

Sujet de thèse 2024-2027 // PhD subject 2024-2027

Développement de couches barrière contre la diffusion du carbone pendant le procédé SPS.

Development of barrier coatings against carbon diffusion during SPS process.

Version française

Contexte et objectifs

L'amélioration des propriétés d'usage des composants métalliques constitue un enjeu primordial pour de nombreux secteurs industriels, tels que l'aéronautique, l'aérospatiale, la défense, etc. Le choix du procédé de fabrication influence directement la microstructure et, de ce fait, les propriétés des alliages métalliques. Une microstructure fine et homogène, garantissant de meilleures propriétés d'emploi, est généralement recherchée [Ardigo-Besnard 2021]. Dans ce contexte, l'élaboration de pièces métalliques par métallurgie des poudres en utilisant la technologie de frittage sous charge, tel que le procédé spark plasma sintering (SPS), est une voie pertinente à explorer comme alternative aux procédés de mise en forme conventionnels (fonderie, forge, usinage...) [Zhang 2005]. En effet, le procédé SPS, qui combine un chauffage par effet Joule (via un courant de forte intensité) et une pression uniaxiale, permet une densification rapide de la poudre, limitant ainsi la croissance des grains [Angerer 2004]. Cette technique rend donc possible l'élaboration en une seule étape de matériaux avancés ayant des propriétés mécaniques améliorées [Bolsonella 2021], et ce, pour des composants de grandes dimensions et de formes complexes [Akhtar 2018]. Les avantages de cette technologie sont liés :

- au matériau lui-même, puisque les microstructures élaborées sont fines, homogènes et souvent originales, conduisant à des propriétés mécaniques et d'usage améliorées [Courret 2011, Voisin 2015] ;
- à la flexibilité du procédé, puisqu'il permet d'imaginer de nouvelles nuances de matériaux [Zaara 2020] ;
- à la mise en forme de pièces proches des (voire aux) cotes finales (Near Net Shape ou Net Shape, respectivement), y compris sur des formes complexes, permettant de réduire, voire de supprimer, les coûts d'usinage ultérieurs [Voisin 2015].

Toutefois, un des problèmes majeurs de ce procédé, qui nécessite l'utilisation d'outillages généralement en graphite, est la contamination par le carbone de la poudre métallique. De plus, des feuilles de graphite sont intercalées entre la poudre et les surfaces de contact des outillages [Moser 2020] pour assurer de bons contacts électrique, physique et thermique de l'ensemble piston-moule-échantillon [Vanmeensel 2005], mais aussi pour faciliter le démoulage de l'échantillon et préserver l'outillage que l'on souhaite réutiliser. Dans le cas des poudres métalliques, la diffusion du carbone contenu dans les feuilles en graphite provoque la formation de carbures au sein du matériau fritté.

Si, dans le cas de matériaux facilement usinables, les carbures surfaciques peuvent être éliminés par usinage, la diffusion de carbone aux joints de grains et à cœur du matériau représente un phénomène irréversible, responsable de la dégradation des propriétés d'usage. De plus, dans le cas des aciers maraging bas carbone à durcissement structural, pour lesquels l'étape d'usinage est particulièrement complexe, la contamination en carbone de la poudre pendant le frittage favorise la précipitation de carbures (typiquement de molybdène), réduisant ainsi la quantité d'éléments disponibles dans la matrice métallique pour former les composés intermétalliques constituant le renforcement du matériau [Menapace 2010]. Quelles que soient la nuance utilisée et l'application visée, la contamination par le carbone de la poudre métallique lors du frittage SPS doit être prise en compte et faire l'objet d'une attention particulière.

L'**objectif de la thèse** sera d'étudier les **phénomènes de diffusion** se produisant au cours du procédé SPS à l'interface entre l'outillage en graphite et la poudre métallique et de **développer des solutions de protection contre la diffusion du carbone** en utilisant la technologie de dépôt physique en phase vapeur (PVD). L'un des avantages de la technique PVD est d'assurer un parfait contrôle de l'épaisseur du film déposé sur tout type de substrat, tout en autorisant un recouvrement uniforme des surfaces, même dans le cas de formes complexes [Evrard 2019] et de grandes dimensions. Ainsi cette technologie permet d'envisager la réalisation d'un dépôt de couche protectrice directement sur l'outillage en graphite (moule et pistons).

Dans le cadre de la thèse, un dépôt PVD d'un élément carburigène (de l'ordre de quelques micromètres) sera appliqué, dans un premier temps, sur les feuilles en graphite avant frittage. L'étude débutera avec l'utilisation d'une poudre de fer pur, avant de passer à une nuance d'acier maraging. Le système réactif sera initialement étudié sans aucune protection contre la diffusion du carbone, c'est-à-dire avec des feuilles en graphite non revêtues. Ensuite, les mêmes expériences SPS seront réalisées en utilisant des feuilles en graphite revêtues par PVD. Le choix de l'élément (ou de la combinaison d'éléments) à déposer par PVD sur la feuille en graphite sera guidé par une étape de modélisation thermodynamique. Après frittage SPS l'interface poudre frittée/feuille en graphite (revêtue et non revêtue) sera caractérisée d'un point de vue chimique et microstructural à différentes échelles et en utilisant plusieurs techniques : MEB-EDX, EBSD, DRX et μ -DRX, MET-EDX. La diffusion du carbone sera suivie par des profils SIMS et EPMA.

Les solutions les plus prometteuses développées et retenues dans le cas des feuilles en graphite pourront ensuite être transposées à l'échelle industrielle, via l'utilisation de matrices et poinçons revêtus par PVD (formes simples).

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du **projet ANR OEDIPUS** (DévelOppemEnt De matériaux métalliques Performants par coUplage SPS-PVD) porté par l'Université de Bourgogne (laboratoire ICB, Dijon) et dont les partenaires sont l'ENSAM (LaBoMaP, Cluny), le CEMES (Toulouse) et la start-up SINTERMAT (Venarey-les-Laumes). Le travail doctoral sera réalisé au sein du laboratoire ICB (<http://icb.u-bourgogne.fr>), qui possède également une plateforme (ARCEN-CARNOT) dédiée à la caractérisation physicochimique et microstructurale des poudres et des matériaux frittés : MEB-EDX, DRX, SIMS... Les essais de frittage seront également réalisés à Dijon, au sein de la plateforme CALHIPSO/EQUIPEX+ (ANR-21-ESRE-0039). Les dépôts PVD seront élaborés par le LaBoMaP (<http://labomap.ensam.eu>). Des caractérisations plus poussées (MET-EDX) seront réalisées au sein du CEMES de Toulouse (<https://www.cemes.fr>), afin de compléter le travail de compréhension des mécanismes de diffusion à l'interface graphite/poudre frittée.

Mots clés : métallurgie des poudres, SPS, diffusion, microstructures.

Compétences : niveau M2 requis (master ou école d'ingénieur). Connaissances en chimie et physique des matériaux, métallurgie, thermodynamique de métaux et alliages. Bon esprit d'adaptation et capacité de communication (écrite et orale).

Début de la thèse : possible à partir de février 2024.

Durée de la thèse : 3 ans.

Contacts : Maria-Rosa Ardigo-Besnard maria-rosa.ardigo-besnard@u-bourgogne.fr 0380396016
Frédéric Bernard frederic.bernard@u-bourgogne.fr 0380396125

Pièces constitutives du dossier de candidature : CV, lettre de motivation, noms et coordonnées des référents à contacter.

English version

Context and objectives

The improvement of the durability properties of metal parts is a major issue for many industrial sectors, such as aeronautics, aerospace, military, etc. The choice of the manufacturing process directly influences the microstructure and, therefore, the properties of the metallic alloys. A fine and homogeneous microstructure, ensuring better use properties, is usually sought [Ardigo-Besnard 2021]. In this context, the elaboration of metallic parts by powder metallurgy techniques, typically pressure-assisted sintering processes such as spark plasma sintering (SPS), represents a relevant way to explore, as an alternative to conventional manufacturing processes (casting, forging, or machining) [Zhang 2005]. During SPS, the powder inserted in a mold is densified by the simultaneous application of heating (via a pulsed direct current) and pressure (via a uniaxial charge). This fast sintering limits grain growth [Angerer 2004]. SPS makes possible, in a single stage, the elaboration of high-performance materials and structural elements, with improved mechanical properties [Bolsonella 2021], even if in the case of parts having large sizes and/or complex shapes [Akhtar 2018].

SPS main advantages are:

- the elaboration of fine, homogeneous and original microstructures, leading to improved mechanical properties in service conditions [Courret 2011, Voisin 2015];
- the process flexibility, allowing the elaboration of materials with new and controlled chemical compositions [Zaara 2020];
- the possibility to produce near net shape or net shape parts, even in the case of complex shapes, allowing to reduce, or even eliminate, subsequent machining costs [Voisin 2015].

However, one of the major issues of the SPS process, which requires the use of graphite tooling (punches and die), is the carbon contamination of the metallic powder. In addition, graphite foils are inserted between the powder and the surfaces in contact with the tooling [Moser 2020] to ensure a good electric, physical, and thermal contact of the tooling-powder assembly [Vanmeensel 2005], but also to facilitate the sample demolding and to preserve the tooling that one wishes to reuse. In the case of metal powders, carbon diffusion from graphite foils leads to the formation of secondary and usually undesirable phases (generally carbides) at the surface of the sintered sample and to carbon diffusion towards the bulk. In the case of easy machinable materials, surface carbides can be removed by machining; however, the major problem is that carbon diffusion at grain boundaries and in the bulk is an irreversible phenomenon, responsible for the degradation of the use properties of the sintered materials. Moreover, in the case of low-carbon precipitation hardening maraging steels, hardly machinable, the carbon contamination of the powder during sintering enhances carbides precipitation (typically molybdenum carbides). This phenomenon reduces the amount of available alloying elements into the metallic matrix to form the intermetallic compounds responsible for the material strengthening [Menapace 2010]. Whatever the used grade and the intended application, carbon contamination of the metallic powder during SPS must be considered and given special attention.

The **objective of the thesis** will be to study the **diffusion phenomena** occurring during SPS process at the interface between graphite tooling parts and metallic powder and to **develop solutions to limit/avoid carbon diffusion** using the physical vapor deposition (PVD) technology. One of the advantages of the PVD technique is to ensure a perfect control of the thickness of the film deposited on any type of substrate, while allowing uniform coverage of the surfaces, even in the case of complex shapes [Evrard 2019] and large dimensions. Thus, this technology allows also to envisage the deposition of a protective coating directly on the graphite die and punches.

A PVD coating of a carbide-forming element (of the order of a few micrometers) will be applied, in a first time, on the graphite foils before SPS. The study will begin with the sintering of pure iron powder, before moving to a maraging steel grade. Initially, the reactive system will be investigated without any protection against carbon diffusion, i.e. with uncoated graphite. Then, the same SPS experiments will be carried out using PVD-coated graphite foils. The choice of the element (or the combination of elements) to be deposited by PVD will be guided by a thermodynamic modeling step. After SPS, the

interface between the sintered powder and the graphite foil (coated and uncoated) will be carefully characterized at different scales and using several techniques: SEM-EDX, EBSD, DRX and μ -DRX, MET-EDX. Carbon diffusion will be followed by SIMS and EPMA profiles.

The most promising coating solutions developed and retained in the case of the graphite foils can then be transposed to industrial scale, through the use of PVD-coated dies and punches (simple shapes).

This thesis is part of the **ANR project OEDIPUS** (DévelOppemEnt De matériaux métalliques Performants par coUplage SPS-PVD - Développement de improved metallic materials by coupling SPS and PVD techniques) coordinated by the University of Burgundy (ICB laboratory, Dijon) and whose partners are ENSAM (LaBoMaP, Cluny), CEMES (Toulouse) and the start-up SINTERMAT (Venarey-les-Laumes). The PhD work will be carried out at ICB laboratory (<http://icb.u-bourgogne.fr>), which also has a technical platform (ARCEN-CARNOT) for the physicochemical and microstructural characterisation of the materials (powder and sintered materials), from micrometer to nanometer scale: SEM-EDX, XRD, SIMS...The sintering tests will also be carried out in Dijon, within the CALHIPSO/EQUIPEX+ platform (ANR-21-ESRE-0039). The PVD coatings will be elaborated by the LaBoMaP (<http://labomap.ensam.eu>). Finer characterizations (MET-EDX) will be carried out at CEMES (<https://www.cemes.fr>) and the results will help to complete the understanding of the diffusion mechanisms at the graphite/sintered powder interface.

Key words: powder metallurgy, SPS, diffusion, microstructures.

Required skills: master's degree or equivalent. Good knowledge in materials chemistry and physics, metallurgy, thermodynamics of metals and alloys. Good adaptability and communication skills (written and oral).

Starting date: possible from February 2024. **Duration:** 3 years.

Contacts: Maria-Rosa Ardigo-Besnard maria-rosa.ardigo-besnard@u-bourgogne.fr 0380396016
Frédéric Bernard frederic.bernard@u-bourgogne.fr 0380396125

Application documents: CV, cover letter, names, and contact details of referents to contact.

-
- [Angerer 2004] P. Angerer, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Krumpel, "Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powders", Mater. Sci. Eng. A 381 (2004) 16-19.
- [Akhtar 2018] S. Akhtar, M. Saad, M.R. Misbah, M.C. Sati, "Recent Advancements in Powder Metallurgy: A Review", Mater. Today Proc. 5 (2018) 18649-18655.
- [Ardigo-Besnard 2021] M.R. Ardigo-Besnard, A. Tellier, A. Besnard, J.-P. Chateau-Cornu, "Effect of the microstructure on the tribological properties of HIPed and PTA-welded Fe-based hardfacing alloy", Surf. Coat. Tech. 425 (2021) 127691.
- [Bolsonella 2021] A. Bolsonella, F. Naimi, O. Heintz, T. Tricone, H. Couque, F. Bernard, "Influence of oxygen induced during high-energy ball milling process on the mechanical properties of sintered nickel by SPS", J. Alloys Compd. 856 (2021) 157869.
- [Couret 2011] A. Couret, J.P. Monchoux, L. Durand, H. Jabbar, T. Voisin, "Procédé de fabrication par frittage flash d'une pièce de forme complexe et dispositif pour la mise en œuvre d'un tel procédé", Brevet n° FR1152761, 31 mars 2011.
- [Evrard 2019] M. Evrard, A. Besnard, S. Lucas, "Study of the influence of the pressure and rotational motion of 3D substrates processed by magnetron sputtering: A comparative study between Monte Carlo modelling and experiments", Surf. Coat. Tech. 378 (2019) 125070.
- [Menapace 2010] C. Menapace, I. Lonardelli, A. Molinari, "Phase transformation in a nanostructured M300 maraging steel obtained by SPS of mechanically alloyed powders", J. Therm. Anal. Calorim. 101 (2010) 815-821.
- [Moser 2020] M. Moser, S. Lorand, F. Bussiere, H. Couque, F. Bernard "Influence of carbon diffusion and the presence of oxygen on the microstructure of molybdenum powders densified by SPS", Metals 10 (2020) 948-965.
- [Vanmeensel 2005] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest, "Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering", Acta Mater. 53 (2005) 4379-4388.
- [Voisin 2015] 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.
- [Zaara 2020] K. Zaara, M.Cheminguui, S. Le Gallet, Y. Gaillard, L. Escoda, J. Saurina, J.J. Sunol, F. Bernard, M. Khitouni, V. Optasanu. "High entropy FeCoNiB_{0.5}Si_{0.5} alloy synthesized by mechanical alloying and SPS", Crystal 10 (2020) 929.
- [Zhang 2005] H.W. Zhang, R. Gopalan, T. Mukai, K. Hono, "Fabrication of bulk nanocrystalline Fe-C alloy by spark plasma sintering of mechanically milled powder", Scripta Mater. 53 (2005) 863-868.