



Frittage flash du grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$)

Encadrement :

Université Grenoble Alpes – LEPMI : Marlu Cesar STEIL (Directeur de thèse)

CEA-Marcoule : Guillaume BERNARD-GRANGER (Co-directeur de thèse)

CEA-Grenoble : François Saint-Antonin (Encadrant)

Thèse réalisée entièrement au LEPMI et à MINATEC, à Grenoble

Contexte

Découvert en 2011¹, le frittage flash (Flash Sintering) consiste à appliquer un champ électrique et à faire circuler le courant directement à travers une préforme comprimée de céramique conductrice, sans charge mécanique, aspect technique qui le différencie des méthodes sous charge comme le SPS² (Spark Plasma Sintering). Dans des conditions adaptées, une densification très rapide (quelques secondes) est observée, à une température très inférieure (de 200 à 800°C) à la température de frittage naturel classique. Indépendamment, sur la base de considérations électrochimiques, l'équipe du LEPMI montrait en 2012 comment le passage d'un courant alternatif permettait de former et de développer les liaisons entre les particules élémentaires d'une céramique conductrice ionique³ et mettait au point l'étude locale de ces phénomènes^{4,5}. Les laboratoires LEPMI et SIMAP ont mis en commun en octobre 2012 leurs compétences dans le domaine de l'électrochimie des céramiques et du frittage des matériaux dans le cadre d'une thèse de doctorat visant à comprendre l'origine et les mécanismes de la densification rapide dans des céramiques et micro-composites lors du « frittage flash ». Le rôle primordial d'un emballage thermique, lié à l'activation thermique de la conductivité ionique dans le phénomène^{6,7} a été mise en avant, interprétation largement partagée dans les travaux publiés ultérieurement^{8,9}. Ce frittage ultra-rapide offre des perspectives nouvelles pour l'élaboration de céramiques.

Spécificités du frittage flash

Le frittage sous courant dispose, en plus des paramètres usuels du frittage conventionnel naturel (atmosphère de frittage, dont pO_2 contrôlée, cycle thermique du four), de la possibilité d'utiliser des paramètres spécifiques de contrôle électrique : champ électrique, densité du courant, fréquence du champ électrique. Les deux premiers paramètres sont essentiels par leur association dans la puissance locale de chauffage⁷, mais peuvent avoir des rôles respectifs spécifiques dans les mécanismes de diffusion ionique, selon la fréquence utilisée. Il est, par exemple, attendu que le champ électrique appliqué joue un rôle critique sur le déplacement des espèces chargées.

Sujet de thèse

Le sujet propose d'étudier l'aptitude au frittage flash du grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$, oxyde mixte), très probablement granulé au moyen de la voie atomisation cryogénique¹⁰, préalablement à sa mise en forme par pressage uniaxe. Les équipements de frittage flash disponibles au LEPMI permettront l'enregistrement en continu du retrait volumique, donc de la densité relative instantanée, de l'échantillon en fonction du cycle thermique, de la pression partielle en oxygène (travail essentiellement sous air, au moins au début de l'étude) et des conditions électriques imposées à l'échantillon. Les cinétiques de densification et de développement de la microstructure (taille de grain, taille et localisation des pores résiduels...) en fonction des paramètres de frittage flash seront plus particulièrement



étudiées. La microstructure sera caractérisée de manière poussée, tout particulièrement par microscopie électronique en transmission avec les techniques classiques associées (STEM/HAADF, EDS, EELS et diffraction électronique). Une attention particulière sera portée à l'apparition d'un possible phénomène de gonflement venant s'opposer à la densification lors du cycle thermique, du fait de vitesses de chauffe ultra-rapide inhérentes à la méthode de frittage flash pouvant empêcher l'évacuation d'éventuels composés gazeux. *Ces composés gazeux peuvent être imputables à des impuretés (carbone, en particulier) présentes au sein de la poudre synthétisée, mais aussi à l'adjonction d'un lubrifiant solide (pour améliorer la pressabilité de la poudre pour obtenir des échantillons crus prêts au frittage) ou d'un porogène (pour optimiser une densité post-frittage et stabiliser la microstructure frittée). Dans le cadre de la thèse, ces trois contributions pourront être étudiées.* Les mécanismes de densification et de croissance granulaire seront identifiés et une modélisation phénoménologique du frittage flash sera développée (mise en équation à partir des lois régissant la diffusion atomique sous l'effet d'une force motrice additionnelle). Parallèlement à cela, des essais de frittage naturel classiques, sous des conditions thermiques et atmosphériques appropriées, seront réalisés de manière à comparer l'aptitude à la densification et le développement de la microstructure avec ce qui est obtenu pour la même poudre de grenat d'yttrium et d'aluminium fritté en mode flash.

Porteur du projet pour le LEPMI

Marlu César Steil, Ingénieur de Recherche CNRS (HDR) né le 4 novembre 1964, responsable de la plateforme M2E du LEPMI. Ses activités de recherche concernent l'élaboration et la caractérisation des céramiques ioniques, les relations entre les propriétés microstructurales et électriques et leurs applications dans les dispositifs électrochimiques. Il est un des précurseurs du frittage flash, co-auteur de 5 articles et de 7 communications internationales sur le sujet.

Bibliographie

¹ Cologna M, Prette A L G, Raj R: "Flash-Sintering of Cubic Yttria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing", *Journal of the American Ceramic Society*, 94 316-319 (2011).

² Orrù R, Licheri R, Locci A M, Cincotti A, Cao G: "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 127-287 (2009).

³ Muccillo R, Kleitz M, Muccillo E N S: "Flash grain welding in yttria stabilized zirconia", *Journal of the European Ceramic Society* 31 1517-1521(2011).

⁴ Cordier A, Kleitz M, Steil M C: "Welding of yttrium-doped zirconia granules by electric current activated sintering (ECAS): Protrusion formation as a possible intermediate step in the consolidation mechanism", *Journal of the European Ceramic Society*, 32 1473-1479 (2012).

⁵ Steil M C, Marinha D, Aman Y, Gomes J R C, Kleitz M: "From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 2093-2101 (2013).

⁶ Bichaud E, Chaix J-M, Carry C P, Kleitz M, Steil M C: "Flash sintering incubation in Al₂O₃/TZP composites", *Journal of the European Ceramic Society*, 35 2587-2592 (2015).

⁷ Bichaud E: Frittage « flash » de céramiques sous courant alternatif, Thèse Université Grenoble Alpes, (2016).

⁸ Todd R I, Zapata-Solvas E, Bonilla R S, Sneddon T, Wilshaw P R.: "Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating", *Journal of the European Ceramic Society* 35 1865-1877 (2015).



⁹ Pereira da Silva J G, Al-Qureshi H A, Keil F, Janssen R: “A dynamic bifurcation criterion for thermal runaway during the flash sintering of ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 36 1261–1267 (2016).

¹⁰ La Lumia F, Ramond L, Pagnoux C, Bernard-Granger G: “Fabrication of homogenous pellets by freeze granulation of optimized TiO₂-Y₂O₃ suspensions”, *Journal of the European Ceramic Society* 39 2168–2178 (2019).

Profil recherché : master recherche, école d’ingénieur

Compétences : science des matériaux, céramiques, physique du solide

Bourse de thèse : financement CEA, bourse CFR visée

Ecole Doctorale : IMEP-2, Grenoble

Lieu de réalisation de la thèse : Laboratoire LEPMI, Grenoble

Contact par mail uniquement : Guillaume BERNARD-GRANGER, Directeur de Recherche CEA, Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives

guillaume.bernard-granger@cea.fr.