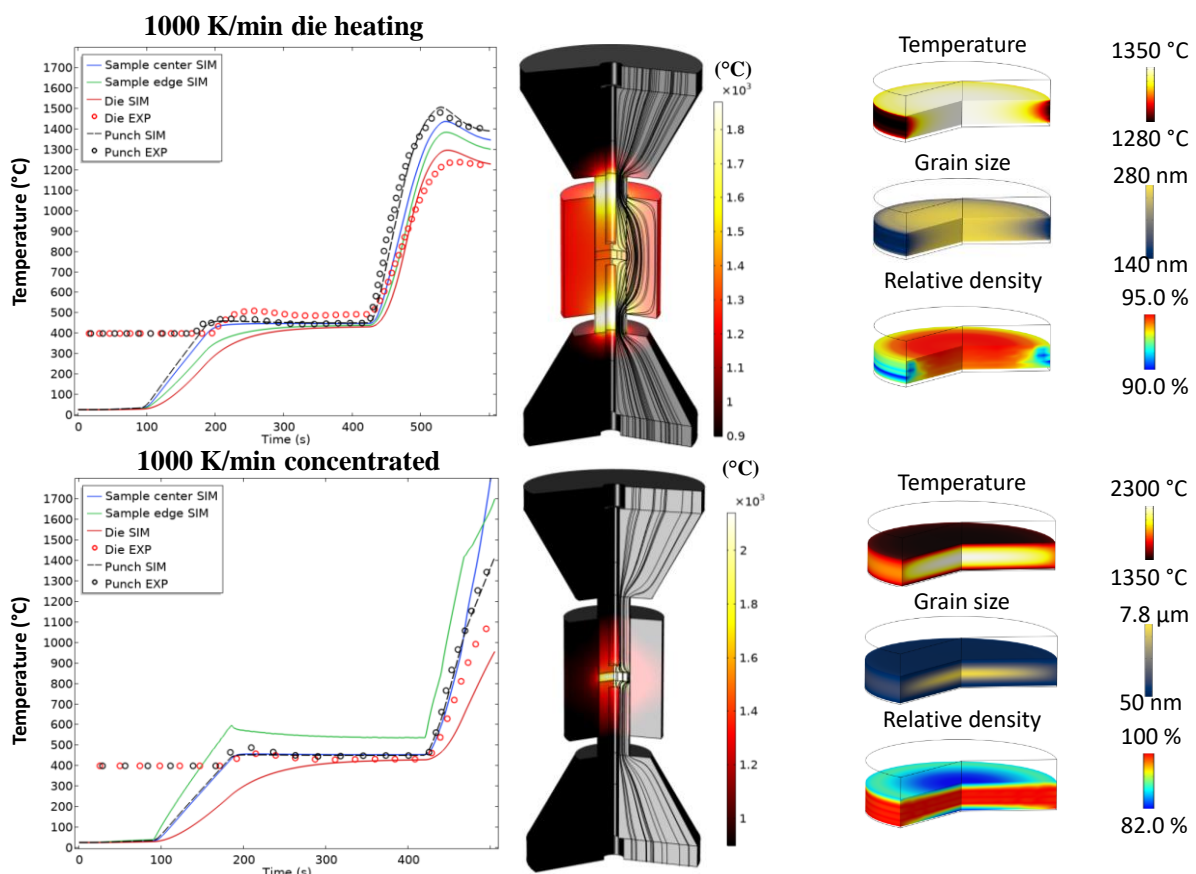


Figure 25 Simulation ETMM du frittage SPS de zircon en diamètre 15mm en configuration de courant classique (en haut) et concentré (en bas).

De même, les simulations des tests à 1000K/min pour les diamètres 30mm seront reportées en Figure 26. Ces simulations montrent que l'effet d'échelle ne modifie que peu la distribution générale

des champs physiques. En configuration classique, les pistons sont toujours les zones de températures maximales et la distribution de température dans l'échantillon est également radiale, mais beaucoup plus homogène qu'en 15mm avec juste une zone moins chaude en bord de pastille en contact avec le moule (plus froid). En configuration de concentration de courant, la distribution de température, de taille de grains et de densité relative est complètement verticale avec des zones froides au niveau des contacts avec les pistons.

Ces simulations montrent que l'effet d'échelle dans le SPS n'accentue pas les différences de températures, mais au contraire a plutôt un effet stabilisant sur le champ de température malgré le caractère très abrupt du chauffage (1000K/min).

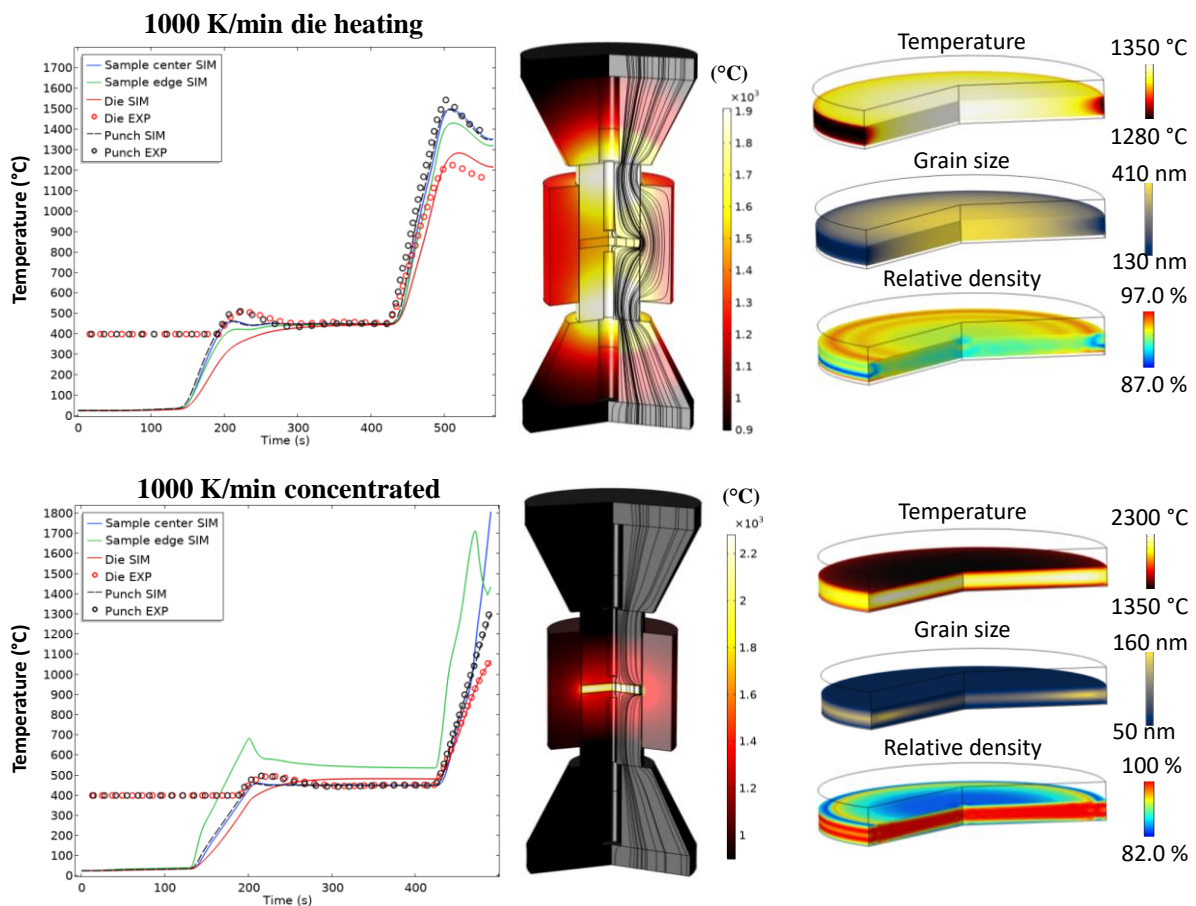


Figure 26 Simulation ETMM du frittage SPS de zircone en diamètre 30mm en configuration de courant classique (en haut) et concentré (en bas)

Les images MEB de l'ensemble des échantillons sont reportées en Figure 27 avec des images au centre et au bord des échantillons pour visualiser l'homogénéité des microstructures. De manière générale, on constate que les microstructures sont homogènes et submicroniques. Comme le montrent les simulations, la très grande rapidité du frittage flash SPS (1000K/min) ne laisse pas assez de temps à la croissance granulaire qui n'est réellement importante que dans le cas de la formation de points chauds. En configuration flash SPS 30mm et en courant concentré, une zone chaude est présente sur les bords de l'échantillon. Dans ces zones de forts courants l'effet réducteur du courant direct sur la zircone est très important et la zircone a un aspect noir. Cette dernière devient très conductrice et engendre un chauffage plus important avec des tailles de grain microniques.

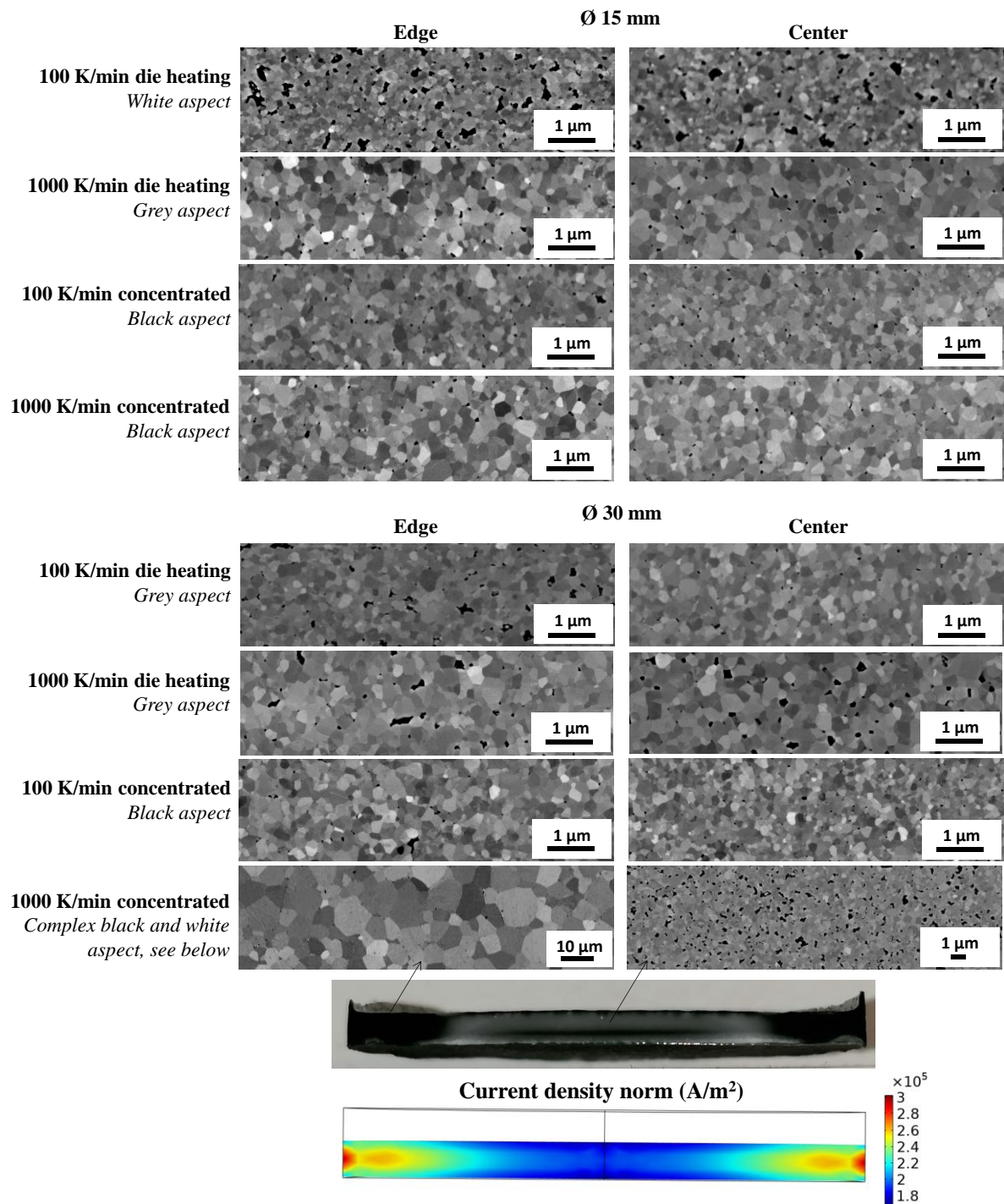


Figure 27 Images MEB des microstructures polies de l'ensemble des échantillons au centre et au bord des pastilles.

Ce travail est associé à l'ANR JCJC 'ULTRARAPIDE' dont je suis le porteur et est publié dans **Journal of the European Ceramic Society** <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.021>

1.3.3 Exploration des mécanismes de frittage flash SPS

Simuler le comportement en frittage flash SPS peut difficilement être envisagé à partir des solutions détaillées dans le premier chapitre, car le phénomène de frittage très rapide (quelques secondes) implique des microstructures faiblement impactées par la diffusion de surface[44] et d'éventuels effets du courant sur les mécanismes de densification[45,46]. En particulier, l'utilisation de modules de frittage représentatifs des microstructures réelles est importante pour simuler la grande réactivité du flash SPS. Dans ce qui suit, nous allons détailler la mise en place d'essais SPS *in situ* de type frittage-forgeage permettant d'identifier les modules de frittage expérimentaux. Ensuite, la simulation à échelle mésoscopique sera employée afin d'expliquer la réactivité des modules par différentes géométries de porosité plus ou moins impactées par la diffusion de surface[47].

1.3.3.1 Identification des paramètres de frittage sous charge

Les modèles de frittage sous charge impliquent l'identification de paramètres très divers. Parmi ces paramètres, les modules de cisaillement et hydrostatiques sont particulièrement difficiles à identifier pour le cas des céramiques, car ils nécessitent l'identification préalable de la loi de déformation du matériau en température[48]. Cette loi est généralement une loi de fluage. Cependant, identifier séparément cette loi nécessite de densifier la céramique avant de la soumettre à un test de fluage ($\dot{\epsilon}_{eq} = A(T, G)\sigma_{eq}^n$). Comme les lois de fluage sont très fortement influencées par la croissance granulaire[24], il est très difficile d'obtenir des échantillons correspondant à la taille de grain en cours de frittage généralement beaucoup plus petite. Les modules (φ , ψ) identifiés à partir de lois de fluages obtenus avec des grains plus gros sont donc potentiellement biaisés par un comportement ayant des distances de diffusion plus longues. Ce concept est représenté Figure 28a.

Après plusieurs développements du modèle, j'ai trouvé une façon d'identifier la loi de fluage (A , n) et les modules (φ , ψ) grâce à une série d'essais sur échantillons poreux (hors zone de croissance granulaire) dont des essais de frittage-forgeage tiennent un rôle central. La méthode d'identification résumée en Figure 28b comprend 3 étapes.

- (i) Dans une première étape, l'exposant des contraintes (n) est déterminé à partir d'essais SPS classiques en condition isobare/isotherme, à différentes pressions et à porosité fixe. Pour la zircone, des valeurs proches de 2 correspondant à des mécanismes de glissement aux joints de grains sont obtenues.
- (ii) Ensuite, des essais isobares/isothermes de type frittage-forgeage sont réalisés sur échantillons poreux. Ces essais doivent être instrumentés pour avoir l'évolution radiale comme représentée en Figure 28b. J'ai déposé le projet RIN région « ULTIMODULUS » spécialement pour développer un tel prototype d'essais de forgeage. Pour l'exemple qui suit, différentes interruptions sont réalisées pour déduire l'évolution du diamètre de l'échantillon. Grâce à l'information radiale et axiale du forgeage et d'une régression linéaire, il est possible de remonter aux modules de cisaillement (φ) par la valeur de la pente est au terme (A) de la loi de fluage par l'ordonnée à l'origine.
- (iii) À partir des données du même test de forgeage, et connaissant la loi de fluage (A , n) et le module de cisaillement (φ), il est possible de déduire le module hydrostatique (ψ) grâce à l'équation du rapport des modules (ψ/φ) qui dépend du rapport des taux de déformations axial et radial ($|\dot{\epsilon}_z|/|\dot{\epsilon}_r|^{-1}$). Ainsi, tous les paramètres de frittage peuvent être identifiés directement à l'état poreux sans risque de perturbation du fluage par la croissance granulaire. Les termes n , A , φ , ψ peuvent alors être vérifiés sur des courbes de frittage SPS indépendantes.

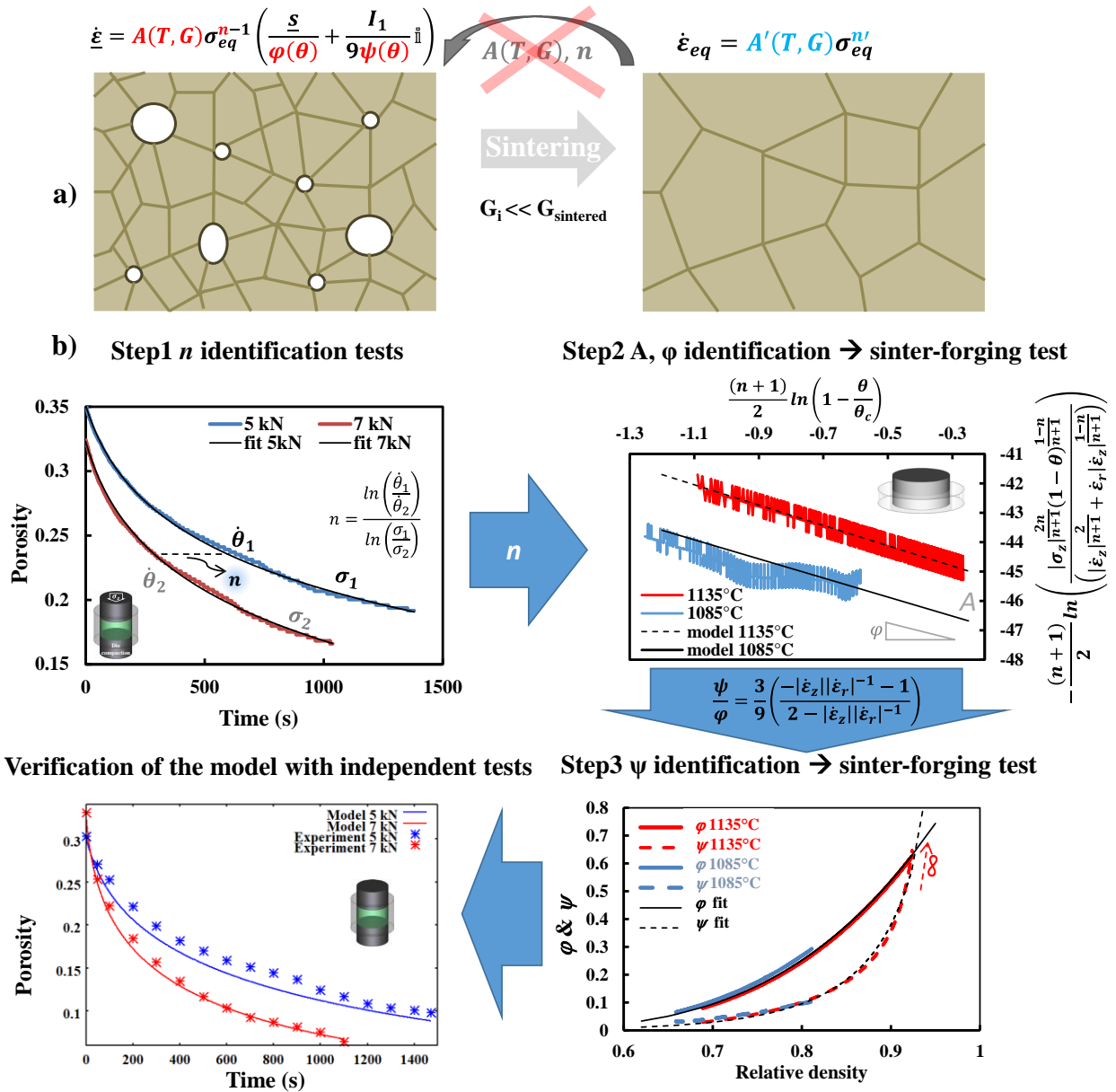


Figure 28 a) illustration de la problématique d'identification des modules pour les céramiques, b) identification du fluage et des modules à partir d'essais SPS et de frittage-forgeage.

Ces valeurs ont été déterminées sur la même poudre de zircon que pour l'étude de frittage flash SPS précédente. Dans ce qui suit, nous avons simulé différentes géométries de porosité pour expliquer les valeurs de modules expérimentaux identifiés.

1.3.3.2 Simulation mésoscopique de différentes géométries de porosité : effet de la diffusion de surface et de l'agglomération.

Les modes de chauffage lents tels que le frittage naturel favorisent des microstructures avec des géométries de porosité quasi circulaire, car le phénomène de diffusion de surface est très actif. Lors du frittage flash SPS, un éventuel retard de la diffusion de surface est souvent évoqué pour expliquer les vitesses très rapides de densification en quelques secondes[49,50]. Concrètement, sur les microstructures représentées en Figure 29a, le frittage naturel (où la diffusion de surface est très active) donnera une microstructure proche de celle de droite. À l'inverse, le flash SPS ne laissant pas assez de temps pour le développement de la diffusion de surface donnera une microstructure

proche de celle de gauche. Or, le facteur d'intensification des contraintes traduisant la contrainte effective aux joints de grains est bien plus élevé pour les microstructures de gauche, ce qui favorise des vitesses de frittage rapides. Le modèle mésoscopique se base sur une approche 2D axisymétrique pour diminuer les temps de calcul et consiste à simuler une microstructure équivalente en 3D en ne prenant qu'une demi-sphère avec différents rayons de courbure au niveau du « cou » à la jonction des grains en contact. Ces microstructures 3D sont reportées en Figure 29b. Le modèle mésoscopique simule le fluage de ce contact granulaire et identifie les modules correspondants (φ , ψ) à partir de l'information de la contrainte radiale résultante. Pour comparer plus facilement ces modules, le facteur d'intensification des contraintes est calculé à partir de la formule suivante.

$$\phi = \left(\left(\psi + \frac{2}{3}\varphi \right)^{\frac{-n-1}{2}} (1 - \theta)^{\frac{1-n}{2}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (15)$$

Ainsi en Figure 29c, les facteurs d'intensification des contraintes indiquent clairement des valeurs basses pour le cas de porosités sphériques où la diffusion de surface domine et des valeurs bien plus importantes pour le cas de particules en contact, où la diffusion de surface est inactives (ou très retardée). Cependant, les modules expérimentaux identifiés précédemment sont encore plus élevés. Cet écart nous indique que nos géométries de porosité sont très idéalisées. Les microstructures réelles impliquent des phénomènes d'agglomération plus difficilement modélisables. Il existe cependant une façon simple d'inclure l'agglomération dans nos modèles mésoscopiques. Cette méthode consiste à considérer les grains simulés comme étant des agglomérats poreux[51]. Ainsi, en ajoutant 10% de porosité dans les grains simulés, il est possible d'expliquer les forts facteurs d'intensification des contraintes expérimentaux par une diffusion de surface très retardée et une légère agglomération. Sur le graphe de droite (Figure 29c), on peut voir que les modèles classiques (Skorohod[52], McMeeking[53], Green[54]) basés sur des porosités sphériques prévoient des courbes de frittage très éloignées de celles du flash SPS alors que l'utilisation des modules expérimentaux permet de reproduire les très fortes vitesses de densification en quelques dizaines de secondes. Cette étude montre l'importance du phénomène de diffusion de surface sur l'interprétation des vitesses de densification du frittage flash tout comme pour le frittage SPS classique.

$$\text{Stress intensification factor } \phi = \frac{A_1}{A_{gb}} = \frac{\text{external area}}{\text{effective grain boundary area}}$$

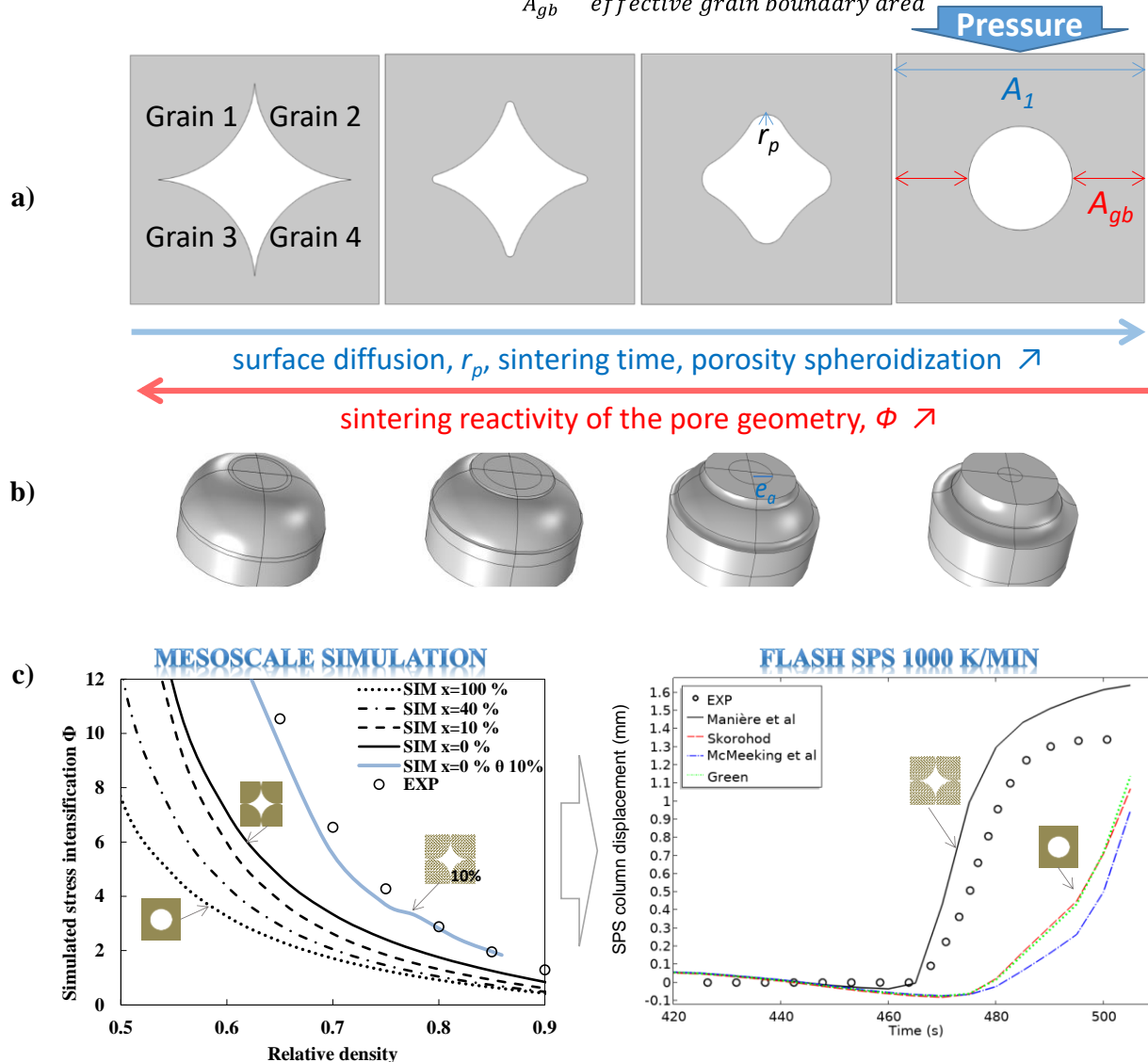


Figure 29 Étude de simulation mésoscopique: (a) schéma de la géométrie 2D de 4 grains avec différents rayons de courbure au niveau du point triple traduisant différent niveau d'avancement de la diffusion de surface, (b) géométries 3D équivalentes utilisées pour le modèle mésoscopique, (c) facteur d'intensification des contraintes résultant des modules identifiés par simulation mésoscopique (à gauche) et comparaison de l'efficacité de ces modules pour simuler la courbe de densification du frittage flash SPS (à droite).

Ces travaux sont également associés à l'ANR 'ULTRARAPIDE' et ont fait l'objet de 2 publications :

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116899>

Acta Materialia (2021)

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.006>

JECerS (2023)

1.3.4 Développement du frittage micro-ondes ultrarapide

Dans ce qui précède, nous avons vu que le procédé SPS est particulièrement intéressant pour le frittage de matériaux pouvant conduire le courant à haute température. Mais comme cette méthode est basée sur l'utilisation d'un courant électrique, elle convient difficilement aux diélectriques. Pour ces derniers, le frittage micro-ondes représente une bien meilleure approche, car

elle se base sur un chauffage volumique sans contact électrique et les forts champs électromagnétiques résonants permettent un échauffement des matériaux diélectriques. Cependant, le contrôle du champ de température est essentiel à la maîtrise de ce procédé. Par exemple, pour la zircone (une céramique aux propriétés de résistivité à coefficient de température négatif CTN), le chauffage est très instable. Le mécanisme est le suivant, des gradients thermiques sont initiés dans la pièce à cause du refroidissement des surfaces extérieures (par radiation, convection, conduction[18]) qui implique une température plus élevée au centre des pièces. Ensuite, à cause de la propriété CTN de ces céramiques, les zones plus chaudes vont dissiper plus de chaleur que les surfaces externes amplifiant les gradients thermiques jusqu'à la formation de points chauds. Ainsi, comme le montre la simulation et la photo de pièces de zircone Figure 30a, le chauffage direct de céramiques aux propriétés CTN engendre des points chauds et des fissurations des pièces[55]. L'une des solutions à ce problème consiste à chauffer les surfaces extérieures afin de compenser les pertes thermiques par des éléments chauffants placés à proximité de la pièce. Des matériaux couplant fortement avec les micro-ondes tels que le carbure de silicium sont généralement employés[56,57]. Ces matériaux sont appelés des suscepteurs. Dans une première approche pour stabiliser le frittage flash micro-ondes, des suscepteurs en carbures de silicium ont été employés. Comme le montrent les résultats en Figure 30b, un frittage rapide jusqu'à des vitesses de chauffe de 400 K/min peut être imposé à des cruds de tailles centimétriques. Cependant, des fissures apparaissent à des vitesses supérieures. Cette limitation est due à la différence des comportements de chauffage entre le carbure de silicium très efficace à froid et la zircone couplant très fortement aux hautes températures. Aux températures de frittage (1300°C), les suscepteurs en carbure de silicium ont beaucoup de mal à accompagner le chauffage très rapide de la pièce en zircone.

Afin de résoudre cette problématique, nous avons mis au point une stratégie de suscepteurs en cascade. Si on se reporte au terme de dissipation (partie imaginaire de la permittivité) du carbure de silicium, de la zircone dense et poreuse en Figure 30c, la stratégie consiste à avoir des suscepteurs en carbure de silicium pour initier le chauffage à température ambiante, puis des suscepteurs en zircone dense permettent d'imposer un chauffage très rapide aux hautes températures. Ces suscepteurs en zircone rayonnent alors vers la pièce en zircone poreuse imposant un chauffage rapide. Cet assemblage de suscepteurs permet d'imposer un chauffage très réactif à basse tout comme aux hautes températures. Dans notre cas, l'impression 3D est employée afin d'obtenir des suscepteurs en zircone qui épousent bien la forme de la pièce à fritter, tout en permettant de mesurer le retrait de frittage *in situ* par un capteur de déplacement. La simulation reportée en Figure 30d montre un chauffage beaucoup plus homogène permettant de travailler à des vitesses de 900K/min avec des microstructures bien densifiées et homogènes.

Ces travaux ont été réalisés grâce à l'ANR JCJC « ULTRARAPIDE » dont je suis le porteur et 2 postdocs Tristan Garnault (5 mois) et Guillaume Riquet (20 mois). Ces travaux ont fait l'objet de 3 publications :

<https://doi.org/10.1111/jace.18787> **JACerS** (2022)

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133327> **Materials Letters** (2023)

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.004> **JECerS** (2023)

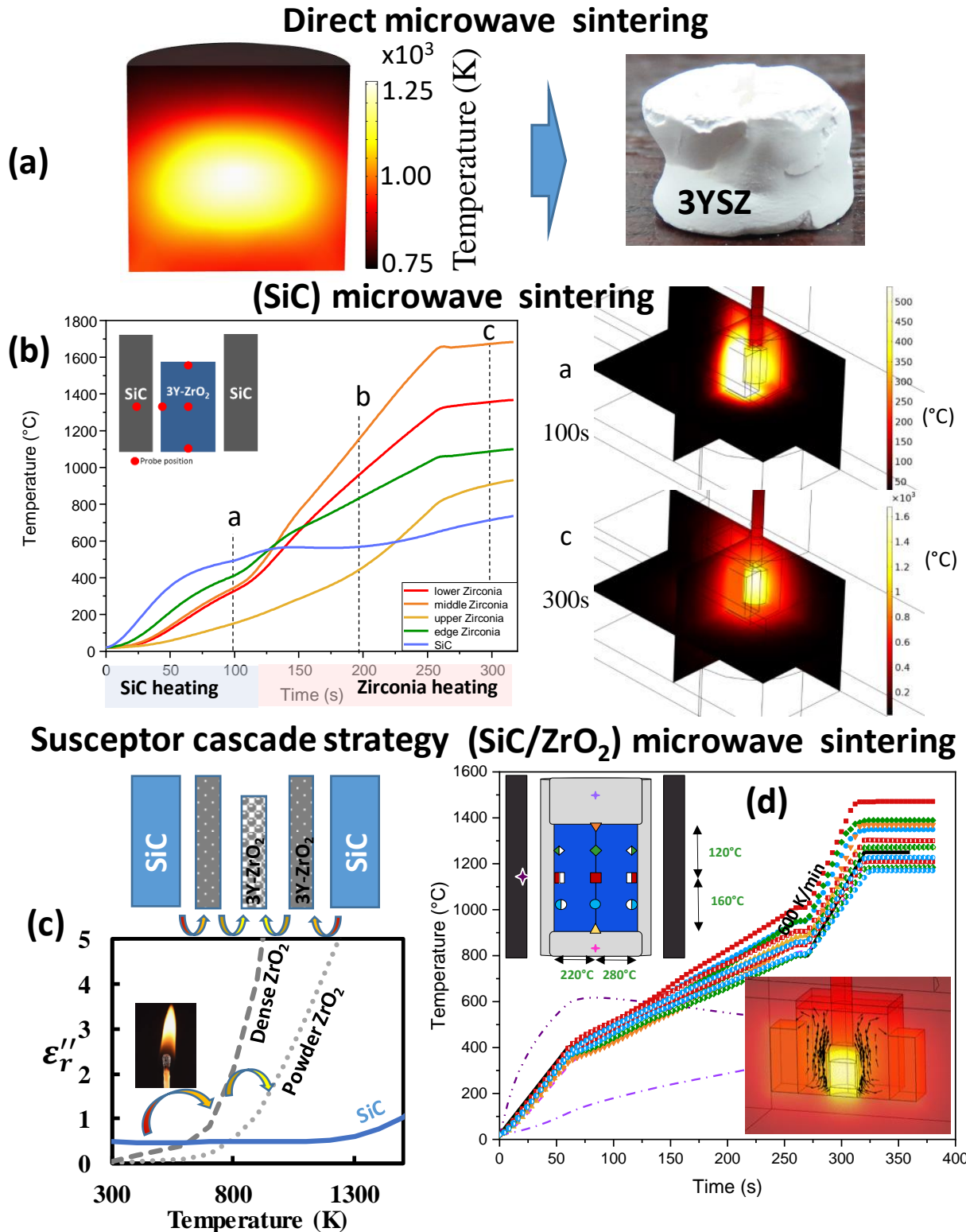


Figure 30 Études du frittage micro-ondes ultrarapide de la zircone ; (A) Simulation du chauffage direct sans suscepteurs, (B) simulation du chauffage hybride avec suscepteurs en SiC, (C) graphe de la partie imaginaire de la permittivité du SiC et de la zircone et illustration du principe de suscepteurs en cascade où le chauffage est initié par le SiC et les suscepteurs en zircone prennent le relais pour les hautes températures et (D) simulation du chauffage micro-ondes ultrarapide utilisant la stratégie de suscepteurs en cascade ; dans la figure, les matériaux des suscepteurs sont entre parenthèses.

1.4.1 Problématique des formes complexes par SPS

Le frittage SPS permet d'atteindre des vitesses de chauffe très élevées (100-1000K/min). Le SPS permet de travailler avec des régimes extrêmes de température/pression, par exemple des températures supérieures à 2000°C avec des pressions d'environ 40MPa ou des configurations haute pression permettant d'atteindre ~1GPa à de basses températures telles que 400-800°C[58]. Avec de telles conditions, le SPS permet de densifier pratiquement tous les matériaux allant des métaux aux céramiques ultra-réfractaires. Ces matériaux ont des liaisons très covalentes et ne peuvent être frittés à l'état pur que sous charge et à très hautes températures. Les configurations haute pression sont très performantes pour effectuer le frittage de nanopoudres à très basses températures ce qui permet de préserver les tailles de grains nanométriques des poudres initiales[59]. Concernant les métaux, les températures de frittage plus basses du SPS permettent d'obtenir pour certains alliages, tels que le TiAl, des microstructures et propriétés uniques et plus performantes que celles obtenues par frittage conventionnel[60]. Dans ce contexte, le SPS atteignant les 14 000 de publications (*source web of science*) présente de nombreuses solutions pour la fabrication de divers matériaux hautes performances. Cependant, la technique de compression en matrice à chaud rend l'élaboration de formes complexes difficile, car les variations d'épaisseur des formes impliquent différentes courses de retraits alors que les pistons (même de formes complexes) imposent un déplacement unique à l'ensemble de la pièce. Par exemple, pour une pièce en escalier à deux zones principales dont l'une est deux fois plus épaisse que l'autre, la compression à chaud d'une telle forme aboutira à une densification complète dans la zone peu épaisse et un taux de porosité de l'ordre de la moitié de la porosité éliminée en zone épaisse (voir Figure 31a). Cette problématique est bien connue dans la métallurgie des poudres où la fabrication d'engrenages par compaction de poudres à froid implique l'utilisation de systèmes multipistons afin de résoudre ce problème de course de retrait[61]. Par SPS, l'utilisation de systèmes de pressage à différentes pressions ou vitesses imposées n'est généralement pas possible ce qui limite le SPS à la production de formes 2D. Pour le cas de formes complexes 3D, des moules multipistons à différents niveaux de pression peuvent être employés éventuellement avec des matériaux sacrificiels pour contrôler leurs déplacements relatifs. Ainsi, des aubes de turbines[62] et des formes en anneaux[63] ont pu être produites (voir Figure 31b,c). Ces stratégies sont particulièrement adaptées à des formes à 2 ou 3 épaisseurs différentes et des surfaces radiales dans l'axe de compression comme les engrenages. Cependant, les formes ayant des variations d'épaisseurs continues ne peuvent être densifiées par cette méthode et nous avons développé une approche (« DEFORMINT » Figure 31d) utilisant des interfaces déformables et des matériaux sacrificiels pour permettre de fritter pratiquement toutes les formes par SPS[5]. Cette approche est présentée dans les sections suivantes avec notamment le couplage SPS/impression 3D qu'elle utilise.

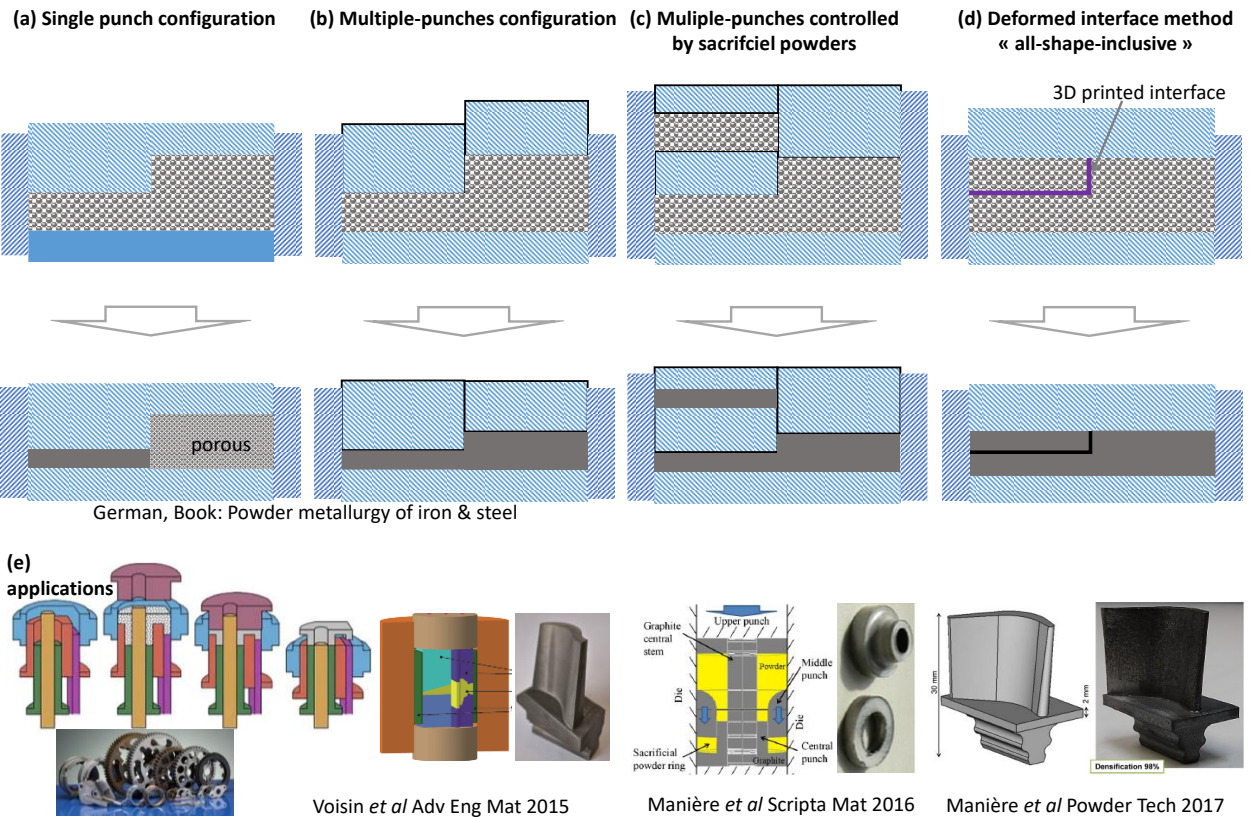


Figure 31 Schéma des différentes stratégies de pressage SPS pour l'obtention de formes complexes ; (a) configuration à un seul piston qui impose le même retrait aux formes et de la porosité dans les parties épaisses, (b) l'approche à pistons multiples éventuellement avec guidage par frittage d'une poudre sacrificielle (c) pour permettre une densification complète avec des zones de retrait différentes, (d) la méthode « d'interface déformable » qui permet de coupler l'impression 3D avec le SPS pour contrôler le mouvement d'une interface de séparation interne et (e) les applications typiques de ces méthodes.

1.4.2 Développement de la méthode DEFORMINT

La méthode « DEFORMINT » a pour principe d'intercaler une interface inerte au frittage dans un lit de poudre de forme régulière pouvant être fritté facilement par SPS (voir Figure 32a). L'interface interne est de forme complexe et permet d'accompagner la densification tout en permettant la séparation des pièces sacrificielles post-frittage. Différentes approches ont été employées en premier lieu telles que la réalisation d'empreintes dans un lit de poudres (ou barbotines) suivies du dépôt d'interfaces par pulvérisation de nitrure de bore (ou de graphite) et l'utilisation de squelettes semi-rigides en feuille de graphite. Ces deux approches sont représentées en Figure 32b avec en Figure 32c une sélection des pièces qui ont été produites par ces procédés.

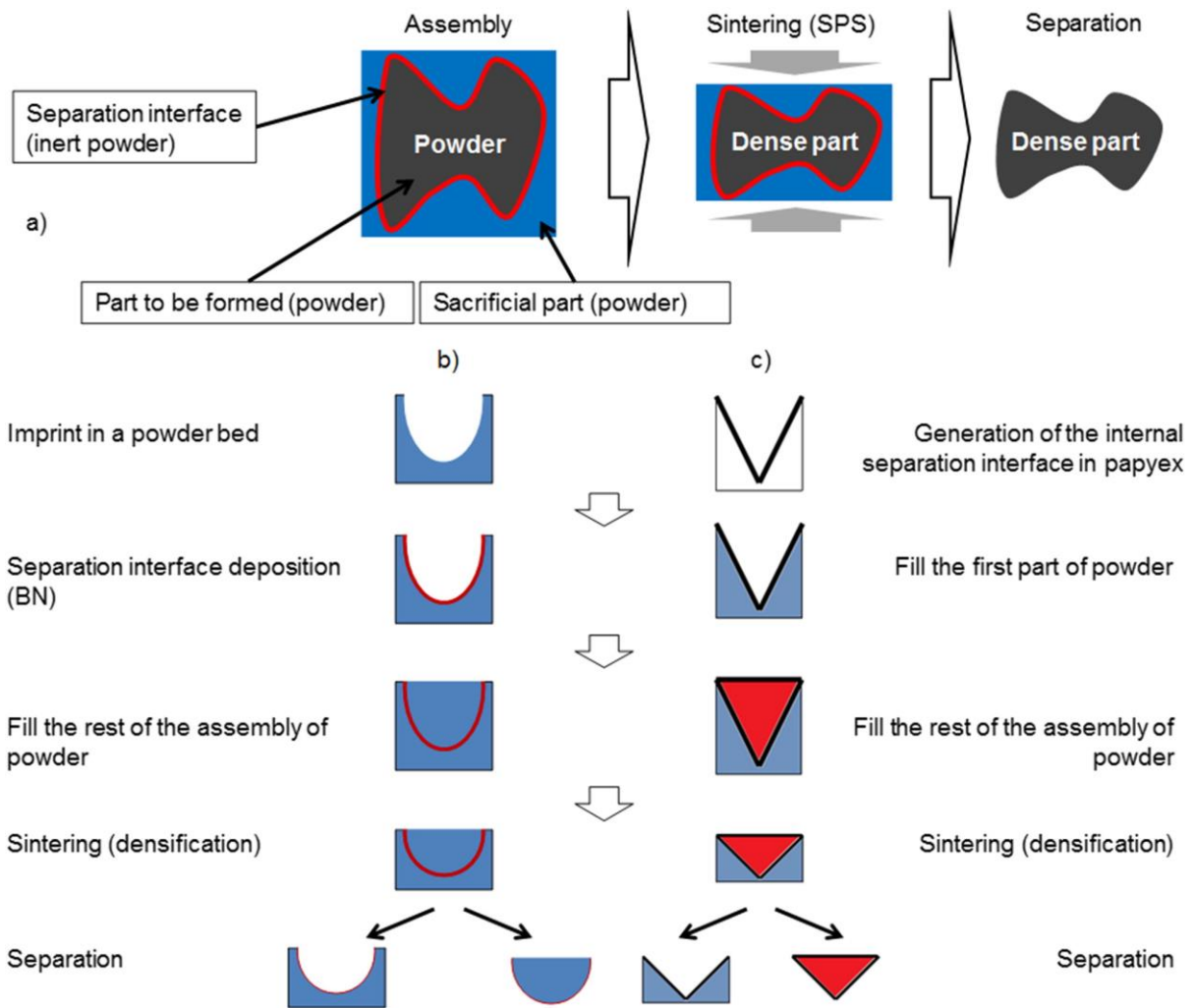


Figure 32 (a) Schéma de la méthode « d'interface déformée » sur une forme aléatoire et complexe, illustration des stratégies d'empreinte (b) et de feuille semi-rigide (c).

L'approche d'empreinte sur lit de poudre est relativement « low cost », car elle permet un assemblage très rapide de l'interface par méthode d'empreinte dans un lit de poudre sacrificiel. La méthode de squelette semi-rigide quant 'à elle demande plus de travail manuel, mais est équivalente à la fabrication de conteneurs métalliques rigides pour le pressage isostatique à chaud (HIP). Comparativement, l'intérêt pour le procédé SPS est de pouvoir utiliser des jeux de feuilles de graphite collées au lieu de feuilles métalliques soudées pour le HIP, qui est un procédé plus lourd. Une aube de turbine de 30mm en superalliage base cobalt a été obtenue avec des formes coniques et en étoile par cette méthode. Par la suite, des engrenages en nickel de 40mm ont également été produits[64] (voir Figure 33a).

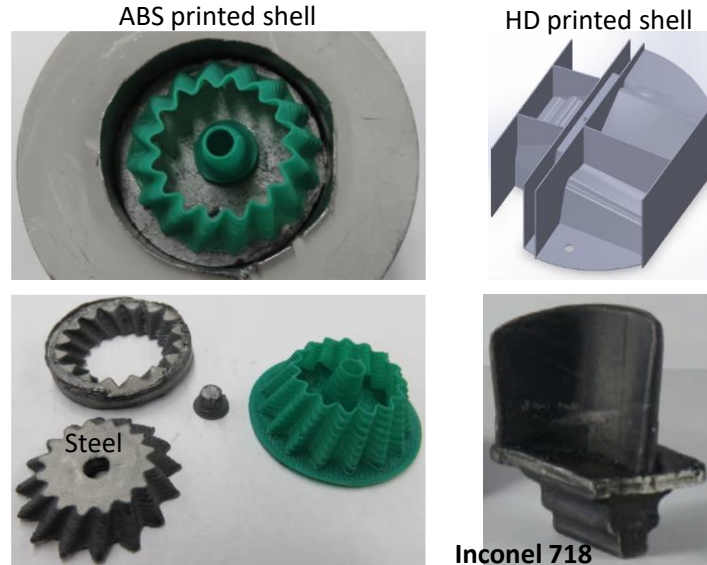
1.4.3 Couplage entre l'impression 3D et le frittage SPS

La méthode « DEFORMINT » représente également une opportunité unique pour coupler l'impression 3D et le frittage SPS normalement incompatibles. Par impression 3D polymère (dépôt de filament fondu 'FDM', stéréolithographie 'SLA'), il est possible d'imprimer directement l'interface qui se dégradera en interface de poudre de graphite dans le SPS (sous vide). Aux températures de frittage, cette interface de graphite accompagnera le frittage des pièces sans se consolider permettant une séparation post-frittage (Figure 33b). Nous avons testé cette approche pour la fabrication d'engrenages en acier 316L et avons breveté ce procédé [6]. Ensuite, nous avons testé la fabrication d'une aube de turbine par approche SLA (Figure 33c), une technologie plus précise (~50µm). Cependant, une interface purement graphite est généralement trop fine et implique une séparation post-SPS difficile. J'ai ainsi déposé le projet « forgeadditive » pour l'achat de la machine professionnelle de stéréolithographie céramique C100 de l'entreprise française 3DCERAM permettant l'impression de squelettes d'interfaces très fines (0.2-0.5mm) en résine d'alumine dont la dégradation SPS donne un mélange alumine graphite qui facilite grandement la séparation de pièces métalliques. J'ai également déposé le projet « DEFORMINT » pour financer la thèse de Joseph Le Cloarec sur cette thématique. Des aubes de turbines ont été obtenues par cette approche (voir Figure 33d). Nous avons pu identifier des matériaux sacrificiels « low cost » constitués d'un mix d'oxydes céramiques qui reproduisent parfaitement le comportement de densification des métaux en compaction à froid et en frittage SPS hautes températures. Ces matériaux font actuellement l'objet d'une demande de dépôt de deux brevets. Une approche basée sur le frittage SPS de pièces partiellement frittées par fusion laser sélective (SLM) a s'est également révélée particulièrement intéressante pour éviter des post-traitements HIP très onéreux. Des aubes et rouets ont été obtenus par cette méthode au CIRIMAT et ont fait l'objet de deux brevets supplémentaires. Au total, je suis co-inventeur de 5 des 7 brevets existants sur les combinaisons technologiques de l'approche « DEFORMINT ». Si les 2 brevets en cours sur les mix sacrificiels passent, cela portera à 9 le nombre de brevets sur la technique « DEFORMINT » originelle que j'ai développée et brevetée en 2015 au CIRIMAT sous la direction de Claude Estournès et de Lise Durand.

(a) Graphite foil approach



(b) FDM polymer shell (c) SLA polymer shell



(d) SLA polymer/ceramic refractory shell printing to ease the shape ejection

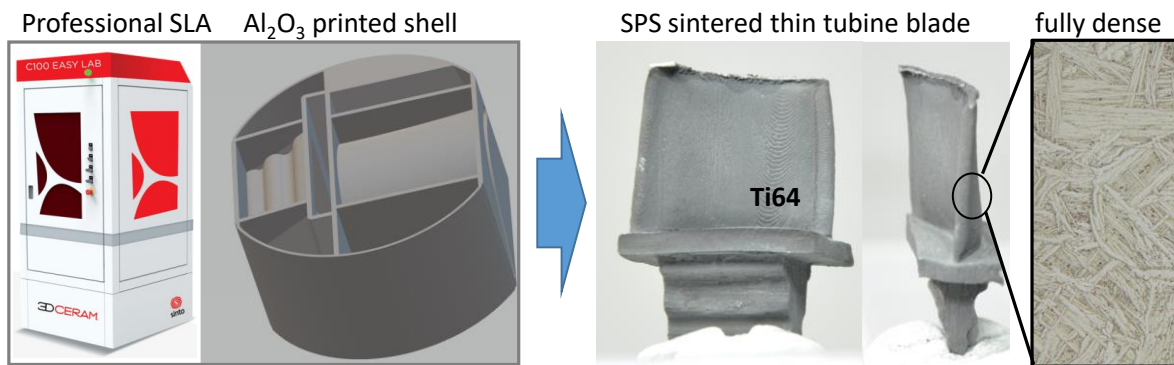


Figure 33 Différentes approches "DEFORMINT" utilisant (a) l'approche de la feuille de graphite semi-rigide, la coque en polymère imprimée par FDM (b) et SLA (c) ; la coque réfractaire en polymère/céramique imprimée par un dispositif SLA professionnel 3DCERAM pour faciliter l'éjection de la forme après SPS.

1.4.4 Flash SPS de formes complexes

Je vais conclure ce mémoire par un cas d'études rassemblant les développements de mes recherches en termes de simulation, frittage « flash » et les formes complexes.

Dans ce qui précède, nous avons vu qu'il est possible d'imposer par SPS des conditions de frittage ultrarapides pour la fabrication de pièces céramiques en zircone. Nous avons également vu qu'il est possible de fabriquer des formes complexes par la méthode « DEFORMINT ». En couplant ces deux approches, il est possible de réaliser le « flash sintering » de formes complexes par approche SPS. Le « flash sintering » est un phénomène étudié principalement en configuration en « os de chien » [36] impliquant des électrodes et la perspective de production de formes complexes était jusqu'alors très lointaine. Avec le couplage flash SPS / DEFORMINT, la production de pièces complexes en quelques secondes devient possible. J'ai étudié cette nouvelle possibilité lors de mon postdoc à la San Diego State University après d'Eugene Olevsky. Nous avons pu produire en 30s de temps de frittage un engrenage de 30mm de diamètre en zircone (voir Figure 34)[65].

FLASH SPARK PLASMA SINTERING OF ZIRCONIA COMPLEX SHAPE

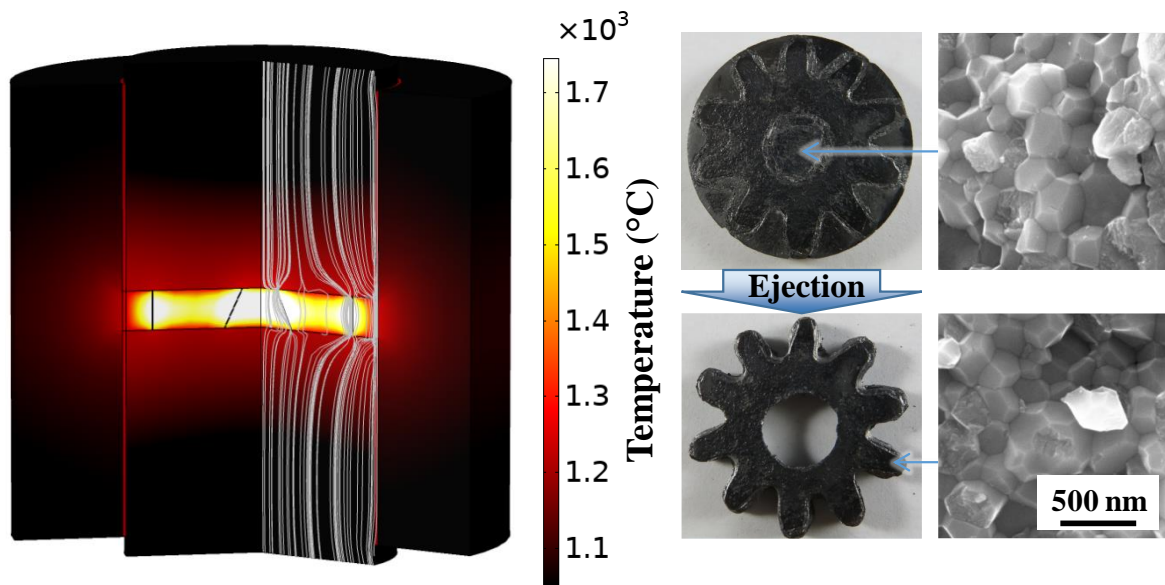


Figure 34 Fabrication d'engrenages en zircone submicronique en 30s par "flash spark plasma sintering" couplé à la méthode "DEFORMINT".

L'ensemble des travaux sur le SPS de formes complexes ont permis la publication de 5 articles et 5 brevets (3 en France et 2 aux USA)

Publication

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.003> (Acta Materialia 2016)

<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.006> (Scripta Materialia 2016)

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.048> (Powder Technology 2017)

<https://www.mdpi.com/1996-1944/12/4/557> (Materials 2019)

<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101293> (Applied Materials Today 2022)

Brevets français

WO2017/077028A1 (brevet DEFORMINT d'origine)

FR_3088016_A1-1 (technologie SLM→SPS)

FR_3088017_A1-1 (technologie SLM→SPS)

2 brevets supplémentaires en demande de dépôt sur les poudres sacrificielles.

Brevets USA

WO2019/191299A1 (Couplage FDM/SLA→SPS)

US 62/662,762 (Couplage Binder Jetting→SPS)

1.5.1 Synthèse de ma carrière

Ma carrière a débuté par une thèse sur la thématique du frittage SPS et l'ensemble de mon parcours, jusqu'à aujourd'hui, s'articule autour du frittage et de la modélisation de ce phénomène.

Durant ma thèse au CIRIMAT à Toulouse auprès de Claude Estournès et de Lise Durand, j'ai étudié la modélisation du frittage SPS. À l'issue de cette dernière, j'ai effectué 2 ans de postdoc à l'université d'état de San Diego (USA) auprès d'Eugène Olevsky, le co-fondateur du modèle de frittage dont je me servais. Cette expérience m'a permis de consolider ma spécialisation dans la modélisation du frittage et d'étendre mon domaine de compétences au frittage micro-ondes, à la simulation multiphysique du frittage conventionnel et à l'impression 3D.

À l'issue de ce postdoc, j'ai réussi le concours du CNRS et intégré le laboratoire CRISMAT en octobre 2018 où j'ai débuté mon activité orientée sur le frittage ultrarapide, l'impression 3D et le frittage SPS de formes complexes.

Depuis mon recrutement (il y a 4 ans), j'ai obtenu **6 projets en coordinateur** (Région plateforme « FORGEADDITIVE », ANR JCJC « ULTRARAPIDE », région émergent « ULTIMODULUS », RIN région plateforme « ULTRAFAB », RIN région doctorant « DEFORMINT », Etablissement « ZIRCON3D », région plateforme « ULTRAFAB ») et suis impliqué dans 5 autres projets (Labex « MAHYTER », ANR astrid « MOCA », CIFRE Thalès Alenia Space, thèse CNES, R&T CNES). J'ai également soumis **2 projets Européens** (ERC Starting Grants classé A en étape 1 et MC doctoral network) voir mon CV pour plus de détails.

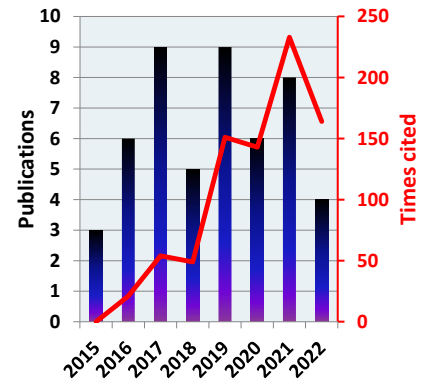
J'ai effectué la mise en place des moyens nécessaires à la réalisation de mon objectif scientifique propre. Ce dernier consiste à développer une méthode de fabrication de pièces de géométries très complexes, aux propriétés « hautes performances » grâce au couplage entre la fabrication additive céramique (FA) et le frittage assisté par un courant (SPS) ou un champ électromagnétique (micro-ondes MO). Les couplages FA→SPS et FA→MO permettent de concilier les avantages de la FA en termes de formes complexes et les propriétés hautes performances du frittage SPS ou MO (céramiques transparentes, nanomatériaux, etc.).

L'outil de simulation multiphysique du frittage et un point central dans l'ensemble de mes travaux. Ce dernier me permet d'anticiper (ou d'expliquer) les gradients thermiques des procédés tels que le frittage MO/SPS ou encore le frittage conventionnel et de simuler les différences microstructurales engendrées sur les pièces. Dans l'ensemble de mes travaux de recherches, l'identification expérimentale des paramètres des modèles de frittage tient une place centrale.

Ma production scientifique et la suivante :

59 Publications parues dans des revues à comité de lecture, dont 70% en premier auteur, le facteur d'impact moyen est de **5.9. H factor 17** (850 citations)

- 13 publications sont dans des **journaux de haut rang** avec facteur d'impact >7 :
4 dans Applied Materials Today, 7 dans Acta Materialia, 1 dans Carbon, 1 dans Advanced Electronic Materials
- **1 review** dans le domaine de frittage « flash »
- **2 couvertures:**
Advanced Electronic Materials
Advanced Engineering Materials
- **2 chapitres d'ouvrages**



5 brevets, dont un avec achat de licence

12 conférences invitées (nationales et internationales).

1.5.2 Projet

Mon approche se positionne dans un contexte lié à l'impression 3D visant à faire évoluer l'industrie vers des modes de production automatisés allant directement de la conception à l'objet final. Jusqu'à présent mon activité exploitant le couplage FA→SPS était limité aux métaux et alliages et celle exploitant le couplage FA→MO aux céramiques. Ainsi, j'ai employé les couplages technologiques exploitant leurs points forts respectifs. En effet, il est difficile de réaliser des métaux par voie MO et la fabrication de céramiques complexes par MO ne demande pas de pression appliquée, ce qui est plus facile. Mes futurs objectifs seront de consolider ces couplages avantageux et d'étendre le couplage FA→SPS aux réfractaires, ce qui représente une vraie plus-value, car ces derniers ne peuvent être frittés (sans additifs) que par SPS ou hot pressing. Pour le frittage MO mes recherches s'orienteront vers des procédés de fabrication ultrarapides de diélectriques des formes complexes exploitant le couplage direct FA→MO.

Mes objectifs à 10 semestres sont les suivants :

- faire la démonstration de la capacité de production de pièces complexes hautes performances par les couplages FA→SPS et FA→MO. Cette thématique se basera principalement sur la maîtrise de la méthode d' « interfaces déformables » sur lits de poudres. Cette dernière a déjà généré 7 brevets (je suis inventeur de 5 d'entre eux) et présente de très belles perspectives utilisées en combinaison avec la FA.
- Le couplage FA→SPS sera étendu aux réfractaires, ce qui rendra véritablement unique l'approche de prototypage de céramiques par frittage sous charge.
- Identifier des conditions stables de frittage ultrarapide pour les métaux (le SPS sera favorisé) et les céramiques diélectriques (par frittage MO sous fort champ).

Dans 10 semestres, je compte avoir résolu les points et verrous technologiques suivants :

- Déterminer des conditions de déliantage/frittage stables des crus imprimés par stéréolithographie céramique (sur l'alumine et la zircone en priorité).
- Mise au point d'une méthode permettant de maîtriser le démoulage et les déformations des pièces obtenues par la méthode d' « interfaces déformables » (par couplage FA→SPS). Cette approche est en cours avec la thèse de Joseph Le Cloarec.

- Identifier des conditions stables de frittage ultrarapide pour des échantillons de taille jusqu'à 30 mm et plus.
- Avoir un démonstrateur de prototypage de céramiques réfractaires pour des pièces épaisses et complexes de 30mm.
- Avoir démontré la faisabilité du frittage MO ultrarapide à des échelles de l'ordre de 30mm sur des formes complexes.

Je compte soumettre un projet **ERC** consolidator grants appuyé par une preuve de concept suffisamment percutante pour le couplage FA→SPS dans le contexte des céramiques réfractaires. Les projets que j'ai déposés sont articulés de manière à fournir les briques de base nécessaires à ce projet ERC ayant une plus grande envergure. La thèse de Joseph Le Cloarec a permis de tester le couplage entre la stéréolithographie céramique (projet FORGEADDITIVE) et le SPS. Le projet ULTIMODULUS a permis d'effectuer des essais instrumentés simplifiant grandement l'identification des modèles de cofrittage SPS. Enfin, l'ANR ULTRARAPIDE a permis d'apporter des preuves de concept pour le frittage ultrarapide avec, en particulier, le cas du couplage FA→MO pour les diélectriques (une approche difficile par SPS). Le projet ERC partira des conditions établies pour montrer la capacité productive des approches FA→SPS pour des matériaux hautes performances (microstructures nanométriques, réfractaires, structures internes très complexes). Les conditions de succès porteront sur la durée totale du procédé, le degré de complexité des formes créées et les propriétés mécaniques de ces dernières.

L'ensemble des équipements, développements et projets mis en place sont schématisés dans la Figure 35 ci-dessous pour représenter visuellement le lien entre les projets passés, leurs acquis, et les projets futurs.

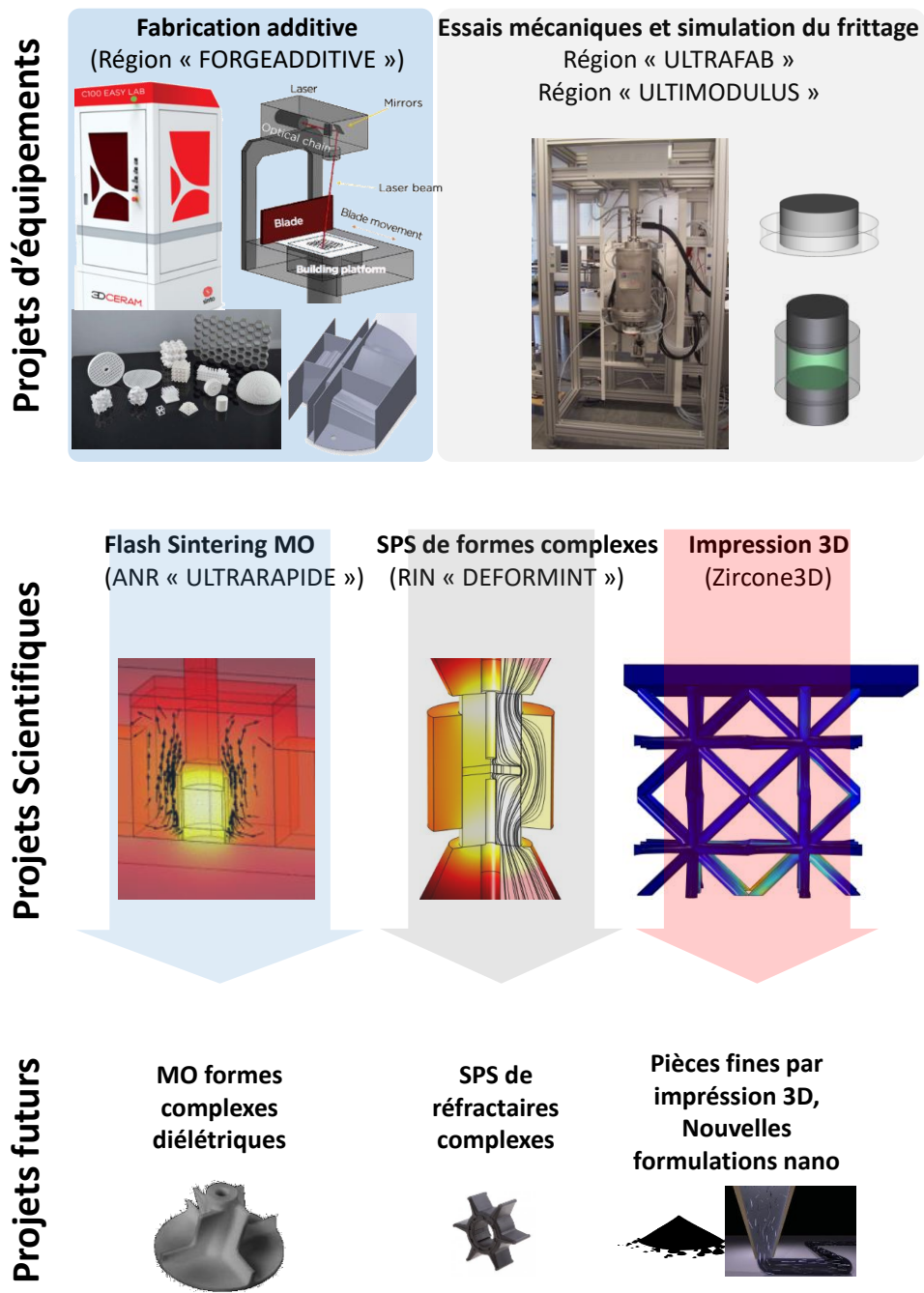


Figure 35 Vue d'ensemble de la mise en place de mon projet scientifique avec les projets ayant permis l'acquisition des équipements nécessaires, les projets scientifiques débutés ; en bas, les objectifs des projets futurs très orientés sur les réfractaires pour le SPS, le flash micro-ondes de diélectriques et la capacité à imprimer en 3D des formulations « home made » à partir de poudre nano/submicroniques avancées.

Références

- [1] T. Chartier, V. Pateloup, C. Chaput, Manufacturing of ceramic parts by additive manufacturing technologies, *Tech. l'ingénieur*. N4807v1 (2018) 1–27. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-42578210/elaboration-de-pieces-ceramiques-par-fabrication-additive-n4807/>.
- [2] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, M.J. Reece, Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling, *Adv. Appl. Ceram.* 116 (2017) 24–60. <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1251051>.
- [3] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Flash sintering of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 115–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.048>.
- [4] C. Maniere, L. Durand, C. Estournès, Use of a deformable interface for the production of complex parts, Patent WO2017077028 A1, Patent WO2017077028 A1, 2015.
- [5] C. Manière, E. Nigito, L. Durand, A. Weibel, Y. Beynet, C. Estournès, Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach, *Powder Technol.* 320 (2017) 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.048>.
- [6] C. Manière, E.A. Olevsky, In situ partially degradable separation interface for fabrication of complex near net shape objects by pressure assisted sintering, Patent US 2021/0016499 A1, US2021/0016499A1 WO2019/191299A1, 2018.
- [7] G. Guélou, C. Couder, C. Manière, C. Candolfi, B. Lenoir, L. Lallemand, C. Coureau, E. Guilmeau, Issues and opportunities from Peltier effect in functionally-graded colusites: From SPS temperature modeling to enhanced thermoelectric performances, *Appl. Mater. Today*. 22 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.100948>.
- [8] C. Manière, G. Lee, J. McKittrick, S. Chan, E.A. Olevsky, Modeling zirconia sintering trajectory for obtaining translucent submicronic ceramics for dental implant applications, *Acta Mater.* 188 (2020) 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.061>.
- [9] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, *Mater. Sci. Eng. A.* 394 (2005) 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.11.020>.
- [10] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Vanderbiest, Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Mater.* 53 (2005) 4379–4388. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.042>.
- [11] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza, Temperature evolution during field activated sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 379 (2004) 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.052>.
- [12] D. Giuntini, E. Olevsky, C. Garcia-Cardona, A. Maximenko, M. Yurlova, C. Haines, D. Martin, D. Kapoor, Localized Overheating Phenomena and Optimization of Spark-Plasma Sintering Tooling Design, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 2612–2632. <https://doi.org/10.3390/ma6072612>.
- [13] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.
- [14] Y. Achenani, M. Saâdaoui, A. Cheddadi, G. Bonnefont, G. Fantozzi, Finite element modeling of

- spark plasma sintering: Application to the reduction of temperature inhomogeneities, case of alumina, *Mater. Des.* 116 (2017) 504–514. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.054>.
- [15] V. V. Yakovlev, S.M. Allan, M.L. Fall, H.S. Shulman, Computational Study of Microwave Processing of thermal runaway in microwave processing Zirconia, in: J.C.E. Tao (Ed.), *Microw. RF Power Appl.*, Toulouse, 2011: pp. 303–306. <https://users.wpi.edu/~vadim/AMPERE-2011-125.pdf>.
- [16] E.A. Olevsky, Theory of sintering: from discrete to continuum, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 23 (1998) 41–100. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00009-6).
- [17] C. Manière, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Fully coupled electromagnetic-thermal-mechanical comparative simulation of direct vs hybrid microwave sintering of 3Y-ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2439–2450. <https://doi.org/10.1111/jace.14762>.
- [18] C. Manière, F. Borie, S. Marinel, Impact of convection and radiation on direct/hybrid heating stability of field assisted sintering, *J. Manuf. Process.* 56 (2020) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.04.075>.
- [19] C. Manière, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Inherent heating instability of direct microwave sintering process: Sample analysis for porous 3Y-ZrO₂, *Scr. Mater.* 128 (2017) 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.008>.
- [20] C. Manière, C. Harnois, G. Riquet, J. Lecourt, C. Bilot, S. Marinel, Flash spark plasma sintering of zirconia nanoparticles: Electro-thermal-mechanical-microstructural simulation and scalability solutions, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.021>.
- [21] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 63 (2009) 127–287. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>.
- [22] M. Lasgorceix, E. Champion, T. Chartier, Shaping by microstereolithography and sintering of macro-micro-porous silicon substituted hydroxyapatite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1091–1101. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.020>.
- [23] D.C. Aduba, K.C. Feller, C.B. Williams, An investigation of build orientation on shrinkage in sintered bioceramic parts fabricated by vat photopolymerization, *Proc. 28th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp.* (2017) 2326–2340.
- [24] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, 2007.
- [25] C. Manière, E. Saccardo, G. Lee, J. McKittrick, A. Molinari, E.A. Olevsky, Swelling negation during sintering of sterling silver: An experimental and theoretical approach, *Results Phys.* 11 (2018) 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.08.035>.
- [26] R.K. Bordia, S.-J.L. Kang, E.A. Olevsky, Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2314–2352. <https://doi.org/10.1111/jace.14919>.
- [27] M.I. Mendelson, Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 443–446. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>.
- [28] J. Zhao, M.P. Harmer, Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: III, Model Experiments, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 830–843. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04148.x>.
- [29] J. Zhao, M.P. Harmer, Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First-

- and Second-Generation Pores, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 530–539. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05916.x>.
- [30] E.A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W.L. Bradbury, C.D. Haines, D.G. Martin, D. Kapoor, Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: II. Finite Element Analysis of Scalability, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2414–2422. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05096.x>.
- [31] H. Su, D.L. Johnson, Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 3211–3217. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08097.x>.
- [32] J. Wang, R. Raj, Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1172–1175. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05175.x>.
- [33] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, C. Estournès, 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 Mater.* 102 (2016) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.003>.
- [34] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, C. Estournès, A predictive model to reflect the final stage of spark plasma sintering of submicronic α -alumina, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9274–9277. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.048>.
- [35] G. Antou, P. Guyot, N. Pradeilles, M. Vandenhende, A. Maître, Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 2327–2336. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8804-0>.
- [36] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3556–3559. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x>.
- [37] S. Grasso, T. Saunders, H. Porwal, O. Cedillos-Barraza, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, M.J. Reece, Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of Pure ZrB₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2405–2408. <https://doi.org/10.1111/jace.13109>.
- [38] Y. Bykov, S. Egorov, A. Ereemeev, V. Kholoptsev, I. Plotnikov, K. Rybakov, A. Sorokin, On the Mechanism of Microwave Flash Sintering of Ceramics, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 684. <https://doi.org/10.3390/ma9080684>.
- [39] C. Manière, G. Lee, E.A. Olevsky, All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15071. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15365-x>.
- [40] A. Artemenko, C. Elissalde, U.-C. Chung, C. Estournès, S. Mornet, I. Bykov, M. Maglione, Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxides, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 132901. <https://doi.org/10.1063/1.3495779>.
- [41] H. Han, C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, C. Turner, J.C. Nino, Origin of colossal permittivity in BaTiO₃ via broadband dielectric spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 024102. <https://doi.org/10.1063/1.4774099>.
- [42] M. Biesuz, V.M. Sglavo, Flash sintering of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 115–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.048>.
- [43] C. Manière, G. Lee, J. McKittrick, A. Maximenko, E.A. Olevsky, Graphite creep negation during flash spark plasma sintering under temperatures close to 2000 °C, *Carbon N. Y.* 162 (2020) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.027>.
- [44] E.A. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen, Consolidation enhancement in spark-plasma sintering:

- Impact of high heating rates, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 114913. <https://doi.org/10.1063/1.2822189>.
- [45] G. Lee, E.A. Olevsky, C. Manière, A. Maximenko, O. Izhvanov, C. Back, J. McKittrick, Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering, *Acta Mater.* 144 (2018) 524–533. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.010>.
- [46] G. Lee, C. Manière, J. McKittrick, E.A. Olevsky, Electric current effects in spark plasma sintering: From the evidence of physical phenomenon to constitutive equation formulation, *Scr. Mater.* 170 (2019) 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.040>.
- [47] C. Manière, C. Harnois, S. Marinel, Role of microstructure reactivity and surface diffusion in explaining flash (ultra-rapid) sintering kinetics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 2057–2068. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.006>.
- [48] M. Abouaf, J.L. Chenot, G. Raisson, P. Bauduin, Finite element simulation of hot isostatic pressing of metal powders, *Int. J. Numer. Methods Eng.* 25 (1988) 191–212. <https://doi.org/10.1002/nme.1620250116>.
- [49] R.I. Todd, E. Zapata-Solvas, R.S. Bonilla, T. Sneddon, P.R. Wilshaw, Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1865–1877. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.022>.
- [50] W. Ji, B. Parker, S. Falco, J.Y. Zhang, Z.Y. Fu, R.I. Todd, Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2547–2551. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.033>.
- [51] D. Giuntini, E.A. Olevsky, Sintering Stress of Nonlinear Viscous Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3520–3524. <https://doi.org/10.1111/jace.14550>.
- [52] V.V. Skorohod, *Rheological basis of the theory of sintering*, Nauk. Dumka, Kiev. (1972).
- [53] P. Sofronis, R.M. McMeeking, Creep of Power-Law Material Containing Spherical Voids, *J. Appl. Mech.* 59 (1992) S88. <https://doi.org/10.1115/1.2899512>.
- [54] R.J. Green, A plasticity theory for porous solids, *Int. J. Mech. Sci.* 14 (1972) 215–224. [https://doi.org/10.1016/0020-7403\(72\)90063-X](https://doi.org/10.1016/0020-7403(72)90063-X).
- [55] C. Manière, G. Lee, E. Torresani, J.F. Gerling, V. V. Yakovlev, D. Martin, E.A. Olevsky, Flash microwave pressing of zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 4110–4121. <https://doi.org/10.1111/jace.17072>.
- [56] R. Heuguet, S. Marinel, A. Thuault, A. Badev, Effects of the Susceptor Dielectric Properties on the Microwave Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3728–3736. <https://doi.org/10.1111/jace.12623>.
- [57] S. Marinel, F. Valdivieso, C. Manière, Frittage de céramiques par chauffage micro-ondes, *Tech. l'ingénieur, Verres Céramiques.* (2021). <https://doi.org/10.51257/a-v1-n4808>.
- [58] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 830–849. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [59] M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov, N. Frage, Nano-structured MgAl₂O₄ spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.037>.

- [60] T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, J.-F. Castagné, A. Couret, Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping, *J. Mater. Process. Technol.* 213 (2013) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.09.023>.
- [61] R.M. German, Powder metallurgy of iron and steel, *Choice Rev. Online.* 36 (1998) 36–0981. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.36-0981>.
- [62] T. Voisin, J.-P. Monchoux, L. Durand, N. Karnatak, M. Thomas, A. Couret, An Innovative Way to Produce γ -TiAl Blades: Spark Plasma Sintering, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 1408–1413. <https://doi.org/10.1002/adem.201500019>.
- [63] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, G. Chevallier, C. Estournès, A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes, *Scr. Mater.* 124 (2016) 126–128. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.006>.
- [64] C. Manière, E. Torresani, E.A. Olevsky, Simultaneous spark plasma sintering of multiple complex shapes, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12040557>.
- [65] C. Manière, G. Lee, E.A. Olevsky, Flash sintering of complex shapes, *Appl. Mater. Today.* 26 (2022) 101293. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101293>.

Nomenclature

θ Porosité

$\dot{\theta}$ Vitesse d'élimination de la porosité (s-1)

$\underline{\sigma}$ Tenseur des contraintes (N.m-2)

σ_{eq} Contrainte équivalente (N.m-2)

$\underline{\dot{\epsilon}}$ Tenseur des taux de déformation (s-1)

$\dot{\epsilon}_{eq}$ Taux de déformation équivalent (s-1)

$\dot{\epsilon}_r$ Composante radiale du tenseur des taux de déformation (s-1)

$\dot{\epsilon}_z$ Composante axiale du tenseur des taux de déformation (s-1)

$\dot{\epsilon}_{sintering}$ Taux de déformation des forces de capillarité (s-1)

φ Module de cisaillement

ψ Module hydrostatique

Pl Contrainte de frittage (Pa)

\mathbb{I} Tenseur identité

α Energy de surface (J.m-2)

r Rayon des particules (m)

$\dot{\epsilon}$ Trace du tenseur des taux de déformation (s-1)

η Viscosité (Pa.s)

η_r Composante radiale de la viscosité (Pa.s)

η_z Composante axiale de la viscosité (Pa.s)

η_0 Facteur préexponentiel de la viscosité (Pa.s)
 η_{0r} Composant radial du terme préexponentiel de la viscosité (Pa.s)
 η_{0z} Composant axial du terme préexponentiel de la viscosité (Pa.s)
 Q Énergie d'activation de la viscosité (J.mol⁻¹)
 R Constante des gaz parfaits 8.314 (J.mol⁻¹.K⁻¹)
 T Température (K)
 A Facteur préexponentiel de la loi de fluage (Pa⁻ⁿ.s⁻¹)
 n Exposant des contraintes dans la loi de fluage
 N_g Nombre de pores par grains
 θ_c Porosité critique
 \dot{G} Vitesse de croissance granulaire (m.s⁻¹)
 G Taille de grain (m)
 G_0 Taille de grain initiale (m)
 p Exposant de la taille de grain
 K Facteur de la loi de taille de grain (m^{1+p}.s⁻¹)
 k_0 Facteur préexponentiel (m^{1+p}.s⁻¹)
 Q_G Énergie d'activation de la taille de grain (J.mol⁻¹)

Annexe : Théorie du frittage dans les milieux continus

La simulation du frittage par éléments finis tient un rôle central dans mes travaux. Les modèles existants sont généralement très proches et sont composés d'une loi de comportement de déformations haute température et de modules hydrostatiques et de cisaillement permettant de décrire le comportement poreux. Dans mes travaux, j'emploie le modèle de Skorohod-Olevsky dont la définition générale est la suivante :

$$\underline{\sigma} = \frac{\sigma_{eq}}{\dot{\varepsilon}_{eq}} \left(\varphi \underline{\dot{\varepsilon}} + \left(\psi - \frac{1}{3} \varphi \right) \dot{\varepsilon} \mathbb{I} \right) + P_l \mathbb{I}$$

avec les termes suivants déterminés théoriquement par Skorohod,

$$Pl = \frac{3\alpha}{r} (1 - \theta)^2$$

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

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

Le terme $\frac{\sigma_{eq}}{\dot{\varepsilon}_{eq}}$ représente la loi de comportement de la phase dense en haute température. Pour le frittage naturel ou sous très faible pression, un comportement visqueux linéaire s'applique et ce

terme est égal à 2η . Pour le cas du frittage sous charge, ce terme est décrit par une loi de fluage et est égal à $A\dot{\epsilon}_{eq}^{m-1}$.

Enfin le taux de changement en volume est relié à la vitesse d'élimination de la porosité par l'équation de conservation de la masse suivante.

$$\frac{\dot{\theta}}{1-\theta} = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z$$

La loi de comportement locale décrite ci-dessus peut être implémentée dans un code d'éléments finis. Mais la grande quantité de paramètres à déterminer ($A(T)$, m , $\varphi(\theta)$, $\psi(\theta)$) de ce modèle fait que je consacre une grande partie de mes travaux à formuler cette loi de comportement générale en des équations analytiques permettant de décrire les réponses expérimentales observées lors de divers essais de frittage en température.

2 CURRICULUM VITAE

2.1 IDENTITÉ/AFFECTATION

NOM/Prénom : MANIÈRE Charles
Né le : 18/07/1987 à Toulouse (31)
Situation professionnelle : CRCN CNRS, N° d'agent : 171879
Établissement : Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, Caen
Section du CNRS : 15ème, chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés
Adresse professionnelle : Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux
6 Bld Maréchal Juin
14050 Caen Cedex
Téléphone/Email : 0231451369 / charles.maniere@ensicaen.fr

2.2 TITRES UNIVERSITAIRES

2012-2015 : **Doctorat de l'Université de Toulouse – Haute-Garonne,**
Spécialité : Science et génie des matériaux, Unité de recherche : CIRIMAT et CEMES, soutenue le 16 novembre 2015 sur le sujet : « Spark Plasma Sintering : couplage entre les approches Modélisation, Instrumentation et Matériaux ».

Olivier GUILLON : *Rapporteur, Université de RWTH Aachen, Jülich*

Kim VANMEENSEL : *Rapporteur, Université de Leuven-KU*

Philippe OLIVIER : *Président du jury, Université de Toulouse*

Philippe ROGEON : *Examineur, Université de Bretagne-Sud*

Lise DURAND : *Directeur de thèse, CEMES*

Claude ESTOURNES : *Directeur de thèse, CIRIMAT*

2011-2012 : **Master 2 : Recherche : Sciences matériaux, nanomatériaux, multimatériaux**

Université Paul Sabatier - Toulouse, Classement : Rang : premier

2010-2011 : **Master 1 : Matériaux**

Université Paul Sabatier - Toulouse, Rang : 7/48.

2009-2010 : **Licence : Chimie des Matériaux**

Université Paul Sabatier - Toulouse, Rang : 12/50.

2009 : **DEUG : Sciences, Technologies, Santé,** Université Paul Sabatier, Rang : 21/119

2.3 PARCOURS DE RECHERCHES

Depuis Oct. 2018: **Chargé de recherche CRCN,** Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS/ENSICAEN

Mai. 2016-Mai. 2018 **Chercheur postdoctoral** (financement MATSYS), San Diego State University, Powder Technology Laboratory (USA) ; avec Prof E. A. Olevsky ; sujet : Modélisation éléments finis/analytique du frittage micro-ondes et SPS.

Sept. 2012-Nov. 2015 **Préparation de la thèse de doctorat** à l'Université de Toulouse, Laboratoires CIRIMAT et CEMES, directeurs de thèse : C. ESTOURNES, L. DURAND, Bourse MESR.

3 COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES

Collaborations internationales

- C.I.1. *Modélisation frittage ultrarapide*
Pr. E.A. Olevsky (San Diego State University, USA)
- C.I.2. *Modélisation frittage UHS (ultra-fast-high-temperature-sintering)*
Pr. M. Biesuz, Pr. V. Sglavo (Trento University, Italy)
- C.I.3. *Impression 3D du nitrure de silicium*
Pr. D. Zehui, Pr. G. C. Lip (NTU, Singapour)
- C.I.4. *Modélisation du cofrittage de laminés en alumine.*
Dr. B. Dermeik (University of Erlangen-Nuremberg, Germany)
- C.I.5. *Frittage du Si_3N_4*
Pr. H. Friedrich (Fraunhofer, Germany)

Collaborations nationales

- C.N.1 *FDM de filaments céramiques (projet BDI France Accepté).*
Dr. G. de Calan (NANOE, Ballainvilliers)
- C.N.2 *Frittage sous pression de gaz du carbure de silicium avec Thalès Alenia Space.*
Dr. S. Behar-Lafenetre (Thalès Alenia Space, Cannes)
- C.N.3 *Cofrittage SPS de couples métal/céramiques pour l'obtention de formes complexes.*
Dr. C. Estounès (CIRIMAT, Toulouse)
- C.N.4 *Frittage micro-ondes de pièces obtenues par impression 3D.*
Pr. D. Bouvard (SIMAP, Grenoble), **Pr. J.M. Chaix** (SIMAP, Grenoble), **Pr. J. Chevallier** (MATEIS, Lyon)
- C.N.5 *Stéréolithographie céramique et frittage micro-ondes (projet ANR PRCE soumis).*
Dr. C. Chaput (3DCERAM, Limoges)

Collaborations locales au sein du laboratoire CRISMAT

- C.L.1. *Frittage micro-ondes de céramiques transparentes en $MgAl_2O_4$.*
Pr. S. Marinel, Dr. C. Harnois
- C.L.2. *Rhéologie des suspensions céramique.*
Pr. L. Le Pluart (laboratoire LCMT, même Bâtiment)
- C.L.3. *Modélisation de la croissance granulaire lors du frittage SPS de substrats en $SrTiO_3$.*
Dr. A. Fouchet (Équipe Films, interfaces, surfaces)
- C.L.4. *Simulation multiphysique du chauffage SPS en prenant en compte l'effet Peltier.*
Dr. E. Guilmeau, Dr. G. Guelou
- C.L.5. *Frittage SPS et simulation de matériaux architecturés MgB_2 /métal pour la fabrication de Cryoaimants : couplage entre la fabrication additive et le SPS par approche d'interfaces déformables.*
Pr. J. Noudem, Pr. P. Bernstein
- C.L.6. *Fabrication de formes complexes métalliques par SPS et comparaison avec la fabrication additive métallique.*
Pr. E. Hug
- C.L.7. *Frittage de matériaux hybrides transparents.*
Pr. J.M. Rueff (Équipe Cristallographie et physique de la matière, Projet Labex « MAHYTER »)

4 LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

Publications parues ou sous presse dans des revues à comité de lecture : 59

Conférences invitées à des congrès nationaux et internationaux : 12

Brevets : 5

Liste des publications dans des revues à comité de lecture

* Auteur correspondant

- P1. **C. Manière***, J.S. Diatta, C. Harnois, C. Couder, C. Bilot, S. Marinel, Pressure assisted sintering stress exponent assessment methods: accuracy analysis and effect of sintering stress, *Mechanics of Materials* (2023) Accepted
- P2. G. Riquet*, T. Grippi, C. Harnois, S. Marinel, **C. Manière***, Flash microwave sintering of zirconia by multiple susceptors cascade strategy, *Journal of the European Ceramic Society* (2023) doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.004
- P3. M. Dallochio, **C. Manière***, J. Lecourt, U. Lüders, W. Prellier, A. Adrian, A. Fouchet*, Modeling of SrTiO₃ polycrystalline substrate grain growth for tuning thin film functional properties, *Applied Material Today* 32 (2023) 101818 doi: 10.1016/j.apmt.2023.101818
- P4. **C. Manière***, C. Harnois, S. Marinel, Sintering behavior of ultra-thin 3D printed alumina lattice structures, *Acta Materialia* 250 (2023) 118865. doi: 10.1016/j.actamat.2023.118865
- P5. J. Le Cloarec*, S. Marinel, G. Chevallier, C. Estournes, **C. Manière***, Impact of graphite foil rolling on the thermal field homogeneity of spark plasma sintering, *Ceramics International* (2023) doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.028
- P6. **C. Manière***, J.S. Diatta*, C. Couder, C. Harnois, S. Marinel, Spark plasma sintering grain growth assessment by densification kinetics analysis, *Scripta Materialia* 228 (2023) 115346 doi: 10.1016/j.scriptamat.2023.115346
- P7. J.S. Diatta*, C. Couder, C. Harnois, S. Marinel, **C. Manière***, Modeling spark plasma sintering of zirconia with prediction of final stage high densification rate, *Materials Letters* 337 (2023) 133930 doi: 10.1016/j.matlet.2023.133930
- P8. T. Grippi, S. Béhar-Lafenetre, H. Friedrich, D. Haas, U. Schenderlein, S. Marinel, **C. Manière***, Grain growth modeling for gas pressure sintering of silicon nitride based ceramics, *Materials Today Communications* 34 (2023) 105189. doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.105189
- P9. **C. Manière***, C. Harnois, S. Marinel, Role of microstructure reactivity and surface diffusion in explaining flash (ultra-rapid) sintering kinetics, *Journal of the European Ceramic Society* 43 (2023) 2057–2068 doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.006
- P10. G. Riquet, S. Marinel, C. Lechevallier-Boissel, C. Harnois, **C. Manière***, Flash Microwave Sintering of Alumina, *Materials Letters* 330 (2023) 133327. doi: 10.1016/j.matlet.2022.133327
- P11. **C. Manière***, C. Harnois, G. Riquet, T. Grippi, S. Behar-Lafenetre, S. Marinel, Rapid microwave sintering of centimetric zirconia: Scalability and electromagnetic-thermal-fluid-dynamic

- simulation,
Journal of the American Ceramic Society 106 (2022) 848-859. doi: 10.1111/jace.18787
- P12. **C. Manière**, G. Lee, E.A. Olevsky, Flash sintering of complex shapes,
Applied Materials Today 26 (2022) 101293. doi: 10.1016/j.apmt.2021.101293
- P13. **C. Manière**, T. Grippi, S. Marinel, Estimate microstructure development from sintering shrinkage: A kinetic field approach,
Materials Today Communications 31 (2022) 103269. doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103269
- P14. **C. Manière**, C. Harnois, G. Riquet, J. Lecourt, C. Bilot, S. Marinel, Flash spark plasma sintering of zirconia nanoparticles: Electro-thermal-mechanical-microstructural simulation and scalability solutions,
Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 216-226. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.021
- P15. **C. Manière**, C. Harnois, S. Marinel, 3D printing of porcelain: finite element simulation of anisotropic sintering,
The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 116 (2021) 3263-3275. doi: 10.1007/s00170-021-07304-y
- P16. **C. Manière**, C. Harnois, S. Marinel, 3D printing of porcelain and finite element simulation of sintering affected by final stage pore gas pressure,
Materials Today Communications 26 (2021) 102063. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102063
- P17. G. Guélou, C. Couder, **C. Manière**, C. Candolfi, B. Lenoir, L. Lallemand, C. Coureau, E. Guilmeau, Issues and opportunities from Peltier effect in functionally-graded colusites: From SPS temperature modeling to enhanced thermoelectric performances,
Applied Materials Today 22 (2021) 100948 doi: 10.1016/j.apmt.2021.100948
- P18. G.M. Jones, M. Biesuz, W. Ji, S.F. John, C. Grimley **C. Manière**, C.E.J. Dancer, Promoting microstructural homogeneity during flash sintering of ceramics through thermal management,
MRS Bulletin 46 (2021) 59-66 doi: 10.1557/s43577-020-00010-2
- P19. M.H. Carrillo, G. Lee, **C. Manière**, E.A. Olevsky, Additive manufacturing of powder components based on subtractive sintering approach,
Rapid Prototyping Journal 27 (2021) 1731-1736 doi: 10.1108/RPJ-01-2021-0006
- P20. **C. Manière**, C. Harnois, S. Marinel, Porous stage assessment of pressure assisted sintering modeling parameters: a ceramic identification method insensitive to final stage grain growth disturbance,
Acta Materialia 211 (2021) 116899. doi: 10.1016/j.actamat.2021.116899
- P21. G. Kerbart, C. Harnois, S. Marinel, **C. Manière**, Modeling the sintering trajectories of MgAl₂O₄ spinel,
Scripta Materialia 203 (2021) 114048. doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.114048
- P22. G. Kerbart, **C. Manière***, C. Harnois, S. Marinel, Master sintering curve with dissimilar grain growth trajectories: A case study on MgAl₂O₄,
Journal of the European Ceramic Society 41 (2021) 1048–1051. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.003
- P23. G. Kerbart, **C. Manière***, C. Harnois, S. Marinel, Predicting final stage sintering grain growth affected by porosity,
Applied Materials Today 20 (2020) 100759. doi: 10.1016/j.apmt.2020.100759
- P24. **C. Manière***, F. Borie, S. Marinel, Impact of convection and radiation on direct/hybrid heating stability of field assisted sintering,
Journal of Manufacturing Processes 56 (2020) 147–157. doi: 10.1016/j.jmapro.2020.04.075

- P25. **C. Manière**, G. Lee, J. McKittrick, E. Torresani, J. F. Gerling, V. V. Yakovlev, D. Martin, E.A. Olevsky*, Flash microwave pressing of zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* 103 (2020) 4110–4121. doi: 10.1111/jace.17072
- P26. **C. Manière***, G. Lee, J. McKittrick, A. Maximenko, E.A. Olevsky, Graphite creep negation during flash spark plasma sintering under temperatures close to 2000 °C, *Carbon* 162 (2020) 106–116. doi: 10.1016/j.carbon.2020.02.027
- P27. **C. Manière***, G. Lee, J. McKittrick, S. Chan, E.A. Olevsky, Modeling zirconia sintering trajectory for obtaining translucent submicronic ceramics for dental implant applications, *Acta Materialia* 188 (2020) 101–107. doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.061
- P28. **C. Manière***, G. Kerbart, C. Harnois, S. Marinel, Modeling sintering anisotropy in ceramic stereolithography of silica, *Acta Materialia* 182 (2020) 163–171. doi: 10.1016/j.actamat.2019.10.032
- P29. S. Marinel*, **C. Manière**, A. Bilot, C. Bilot, C. Harnois, G. Riquet, F. Valdivieso, C. Meunier, C. Coureau, F. Barthélemy, Microwave Sintering of Alumina at 915 MHz: Modeling, Process Control, and Microstructure Distribution, *Materials*. 12 (2019) 2544. doi: 10.3390/ma12162544.
- P30. **C. Manière***, G. Riquet, S. Marinel, Dielectric properties of flash spark plasma sintered BaTiO₃ and CaCu₃Ti₄O₁₂, *Scripta Materialia*. 173 (2019) 41–45. doi:10.1016/j.scriptamat.2019.07.048.
- P31. G. Lee, **C. Manière**, J. McKittrick, E.A. Olevsky*, Electric current effects in spark plasma sintering: From the evidence of physical phenomenon to constitutive equation formulation, *Scripta Materialia*. 170 (2019) 90–94. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.05.040.
- P32. **C. Manière**, E. Torresani, E. Olevsky*, Simultaneous Spark Plasma Sintering of Multiple Complex Shapes, *Materials*. 12 (2019) 557. doi:10.3390/ma12040557.
- P33. G. Lee, **C. Manière**, J. McKittrick, R. Doerner, D. Nishijima, A. Gattuso, T. Abrams, D. Thomas, C. Back, E.A. Olevsky*, Consolidation of Molybdenum nanopowders by spark plasma sintering: Densification mechanism and first mirror application, *Journal of Nuclear Materials*. 516 (2019) 354–359. doi:10.1016/j.jnucmat.2019.01.028.
- P34. G. Lee, **C. Manière**, J. McKittrick, A. Gattuso, C. Back, E.A. Olevsky*, Oxidation effects on spark plasma sintering of molybdenum nanopowders, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (2018) 801–812. doi:10.1111/jace.16182.
- P35. **C. Manière**, G. Lee, J. McKittrick, E.A. Olevsky*, Energy efficient spark plasma sintering: Breaking the threshold of large dimension tooling energy consumption, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (2018) 706–716. doi:10.1111/jace.16046.
- P36. **C. Manière***, E. Saccardo, G. Lee, J. McKittrick, A. Molinari, E.A. Olevsky, Swelling negation during sintering of sterling silver: An experimental and theoretical approach, *Results in Physics*. 11 (2018) 79–84. doi:10.1016/j.rinp.2018.08.035.
- P37. **C. Manière**, S. Chan, E.A. Olevsky*, Microwave sintering of complex shapes: From multiphysics simulation to improvements of process scalability, *Journal of the American Ceramic Society*. 102 (2018) 611–620. doi:10.1111/jace.15892.
- P38. **C. Manière***, S. Chan, G. Lee, J. McKittrick, E.A. Olevsky, Sintering dilatometry based grain growth assessment, *Results in Physics*. 10 (2018) 91–93. doi:10.1016/j.rinp.2018.05.014.
- P39. **C. Manière**, L. Durand, G. Chevallier, C. Estournès*, A spark plasma sintering densification modeling approach: from polymer, metals to ceramics, *Journal of Materials Science*. 53 (2018) 7869–7876. doi:10.1007/s10853-018-2096-8.

- P40. **C. Manière**, G. Lee, E.A. Olevsky*, All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering *Scientific Reports*. 7 (2017) 15071.
- P41. **C. Manière**, G. Lee, T. Zahrah, E.A. Olevsky*, Microwave flash sintering of metal powders: from experimental evidence to multiphysics simulation *Acta Materialia* 147 (2018) 24–34. doi:10.1016/j.actamat.2018.01.017
- P42. G. Lee*, E.A. Olevsky, **C. Manière**, A. Maximenko, O. Izhvanov, C. Back, J. McKittrick, Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering *Acta Materialia*. 144 (2018) 524–533.
- P43. **C. Manière**, E.A. Olevsky*, Porosity dependence of powder compaction constitutive parameters: Determination based on spark plasma sintering tests *Scripta Materialia*. 141 (2017) 62–66.
- P44. **C. Manière**, T. Zahrah, E.A. Olevsky*, Fluid dynamics thermo-mechanical simulation of sintering: Uniformity of temperature and density distributions *Applied Thermal Engineering*. 123 (2017) 603–613.
- P45. **C. Manière***, G. Lee, E.A. Olevsky, Proportional integral derivative, modeling and ways of stabilization for the spark plasma sintering process *Results in Physics*. 7 (2017) 1494–1497.
- P46. **C. Manière**, T. Zahrah, E.A. Olevsky*, Fully coupled electromagnetic-thermal-mechanical comparative simulation of direct vs hybrid microwave sintering of 3Y-ZrO₂ *Journal of the American Ceramic Society*. 100 (2017) 2439–2450.
- P47. **C. Manière**, T. Zahrah, E.A. Olevsky*, Inherent heating instability of direct microwave sintering process: Sample analysis for porous 3Y-ZrO₂ *Scripta Materialia*. 128 (2017) 49–52.
- P48. **C. Manière**, E. Nigito, L. Durand, A. Weibel, Y. Beynet, C. Estournès*, Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach *Powder Technology*. 320 (2017) 340–345.
- P49. D. Martins, F. Grumbach, **C. Manière**, P. Sallot, K. Mocellin, M. Bellet, C. Estournès*, In-situ creep law determination for modeling Spark Plasma Sintering of TiAl 48-2-2 powder *Intermetallics*. 86 (2017) 147–155.
- P50. **C. Manière**, L. Durand, E. Brisson, H. Desplats, P. Carré, P. Rogeon, C. Estournès*, 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 (2017) 1593–1605.
- P51. **C. Manière**, L. Durand, A. Weibel, G. Chevallier, C. Estournès*, A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes *Scripta Materialia*. 124 (2016) 126–128.
- P52. **C. Manière**, U. Kus, L. Durand, R. Mainguy, J. Huez, D. Delagnes, C. Estournès*, 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 (2016) 1720–1727.
- P53. **C. Manière**, L. Durand, C. Estournès*, Powder/die friction in the spark plasma sintering process: Modelling and experimental identification *Scripta Materialia*. 116 (2016) 139–142.
- P54. **C. Manière**, L. Durand, A. Weibel, C. Estournès*, A predictive model to reflect the final stage of spark plasma sintering of submicronic α -alumina *Ceramics International*. 42 (2016) 9274–9277.

- P55. **C. Manière**, L. Durand, A. Weibel, C. Estournès*, 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 (2016) 169–175.
- P56. **C. Manière**, A. Pavia, L. Durand, G. Chevallier, K. Afanga, C. Estournès*, Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process
Journal of the European Ceramic Society. 36 (2016) 741–748.
- P57. C. Arnaud, **C. Manière**, G. Chevallier, C. Estournès, R. Mainguy, F. Lecouturier, D. Mesguich, A. Weibel, L. Durand, C. Laurent*, Dog-bone copper specimens prepared by one-step spark plasma sintering
Journal of Materials Science. 50 (2015) 7364–7373.
- P58. G. Philippot, M. Albino, R. Epherre, G. Chevallier, Y. Beynet, **C. Manière**, A. Weibel, A. Peigney, M. Deluca, C. Elissalde*, M. Maglione, C. Aymonier, C. Estournès, Local Distortions in Nanostructured Ferroelectric Ceramics through Strain Tuning
Advanced Electronic Materials. 1 (2015) 1500190.
- P59. **C. Manière**, A. Pavia, L. Durand, G. Chevallier, V. Bley, K. Afanga, A. Peigney, C. Estournès*, Pulse analysis and electric contact measurements in spark plasma sintering
Electric Power Systems Research. 127 (2015) 307–313.

Brevets

- B1. C. Estournès, **C. Manière**, G. Chevalier, V. Baylac, Procédé de fabrication d'une pièce par densification sous charge FR3088017-A1, (November 2020).
- B2. C. Estournès, **C. Manière**, G. Chevalier, V. Baylac, Procédé de fabrication d'une pièce par densification sous charge FR3088016-A1, (November 2020).
- B3. G. Lee, **C. Manière**, EA. Olevsky, Selective sintering-based fabrication of fully dense complex shaped parts US62/662,762, (April 2018).
- B4. **C. Manière**, EA. Olevsky, In situ partially degradable separation interface for fabrication of complex near net shape objects by pressure assisted sintering WO2019/191299A1, (March 2018).
- B5. **C. Manière**, L. Durand, C. Estournès, Use of a deformable interface for the production of complex parts, WO2017077028 A1, (November 2015). *Licencié par la Société NORIMAT en novembre 2017*

Chapitres d'ouvrages

- Chp1 S. Marinel, F. Valdivieso, **C. Manière**, Frittage de céramiques par chauffage micro-ondes, in: *Techniques de l'ingénieur.*, « Matériaux, verres et céramiques », 2021: pp. 1–30. Réf. : N4808 V1, doi: 10.51257/a-v1-n4808
- Chp2 **C. Manière**, U. Kus, G. Chevallier, A. Weibel, L. Durand, J. Huez, D. Delagnes, C. Estournès, How to overcome the main challenges of SPS technology: Reproducibility, multi-samples and elaboration of complex shapes, in: *Spark Plasma Sinter.*, Elsevier, 2019: pp. 77–108. doi:10.1016/B978-0-12-817744-0.00003-9

Liste des conférences invitées

Présentateur invité souligné

- CI.1. **C. Manière**, Geuntak Lee, Elisa Torresani, Guillaume Riquet, Sylvain Marinel, Eugene A. Olevsky, Toward the Flash Sintering of Complex Shapes, the Key Steps of Microwave Energy and 3D Printing, TMS2023, March, San Diego, USA, (2023)
- CI.2. **C. Manière**, Geuntak Lee, Shirley Chan, Elisa Torresani, Vadim V. Yakovlev, John F. Gerling, Eugene A. Olevsky, Guillaume. Riquet, Sylvain Marinel, Multiphysics Simulation of Flash Microwave Heating and Sintering, IMPI56 Annual Microwave Power Symposium, 15 June, Savannah, GA, USA, (2022)
- CI.3. **C. Manière**, Geuntak Lee, Shirley Chan, Elisa Torresani, Vadim V. Yakovlev, John F. Gerling, Eugene A. Olevsky, Guillaume. Riquet, Sylvain Marinel, Electromagnetic-thermal-mechanical simulation of microwave sintering applications: a focus on flash sintering, IMPI56 workshop on computer modeling, 14 June, Savannah, GA, USA, (2022)
- CI.4. **C. Manière**, Geuntak Lee, Shirley Chan, Elisa Torresani, Eugene A. Olevsky, Sylvain Marinel, Breaking the stability threshold of microwave sintering: from the Multiphysics simulation to advanced sintering approaches: case of flash microwave sintering, CIMTEC 2022, 20-29 June, Perugia, Italy, (2022)
- CI.5. **C. Manière**, Geuntak Lee, Elisa Torresani, Sylvain Marinel, lise Durand, Claude Estournes, Eugene A. Olevsky, Sintering based production of complex shapes by the coupling of additive manufacturing and spark plasma sintering, TMS 2022, 27 february-03 March, Anaheim, California, USA, (2022)
- CI.6. **C. Manière**, Christelle Harnois, Jérôme Lecourt, Christelle Bilot, Tristan Garnault, Joseph Le Cloarec, Claude Estournes, Jacques Noudem, Sylvain Marinel, Élaboration de formes complexes, frittage ultrarapide par approches SPS, micro-ondes : le rôle clé de la simulation, GFDM-FACE, 06-08 octobre, Caen, France, (2021)
- CI.7. **C. Manière**, Geuntak Lee, Elisa Torresani, Sylvain Marinel, Gabriel Kerbart, Eugene A. Olevsky, Modeling Sintering Trajectory for Sintering Optimization, ICC8 april 25-30, symposium 8: Sintering and related phenomena and processing of materials using SPS, Virtuel organisé la Korean Ceramic Society, (2021)
- CI.8. **C. Manière**, Geuntak Lee, Elisa Torresani, Sylvain Marinel, Lise Durand, Claude Estournès, Eugene A. Olevsky, Toward new flash and energy efficient fabrication processes based on sintering, TMS2020, San Diego, USA, (2020)
- CI.9. **C. Manière**, G. Lee, S. Chan, E. Torresani, L. Durand, C. Estournès, E.A. Olevsky, S. Marinel, Toward net shape complex parts using advanced sintering methods like spark plasma sintering or microwave sintering, FIMPART19 _ 15-18 december, Ahmedabad India, 2019.
- CI.10. **C. Manière**, G. Lee, E. Torresani, C. Estournès, E.A. Olevsky, New Advanced Sintering Approaches Based on Spark Plasma Sintering, MS&T19 _ 29 september-03 october, Portland USA, 2019.
- CI.11. **C. Manière**, E.A. Olevsky, L. Durand, C. Estournes, *Keynote* : Spark Plasma Sintering et formes complexes : de la simulation multi-physiques au matériau, MATERIAUX 2018 _ 19-23 November, Strasbourg, France, 2018.
- CI.12. **C. Manière**, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Electromagnetic thermal mechanical modeling of microwave sintering: from simple to complex shapes, Sintering 2017 _ 12-16 november, San Diego USA, 2017.

Liste des communications orales

Présentateur souligné

- CO.1. **C. Manière**, C. Harnois, S. Marinel, Simulation of SLA printed thin lattice structures sintering and other complex shapes productions, Journées thématiques du GFC: 2eme rencontre impression 3d des céramiques, Limoges, France 8 December, 2022.
- CO.2. **C. Manière**, C. Harnois, J. Lecourt, C. Bilot, J. Le Cloarec, C Estournes, S. Marinel, Fabrication de formes complexes par SPS : le couplage l'impression 3D/SPS, GFC 2022, Albi, France 22-24 Mars, 2022.
- CO.3. **C. Maniere**, C. Harnois, S. Marinel, Simulation du frittage des céramiques imprimées 3D, Les journées thématiques du groupe français de la céramique: impression 3d des céramiques : de la recherche à l'industrie 2021 3 décembre, Tarbes, France.
- CO.4. **C. Manière**, C. Geoffroy, A. Weibel, L. Durand, E. A. Olevsk, C Estournes, Advanced complex shapes and productivity improvements for the spark plasma sintering process, Sintering 2017, San Diego, CA, USA November 12-16, 2017.
- CO.5. **C. Maniere**, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Microwave vs Conventional Sintering of Ti Powders: Comparative Analysis, TMS 2017 26 february – 2 March, San Diego USA.
- CO.6. **C. Manière**, K. Afanga, L. Durand, G. Chevallier, C. Estournès, Electrical, Thermal and Mechanical modeling of Spark Plasma Sintering, 3rd International Workshop on Spark Plasma Sintering, Toulouse 16-18 July 2014.
- CO.7. **C. Manière**, K. Afanga, L. Durand, G. Chevallier; C. Estournès, Electric contact modeling for spark plasma sintering, ISIEM 2013, Rennes, France, 27-31 October 2013.
- CO.8. **C. Manière**, G. Chevallier, K. Afanga, L. Durand, C. Estournes Modélisation Electrique, Thermique et Mécanique du procédé Spark Plasma Sintering. Matériaux 2014, Montpellier 24-28 Novembre 2014.
- CO.9. **C. Manière**, K. Afanga, L. Durand, G. Chevallier, C. Estournès, Powder densification modeling of the Spark Plasma Sintering process, COMSOL Conference, Cambridge (UK) September 17 - 19, 2014.

Chairman dans les conférences

- Chr1 Session: "ADDITIVE TECHNOLOGIES: Powder Materials Processing and Fundamental Understanding — Control, Macro and Microstructures II", **TMS2023** _ 19-23 March, San Diego, USA, 2023.
- Chr2 Session: "Frittage", **GFC 2022** _ 22-24 Mars, Albi, France, 2022.
- Chr3 Session: "Flash Sintering, micro-ondes et modélisation – 11h – 12h", **GFC 2021** _ 22-25 Mars, Visio organisé par le CRISMAT de Caen, France, 2021.
- Chr4 Session: "Frittage micro-ondes C15.9 – 14h30 – 15h45", **MATERIAUX 2018** _ 19-23 November, Strasbourg, France, 2018.
- Chr5 Session: "Fundamental Aspects of Sintering II", **Sintering 2017**, San Diego, USA, 2017.

5 ENCADREMENTS, FORMATION ET DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE

Depuis mon recrutement, j'ai encadré : **5 doctorants, 2 post-doctorants, 1 assistant-ingénieur**.
J'ai également encadré les stagiaires suivants : 4 élèves ingénieur ENSICAEN dans le cadre d'un projet 2A, 2 stagiaires (ENSICAEN 2ème année) et 1 stagiaire UNICAEN.

5.1 ENCADREMENTS DE CHERCHEURS POSTDOCTORANTS

1. **Guillaume Riquet**, 2/2021-2/2023, projet ANR JCJC « ULTRARAPIDE »
2. **Tristan Garnault**, 10/2020-2/2021, projet ANR JCJC « ULTRARAPIDE »

5.2 CO-ENCADREMENT DE THESE

1. **Joseph Le Cloarec**, 10/2020 au 10/2023, Projet RIN doctorant « DEFORMINT », (directeurs de thèse ; Sylvain Marinel, Claude Estournès),
Frittage sous charge d'assemblages multipoudres pour l'obtention de formes complexes.
2. **Aymeric Jugan**, 10/2022 au 10/2025, Thèse établissement (directeur de thèse ; Sylvain Marinel),
Formulation de suspensions céramiques pour la stéréolithographie.
3. **Théotim Marie**, 2/2022 au 2/2025, Thèse CNES avec Thalès Alenia Space et en partenariat avec 3DCERAMSinto et le NTU de Singapour, (directeur de thèse ; Sylvain Marinel),
Simulation du frittage sous pression de gaz du Si_3N_4 .
4. **Thomas Grippi**, 01/2020 au 01/2023, Thèse CIFRE avec Thalès Alenia Space et en partenariat avec le Fraunhofer institute et FCTsystème, (directeur de thèse ; Sylvain Marinel),
Simulation du frittage sous pression de gaz du Si_3N_4 .
5. **Kerbarth Gabriel**, 10/2018 au 11/2021, Thèse établissement (directeur de thèse ; Sylvain Marinel),
Frittage de spinelle $MgAl_2O_4$.

5.3 ENCADREMENT DE STAGIAIRES DE MASTER, ÉLÈVE INGÉNIEUR, LICENCE, ET IUT

1. **Flora Borie**, Stagiaire de Projet 2A ENSICAEN (11/2018 - 04/2019)
Simulation du chauffage micro-ondes, valorisé par une publication
2. **Dylan Leonard, Rémi Rivet, Victor Bricier**, Stagiaire de Projet 2A ENSICAEN (3/2022 - 06/2022)
Formulation de barbotines céramiques à base résine pour impression 3D par Stéréolithographie
3. **Aaron Gomez**, Stagiaire ERASMUS de 2^{ème} année ENSICAEN (06/2019 - 07/2019)
Impression 3D céramique de crus en porcelaine
4. **Norma Corrales Marquez**, Stagiaire ERASMUS de 2^{ème} année ENSICAEN (06/2019 - 07/2019)
Frittage ultrarapide SPS d'une poudre de zircon
5. **Gabriel Grange**, Stagiaire de Master 2 recherche (03/2019-08/2019)
Frittage de céramiques obtenues par impression 3D

5.4 ENCADREMENTS DE PERSONNELS TECHNIQUES

1. **Christophe Couder** (100%), Assistant ingénieur, projet RIN Région émergent « ULTIMODULUS » (05/2021-11/2022), *Essais mécaniques haute température, synthèse et caractérisations.*

6 PROJETS SCIENTIFIQUES, TRANSFERT TECHNOLOGIQUE, RELATIONS INDUSTRIELLES ET VALORISATION

6.1 PROJETS DE RECHERCHE

Coordinateur du projet RIN région plateformes « ULTRAFAB », 462 k€, 2022-2023, *Achat d'équipements suivants : Dilatomètres très hautes températures (2200°C), Presse Micro-ondes, Boite à gants.*

Coordinateur du projet ANR JCJC « ULTRARAPIDE », 197 k€, 2020-2022, *Frittage Ultra-Rapide: Simulation Multiphysique, Mécanismes, Contrôle Et Stabilisation.*

Coordinateur du projet RIN région plateformes « FORGEADDITIVE », 321 k€, 2019-2022, *Achat d'équipement de fabrication additive céramique professionnel.*

Coordinateur du projet RIN région émergent « ULTIMODULUS », 145 k€, 2020-2022, *Développement d'un prototype original de mesure in situ de modules mécaniques de frittage SPS.*

Coordinateur du projet RIN région doctorant « DEFORMINT », 120 k€, 2020-2023, *Frittage sous charge d'assemblages multipoudres pour l'obtention de formes complexes.*

Coordinateur du projet Etablissement « Zircon3D », 120 k€, 2022-2025, *Elaboration de suspensions céramiques pour la fabrication de structures céramiques 3D par stéréolithographie et frittage micro-ondes.*

Responsable « CRISMAT » du projet DPI France AMI industrie du futur auprès de l'entreprise Nanoe « Zetafactory », ~200 k€, 2023-2025, *Etude de l'impression 3D et du frittage de filaments céramiques par FDM.*

Partenaire du projet ANR ASTRID « MOCA », ~190 k€, 2022-2025, *Production des composites Alumine/SiC pour application balistique.*

Partenaire du projet Labex « MAHYTER », ~400 k€, 2019-2023, *Synthèse et mise en forme de matériaux hybrides transparents.*

2022-2023: Soumission de 2 projets Européens : ERC starting grant (classé A en 1ere étape) et Marie Curie Doctoral Network (responsable de tâche).

6.2 CONTRATS INDUSTRIELS

Responsable CRISMAT du contrat d'accompagnement de la thèse CIFRE de Thomas Grippi avec Thalès Alenia Space (Cannes), 36 k€ (2020-2023). *Simulation du frittage sous pression de gaz du Si_3N_4 .*

Responsable CRISMAT du contrat d'accompagnement de la thèse CNES de Theotim Marie avec Thalès Alenia Space (Cannes), 3DCERAMsinto (Limoges) et le NTU Singapour, 42 k€ (2022-2025). *Stéréolithographie du Si_3N_4 .*

Responsable CRISMAT d'une R&T CNES avec Thalès Alenia Space (Cannes), 3DCERAMsinto (Limoges), 20 k€ (2022-2025). *Stéréolithographie et caractérisations du Si_3N_4 .*

6.3 Awards

Best paper award of *Journal Of The American Ceramic Society*, Given at the conference MS&T19 _ 29 september-03 october, Portland USA, 2019.

6.4 ACTIVITÉS ADMINISTRATIVES ET D'INTÉRÊT GÉNÉRAL

Responsabilités collectives

Acteur de l'activité « Fabrication Additive Céramique, Simulation du Frittage », responsable des appareils de Fabrication Additive Céramique, 4 permanents interviennent dans cette thématique ainsi que 4 non-permanants (Doctorants, Post-doc, Assistant-ingénieur).

1. **Expertise de projet Polonais (OPUS-18, ST8, 2020)**, *A novel multiphysics multiscale model of field-assisted sintering technology*, ID: 462369
2. Referee régulier de publications dans des journaux internationaux : **78 reviews ont été effectuées.**
Voir mon activité de reviewer sur ma page Webofscience :
<https://www.webofscience.com/wos/author/record/I-1910-2019>
3. **Associate-Editor** dans le Journal: *Frontiers in Ceramics*
4. **Guest-Editor** du *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, Special Issue: *Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Modeling, and Technology Developments*
https://www.mdpi.com/journal/jmmp/special_issues/spark_plasma_sintering_MMTD
5. Participation à **3 jurys de thèse** en examinateur (Université Toulouse III, Mines de St Etienne, UNICAEN).
6. Membre du **comité d'organisation** dans **2 conférences** : GFDM_FACE 2021 et GFC 2021.