

11/13
4. Symposium européen de métallurgie des poudres.
Grenoble, France, 13-16 mai 1975

CEA-CONF--3162
FR7602N/A
INIS
N/A

10-1-1

UNE NOUVELLE TECHNIQUE DE FRITTAGE SOUS CHARGE

J. CALCEY

C.E.A. - C.E.N.G. / L.E.T.I.-C.R.M., Grenoble, France

EINE NEUE DRUKSINTERTECHNIK

Zusammenfassung

Das hier beschriebene neue Verfahren befasst sich mit der Verdichtung von keramischen, metallischen und hochschmelzenden Pulvern geringer Verformbarkeit durch Drucksintern, wobei Polykristalline Materialien geringer Korngrösse, homogener Struktur, sehr hoher Dichte und ohne innere Spannungen hergestellt werden, deren Oberfläche mehrere Quadratmeter erreichen kann. Das Verfahren lässt sich ebenfalls auf komplexere Materialien (Pulver, Fibern) anwenden.

A NEW HOT PRESSING TECHNIQUE

Summary

This communication describes an original hot pressing method which may be applied to ceramics, metals, and refractory powders. The products obtained are fine grained polycrystalline materials, with homogeneous structure, very high density, unstrained and of very large dimensions (several square meters). This process equally applies to composite materials including powders, fibers, etc...

Résumé

Le procédé original présenté s'applique à la densification des poudres à faible plasticité céramiques, métalliques ou réfractaires par frittage à retrait accompagné en vue d'obtenir des matériaux polycristallins à grains fins, de structure homogène, de très haute densité, sans contraintes, pouvant atteindre plusieurs mètres carrés.

Procédé également applicable à la mise en oeuvre de matériaux composites à partir de poudres, fibres, etc...

INTRODUCTION

Les vocations d'étude et de développement des techniques nouvelles du laboratoire ont nécessité l'élaboration de matériaux céramiques aux caractéristiques magnétooptiques, électrooptiques ou piézoélectriques améliorées.

Le frittage sous charge a ainsi été développé pour la production de céramiques homogènes de grandes surfaces, sans contrainte.

Le frittage sous charge a surtout été abordé comme moyen de laboratoire apte à réaliser des échantillons à caractéristiques intéressantes.

Il est souvent fait mention des avantages introduits par l'apport de pression dans le processus de frittage, ceci sans préciser ses modalités d'application à haute température.

Ainsi le frittage sous charge a essentiellement été mis en oeuvre en réunissant simplement deux moyens d'application soit une presse et un four, le moyen de compaction étant calqué sur le formage à froid entre poinçons dans une matrice. Cette approche du frittage sous charge, en dépit de divers aménagements, n'a pas permis de faire franchir à ces techniques le stade **l i m i t é** où elles restaient confinées, faute de transposition possible.

La présente communication retrace une démarche qui a eu pour but de réexaminer les modalités d'application de la pression dans les processus de frittage, d'en dégager les points forts, d'obtenir des produits de grandes dimensions sous forme de semi-produits, à faible coût.

STRUCTURE DES PRODUITS FRITES SOUS CHARGE

Contrairement à l'idée couramment admise, le frittage sous charge ne conduit pas forcément à l'élaboration de produits plus denses que le frittage naturel.

Il convient de le différencier, plus particulièrement, par la possibilité d'obtenir des microstructures différentes, la recherche de très hautes densités n'étant qu'un cas particulier. L'énergie apportée au processus de frittage sous forme de pression, à même titre que la température, peut être soit ajoutée à cette dernière soit utilisée pour la réduire. Cette possibilité de choix présente beaucoup d'intérêt, en particulier à densités équivalentes :

- affiner la structure
- modifier la répartition des porosités
- réduire considérablement la durée d'élaboration
- mettre en oeuvre toute une série de produits peu stables à haute température, de produits pour lesquels la présence d'adjuvants de frittage est indésirable, de produits composites, etc...

L'efficacité de cette pression dépend beaucoup plus de ses modalités d'application et de son opportunité que de son intensité. La maîtrise de cette cinétique d'application de pression par rapport aux cycles de température et à l'évolution du produit, conditionne la structure et la densité finales. Cette conduite détermine des cycles extrêmement courts et la reproductibilité du processus. L'appareillage utilisé doit permettre de définir ces cycles, de les reproduire en vue d'une industrialisation.

EXAMEN CRITIQUE DES PROCÉDES CONNUS

Les procédés connus, appliqués à l'élaboration de matériaux céramiques, réfractaires ou métalliques à faible plasticité et de densité généralement élevée, permettent rarement de dépasser une production unitaire de petits échantillons au prix de l'immobilisation pendant plus de 20 heures d'appareillages importants et coûteux.

Le frittage sous charge axiale en matrice indéformable, entre deux poinçons, a déjà subi beaucoup d'aménagements tendant à en réduire les inconvénients. Il restera cependant extrêmement limité en diamètre pour de multiples raisons.

1. Quelque soit le type d'isolement du produit de la matrice, les phénomènes d'adhérence sur les parois et les consolidations parasites, s'opposent au rapprochement des pistons. Phénomène bien connu, à froid, en métallurgie des poudres et accentué à haute température. La tendance à l'engagement du produit en contact immédiat dans le jeu poinçon/matrice conduit également à une augmentation exagérée de la composante radiale au détriment de la pression réelle appliquée sur le produit et de son homogénéité. Ces facteurs contribuent à la faible durée de vie des outillages classiques généralement peu résistants aux sollicitations composées. Les matériaux présents sur le marché sont limités tant dans leurs dimensions que dans leur choix.

2. Dans tout dispositif de conception axiale et de révolution, l'extension en diamètre du volume de travail éloigne les éléments chauffants et donne plus d'importance aux pistons qui favorisent le refroidissement axial. On n'échappe pas à ce phénomène dans le cas des matrices chauffantes.

L'utilisation de cycles courts accentue cette tendance, le temps nécessaire à l'homogénéisation de température n'est pas atteint.

Les produits traités dans des conditions d'inhomogénéité de pression et de température, présentent des structures et une densité irrégulières qui au cours du refroidissement peuvent introduire des contraintes néfastes à l'exploitation du matériau.

En effet, contrairement aux produits métalliques de plus grande plasticité où le coefficient de dilatation est peu affecté par la variation de porosité, les produits céramiques ou réfractaires présentent une grande sensibilité à ces phénomènes à haute densité, fragilités comparables à celles dues aux chocs et gradients thermiques.

3. Les difficultés d'isolement chimique et mécanique du produit à densifier, des outillages, peuvent accroître également cette fragilisation. Des adhérences superficielles de l'ordre du pour-cent suffisent pour des produits denses, de grande dureté, à introduire des contraintes, en particulier au refroidissement sous l'effet des variations dimensionnelles des moules.

4. Le coût de la mise en oeuvre classique, du frittage sous charge, ne permet pas d'envisager une production industrielle sauf pour des produits très spéciaux.

Les divers procédés de compression hydrostatique à chaud dans leurs réalisations actuelles, restent très coûteux et limités à des cas particuliers. Les conditions de contrôle de la part de gaz contenus initialement ou apparaissant au cours du frittage dans le produit, restent controversées. L'inhibition du frittage due à la pression gazeuse dans les pores limite la densification des produits. D'autre part, pour les produits frittés sous charge appelés à être recuits ou à être utilisés à haute température, une trop grande pression dans les pores peut introduire une rupture des pièces qui ne reçoivent plus la consolidation extérieure, ou une détérioration superficielle.

Les types de frittage sous charge en matrices déformables ont pour avantage de ne plus entraver le rapprochement des pistons et de transmettre presque intégralement la pression appliquée au produit. Leur mise en application dans des appareillages, four et presses classiques, les limitent également en diamètre, pour les mêmes raisons de manque d'homogénéité de température. Suivant les conceptions l'isolement chimique et mécanique reste insuffisant et nécessite une extraction délicate du produit.

Le brevet EN 6909250 (*) propose une solution à ces problèmes d'isolement, par utilisation d'une enceinte en plusieurs parties, déformable sous pression axiale, et d'un transmetteur de pression créant simultanément l'isolement mécanique. Le compact reçoit ainsi une déformation sous pression quasi isostatique. Quand la pression axiale déformant l'ensemble est supprimée, les parties indépendantes de l'enceinte permettent la mobilité du transmetteur de pression. Le produit est facilement récupérable, libre de toute contrainte. Ce système s'applique avantageusement à des géométries planes, mais se heurte à l'obstacle des gradients thermiques dans les fours de révolution.

TECHNIQUE PROPOSEE

La technique proposée ne fait plus appel à la conception traditionnelle réunissant un four et une presse dont les pistons de celle-ci traversent axialement la zone chaude. Elle s'attache à créer autour de la poudre à traiter les conditions nécessaires à une densification homogène.

La cinétique de traitement, que permet le frittage sous charge et le temps nécessaire à l'homogénéisation de température au sein d'un volume de poudre déterminent des conditions limites. Les géométries plates se prêtent donc mieux au frittage sous charge, les organes de chauffage étant répartis de part et d'autre de cette surface plane de travail. Le frittage naturel par ses cycles plus longs se prêtera mieux au traitement homogène de volumes plus cubiques. La nécessité de s'affranchir de la notion de matrice, conduit à approfondir la maîtrise des cycles pression/température/temps.

L'étude du frittage sous charge, sans consolidation latérale, a été réalisée sur des appareillages de grande sensibilité (**). Ces travaux ont permis de dégager l'importance de la cinétique d'application de la pression, de ses modalités et de son opportunité. Les conditions d'application de la pression sont des facteurs prépondérants, qui déterminent la qualité et la densité du produit obtenu. Ces études ont été menées de pair, avec la mise au point de production en grande quantité de poudres homogènes aptes au frittage (***)

Il est possible d'appliquer une pression croissante, simultanément à l'élévation de température, sur un compact de poudre, prédensifié à froid à environ 50 % de sa densité théorique, et d'élever sa densité jusqu'à la densité théorique sans détériorer la géométrie et l'homogénéité du produit.

De même, on peut appliquer cette pression par vagues successives à l'aide d'un cylindre, par laminage à chaud.

La zone perturbée n'excède pas quelques millimètres sur la périphérie de la céramique. L'épaisseur finale est de 10 à 30 % de la largeur traitée.

Le travail en géométrie plane, permet simultanément d'obtenir une homogénéité de température satisfaisante, d'appliquer uniformément la pression sur le produit ; l'accroissement de la surface permet de se rapprocher des conditions idéales, la zone périphérique perturbée restant constante.

L'application du procédé se fera à l'aide d'un container, de structure et de nature composites, à fonctions multiples : il réalise simultanément les isolements chimiques et mécaniques (isolements de surfaces), permet une atmosphère autour du produit différente de celle du reste de l'appareillage, si cela est nécessaire

(*) Brevet du même auteur en mars 1969

(**) Etude de frittage sous charge sans matrice et laminage à chaud des céramiques

(***) Communication D. ELMALEH "Procédé de préparation de poudres d'oxydes mixtes"

Il permet le pré conditionnement de la poudre, la manipulation et le stockage avant traitement puis une récupération du produit hors de toute contrainte. La mise en oeuvre de ce container autorise d'autre part l'élimination des inhomogénéités de départ dues à la compression à froid en matrice classique, compression qui serait difficilement réalisable pour de grandes surfaces. Pour cela, il devra apporter une consolidation latérale à la poudre traitée, jusqu'à ce qu'elle ait atteint environ 50 % de sa densité théorique (*). L'accroissement de la surface de travail, augmente l'épaisseur du produit, favorise l'homogénéité, ouvre la voie à l'élaboration de plaques de plusieurs mètres carrés, de barres et ainsi de semi-produits. La maîtrise des cycles de traitement, plus courts, permet de faire appel à une gamme de matériaux courants, jusqu'ici peu utilisés, peu coûteux, pour réaliser containers et surfaces de travail. L'isolement chimique et mécanique, essentiellement en surfaces, fait largement appel à des poudres de natures différentes, des plaques, etc... La qualité des isolements mécaniques rend utilisables alternativement des matériaux ayant des coefficients de dilatation très différents et une meilleure résistance aux chocs thermiques. Les containers verront leurs différentes fonctions réalisées bien distinctement en plusieurs parties, de structures et de compositions adaptées au traitement de chaque produit.

PRESENTATION DE L'APPAREILLAGE

Pour répondre aux exigences du procédé et faciliter l'utilisation industrielle de ce dernier, l'appareillage comprend deux modules de traitement qui appliquent la pression, avec dispositifs de chauffage intégrés, situés de part et d'autre du container. Ces deux modules réunis, peuvent défiler sous une presse, elle-même de conception modulaire, qui n'est immobilisée que pour la période de traitement proprement dite à haute pression.

Les montées en température, sous pression d'attente constante, et descentes en température étant faites à l'extérieur de la presse. Cette conception utilise différents types de modules, pour le traitement de produits divers façonnés dans la même journée en production quasi continue, sous la même presse.

Les modules de traitement sont également composites : une structure de consolidation mécanique et de frittage est insérée dans les éléments de rigidité, éventuellement refroidis. Ils transmettent la pression appliquée extérieurement à la structure active composée de trois zones :

- partie utile conductrice thermiquement
- éléments de chauffage
- partie plus extérieure isolante

Les modules de traitement, haut et bas, peuvent recevoir les moyens d'appliquer une pression d'attente sur les containers, de créer une atmosphère particulière de travail et d'effectuer les cycles de température hors de la presse. Le chauffage peut être inductif ou résistif.

La presse est constituée de modules comprenant leurs propres vérins, assemblés sous forme de flasques. Elle permet, pour une largeur donnée, une extension suivant la longueur désirée, par simple juxtaposition. Les vérins hydrauliques, reliés entre eux, sont alimentés par un transformateur oléopneumatique. La régulation est effectuée sur le circuit d'air, ce qui permet une grande souplesse et une action précise avec un appareillage peu coûteux. Une commande programmée liée aux cycles de température donne une bonne reproductibilité.

Une production quasi continue permet au frittage sous charge de dépasser le stade du laboratoire auquel il restait confiné faute de transposition possible.

(*) Ce qui permet un frittage sous charge en une seule opération

10-1-6

EXEMPLES

- Magnésie dopée au fluorure de lithium
Elle est traitée sur formes de graphite à chauffage inductif sous vide de 10^{-5} Torr. L'élévation de température est de $500^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ pour une teneur en LiF de 0,8 % en poids. La température de début de densification est de 620°C sous $7 \text{ kg}/\text{cm}^2$; on applique la pression en relation avec la cinétique de densification et d'élévation de température soit à des vitesses allant de 80 à $430 \text{ kg}/\text{cm}^2/\text{heure}$. Une densité supérieure à 99,5 % de la densité théorique est obtenue pour la pression de $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ à 925°C . Les cycles sont prolongés 1/2 à 3/4 heure à $250 \text{ kg}/\text{cm}^2$ à 1100°C la décompression est effectuée à $440 \text{ kg}/\text{cm}^2/\text{heure}$ suivie d'une baisse de température à $300^{\circ}\text{C}/\text{heure}$.
Les plaques obtenues présentent une bonne transparence de qualité homogène.
- Alumine alpha dopée à la magnésie et au fluorure de lithium
Une alumine contenant 0,1 à 0,2 % de MgO plus 1 % de LiF atomisée de 300 Å et $120 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique est traitée entre plaques de graphite chauffées de façon analogues sous pression d'attente de $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ à $400^{\circ}\text{C}/\text{heure}$. La densification commence à 650°C , l'élévation de pression répond aux mêmes critères que précédemment à $860 \text{ kg}/\text{cm}^2/\text{heure}$ jusqu'à $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$. La température est portée à 1230°C .
Après un palier température et pression de 1 heure, la décompression est effectuée à $1720 \text{ kg}/\text{cm}^2/\text{heure}$ suivie d'une descente en température à $150^{\circ}\text{C}/\text{heure}$. Les produits obtenus sont translucides et homogènes.
- Grenats $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ traités à une densité supérieure à 99,8 % de la densité théorique, transparents en lames minces de 20 microns d'épaisseur, homogènes de granulométrie $< 2,7 \mu$, utilisés comme mémoires magnéto-optiques. Isolés par de la zircone stabilisée, porté à 1200°C à $200^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ à l'air, il reçoit une augmentation de pression à la vitesse de $220 \text{ kg}/\text{cm}^2/\text{heure}$ jusqu'à un palier de $350 \text{ kg}/\text{cm}^2$. La densification est obtenue en 2h30. La décompression effectuée à $400 \text{ kg}/\text{cm}^2/\text{heure}$ à température constante (1200°C). La mise à l'ambiante est ensuite réalisée à $300^{\circ}\text{C}/\text{heure}$.
- Autre exemple : densification de céramiques piézoélectriques de titanates-zirconates de plomb à structure pérovskite de formule $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_y)\text{O}_3$. Les containers de poudres à fond et couvercle réalisés par une feuille d'acier type 18/8 de 5/10 et à faces latérales d'éléments de terre à grès, biscuités, reçoivent le produit qui est isolé par de la zircone stabilisée en grains de 2 à 5/10, précompactée par vibration. Le container est isolé de la surface de travail également par de la zircone stabilisée.
Le fur piston est réalisé en structures creuses de plaques d'enfournement Norton SiC, les éléments chauffants de SiC sont logés dans des alvéoles. Le tout est soumis aux cycles de traitement. Le palier de pression n'excède pas 1/2 heure, la montée en température se situe entre 200 et $300^{\circ}\text{C}/\text{heure}$, la descente à $200^{\circ}\text{C}/\text{heure}$, la pression de palier est de $150 \text{ kg}/\text{cm}^2$, la température de palier située entre 1100 et 1200°C . Le container est à l'air, les descentes en pression et en température ont lieu successivement.
Les céramiques ainsi obtenues ont une densité supérieure à 99,8 % de la densité théorique, une répartition uniforme de la taille des grains situés entre 0,5 et 1,2 microns.
Les caractéristiques piézoélectriques sont sensiblement supérieures aux valeurs classiques.

CONCLUSION

Ces travaux ont eu pour but de donner au frittage sous charge un nouvel essor. La technique présentée permet de traiter toute une gamme de produits, jusqu'alors élaborés par frittage naturel, et d'en améliorer certaines caractéristiques.

10-1-7

1. De proposer sur le marché toute une série de produits céramiques particuliers dont le coût, souvent prohibitif, en limitait l'emploi dans les dispositifs de grande diffusion.

2. De maîtriser la structure des produits frittés, d'utiliser également ce procédé à l'élaboration de composites de grandes surfaces (plusieurs mètres carrés), dans des conditions de traitements sévères (température et pression élevés), économiquement compétitifs.

Cette technique repose essentiellement sur une mise en oeuvre originale de la poudre de départ et sur la maîtrise des cycles de pression. Elle crée les conditions d'homogénéité de traitement :

- Homogénéité de température par utilisation d'un volume de travail à géométrie plate et dispositifs de chauffage situés de part et d'autre,
- Homogénéité d'application de la pression par suppression des matrices et augmentation de la surface traitée, permettant ainsi de soumettre le produit à des cycles précis.
- Elimination des causes de contraintes parasites dans le produit par utilisation d'isolants que le procédé permet d'introduire de façons simples.

La maîtrise des modalités d'application de pression et de cycles de traitement très courts autorise l'emploi de matériaux peu coûteux et élimine les usinages onéreux au profit d'isollements mécaniques essentiellement réalisés à partir de poudres et plaques.

Les modules de traitement et les containers, de conception et de structures composites, sont de faible coût et adaptables à des produits différents. Une seule presse, spécialement adaptée, permet de les traiter dans des conditions industrielles.

