

■ Une « Saga » des matériaux poreux métalliques au Centre des matériaux



MERSEN



INCO

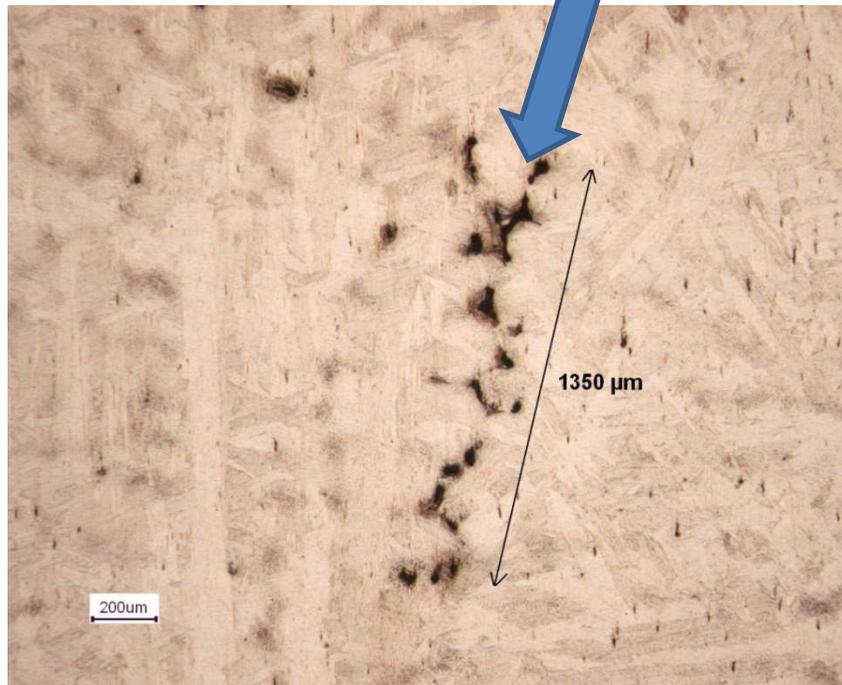


NiTech ...



Même si nous luttons contre la porosité non désirée

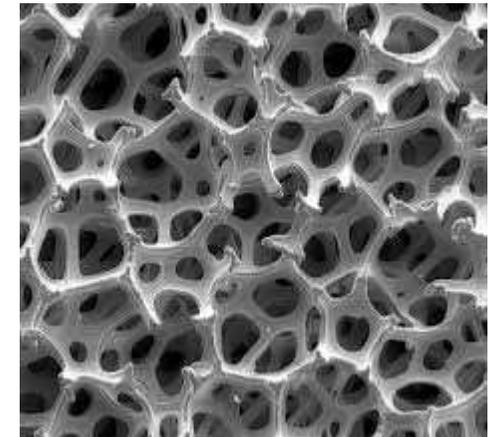
nous trouvons des intérêts
à une porosité contrôlée!



CTIF
Mersen

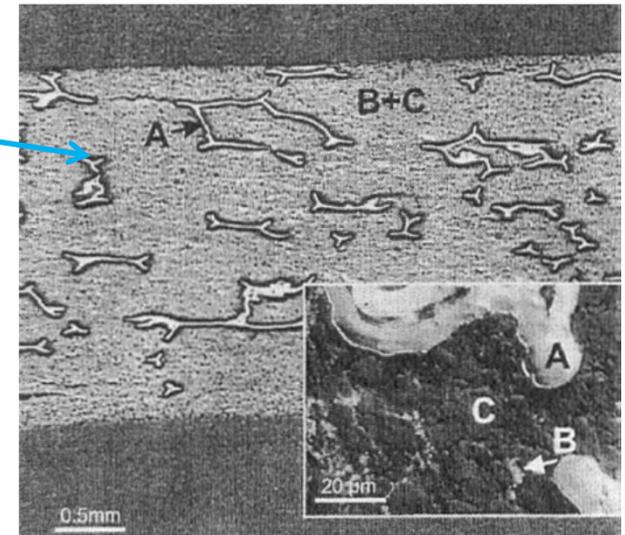
*Disque de frein ferroviaire, 200kg
Acier bainitique,
Moulage sable,
« épidémie » Oct 07/Avril 08,
Micro -> macro porosité -> fissure,
Remèdes: optimisation thermique moule
(Magmasoft), fluidité du métal (composition)*

- Applications fonctionnelles: batteries, substrats de catalyseurs, filtres, échangeurs thermiques...
- Applications structurales: absorption d'énergie lors d'un choc,
- Intérêt: matériaux légers, de grande surface spécifique mais relativement résistants
- Procédés traditionnels adaptés:
 - Fonderie avec de noyaux céramiques en sable isolant,
 - Réplication métallique de mousses polymériques par:
 - métallisation PVD, électrolyse, traitements thermiques
 - Brasage de feuillards ondulés.



Mousse de nickel Nitech pour application Batterie

- Applications: Batteries Ni-MH et Ni-Cd (continuité électrique et substrat des substances électrochimiquement actives)
- Marché mondial: 10 M m², Nitech, pme française, en produisant 10% début années 2000 à Saint Chamond
- Origine NiTech: travaux et brevets CNRS et SORAPEC (électrochimie)
- Objet de la collaboration avec le CdM: études métallurgiques, procédés et relations microstructure – propriétés mécaniques pour alléger les batteries des véhicules hybrides, programmes NiTech 2000 soutenu par Ministère en charge de l'industrie, ProBatt de la Commission européenne
- Etudes procédés en usine (procédé continu en 4 étapes) et au laboratoire (traitements batch),

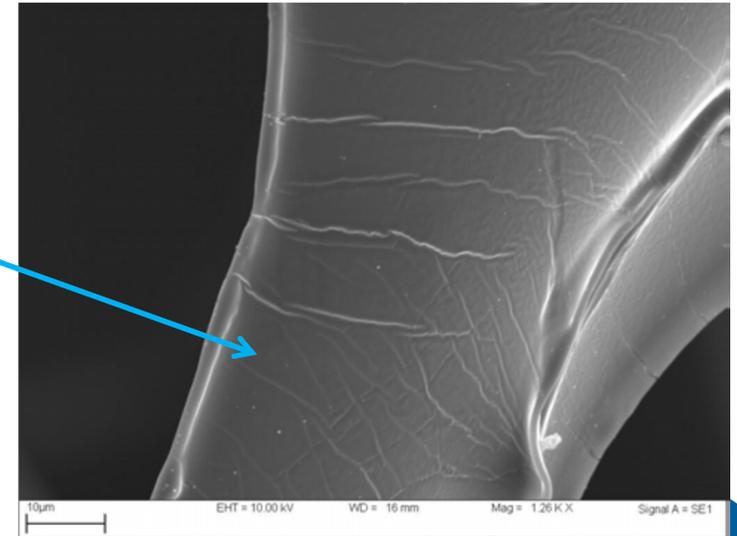


mousse Ni)
empâtée

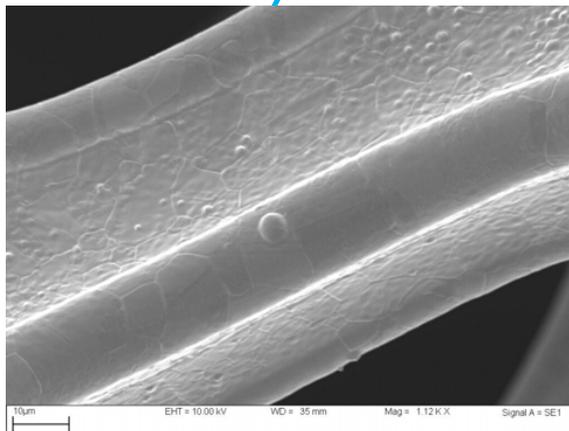
Mousse de nickel Nitech

Au fil du procédé, la matière dans tous ses états

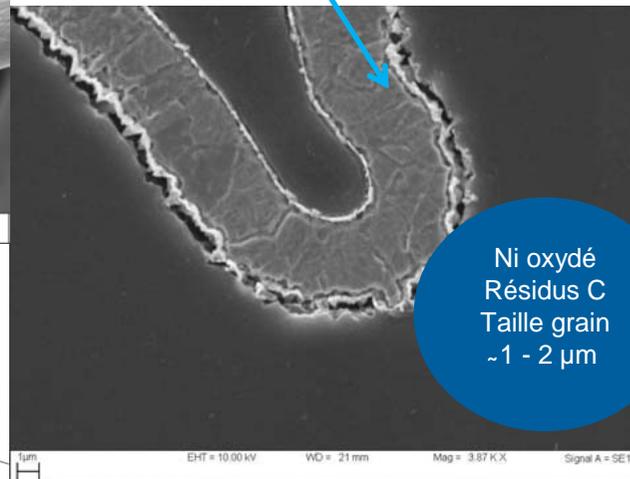
- Précurseur: mousse de P.U. en film de 1,5 mm d'épaisseur,
- Atomes de nickel (Magneton sputtering),
- Ion nickel → Ni (électrolyse),
- Ni → Ni /NiO (pyrolyse oxydante)
- NiO → Ni (recuit réducteur)



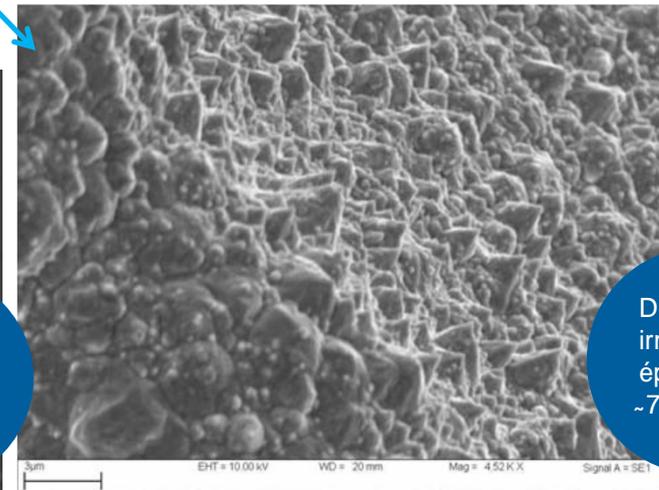
Mousse PU + Ni 0,1µm (fissuré)



Ni réduit
Taille grain ~7 - 10 µm

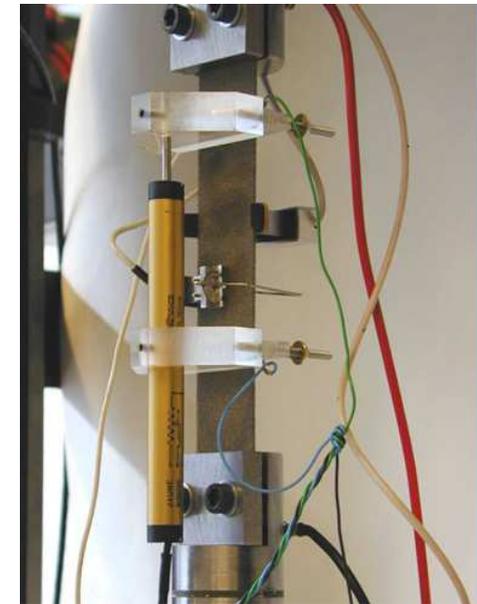
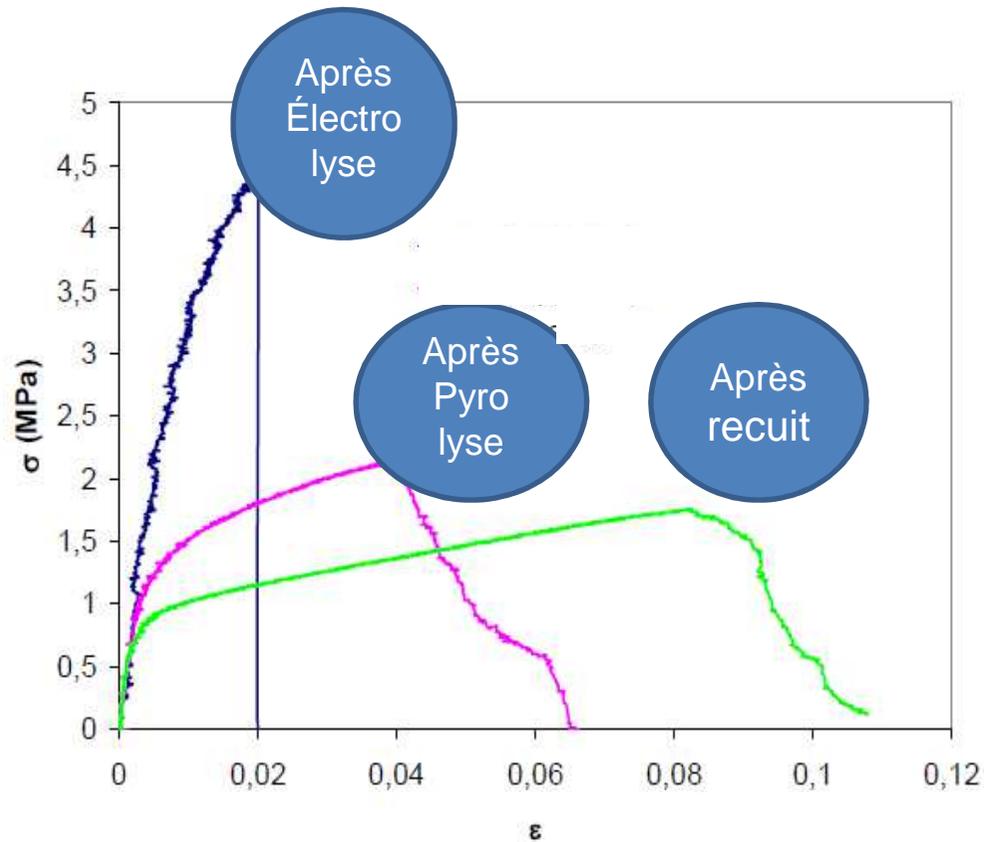


Ni oxydé
Résidus C
Taille grain ~1 - 2 µm



Dépôt Ni irrégulier
épaisseur ~7 µm

Comportement mécanique de la mousse De nickel dans les 3 états



Courbes de traction sens L de la mousse de nickel de densité relative 0,035 après chaque étape du procédé: électrolyse, pyrolyse, recuit

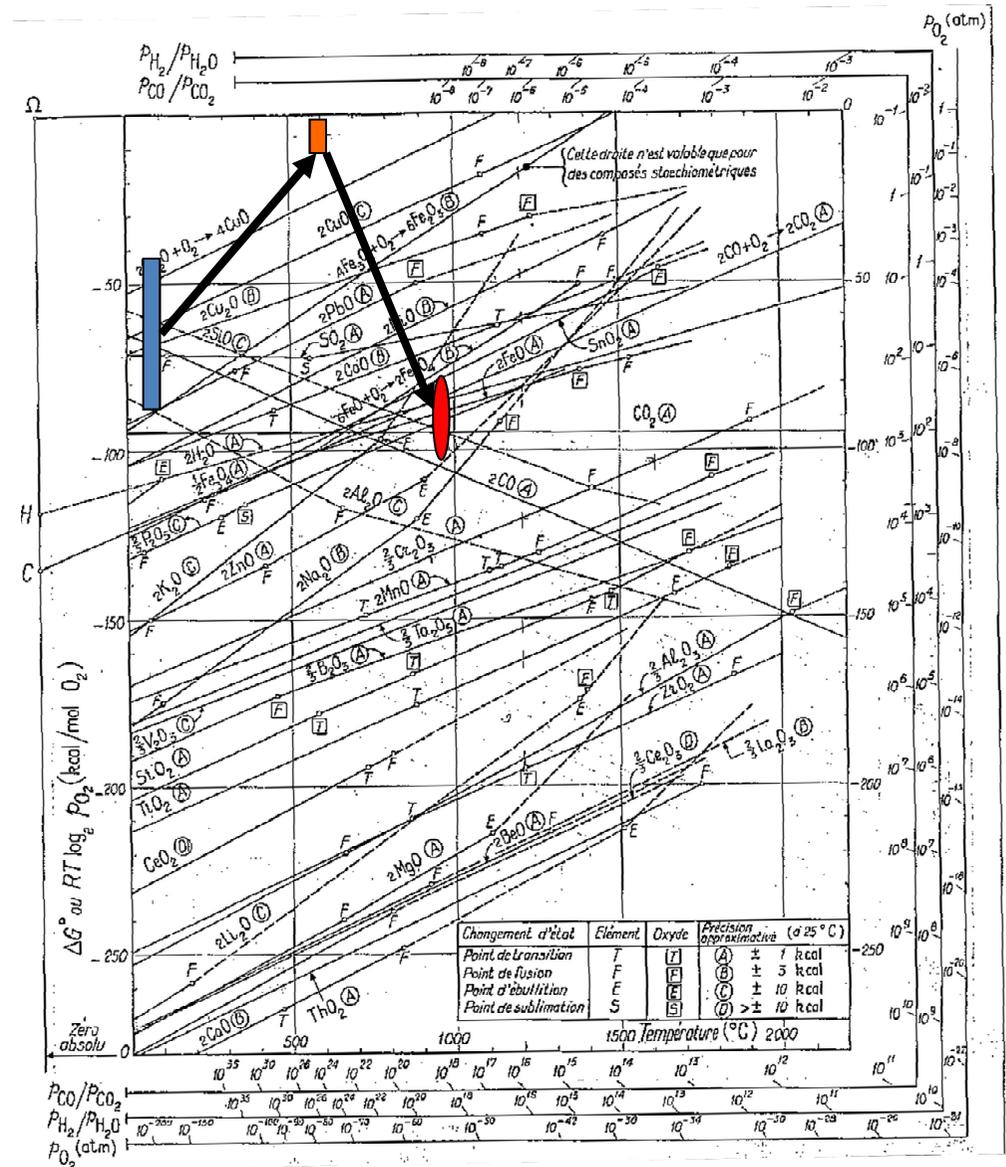
Les trois étapes sur fond de diagramme d'Ellingham

Réduction (électrolyse)

Oxydation (pyrolyse)

Réduction (recuit atmosphère contrôlée)

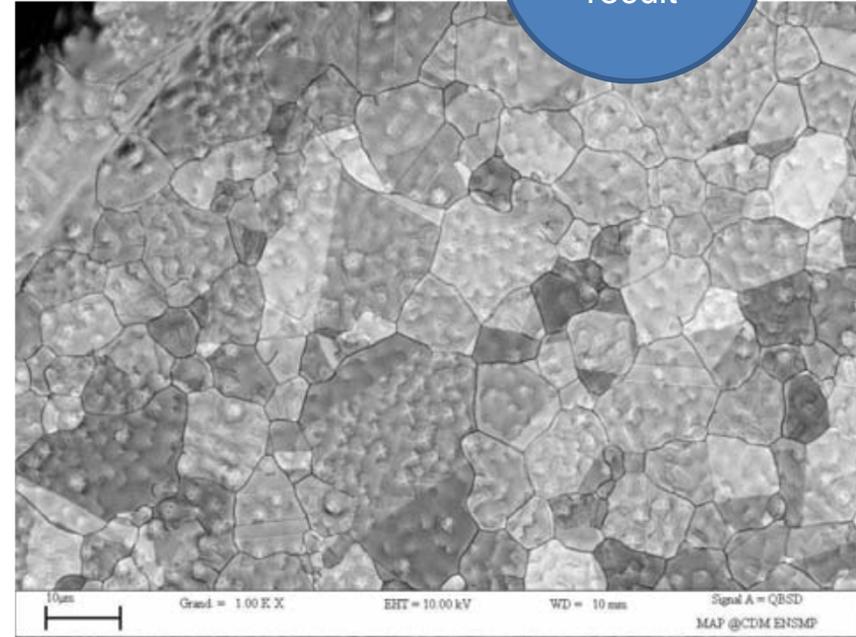
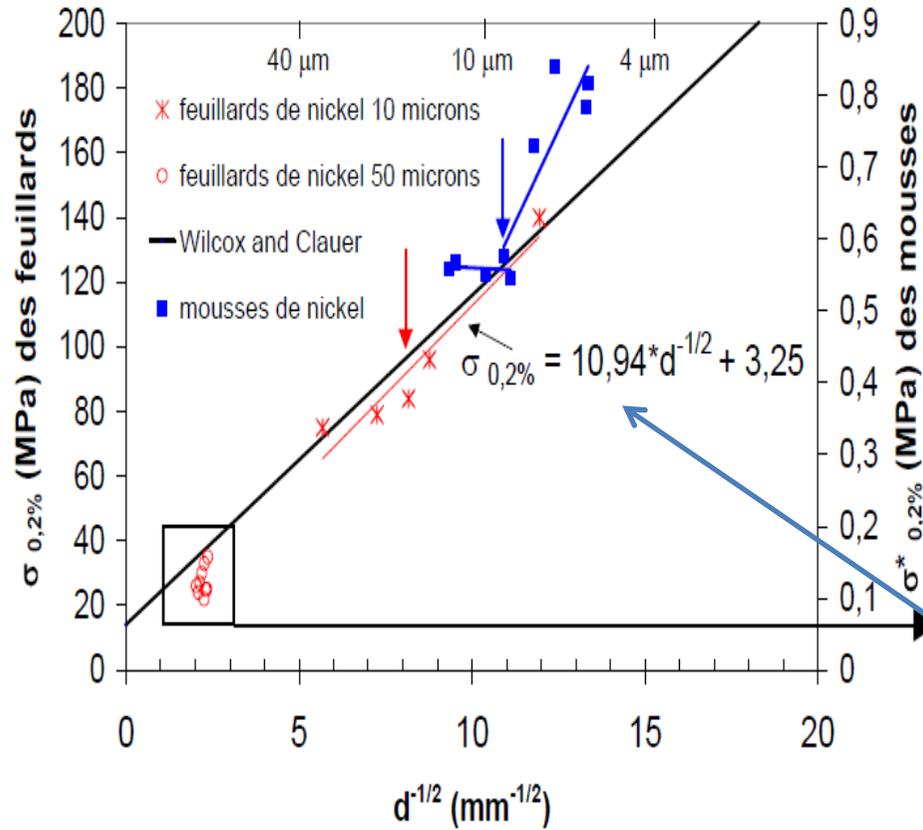
Pour optimiser le recuit, les considérations thermodynamiques doivent être complétées par une étude cinétique, métallurgique et mécanique



Etude recuit ↔ taille de grain ↔ résistance

Sur feuillard de Ni et mousse Ni

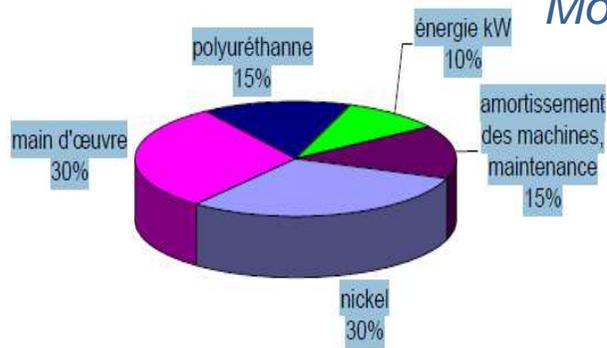
Feuillard
50 μm
recuit



Une loi de Hall-Petch est valide tant qu'il y a plusieurs grains dans l'épaisseur

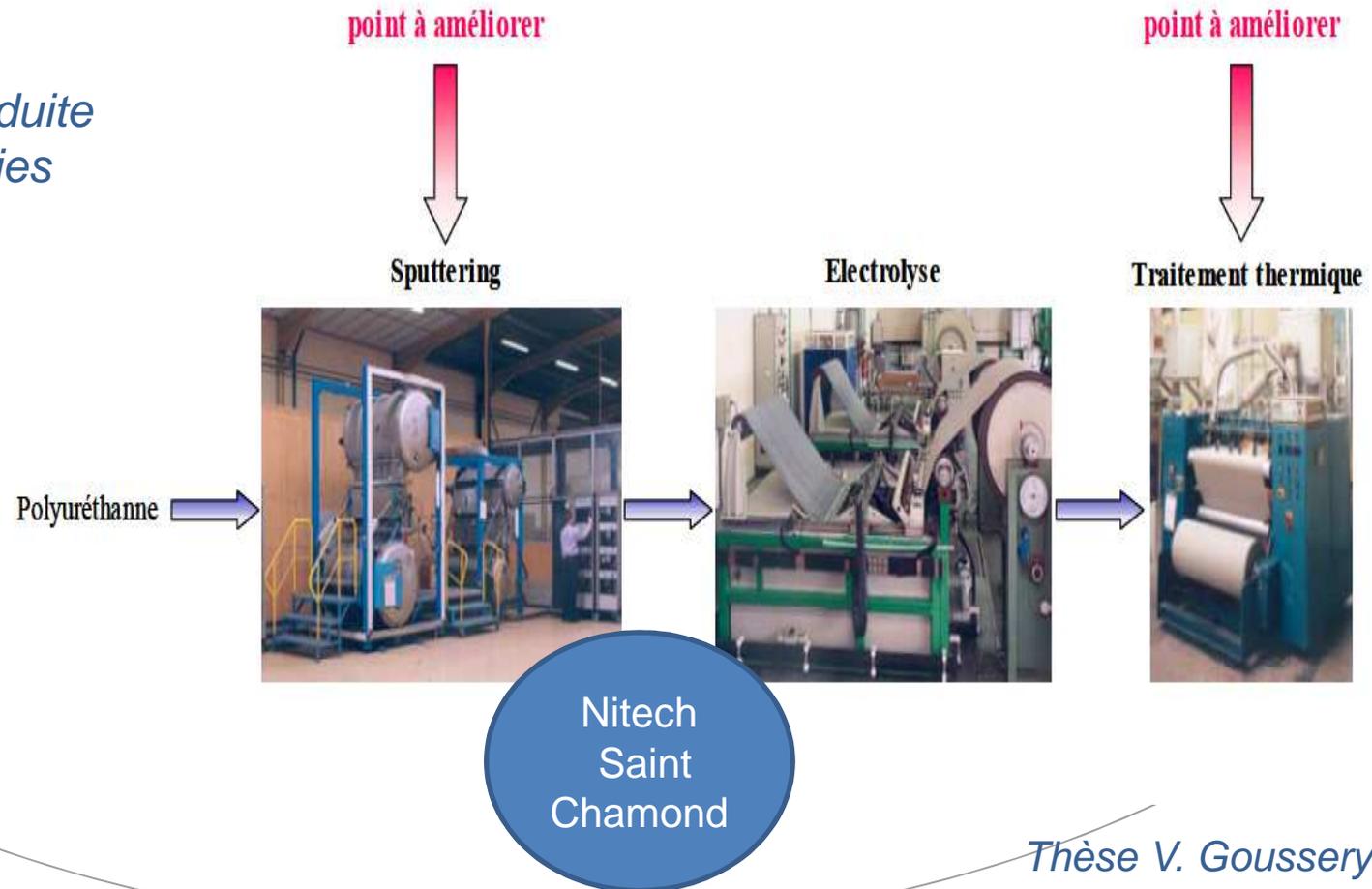
Thèse V. Goussery

Moins d'énergie au recuit



*Masse de Ni réduite
Dans les batteries*

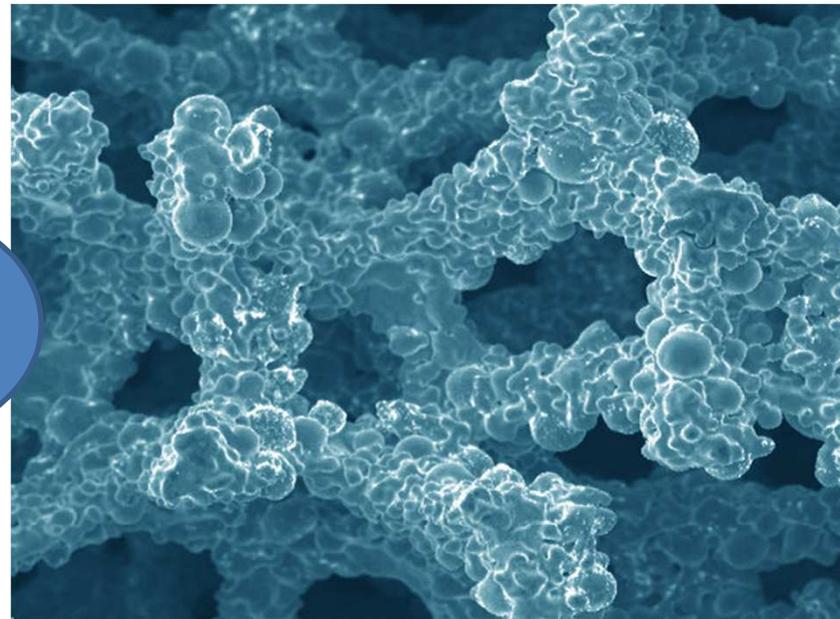
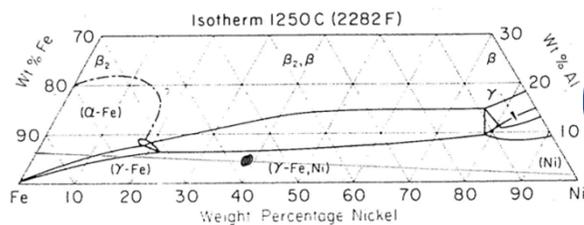
Objectifs de la thèse
Et du projet UE PROBATT



Thèse V. Goussery

De nouvelles applications des mousses de nickel ont été explorées par Inco en collaboration avec le CdM et d'autres instituts de recherche entre 2004 et 2007 après la reprise des brevets et activités de NiTech en 2002 par Inco

- Filtres à particules pour échappement Diesel après modification de la mousse de Ni en mousse de « superalliages »

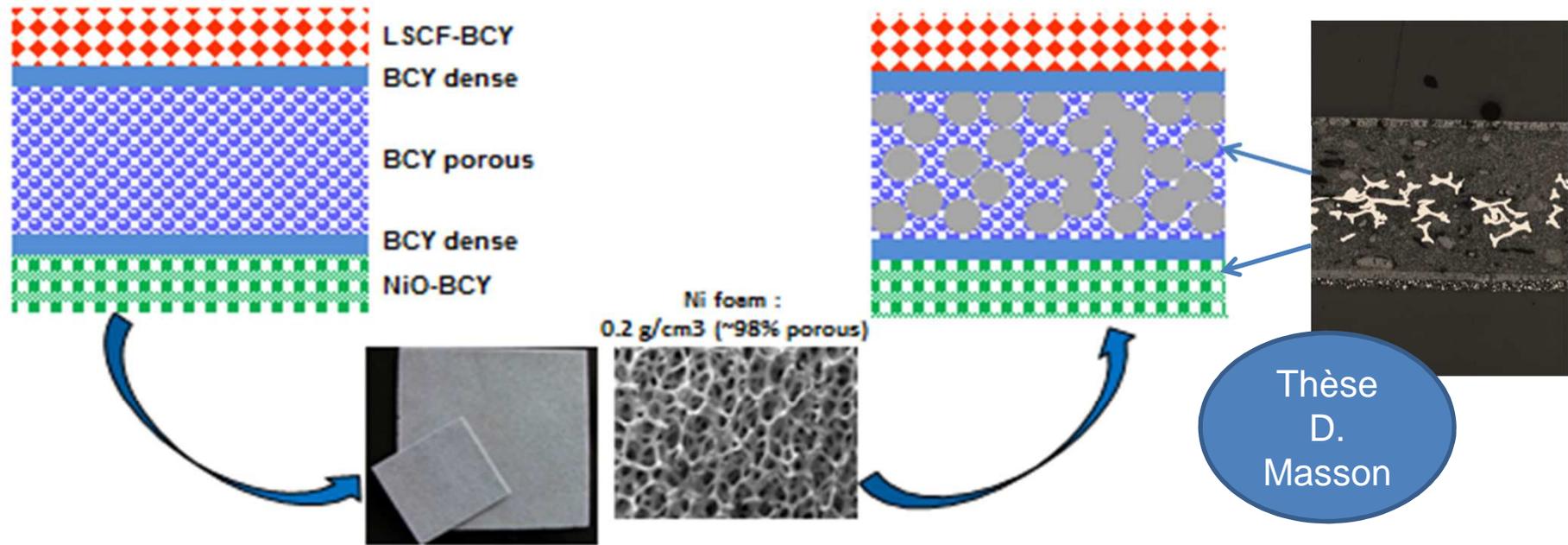


- Substrats de catalyseurs en génie chimique

Débouchant sur une commercialisation par Alantum (et Korean Nickel), 150 personnes en Corée, Chine, Allemagne

Application de mousse Ni dans la membrane de piles à combustible

Osature de la membrane centrale



Properties:

- * Porosity range (70% to 98% in volume)
- * Cell size : 450 to 3200 μm
- * Melting point : 1455°C
- * Young Modulus : 0,13 Gpa
- * Thermal expansion : $13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- * Thermal conductivity : 0,8 W/m.K

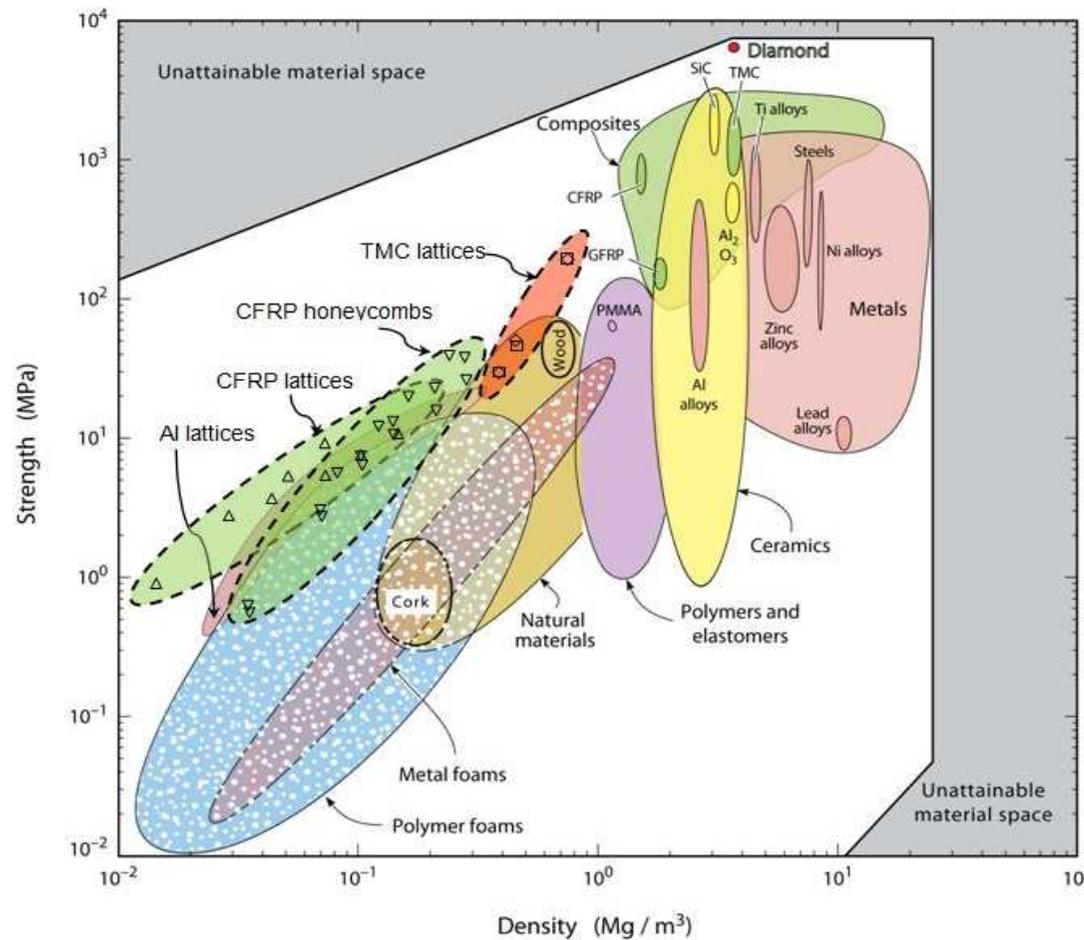
Benefits for IDEAL Cell monolithic design :

- * light and robust support CM supported cells
- * catalytic activity for H_2O dissociation/formation favors local transfer of electrons
- * favors the porosity in the CM
- * avoid cracking and delamination in the CM during T° cycling

1

Résistance en compression / densité

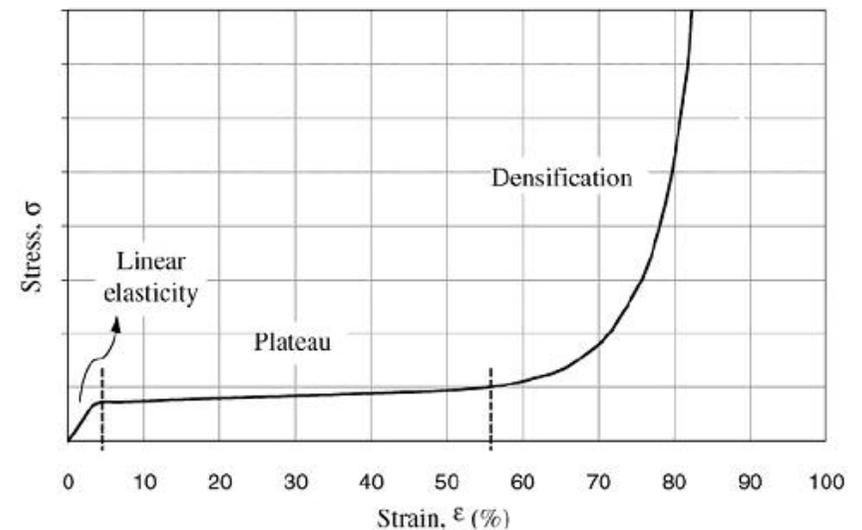
‘(« Carte d’Ashby »)’



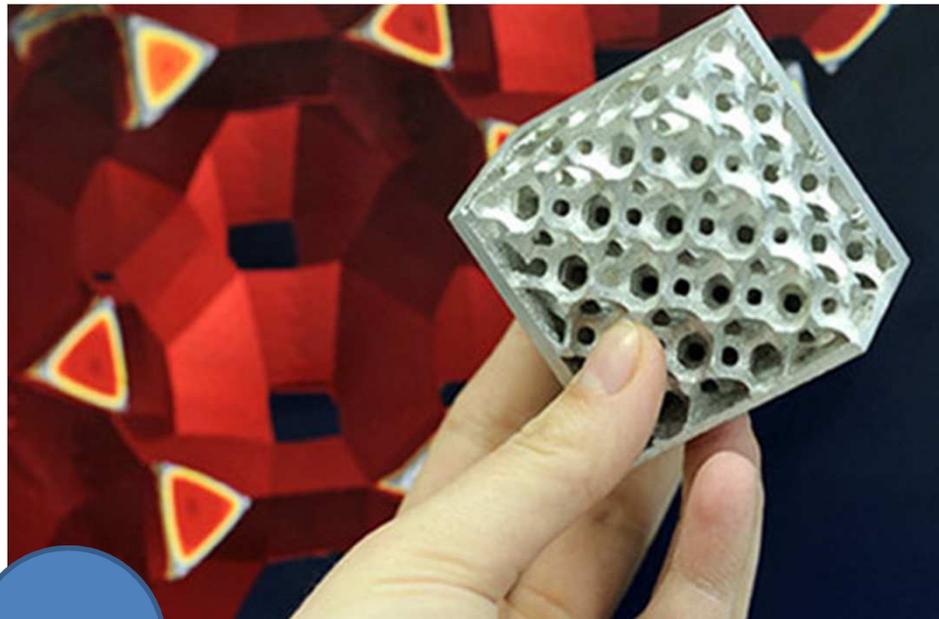
On distingue une pente de l'ordre de 1,5
Dans les nuages de points

Même si ces matériaux sont faibles,
le long palier dans la courbe de
compression leur confère une grande
capacité d'absorption d'énergie de choc

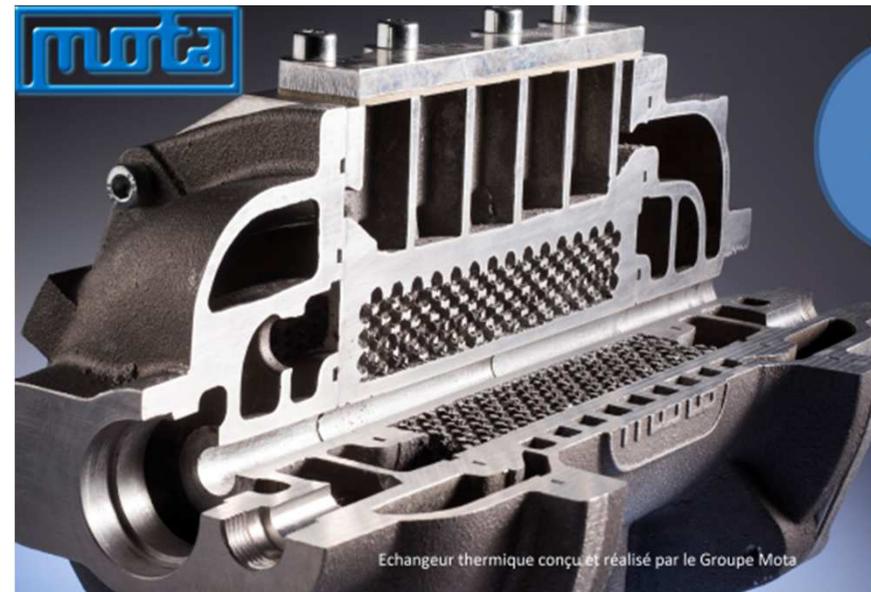
<http://www.virginia.edu/ms/research/wadley/cellular-materials.html>



Mousses métalliques chez les partenaires du Centre



CTIF



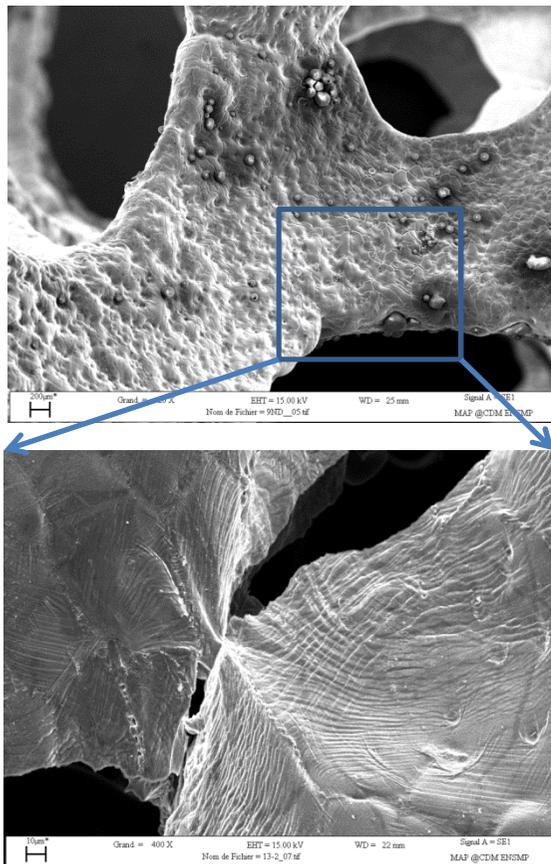
CTIF

Safran

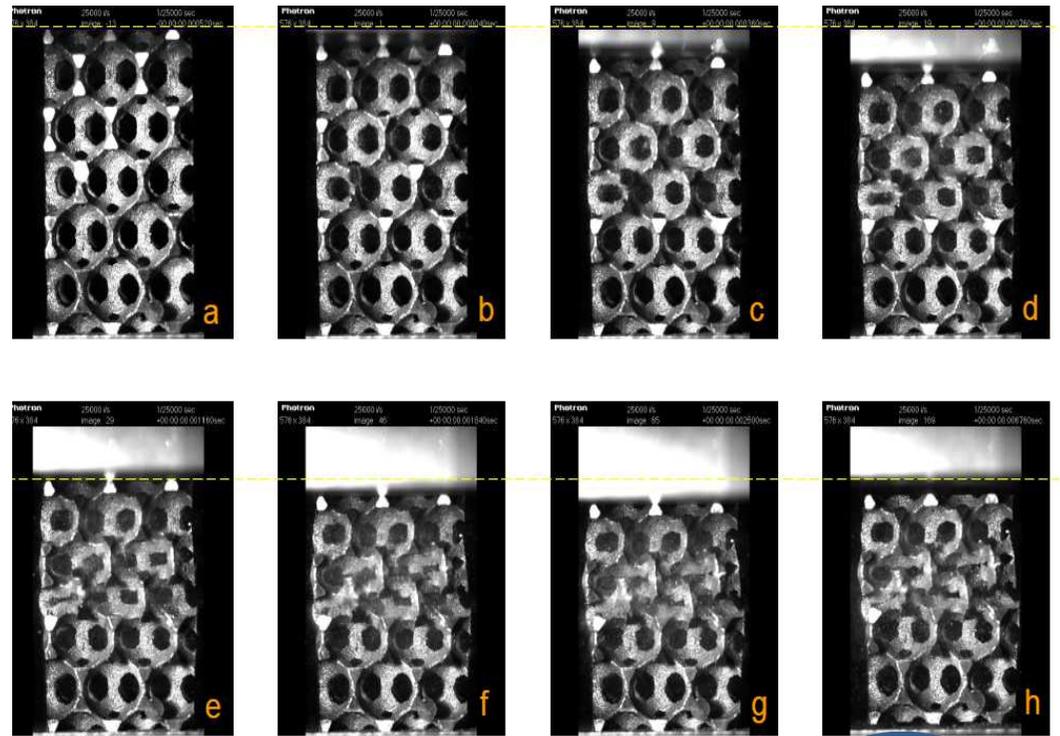
INNOVER ENSEMBLE

Pour améliorer en permanence ses capacités d'innovation, Safran mise sur le partage des savoir-faire, à la fois entre ses collaborateurs mais aussi avec des fournisseurs, des laboratoires de recherche et des grandes écoles.

Mousse Al avant / après traction

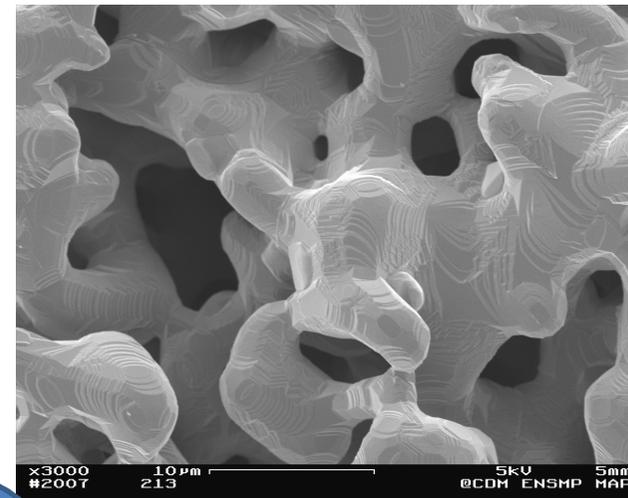
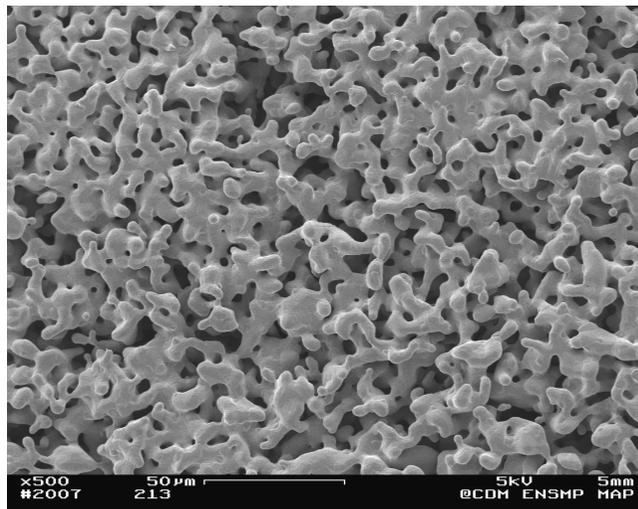


Mousse d'acier inox maraging compression 10m/s



A.
Kaabi

- Mousses d'aluminium de fonderie (coulée continue): pôle SIMS collaboration Renault et Cemef (thèse J.S. Blazy)
- Mousses de plomb – étain (moulage avec des noyaux solubles): collaboration avec Université algérienne (thèse A. Belhadj)
- Mousse de fer pur par frittage de poudre de fer fine (Arcelormittal)



Mousse
Fe
micro

Quelques spécificités des études du pôle SIP + sur ces matériaux structuraux et fonctionnels

Procédés, caractérisations, modélisation,



Méthodologies délicates (expérimentation,
modélisation),

Chaînage des applications sur plus de 10
ans,

Collaboration étroite avec industriels et
organismes de recherche

Débouchent sur des industrialisations
(marché de niche souvent), délocalisations
et marchés non pérennes,

Collaborations étroites avec autres pôles et
plateforme

Quelques spécificités des études du pôle SIP + sur ces matériaux structuraux et fonctionnels

Procédés, caractérisations, modélisation,

Méthodologies délicates (expérimentation,
modélisation),

Chaînage des applications sur plus de 10
ans,

Collaboration étroite avec industriels et
organismes de recherche

Débouchent sur des industrialisations
(marché de niche souvent), délocalisations
et marchés non pérennes,

Collaborations étroites avec autres pôles et
plateformes,



Quelques spécificités des études du pôle SIP + sur ces matériaux structuraux et fonctionnels

Procédés, caractérisations, modélisation,

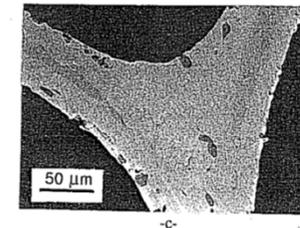
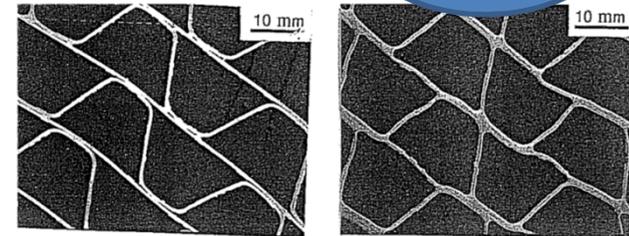
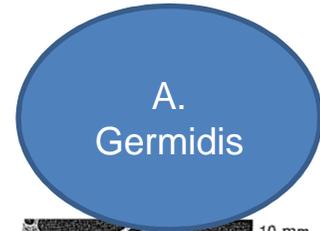
Méthodologies délicates (expérimentation, modélisation),

Chaînage des applications sur plus de 10 ans,

Collaboration étroite avec industriels et organismes de recherche

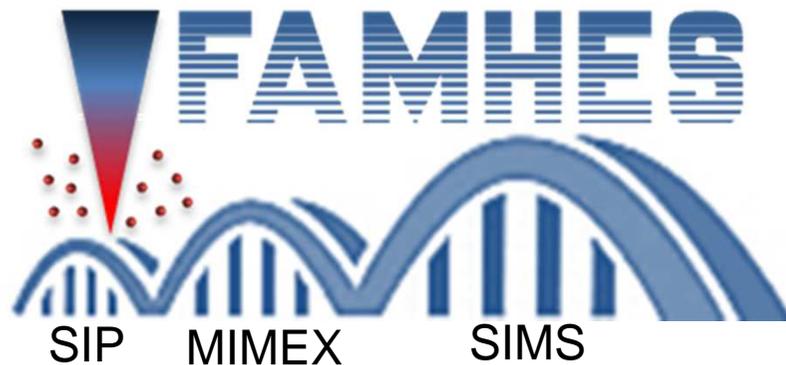
Débouchent sur des ions (marché de niche souvent), délocalisations et marchés non pérennes,

Collaborations étroites avec autres pôles et plateformes,



A.M. permet de faire incrémentalement ce que les lois de la nature empêchent de faire en bloc!

- matériaux périodiques de taille de cellules < 5 mm ou de très faible densité



Thèse
J.D.



Merci de votre attention, questions?

•Date ■ ■

Grand merci aux acteurs de la « Saga »

*J.D. Bartout, C. Colin, S. Forest Centre des Matériaux, Mines ParisTech,
Doctorants: A. Germidis, J.S. Blazy, T. Dillard, V. Goussery, A. Burteau
Post doctorants, A. Kaabi, M. Tebib,
Industriels partenaires: J. Favennec, M. Croset*

■ www.mat-mines-paristech.fr

