

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N°36-2007

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue publiquement par

Céline POULIER

le 8 octobre 2007

<p style="text-align: center;">TRANSFERTS THERMIQUES AU SEIN D'UN MATERIAU POREUX : EFFET DES INTERFACES DANS UNE MICROSTRUCTURE STABLE OU EVOLUTIVE</p>

Thèse dirigée par : David S. SMITH (directeur de thèse)

Joseph ABSI

Jury :

Anne LERICHE, Professeur	LMP, Valenciennes	Rapporteur
Gilbert FANTOZZI, Professeur	GEMPPM-INSA, Lyon	Rapporteur
Jean-Pierre BONNET, Professeur	GEMH-ENSCI, Limoges	Président
Paolo COLOMBO, Professeur	Université de Padoue, Italie	Examineur
David S. SMITH, Professeur	GEMH-ENSCI, Limoges	Examineur
Joseph ABSI, Professeur	GEMH-ENSCI, Limoges	Examineur

A Vincent,

à Raphaël,

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse qui ont su m'inculquer la physique des propriétés thermiques et la simulation numérique.

Je tiens à remercier M. Bonnet qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. En plus de m'avoir accueillie dans son laboratoire, il m'a apporté une aide précieuse pour la compréhension du comportement de l'oxyde d'étain au cours du frittage.

Je tiens également à remercier Mme Leriche et M. Fantozzi, rapporteurs, pour leur lecture attentive ainsi que M. Colombo pour sa participation à ce jury de thèse.

Merci à MM. Champion et Tessier pour les discussions scientifiques, et un merci particulier à Mme Viana du laboratoire GEFSOD qui m'a permis de réaliser des essais mécaniques au sein de son équipe, pour son accueil et ses conseils.

A l'ensemble des personnels techniques des services de caractérisations physiques du solide du GEMH-ENSCI et du SPCTS, à Mme Fargeas du CTTC, au personnel administratif, merci pour votre aide précieuse et votre bonne humeur quotidienne.

A l'ensemble des thésards du GEMH et du SPCTS pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su faire régner dans les différents laboratoires et en particulier, pour leurs conseils et leur aide à divers niveaux : Benoît Naït-Ali (pour la simulation numérique), Vincent Salles, Stéphanie Kadiebu qui m'a initié sur le montage flash-laser, David Marchat, Yoann Joliff (pour la simulation numérique), Edwige Yeugo-Fogaing, Julien Soro.

Sans oublier un grand merci à toutes les personnes, institutions, ayant permis que ces années se passent le plus sereinement possible par l'obtention d'une bourse financée par la région Limousin et le Fonds Social Européen. Petit clin d'œil aux étudiants de MISM licence 1 de 2006-07 qui ont dû me subir pendant ma dernière année de thèse, période critique des dernières expériences et de la rédaction. Aux professeurs et maîtres de conférence avec qui j'ai réalisé ces enseignements, en particulier M. Champarnaud, Mme Cosset, merci pour vos conseils avisés.

Enfin, c'est l'occasion de rappeler à tous mes proches, qu'ils soient de ma famille, amis de plus ou moins longue date, combien leur présence et leur soutien m'ont été et me seront toujours précieux.

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre 1. Contexte général de l'étude	15
<i>Introduction.....</i>	<i>15</i>
<i>1. Généralités sur le transfert de la chaleur dans les solides</i>	<i>15</i>
1.1. Théorie des phonons.....	16
1.2. Chaleur spécifique.....	18
1.3. Conductivité thermique	19
1.4. Conduction dans les pores.....	21
1.5. Rayonnement.....	22
1.5.1. Dans les solides	22
1.5.2. Dans les pores.....	23
1.6. Masse volumique et température.....	24
1.7. Conséquences optiques	24
<i>2. Solides réels polycristallins : importance des joints de grains et défauts</i>	<i>25</i>
2.1. Introduction	25
2.2. Définitions.....	25
2.2.1. Echelle macroscopique.....	26
2.2.2. Désadaptation acoustique : au-dessous de 30 K.....	26
2.2.3. L'approche de Klemens : de 20 °C à 500 °C	27
2.3. Résistance thermique d'un joint de grains	28
<i>3. Modélisation analytique de la conductivité thermique</i>	<i>29</i>
3.1. Les modèles prenant en compte une seconde phase (porosité).....	30
3.1.1. Les modèles simples.....	30
3.1.2. Le modèle de Maxwell.....	30
3.1.3. Le modèle de Rayleigh.....	31
3.1.4. Le modèle de Hashin et Shtrikman	32
3.1.5. Le modèle de Landauer : percolation du milieu effectif	33
3.2. Les modèles tenant compte des interfaces solide-solide.....	33
3.2.1. Le modèle d'Hasselman	33
3.2.2. Le modèle de Nan	34
3.3. Le modèle de Landauer modifié : prise en compte de la résistance des interfaces.....	35
3.4. Conclusion.....	36
<i>4. Notions de déplacements chimiques : frittage.....</i>	<i>36</i>
4.1. La chimie-physique des surfaces.....	37
4.2. Le frittage	38
4.2.1. Energie superficielle.....	38
4.2.2. Diffusion de la matière	39
<i>Conclusion.....</i>	<i>41</i>

Chapitre 2. Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux43

<i>Introduction</i>	43
<i>1. Détermination de la conductivité thermique</i>	44
1.1. La méthode flash-laser : mesure de la diffusivité thermique en régime instationnaire	44
1.1.1. Principe.....	44
1.1.2. Expérimentation	48
1.2. Le conductivimètre : mesure de la conductivité thermique en régime stationnaire.....	51
<i>2. Préparation des échantillons</i>	53
2.1. Les poudres de départ	53
2.2. Les échantillons à 50% de porosité.....	54
2.3. Les échantillons de porosité supérieure à 50% : mousses	55
2.3.1. Etudes préalables : choix de l'émulsifiant et étude de la dispersion des suspensions.....	56
2.3.2. Préparation des mousses.....	56
2.4. Caractérisations physiques des mousses de silice.....	58
<i>3. Conclusion</i>	59
<i>Conclusion</i>	60

Chapitre 3. Comportement de matériaux consolidés : approche numérique, validation expérimentale.....61

<i>Introduction</i>	61
<i>1. Simulation numérique</i>	61
1.1. Introduction	61
1.1.1. Descriptif.....	62
1.1.2. Mode de calcul	64
1.1.3. Préalable aux calculs	65
1.2. Influence de l'aire de contact solide-solide dans les matériaux denses	68
1.3. Introduction de la porosité dans un système de deux blocs en contact.....	70
1.4. Représentation de la microstructure : modèle des sphères tangentes	73
1.4.1. Variation du gradient de température	75
1.4.2. Influence de la taille de grains : effet d'échelle.....	77
1.4.3. Influence de la température	78
1.4.4. Effet de la présence d'eau au joint de grains	79
1.5. Conclusion de la simulation numérique.....	81
<i>2. Les matériaux à 50% de volume poreux</i>	82
2.1. Caractéristiques microstructurales	82

2.2. Conductivité thermique	85
3. Les mousses : porosité supérieure à 50%	88
3.1. Caractérisations microstructurales	88
3.1.1. Les mousses de silice	88
3.1.2. Les mousses d'oxyde d'étain	89
3.2. Conductivité thermique	91
3.2.1. Les mousses de silice	91
3.2.2. Les mousses d'oxyde d'étain	94
Conclusion.....	98
Chapitre 4. Comportement de matériaux à microstructure évolutive	101
<i>Introduction</i>	101
1. Comportement de matériaux à microstructure évolutive : revue.....	102
2. Caractéristiques thermophysiques de SnO ₂ pur pendant le frittage.....	104
2.1. Mécanismes de frittage de l'oxyde d'étain	104
2.2. Comportement thermique.....	106
2.2.1. Préalable : stabilité du compact cru vis-à-vis de l'impulsion laser	106
2.2.2. Variation de la conductivité thermique avec la température	107
2.2.3. Mesure complémentaire au conductivimètre.....	110
2.3. Conclusions et hypothèses	111
3. Rôle des espèces de surface.....	111
3.1. Désorption des espèces de surface	111
3.2. Eau physisorbée et propriétés thermiques de l'échantillon cru.....	113
3.3. Premières conclusions	115
4. Formation des ponts intergranulaires.....	115
4.1. Rôle de la diffusion de surface	115
4.2. Mise en évidence d'un changement structurel à basse température.....	119
4.3. Validation de l'hypothèse.....	121
4.3.1. Résistance mécanique à la rupture	121
4.3.2. Influence du nombre d'interfaces dans le chemin de chaleur	123
4.4. Dernière partie du comportement : retour à la température ambiante.....	124
5. Cas de deux autres oxydes moyennement conducteurs	124
5.1. Alumine Al ₂ O ₃	125
5.2. Oxyde de zinc ZnO	126
Conclusion.....	127

Conclusion générale	131
<i>Annexe 1. Méthodes de caractérisation des poudres et des massifs</i>	<i>135</i>
<i>Annexe 2. Conductivité thermique des mousses de silice mesurées au conductivimètre.....</i>	<i>143</i>
<i>Annexe 3. Statistique de Weibull des échantillons d'oxyde d'étain présentant 44% de porosité traités à différentes températures</i>	<i>145</i>
Bibliographie.....	151
Table des illustrations	163
Liste des tableaux	169

Introduction générale

Les céramiques poreuses sont d'un fort intérêt industriel car la somme de leurs caractéristiques les placent globalement devant les autres matériaux pour des utilisations telles que les isolants thermiques, les membranes, les électrodes pour les piles à combustible, les adsorbants sélectifs pour le nettoyage environnemental et autres filtres à particules réutilisables et les conteneurs pour fuels et gaz. Ce sont notamment la très forte inertie chimique, la résistance thermique élevée, la densité, la résistance aux chocs thermiques et la longue durée de vie de ces céramiques qui en font des matériaux performants dans ces différents domaines d'application.

La maîtrise de leurs propriétés thermophysiques est importante dans l'optimisation de leurs performances en situation de travail. Ces propriétés déterminent, par exemple, non seulement le transfert de la chaleur à travers le matériau soumis à un gradient thermique mais aussi sa capacité à résister aux chocs thermiques. La porosité est présente en quantité significative pour les matériaux céramiques dans un autre cas de figure : les matériaux crus. Lors de l'élaboration, une céramique crue (avant frittage) contient typiquement de 45% à 50% de porosité. Le matériau céramique présente des microstructures fortement différentes avant et après le cycle de frittage, par conséquent les caractéristiques thermophysiques évoluent de façon significative. Dans la cuisson des pièces céramiques de grande dimension, la conductivité thermique et la capacité calorifique vont déterminer s'il y a formation de gradients thermiques transitoires. Ce comportement peut mener à un frittage inhomogène et à des défauts dans la pièce céramique.

Les recherches présentées dans ce manuscrit sont l'aboutissement d'une étude fondamentale visant à comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés thermiques de matériaux hétérogènes et en particulier sur la conductivité thermique. Depuis le travail de Eucken en 1930 sur la conductivité thermique d'un mélange de deux phases, les propriétés thermiques de céramiques denses et poreuses en fonction de leur microstructure ont été largement étudiées. La recherche sur la relation entre les caractéristiques thermiques et les interfaces telles que les joints de grains est paradoxalement moins riche. La microstructure d'une céramique se compose de grains, joints de grains, pores et éventuellement de défauts structuraux (micro-fissures, défauts cristallographiques). La conduction de la chaleur dans la phase solide est

bien connue et l'effet de la porosité est assez bien connu ; en revanche l'effet des joints de grains mérite plus d'attention. Les travaux de Fayette [Fayette 2001] et Grandjean [Grandjean 2002] ont permis de déterminer l'influence de ces joints de grains dans des oxydes polycristallins monophasés (alumine, magnésie, oxyde d'étain). Les échantillons étudiés étaient alors frittés et denses. Avec l'émergence des nanomatériaux, les propriétés des joints de grains vont prendre une plus grande importance. Il ne sera plus possible d'en faire abstraction. Ces informations sur les interfaces permettent de prendre en compte des facteurs microstructuraux réalistes dans des études par simulation numérique de plus en plus pointues.

Dans le cadre de cette thèse, les travaux sont consacrés à l'étude des propriétés thermiques de matériaux poreux et de l'évolution de ces propriétés au cours du cycle de frittage. Nous voulons surtout mettre en évidence le rôle des interfaces solide-solide sur le transfert thermique. L'oxyde d'étain a été choisi comme matériau modèle car les mécanismes de frittage mis en jeu sont bien connus d'une part et d'autre part car il possède une conductivité thermique intrinsèque élevée pour un oxyde. Ce dernier paramètre donne la possibilité de mieux distinguer l'effet résistif des joints de grains sur la conductivité thermique effective. Connaître les mécanismes contrôlant la conduction thermique est la logique adoptée pour rechercher de nouveaux isolants thermiques. La silice, aux propriétés thermiques isolantes, est préparée sous forme de mousses très poreuses. Une étude récente montre l'intérêt de ce type de mousse pour le recyclage des tubes cathodiques [Bernardo 2006] à des fins d'isolation thermique et phonique. La comparaison avec des mousses d'oxyde d'étain très poreuses permet d'étudier l'influence des contributions relatives de la conductivité thermique intrinsèque et de la résistance thermique des joints de grains.

Le dioxyde d'étain présente de plus un intérêt pour l'industrie verrière [Carnifia 1992]. Les électrodes utilisées pour fabriquer les verres spéciaux sont des massifs de SnO_2 dont l'utilisation a augmenté de manière significative depuis 1997. Dès lors l'étude du frittage de ce matériau intéresse toujours les industriels ; la cuisson de pièces massives en elle-même est toujours problématique pour des pièces de dimensions importantes. L'étude de la formation de gradients thermiques pendant la cuisson exige en préalable des données thermophysiques sur le matériau sous forme crue et lors de son évolution avec le traitement thermique. Nous avons donc choisi d'étudier la conductivité thermique de l'oxyde d'étain sous forme de pastilles crues. Ce matériau permet une simplification du problème puisqu'il ne densifie pas sans ajout de frittage.

L'oxyde d'étain pur étudié au cours du frittage permet de voir l'évolution des interfaces. Dans des matériaux frittés à microstructure stable, il permet d'étudier l'effet du nombre d'interfaces sur la conductivité thermique.

Le contexte général de ce travail est présenté dans le chapitre suivant. On y aborde le transfert de la chaleur, les propriétés thermiques des joints de grains, les modèles analytiques permettant d'évaluer la conductivité thermique et quelques notions de frittage indispensables à la bonne compréhension du dernier chapitre. L'élaboration et les méthodes de caractérisation des matériaux sont présentées au Chapitre 2. Le protocole de préparation des mousses par émulsification y est notamment décrit. Un troisième chapitre est consacré aux résultats des simulations numériques : effet local de certaines particularités microstructurales sur la conductivité thermique. Les mesures de la conductivité thermique relatives aux matériaux frittés contenant différents taux de porosité sont présentées avec une étude paramétrique concernant la taille de grains, la conductivité thermique intrinsèque et le taux de porosité. Dans un dernier chapitre, la variation de la conductivité thermique de l'oxyde d'étain au cours du frittage est étudiée à partir de céramiques crues. Une analyse complète des propriétés physico-chimiques a été nécessaire pour expliquer le comportement singulier observé.

Chapitre 1. Contexte général de l'étude

Introduction

L'étude des propriétés thermiques de matériaux poreux est un problème complexe : la propagation de la chaleur se fait au travers des grains, des joints de grains dont nous montrerons l'influence non négligeable, et des pores. Il convient de s'intéresser dans un premier temps aux modes de transfert de la chaleur dans les solides et dans les gaz.

Outre les propriétés intrinsèques du matériau, sa microstructure (joints de grains, porosité et taille des pores) a son importance. La microstructure et l'influence des joints de grains sur le chemin de la chaleur sont présentées dans une deuxième partie de ce chapitre. De nombreux modèles analytiques permettent d'estimer la conductivité thermique d'un matériau connaissant tout ou partie de sa microstructure. Nous présenterons dans ce chapitre les modèles les plus pertinents en lien avec les microstructures des matériaux étudiés. Une étude par modélisation numérique est présentée au Chapitre 3. Enfin, les facteurs thermophysiques évoluent lors de la cuisson d'un matériau parallèlement à l'évolution de la microstructure : de la pièce crue où les grains sont accolés au matériau fritté consolidé par la formation des joints de grains, le développement des cous intergranulaires et l'élimination de la porosité. Nous présenterons ces phénomènes regroupés sous le terme de frittage dans une dernière partie.

1. Généralités sur le transfert de la chaleur dans les solides

Un flux de chaleur s'établit dès lors qu'il existe une différence de température entre deux points. Le second principe de la thermodynamique stipule que cette chaleur s'écoule toujours de la zone chaude vers la zone froide. Selon les conditions dans lesquelles on se trouve, trois modes de transfert de chaleur peuvent s'établir. Par conduction dans un milieu matériel et immobile, le transfert est caractérisé par la conductivité thermique du milieu. Par convection dans un milieu matériel en mouvement, le transfert est alors caractérisé par un coefficient d'échange ; il existe plusieurs types de convection (naturelle, forcée, mixte). Enfin le rayonnement thermique prend place même en l'absence de milieu matériel. Il est dû à des radiations électromagnétiques dans la bande spectrale de l'ultraviolet à l'infrarouge, soit de $0,1 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$.

Le transfert de la chaleur dans les solides peut intervenir selon deux modes : conduction, et rayonnement, ce dernier nécessitant une certaine élévation de température pour ne plus être négligeable. La convection se met en place dans les fluides en mouvement (convection naturelle ou forcée). Il faut une taille de pores suffisamment importante pour que ce mécanisme devienne significatif. Dans les solides, la conduction est la somme des contributions amenées par différents porteurs de chaleur : les électrons et les phonons. Les électrons participent au transfert de charge et contribuent au transfert de la chaleur principalement dans les métaux. Les principaux porteurs de chaleur dans les céramiques sont les phonons. Ce sont des quasi-particules (des ondes élastiques) décrivant les mouvements de vibration des atomes. Le rayonnement est porté par les photons, quasi-particules qui quantifient l'énergie électromagnétique. Il ne nécessite aucun support matériel, cependant on différencie le rayonnement dans le solide et à travers les pores.

On va s'intéresser ici au transfert de chaleur par les vibrations thermiques dans les milieux solides isolants. La convection ne représente pas une contribution majeure, mis à part dans le cas des matériaux fortement poreux avec une taille de pores supérieure au millimètre. Le rayonnement ne devient significatif qu'à haute température et dans cette étude la température maximale de mesure est d'environ 500 °C. Ce mode de transfert de chaleur peut être négligé.

1.1. Théorie des phonons

A une température supérieure à 0 K, les atomes acquièrent de l'énergie thermique ce qui se traduit par une vibration de ces atomes à une amplitude et une fréquence particulière. En appliquant les équations du mouvement aux vibrations du réseau, les modes normaux de vibration sont alors caractérisés par une pulsation ω et un vecteur d'onde \vec{K} . La relation entre ω et K est appelée relation de dispersion, elle est fonction de la direction considérée et de la polarisation. Il existe une relation linéaire $\omega = v_s K$ (avec v_s la vitesse du son, K le module du vecteur d'onde) valable aux basses fréquences quand les vibrations du réseau sont assimilables à des ondes acoustiques.

La Figure 1-1 représente les courbes de dispersion pour un réseau dont la maille contient deux atomes de masse différente (cas typique des céramiques). A une fréquence donnée il existe une infinité de valeurs de K c'est pourquoi la représentation se restreint à la première zone de

Brillouin entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$ avec a le paramètre de maille. Il existe trois modes indépendants un longitudinal L et deux transverses T1 et T2. Selon sa fréquence de vibration, la courbe de dispersion appartient à la branche des phonons optiques O (la fréquence de vibration se situe dans l'Infrarouge) ou des phonons acoustiques A aux basses fréquences.

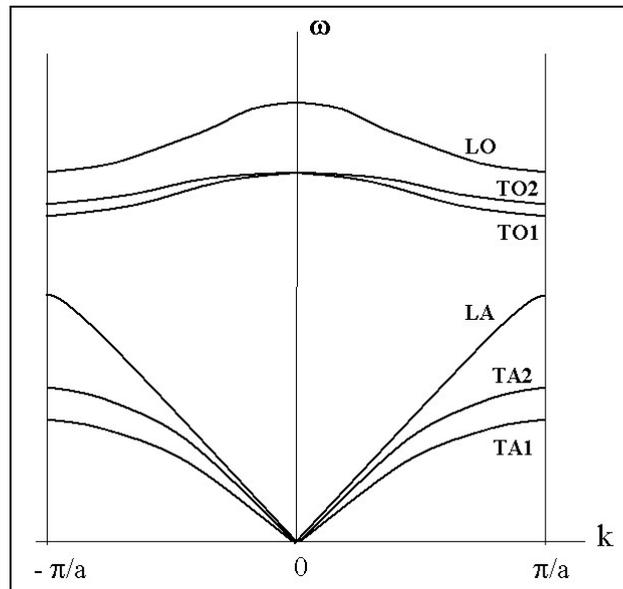


Figure 1-1 : courbes de dispersion dans un réseau contenant deux atomes de masse différente par maille.

La vibration de chaque atome est transmise aux voisins, un mouvement collectif se met en place sous forme d'une onde élastique. Le terme phonon désigne la quantification de l'énergie d'une telle vibration collective des atomes ; par analogie, le photon est le quantum d'énergie d'une onde électromagnétique. Les valeurs d'énergie E permises aux phonons sont données par l'équation :

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Équation 1-1}$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et h la constante de Planck, n un nombre entier positif. La notion de phonon peut

être étendue à des quasi-particules avec des énergies particulières, l'idée d'un gaz de phonons peut être introduite. Il est décrit avec une approche similaire à celle d'un gaz classique. Le mouvement des phonons est limité par les défauts de la microstructure, les dimensions du solide (principalement pour les monocristaux) et les collisions entre phonons résultant des interactions

anharmoniques. Il n'y a pas conservation du nombre de phonons [Ashcroft 2002]. La distance maximale, à une température donnée, que peut parcourir un phonon sans entrer en collision avec un autre est le libre parcours moyen. Dans l'alumine, à la température ambiante, il vaut approximativement 30 Å [Charvat 1957] et 40 Å dans le quartz à 0 °C [Kittel 1998]. Passé une certaine température, la collision de deux phonons ne donne plus un troisième phonon allant dans la même direction (processus ou mode normal) mais un phonon résistif. C'est un processus Umklapp (de l'allemand, retournement) [Kittel 1998]. Les deux modes sont illustrés à la Figure 1-2.

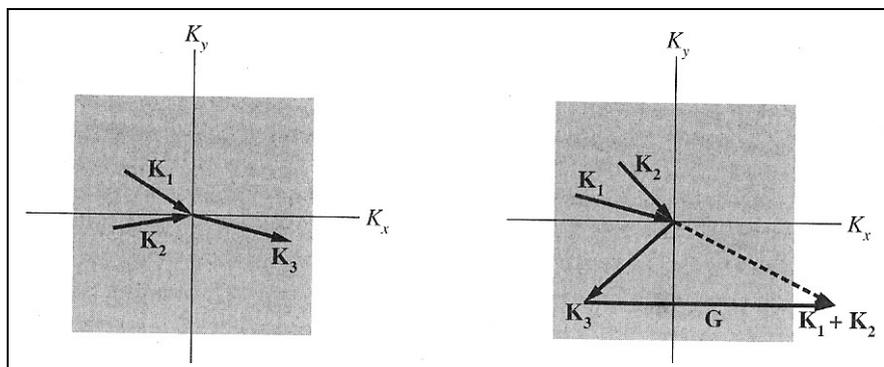


Figure 1-2 : processus normal à gauche et processus Umklapp à droite lors de la collision de phonons, schématisés dans la première zone de Brillouin (carré gris) où K_i est le vecteur d'onde du phonon i , G est le vecteur d'onde à soustraire au phonon 3 résistif, résultant de la collision, pour qu'il reste dans la première zone de Brillouin ; d'après [Kittel 1998].

En pratique, ces phonons rétrodiffusés sont responsables de la restauration de l'équilibre thermique et par conséquent de la résistance thermique déterminant ainsi la conductivité thermique. Physiquement, la frontière entre les deux types de processus est schématisée dans la première zone de Brillouin. Quand le phonon résultant de l'interaction de deux autres phonons sort de cette zone, alors ce troisième phonon est résistif, Figure 1-2. Il faut pour cela que les phonons qui entrent en collision aient une énergie minimale, c'est pourquoi les processus Umklapp ne se mettent en place qu'à partir d'une certaine température.

1.2. Chaleur spécifique

Les vibrations du réseau sont responsables d'une autre caractéristique thermophysique d'un solide isolant : la chaleur spécifique. Elle représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir

à un gramme (1 g) d'une substance pour élever sa température d'un kelvin (1 K). C'est la dérivée partielle de l'énergie interne U du système par rapport à la température T à volume constant C_v . La différence avec la chaleur spécifique à pression constante, C_p déterminée expérimentalement, est considérée négligeable pour les solides. Dans les conditions expérimentales d'un solide à volume constant, le modèle de Debye donne l'expression :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{Équation 1-2}$$

avec $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ et $x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$, N le nombre de mailles cubiques monoatomiques constituant le

cristal considéré, k_B la constante de Boltzmann, θ_D la température de Debye. Cette expression considère que l'énergie interne n'est due qu'à la vibration du réseau (dans les céramiques, la contribution de l'énergie cinétique des électrons est négligée) et que le cristal est un milieu continu. Cette expression décrit la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température T . A basse température, celle-ci varie en T^3 ; au-dessus de la température de Debye, la chaleur spécifique tend vers une valeur constante (loi de Dulong et Petit : $C_v^{\text{molaire}} = 24,94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Il sera nécessaire de tenir compte de la variation de la chaleur spécifique avec la température dans la détermination expérimentale de la conductivité thermique.

La température de Debye θ_D (en K) est définie par :

$$\theta_D = \frac{h \gamma_{\max}}{k_B} \quad \text{Équation 1-3}$$

avec h la constante de Planck, γ_{\max} la fréquence maximale de vibration du solide et k_B la constante de Boltzmann. Cette température correspond à l'excitation du mode de plus haute énergie du système.

1.3. Conductivité thermique

Dans un matériau où la température n'est pas uniforme se met en place un transfert d'énergie sous forme d'un flux de chaleur, c'est la loi empirique de Fourier définie en 1822 :

$$\varphi = -\lambda \frac{dT}{dz} \quad \text{Équation 1-4}$$

exprimée ici selon la direction z avec φ la densité de flux thermique, T la température, λ la conductivité thermique. La conductivité thermique est le facteur de proportionnalité entre le flux thermique et le gradient de température.

La théorie cinétique des gaz permet d'associer la conductivité thermique au libre parcours moyen des molécules de gaz. Elle postule que l'énergie est transportée par les molécules en mouvement. Cette théorie généralisée aux solides permet d'écrire une expression prenant en compte l'ensemble des porteurs de chaleur :

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_i (C_{v,i} v_i \bar{l}_i) \quad \text{Équation 1-5}$$

avec pour chaque porteur i : $C_{v,i}$ la chaleur spécifique volumique, v_i la vitesse moyenne et \bar{l}_i le libre parcours moyen.

Dans le cas d'un solide polycristallin non-métallique, le comportement des vibrations du réseau mène à une variation importante de la conductivité thermique avec la température. A très basse température, quand la propagation des vibrations du réseau n'est limitée que par les dimensions du cristal, la conductivité thermique varie comme la chaleur spécifique en T^3 . Cependant à des températures de l'ordre de 20 ou 30 K, le libre parcours moyen des vibrations thermiques est contrôlé par les processus Umklapp. Celui-ci décroît fortement avec la température et par conséquent la conductivité thermique suit un comportement proche de $1/T$ dans la gamme de température qui nous intéresse dans ce travail : de 0 °C jusqu'à 1000 °C. Pour les hautes températures, la conductivité thermique attribuée aux vibrations du réseau tend vers une limite naturelle où le libre parcours moyen devient de l'ordre de grandeur de la distance interatomique.

Tableau 1-1 : valeurs décroissantes de conductivité thermique à 20 °C pour divers solides, un liquide et un gaz.

Matériau	Diamant	Cuivre	Quartz	Béton ordinaire	Eau	Laine de verre	Air
Conductivité thermique à 20 °C ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	895 à 2300	401	6,8 à 12	1,6 à 2,1	0,60	0,04	0,026

En conclusion, la conductivité thermique représente l'aptitude du milieu à conduire la chaleur. Elle varie de 0 à $3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à la température ambiante, Tableau 1-1. Elle est fortement influencée par la structure du matériau, notamment par les pores, les joints de grains, les impuretés et autres défauts dus à des facteurs externes. Elle est fonction de la direction de mesure dans les matériaux anisotropes.

1.4. Conduction dans les pores

Les matériaux que l'on se propose d'étudier sont très poreux. Nous utilisons l'hypothèse que la conductivité thermique du gaz dans le pore est la même que celle de l'air libre. Cette approximation est valable dans un intervalle donné de taille de pores. Les fluides en mouvement au contact d'autres substances peuvent diffuser la chaleur dans un sens ou dans l'autre. Cette diffusion est caractérisée par un coefficient d'échange par convection h en $\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$. La formation d'un flux de gaz dans un matériau céramique nécessite cependant un gradient de température et une taille de pores suffisants [Schulle 1991] : dans les matériaux poreux, même à haute température, un flux gazeux ne peut se former que dans un pore d'un diamètre minimum de 5 mm.

Il existe une autre dépendance de la conductivité thermique du gaz avec la taille du pore due à l'effet Knudsen. Cet effet permet de comprendre pourquoi dans les petits pores la conductivité thermique du gaz est plus faible que dans un volume plus grand. Les particules de gaz sont en mouvement et leur agitation est fonction de la température et de la pression du gaz : le libre parcours moyen régit la conduction. Dans les très petits pores, ce libre parcours moyen devient tellement dépendant des dimensions du pore que la pression partielle du gaz n'intervient plus [Collishaw 1994] :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_o}{1 + 2\beta K_n} \quad \text{Équation 1-6}$$

avec λ_o la conductivité thermique du gaz libre, K_n le nombre de Knudsen défini à l'Équation 1-7 et β égal à 1,5 pour l'air.

$$K_n = \frac{\bar{l}}{d} \quad \text{Équation 1-7}$$

avec \bar{l} le libre parcours moyen du gaz non soumis à l'effet Knudsen et d le diamètre du pore. La variation de la conductivité thermique obtenue en fonction du diamètre du pore (ou de l'épaisseur de la lame d'air) est présentée sur la Figure 1-3. A température ambiante, la conductivité thermique de l'air passe de $0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0,016 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans un pore de diamètre $1 \mu\text{m}$ et à $0,0004 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans un pore de 10 nm de diamètre.

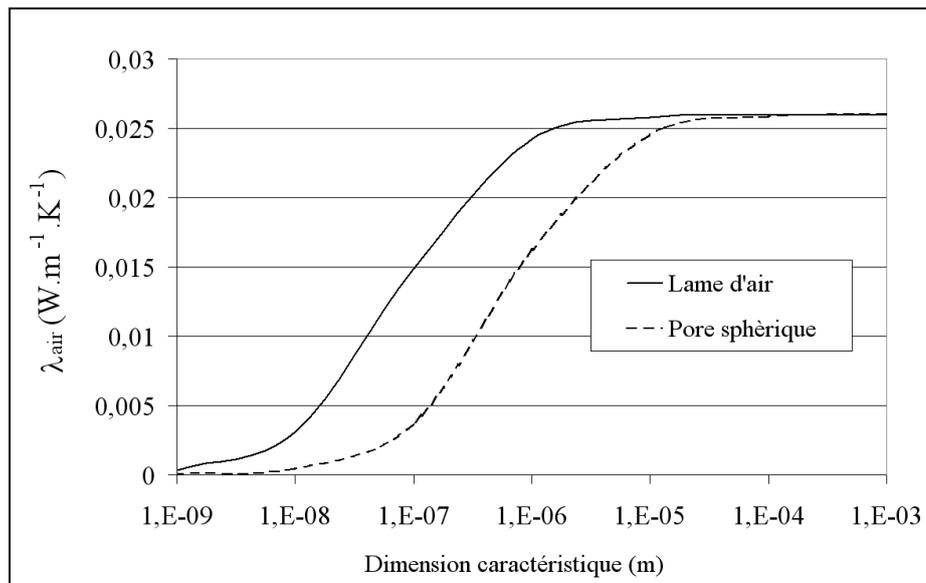


Figure 1-3 : conductivité thermique de l'air en fonction de la dimension caractéristique du système : le diamètre du pore sphérique ou l'épaisseur de la lame d'air, d'après [Naitali 2005].

1.5. Rayonnement

1.5.1. Dans les solides

La contribution du rayonnement à la conductivité thermique d'un solide peut être décrite par l'expression :

$$\lambda_{s,r} = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 \overline{l_{\text{photon}}} \quad \text{Équation 1-8}$$

avec σ la constante de Stefan Boltzmann, n l'indice de réfraction du milieu et $\overline{l_{\text{photon}}}$ le libre parcours moyen des photons. Plus le milieu est transparent plus ce libre parcours moyen des photons est important. Il se décompose en deux contributions, une due à l'absorption et fixée par la nature du solide, l'autre à la dispersion et fortement dépendante de la microstructure.

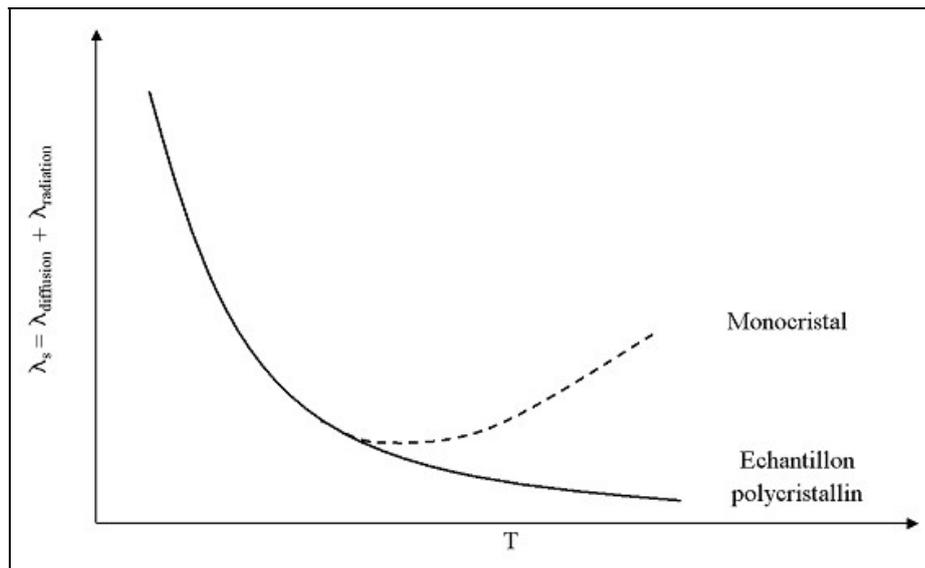


Figure 1-4 : schématisation de la conductivité thermique en fonction de la température d'un même matériau sous sa forme monocristalline et polycristalline, d'après [Charvat 1957].

Les matériaux polycristallins et/ou présentant des défauts dans leur microstructure font baisser le libre parcours moyen des photons, réduisant la contribution du rayonnement à la conductivité thermique globale. Un exemple est présenté sur la Figure 1-4. La conductivité thermique dans un monocristal augmente passé une certaine température. Dans le matériau polycristallin, la contribution du rayonnement est fortement atténuée par la présence des joints de grains (centres de diffusion).

1.5.2. Dans les pores

Lorsque le matériau est très poreux et présente des pores de taille supérieure à $100 \mu\text{m}$, le rayonnement au travers des pores intervient. La contribution de ce rayonnement à la conductivité thermique des pores ($\lambda_{p,r}$) s'ajoute à la part due à la conduction et s'écrit :

$$\lambda_{p,r} = 4 \varepsilon \sigma T^3 d$$

Équation 1-9

avec ε l'émissivité des surfaces et d la taille caractéristique des pores [Helte 1993]. Il existe d'autres expressions prenant en compte la forme des pores.

1.6. Masse volumique et température

Avec l'augmentation de la température, le volume spécifique d'un cristal augmente. Ce phénomène est lié à la dissymétrie de la courbe de Condon-Morse représentant l'énergie potentielle entre les atomes en fonction de la distance moyenne qui les sépare [Gerl 1997]. Le coefficient volumique de dilatation a se définit par :

$$a = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

Équation 1-10

avec V le volume de l'échantillon en m^3 et T la température en K. L'évaluation de la conductivité thermique par la méthode flash-laser exige de connaître la masse volumique. Cependant l'absence de densification de l'oxyde d'étain et son faible coefficient de dilatation donnent la possibilité d'utiliser la valeur déterminée à la température ambiante pour l'ensemble de la gamme de température étudiée. Le faible coefficient de dilatation du quartz permet aussi de négliger les variations de volume entre la température ambiante et $500^\circ C$ pour les échantillons de silice poreuse.

1.7. Conséquences optiques

La vibration du réseau est modélisée par un ensemble d'oscillateurs harmoniques, chaque ressort étant un atome. Suivant l'état d'excitation du système, il va pouvoir absorber les radiations provenant de l'extérieur sous la condition qu'elles aient une longueur d'onde appartenant à l'intervalle fixé par les phonons. Celui-ci se partage en deux branches, l'optique et l'acoustique, qui ne se recouvrent pas. C'est ce qui explique pour les diélectriques l'absorption dans une partie de l'infrarouge et dans l'ultraviolet avec une bande de transparence entre les deux domaines [Kingery 1976]. Cela implique des précautions expérimentales lors de la mesure par le flash-laser.

Le maximum d'émission de photons par un corps noir est fonction de sa température, c'est la loi de Planck. La loi de Wien, dérivée de la loi de Planck, décrit le déplacement de cette longueur d'onde maximale λ_{\max} en μm en fonction de la température T en K :

$$\lambda_{\max} = \frac{2898}{T} \quad \text{Équation 1-11}$$

Lors des mesures infrarouge de la diffusivité par des techniques de photothermie en régime instationnaire, il convient de choisir le détecteur infrarouge en adéquation avec la température de mesure. De plus pour les oxydes céramiques, l'émissivité des surfaces est améliorée par un dépôt de graphite.

2. Solides réels polycristallins : importance des joints de grains et défauts

2.1. Introduction

Les interfaces sont des résistances thermiques. Une céramique frittée présente une microstructure constituée de grains et de porosité résiduelle. Les joints de grains représentent la surface d'accolement formée entre deux cristaux de même nature. Ils sont notamment caractérisés par le fait que les deux cristaux ou grains ont des orientations cristallographiques différentes. Pour deux grains solides de phases différentes, on parle habituellement d'interface solide-solide ou joint hétérophase. Le terme de joint de grains est réservé aux systèmes monophasés comme ceux de cette étude.

2.2. Définitions

Les joints qui nous intéressent sont les interfaces séparant deux solides de même nature chimique et cristallographique, soit des joints homophases. Les premières études menées sur les interfaces ont portées sur les métaux. Cette approche mécanique développée par Burgers décrit le joint de grains comme un ensemble de dislocations. Read et Shockley ont même élaboré une théorie liant énergie interfaciale et angle de désorientation entre les réseaux cristallins de grains accolés. Ces travaux ont été extrapolés aux céramiques avec quelques adaptations nécessaires [Sutton 1995].

A l'échelle macroscopique, le joint de grains peut être défini comme une interface solide-solide, une séparation d'épaisseur nulle. En réalité, un certain volume est modifié par le contact entre les grains : c'est l'interphase dont l'épaisseur est fonction de la propriété étudiée. Les joints de grains ne sont pas une phase amorphe, ou du moins ils ne forment pas un volume non cristallisé. Cependant, même une faible quantité d'ajout (inférieure à 0,5%) dans une céramique monophasée peut entraîner la formation d'une seconde phase localisée aux joints. Les joints de grains dans les céramiques ont tendance à se facetter pour minimiser leur énergie. Ce phénomène appelé microfacettage a été clairement observé dans l'alumine en particulier.

Dans les matériaux polycristallins, les joints de grains vont agir comme des centres de diffusion des phonons. Deux grands modèles présentent cette interaction phonon-interface : la désadaptation acoustique et le modèle de Klemens. Une approche macroscopique permet de comprendre le phénomène physique avant d'aborder les notions de physique théorique.

2.2.1. Echelle macroscopique

Si on considère que la conductivité thermique n'est affectée qu'au niveau du joint, alors le flux de chaleur est perturbé par le passage d'un réseau cristallin à l'autre ce qui revient à une association de résistances en série dans le cas idéal, Figure 1-5 : la résistance due aux grains et la résistance aux joints de grains.

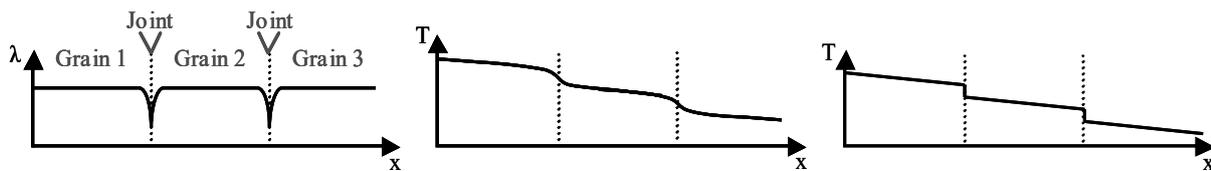


Figure 1-5 : influence des joints de grains sur la conductivité thermique, profil de température (au milieu) et modélisation de ce profil (à droite) par le modèle des résistances en série pour un matériau soumis à une différence de température selon la direction x .

2.2.2. Désadaptation acoustique : au-dessous de 30 K

Ce modèle s'applique pour des températures inférieures à 30 K. Un phonon incident arrive sur un joint de grains, supposé plan et de contact parfait, il se réfléchit ou est transmis. La probabilité de transmission est fonction de l'énergie des phonons et elle est gouvernée par une

analogie acoustique avec les équations de Fresnel. Dans le cas de la transmission, ce passage affecte la longueur d'onde du phonon ce qui le rend moins énergétique. Cette analyse ignore, entre autre, la dispersion des phonons et n'est plus valable au-dessus de 1 K. De plus, Eisenmenger *et al.* mettent en évidence un phénomène de diffusion des phonons haute fréquence dans le cas d'interfaces imparfaites [Koblinger 1983].

Swartz a intégré le phénomène de diffusion des phonons au modèle de désadaptation acoustique [Swartz 1989]. La probabilité de passage des phonons au travers du joint de grains n'est plus fonction que de la densité d'état des phonons. Les phonons arrivant et ceux repartant de l'interface sont indépendants les uns des autres, ce sont de « nouveaux » phonons de vecteurs d'onde propres. Selon ces critères et au-dessous de 30 K, le désaccord entre résultats théoriques et expérimentaux n'excède pas 30%.

Au-dessus de cette température, la dispersion des phonons n'est plus négligeable. Il faut alors passer à des modèles dits de réseau qui décrivent les deux réseaux cristallins formés par les grains et la transmission à travers l'interface qui les sépare. Young et Maris décrivent un de ces modèles de réseau pour une structure cubique à faces centrées [Young 1989] tandis que Petterson *et al.* réalisent le même travail pour un paramètre de maille différent de part et d'autre du joint de grains [Petterson 1990].

2.2.3. L'approche de Klemens : de 20 °C à 500 °C

Cette approche a été développée pour considérer l'effet des interfaces et plus précisément des joints de grains sur la conductivité thermique [Klemens 1955]. Elle regroupe une approche mécanique et le modèle de désadaptation acoustique. D'un point de vue microscopique et à température supérieure à 300 K, le joint est considéré comme un ensemble de dislocations qui diffusent les vibrations du réseau en modifiant leur fréquence de vibration et leur amplitude. Le libre parcours moyen et par conséquent la conductivité thermique s'en trouvent réduits. L'auteur a par la suite remanié son hypothèse en considérant une zone désordonnée au joint au lieu d'un plan [Klemens 1994]. Cette dernière représentation semble contribuer plus fortement à la résistance thermique du joint mais ne l'explique pas dans son intégralité. La comparaison de ces hypothèses avec des résultats expérimentaux n'est pas aisée tant la microstructure complexe du joint n'est prise en compte que partiellement par le modèle.

Quelle que soit la définition thermique, les joints de grains sont des sites énergétiques propices aux déplacements chimiques et présentant une résistance au passage des phonons.

2.3. Résistance thermique d'un joint de grains

La résistance d'interface entre les matériaux est devenue le sujet de nombreux travaux depuis une quinzaine d'année. Donner une valeur à la résistance thermique d'un joint de grains nécessite cependant quelques précautions. Basée sur l'observation que la conductivité thermique est dépendante de la taille moyenne de grains, la conductivité thermique moyenne de la phase solide est approchée par la relation des résistances en série où apparaît la résistance thermique moyenne d'un joint de grains :

$$\lambda_{\text{polycristal}} = \left(\frac{1}{\lambda_{\text{monocristal}}} + nR_{\text{th}} \right)^{-1} \quad \text{Équation 1-12}$$

avec $\lambda_{\text{monocristal}}$ la conductivité thermique du monocristal en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, R_{th} la résistance thermique moyenne d'un joint de grains en $\text{m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et n le nombre de joints de grains en m^{-1} . Cette relation prend pour hypothèse un matériau à propriétés isotropes et une résistance des joints de grains qui ne varie pas avec la température. La première hypothèse ne semble pas trop restrictive dans le cas de matériau polycristallin, la seconde est d'autant plus valable que des études théoriques montrent que la résistance du joint de grains est indépendante de la température pour $T > \theta_D/2$, où θ_D désigne la température de Debye du matériau [Young 1989].

Des échantillons du même matériau sont préparés de façon à avoir des tailles de grains différentes d'un échantillon à l'autre. Connaissant n , $\lambda_{\text{monocristal}}$ et la conductivité thermique expérimentale (ou effective) λ de chaque échantillon considéré, il est alors possible de déterminer la résistance thermique moyenne d'un joint de grains. Cette méthode suppose que cette dernière ne varie pas d'un échantillon à l'autre. Pour ne considérer que la phase solide de ces échantillons pratiquement denses, une correction de la porosité est réalisée en utilisant le modèle analytique de Landauer. Il permet de recalculer la conductivité thermique de la phase solide en enlevant la contribution de la porosité. Ce modèle est connu pour être fiable à des taux de porosité inférieurs à 60%. Pour les matériaux étudiés précédemment au laboratoire, on peut ainsi fixer quelques valeurs de la résistance thermique, Tableau 1-2. Dans ce tableau est reportée

une valeur de la résistance thermique pour la zircone avec 8 à 15% molaire d'oxyde d'yttrium. Cette valeur est déterminée par Yang selon la même théorie développée ici [Yang 2002] pour des températures de mesure plus basses précisées dans le tableau. L'ordre de grandeur des résistances thermiques d'un système à l'autre est le même ce qui conforte la méthode de détermination.

Tableau 1-2 : résistance thermique d'un joint de grains pour quelques matériaux selon la température et la référence bibliographique correspondante.

Matériau	Résistance thermique moyenne d'un joint de grain ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$)	Référence
SnO_2	$1,2 \cdot 10^{-8}$ (entre 20 °C et 400 °C)	[Smith 2003]
$\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$	$1,0 \cdot 10^{-8}$ (entre 20 °C et 400 °C)	[Smith 2004]
MgO	$0,7 \cdot 10^{-8}$ (entre 20 °C et 400 °C)	[Smith 2003]
ZrO_2 dopée Y_2O_3	$0,9 \cdot 10^{-8}$ (entre -248 °C et 207 °C)	[Yang 2002]

3. Modélisation analytique de la conductivité thermique

La conductivité thermique d'un solide est fonction de nombreux paramètres : conductivité et fraction volumique de chaque phase, joints de grains et interfaces, taux et distribution de la porosité notamment. La prévision de cette conductivité thermique effective pour nos matériaux hétérogènes (typiquement des matériaux poreux présentant ainsi deux phases : solide et gaz) est possible à partir de modèles analytiques. L'échelle à laquelle on se place est importante : à l'échelle microscopique, selon que l'on se trouve dans un grain ou dans un pore, la conductivité thermique ne sera pas la même. Pour cela, on se propose d'observer la variation de la conductivité thermique effective ou globale λ_{eff} : on se place à une échelle où le volume de matériau étudié peut être considéré comme homogène du point de vue des propriétés thermiques.

Il existe de nombreux modèles analytiques de calcul de la conductivité thermique effective. Selon le cas de figure, on choisit le modèle le plus adapté pour la prise en compte du nombre de phases, de la porosité, de la forme et de la distribution des constituants, des interfaces solide-solide et des interactions entre les différents constituants. Parmi ces modèles, une majorité

a été adaptée de la science de l'électricité. On considère deux phases 1 et 2, de fraction volumique v_1 et v_2 ($v_1 + v_2 = 1$) et de conductivité thermique λ_1 et λ_2 .

3.1. Les modèles prenant en compte une seconde phase (porosité)

3.1.1. Les modèles simples

Etablis à partir d'analogie électrique, les modèles série ($\lambda_{\text{série}}$) et parallèle ($\lambda_{\text{parallèle}}$) sont les limites haute et basse de la conductivité thermique. Deux phases sont réparties en couches, comme illustré à la Figure 1-6 :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{série}}} = \frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2} \quad \text{Équation 1-13}$$

$$\lambda_{\text{parallèle}} = \lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2 \quad \text{Équation 1-14}$$

Ces équations ont été généralisées à i phases par Wiener [Wiener 1912], exprimant les bornes haute λ_{max} et basse λ_{min} de la conductivité thermique de composés multiphasés :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{min}}} = \sum_i \left(\frac{v_i}{\lambda_i} \right) \quad \text{Équation 1-15}$$

$$\lambda_{\text{max}} = \sum_i (\lambda_i v_i) \quad \text{Équation 1-16}$$

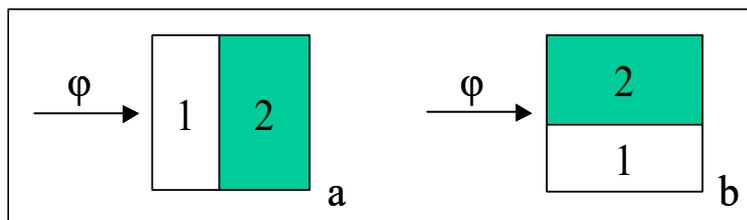


Figure 1-6 : représentation du modèle série (a) et parallèle (b) avec φ le flux de chaleur.

3.1.2. Le modèle de Maxwell

Ce modèle considère que la seconde phase (λ_2, v_2) est constituée de sphères isodiamètres non connectées et qui n'influent pas sur le champ thermique des sphères voisines, ce qui consiste à avoir une distance inter-particules supérieure au rayon des sphères et une fraction volumique de seconde phase maximale de 0,10 à 0,15 [Maxwell 1904] :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 + v_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \right]$$

Équation 1-17

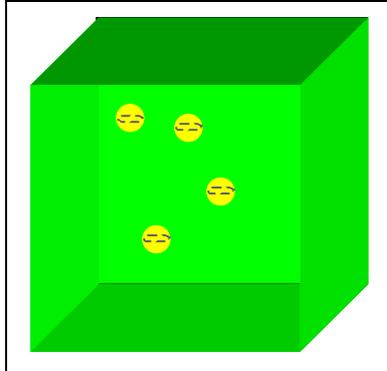


Figure 1-7 : géométrie représentative du modèle de Maxwell (sphères de seconde phase).

Eucken a étendu ce modèle à n familles de sphères de diamètres différents. C'est le modèle de Maxwell-Eucken.

3.1.3. Le modèle de Rayleigh

Ce modèle bidimensionnel représente des disques de seconde phase dans une matrice solide [Rayleigh 1892]. Il correspond en 3D à un réseau de cylindres, Figure 1-8. Les hypothèses sont les mêmes que celles du modèle de Maxwell, les lignes de flux restent dans la matrice et ne sont pas perturbées par le voisinage des inclusions :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + \lambda_1 + v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + \lambda_1 + v_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \right]$$

Équation 1-18

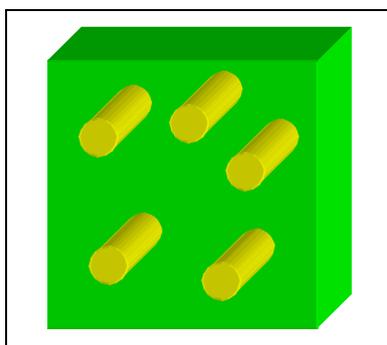


Figure 1-8 : géométrie représentative du modèle de Rayleigh (cylindres de seconde phase).

3.1.4. Le modèle de Hashin et Shtrikman

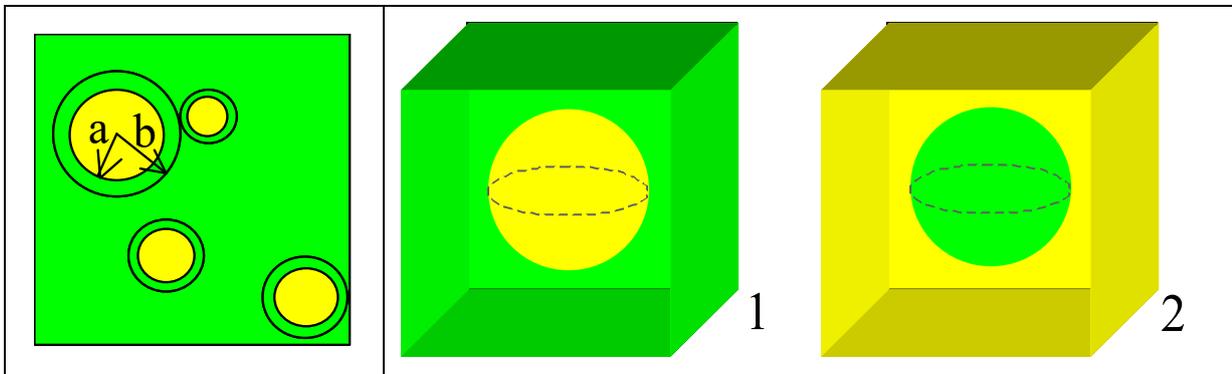


Figure 1-9 : de gauche à droite, représentation 2D et bornes supérieure (1) et inférieure (2) du modèle de Hashin et Shtrikman.

Hashin et Shtrikman ont développé un modèle de matrice renforcée par des sphères. Appliqué tout d'abord au calcul des propriétés mécaniques, il est étendu aux propriétés thermiques. Comme pour les modèles précédents, la microstructure est biphasée. Les phases sont homogènes et isotropes, la matrice est supposée infinie [Hashin 1962]. Pour considérer un champ de température uniforme dans les inclusions, chaque sphère de seconde phase et de rayon a est entourée d'une calotte de rayon b de matériau de la matrice posant une distance minimale d'approche des sphères entre elles, Figure 1-9. La fraction volumique de seconde phase est égale à $(a/b)^3$. L'hypothèse admise est que selon ces conditions le champ de température dans la matrice n'est pas perturbé par les inclusions. Les bornes obtenues sont les plus restrictives de la conductivité thermique, pour un modèle ne tenant compte que de la fraction volumique des phases :

$$\lambda_1 + \frac{v_2}{\left(\frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} + \frac{v_1}{3\lambda_1}\right)} < \lambda_{\text{eff}} < \lambda_2 + \frac{v_1}{\left(\frac{1}{(\lambda_1 - \lambda_2)} + \frac{v_2}{3\lambda_2}\right)} \quad \text{Équation 1-19}$$

Il est essentiellement valable pour des conductivités thermiques proches. La borne inférieure correspond au modèle de Maxwell.

3.1.5. Le modèle de Landauer : percolation du milieu effectif

Ce modèle considère deux phases réparties en domaines de même taille, Figure 1-10 [Landauer 1952]. Il est développé pour les mélanges de métaux et s'avère pertinent pour les verres de base As_xTe_{1-x} [Ast 1974]. Il est basé sur la théorie du milieu effectif. Un solide est composé de deux phases mélangées aléatoirement, l'une plus isolante électrique que l'autre (deux métaux). A partir d'une certaine fraction volumique, la phase la plus conductrice va traverser de façon continue le solide et imposer sa valeur de conductivité électrique au solide. La percolation est le fait que la phase soit continue d'un bout à l'autre du solide comme on peut le voir sur la Figure 1-10. Le comportement électrique du solide va passer de conducteur à isolant selon la fraction volumique des phases. Le passage d'un comportement à l'autre marque le seuil de percolation autour de 70%. L'analogie avec la conductivité thermique est valable.

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left[\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) + \left([\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1)]^2 + 8\lambda_1\lambda_2 \right)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 1-20}$$

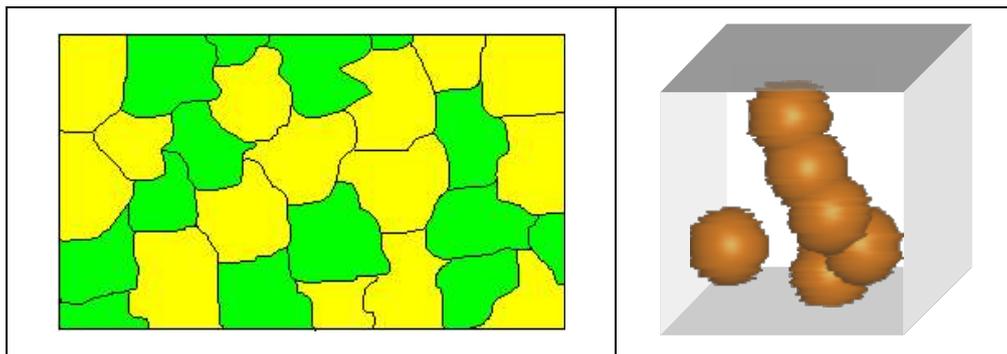


Figure 1-10 : représentation 2D et 3D de la répartition de phase envisagée dans le modèle de Landauer et de la percolation d'un milieu.

3.2. Les modèles tenant compte des interfaces solide-solide

Les modèles tenant compte des interfaces sont développés pour des matériaux composites et considèrent ainsi les interfaces matrice-seconde phase. Les joints de grains ne sont pas pris en compte.

3.2.1. Le modèle d'Hasselman

Basé sur les approches de Maxwell et Rayleigh, le milieu considéré est une répartition aléatoire de sphères monodiamètres dans une matrice de fraction volumique suffisamment faible

pour que le champ de température autour d'une sphère ne soit pas perturbé par les sphères voisines. Le paramètre qui le différencie de ces modèles est l'ajout d'une résistance à l'interface entre les phases. Le modèle s'applique pour des sphères ou des cylindres de seconde phase [Hasselman 1987] :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \left[\frac{x \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{\lambda_2}{a h} - 1 \right) v_2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \frac{x \lambda_2}{a h} + x}{\left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{a h} \right) v_2 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \frac{x \lambda_2}{a h} + x} \right] \quad \text{Équation 1-21}$$

avec $x = 2$ pour une sphère ($x = 1$ pour un cylindre), h la conductance de l'interface et a le rayon des sphères (ou des cylindres). Every *et al.* ont adapté ce modèle pour une fraction volumique de seconde phase plus importante [Every 1992]. Le modèle de Davis et Artz s'applique pour deux familles de sphères de diamètres différents [Davis 1995]. Deux étapes sont nécessaires : le calcul de la conductivité thermique effective de la matrice en ne tenant compte que de la famille de sphères de plus petit diamètre, puis l'ajout de la seconde famille de sphères à cet ensemble.

Ce protocole de calcul a été repris par B. Naït-Ali avec le modèle de Landauer : calcul de la conductivité thermique effective de la matrice avec une population de petits pores puis ajout de la fraction correspondant aux plus gros pores [Naitali 2005]. Cette approche s'applique bien à la microstructure étudiée où un réseau de gros pores est entouré de la matrice percée de petits pores.

3.2.2. Le modèle de Nan

Le modèle de Nan *et al.* [Nan 1997] s'adapte à toutes les géométries de seconde phase comme les sphères, les cylindres ou encore les fibres. Il prend en compte un angle d'orientation θ formé par l'axe de la particule (dans le cas de particules ayant un rapport grand axe sur petit axe différent de 1) avec l'axe du flux de chaleur.

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \left[\frac{3 + v_2 (2\beta_x (1 - L_z) + \beta_y (1 - L_z))}{3 - v_2 (2\beta_x L_x + \beta_z L_z)} \right] \quad \text{Équation 1-22}$$

avec : $\beta_x = \frac{\lambda_2^x - \lambda_1}{\lambda_1 + L_x (\lambda_2^x - \lambda_1)}$ $\beta_z = \frac{\lambda_2^z - \lambda_1}{\lambda_1 + L_z (\lambda_2^z - \lambda_1)}$

$$L_x = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} - \frac{p}{2(p^2 - 1)^{3/2}} \cosh^{-1}(p) \quad L_z = 1 - 2L_x$$

avec p le facteur de forme des particules de seconde phase égal au rapport des longueurs grand axe sur petit axe, $\lambda_2^x (= \lambda_2^y)$ et λ_2^z les conductivités thermiques globales transverse et longitudinale des particules prenant en compte la résistance de l'interface particule-matrice. Ce modèle général permet de retrouver les expressions du modèle d'Hasselman et de Benveniste [Benveniste 1986] en adaptant la géométrie des particules.

En conclusion, les résultats expérimentaux tendent à montrer que ces modèles prenant en compte les résistances thermiques des interfaces ne sont pas applicables au cas des joints de grains dans un solide polycristallin monophasé.

3.3. Le modèle de Landauer modifié : prise en compte de la résistance des interfaces

Le modèle de Landauer avec une conductivité de la phase solide $\lambda_{\text{polycristal}}$ prenant en compte la résistance thermique des interfaces R_{th} par l'Équation 1-12 s'est avéré efficace pour modéliser la conductivité thermique de céramiques jusqu'à des porosités de l'ordre de 65%, pour exemples : dans la zircone yttrée de conductivité thermique intrinsèque basse ($2,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [Nait-Ali 2006] et dans l'alumine dont la conductivité thermique du monocristal est forte (près de $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [Smith 2003]. L'équation correspondante est :

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left[\lambda_{\text{air}} (3 v_{\text{air}} - 1) + \lambda_{\text{polycristal}} (3 v_{\text{polycristal}} - 1) + \left(\left[\lambda_{\text{air}} (3 v_{\text{air}} - 1) + \lambda_{\text{polycristal}} (3 v_{\text{polycristal}} - 1) \right]^2 + 8 \lambda_{\text{polycristal}} \lambda_{\text{air}} \right)^{1/2} \right]$$

Équation 1-23

avec λ_{air} la conductivité thermique de l'air et $\lambda_{\text{polycristal}}$ égale à :

$$\lambda_{\text{polycristal}} = \left(\frac{1}{\lambda_{\text{monocristal}}} + n R_{\text{th}} \right)^{-1}$$

Équation 1-24

3.4. Conclusion

Les modèles analytiques qui nous intéressent dans cette étude sont le modèle de Maxwell et le modèle de Landauer représentés sur la Figure 1-11 pour une conductivité de la phase solide de $5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et de l'air de $0,026 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Les deux modèles divergent pour un taux de porosité de 10-15% correspondant au début de connexion des pores (ouverture de la porosité). Le modèle de Maxwell représentant des pores fermés isolés ne peut pas prendre en compte la connectivité de la phase gazeuse. Le seuil de percolation du modèle de Landauer est visible à 65% de porosité.

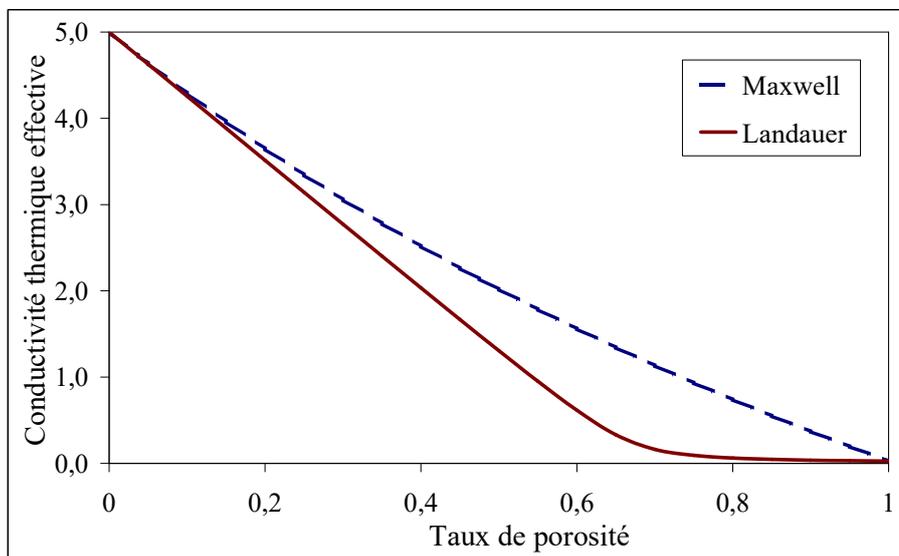


Figure 1-11 : représentation des modèles de Maxwell et de Landauer.

Il est également possible de moduler la valeur de la conductivité thermique de la phase solide en utilisant l'Équation 1-24 pour prendre en compte la résistance thermique des joints de grains.

4. Notions de déplacements chimiques : frittage

Le frittage peut se définir comme la formation de liaisons entre les grains d'un compact sans fusion totale de celui-ci. La force motrice du frittage est la diminution de la surface développée par les différentes interfaces. C'est pourquoi nous commençons ce paragraphe par quelques notions sur les surfaces des oxydes.

4.1. La chimie-physique des surfaces

La surface d'un solide cristallin est généralement définie par les quelques couches atomiques les plus externes du solide. Leurs propriétés diffèrent fortement de celles du solide en lui-même. Par exemple, le solide est représenté par un réseau de Bravais tridimensionnel alors que la surface a une structure bipériodique. L'arrangement des atomes reproduit celui du massif à ceci près que la distance interplanaire est plus faible : c'est la relaxation de surface, phénomène relativement courant. La couche d'atomes de surface dont un côté est laissé libre se contracte vers le cœur du solide pour compenser le manque de charges. Cet effet est à opposer à la reconstruction de surface, phénomène qui se produit quand une surface propre forme en surface de nouvelles mailles parfaites dans leurs dimensions coïncidant avec le réseau du massif. Dans le cas extrême, les atomes de surface peuvent former des surstructures : les positions des atomes de surface ne coïncident plus avec ceux du massif avec des écarts pouvant atteindre 0,5 Å. De même, les surfaces de plan possédant au départ un indice élevé (surfaces vicinales) peuvent être construites à partir de plans de faible énergie séparés par des marches et terrasses d'un ou deux atomes. L'activité chimique des atomes situés sur de tels sites peut être très élevée car l'énergie de liaison de ces atomes est fréquemment plus faible : ce sont des sites importants pour l'évaporation et la désorption [Kittel 1998].

Une autre façon de présenter la surface des oxydes est de la décrire comme étant le résultat du clivage d'un cristal. Ces surfaces formées par clivage sont composées d'atomes de métal et d'oxygène insaturés en accord avec les règles de coordination et les charges formelles portées par chaque ion. Ce type de surface se trouve en forte instabilité et, en l'absence d'espèces réactives dans le milieu, les liaisons métal-oxygène formées sont en tension.

En présence de vapeur d'eau, une adsorption chimique dissociative peut se mettre en place et la surface se recouvre d'une couche de groupes hydroxyles. Ce processus d'adsorption chimique suppose que la surface puisse accepter l'encombrement stérique de ces groupes OH. Sur certains plans de clivage, le degré d'accommodation de la surface aux groupes hydroxyles n'est pas suffisant pour permettre l'adsorption. Dans ce cas c'est de l'eau moléculaire jouant le rôle de ligand qui s'adsorbe avec formation d'une liaison σ sur un cation pour permettre de compléter son niveau de coordination. Une troisième adsorption est possible, celle de molécules

d'eau adsorbées physiquement. Elles sont de fait relativement peu liées à la surface [Henrich 1994].

4.2. Le frittage

Pour l'étude qui nous intéresse, on définira le frittage comme le développement de liaisons entre les grains d'un compact de poudre par la diffusion thermiquement activée d'atomes ou de molécules. Le frittage est utilisé en technologies céramiques dans un but de consolidation de la pièce mais aussi de densification. L'élimination de la porosité est importante alors que la croissance des grains n'est pas toujours désirée car elle peut entraîner l'apparition de défauts mécaniques nuisibles à l'ensemble de la pièce.

4.2.1. Energie superficielle

Plusieurs types d'interface peuvent être distinguées suivant la nature des phases en contact : le solide soumis à un traitement thermique est en contact avec le gaz environnant (l'atmosphère si le vide n'est pas utilisé), le gaz contenu dans les pores fermés qui peut être différent de celui de l'atmosphère et enfin le grain solide est en contact avec un autre grain solide de même nature ou non. Il ne sera pas fait mention des interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz, ces dernières n'intervenant pas dans le processus de frittage envisagé ici. Les ordres de grandeur des énergies interfaciales sont donnés au Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : ordre de grandeur des énergies de surface selon le type d'interface [Bernache 1993] ; un joint de grain désigne une interface entre deux solides de même phase.

Type d'interface	Energie superficielle (J.m ⁻²)
Liquide-gaz	0,1 – 1
Liquide-liquide	0,01 – 0,1
Liquide-solide	0,1 – 1
Solide-gaz	0,1 – 1
Solide-solide	0,1 – 1
Joint de grains	0,01 - 1

L'énergie que représente la surface des joints de grains est beaucoup plus faible que celle des interfaces solide-gaz. Ceci explique la tendance des systèmes à diminuer les interfaces

solide-gaz par le développement des joints de grains, c'est-à-dire la tendance au frittage. Les valeurs énergétiques dépendent beaucoup de la pureté des interfaces considérées et de faibles quantités d'ajout peuvent les modifier sensiblement. Enfin, elles dépendent du corps considéré et en général décroissent avec l'augmentation de la température.

4.2.2. Diffusion de la matière

La loi de Kelvin donne la variation du potentiel chimique μ_i^A de l'espèce i au point A de la surface en fonction de la courbure de la surface :

$$\mu_i^A = \mu_i^\infty + \gamma_{sg} V_i \left(\frac{1}{r_1^A} + \frac{1}{r_2^A} \right) \quad \text{Équation 1-25}$$

avec μ_i^∞ le potentiel chimique de l'espèce i sur une surface plane, γ_{sg} la tension superficielle de l'interface solide-gaz, V_i le volume molaire de l'espèce i , r_1^A et r_2^A les rayons de courbure principaux au point A de la surface déterminés sur deux plans perpendiculaires. Dans cette expression, les rayons r_1^A et r_2^A ont une valeur algébrique positive si le centre de courbure se trouve dans la phase solide, négative si le centre de courbure est situé dans la phase gazeuse.

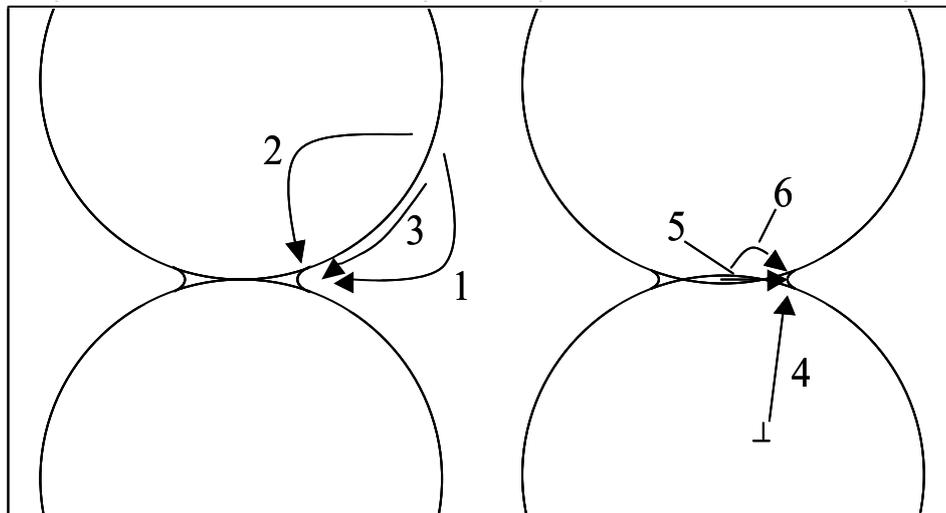


Figure 1-12 : chemins de diffusion de la matière représentés dans un système composé de deux grains sphériques. A gauche diffusion à partir de la surface, à droite à partir du joint de grains ; d'après [Bernache 1993].

A la surface d'un gros grain, les rayons de courbure sont grands, l'excès de potentiel chimique est faible. Sur un petit grain inversement l'excès de potentiel chimique est élevé. Au niveau du joint de grains l'un des rayons de courbure est négatif, le potentiel chimique sur cette surface est d'autant plus faible. Lors du frittage, ces écarts vont tendre à diminuer. La matière va diffuser des surfaces des petits grains vers celles des plus gros, et des surfaces des grains vers la surface des joints de grains.

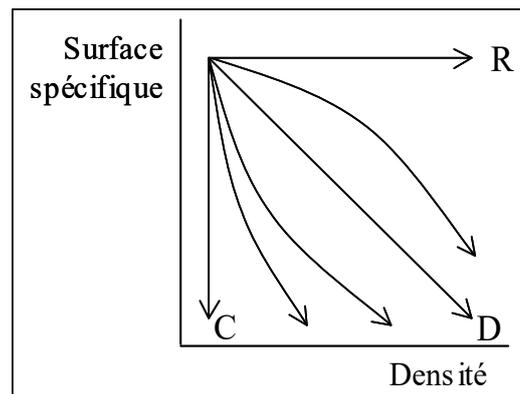


Figure 1-13 : différentes évolutions de la surface spécifique en fonction de la densité lors du frittage, d'après [Bernache 1993].

Six chemins de diffusion sont identifiés. Ils sont présentés sur la Figure 1-12. Le puits de matière est la zone de courbure négative, la surface du pont intergranulaire ; les sources sont les surfaces à courbures positives, les surfaces des grains et le cœur du joint de grain. Il existe plusieurs chemins de diffusion pour passer de ces sources à ce puits de matière [Bernache 1993]. Ces chemins sont le résultat de plusieurs processus de diffusion :

- à partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse (chemin 1, évaporation-condensation ou diffusion gazeuse selon le processus limitant), par la couche superficielle (chemin 3, diffusion superficielle) ou par le volume du grain (chemin 2, diffusion en volume). La diffusion superficielle ou diffusion de surface est le phénomène prépondérant du frittage de l'oxyde d'étain à basse température ;

- à partir du centre du joint de grains, la matière diffuse par le joint de grains dans le plan du joint (chemin 5, diffusion aux joints de grains ou diffusion de type Coble) ou passe par le volume du grain (chemin 6, diffusion en volume ou diffusion de type Nabarro-Herring) ;

□ dans les métaux, les dislocations présentes dans le volume du joint peuvent aussi constituer une source de matière, le matériau subit alors des déformations plastiques (chemin 4).

Chacun de ces chemins de diffusion a un impact différent sur la microstructure. Les chemins 1, 2 et 3 sont dits non densifiants : ils participent à la formation du joint de grains sans que les centres des grains se rapprochent. Ils participent aussi au grossissement des grains par coalescence : les petits grains présentant une plus forte courbure de surface disparaissent au profit des plus gros. Les chemins 5 et 6 engendrent un retrait, les centres des sphères doivent se rapprocher pour que la pièce garde sa cohésion. L'évolution de la surface spécifique en fonction de la densité met en évidence ces phénomènes, Figure 1-13. La droite verticale C représente une consolidation sans retrait, la surface spécifique diminue sans que la densité ne varie. Les mécanismes en jeu sont non densifiants. La droite horizontale R représente un réarrangement des grains, il n'y a pas diminution de la surface spécifique. La droite oblique D représente un frittage parfait : toute diminution de la surface spécifique correspond à un retrait, il n'y a pas de grossissement des grains. La courbe représentant un frittage réel se situe entre les droites C et D (coalescence et retrait).

Selon la loi de Fick, la diffusion de la matière est caractérisée par un coefficient de diffusion D . Ce coefficient varie avec la température T selon la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-26}$$

avec D_0 le facteur pré exponentiel, E_a l'énergie d'activation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et R la constante des gaz parfaits. L'étude de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer l'énergie d'activation d'un processus. Celle-ci est caractéristique du chemin de diffusion. Dans SnO_2 en l'absence d'additif, la diffusion de surface présente une énergie d'activation faible, inférieure à $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, alors qu'un processus de frittage contrôlé par le phénomène d'évaporation-condensation présente une énergie d'activation de l'ordre de $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Gouvêa 1995].

Conclusion

Le transfert de la chaleur dans les solides est un phénomène complexe. Aux températures considérées et dans les matériaux étudiés, la conduction par le solide est le mode de transfert de

la chaleur prépondérante. La conductivité thermique responsable de cette conduction est régie par le libre parcours moyen des phonons. Les joints de grains, les pores et les défauts influent directement sur la conductivité thermique. L'influence de l'organisation de la porosité est prise en compte par de nombreux modèles analytiques. Concernant les joints de grains, les modèles analytiques connus de détermination de la conductivité thermique sous-estiment la contribution résistive de ces interfaces.

Pourtant, des études ont montré l'intérêt de prendre en compte cette résistance thermique des joints de grains. Modifier la conductivité thermique de la phase solide et utiliser cette valeur dans des modèles analytiques prenant en compte la porosité permet de modéliser de façon satisfaisante la conductivité thermique effective de systèmes à conductivité thermique intrinsèque élevée [Grandjean 2002] et basse [Naitali 2005]. Une étude par simulation numérique permettra de montrer l'influence de quelques paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique effective. Les joints de grains ont un effet particulièrement important sur les propriétés structurales des céramiques comme les propriétés électriques et mécaniques. Des études réalisées au GEMH ont montré leur importance au point de vue thermique. Dans la suite de l'étude on fera référence aux joints de grains en tant qu'interfaces solide-solide notamment dans l'étude par simulation numérique.

Sous l'effet de la température, la diminution de l'énergie d'un solide par élimination des interfaces solide-gaz et solide-solide constitue la force motrice du frittage. Les processus de diffusion de la matière se répartissent en deux groupes selon qu'ils permettent ou non l'élimination de la porosité. Le système SnO₂ principalement étudié dans ce travail ne densifie pas sans ajout de frittage. Le mécanisme de frittage de l'oxyde d'étain dans la gamme de température étudiée est la diffusion de surface. Ce mécanisme entraîne la consolidation et la coalescence des grains mais pas la densification.

Chapitre 2. Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux

Introduction

Le premier objectif de ce travail est d'identifier les paramètres microstructuraux contrôlant la conductivité thermique de matériaux céramiques très poreux ($> 50\%$ de porosité) et surtout de comprendre le rôle des interfaces. Deux matériaux ont été choisis : l'oxyde d'étain, plutôt bon conducteur et la silice, plutôt isolante. Les échantillons sont élaborés de façon à obtenir une microstructure stable dans la gamme de température de l'étude, de 20 °C à 500 °C . La technique de caractérisation principale est la mesure de la conductivité thermique par la méthode flash-laser. Viennent ensuite les caractérisations microstructurales pour l'observation et la détermination de la taille de grains, la porosimétrie au mercure pour l'évolution de la distribution et de la taille des pores, la diffraction des rayons X pour une détermination de la taille de grains et pour la recherche et la quantification de phase dans les mousses frittées de quartz.

Dans une deuxième partie du travail, nous avons étudié la variation de la conductivité thermique d'un matériau avec une microstructure évolutive. Cela correspond à la situation d'une céramique initialement crue lors de sa cuisson. L'oxyde d'étain et l'alumine α ont été choisis pour leur conductivité thermique intrinsèque élevée pour des oxydes. Afin de comprendre les phénomènes régissant le début de frittage, plusieurs techniques de caractérisation complémentaires ont été exploitées à savoir les mesures de la surface spécifique pour étudier le frittage, les mesures dilatométriques qui évaluent le retrait lors des traitements thermiques, l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie qui donnent des informations importantes sur les espèces de surface et leur température de désorption, la détermination des propriétés mécaniques qui fournit des informations complémentaires sur l'état de la microstructure.

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes de mesures de la conductivité thermique, puis l'élaboration des matériaux. Des résultats préalables sur les matériaux sont présentés à la fin

de ce chapitre. Les techniques de caractérisations des poudres et des massifs sont présentées en Annexe 1.

1. Détermination de la conductivité thermique

Ces techniques de caractérisation vont permettre d'atteindre le premier objectif de ce travail : étudier l'effet des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique de matériaux poreux. Pour cela, deux techniques sont utilisées permettant de coupler des approches différentes : mesure de la diffusivité thermique en régime instationnaire avec la méthode flash-laser et mesure de la conductivité thermique en régime stationnaire avec le conductivimètre.

1.1. La méthode flash-laser : mesure de la diffusivité thermique en régime instationnaire

1.1.1. Principe

La technique flash-laser est une méthode impulsionnelle développée par Parker [Parker 1961] pour permettre la mesure d'échantillons de petite dimension en un temps réduit. Typiquement, les échantillons mesurés sont des disques de 10 mm à 20 mm de diamètre et d'épaisseur entre 1 mm et 5 mm. La méthode flash-laser permet en outre une mesure de la diffusivité thermique sur une large plage de température (20 °C à 1200 °C) et sur une large gamme de matériaux. Cependant, des précautions d'interprétation doivent être prises lors de la mesure d'échantillon présentant des défauts de taille importante approchant les dimensions de l'échantillon.

La méthode consiste à chauffer un échantillon à faces parallèles planes pendant une durée ultra-courte et mesurer l'évolution de la température sur la face opposée : l'énergie absorbée par la couche d'absorption diffuse dans l'échantillon. L'augmentation maximale de température générée par l'impulsion laser est donnée par :

$$\Delta T = \frac{E}{S \rho C_p \varepsilon} \quad \text{Équation 2-1}$$

avec E l'énergie absorbée, S la section de l'échantillon recevant la chaleur, ρ la masse volumique, ε la couche d'absorption et C_p la chaleur spécifique du matériau. La courbe d'évolution de la température appelée thermogramme, Figure 2-2, peut être analysée de plusieurs façons selon les hypothèses admises. Les analyses développées respectivement par Parker [Parker 1961] et par Degiovanni [Degiovanni 1977] sont présentées ici.

1.1.1.1. Analyse selon Parker

Le calcul proposé par Parker a pour hypothèses un matériau homogène, une impulsion laser assimilable à un pic de Dirac, une chaleur répartie uniformément sur la face avant et un échantillon dans les conditions adiabatiques après impulsion. Ainsi le transfert de la chaleur peut être considéré comme unidimensionnel et il faut résoudre l'équation de diffusion de la chaleur sous la forme :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Équation 2-2}$$

En utilisant les conditions aux limites, pour $\varepsilon < z < e$ (avec ε l'épaisseur de matériau absorbant la chaleur) : $T(z,0) = T_0$ et pour $0 < z < \varepsilon$: $T(z,0) = \frac{\Phi}{\rho C_p \varepsilon}$, la diffusivité

thermique α s'obtient finalement avec l'expression simple :

$$\alpha = \frac{0,139 e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Équation 2-3}$$

avec $t_{1/2}$ le temps caractéristique nécessaire pour que la température de la face arrière atteigne la moitié de sa valeur maximale (voir la Figure 2-2 pour la détermination expérimentale de ce paramètre) et e l'épaisseur de l'échantillon.

1.1.1.2. Analyse selon Degiovanni

En réalité, l'échantillon n'est pas dans une situation adiabatique dans l'intervalle de temps suivant la réception de l'impulsion du faisceau laser. Les équations établies par Degiovanni prennent en compte les pertes de chaleur par contact, par rayonnement et par convection présentes sur les trois faces d'un échantillon cylindrique, Figure 2-1. Les conditions

aux limites pour la résolution de l'équation de la chaleur, en coordonnées cylindriques, l'Équation 2-4, doivent prendre en compte des coefficients d'échange qui peuvent être différents pour chaque face de l'échantillon.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Équation 2-4}$$

On note h_{-z} , h_{+z} , h_r , les coefficients de perte de chaleur respectifs des faces avant, arrière et latérale, voir Figure 2-1. Les conditions aux limites sont alors les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0 : & \quad T = T_0 \text{ avec } T_0 \text{ la température initiale} \\ \text{pour } z = 0 : & \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h_{-z}(T - T_0) - \varphi \\ \text{pour } z = e : & \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = h_{+z}(T - T_0) \\ \text{pour } r = R : & \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h_r(T - T_0) \end{aligned} \quad \text{Équations 2-5}$$

avec φ le flux de chaleur surfacique appliqué au cylindre.

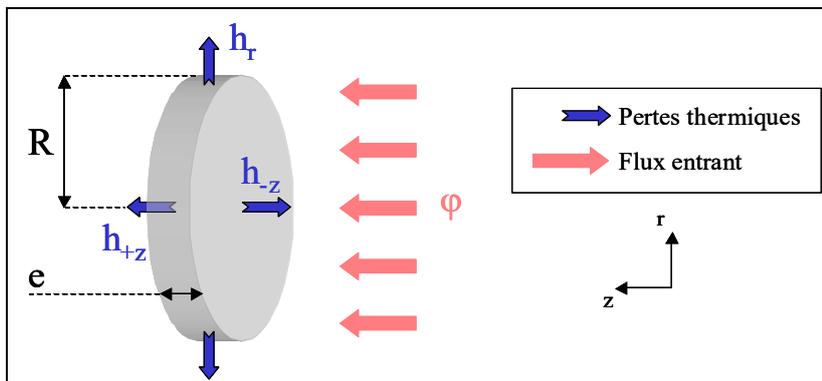


Figure 2-1 : représentation des pertes thermiques h_i du cylindre échantillon soumis au flux φ à l'instant t_0 selon les considérations de Degiovanni.

La résolution s'effectue ensuite par la méthode des variables séparées. La détermination de la diffusivité thermique fait intervenir des points particuliers du thermogramme. En notant $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$ et $t_{5/6}$ les temps nécessaires pour que la température de la face arrière atteigne la fraction correspondante de la température maximale, Degiovanni propose trois équations de forme parabolique permettant de calculer la diffusivité thermique, avec e l'épaisseur de l'échantillon à travers laquelle diffuse la chaleur :

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 2-6}$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,9680 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 2-7}$$

$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[5,1365 - 11,9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 7,1793 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 2-8}$$

Pour les céramiques et notamment celles étudiées au laboratoire et dans la présente étude, l'analyse de Parker, donnant la diffusivité selon Parker ou α_P , est une bonne première approximation. Mais le régime de perte étant pratiquement toujours observé, l'analyse de Degiovanni lui est préférée. Ce sont alors les diffusivités prenant en compte les temps 1/3 et 1/2 de l'analyse de Degiovanni qui sont les plus reproductibles. La moyenne de ces deux diffusivités est notée par la suite diffusivité selon Degiovanni : $(\alpha_{1/2} + \alpha_{1/3})/2$.

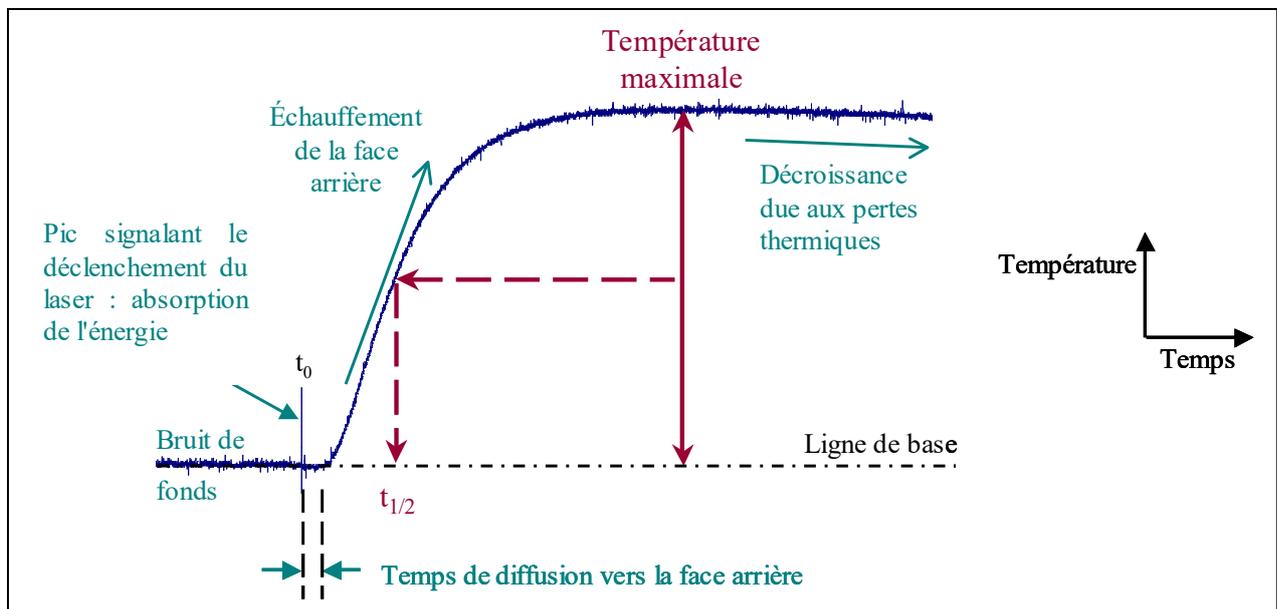


Figure 2-2 : exemple de thermogramme avec définition du temps caractéristique $t_{1/2}$ pour un échantillon d'oxyde d'étain fritté à 1500 °C.

La conductivité thermique λ en $W.m^{-1}.K^{-1}$ est finalement calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\lambda = \alpha \rho C_p$$

avec ρ la masse volumique en kg.m^{-3} , C_p la chaleur spécifique en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1.1.2. Expérimentation

1.1.2.1. Montage de mesure

Deux types de montage sont utilisés permettant la mesure de la diffusivité thermique à la température ambiante et en fonction de la température entre 50 °C et 550 °C. L'atmosphère de mesure pour les deux montages est l'air ambiant. Le principe général est présenté sur la Figure 2-3.

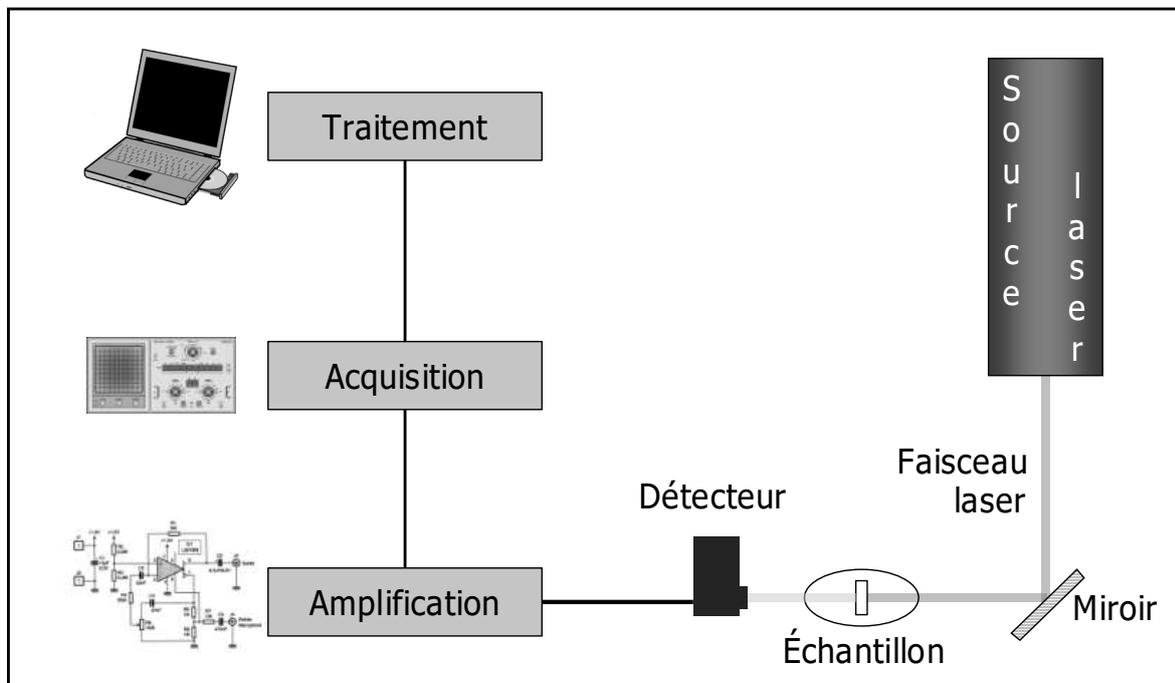


Figure 2-3 : montage de l'expérience flash-laser avec un détecteur infrarouge comme système de détection du signal, le porte-échantillon est représenté par l'ovale entourant l'échantillon.

Pour les mesures à la température ambiante, le porte-échantillon maintient l'échantillon perpendiculaire au faisceau entre des rondelles de téflon isolant. Des rondelles de cuivre à chaque extrémité bloquent le faisceau laser qui sinon traverserait le téflon transparent aux infrarouges et pourrait endommager le système de détection. Pour les mesures en température, l'échantillon est placé dans un four tubulaire formé de deux tubes alumino-silicatés emprisonnant un fil de Kanthal. A l'entrée du faisceau, une fenêtre en silice fondue laisse passer

la longueur d'onde de fonctionnement du laser ; à la sortie une fenêtre en fluorure de calcium avec une bande spectrale de 0,150 μm à 8,000 μm , transmet le rayonnement de la face arrière. Un thermocouple de type J permet de connaître la température au niveau de l'échantillon.

L'échantillon est chauffé par une impulsion ultra-courte de 450 μs délivrée par un laser Quantel de Melles Griot type YAG dopé au néodyme et de longueur d'onde 1,054 μm . L'énergie délivrée est modulable de 28 J à 128 J sur un diamètre de sortie de 16 mm présentant une divergence de 4 mrad. Un laser-guide émettant un faisceau dans le visible permet l'alignement des éléments du montage.

L'élévation de température que l'on souhaite enregistrer en face arrière peut être observée par différentes méthodes selon le comportement de l'échantillon notamment sa transparence, son taux de porosité ou sa tenue mécanique. La plus utilisée consiste à suivre l'évolution de température de la face arrière à l'aide d'un détecteur infrarouge à cellule photoconductrice refroidie par azote liquide. Pour la température ambiante et la gamme 50 $^{\circ}\text{C}$ –500 $^{\circ}\text{C}$, un détecteur à cellule en HgCdTe appelé MCT est utilisé pour sa bande spectrale entre 6,0 μm et 12,0 μm avec un pic à 10,5 μm , Figure 2-4. Le signal électrique du détecteur est amplifié avant l'enregistrement par un oscilloscope numérique.

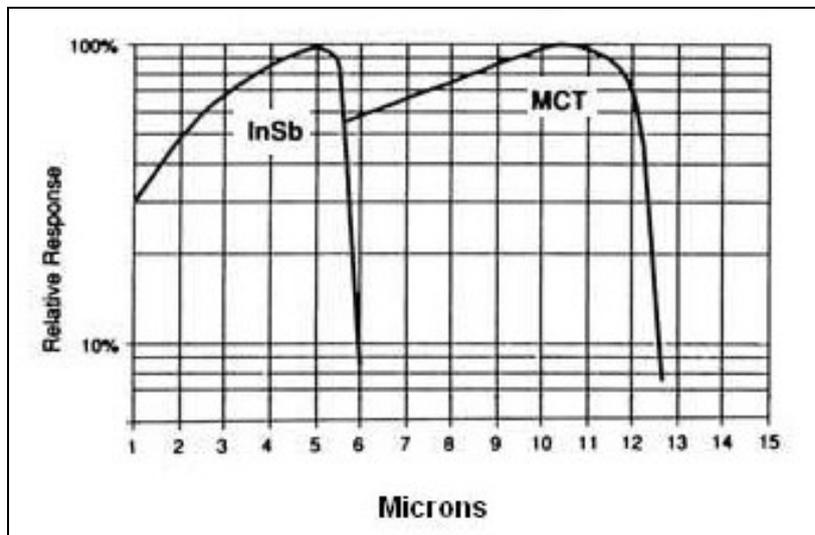


Figure 2-4 : réponse spectrale relative (%) des détecteurs utilisés.

Les échantillons très poreux ou fragiles et qui présentent le risque de laisser passer le faisceau laser sont mesurés à l'aide d'un thermocouple ouvert [Taylor 1965] : les extrémités d'un

thermocouple de type K (chromel et alumel) de diamètre 0,1 mm sont collées avec de la laque d'argent à la surface de l'échantillon, Figure 2-5 (a). Un dispositif électrique permet d'amplifier le signal, Figure 2-5 (b). L'erreur mesurée entre cette méthode et celle qui suit (détecteur infra-rouge) est de l'ordre de 3% et a été déterminée par Benoît Naït-Ali [Naitali 2005]. Cette méthode de mesure a été utilisée pour tester la faisabilité de la mesure sur des échantillons crus.

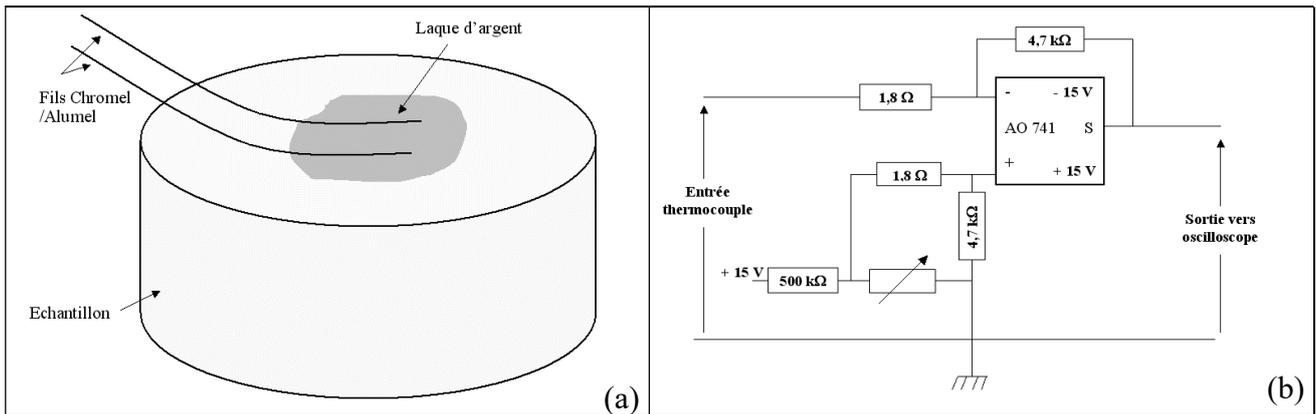


Figure 2-5 : dispositif de suivi de la température à l'aide d'un thermocouple de type K (a) Collage des fils sur l'échantillon. (b) Schéma électrique de l'amplification du signal, d'après [Naitali 2005].

Dans tous les cas, l'oscilloscope numérique à mémoire Tektronix (référence TDS 3012) est relié à un ordinateur qui récupère les données température-temps. L'ordinateur permet de réaliser les calculs de la diffusivité thermique selon les équations de Parker et Degiovanni de manière automatique grâce à un programme d'analyse des thermogrammes. Ce programme dans sa première version n'utilisait pas de fonction de lissage. La courbe était ramenée à un nombre moins important de points par une simple succession de moyennes. Un programme d'exploitation plus avancé a été développé en collaboration avec des élèves ingénieurs de l'école d'informatique de Limoges 3IL. Ce programme utilise la fonction de Bézier pour déterminer la meilleure courbe moyenne : l'atténuation du bruit de fond est optimisée et ajustée par rapport au signal brut.

1.1.2.2. Volume représentatif

Les échantillons mesurés doivent présenter deux faces parallèles et leur volume doit être représentatif du matériau. L'épaisseur de l'échantillon a une importance particulière. Trop épais, le signal est faible, très bruité et difficilement analysable car les pertes thermiques sont amplifiées par l'effet de masse thermique. Trop fin et les conditions de l'analyse mathématique

(de l'Équation 2-2 aux Équations 2-5) ne sont pas suffisamment respectées. Mokhtari a établi une relation simple permettant de calculer une épaisseur minimale appelée épaisseur critique :

$$e_c = \sqrt{\alpha \tau 230} \quad \text{Équation 2-10}$$

avec τ la durée d'impulsion du laser et α la diffusivité thermique du matériau (ou une bonne estimation pour une évaluation de l'épaisseur) [Mokhtari 1995]. Pour obtenir une meilleure absorption de l'énergie apportée par l'impulsion laser, les céramiques mesurées sont recouvertes d'un aérosol graphité qui augmente l'émissivité de ces surfaces blanches que ce soit à l'absorption (face avant) ou à l'émission (face arrière). Ces deux effets sont non négligeables pour la qualité du signal. Maillet et Bouayad ont montré que dans des conditions analogues d'utilisation une ou deux pulvérisations de graphite ne modifient pas la diffusivité thermique mesurée [Maillet 2000], [Bouayad 1993].

L'incertitude sur la valeur de la conductivité thermique dépend du nombre de thermogrammes et de la température de mesure. On admettra 5% à la température ambiante et 10% entre 50 °C et 550 °C. Ces valeurs sont aussi admises par l'Onéra qui estime la même erreur sur la mesure [Leclercq 2002].

1.2. Le conductivimètre : mesure de la conductivité thermique en régime stationnaire

L'inconvénient de la mesure de la conductivité thermique par la méthode flash-laser est qu'elle nécessite de connaître la masse volumique et la chaleur spécifique de l'échantillon. Le conductivimètre (ou fluxmètre) présente l'intérêt de mesurer directement la conductivité thermique.

L'analyse se base sur l'équation de la chaleur ou équation de Fourier :

$$\Phi = -\lambda \text{ grad}T \quad \text{Équation 2-11}$$

avec Φ la densité de flux de chaleur, λ la conductivité thermique et $\text{grad}T$ le gradient de température que l'on impose à l'échantillon. Avec le flux moyen traversant l'échantillon à l'équilibre et connaissant son épaisseur, le calcul de la résistance thermique de l'échantillon, R , est rendu possible et permet de déterminer la conductivité thermique du matériau.

Le montage du conductivimètre thermique Captec est représenté sur la Figure 2-6. Les échantillons sont des pavés carrés de 30 mm par 30 mm d'épaisseur inférieure à 5 mm. Une résistance placée au contact de la face supérieure chauffe l'échantillon de façon à établir un gradient de température. Deux réseaux de thermocouples placés respectivement sur la face supérieure et sur la face inférieure de l'échantillon permettent la mesure de la différence de température et du flux surfacique atteints à l'équilibre.

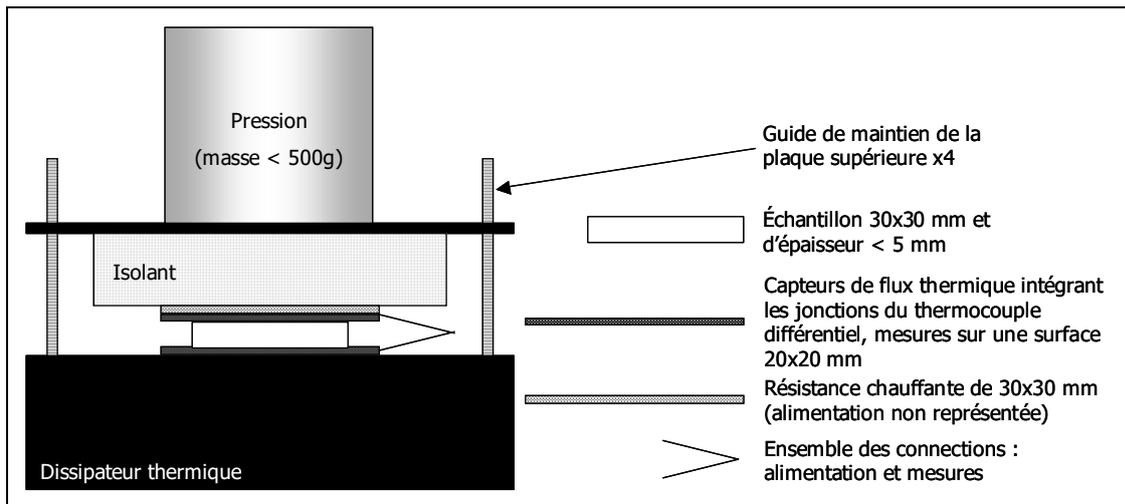


Figure 2-6 : le conductivimètre thermique Captec, voir texte pour les commentaires.

Cependant le montage présente l'inconvénient de mesurer, en plus de la résistance de l'échantillon, les résistances aux contacts du porte-échantillon, R_{contacts} . On s'affranchit de ce paramètre en mesurant deux ou plusieurs échantillons du même matériau mais d'épaisseurs différentes. On pose l'hypothèse que tous les échantillons ont les mêmes résistances aux contacts :

$$R = \frac{\phi_{\text{moyen}}}{\Delta T} = \frac{e}{\lambda} + R_{\text{contacts}} \quad \text{Équation 2-12}$$

La conductivité thermique est obtenue avec l'expression :

$$\lambda = \frac{e_1 - e_2}{R_1 - R_2} \quad \text{Équation 2-13}$$

où les indices 1 et 2 représentent deux échantillons différents et e est l'épaisseur. En traçant R en fonction de e pour plusieurs échantillons, la précision sur la détermination de λ est améliorée.

2. Préparation des échantillons

Après le travail de Sylvie Grandjean [Grandjean 2002] sur les oxydes polycristallins denses représentant des matériaux à conductivité thermique intrinsèque moyenne ($30\text{-}55 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), nous allons étudier d'une part l'influence du développement des joints de grains dans des échantillons crus avec typiquement 45% de porosité et d'autre part dans des matériaux plus poreux c'est à dire jusqu'à 80% de porosité. Pour ces derniers, nous avons voulu voir l'effet de la conductivité thermique intrinsèque du solide en comparant deux systèmes : le dioxyde d'étain SnO_2 qui sera appelé indifféremment oxyde d'étain (structure cassitérite type rutile) et le quartz SiO_2 qui sera aussi appelé silice. Quelques mesures de la conductivité thermique ont été faites sur des céramiques crues d'alumine Al_2O_3 pour comparaison avec le comportement de l'échantillon de SnO_2 .

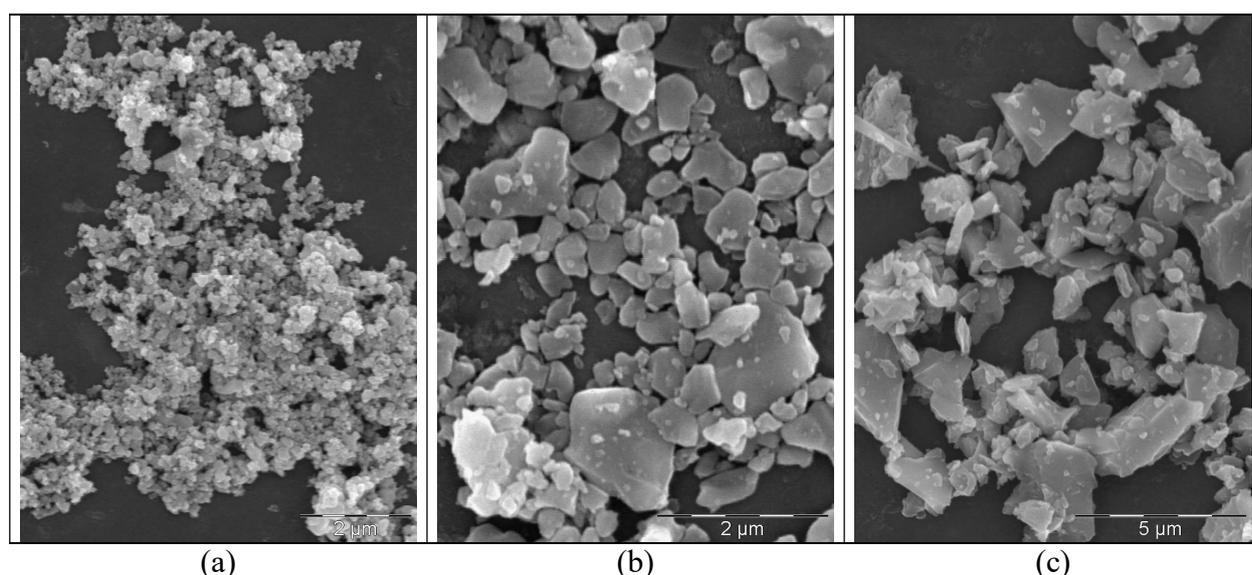


Figure 2-7 : micrographies MEB des poudres utilisées en tant que matière première dans cette étude – (a) dioxyde d'étain, (b) alumine, (c) silice (quartz).

2.1. Les poudres de départ

La poudre d'oxyde d'étain est une poudre commerciale Aldrich 325 mesh de pureté 99,9% de surface spécifique $7,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ déterminée selon la méthode BET. La poudre présente moins de 1000 ppm d'impuretés métalliques diverses et en quantités différentes selon le lot (avec un maximum de 200 ppm par impureté). Avant toute utilisation, la poudre est calcinée pendant

4 h à 400 °C avec une rampe de montée en température de 8 °C/min. La micrographie sur la Figure 2-7 (a) montre des particules assez fines, inférieures à 200 nm.

L'alumine utilisée, de forme corindon, est une poudre commerciale Pêchiney de référence P172SB, fine et réactive à 99,7% pure. Les proportions de Na₂O, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ et MgO sont de 600, 900, 600, 120 et 900 ppm respectivement. Les grains ont un diamètre moyen de 500 nm avec une surface spécifique B.E.T. de 10,2 m².g⁻¹ (données fabricant). Les grains se présentent sous forme de plaquettes comme on peut le voir sur la Figure 2-7 (b).

La silice est une poudre commerciale Sifraço de quartz micronisé à plus de 98,4% pur de référence Sikron C800. Les proportions de Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, CaO et K₂O sont inférieures à 1000, 8500, 400, 500 et 600 ppm respectivement. Les grains présentent un diamètre moyen de 2,6 µm, la poudre a une surface spécifique Blaine de 2,2 m².g⁻¹ (données fabricant) et de 5,0 m².g⁻¹ selon la méthode BET.

2.2. Les échantillons à 50% de porosité

Tableau 2-1 : les différents cycles thermiques utilisés lors de l'étude.

Oxyde	Cycle thermique
	Cycles de frittage de SnO₂
SnO₂ (pastilles et mousses)	Montée à la vitesse de 60 °C/min - Palier de 6 min à 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C ou 1500 °C
	Cycles de traitement thermique de SnO₂
SnO₂ (pastilles)	Montée à la vitesse de 1 °C/min jusqu'à 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C ou 600 °C - Sans palier
SnO₂ (pastilles)	Aucun
Al₂O₃ (pastilles)	Aucun
	Cycle de frittage de SiO₂
SiO₂ (mousses)	Montée à la vitesse de 5 °C/min - Palier de 1 h à 1250 °C ou 1300 °C

Des cylindres de diamètre 13 mm sont mis en forme sur une presse uniaxiale de marque Steca sous une pression de 125 MPa pour l'oxyde d'étain, 300 MPa pour l'alumine et 52 MPa pour la silice. Les pastilles obtenues ont une épaisseur entre 0,5 mm et 2,5 mm et un taux de porosité d'environ 50%. Pour les mesures dilatométriques, des barreaux de SnO₂ de 15 mm de

long sont pressés dans une matrice de 15 mm x 5 mm sous 125 MPa. Le Tableau 2-1 résume les différents traitements thermiques de ces échantillons. La rampe de descente en température est libre pour tous les cycles.

Après frittage, les échantillons de SnO₂ frittés au-dessus de 1200 °C se teintent de rose. La nuance est d'autant plus marquée que la température de frittage est élevée. La présence d'impuretés notamment du fer (constituant principal de la matrice de pressage et des fouets métalliques) peut expliquer cette coloration. Quelques ppm suffisent à obtenir une coloration visible sans que cela soit détectable par la sonde EDS d'un MEB (la sonde réalise une analyse de spectrométrie X par dispersion en énergie). L'oxyde d'étain présente habituellement une teinte allant du blanc au gris, une coloration rouge est cependant connue pour cet oxyde à l'état naturel d'après Pascal [Pascal 1963].

2.3. Les échantillons de porosité supérieure à 50% : mousses

Des matériaux avec plus de 50% de porosité sont préparés pour étudier l'effet de ce type de microstructure sur la conductivité thermique. Il existe diverses méthodes pour fabriquer des céramiques poreuses. Une cependant permet de réaliser des matériaux poreux rapidement, à moindre coût et sans étude préalable trop longue, l'émulsification. En effet l'utilisation de porogène nécessite une étude poussée (élaboration de suspensions stables puis mise en forme de la-dite suspension) de même que l'utilisation de mousses polymères à imbiber.

Par émulsification et après quelques ajustements il est possible d'obtenir à partir d'eau, de poudre céramique et d'émulsifiant (ou tensioactif, ou agent moussant) des mousses céramiques très poreuses dont la taille de pores est relativement importante (macropores). Ce mode de préparation est également celui qui permet d'obtenir la plus grande porosité ouverte avec une large distribution en taille de pores [Ishizaki 1998]. Les matériaux obtenus sont appelés des mousses, leur microstructure typique est un empilement de bulles d'air entourées d'une matrice solide formant des parois fines et conférant une résistance mécanique faible à la structure.

2.3.1. Etudes préalables : choix de l'émulsifiant et étude de la dispersion des suspensions

Plusieurs agents moussants ou émulsifiants ont été testés dans un premier temps. Le Méthocel®, marque déposée de la Dow Chemical Company, est l'agent moussant le plus efficace pour les suspensions de quartz micronisé et de dioxyde d'étain. Il s'agit de polymères à base de méthylcellulose et hydroxypropylméthylcellulose qui sont solubles dans l'eau. Ils sont utilisés dans des proportions massiques inférieures à 5% de la masse de poudre.

Bien que la méthode soit plus rapide à mettre en œuvre, l'élaboration des mousses par émulsification n'est pas pour autant triviale. Il est nécessaire de désagglomérer la poudre céramique (la présence d'agrégats pouvant être néfaste à la tenue mécanique), de vérifier la stabilité de la suspension céramique-eau puis de sécher et enfin fritter le matériau.

Pour éviter l'utilisation de dispersant pouvant interagir avec l'agent moussant, la dispersion par ultrasons a été testée. Les mesures granulométriques montrent que la répartition granulométrique s'affine pour les deux poudres après utilisation d'une agitation ultrasonore. Dans les deux cas, des suspensions d'oxyde d'étain et de silice, l'efficacité de ce traitement se révèle par la disparition des gros agglomérats de l'ordre de 50 μm .

L'influence de cette dispersion sur le matériau poreux final est étudiée : les mousses de silice obtenues avec utilisation des ultrasons sont plus friables au point que leur manipulation est difficile alors que les mousses préparées sans dispersion ultrasons sont facilement manipulables. Il semblerait que la présence d'agglomérats améliore la cohésion de la mousse de silice. Le même test réalisé avec la poudre d'oxyde d'étain permet de conclure que la dispersion ultrasons n'a pas d'effet notable. C'est pourquoi aucune étape de dispersion ne fait partie du mode opératoire pour les deux poudres. Par la suite, l'observation des mousses ne montrera pas d'agglomérats ou d'inhomogénéités liées à l'absence de dispersion préalable à la mise en forme.

2.3.2. Préparation des mousses

Les poudres (céramique et émulsifiant) sont mélangées à une quantité donnée d'eau et le tout est travaillé au batteur électrique. Les proportions utilisées sont indiquées pour chaque matériau au Tableau 2-2. La mousse obtenue est d'abord séchée puis frittée. Les traitements

thermiques appliqués après séchage et découpage des mousses varient selon le matériau et sont résumés au Tableau 2-1. Les mousses, avant frittage, subissent un traitement thermique sous hotte pour éliminer les composés organiques : montée avec une vitesse de 1 °C/min jusqu'à 500 °C (température fixée après analyse thermogravimétrique) et palier de 1 h. La température de frittage minimale est déterminée par des tests au four gradient : la mousse séchée est découpée en morceaux identiques placés à des distances précises de plus en plus éloignées de la zone chaude du four, des thermocouples donnent la température sur ces positions. Une température de frittage minimale de 1250 °C est fixée pour la silice de l'étude.

Les deux poudres ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis de l'émulsifiant. En plus de la chimie de surface forcément différente d'un système à l'autre, la taille de grains a probablement son importance pour la tenue mécanique du squelette de la mousse sèche. La proportion d'eau utilisée est plus importante pour les poudres de SnO₂. Ceci est probablement dû au fait que cette poudre développe une surface spécifique plus importante en étant moins humide que la poudre de silice.

Tableau 2-2 : quantités de matières premières utilisées pour la préparation des mousses de dioxyde d'étain et de quartz.

	Oxyde (g)	Emulsifiant (g)	Eau (mL)
SnO ₂	180	3,60	198
	180	3,60	120
SiO ₂	60	0,60	52,5
	60	0,75	55
	60	0,90	57,5
	37,5	1,125	45

L'étape de séchage s'est avérée délicate pour des pièces de diamètre 6 cm et d'épaisseur 4 cm. Des préparations humides, qui sèchent bien sous étuve à 40 °C en petits blocs de (2x2x1) cm³, présentent des défauts de séchage quand elles sont mises en godets de volume plus important comme on peut le voir sur la Figure 2-8 à gauche. La création d'une cavité de plusieurs centimètres cubes est probablement due à un séchage trop lent : l'extérieur sèche et aspire l'eau du cœur, désagrégeant la mousse encore humide, ce qui crée ce trou et entraîne la formation de fissures. Le phénomène est d'ailleurs reproductible. Un séchage plus rapide est

testé en utilisant un four à micro-onde. Le départ de l'eau semble trop violent et entraîne la formation de trous et fissures comme on peut le voir sur la Figure 2-8 à droite. Finalement, c'est un séchage intermédiaire dans une étuve à 100 °C qui permet en 8 h d'obtenir des mousses sèches sans défaut.

La mousse d'oxyde d'étain a aussi été séchée à l'étuve à 100 °C pour les raisons suivantes : le séchage à 40 °C s'avérait long (près de 8 jours) et le séchage au micro-onde inefficace. Les mousses obtenues après séchage à l'étuve à 100 °C ne présentent pas de défauts.



Figure 2-8 : coupes de mousses de silice montrant un défaut de séchage ; à gauche 48h à 40 °C en taille réelle, à droite 20 min au micro-onde, grandissement x 0,75.

2.4. Caractérisations physiques des mousses de silice

Au cours du frittage, il est connu que le sable peut réagir avec les fondants pour former de la cristobalite [Boch 2001a]. La réaction n'est jamais totale, ne débute qu'à partir de 1200 °C ; elle est favorisée par l'augmentation de la température, une granulométrie fine et la présence de certaines impuretés. La poudre de quartz utilisée est impure, fine et traitée à des températures supérieures à 1200 °C. Une étude par diffraction des rayons X des deux types de mousse de quartz met en évidence la formation d'une phase secondaire de cristobalite. La réalisation d'abaques permet d'estimer la fraction massique de cristobalite à 2% dans les mousses traitées à 1250 °C et à 8% dans celles traitées à 1300 °C avec une précision de 2%.

D'après Jouenne [Jouenne 1990], les transformations d'une forme de silice à une autre se font très difficilement à partir des cristaux purs. L'élévation de la température ne permet pas à elle seule le passage du quartz à la tridymite ou à la cristobalite. La présence d'impuretés en tant

qu'agents catalyseurs est obligatoire. Ces impuretés jouent le rôle de fondant ou de minéralisateur. En faible quantité, la transformation du quartz β (métastable hexagonal) en cristobalite β (métastable cubique) se fait sans passage par une phase vitreuse. La transformation par voie sèche a lieu à haute température dès 1200 °C, elle entraîne une augmentation de volume de 17% pour le volume de phase considéré à 0 °C. C'est très vraisemblablement ce processus qui prend place dans notre cas puisque les diffractogrammes ne montrent pas de phase amorphe résiduelle pour les deux mousses et les quantités de fondants présents sont inférieures à 2%.

Considérant les impuretés présentes dans la poudre de silice, il s'avère que Fe_2O_3 , Al_2O_3 et CaO ont un effet connu en tant qu'agent minéralisateur. Une étude menée sur l'efficacité des fondants met en évidence que 1% de chacun de ces oxydes ajouté individuellement à du quartz pur et chauffé 1 h à 1300 °C va permettre de transformer respectivement 23%, 3% et 12% du quartz en cristobalite. Les mélanges de minéralisateurs ne sont pas évoqués. Il est raisonnable de penser que l'effet de ces agents ne fait pas que s'ajouter. Ceci expliquerait que l'on puisse atteindre entre 6 et 10% de quartz transformé alors que le calcul donne un maximum de 5,45% de phase transformée en considérant un effet proportionnel au pourcentage présent de chaque fondant.

Chacune des phases majoritaires en présence, quartz et cristobalite, présente une transition $\alpha \rightarrow \beta$ à 573 °C pour le quartz et 220 °C pour la cristobalite. Ces transitions s'accompagnent de changements de volume importants (+0,8% pour le quartz, +3% à +7% pour la cristobalite) et sont connues pour entraîner la formation de microfissures [Boch 2001a]. Ces fissures sont certainement présentes dans nos échantillons mais ne sont pas visibles par observation au MEB. L'effet attendu sur le transfert de chaleur est une diminution de la conductivité thermique effective par réduction de la section efficace de la phase solide.

3. Conclusion

L'émulsification de poudres de silice et d'oxyde d'étain a permis l'élaboration de mousses de porosité supérieure à 50%. Les différentes étapes de la préparation ont été passées en revue pour permettre la fabrication reproductible de pièces massives de plusieurs dizaines de centimètres cubes.

Conclusion

Les méthodes de détermination des propriétés thermiques en régime stationnaire et instationnaire ont été décrites. Les équations utilisées pour l'analyse des thermogrammes ont été présentées. La description des méthodes de caractérisations physiques des poudres et des massifs est reportée en Annexe 1.

Plusieurs matériaux ont été préparés : SnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 de pureté minimale 98%. Les échantillons de fraction poreuse proche de 0,5 sont mis en forme par pressage uniaxial. Les mousses, plus poreuses, sont préparées par émulsification : préparation de la mousse humide, séchage, mise en forme et frittage. Les premières caractérisations des matériaux ont été présentées notamment la création de phases secondaires dans le système quartz. En effet, les transformations allotropiques du quartz et de la cristobalite peuvent modifier la microstructure et perturber le transfert de chaleur.

Un dernier outil a été utilisé lors de cette étude qui permet de quantifier à l'échelle locale l'influence sur la conductivité thermique de paramètres microstructuraux : la simulation numérique. Elle est utilisée pour l'étude de matériaux consolidés, au chapitre suivant.

Chapitre 3. Comportement de matériaux consolidés :

approche numérique, validation expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'impact de la microstructure sur la conductivité thermique, en particulier l'influence des interfaces (leur nombre et leur développement avec le traitement thermique) et de la porosité.

La modélisation numérique permet de rendre compte des effets des défauts de façon individuelle, c'est ce que l'on appelle l'approche locale. Cependant la simulation est un outil à part entière, c'est pourquoi la vérification des résultats est réalisée dans un premier temps par comparaison avec des modèles analytiques décrivant des situations à géométrie simple. Il s'avère que ces modèles sont souvent utiles pour prévoir la conductivité thermique d'un matériau poreux à l'échelle macroscopique.

Des oxydes céramiques à différents taux de porosité et à nombre d'interfaces variable sont élaborés et permettent de confronter les résultats des trois approches, numérique, analytique et expérimentale. Afin de mettre en évidence le rôle des interfaces, deux matériaux sont étudiés l'oxyde d'étain et la silice. La contribution des joints de grains à la résistance thermique effective sera plus importante dans le cas de l'oxyde d'étain qui présente une conductivité thermique intrinsèque largement supérieure à celle de la silice.

1. Simulation numérique

1.1. Introduction

La simulation numérique est un outil puissant dans la prédiction de comportement d'un matériau et dans l'étude de paramètres difficilement mesurables comme par exemple la distribution de température. Cet outil nécessite cependant d'en connaître les possibilités et les limites. Des tests préalables reprenant les hypothèses de modèles analytiques reconnus ont permis de valider cette approche dans un premier temps.

Les nombreux modèles analytiques existant ont l'inconvénient de ne pas s'adapter à tous les types de microstructure. Si celle-ci s'avère trop complexe, il devient impossible de choisir un modèle unique de référence. La simulation permet au contraire de créer le modèle d'une microstructure que l'on souhaite étudier et de le faire évoluer selon ses besoins tout en utilisant un seul outil.

L'autre avantage de la simulation est la possibilité d'étudier les propriétés locales. Là où expérimentalement il est très difficile d'aller mesurer l'impact d'un défaut donné sur la conductivité thermique, la simulation permet de faire varier les caractéristiques de ce défaut et d'évaluer quantitativement son influence sur le flux thermique tout en figeant les autres paramètres microstructuraux. Il convient cependant de rester prudent. Dans cette étude, une valeur de la conductivité thermique obtenue par simulation ne sera jamais envisagée comme une finalité. Cette valeur sera comparée à d'autres résultats de simulation pour en sortir l'influence d'un paramètre, mais ne sera pas considérée comme une donnée directement comparable à un résultat expérimental.

1.1.1. Descriptif

Le code de calcul ABAQUS® permet, entre autre, de modéliser le transfert de chaleur dans des microstructures variées et d'en déterminer la conductivité thermique effective. Ce logiciel offre la possibilité d'effectuer de multiples types de calcul que ce soit mécanique, thermomécanique couplé ou découplé, thermique, et avec la possibilité de prendre en compte les phénomènes de diffusion de matière. Il est basé sur la méthode des éléments finis qui consiste à définir une partition du domaine en sous-domaines ou éléments finis. Ces éléments ne vont ni se recouvrir ni s'intercepter : c'est ce que l'on appelle le découpage ou discrétisation ou encore maillage du domaine. La géométrie d'origine est alors caractérisée par une grille de points ou nœuds communs aux éléments adjacents. Il est important d'apporter un soin particulier à la qualité de ce découpage pour améliorer la précision tout en pondérant le temps de calcul. La résolution numérique donne une approximation de la solution de l'équation de la chaleur sur le flux de l'élément correspondant aux points d'intégration de Gauss.

L'équation générale du transfert de la chaleur est résolue par le biais d'un calcul matriciel et les résultats sont donnés aux nœuds en ce qui concerne les valeurs de température ou aux

points d'intégration des éléments (centre de l'élément pour un élément linéaire) en ce qui concerne les valeurs de la densité de flux de chaleur :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Équation 3-1}$$

avec T la température, t le temps, x, y et z les directions spatiales. Avant de parvenir à un résultat, le processus de calcul comporte huit étapes représentées sur la Figure 3-1. Les étapes 1 à 3 permettent de réaliser la géométrie voulue (en deux dimensions ou 2D, avec un axe de rotation soit axisymétrique, en trois dimensions ou 3D). L'étape 4 est spécifique au code de calcul, il s'agit de déterminer les paramètres du calcul : durée du premier incrément (ou pas de temps) et durées minimale et maximale pour chaque incrément. Ensuite les conditions initiales et aux limites permettent d'indiquer la nature du chargement par exemple une trempe ou une différence de température. La géométrie est ensuite découpée en éléments dont la taille et la forme vont être fonction de ce tracé ce qui va influencer sur la précision des résultats.

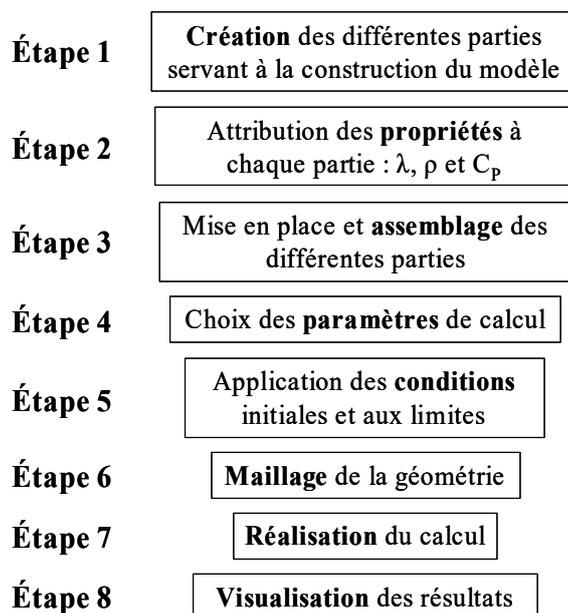


Figure 3-1 : démarche utilisée pour la mise en œuvre de la simulation numérique.

Pour chaque système étudié, il est nécessaire d'essayer plusieurs maillages pour déterminer le plus adapté, c'est-à-dire celui pour lequel il y a à la fois une convergence du résultat et un temps de calcul raisonnable : un écart de moins de 2% sur la valeur finale entre deux maillages différents est considérée comme suffisamment faible pour choisir le maillage.

Les deux dernières étapes sont le lancement du calcul et la visualisation des résultats (température, densité de flux thermique) de différentes façons (valeur moyenne, point par point ou élément par élément le long d'un segment) et sous différents formats (vidéo, cartographie, courbe de variation ou d'évolution d'un paramètre physique).

1.1.2. Mode de calcul

Pour déterminer la conductivité effective calculée à partir d'un modèle, deux modes de calcul sont envisageables. Il est en effet possible de travailler en régime instationnaire (comme l'expérience flash-laser, voir Chapitre 2.1.1) ou en régime stationnaire (la mesure au conductivimètre, voir Chapitre 2). La différence se situe au niveau de l'étape 5. Simuler une expérience en instationnaire présente l'inconvénient de multiplier les imprécisions : il faut en effet traiter la courbe température-temps (thermogramme) pour en sortir le temps caractéristique nécessaire au calcul de la diffusivité thermique par la méthode de Parker avant d'obtenir la valeur de la conductivité thermique effective. Concernant le régime stationnaire, la densité de flux thermique est directement accessible et la loi de Fourier permet de déterminer la conductivité thermique sans autre étape. Cette méthode est largement utilisée : [Veyret 1993], [Bakker 1997], [Staicu 2000], [Xu 2004], [Naitali 2005]. Enfin, d'un point de vue pratique, les temps de calcul sont nettement moins importants et les modèles analytiques que nous utilisons ont été établis en régime stationnaire.

Les conditions choisies pour reproduire une expérience d'évaluation de la conductivité thermique sont les suivantes : la géométrie est au départ maintenue à 20 °C, c'est la condition initiale. A l'instant initial t_0 la face supérieure du système est portée instantanément à $(20 + \Delta T)$ °C alors que la face inférieure est gardée à 20 °C, ce sont les conditions aux limites. Ainsi une différence de température de ΔT °C s'établit dans le modèle. Les faces parallèles au flux de chaleur sont paramétrées avec un comportement adiabatique. Le flux moyen à l'équilibre permet de déterminer la conductivité thermique effective.

Les modèles reproduisent des matériaux poreux avec de l'air et du solide qu'il faut lier par un contact en dépit de quoi ils seront pris en compte indépendamment l'un de l'autre. Deux types de contact sont proposés dans la partie thermique du code de calculs : l'outil TIE est un contact parfait ; l'outil SURFACE-TO-SURFACE CONTACT donne la possibilité d'appliquer

une résistance thermique à un contact. On utilise ce dernier entre les deux parties solides pour reproduire la résistance thermique d'interface. Cette résistance est appliquée sous forme d'une conductance au contact définie selon Abaqus par l'expression :

$$q = h(T_A - T_B) \quad \text{Équation 3-2}$$

avec q donné en $W.m^{-2}$ et T_A, T_B en K.

La question se pose quant à la conductance à imposer au contact solide-air. Il n'existe pas de données à l'échelle locale sur ce type de paramètre. Bien entendu il ne s'agit pas d'introduire un coefficient de convection à cet endroit (dans des pores microscopiques ce mode de transport ne peut pas se mettre en place) mais une résistance de contact. L'hypothèse admise dans les calculs est que l'interface air-solide a une résistance nulle (contact parfait) : le TIE est utilisé pour ces interfaces solide-gaz.

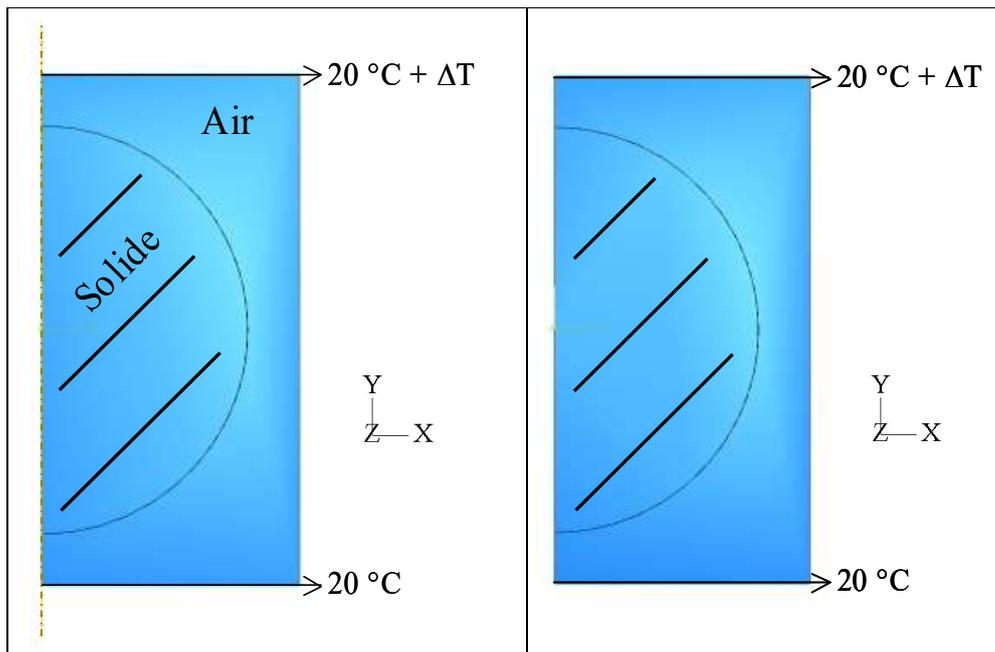
1.1.3. Préalable aux calculs

L'obtention d'un résultat crédible en simulation numérique nécessite de prendre quelques précautions. Il faut tout d'abord tester la validité de nos modèles sur des géométries simples. Pour cela, nous allons confronter les résultats numériques à ceux de modèles analytiques. Deux modèles, le modèle de Maxwell dessiné en axisymétrie (que l'on notera $2D\frac{1}{2}$) et celui de Rayleigh dessiné en deux dimensions (2D). Les équations analytiques ont été préalablement données au Chapitre 1 et reportées ici :

$$\lambda_{\text{éq}} = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 + v_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \quad \text{Équation 3-3 : modèle de Maxwell}$$

$$\lambda_{\text{éq}} = \lambda_1 \left[\frac{\lambda_2 + \lambda_1 + v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + \lambda_1 + v_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \quad \text{Équation 3-4 : modèle de Rayleigh}$$

avec $\lambda_{\text{éq}}$ la conductivité thermique équivalente (ou effective), λ_i et V_i la conductivité thermique et la fraction volumique de la matrice solide ($i = 1$) et de la phase gazeuse ($i = 2$).



Figures 3-2 : géométries des modèles axisymétrique (Maxwell) à gauche avec l'axe de révolution en pointillés dans la direction Y et 2D (Rayleigh) à droite.

On notera cependant que le traitement des valeurs de densité de flux est différent selon le repère (cartésien ou cylindrique). En effet, la moyenne arithmétique du flux en $W.m^{-2}$ récupérée sur un segment de la géométrie en deux dimensions où tous les éléments ont la même taille, donne la vraie moyenne de flux associée à la géométrie considérée. Cependant, le calcul n'est pas aussi simple pour le modèle $2D\frac{1}{2}$. En effet maintenant la géométrie 2D tourne autour d'un axe de révolution (l'axe Y) : le modèle de Maxwell doit être vu comme une sphère entourée d'un cylindre alors que le modèle de Rayleigh représente un demi tube dans un pavé rectangulaire. Chaque élément selon sa distance à l'axe va recouvrir une surface différente et avoir une influence plus ou moins grande sur le flux moyen. Ce flux est la pondération des flux aux éléments selon leur distance à l'axe de révolution. C'est cette valeur de flux qui permet le calcul de la conductivité thermique effective. Pour les deux modèles, les valeurs de flux sont récupérées sur les éléments portés par le segment $[x, 0, 0]$.

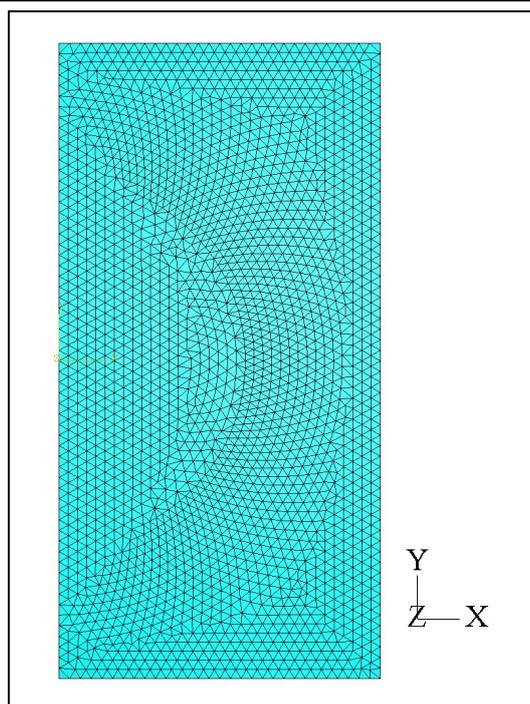


Figure 3-3 : maillage contenant 2 390 nœuds et 4 436 éléments pour le modèle de Rayleigh.

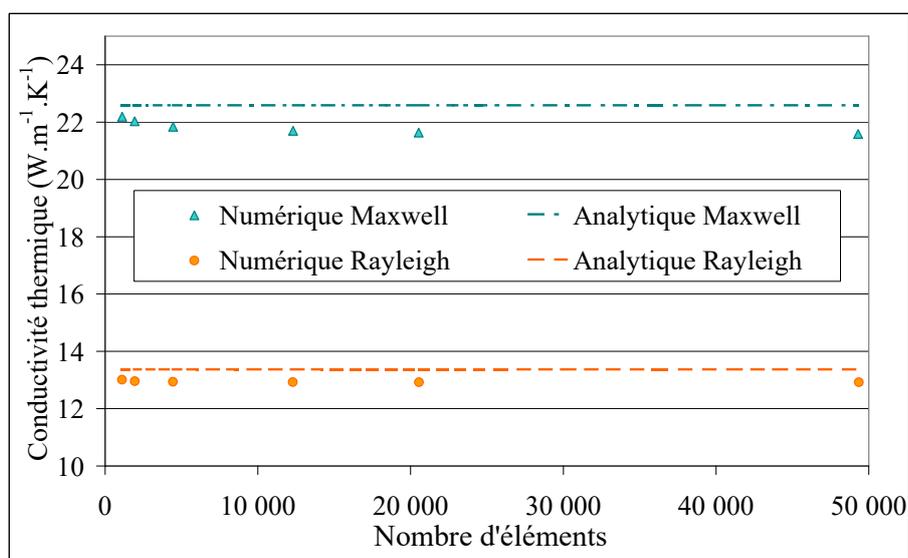


Figure 3-4 : conductivité thermique en fonction de la densité du maillage pour les modèles de Maxwell et Rayleigh, résultats des calculs analytiques et numériques.

Le maillage est réalisé avec des éléments triangulaires pour mieux épouser les courbures. Un exemple est donné sur la Figure 3-3. Pour chaque modèle, le nombre d'éléments est modulé pour déterminer le maillage qui donne un rapport précision de réponse sur temps de calcul optimal.

Pour les deux modèles à nombre d'éléments croissant, la valeur de la conductivité thermique converge vers une valeur stable comme indiqué sur la Figure 3-4.

Les deux modèles de même représentation bidimensionnelle ont des pourcentages d'inclusions différents : 50% pour le modèle de Rayleigh et 34% pour le modèle de Maxwell. La phase solide a une conductivité thermique de $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et la phase gazeuse celle de l'air soit $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Un contact parfait (Tie) est appliqué entre ces deux phases. Le gradient de température est appliqué dans la direction de l'axe Y pour les deux modèles.

Les résultats analytiques et numériques présentés sur la Figure 3-4 montrent qu'il existe une différence entre les conductivités thermiques analytique et numérique pour chacun des modèles. Ceci est dû aux hypothèses admises dans les modèles analytiques et qui ne sont pas parfaitement respectées dans les modèles numériques. Cependant l'écart reste faible et strictement inférieur à 5%.

1.2. Influence de l'aire de contact solide-solide dans les matériaux denses

Ces pré-requis posés, nous allons présenter les modèles et les résultats qui leur sont associés en allant vers une représentation de la microstructure de plus en plus complexe : matériau dense à contact variable, introduction de porosité et représentation des sphères tangentes selon le modèle de densification de Coble. Du point de vue de la simulation, deux types de repères sont utilisés, repère cartésien pour les géométries en 2D et repère cylindrique pour les géométries à symétrie de révolution.

Le premier modèle étudié est monophasé, il représente un carré de matière coupé en deux parties égales dans le plan (xOy) et infini dans la direction (Oz). La longueur du contact est modulable, de 100% à 20% du contact entre les blocs est passant pour le flux de chaleur. La partie de l'interface n'ayant pas de propriété de conductance se comporte comme une coupure dans le solide. Le contact solide-solide (Surface-to-surface contact) a une résistance thermique variant entre $1.10^{-9} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ et $10 \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$. Pour le maillage, la géométrie ne présente que des angles à 90° de fait les quadrangles suffisent pour bien représenter la pièce. La conductivité thermique attribuée aux blocs est de $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

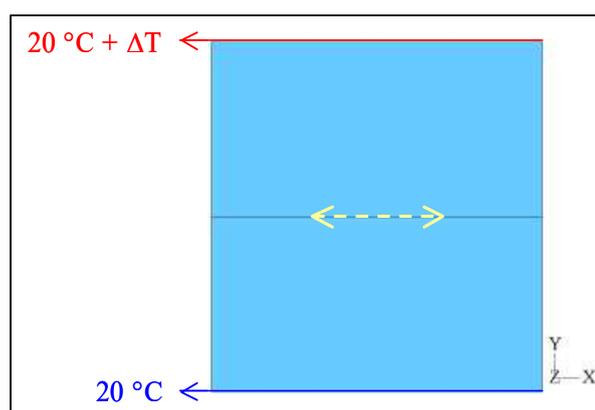


Figure 3-5 : deux blocs solides denses en contact avec une longueur de contact à l'interface variable : 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1,0.

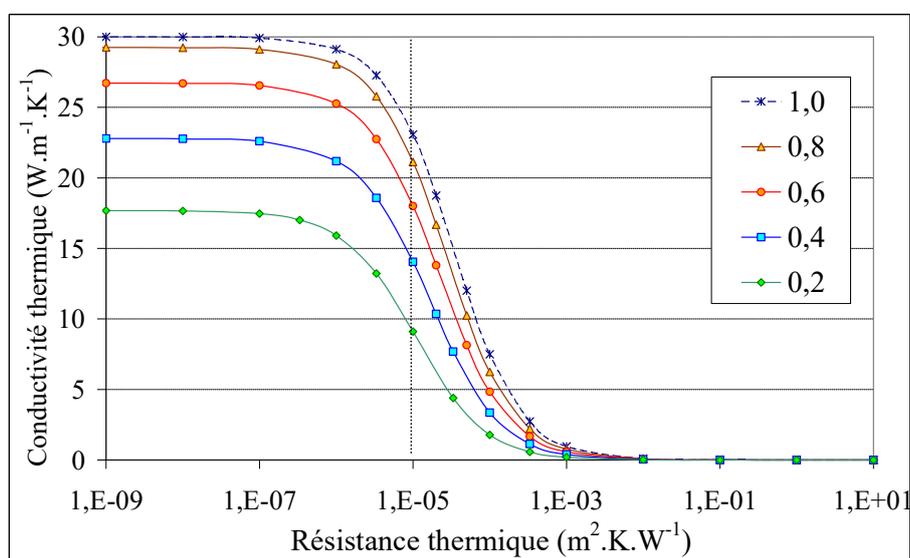


Figure 3-6 : conductivité thermique en fonction de la résistance de contact (échelle logarithmique) pour le modèle dense.

La variation de la conductance imposée ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$) permet d'obtenir les courbes de la conductivité thermique effective en fonction de la résistance à l'interface pour différentes longueurs de contact présentées sur la Figure 3-6. La conductivité thermique décroît à partir d'une résistance de contact de $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et s'annule pour $0,01 \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ pour toutes les longueurs de contact. Pour les très faibles résistances de contact c'est à dire à résistance nulle, l'effet de la diminution de l'aire de contact est visible : en divisant la surface de contact par 5, la conductivité thermique effective est presque divisée par 2 (diminution à $17,7 \text{ W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il faut rappeler que la géométrie étudiée est en deux dimensions, cela rend difficile toute conclusion

plus avancée sur ce coefficient proche de 2 observé. A fortes résistances de contact c'est-à-dire à résistance infinie, les conductivités thermiques pour toutes les configurations convergent vers zéro : le contact est devenu bloquant pour le flux thermique.

Entre ces situations extrêmes, les contacts les plus courts accentuent la décroissance de la conductivité thermique effective due à la résistance de contact. Pour exemple, en considérant le carré de 1 mm x 1 mm avec la longueur de contact maximale, une résistance de contact de $1.10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ diminue la conductivité thermique effective de presque 25%. Par équivalence d'échelle, cela correspond à un solide constitué de grains de 1 μm et d'une résistance aux joints de grains de $1.10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Cet effet est encore plus important quand l'aire de contact est réduite à une fraction de 0,2 : la conductivité thermique passe alors de 23 à 9 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

En première conclusion, la résistance thermique de contact accentue l'effet géométrique de la diminution de la surface de contact.

1.3. Introduction de la porosité dans un système de deux blocs en contact

Reprenant le modèle des deux blocs en contact, la porosité est introduite dans le système de façon symétrique à chaque extrémité de l'interface solide-solide. Une conductivité thermique de $0,026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est attribuée à l'air et un contact parfait est imposé aux interfaces air-solide (conductance infinie ou résistance nulle). Pour représenter le frittage particulier de SnO_2 étudié dans le Chapitre 4, il faut augmenter la longueur de l'interface sans changer la porosité, c'est dans ce but que quatre situations avec un taux de porosité constant de 24% sont étudiées. On fait varier la longueur du contact solide-solide suivant les schémas représentés sur la Figure 3-10. La géométrie ne présente là encore que des angles à 90° par conséquent les quadrangles sont conservés en tant qu'éléments de maillage. Un maillage de 1 600 éléments quadrangles et 1 848 nœuds est fixé en suivant le protocole précédemment décrit.

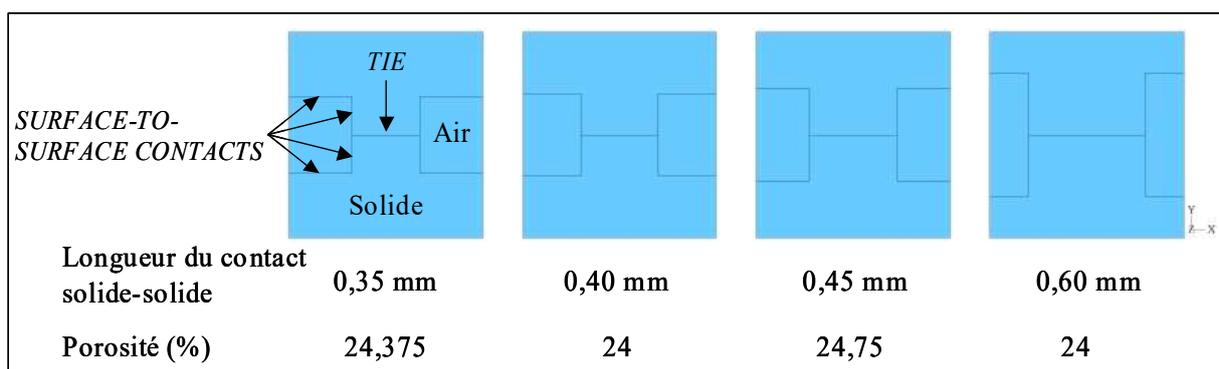


Figure 3-7 : représentation des quatre configurations à même taux de porosité où les dimensions des pores (répartition de la porosité) changent avec le développement de l'interface.

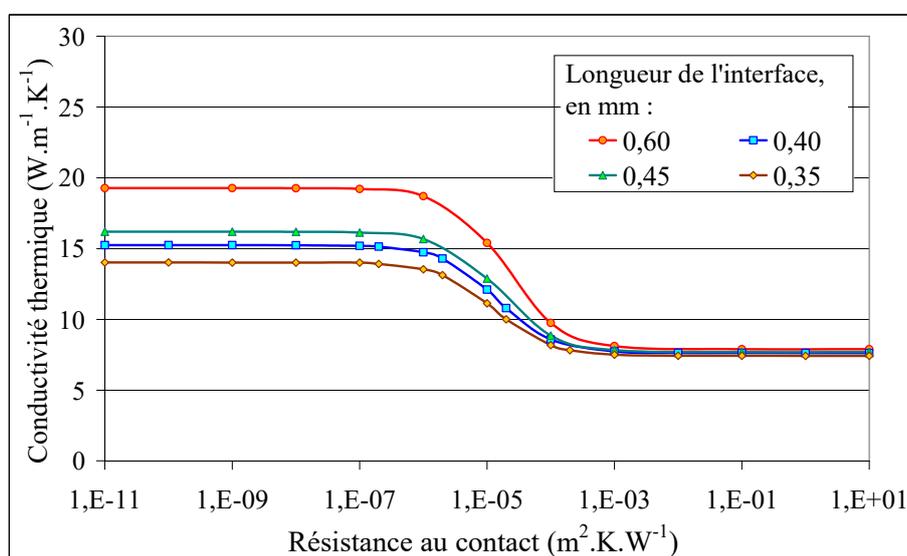


Figure 3-8 : conductivité thermique en fonction de la résistance à l'interface pour les quatre configurations à 24% de porosité. Les dimensions du modèle sont (1 x 1) mm².

Les variations de la conductivité thermique effective en fonction de la résistance de contact pour les quatre situations de la Figure 3-7 sont présentées sur la Figure 3-8. A contact parfait (résistance négligeable), la conductivité thermique effective décroît avec la diminution de l'aire de contact ce qui montre ainsi l'influence de la répartition de la porosité (forme des pores). Pour une résistance de contact entre $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et $1.10^{-2} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, la réduction de l'aire de contact fait décroître de manière significative la valeur de la conductivité thermique globale. Cependant pour des résistances de contact supérieures à $1.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, autrement dit bloquantes pour le flux de chaleur, les quatre courbes convergent vers une valeur de la

conductivité thermique constante de $7-8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ce résultat est différent du modèle dense pour lequel la valeur limite de la conductivité thermique est nulle. Cela suppose que le flux de chaleur a trouvé un autre chemin de propagation : il fuit par les pores. On peut voir sur la Figure 3-9 comment le flux de chaleur contourne le joint bloquant en passant par les pores en traçant les lignes de flux perpendiculaires aux isothermes.



Figure 3-9 : propagation du front de température pour un contact bloquant dans le modèle avec insertion de porosité de longueur au contact 0,40.

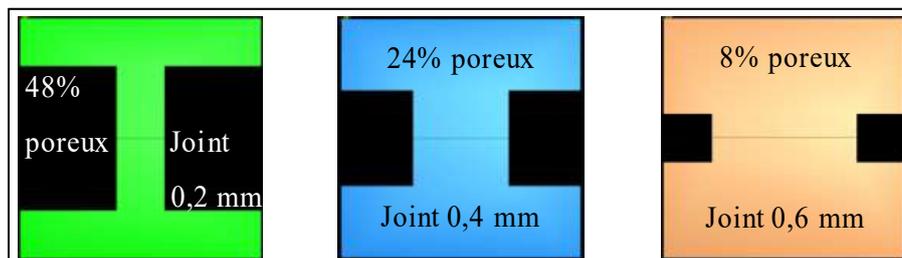


Figure 3-10 : représentation des trois situations étudiées où la taille du joint varie en même temps que le taux de porosité (les pores sont en noir : propriétés de l'air).

Un frittage densifiant a pour effet de faire diminuer la porosité tout en augmentant la cohésion des grains. Les trois situations de la Figure 3-10 vont dans ce sens en partant d'une porosité de 48% typique pour un compact de poudre pressée jusqu'à 8% de porosité. Le solide parfaitement dense correspond au modèle sans porosité avec un contact total, vu au paragraphe précédent. La configuration à 48% de porosité présente dans sa partie solide l'étranglement le plus marqué de tous, étranglement où le flux thermique va passer préférentiellement.

Pour les trois configurations de la Figure 3-10, la conductivité thermique effective est représentée en fonction de la résistance de contact sur la Figure 3-11. Les courbes montrent le même comportement général que précédemment, la résistance aux joints a une influence dès que

l'on atteint $1.10^{-6} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. Pour la configuration à 48% de porosité, la conductivité effective est fortement influencée par les pores et ce même à résistance de contact nulle. L'effet de la résistance de contact est d'ailleurs très atténué. Avec l'élimination de la porosité et particulièrement à contact parfait, la conductivité thermique effective augmente. L'influence des joints de grains devient plus significative dans les systèmes de plus en plus denses. Inversement cela traduit que la résistance d'interface influence moins la conductivité thermique lorsque le système est plus poreux. Enfin, comme précédemment, on peut voir un effet de saturation à forte résistance de contact qui met en avant un courant de fuite de la chaleur à travers les pores.

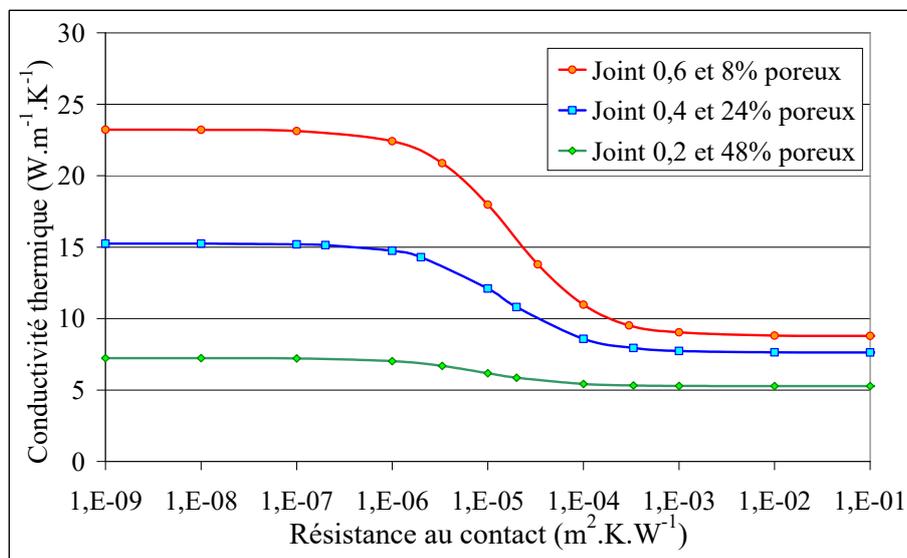


Figure 3-11 : conductivité thermique en fonction de la résistance à l'interface pour les trois modèles poreux à porosité et surface de contact variables.

1.4. Représentation de la microstructure : modèle des sphères tangentes

Afin de représenter le contact entre les grains de manière plus réaliste, deux demi-sphères sont placées en contact et une partie solide est ajoutée entre elles reproduisant la formation d'un joint de grains sans densification, Figure 3-12. Dans ce modèle de Coble décrivant le frittage, les sphères sont les sources de matière et le contact entre elles est le puits de matière. Les sphères représentent deux grains de rayon R non interconnectés et liés par un pont solide. La surface extérieure de ce pont peut être considérée comme étant la surface interne d'un tore de grand rayon x et de petit rayon r . Le petit rayon r du pont est lié aux autres grandeurs par la relation :

$$r = \frac{x^2}{2(R-x)}$$

Équation 3-5

Deux géométries sont réalisées et se différencient par leur rapport x/R qui vaut 0,25 ou 0,125. Elles sont respectivement représentées sur la Figure 3-12 et sur la Figure 3-13. La surface de contact entre les sphères est ainsi modulée d'un facteur 4. Le modèle ayant un axe de rotation, la géométrie est dessinée en axisymétrique. Entre les sphères, une interface solide-solide (ou joint de grains) est conservée dont on fait varier la résistance thermique comme pour les modèles carrés en 2D. L'air est pris en compte en imposant un contact parfait aux interfaces solide-air (conductance h infinie).

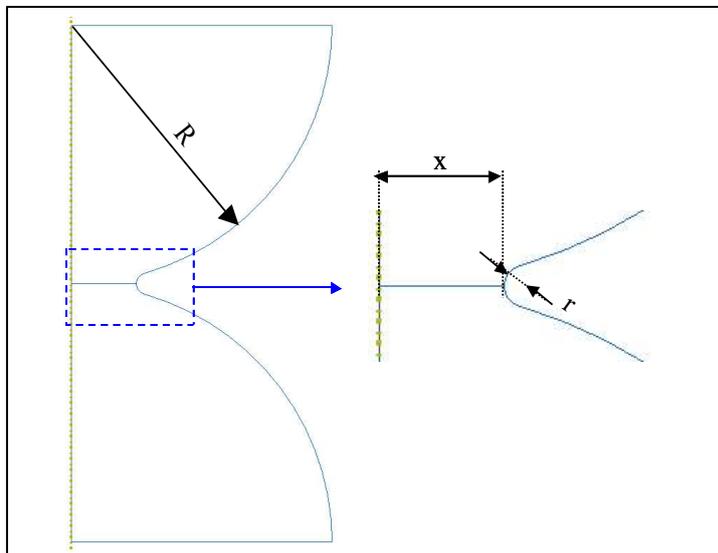


Figure 3-12 : représentation en 2D du modèle des sphères tangentes, position de l'axe de symétrie notée en trait mixte et notation des rayons. Modèle avec un rapport x/R égal à 0,25.

L'espace non solide représente un taux de porosité volumique de 45% qui reste quasi inchangé avec la variation des paramètres de calcul. Pour les calculs à 20 °C, la conductivité thermique du solide est fixée à $40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'air à 20 °C et pour 300 °C les conductivités respectives de chaque phase sont $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,046 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces conductivités thermiques correspondent aux valeurs relatives à l'air atmosphérique référencées par Incropera [Incropera 2002] et pour l'oxyde d'étain aux valeurs déterminées à partir des résultats de S. Grandjean [Grandjean 2002]. Enfin, pour la géométrie avec un rapport x/R égal à 0,25, le rayon des grains R prend les valeurs $1 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, 1 mm et 10 mm . Ces quatre

« échelles » montreront l'effet de la taille de grains sur la conductivité thermique effective tout en utilisant la même géométrie.

Une étude de la conductivité thermique effective en fonction du maillage permet d'optimiser le rapport densité du maillage sur temps de calcul avec un maillage à 13 944 éléments triangulaires et 7 291 nœuds.

Dans un premier temps, deux types de résultats sont discutés : le gradient de température le long de l'axe de révolution du modèle à différentes valeurs de la résistance de contact solide-solide et la variation de la conductivité thermique en fonction de la résistance de contact solide-solide.

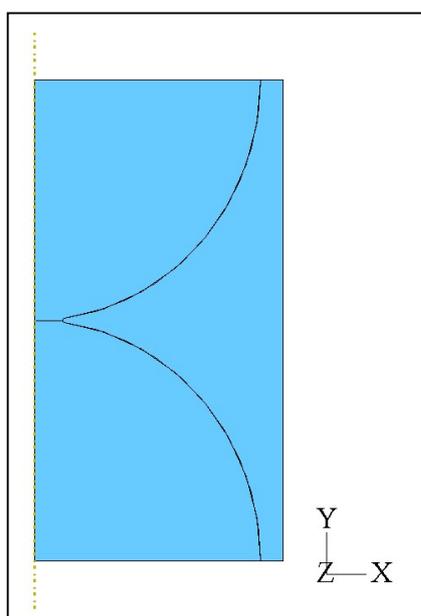


Figure 3-13 : modèle des sphères tangentes pour un rapport $x/R = 0,125$ (x et R définis sur la Figure 3-12). Le gradient de température est appliqué selon la direction Y .

1.4.1. Variation du gradient de température

Un gradient de température de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ est appliqué entre le haut et le bas du modèle. Les courbes de gradient thermique sont représentées sur la Figure 3-14 pour la géométrie de rapport $x/R = 0,25$ et sur la Figure 3-15 pour $x/R = 0,125$. A l'équilibre pour un contact à résistance nulle, un effet de goulot d'étranglement sur le flux thermique est révélé par l'augmentation du gradient de température à l'approche du joint de grains (situé en $1\text{ }\mu\text{m}$).

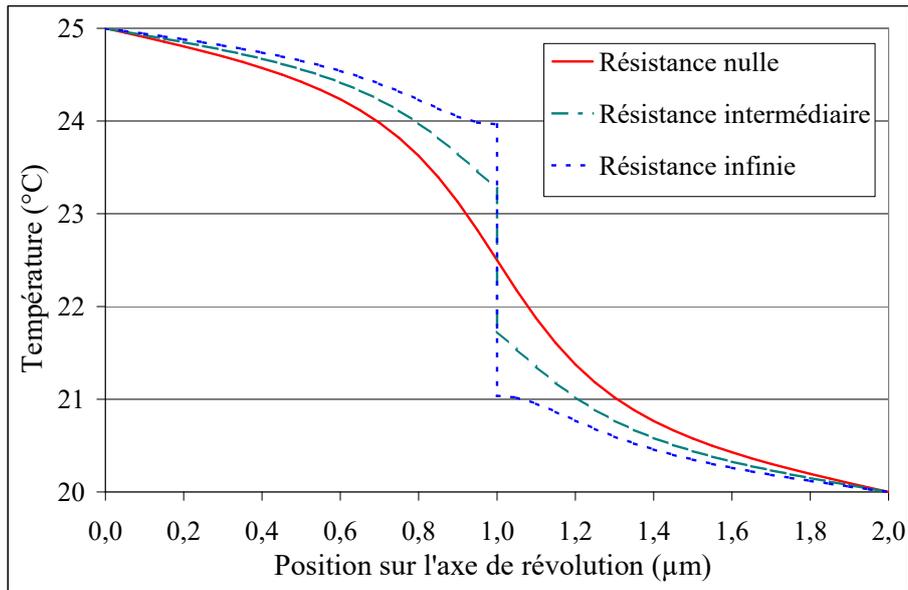


Figure 3-14 : gradient de température le long de l'axe de révolution pour le modèle des sphères tangentes de rapport $x/R = 0,25$ et $R = 1 \mu\text{m}$ (x et R définis sur la Figure 3-12).

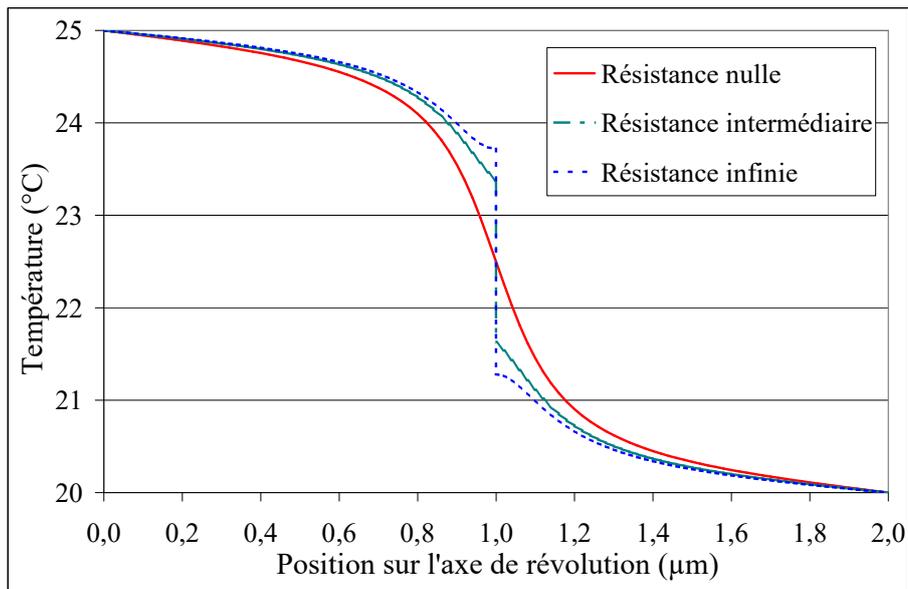


Figure 3-15 : gradient de température le long de l'axe de révolution pour le modèle des sphères tangentes de rapport $x/R = 0,125$ et $R = 1 \mu\text{m}$ (x et R définis sur la Figure 3-12).

Avec une résistance thermique d'interface solide-solide égale à $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, correspondant à la valeur moyenne déterminée au laboratoire pour un joint de grains [Smith 2003] [Smith 2004] et cohérentes avec les données de la littérature [Yang 2002] notée « Résistance intermédiaire », il apparaît un saut de température à l'interface. Ce saut est plus

important encore avec une aire de contact amoindrie : la courbe du gradient de température pour la géométrie de $x/R = 0,125$ se trouve ainsi plus proche de la courbe « Résistance infinie ». La résistance de contact a une influence plus marquée sur la conduction quand les surfaces de contact sont plus petites.

1.4.2. Influence de la taille de grains : effet d'échelle

Nous examinons maintenant comment la structure locale influe sur la conductivité thermique effective du matériau poreux. On fait tout d'abord l'hypothèse que la réponse à l'échelle entre le plan supérieur et le plan inférieur représente une réponse homogène. La variation de dimension de ce système correspond à un changement de taille de grains.

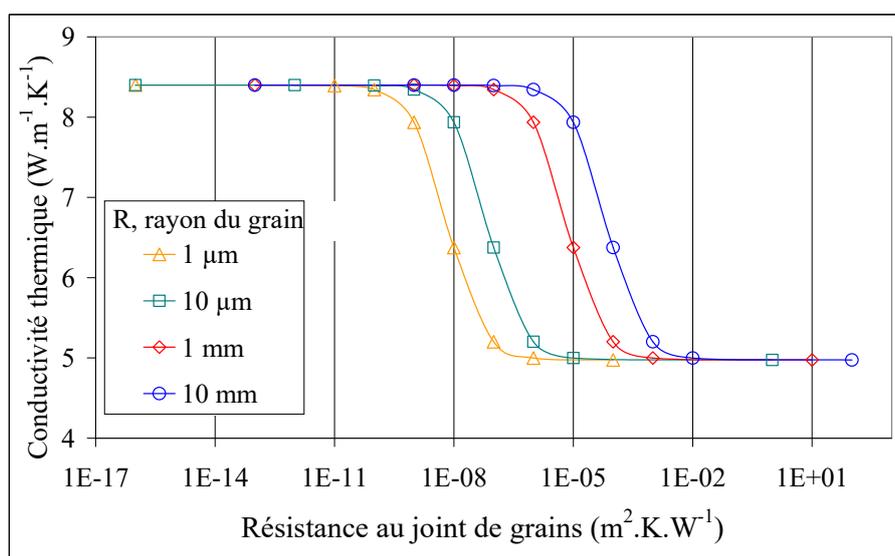


Figure 3-16 : conductivité thermique en fonction de la résistance à l'interface pour le modèle des sphères tangentes $x/R = 0,25$ (x et R définis sur la Figure 3-12).

La Figure 3-16 montre la conductivité thermique globale en fonction de la résistance de contact solide-solide pour différentes tailles de grains. Trois types de comportements peuvent être distingués :

- résistance nulle : contact parfait, la taille de grain n'a aucun effet. Un matériau constitué de grains sphériques de $2 \mu m$ en diamètre a la même conductivité thermique qu'un matériau de géométrie identique avec des grains de $2 mm$ de diamètre. La conductivité est déterminée

uniquement par la forme du système : c'est ce qu'on appellerait une résistance de constriction ;

➤ résistance variable : pour une résistance de $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, on constate qu'il y a pas ou très peu d'effet sur le matériau constitué de grains de 20 mm et 2 mm de diamètre. En revanche sur les matériaux avec une taille de grains micrométrique l'effet est visible. Le matériau à grains fins est moins conducteur qu'un matériau à gros grains quand la résistance d'interface est de l'ordre de $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$;

➤ résistance infinie : dernière zone où la conductivité apparente approche une limite inférieure. Cette partie traduit la situation où le flux de chaleur est bloqué par la forte résistance à l'interface solide-solide. Par conséquent la chaleur passe alors du grain solide supérieur à l'air dans le pore (contact parfait ou Tie) et à nouveau au solide (grain inférieur). Le mécanisme en jeu se rapproche de la situation représentée par la limite inférieure du modèle de Hashin et Shtrikman vu au Chapitre 1 : des sphères solides isolées dans une matrice de gaz.

1.4.3. Influence de la température

Une nouvelle série de calculs est réalisée pour étudier l'influence de la température dans l'oxyde d'étain. Pour deux résistances de contact, $1.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ et $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, on peut voir sur la Figure 3-17 la variation en température de la résistivité thermique correspondant à deux valeurs de rayon des sphères. Les résultats sont donnés pour 20 °C et 300 °C, la variation de la résistivité thermique est supposée linéaire sur cet intervalle selon l'approximation vue au Chapitre 1. La résistivité thermique est moins sensible à la variation de température pour une faible résistance d'interface soulignant le rôle prépondérant des interfaces grain-grain sur la conductivité thermique.

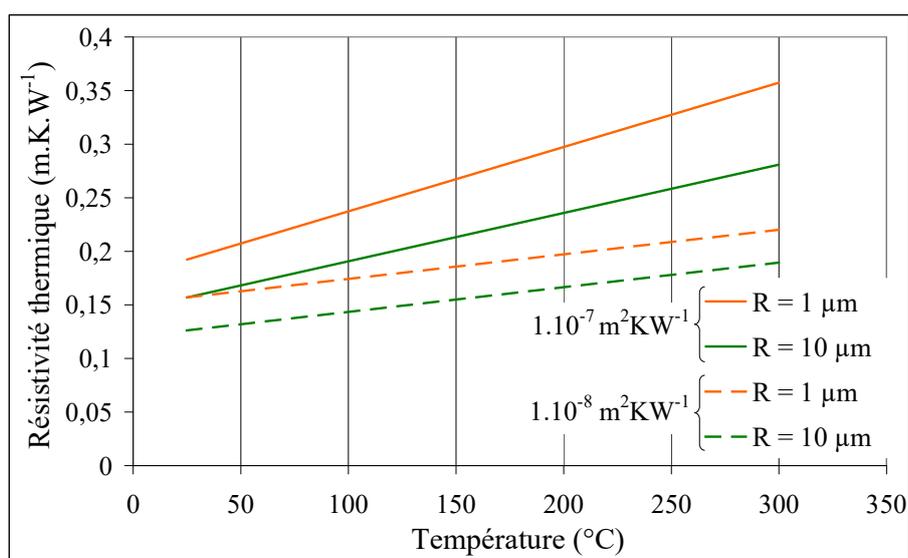


Figure 3-17 : conductivité thermique en fonction de la température pour le modèle des sphères tangentes $x/R = 0,25$, résultats numériques pour deux valeurs de la résistance d'interface (x et R définis sur la Figure 3-12).

1.4.4. Effet de la présence d'eau au joint de grains

L'étude du Chapitre 4 fait ressortir l'effet de la présence d'eau sur la conductivité thermique. De l'eau est souvent adsorbée sur la surface des poudres céramiques et des oxydes de façon générale sous forme d'hydroxyles ou de molécules d'eau physisorbées par exemple. Pour reproduire l'effet de cette eau sur le transport de la chaleur, on ajoute un ménisque avec les propriétés de l'eau libre sur la géométrie de rapport x/R égal à 0,125 représentée sur la Figure 3-18 et ce de telle façon que la surface totale de contact entre les solides soit la même que celle de la géométrie de rapport $x/R = 0,25$ représentée sur la Figure 3-12. L'aire du joint de grains est artificiellement augmentée. Ainsi, l'eau ajoutée ne représente que 0,08% volumique ce qui ne modifie pas le taux de porosité. La conductivité thermique de l'eau à 20 °C est prise égale à 0,601 W.m⁻¹.K⁻¹.

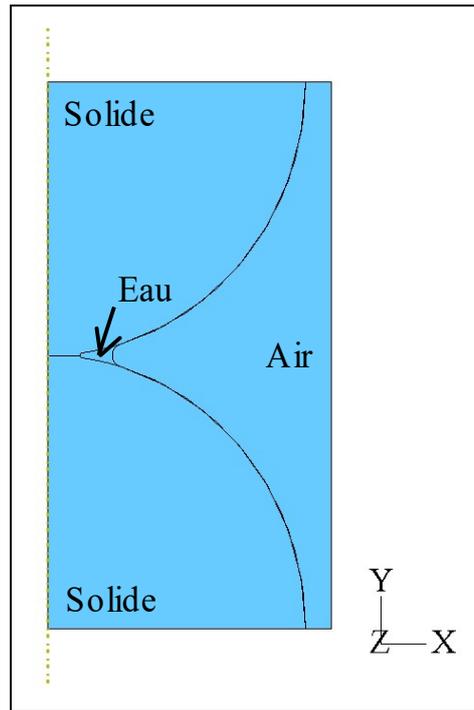


Figure 3-18 : modèle de rapport $x/R = 0,125$ où l'eau permet d'augmenter artificiellement le contact entre les solides à un rapport $x/R = 0,25$ (x et R définis sur la Figure 3-12).

Sur la Figure 3-19 sont représentées les conductivités thermiques en fonction de la résistance d'interface solide-solide pour les trois configurations de taille de grains $R = 1 \mu\text{m}$: pour le rapport $x/R = 0,25$ et pour le rapport $x/R = 0,125$ avec et sans eau. De la configuration allant d'un rapport $x/R = 0,25$ à $x/R = 0,125$, l'aire de contact solide-solide est divisée par quatre avec une variation du taux de porosité négligeable. La même variation de la conductivité thermique effective en fonction de l'aire de contact dans des modèles à même taux de porosité a été montrée par Raether [Raether 2006]. Cette étude numérique tend à montrer qu'en modulant uniquement la surface de contact la conductivité thermique effective peut en théorie être multipliée (ou divisée) par 6. La résistance d'interface a un effet moindre sur la conductivité thermique pour les systèmes à faible aire de contact solide-solide. L'aire du contact et la présence d'eau même en très faible quantité font varier la conductivité thermique. Pour une résistance thermique au joint de grains de $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, la présence d'eau (0,08% vol.) fait augmenter la conductivité thermique de près de 10% par rapport au matériau sec. L'amélioration de la conductivité thermique est plus importante quand le contact solide-solide est bloquant ce qui est le cas dans un matériau cru par exemple. Cela confirme la fuite de la chaleur par les pores lorsque le passage direct de solide à solide est impossible : la présence d'un troisième corps plus

conducteur que l'air améliore la conduction de façon de plus en plus efficace avec l'augmentation de la résistance d'interface dans le domaine de résistance où la conductivité thermique varie.

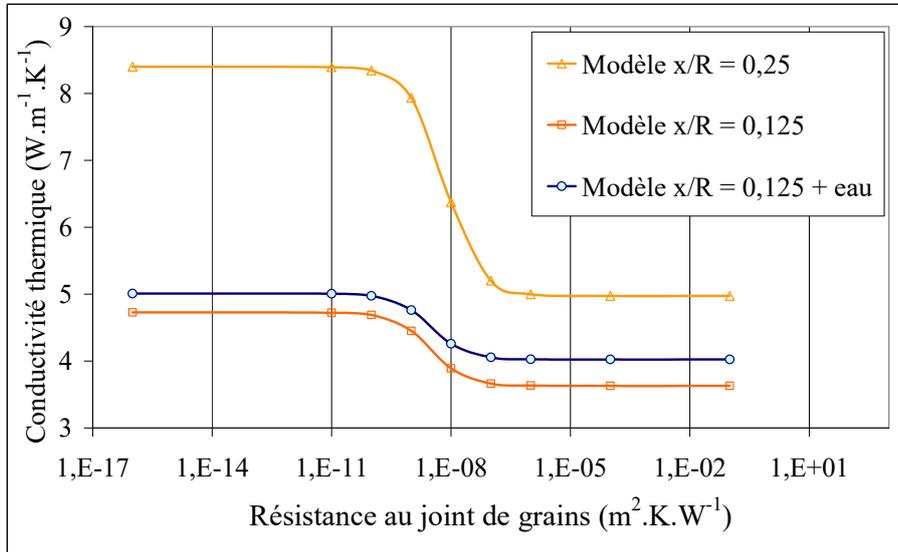


Figure 3-19 : conductivité thermique en fonction de la résistance au joint de grains pour les trois modèles de taille de grains $R = 1 \mu m$.

1.5. Conclusion de la simulation numérique

La résistance thermique au contact grain-grain accentue l'effet géométrique de la diminution de la surface de contact. Pour tous les modèles, la chute de la conductivité thermique effective est significative avec l'augmentation de la résistance de contact solide-solide dès que celle-ci atteint $1.10^{-7} m^2.K.W^{-1}$. A même taux de porosité, la longueur du contact a une influence nette pour des résistances de contact de l'ordre de $1.10^{-8} m^2.K.W^{-1}$. La répartition de la porosité (forme des pores) a aussi une influence surtout pour des contacts à résistance nulle. L'étude des modèles avec un contact à résistance infinie, c'est-à-dire quand le passage direct de la chaleur du solide supérieur au solide inférieur est rendu impossible, révèle un courant de fuite : la chaleur passe par l'air pour atteindre le solide inférieur.

Le modèle des sphères tangentes a permis de montrer que les matériaux à grains fins sont plus sensibles à la résistance de contact solide-solide qu'un matériau à gros grains. La présence

physique d'humidité améliore de près de 11% la conductivité thermique effective du matériau pour un contact bloquant.

Le passage de la chaleur par les pores apporte une contribution significative pour les contacts bloquants. L'hypothèse des interfaces solide-air à conductance infinie prend toute son importance. Pour se rapprocher d'une résistance d'interface air-solide réelle, l'idée serait de reproduire dans la partie représentant l'air une diminution de la conductivité thermique de la phase gazeuse suivant la loi de Knudsen. Cette loi prend en compte le fait que la conductivité thermique est fonction du libre parcours moyen contrôlé par les collisions interparticules : le résultat en est la diminution de la conductivité thermique avec le diamètre du pore. Les effets deviennent notables pour des pores de diamètre inférieur à 0,5 μm .

2. Les matériaux à 50% de volume poreux

2.1. Caractéristiques microstructurales

Dans cette section, nous examinons l'influence du nombre d'interfaces grain-grain sur le passage de la chaleur dans le cas d'un matériau avec une structure poreuse. Pour comparer les prédictions de la modélisation numérique avec les résultats expérimentaux, des disques d'oxyde d'étain, matériau qui ne densifie pas en frittage naturel, de 13 mm de diamètre et d'épaisseur environ 2 mm sont préparés par pressage uniaxial et frittés à des températures allant de 1000 °C à 1500 °C. Ces traitements font varier la taille de grains tout en conservant pratiquement le même taux de porosité, Tableau 3-1. Le diamètre moyen réel des grains (taille de grains réelle) est déterminé en appliquant un coefficient correctif de 1,56 à la taille de grains obtenue par la méthode des interceptes sur les micrographies MEB (taille de grains surfacique, voir Annexe 1). Ce même coefficient est appliqué à la taille de grains moyenne calculée à partir des données BET pour obtenir les valeurs de tailles de grains BET surfaciques.

Une étude par porosimétrie au mercure, présentée sur la Figure 3-20, montre qu'il existe une évolution dans la taille des pores. La répartition en taille de pores sur la Figure 3-19 présente des maxima en 0,10 μm , 0,20 μm et 1,10 μm pour les échantillons frittés à 1000 °C, 1200 °C et 1400 °C. Cette augmentation en fonction de la température de frittage était attendue [Gouvêa 1995] et suit la variation de la taille moyenne des grains. Les deux paramètres sont liés

par un coefficient approximatif de 3. Cependant les informations fournies par la mesure de porosimétrie au mercure concernent strictement le diamètre des cols de pores et non le diamètre réel des pores de l'échantillon.

Tableau 3-1 : caractéristiques physiques des échantillons de SnO₂ pur frittés à différentes températures pendant 12 min.

Température de frittage (°C)	Porosité totale (%)	Taille de grains surfacique (μm)	Taille de grains réelle (μm)	Taille de grains BET linéaire (μm)
1000	43,4	0,18	0,28	0,13
1100	44,1	0,19	0,29	0,18
1200	44,4	0,36	0,56	0,27
1300	44,4	0,62	0,96	0,44
1400	43,5	1,98	3,09	1,42
1500	43,8	4,95	7,57	2,77

Cette méthode permet aussi de déterminer le volume poreux total qui est de 44,8%, 43,9% et 43,3% respectivement pour les échantillons frittés à 1000 °C, 1200 °C et 1400 °C. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats de la mesure de porosité par immersion dans l'eau.

Les observations MEB présentées sur la Figure 3-21 confirment que la variation en taille des pores suit celle des grains. Par conséquent à l'échelle locale, la morphologie du système ne change pas en fonction de la température de frittage. L'application de la modélisation numérique avec un changement d'échelle du modèle se justifie bien.

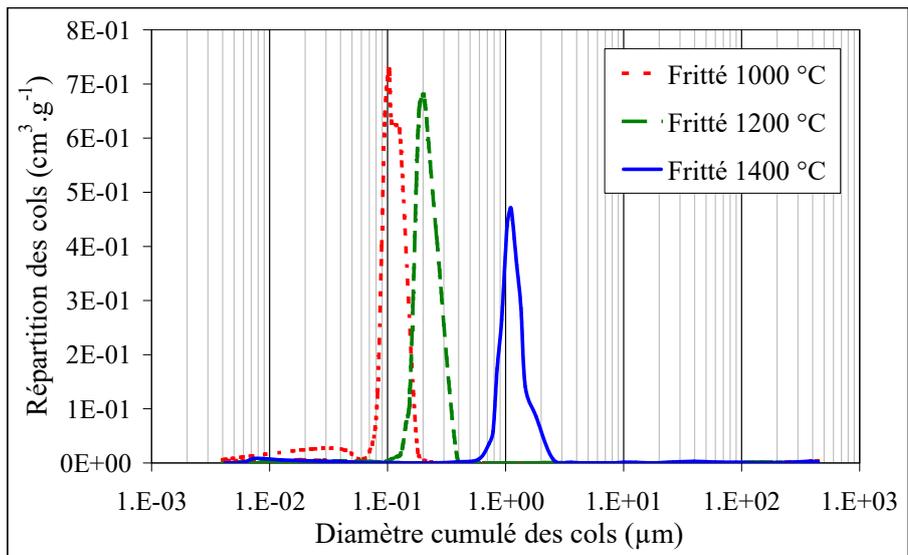


Figure 3-20 : répartition en taille de pores de la porosité pour trois des échantillons de SnO₂ frittés.

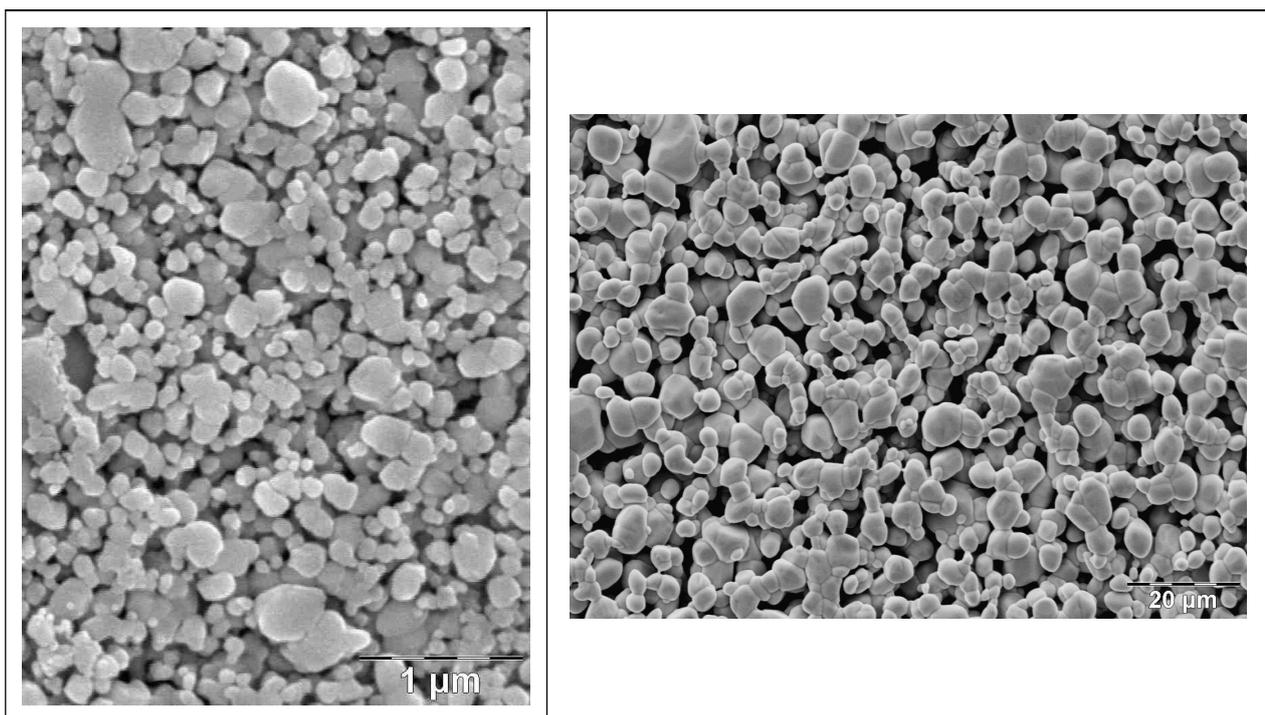


Figure 3-21 : observations MEB de coupes polies d'échantillons d'oxyde d'étain présentant 44% de porosité frittés respectivement à 1000 °C (à gauche) et à 1500 °C (à droite).

2.2. Conductivité thermique

La variation de la conductivité thermique en fonction de la température des six échantillons frittés de fraction poreuse proche de 50% est présentée sur la Figure 3-22. La taille de grains déterminée par la méthode des interceptes est indiquée en légende. L'augmentation de la température entraîne le rapprochement des valeurs de la conductivité thermique des échantillons : le nombre d'interactions phonon-phonon augmente et la taille de grains a de moins en moins d'influence. Si on regarde maintenant la variation de la résistivité thermique en fonction de la température, sur la Figure 3-24, les courbes obtenues sont des droites ayant approximativement le même coefficient directeur :

$$\frac{1}{\lambda} = 3,71 \cdot 10^{-4} T + C \quad \text{Équation 3-6}$$

avec T la température et C une constante fonction de la taille de grains. Il est possible de modéliser ces variations en température en utilisant le modèle de Landauer (Équation 1-20) pour décrire l'effet de la porosité, l'équation est reportée ici :

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left[\lambda_2 (3 v_2 - 1) + \lambda_1 (3 v_1 - 1) + \left([\lambda_2 (3 v_2 - 1) + \lambda_1 (3 v_1 - 1)]^2 + 8 \lambda_1 \lambda_2 \right)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 3-7}$$

L'influence de la résistance thermique des joints de grains R_{th} sur la conductivité thermique de la phase solide λ_{solide} est prise en compte par l'Équation 1-12 :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{solide}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{monocristal}}} + n R_{\text{th}} \quad \text{Équation 3-8}$$

avec n le nombre de joints de grains par unité de longueur et $\lambda_{\text{monocristal}}$ la conductivité thermique intrinsèque. Le modèle de Landauer modifié prend en compte la porosité par le modèle de Landauer et l'effet des joints de grains par le modèle des résistances en série.

Les valeurs de la conductivité thermique de l'air et du solide sont prises égales à leurs vraies valeurs, à partir de la bibliographie pour l'air (à 20 °C 0,026 W.m⁻¹.K⁻¹ et à 400 °C 0,051 W.m⁻¹.K⁻¹) et à partir des résultats de S. Grandjean pour la conductivité thermique en température du monocristal d'oxyde d'étain [Grandjean 2002] soit à 20 °C 43,2 W.m⁻¹.K⁻¹ et à 400 °C 15,9 W.m⁻¹.K⁻¹. La fraction de volume poreux est prise égale à 0,44. La densité de joints de grains est l'inverse de la taille de grains BET surfacique donnée au Tableau 3-1. La résistance

aux joints de grains est prise égale à $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ [Grandjean 2002] et elle est approximativement constante avec la température pour $T > \theta_D/2$ selon le travail de Young et Maris [Young 1989] avec θ_D la température de Debye. Celle-ci est estimée à 570 K pour SnO_2 [Türkes 1980] : l'approximation d'une résistance de contact aux joints de grains indépendante de la température est valable sur l'intervalle de température étudié.

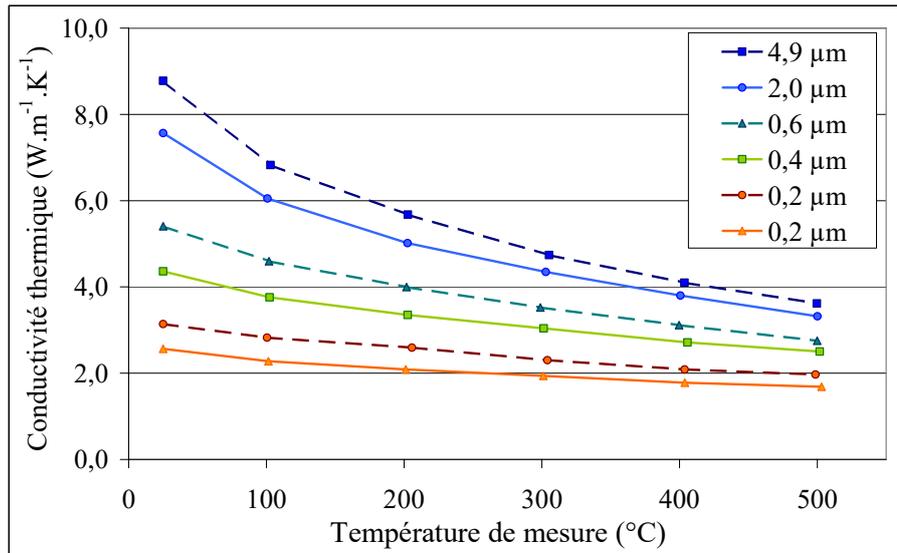


Figure 3-22 : conductivité thermique en fonction de la température pour des échantillons frittés de SnO_2 présentant un même volume poreux et une taille de grains variable. En légende : taille de grains surfacique.

Les courbes sont présentées sur la Figure 3-23 et décrivent assez bien les résultats expérimentaux présentés sur la Figure 3-24 en prenant les tailles de grains BET surfaciques. Des erreurs systématiques dans l'évaluation de la taille moyenne des grains peuvent être à l'origine d'un écart entre prévision et expériences.

Il est remarquable de noter que les résultats de la simulation numérique sur le modèle des sphères tangentes donnent une valeur de la conductivité thermique proche des valeurs expérimentales : pour une taille de grains de $1 \mu\text{m}$ la conductivité thermique est proche de $6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et de $8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour une taille de grains de $10 \mu\text{m}$ avec une résistance aux joints de grains de $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Ce modèle numérique met en exergue une particularité de la microstructure qui est importante pour le passage du flux de chaleur. Dans un matériau poreux,

l'effet local de la résistance thermique des joints de grains et la forme du pont interparticulaire ont de nettes répercussions au niveau macroscopique sur la conductivité thermique effective.

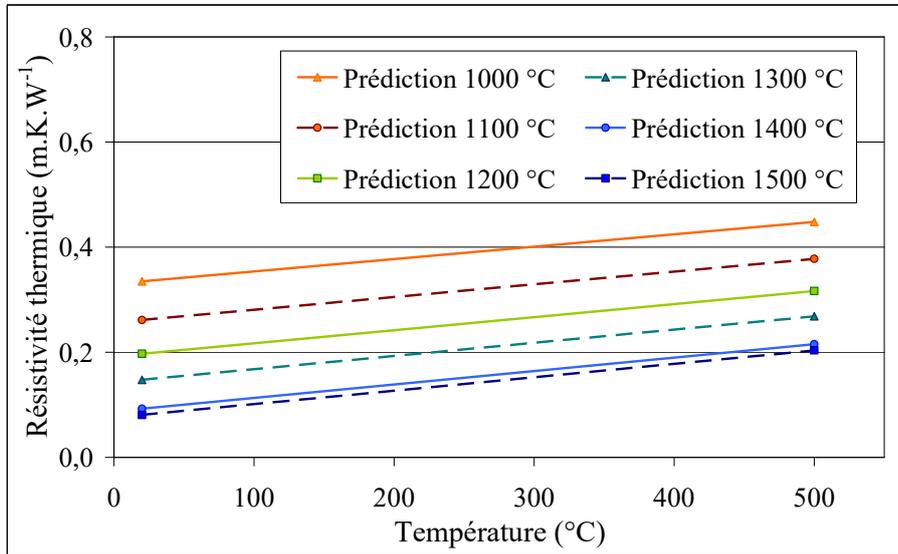


Figure 3-23 : résistivité thermique calculée par le modèle de Landauer modifié en fonction de la température, reproduisant les échantillons de SnO₂ de porosité moyenne égale à 44% et de taille de grains variable. En légende : la température de frittage du matériau modélisé.

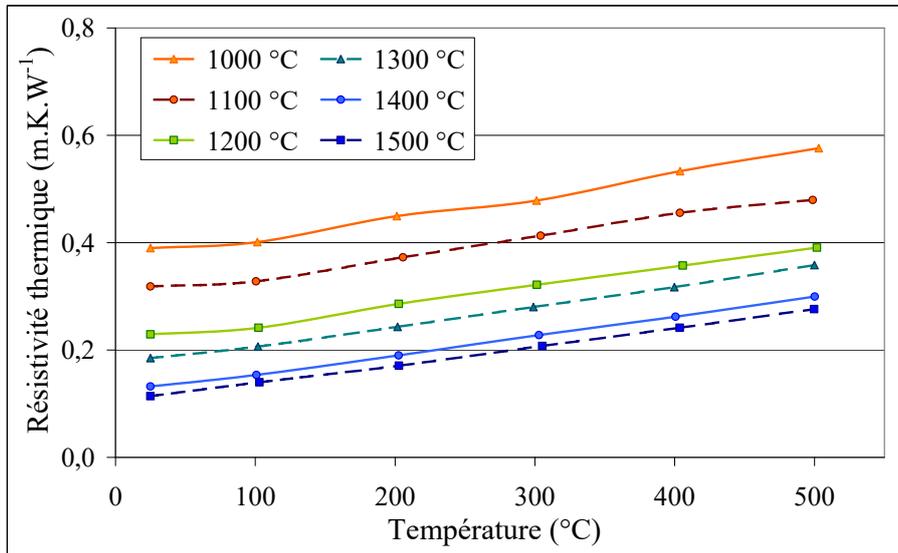


Figure 3-24 : résistivité thermique en fonction de la température des échantillons de SnO₂ présentant une porosité de 44%. En légende : la température de frittage du matériau mesuré.

3. Les mousses : porosité supérieure à 50%

Afin de cerner le rôle des interfaces grain-grain sur la conductivité thermique des matériaux très poreux, deux oxydes sont préparés sous forme de mousse, l'un à forte conductivité thermique SnO_2 (cassitérite) l'autre plus isolant SiO_2 (quartz). L'élaboration de ces matériaux a été présentée au Chapitre 2. En introduction de la discussion sur les valeurs de la conductivité thermique, les microstructures sont étudiées.

3.1. Caractérisations microstructurales

3.1.1. Les mousses de silice

La poudre de quartz micronisée utilisée pour la fabrication des mousses de silice n'est pas pure. Une étude par diffraction des rayons X sur les mousses frittées respectivement à 1250 °C et 1300 °C fait apparaître une phase secondaire de cristobalite absente de la poudre brute. Par quantification de phase à partir des courbes de diffraction des rayons X, les mousses traitées à 1250 °C et 1300 °C contiennent respectivement 2% et 8% en masse de cristobalite à 2% près.

Une mesure de la densité par immersion (méthode de la poussée d'Archimède) permet d'estimer à 1% près la fraction volumique de pores pour chaque échantillon (Tableau 3-3) à condition de connaître la masse volumique théorique. Celle-ci est calculée par la loi des mélanges en prenant 2650 kg.m^{-3} pour la masse volumique théorique du quartz et 2330 kg.m^{-3} pour la cristobalite.

Pour toutes les compositions, les pores se répartissent de façon presque fractale. La microstructure est essentiellement formée de macropores sphériques, presque fermés avec une répartition en taille large, enfermés dans une enveloppe solide présentant des pores plus petits, Figure 3-25. Dans cette configuration, le modèle de Maxwell (sphères isolées) semble plus adapté pour des calculs de la conductivité thermique effective que le modèle de Landauer (modèle de percolation des phases).

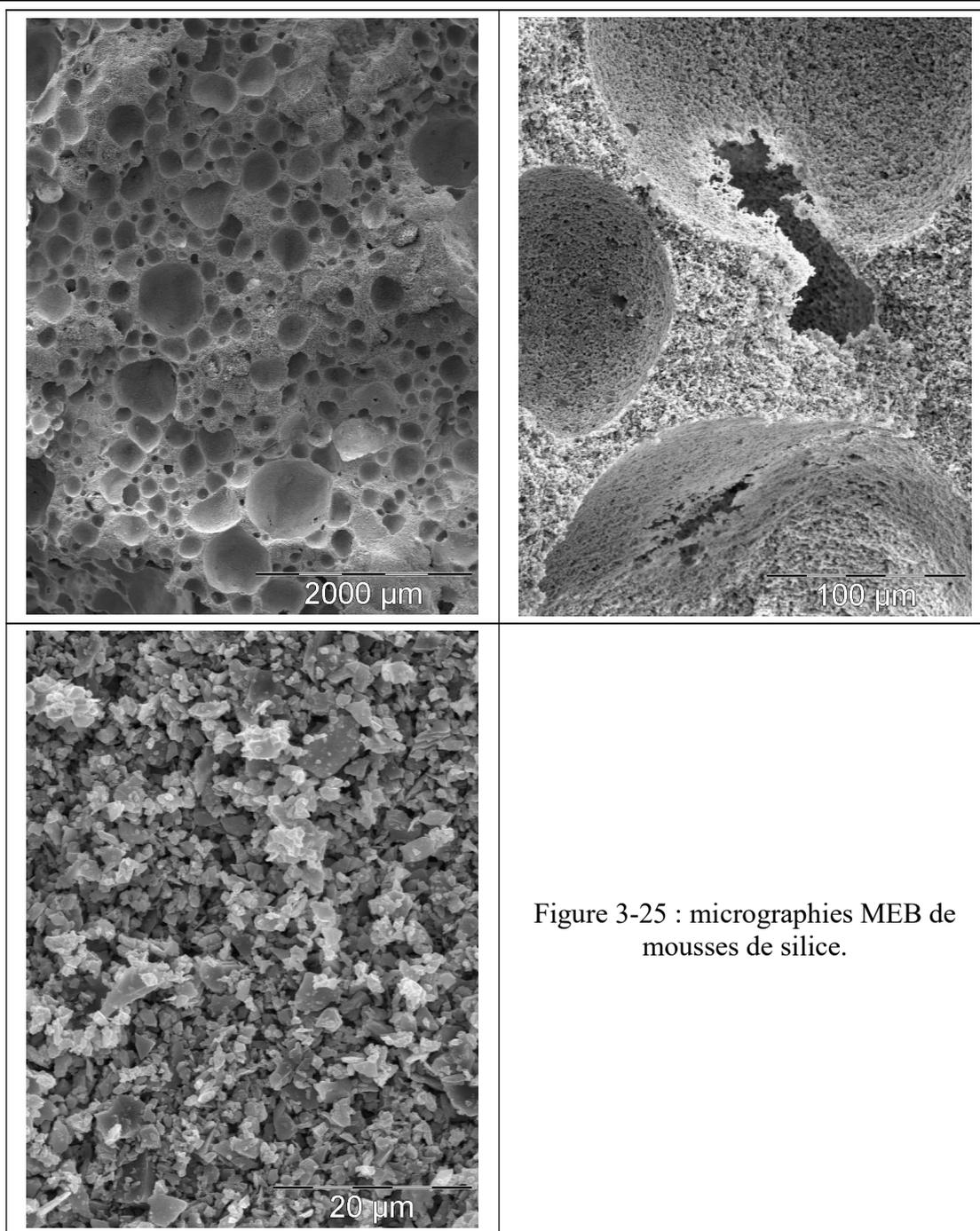


Figure 3-25 : micrographies MEB de mousses de silice.

3.1.2. Les mousses d'oxyde d'étain

Les mousses de dioxyde d'étain à taille de grains variables sont préparées à partir de la même poudre initiale que les pastilles présentant 44% de porosité. Le volume poreux moyen des mousses est de 78% à 2% près pour la série d'échantillons dont la taille de grains est variable : la masse volumique des mousses frittées de taille de grains variable augmente légèrement avec la

température du traitement thermique, Tableau 3-2. Des échantillons frittés à 1000 °C et présentant une porosité de 66% ont aussi été mesurés. La masse volumique théorique est de 6 950 kg.m⁻³.

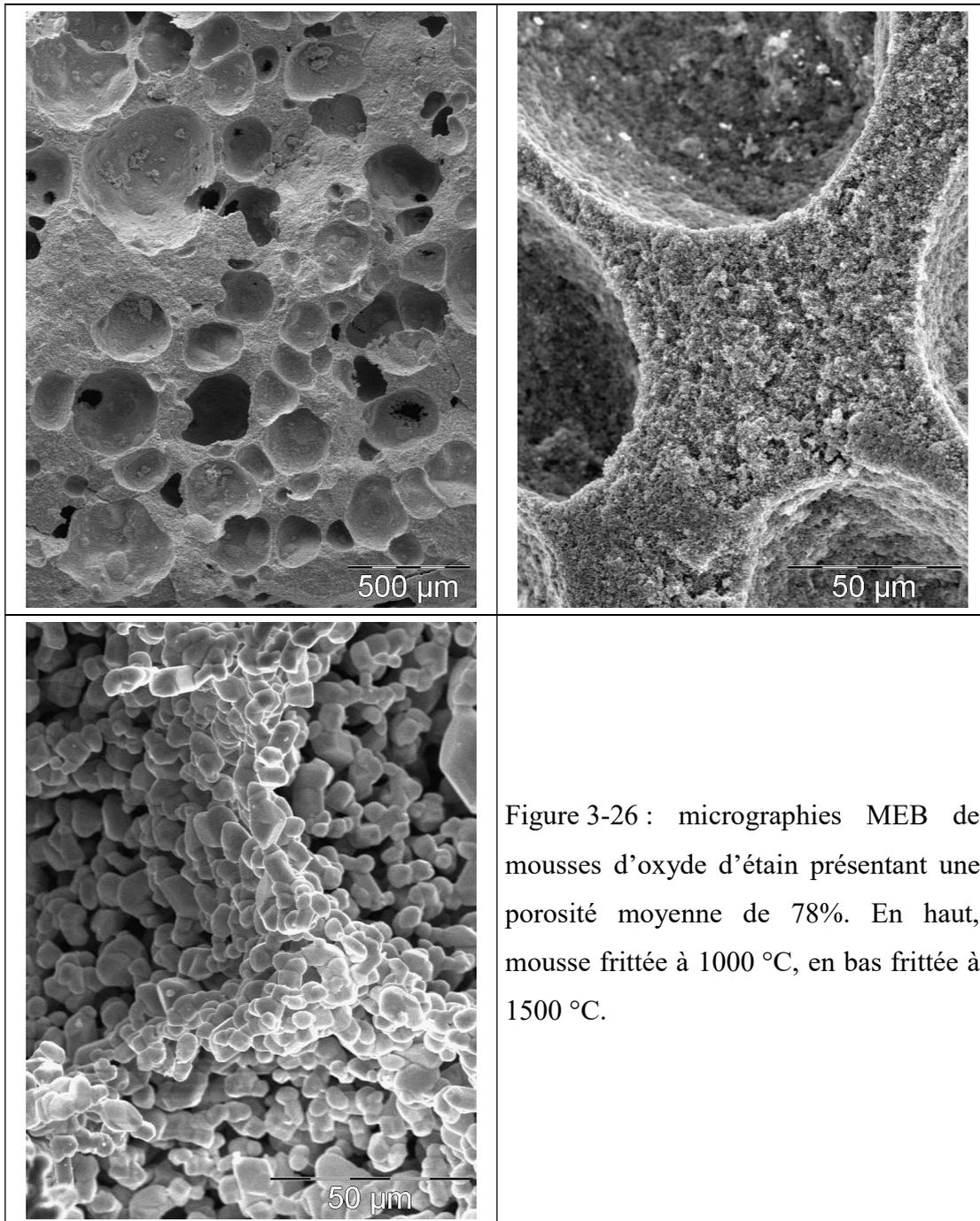


Figure 3-26 : micrographies MEB de mousses d'oxyde d'étain présentant une porosité moyenne de 78%. En haut, mousse frittée à 1000 °C, en bas frittée à 1500 °C.

Les traitements thermiques sont les mêmes que ceux appliqués aux échantillons présentant 44% de porosité ce qui permet en théorie d'obtenir des tailles de grains identiques.

Ceci est confirmé par des mesures de la surface spécifique. Pour un même traitement thermique, les tailles moyennes des grains seront supposées égales à la valeur déterminée par la méthode des interceptes quel que soit le taux de porosité. Les mousses obtenues ont une microstructure très similaire à celles des mousses de silice, les micrographies en fracture sont présentées sur la Figure 3-26. Des macropores sont entourés par des parois apparemment solides mais en réalité contenant une porosité fine et importante. Les microstructures des mousses des deux oxydes sont ainsi très proches.

D'après la nomenclature relative à la taille des pores et recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Physics), la quasi-totalité des pores présents dans les mousses sont des macropores (> 50 nm) [Ishizaki 1998]. La différence qui est faite entre les macropores sphériques et les pores des parois solides est purement architecturale.

Tableau 3-2 : variation de la masse volumique des mousses de SnO₂ avec la température de traitement thermique.

Température de traitement thermique (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1433	1446	1464	1482	1586	1629
Porosité (%)	79,4	79,2	78,9	78,7	77,2	76,6

3.2. Conductivité thermique

3.2.1. Les mousses de silice

Les mousses de silice sont des mélanges de quartz et de cristobalite. Pour estimer la conductivité thermique de la phase solide des mousses de silice, des pastilles des deux nuances, présentant une porosité de 50%, sont mesurées au flash-laser. La capacité calorifique à la température ambiante est prise égale à $736 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les deux nuances, les capacités calorifiques respectives des deux phases étant très proches. Les impuretés sont négligées, d'une part car les proportions sont faibles (inférieures à 1% massique), d'autre part car l'impureté majoritaire, Al₂O₃, a une capacité calorifique très proche de $772 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

En décrivant l'effet de la porosité par le modèle de Landauer, la conductivité effective calculée du squelette solide dense est de $1,54 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la nuance à 8% de cristobalite et $1,40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la nuance à 2% de cristobalite. Une correction éventuelle, prenant en compte une résistance thermique des joints de grains de $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ avec l'Équation 3-8, modifie de moins de 1% ce résultat. Nous notons que la présence de cristobalite augmente la conduction thermique.

Trois formulations de mousses de quartz sont préparées et frittées selon les deux cycles (températures de frittage de 1250 °C et 1300 °C). Le cycle à 1250 °C forme 2% de cristobalite, et le cycle à 1300 °C en forme 8%. Les six mousses obtenues sont caractérisées en taux de porosité et mesure de la conductivité thermique au conductivimètre et par la méthode flash-laser. Les courbes de la résistance thermique en fonction de l'épaisseur sont reportées en Annexe 2, les conductivités thermiques calculées sont résumées au Tableau 3-3. Ces résultats sont donnés à $0,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ près pour le conductivimètre et avec une incertitude de 5% pour la méthode flash-laser. Une quatrième formulation est frittée selon le cycle atteignant 1300 °C et fait l'objet d'une autre caractérisation : une mesure de la conductivité thermique en fonction de la température jusqu'à 500 °C par la méthode flash-laser.

Tableau 3-3 : composition et propriétés des mousses de silice.

Mousse	Matières premières	Phases $\pm 2\%$	Porosité $\pm 1\%$	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	
				Conductivimètre	Flash-laser
Formulation 1	60 g silice	2% cristobalite	70%	0,22	0,34
	52,5 mL eau				
	1% émulsifiant	8% cristobalite	65%	0,28	0,36
Formulation 2	60 g silice	2% cristobalite	75%	0,19	0,24
	55 mL eau				
	1,25% émulsifiant	8% cristobalite	70%	0,27	0,33
Formulation 3	60 g silice	2% cristobalite	74%	0,20	0,30
	57,5 mL eau				
	1,5% émulsifiant	8% cristobalite	68%	0,27	0,40
Formulation 4	37,5 g silice	8% cristobalite	86%	-	0,17
	45 mL eau				
	3% émulsifiant				

Les résultats de la conductivité thermique montrent que les valeurs mesurées au conductivimètre sont inférieures à celles obtenues par la méthode flash-laser de 20% à 35%. Le conductivimètre est un appareillage qui nécessite un étalonnage ce qui peut être une première source d'erreur. Cependant, les deux ensembles de données révèlent les mêmes tendances. Les échantillons traités à 1300 °C présentent des valeurs de la conductivité thermique légèrement supérieures corrélées à une diminution du taux de porosité. Cette différence peut s'expliquer par la formation de cristobalite.

A partir de la conductivité thermique de la phase solide déterminée avec les valeurs de la conductivité thermique effective de pastilles présentant 50% de porosité, il est possible de prédire la conductivité thermique de la mousse de silice présentant une porosité de 86%. La microstructure des mousses, un empilement plus ou moins régulier de sphères d'air dans une matrice solide, se rapproche du modèle de Maxwell tel que sa géométrie est définie. Un très bon accord est trouvé en prenant une conductivité thermique de la phase solide de $1,54 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la température ambiante : la conductivité effective calculée avec le modèle est de $0,175 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à comparer avec la valeur de $0,17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ déterminée expérimentalement.

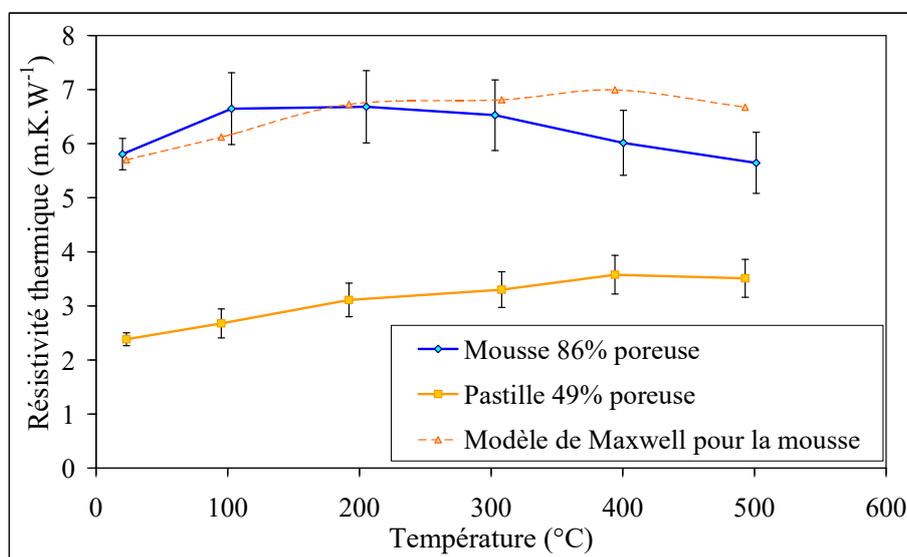


Figure 3-27 : résistivité thermique en fonction de la température pour deux échantillons de silice frittés à 1300 °C de porosité différente et modélisation analytique par le modèle de Maxwell pour la mousse.

Cette approche peut être appliquée au comportement de la mousse de silice en fonction de la température. D'abord aucune correction liée à la dilatation des espèces de silice n'est faite, l'effet sur la conductivité thermique d'une telle correction avec les données de Kingery [Kingery 1976] étant inférieur à 1%. Pour les calculs par le modèle de Maxwell, la variation en fonction de la température de la conductivité thermique du gaz est prise en compte en utilisant les données connues pour l'air à pression atmosphérique [Incropera 2002]. La courbe analytique obtenue est comparée au résultat expérimental sur la Figure 3-27. Un très bon accord est trouvé entre le modèle de Maxwell et les données expérimentales. La courbe théorique montre même un début de décroissance au-dessus de 400 °C correspondant à l'augmentation de la conductivité thermique de la phase gazeuse.

3.2.2. Les mousses d'oxyde d'étain

L'élaboration de mousses de SnO₂ a permis d'obtenir un taux de porosité plus élevé que celui des échantillons obtenus par pressage. Nous examinons d'abord des prédictions de la conductivité thermique à 20 °C pour une fraction de volume poreux de 0,66 par les modèles de Landauer et Maxwell. En prenant $\lambda_{\text{monocristal}} = 43,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, une taille moyenne de grains de 0,2 μm et une valeur de la résistance aux joints de grains de $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, la conductivité thermique du squelette solide est estimée à $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Avec $\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le modèle de Landauer correspondant à une porosité ouverte donne une valeur de $0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le modèle de Maxwell correspondant à des pores sphériques fermés donne une valeur de $3,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces deux valeurs encadrent bien la valeur expérimentale de la conductivité thermique effective de $0,88 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ qui est assez proche du résultat obtenu avec le modèle de Landauer.

La variation de la résistivité thermique effective en fonction de la température pour cette mousse de SnO₂, Figure 3-28, montre une augmentation presque linéaire. Le volume poreux n'est pas assez important pour que l'augmentation de la conductivité thermique de l'air avec la température entraîne une diminution de la résistivité thermique comme on peut l'observer dans des matériaux très poreux.

Suivant le travail de B. Naït-Ali [Nait-Ali 2006], la conductivité thermique effective d'un matériau poreux est contrôlée par la conductivité thermique de la phase solide pour une fraction de volume poreux inférieure ou égale à 0,65. Par conséquent pour une céramique relativement

conductrice telle que l'oxyde d'étain, elle est contrôlée par la densité de joints de grains. Pour des taux de porosité supérieurs à 70% le modèle de Landauer prévoit des valeurs de la conductivité thermique effective nettement moins sensibles à la conductivité thermique de la phase solide. De plus ce modèle n'est plus très bien adapté à la microstructure. L'hypothèse d'un matériau avec des grains et des pores aléatoirement répartis dans l'espace implique que le squelette solide ne soit pas continu. Or une telle structure n'a pas de tenue mécanique. De fait, pour des matériaux très poreux élaborés par émulsification, le modèle de Maxwell même s'il n'est pas parfait est plus proche de la réalité physique. Nous choisissons ce modèle pour l'analyse de nos données expérimentales se rapportant à des matériaux de volume poreux supérieur à 70%.

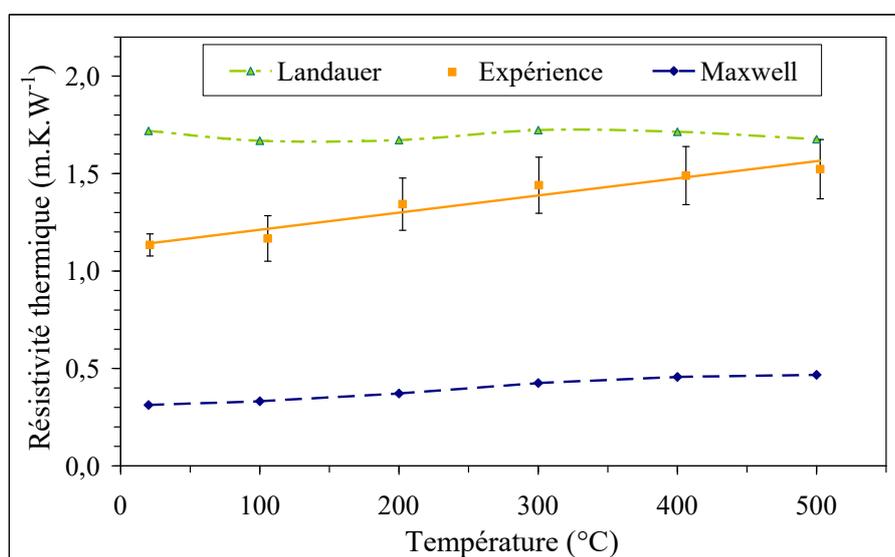


Figure 3-28 : résistivité thermique en fonction de la température de mousse de SnO₂ présentant une porosité de 66% et modélisations analytiques par les modèles de Maxwell et de Landauer.

La série d'échantillons de taille de grains variable et présentant une porosité moyenne de 78% est caractérisée par la méthode flash-laser à la température ambiante dans un premier temps. La comparaison avec les pastilles présentant une porosité de 44% est faite sur la Figure 3-29. L'effet de la taille de grains et de la porosité est dissociable : à 44% de porosité, l'effet de la résistance thermique des interfaces est net alors que dans les mousses c'est l'effet de la porosité qui devient prépondérant sur la conductivité thermique.

La modélisation analytique du comportement en température des mousses de taille de grains $0,2 \mu\text{m}$ et $4,9 \mu\text{m}$ par les modèles de Landauer et de Maxwell permet d'encadrer les résultats expérimentaux mais ne permet pas une prévision exacte du comportement. Pour arriver à des prévisions plus proches du comportement et en accord avec les microstructures observées, il faut procéder en deux étapes. Le modèle de Landauer modifié est utilisé pour prendre en compte la résistance thermique des joints de grains et la moitié du volume poreux. La seconde moitié de la porosité est prise en compte par le modèle de Maxwell. Cela permet de reproduire à la fois la phase solide poreuse et les macropores sphériques. Cette méthode permet une bonne modélisation de l'échantillon à gros grains, Figures 3-30 à droite. Pour la mousse à petits grains, c'est l'utilisation du modèle de Maxwell pour les deux étapes qui donne la meilleure estimation même si l'accord obtenu n'est pas parfait.

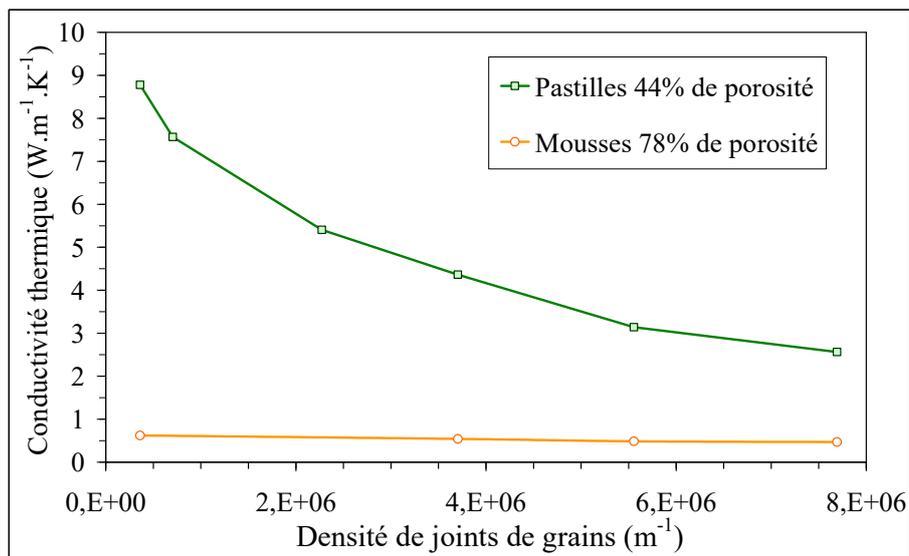
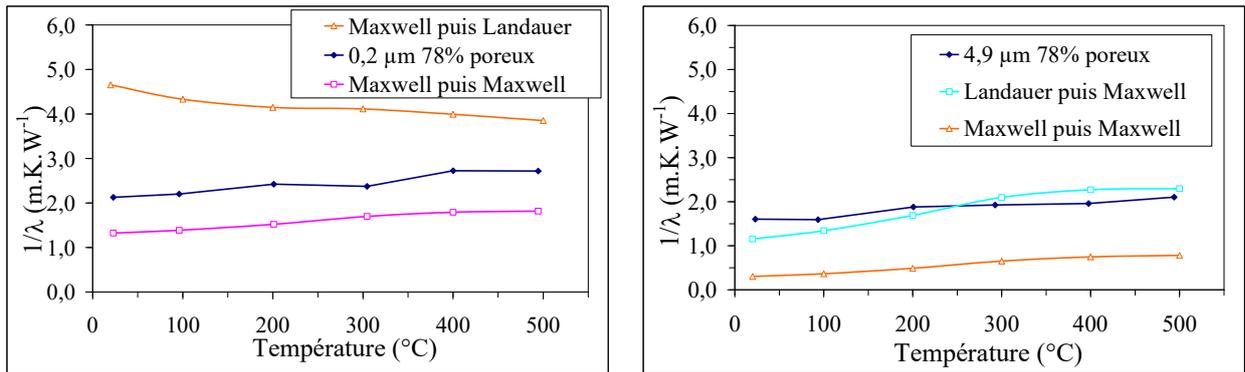


Figure 3-29 : conductivité thermique à la température ambiante en fonction du nombre d'interfaces (d_{BET} linéaire) pour des échantillons de SnO_2 de porosité différente.



Figures 3-30 : modélisations analytiques des mousses de SnO_2 présentant une porosité moyenne de 78% et de taille de grains 0,2 μm à gauche et 4,9 μm à droite par un calcul prenant en compte la porosité en deux étapes (Voir texte).

Il est utile d'examiner la conductivité thermique de la phase solide en fonction de la taille de grains, Figure 3-31, pour différentes valeurs de la conductivité thermique intrinsèque calculée avec l'Équation 3-8. En prenant $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour représenter la silice et $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ pour la résistance thermique d'un joint de grains, la courbe montre que la conductivité thermique est peu sensible à la taille des grains à moins d'une taille de particules inférieure à 100 nm.

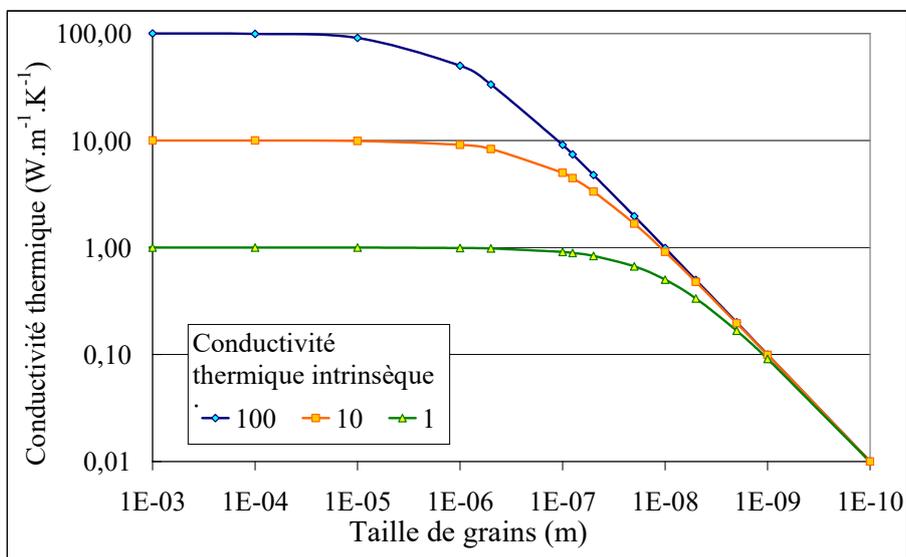


Figure 3-31 : simulation analytique avec l'Équation 3-8 de la conductivité thermique en fonction de la taille de grains pour des matériaux denses de différente conductivité thermique intrinsèque.

Conclusion

La simulation numérique de grains sphériques avec un contact résistif au joint de grains présente des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement sur les échantillons de SnO₂ de taille de grains variable présentant une porosité de 44%. Ce modèle simple met l'accent sur une particularité de la microstructure importante dans ce système, l'évolution de la surface de contact grain-grain observée sur les micrographies réalisées au moyen du MEB.

La résistance thermique des joints de grains a un rôle important sur la conductivité thermique effective des céramiques. Il faut cependant une taille de grains suffisamment petite pour que l'effet soit notable. Dans les structures très poreuses, leur influence est cependant moindre. Le rôle de la porosité devient prépondérant.

Tableau 3-4 : conductivité thermique effective à la température ambiante de divers matériaux poreux.

Matériau	Conductivité thermique de la phase solide W.m⁻¹.K⁻¹	Fraction poreuse	Conductivité thermique effective W.m⁻¹.K⁻¹
Alumine	35	0,73	0,80
Dioxyde d'étain	43	0,79	0,47
Zircone cellulaire	8,1	0,78	0,24
Quartz	8,43	0,86	0,17
Silice mésoporeuse	1,46	0,64	0,13
Verre SiC	-	0,80	0,13
Zircone non organisée	2,3	0,72	0,12

Jusqu'à 50% de volume poreux, la correction de la porosité par le modèle de Landauer permet d'obtenir une bonne estimation de la conductivité thermique du squelette solide. Les mousses préparées par émulsification et présentant une structure de bulles d'air entourées d'un squelette solide sont bien modélisées analytiquement par le modèle de Maxwell jusqu'à une certaine conductivité thermique du squelette solide. A « grande » conductivité thermique de la phase solide (comprenant les grains et les joints de grains), le modèle de Landauer est plus

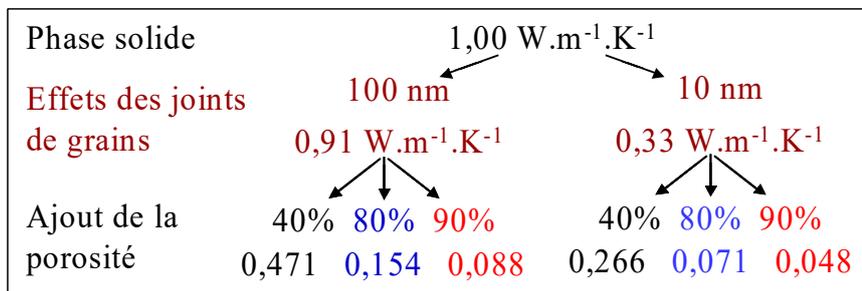
sensible à la différence de conductivité thermique entre les phases et permet une meilleure modélisation.

Diverses études expérimentales réalisées sur les matériaux très poreux nous ont permis de remarquer que quelle que soit la conductivité thermique de la phase solide, les matériaux présentant une porosité supérieure à 70% ont une conductivité thermique effective autour de $0,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. C'est ce que montre le Tableau 3-4.

Pour étudier l'effet des interfaces dans un matériau très poreux, le modèle de Maxwell constitue une approche valide. Considérons un matériau hypothétique de conductivité thermique intrinsèque de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Une correction sur l'effet des joints de grains selon l'Équation 3-8 permet de déterminer la conductivité thermique de la phase solide : $0,91 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des grains de 100 nm et $0,50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des grains de 10 nm. Mais l'obtention de céramiques frittées avec des tailles de grains de 10 nm constitue une difficulté expérimentale. Il reste cependant possible de fabriquer un matériau présentant une conductivité thermique inférieure à $500 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ en modulant la taille de grains et en ajoutant de la porosité. Pour descendre au-dessous de $200 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, il faut ensuite introduire de la porosité en fraction encore plus importante, Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : conductivité thermique effective calculée avec le modèle de Maxwell en fonction de la conductivité thermique de la phase solide modulée par la taille de grains puis du taux de porosité.

Conductivité de la phase solide	Fraction de volume poreux		
	0,40	0,80	0,90
100 nm $\lambda_s = 0,91 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,471 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,154 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,088 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
10 nm $\lambda_s = 0,33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,266 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,071 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,048 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Nous avons considéré l'effet de la taille de grains et de la porosité dans les matériaux frittés. L'influence de la surface de contact n'a pas été abordée. L'étude d'un autre système va permettre de l'étudier : elle porte sur les matériaux crus, encore appelés verts.

Chapitre 4. Comportement de matériaux à microstructure évolutive

Introduction

L'influence des joints de grains sur les transferts thermiques dans un matériau stabilisé par frittage et présentant 50% et plus de porosité, c'est à dire dont la microstructure n'évolue pas en fonction de la température, a été examinée au chapitre précédent. Essentiellement, la diminution du nombre de joints par unité de longueur, correspondant à la croissance granulaire, fait augmenter la conductivité thermique effective. Dans un matériau céramique, un joint de grains va fortement évoluer au cours de sa formation et de sa croissance, de la poudre initialement comprimée jusqu'au compact fritté : il y a d'abord formation de liaisons cristallographiques entre les particules puis développement de la surface de contact par diffusion de matière. Un système simple, le matériau avant cuisson, va nous permettre d'étudier ces phénomènes *in situ* par mesure de la conductivité thermique.

Dans cette partie, la conductivité thermique de matériaux initialement crus est suivie en fonction de la température. Des changements dans la microstructure sont attendus compte tenu du fait que les processus de frittage se mettent en place sous l'effet de la température. A l'échelle des grains, cela se traduit par la formation et le développement de ponts solides interparticulaires assurant la cohésion de la pièce céramique. La propagation de la chaleur doit aussi être améliorée par ces transformations. Le frittage entraîne souvent l'élimination de la porosité ce qui a aussi pour conséquence d'améliorer la conduction thermique.

Pour commencer ce chapitre, une revue bibliographique de quelques travaux pertinents sur les caractéristiques thermophysiques de matériaux céramiques en cours de cuisson est résumée. Ensuite, les mesures de la conductivité thermique de pastilles crues d'oxyde d'étain sont présentées. L'interprétation des variations observées est établie avec l'aide de caractérisations complémentaires telles que l'analyse thermogravimétrique, la dilatométrie et la mesure de la résistance mécanique.

1. Comportement de matériaux à microstructure évolutive : revue

De récentes études sur les matériaux crus ont porté sur les propriétés thermiques et mécaniques. A l'échelle macroscopique, Fedina *et al.* [Fedina 1997] ont étudié la conductivité thermique effective de lits de particules réfractaires millimétriques et constaté qu'elle dépend fortement de la taille des grains et de la nature de leurs surfaces. Des traitements thermiques à haute température, permettant notamment une diffusion de matière accrue et un lissage des grains, entraînent la formation des contacts entre particules et augmentent la conductivité thermique.

L'alumine est un matériau que l'on fritte traditionnellement à 1600 °C. Green *et al.* ont mesuré une augmentation significative de la résistance à la rupture dans des céramiques d'alumine suite à des traitements thermiques entre 800 °C et 1000 °C. Dans ce domaine de température les matériaux n'ont pas subi de densification, celle-ci nécessitant une température supérieure à 1100 °C. Les auteurs expliquent cette augmentation de la résistance par la formation de contacts intergranulaires sous l'effet de la diffusion de surface [Hardy 1995], [Nanjangud 1995]. Il s'agit là d'un phénomène de consolidation bien connu des céramistes. Dans le même ordre d'idée, les céramistes ayant à fritter de l'alumine appliquent généralement un pré-traitement à 800 °C (une température qui permet également d'éliminer les liants organiques) à leurs pièces. Une étude expérimentale de ce phénomène dans l'alumine ultrapure a été réalisée par Lin *et al.* Ils ont constaté que l'amélioration de la microstructure lors d'un frittage en deux étapes (prétraitement de 50h à 800 °C) va de paire avec la formation de ponts interparticulaires, la disparition des petits grains, une taille moyenne des pores plus élevée avec une distribution en taille plus étroite à une température où aucun retrait n'est visible. Les échantillons d'alumine étudiés ne montrent des signes mesurables de densification qu'à partir de 980 °C [Lin 1997].

Une approche complémentaire menée par Raether et Springer [Raether 2000] porte sur la mesure *in situ* de la diffusivité thermique d'une alumine ultrapure et initialement crue pendant un cycle thermique allant jusqu'à 1650 °C. Ils montrent une forte augmentation de la diffusivité thermique au-dessus de 500 °C et bien avant le début de la densification du matériau à 1100 °C. Ce comportement est attribué à la formation de ponts interparticulaires (ponts solides) dans le compact de poudre pressée : les liaisons solide-solide qui se créent là où existait un simple contact physique permettent un meilleur passage du flux de chaleur. Dans la gamme de

température inférieure à 500 °C, les auteurs ont aussi montré que les espèces adsorbées sous la forme d'humidité ou d'alumine hydratée peuvent affecter les valeurs de la diffusivité thermique mesurée dans l'échantillon. La basse énergie d'activation de la diffusion de surface suffirait à un début de formation des ponts interparticulaires.

Une étude portant sur la conductivité thermique de la zircone avant, pendant et après traitement thermique montre une amélioration de la conductivité thermique par un facteur 2,5 avant la température de début de retrait. Cette variation en température ne correspond pas au comportement d'un matériau fritté à microstructure stable. L'auteur propose comme explication un début de formation des ponts interparticulaires [Blumm 2005]. Nous allons voir que les études suivantes mettent plus en avant les processus de transport de matière sur la surface que cette étude principalement basée sur l'aspect expérimental.

Une autre étude intéressante a été menée sur l'oxyde de zinc par Olorunyolemi *et al.* [Olorunyolemi 2002]. La conductivité thermique effective d'un compact cru est calculée en utilisant une modélisation par éléments finis appliquée à deux sphères en contact. Celle-ci est basée sur le modèle original de frittage de Coble, elle permet de décrire la croissance des ponts interparticulaires et met en avant le rôle de l'aire de contact entre les particules. Cependant aucune résistance thermique aux joints de grains n'est explicitement prise en compte et la phase poreuse est représentée d'une manière simplifiée. Malgré ces limitations, le modèle prédit la variation de la conductivité thermique pour des échantillons crus d'oxyde de zinc soumis à une montée en température jusqu'à 600 °C et à un retour à la température ambiante. Essentiellement, il prédit une augmentation de la conductivité thermique entre le cycle de chauffe et le cycle de refroidissement correspondant de manière qualitative aux données expérimentales présentées par Birnboim *et al.* dans une étude complémentaire [Birnboim 2001]. Une fois la modification de la microstructure assimilée, la conduction thermique est contrôlée par les interactions phonons-phonons. Les auteurs ont également invoqué un effet d'humidité pour expliquer des résultats surprenants obtenus pour quelques échantillons élaborés avec une poudre nanométrique.

La formation des ponts intergranulaires est l'étape décisive pour l'amélioration du passage de la chaleur dans un matériau cru. Les transformations physico-chimiques impliquées dans le développement des joints de grains sont les premières à se mettre en place. Par ailleurs, le transport de matière générant ce processus mène au lissage des surfaces des grains et à

l'arrondissement des pores interconnectés. Les études dont nous venons de discuter et portant sur les propriétés thermiques (Olorunyelémi *et al.* sur l'oxyde de zinc [Olorunyelémi 2002], Raether *et al.* sur l'alumine [Raether 2000]) et mécaniques (Hardy *et al.* sur l'alumine [Hardy 1995]) indiquent que ce premier stade du frittage débute à des températures bien inférieures à celles couramment admises. Raether avance même le raisonnement jusqu'à dire que les espèces présentes en surface des grains représentent un volume suffisamment important et ont une énergie d'activation suffisamment basse pour permettre la formation des joints de grains à basse température. Ce même auteur a montré l'influence de la présence d'espèces chimiques en surface des grains sur la conductivité thermique.

2. Caractéristiques thermophysiques de SnO₂ pur pendant le frittage

Les généralités concernant les mécanismes de frittage ont été abordées au Chapitre 1. Les particularités du frittage de SnO₂ pur sont développées ici ainsi que la variation de la conductivité thermique d'échantillons initialement crus en fonction de la température.

2.1. Mécanismes de frittage de l'oxyde d'étain

Sans ajout tel que MnO₂, l'oxyde d'étain présente la particularité de ne pas densifier par frittage naturel sous l'effet de la température. Les grains et les pores grossissent menant à une répartition différente du volume poreux mais le retrait volumique observé est quasi négligeable, n'excédant pas 2% pour une température de traitement thermique de 1500 °C. Les phénomènes de transport de matière non densifiants pouvant se mettre en place dans ce matériau sont l'évaporation-condensation et la diffusion de surface (les faibles coefficients de diffusion en volume des espèces dans SnO₂ ne permettent pas le transport de matière de la surface des grains vers le pont par diffusion en volume). En considérant que la vaporisation du dioxyde d'étain en monoxyde d'étain et dioxygène est possible, Varela *et al.* essayaient d'expliquer le comportement de SnO₂ par un mécanisme d'évaporation-condensation [Varela 1987]. Un calcul utilisant des données thermodynamiques de la pression partielle de SnO à la surface de SnO₂ en fonction de la pression en dioxygène et de la température montre la faible pression de SnO présente (entre $9,4 \cdot 10^{-9}$ atm et $9,4 \cdot 10^{-7}$ atm selon la pression de O₂). Cela implique que le phénomène d'évaporation-condensation ne suffit pas pour expliquer la croissance granulaire [Dolet 1992] et c'est la diffusion surfacique qui prédomine.

Gouvêa [Gouvêa 1995] a étudié les mécanismes de frittage dans une poudre d'oxyde d'étain préparée à partir de précurseurs organiques selon la méthode Pêchini. La courbe de $\ln D$ en fonction de $1/T$, avec D le diamètre moyen des grains calculé à partir de la surface spécifique déterminée par des mesures de porosimétrie au mercure ou par BET et T la température en Kelvin est présentée sur la Figure 4-1. Elle permet de montrer qu'à des températures inférieures à 800 °C la diffusion de surface gouverne le frittage. La valeur d'énergie d'activation attribuée à chaque domaine de température permet de dire de quel phénomène il s'agit : typiquement $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspond à un mécanisme de diffusion de surface. L'évaporation-condensation est le phénomène régissant le frittage à plus haute température.

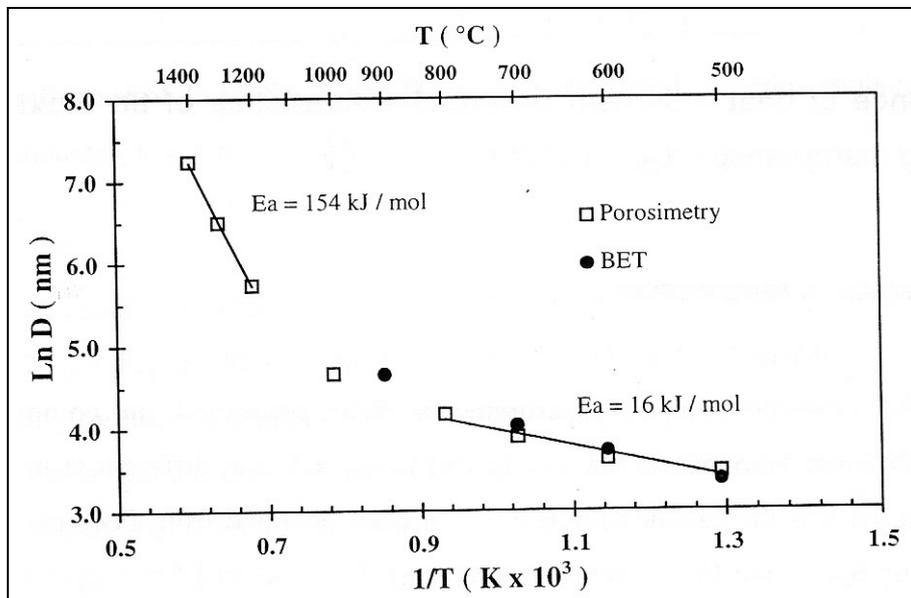


Figure 4-1 : $\ln D$ en fonction de $1/T$ pour des poudres d'oxyde d'étain pures, d'après [Gouvêa 1995].

L'utilisation de poudres très fines est une autre méthode couramment employée pour l'obtention de céramiques denses. La forte courbure de surface des grains favorise le transfert de matière. Cependant dans le cas de SnO_2 ce type d'approche ne modifie pas l'absence de densification d'après Leite *et al.* [Leite 2001]. Ils déduisent de l'étude que le mécanisme de transport principal entre 600 °C et 1300 °C est la diffusion de surface. A plus haute température et suite à la croissance granulaire, le mécanisme d'évaporation-condensation prend le relais ; par conséquent seuls des mécanismes non densifiants dominent le frittage de l'oxyde d'étain traité sous air quelle que soit la température.

L'oxyde d'étain est un matériau modèle pour l'étude envisagée ici. C'est un matériau qui ne densifie pas sans ajout de frittage, la porosité reste constante tout au long du cycle de température ce qui simplifie l'analyse des mécanismes de frittage. Cette particularité de l'oxyde d'étain permet aussi de travailler avec un matériau dont les dimensions ne changent pas ce qui facilite l'étude en température par la méthode flash-laser.

2.2. Comportement thermique

2.2.1. Préalable : stabilité du compact cru vis-à-vis de l'impulsion laser

L'expérience flash-laser utilise une impulsion laser très énergétique (entre $12,5 \text{ W.m}^{-2}$ et $57,5 \text{ W.m}^{-2}$) délivrée en un temps très court sur une surface donnée de l'échantillon. Pour l'étude de matériaux crus il est utile de vérifier que l'intégrité du compact est conservée au cours de la mesure : l'influence des impulsions laser répétées sur le matériau cru pourrait en faire évoluer la microstructure. Des mesures sur matériau cru sont réalisées en augmentant graduellement la puissance sur des séries de 5 ou 10 mesures (soit 5-10 impulsions). Les échantillons sont préparés par pressage uniaxial sous 125 MPa d'une poudre commerciale d'oxyde d'étain pure, de surface spécifique $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, en disques de 13 mm de diamètre, d'épaisseur environ 2 mm. Ils présentent 44% de porosité. La température ambiante correspond à $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sur la Figure 4-2 présentant les résultats, les valeurs de la conductivité thermique associées aux premiers thermogrammes ne sont pas indiquées. En effet, les premières impulsions laser arrivant sur un échantillon ont pour effet de brûler une partie du graphite préalablement déposé en surface. Les échanges d'énergie liés à la combustion du graphite peuvent poser problème. L'analyse des séries de thermogrammes suivants montre, pour chaque puissance, une dispersion inférieure à 5% soit de l'ordre de l'incertitude qui est attribuée à chaque mesure. Les valeurs moyennes de la conductivité thermique mesurée pour chaque niveau d'énergie sont reportées sur la figure. Ces données montrent que la conductivité thermique d'un échantillon de SnO_2 cru ne varie pas avec la quantité d'énergie apportée pour la mesure. L'observation de l'échantillon après ces mesures n'a pas permis de déceler un changement microstructural évident de la surface flashée. En conclusion, la mesure par flash-laser des échantillons cru de SnO_2 est réalisable.

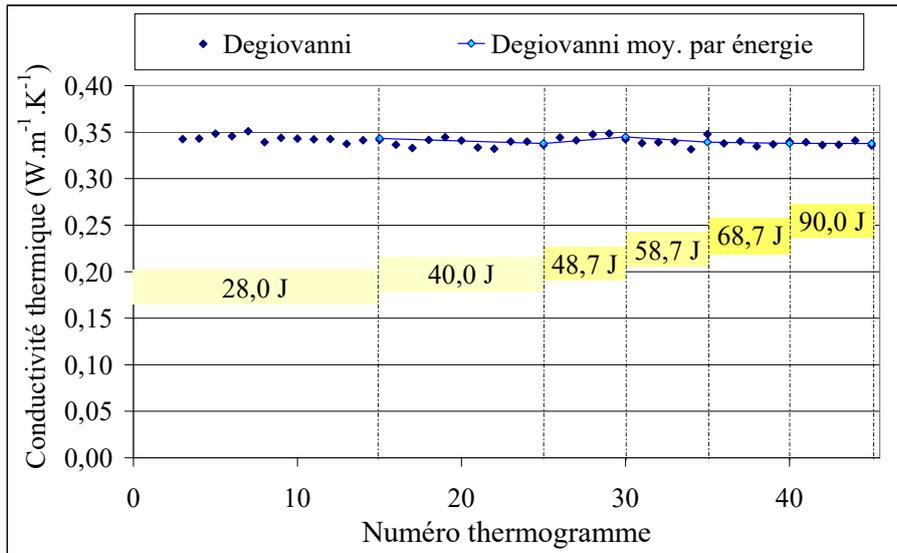


Figure 4-2 : conductivité thermique en fonction du numéro de la mesure (impulsion laser 450 μ s et 16 mm de diamètre) – mesures en face arrière avec un thermocouple et à la température ambiante.

2.2.2. Variation de la conductivité thermique avec la température

Des compacts crus de SnO₂ ont été caractérisés par l'expérience flash-laser au cours de cycles de montée et descente en température de 20 °C - 400 °C et 20 °C - 500 °C. Les données expérimentales sont représentées sur la Figure 4-3 en terme de résistivité thermique (inverse de la conductivité thermique). Ce choix de représentation s'explique, d'une part, par le fait que la résistivité thermique d'un monocristal varie de façon linéaire avec la température et, d'autre part, parce que cette représentation donne une expansion de l'échelle pour les faibles valeurs de la conductivité thermique. A température ambiante, le matériau cru est logiquement plus isolant qu'un matériau fritté : les joints de grains ne sont pas formés et les contacts grain-grain ne permettent pas un bon passage du flux de chaleur. Au cours du traitement thermique, la résistivité thermique augmente entre la température ambiante et 150 °C et diminue par la suite jusqu'à une valeur déterminée par la température de fin de cycle. Après cette montée en température, la résistivité thermique est pratiquement constante tout le long de la descente en température ou si on applique une seconde cuisson au même échantillon. Ce premier point est une différence notable par rapport aux travaux de Olorunyolemi *et al.* cités précédemment sur ZnO.

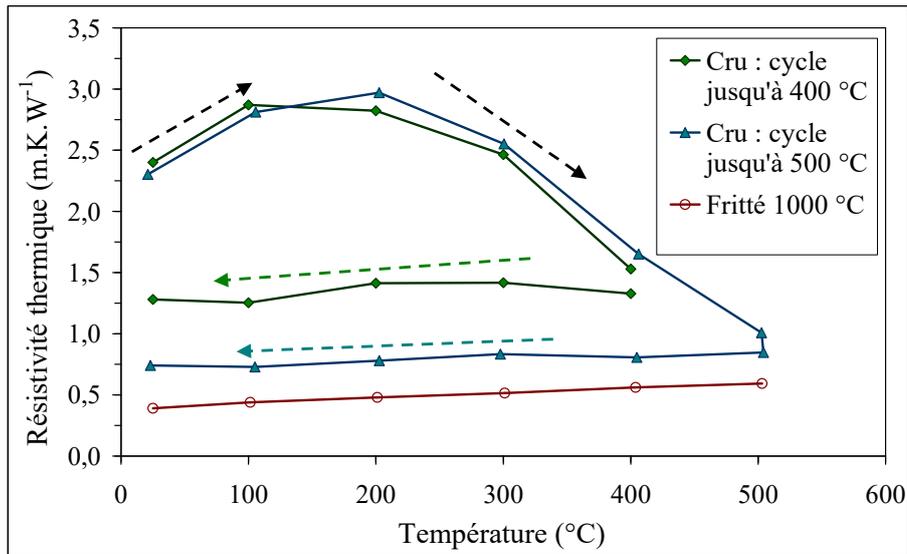


Figure 4-3 : influence de la température sur la résistivité thermique de matériaux crus pendant deux cycles thermiques (les flèches indiquent le sens de la variation en fonction du cycle thermique pour les compacts crus) et résistivité thermique en fonction de la température d'un échantillon fritté à 1000 $^{\circ}\text{C}$.

L'échantillon, en termes de comportement thermique, est stabilisé à la conductivité thermique correspondant à la température maximale atteinte. La variation suivante en température est linéaire et de pente légèrement moins importante que celle de l'échantillon fritté à 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Pour élucider le comportement irréversible de la variation de la conductivité thermique des échantillons crus en fonction de la température, une autre expérience a été réalisée. Un échantillon cru est d'abord caractérisé à la température ambiante puis à 125 $^{\circ}\text{C}$ avec 24 h de maintien à cette température, puis caractérisé à nouveau après retour à la température ambiante. Ce cycle est répété avec des traitements de 24 h à 200 $^{\circ}\text{C}$ et 300 $^{\circ}\text{C}$, Figure 4-4. La première remarque est que la résistivité thermique de l'échantillon n'évolue pas pendant les 24 h de maintien en température et ce pour les trois paliers. Ensuite, l'augmentation de la résistivité après 24 h de traitement à 125 $^{\circ}\text{C}$ est significative. Le traitement à 200 $^{\circ}\text{C}$ ramène la résistivité thermique à une valeur légèrement inférieure à sa valeur initiale. Celui à 300 $^{\circ}\text{C}$ ne semble pas modifier la conductivité de l'échantillon à la température ambiante.

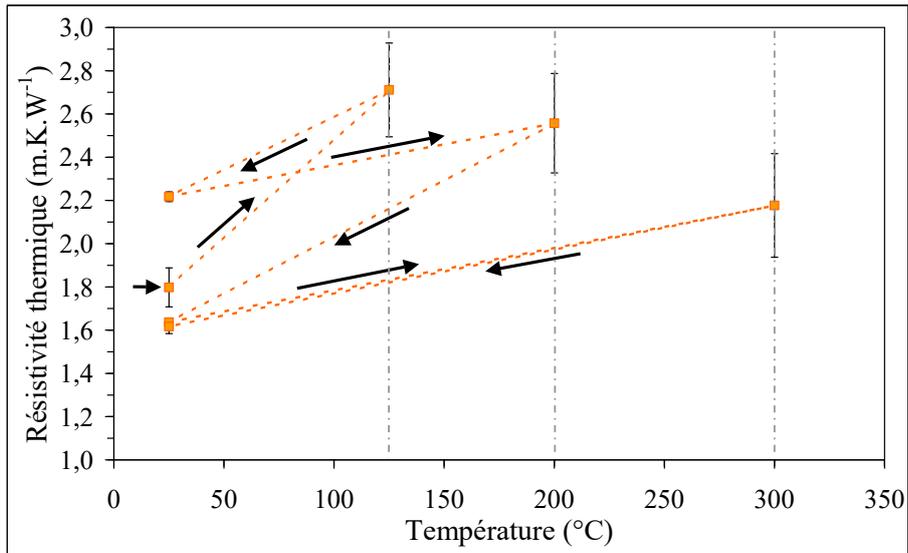


Figure 4-4 : résistivité thermique d'un échantillon cru de SnO₂ mesurée à la température ambiante puis à différentes températures selon la succession indiquée par les flèches (mesures en température réalisées sur des paliers de 24 h avec 60 à 90 thermogrammes ; les mesures à la température ambiante sont réalisées sur 10 thermogrammes).

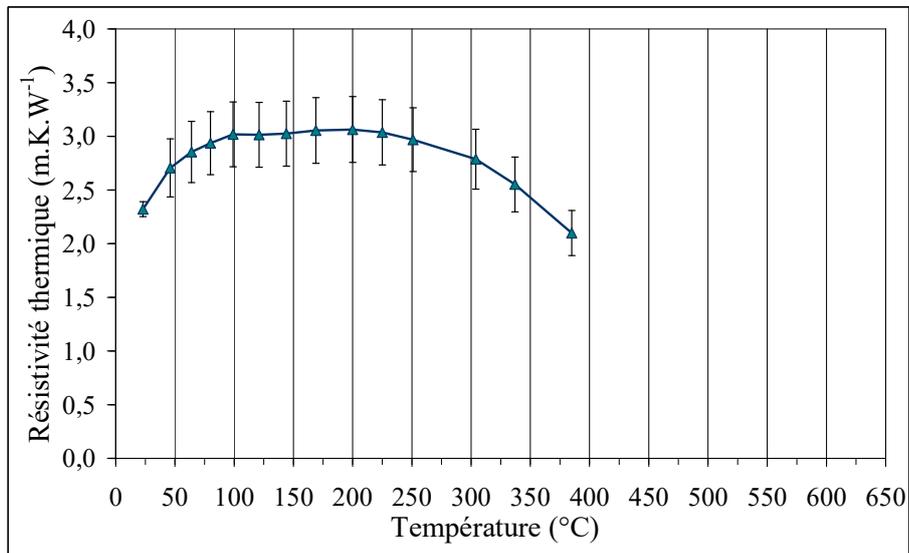


Figure 4-5 : résistivité thermique d'un compact cru de SnO₂ de 25 °C à 380 °C.

Ce résultat permet de déduire que deux phénomènes prennent place au sein de l'échantillon : le premier fait augmenter la résistivité thermique et a lieu à des températures inférieures à 125 °C, le second fait diminuer la résistivité et intervient à plus haute température.

Enfin, il semble que la cinétique de ces phénomènes soit instantanée ou au moins plus rapide que le temps de stabilisation de la température.

Pour préciser la gamme de température où ces phénomènes, encore non identifiés, sont prédominants, une expérience complémentaire a été réalisée, Figure 4-5. La résistivité thermique d'un nouvel échantillon initialement cru est mesurée tous les 25 °C environ. La courbe montre que l'augmentation de la résistivité est visible. La courbe montre que l'augmentation de la résistivité est bel et bien conséquente dès 40 °C. Après un palier entre 100 °C et 200 °C, où la résistivité thermique reste constante, le second phénomène devient prépondérant au-dessus de 250 °C.

2.2.3. Mesure complémentaire au conductivimètre

Le comportement des compacts de SnO₂ crus dans sa globalité est remarquable, c'est pour cela qu'une mesure complémentaire au conductivimètre a été réalisée. Cette caractérisation permet de découpler un éventuel effet de capacité thermique (le terme $\rho.C_p$) d'une variation de la conductivité thermique (λ). En effet la méthode flash-laser ne permet que la détermination directe de la diffusivité thermique qui dépend de ces deux termes. Des disques de 25 mm de diamètre et de deux épaisseurs différentes et inférieures à 5 mm ont été préparés par pressage uniaxial sous 125 MPa. La conductivité thermique est mesurée à la température ambiante sur ces échantillons puis un traitement thermique à 400 °C est appliqué reproduisant celui subi lors d'un cycle de mesures par la méthode flash-laser. La conductivité thermique est à nouveau déterminée à la température ambiante.

Le traitement thermique n'a pas d'impact sur la masse volumique apparente à la température ambiante (et bien entendu pas d'impact sur la capacité calorifique massique). Le matériau présente une résistivité thermique apparente de 3,57 m.K.W⁻¹ avant passage à 400 °C qui diminue à 2,33 m.K.W⁻¹ après. On retrouve bien le même comportement ce qui montre une évolution en terme de conduction.

La valeur de la résistivité thermique est différente de celle déduite des mesures réalisées par la méthode flash-laser car les échantillons mesurés ici ont une dimension inférieure à celle idéalement requise pour la mesure au fluxmètre. La valeur mesurée est alors plus grande que la valeur réelle et la résistivité thermique est par conséquent majorée : l'appareil mesure l'air

ambiant dans un volume qui devrait être occupé par le matériau. Cependant, l'impact de la dimension est le même pour les mesures avant et après traitement thermique, ce qui fait que l'évolution reste une information très pertinente.

2.3. Conclusions et hypothèses

Une succession d'analyses a été nécessaire pour permettre de déterminer la nature exacte des transformations engendrant une telle influence de faibles variations de température sur la conductivité thermique de matériaux crus. Trois hypothèses sont à considérer pour comprendre ce qui se passe dans le matériau et il n'est pas exclu que plusieurs phénomènes puissent intervenir en même temps :

- l'adsorption et la désorption d'eau et de dioxygène : le dioxyde d'étain est connu et utilisé pour ses propriétés de surface dans la détection des gaz ([Dolet 1992] [Kohl 2001] [Batzill 2005]) ; des analyses par ATD-TG nous permettront d'obtenir un complément d'information,
- la relaxation des contraintes résultant du pressage des compacts,
- la mise en place des phénomènes de frittage non densifiants, c'est à dire la création de ponts solides entre les particules à basse ou à moyenne température (ici typiquement inférieure ou égale à 500°C) qui induit un changement microstructural suffisamment important pour améliorer le passage de la chaleur de façon significative.

3. Rôle des espèces de surface

3.1. Désorption des espèces de surface

Tout d'abord nous envisageons un rôle important de la chimie de surface dans le comportement thermique de l'échantillon. La surface développée par la poudre de départ est de l'ordre de $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ correspondant à 1,5% du total des atomes [Dolet 1992] soit un nombre non négligeable. Par ailleurs, la surface des grains d'oxyde d'étain est composée de lacunes d'oxygène (environ 17% de lacunes par cation de surface) occupées par des molécules de dioxygène adsorbé et par des cations liés à des groupes hydroxyles. D'une manière plus

générale, plusieurs espèces adsorbées ou non à la surface de SnO₂ peuvent partir successivement avec l'élévation de la température : H₂O, H₂O₂²⁻, OH⁻ pour l'eau et O₂, O₂⁻ et O²⁻ ou O⁻ pour l'oxygène.

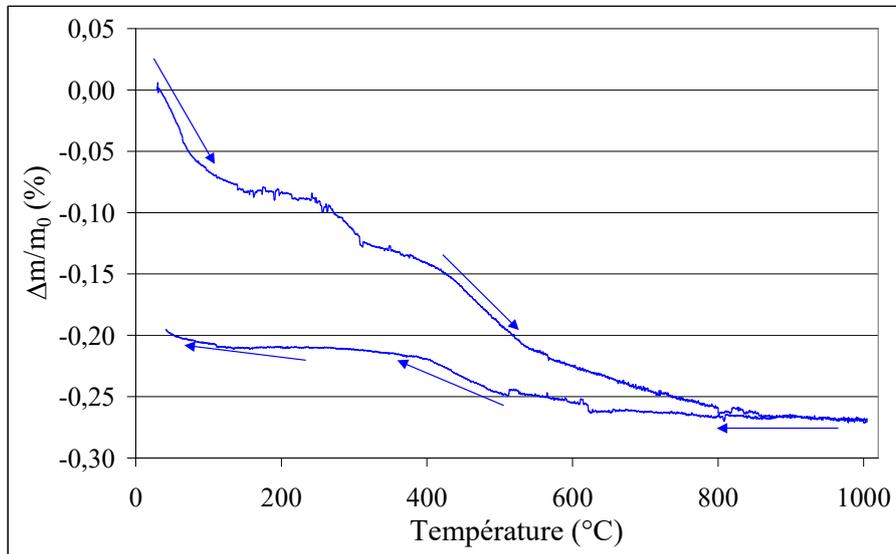


Figure 4-6 : thermogravimétrie d'un compact cru d'oxyde d'étain de 30 °C à 1000 °C.

L'analyse thermogravimétrique réalisée sous air sec et présentée sur la Figure 4-6 montre plusieurs pertes de masse durant la montée en température et plusieurs gains lors du retour à la température ambiante. Toutes les pertes détectées ne sont pas reprises pendant le refroidissement sous air sec. Les pertes de masse atteignent au total 0,27% massique. D'après l'étude menée par N. Dolet sur un échantillon fritté de la même poudre commerciale, l'oxygène et l'eau moléculaires physisorbés (O₂ et H₂O) partent très vite au chauffage, c'est la perte visible entre 40 °C et 100 °C. Les groupes hydroxyles OH⁻ chimisorbés partent à plus haute température sous forme d'eau entre 150 °C et 250 °C. L'analyse se base sur des considérations théoriques et des courbes de thermogravimétrie interprétées par différence entre la montée et la descente où seules les espèces oxygène peuvent à nouveau couvrir la surface. Cette interprétation est confirmée par les études de Gercher *et al.*, réalisées par spectroscopie de désorption thermique et spectroscopie par photoélectron ultra-violet, et Thornton *et al.* Par spectroscopie infra-rouge [Thornton 1975]. Le travail de Gercher [Gercher 1995] sur une surface (110) indique le départ de l'eau moléculaire à 27 °C et des hydroxyles à 162 °C. En revanche, d'autres espèces notamment le dioxygène n'ont pas été détectées lors de l'étude. En utilisant des atmosphères sèches contenant différentes pressions partielles d'oxygène, Bonnet *et al.* Attribuent la perte de masse à des

températures supérieures à 400 °C au départ d'ions oxygène [Bonnet 1996]. L'étude de Yamazoe *et al.* Utilisant la spectroscopie de désorption thermique complétée par une mesure en température de la conductivité électrique de surface, confirme cette interprétation [Yamazoe 1979].

L'oxyde d'étain est connu pour fixer sur sa surface des espèces chimiques telles que de l'eau et du dioxygène adsorbés et des ions hydroxyles liés. Ces espèces sont à même d'être libérées sous l'effet d'un traitement thermique d'après Dolet et Henrich, [Dolet 1992] [Henrich 1994], et simultanément de faire varier la conductivité thermique de l'échantillon. Les analyses thermiques de l'oxyde d'étain utilisé, Figure 4-6, sont réalisées sur un cycle de montée et de descente sans palier à 1000 °C avec des vitesses de 3 °C/min sous air sec. La poudre de l'étude perd d'abord environ 0,7% de sa masse en oxygène et en eau moléculaires au-dessous de 150 °C puis à partir de 200 °C une seconde perte correspondant aux hydroxyles liés se manifeste et prend fin à 350 °C. Enfin à 400 °C la surface se réduit en perdant des ions oxygène, perte qui s'atténue à partir de 500 °C. Au refroidissement, la surface s'oxyde à nouveau, au moins partiellement. De même, arrivé au voisinage de la température ambiante l'oxygène moléculaire est à nouveau capté. Etant sous air sec, les hydroxyles ne sont pas fixés.

En résumé, ces études et le comportement thermogravimétrie de la poudre de l'étude s'accordent sur le fait qu'à 200 °C il n'y a plus d'eau ni de dioxygène moléculaires sur la surface. Les départs des autres espèces oxygène s'effectuent sur un plus large intervalle de température et peuvent affecter plus profondément la surface de l'oxyde d'étain notamment avec la création de lacunes au-dessus de 600 °C.

3.2. Eau physisorbée et propriétés thermiques de l'échantillon cru

La présence d'eau adsorbée va modifier la constitution du matériau : la capacité calorifique de l'eau libre ($4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est plus importante que celle de l'oxyde d'étain ($0,35 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et il est probable qu'il en soit de même de l'eau liée. L'augmentation de sa teneur entraînerait une augmentation de la capacité calorifique globale. Les valeurs de la conductivité thermique calculées à partir de la diffusivité thermique en seraient alors affectées. Cependant au vu des très faibles quantités adsorbées, ce phénomène n'aurait qu'un effet très

marginal et dont l'amplitude serait inférieure à l'erreur sur l'évaluation de la conductivité thermique par la méthode flash-laser ($\pm 5\%$ pour une mesure à la température ambiante).

Le premier fait qu'il faut expliquer est la variation de la résistivité thermique entre 25 °C et 150 °C. Un échantillon humide est connu pour être plus conducteur que le même échantillon sec [Hladik 1990] : l'étude d'un même sol sec et fortement humide a montré une variation de la conductivité thermique du simple au double, mais il s'agit là d'eau libre.

On peut avancer l'hypothèse d'une conduction thermique de surface par l'eau adsorbée qui expliquerait l'augmentation de la résistivité à basse température au fur et à mesure du départ de cette eau. Cette hypothèse irait dans le sens d'un accroissement de la conductivité thermique de l'échantillon due à l'eau de surface : les résistivités de la surface et du cœur solide sont en parallèle et après le départ de l'eau il ne reste que la résistance due au matériau, plus élevée. Cependant un calcul simple effectué sur la base d'une conductivité de l'eau adsorbée identique à celle de l'eau libre avec le modèle de deux phases en parallèle ne donne qu'une variation inférieure à 1% (conductivité thermique de l'eau de $0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et fraction volumique d'eau de 1% correspondant à 0,25% de fraction massique).

On peut aussi envisager que l'eau présente en surface joue le rôle de pont thermique : par sa seule présence physique elle augmente la surface de contact entre les grains et améliore la conductivité thermique effective du matériau. C'est l'hypothèse privilégiée. La présence de dioxygène adsorbé pourrait jouer le même rôle. Cependant, l'expérience de la Figure 4-4 montre qu'après un traitement à 125 °C, la résistivité thermique de l'échantillon mesuré à la température ambiante a fortement augmenté. Si le dioxygène joue un rôle dans les phénomènes responsables de l'augmentation de la résistivité thermique à basses températures, il est moindre que celui de l'eau.

Enfin, un certain nombre d'échantillons crus ont été mesurés par la méthode flash-laser à la température ambiante puis lors d'un cycle thermique. La résistivité thermique des échantillons crus de SnO_2 dans la gamme 100 °C–150 °C est toujours entre 2,7 et 3,0 $\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ alors que celle à la température ambiante varie de 1,8 à 2,6 $\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$: l'humidité atmosphérique (par ailleurs non contrôlée) semble être le paramètre responsable de cette plus grande dispersion des valeurs. En effet, les échantillons présentent des valeurs de la résistivité thermique calculées pour la

température ambiante plus fortes en hiver quand l'humidité est plus faible dans les locaux. Cela rend négligeable un éventuel effet de pont thermique par le dioxygène présent sur la surface puisque la température de mesure est de $22\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ soit une amplitude thermique ne permettant pas une grande variation de la quantité de dioxygène adsorbé. On considère que la variation de la résistivité thermique dans cette gamme 100-150 °C est inférieure à l'incertitude de mesure.

3.3. Premières conclusions

Le départ de l'eau de surface expliquerait ainsi l'augmentation de la résistivité thermique de l'échantillon : la présence de l'eau, notamment aux points de contacts intergranulaires permettrait d'améliorer le passage du flux de chaleur. D'autres causes sont à rechercher pour expliquer la variation des propriétés thermiques de l'échantillon cru de SnO₂ au-dessus de 200 °C.

4. Formation des ponts intergranulaires

4.1. Rôle de la diffusion de surface

La seconde partie de la variation de la conductivité thermique en fonction de la température montre une diminution de la résistivité thermique au-dessus de 200 °C. SnO₂ ne densifiant pas, seuls les processus non densifiants peuvent intervenir dans le transport de matière. La diffusion de surface est un mode de transport qui peut se mettre en place à basse température en entraînant croissance de grains, développement des joints de grains, lissage des surfaces et disparition des petits grains. La courbe de thermogravimétrie montre que entre 400 °C et 500 °C les espèces ioniques d'oxygène quittent la surface, ces ions O²⁻ sont repris lors du refroidissement.

La conductivité va croître alors qu'en parallèle il y a de moins en moins d'ions oxygène sur la surface. Les ions O²⁻ pourraient avoir l'effet inverse de l'eau ce qui expliquerait cette variation. Dans ce cas, on devrait observer le comportement inverse lors du retour à la température ambiante lorsque la surface capte à nouveau de l'oxygène : il n'en est rien. La conductivité thermique de l'échantillon est presque constante tout le long de la descente en

température alors que la surface des grains de SnO₂ s'oxyde progressivement. Un second cycle à mêmes vitesses et température finale n'induit aucune évolution de la résistivité thermique.

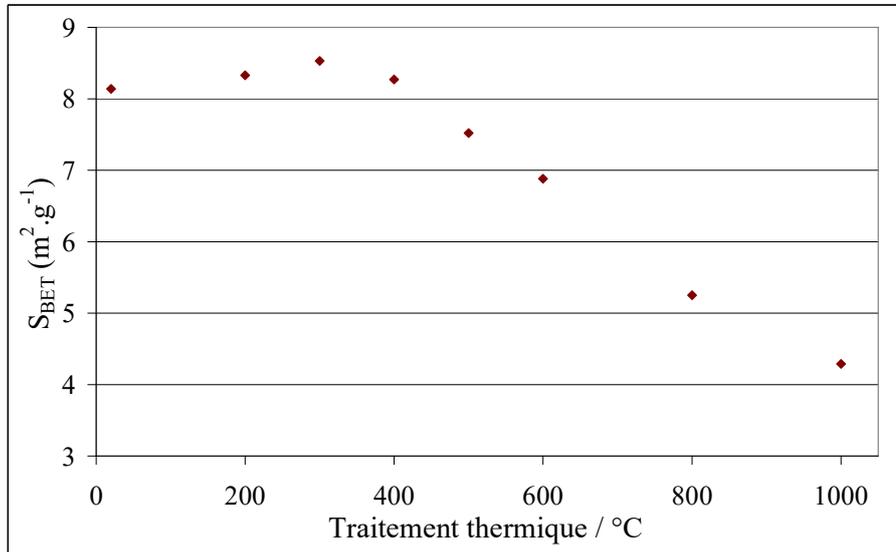


Figure 4-7 : surface spécifique d'échantillons compacts de SnO₂ en fonction de la température du traitement thermique.

Leite *et al.* Affirment que le départ des espèces adsorbées améliore la vitesse du transport de matière par diffusion de surface [Leite 2001]. La poudre utilisée dans l'étude est fine et présente une surface développée importante (S_{BET}) et donc une fraction d'atomes en surface conséquente (~ 1,5%) à même de contribuer de façon significative aux phénomènes de transport. La désorption des espèces permettrait de rendre disponible pour la diffusion de surface des sites atomiques initialement occupés. Elle pourrait amplifier le transport de matière impliqué dans des changements microstructuraux.

Une contribution significative de la diffusion de surface doit avoir une influence sur la surface spécifique des grains dans la mesure où elle favorise la formation des ponts et le grossissement des grains. Les échantillons sont traités sous air sans palier avec une vitesse de montée et descente en température de 1 °C/min à différentes températures.

Une diminution notable de la surface spécifique intervient dès 300 °C, Figure 4-7. Cette variation traduit l'intervention d'un mécanisme de transport conduisant à la diminution de la surface spécifique, qui peut être le résultat de la formation de cous (transformation des interfaces solide-gaz en interfaces solide-solide) et/ou d'un grossissement des grains. Les seuls

phénomènes de transport de matière permettant de rendre compte de ces deux phénomènes sans densification sont la diffusion de surface et le phénomène d'évaporation-condensation (le transport de matière de la surface des grains vers le pont par diffusion en volume peut être écarté compte tenu des faibles coefficients de diffusion en volume des ions Sn et O dans SnO₂). Au vu des faibles températures où le phénomène se manifeste et en accord avec les résultats de Gouvêa, la diffusion de surface est le phénomène à considérer ici. Le tracé de $\ln(d_{\text{BET}})$ en fonction de $1/T$, Figure 4-8, permet de calculer l'énergie d'activation du phénomène en jeu pour la poudre de l'étude. La valeur calculée de 5 kJ/mol est en accord avec un mécanisme de transport tel que la diffusion de surface.

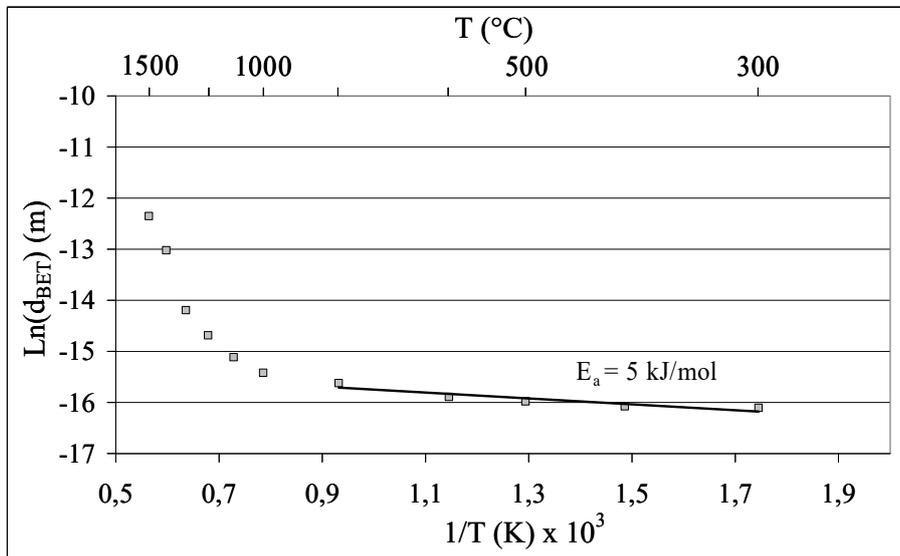


Figure 4-8 : $\ln(d_{\text{BET}})$ en fonction de $1/T$ pour la poudre d'oxyde d'étain étudiée.

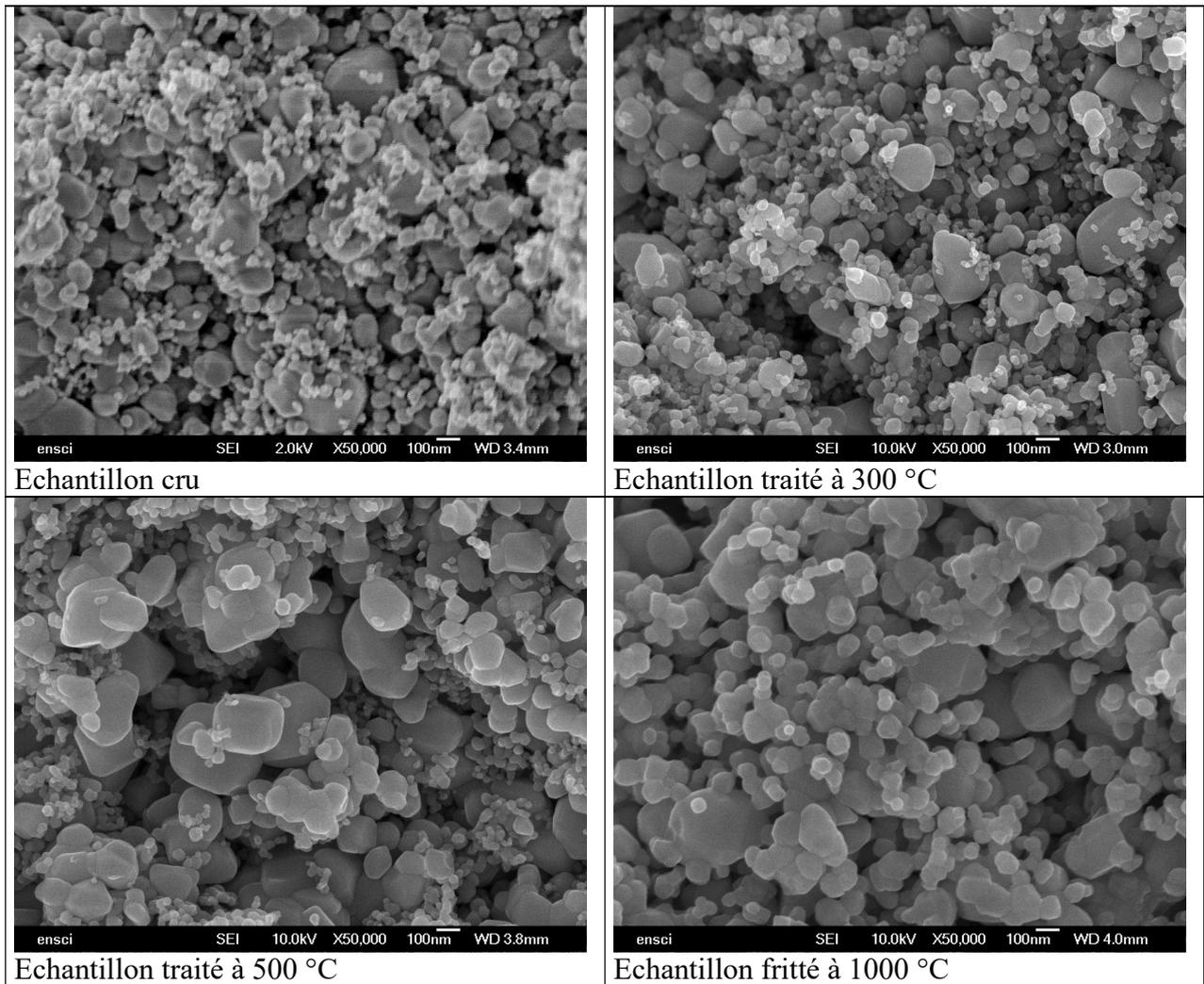
L'observation des échantillons réalisée au MEB (équipé d'un FEG) et présentée sur les Figures 4-9 à une même échelle, montre une variation nette de la taille des grains. L'échantillon cru présente de nombreux petits grains et peu de ponts interparticulaires (dus à la méthode d'élaboration de la poudre). Après traitement à 300 °C, la microstructure n'a pas évolué de façon notable même s'il semble que les très petits grains soient moins nombreux et que des ponts se soient formés. Après traitement à 500 °C, la diminution du nombre de petits grains est nette. Ils ont disparu au profit des plus gros par coalescence. Concernant l'échantillon fritté à 1000 °C, les très petits grains ont disparu et les joints sont bien formés.

Tableau 4-1 : taille de grains des échantillons en fonction de la température du traitement

thermique (T) et de la méthode de détermination (calcul à partir de la surface spécifique d_{BET} ou par la méthode des interceptes d_{MEB}).

T (°C)	Diamètre moyen des grains		
	d_{BET} (nm)	d_{MEB} (nm) réel	d_{MEB} (nm) linéaire
Matériau cru	106,1		
200	103,6		
300	101,2		
400	104,4		
500	114,8		
600	125,5		
1000	201,2	269	179
1100	273,2	281	187
1200	419,1	542	362
1300	685,2	925	617
1400	2.213,6	2.974	1.983
1500	4.316,5	7.276	4.851

La comparaison des valeurs du Tableau 4-1 montre une assez bonne cohérence entre les valeurs de d_{BET} et d_{MEB} réel. Sachant que la taille des grains BET est calculée en négligeant l'aire des joints de grains, ce constat montre que l'aire de ces derniers est faible devant l'aire des interfaces solide-gaz. La diminution de surface spécifique est principalement due à la croissance des grains. Elle est significative dès 400 °C.



Figures 4-9 : observations réalisées au MEB équipé d'un FEG d'échantillons de SnO₂ en fracture au même grandissement.

4.2. Mise en évidence d'un changement structurel à basse température

D'une manière générale, le retrait dilatométrique est une donnée importante pour l'étude du frittage d'un matériau. Dans le cas particulier de l'oxyde d'étain pur, aucun retrait ne devrait avoir lieu, du moins aucun retrait important. Des mesures dilatométriques ont été entreprises afin de le confirmer. Cette donnée géométrique est aussi importante pour le calcul de la diffusivité thermique qui nécessite l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures de densité sur des échantillons frittés entre 1000 °C et 1500 °C montrent en effet que le matériau fritté présente un retrait volumique de 1% à 2% par rapport au matériau cru.

La mesure dilatométrique d'un échantillon cru réalisée entre 20 °C et 930 °C avec des vitesses de montée et de descente en température de 1 °C/min est reportée sur la Figure 4-10. Un retrait est observé entre 250 °C (début de l'inflexion) et 550 °C (retour à une variation linéaire de la ligne de base). Il correspond à un retrait linéaire de 0,17%. Il a une amplitude maximale à 500 °C et continue jusqu'à 930 °C. Il intervient dans une gamme de température où une perte de masse d'environ 0,15% est observée. Cette perte de masse a été principalement attribuée à la réduction des surfaces de SnO₂. Il est dès lors possible d'éliminer l'hypothèse d'une relaxation des contraintes dans l'échantillon. Cette hypothèse était basée sur le fait que le compact est préparé sans additif que ce soit dans la poudre ou sur la matrice de pressage. L'absence de phénomène de dilatation autre que thermique permet de l'écarter.

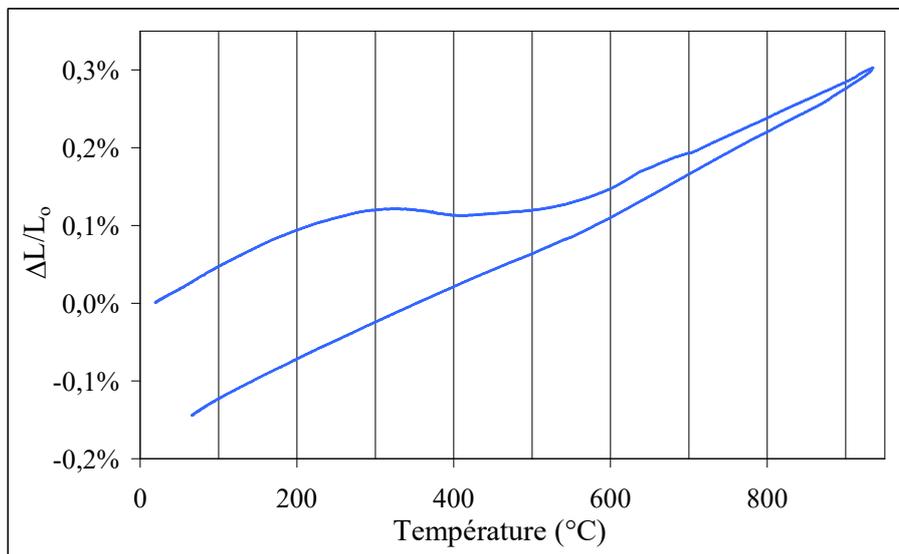


Figure 4-10 : courbe dilatométrique en fonction de la température mesurée à 1 °C/min pour le dioxyde d'étain cru.

A la descente en température, dans l'intervalle 270 °C-930 °C le coefficient de dilatation moyen obtenu est de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à comparer avec une valeur de $4,19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ déterminée entre 25 °C et 1000 °C par Shaffer [Shaffer 1964]. La différence qui apparaît est probablement due au fait que nos mesures sont réalisées sur des matériaux poreux. Ces mesures dilatométriques permettent de constater que les dimensions des échantillons varient très peu avec la température. Si on reporte une augmentation linéaire à 500 °C de 0,12% sur l'épaisseur (effet sur la diffusivité thermique) et sur la masse volumique (effet sur la conductivité thermique), l'erreur sur la

conductivité thermique est de l'ordre de 0,6%. Elle est inférieure à la précision de la mesure par la méthode du flash-laser.

4.3. Validation de l'hypothèse

L'étude des propriétés mécaniques est l'ultime technique de caractérisation employée pour confirmer que la croissance de joint de grains et le développement des ponts interparticulaires débutent à basse température dans l'oxyde d'étain pur.

4.3.1. Résistance mécanique à la rupture

Afin de vérifier l'hypothèse que la formation des joints de grains et la croissance des ponts interparticulaires dans le dioxyde d'étain est un processus qui débute à basse température soit vers 300 °C suivant l'approche de Green *et al.*, des mesures de la résistance mécanique à la rupture ont été réalisées. Les matériaux crus et traités à basse température présentent de faibles valeurs de la résistance à la rupture, le type et la machine d'essai se devaient d'être adaptés. C'est pourquoi les mesures ont été réalisées en rupture diamétrale sur une machine d'essai Lloyd 6000 R équipée d'un capteur fonctionnant dans la gamme de force 0-30 000 N, la vitesse de descente du piston étant de 0,38 mm/min. Ces échantillons ont été caractérisés par compression diamétrale au laboratoire GEFSOD (Groupe d'Etude sur la Fonctionnalisation des Solides Divisés) de pharmacie galénique à la faculté de pharmacie sous la direction de Marylène VIANA, maître de conférences. Chaque série comporte entre 11 et 26 échantillons. Les résultats sont exprimés en valeur de contrainte à la rupture diamétrale σ_r qui prend en compte les dimensions de l'échantillon et permet de comparer des échantillons de volumes différents.

Les échantillons de dioxyde d'étain ont été préparés par pressage uniaxial sous 125 MPa sous forme de disques de 13 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. Ils sont laissés crus ou traités à 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C ou 600 °C sans palier avec une vitesse de montée en température de 1 °C/min. Deux séries ont ainsi été mesurées. La deuxième série pour les gammes cru et traitées à 200 °C et 300 °C a été réalisée avec des échantillons 20% plus épais. Les deux séries sont finalement fusionnées pour obtenir des valeurs moyennes avec un écart-type amélioré. Les échantillons ayant une résistance à la rupture nulle sont écartés de l'analyse.

Il ne s'agit pas ici de déterminer de façon stricte la résistance à la rupture d'échantillons d'oxyde d'étain présentant 44% de porosité mais de voir la variation de cette contrainte en fonction du traitement thermique. C'est pourquoi malgré l'incertitude importante qui existe sur certaines séries, le nombre d'échantillons n'a pas été multiplié. C'est aussi pour cette raison que la ténacité n'a pas été recherchée.

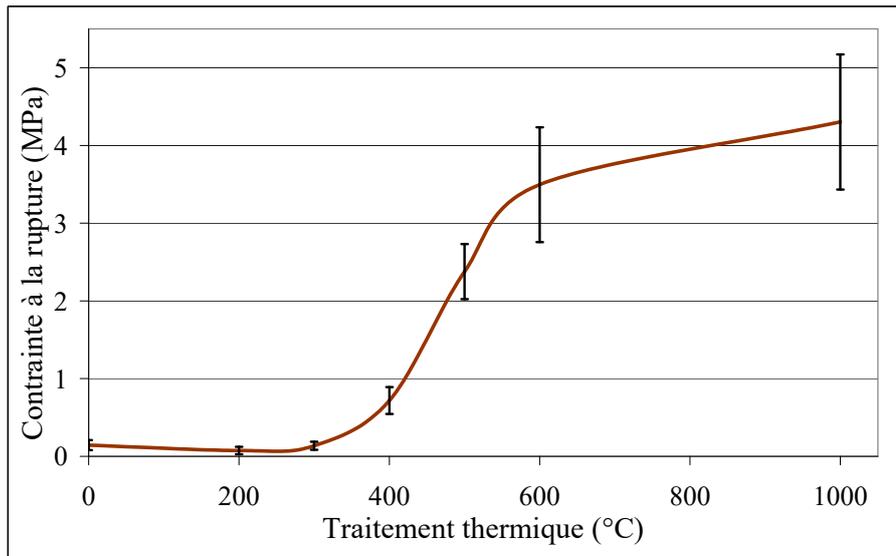


Figure 4-11 : contrainte à la rupture en fonction de la température du traitement thermique pour des échantillons de dioxyde d'étain cru, traités entre 200 °C et 600 °C et fritté à 1000 °C – les séries issues d'une même température de traitement thermique sont regroupées.

La variation de la contrainte à la rupture en fonction de la température de traitement thermique est présentée sur la Figure 4-11. Même en tenant compte des barres d'erreur, le résultat observé est pertinent. Trois zones sont clairement identifiables. Jusqu'à 200 °C, la résistance mécanique à la rupture décroît légèrement, puis entre 300 °C et 600 °C elle augmente fortement pour finir par atteindre une valeur pratiquement constante entre 600 °C et 1000 °C. Ce résultat met en évidence un changement microstructural important à basse température rendant le matériau plus résistant : la formation de ponts entre les grains à des températures en parfaite adéquation avec les résultats de mesures dilatométriques. La décroissance entre 20 °C et 200 °C peut s'expliquer par le départ de l'eau de surface. La présence d'eau dans une poudre augmente en effet sa cohésion au pressage, il paraît logique que cela se voit, même de façon anecdotique, sur ce type de courbe.

L'analyse statistique de Weibull [Weibull 1951] est présentée en Annexe 3. Le module de Weibull déterminé augmente avec la température du traitement thermique. Les valeurs du module de Weibull se comparent habituellement entre des matériaux à structure identique. Or ici on se trouve en présence d'une structure qui évolue avec la température du traitement thermique et très probablement avec un changement de type de défaut critique. L'augmentation de la contrainte à la rupture simultanément avec celle du module de Weibull est cependant représentative d'un changement de défaut et *a fortiori* d'un changement de la microstructure en bonne cohérence avec les mesures de la conductivité thermique et les courbes dilatométriques.

4.3.2. Influence du nombre d'interfaces dans le chemin de chaleur

Pour séparer la contribution due à la croissance granulaire de celle due à la formation des ponts et au développement du joint de grains, l'influence du nombre d'interfaces sur la résistivité thermique et sur la résistance mécanique à la rupture est présentée sur la Figure 4-12. Le nombre d'interfaces correspond à l'inverse de la taille de grains déterminée à partir des mesures de surface spécifique.

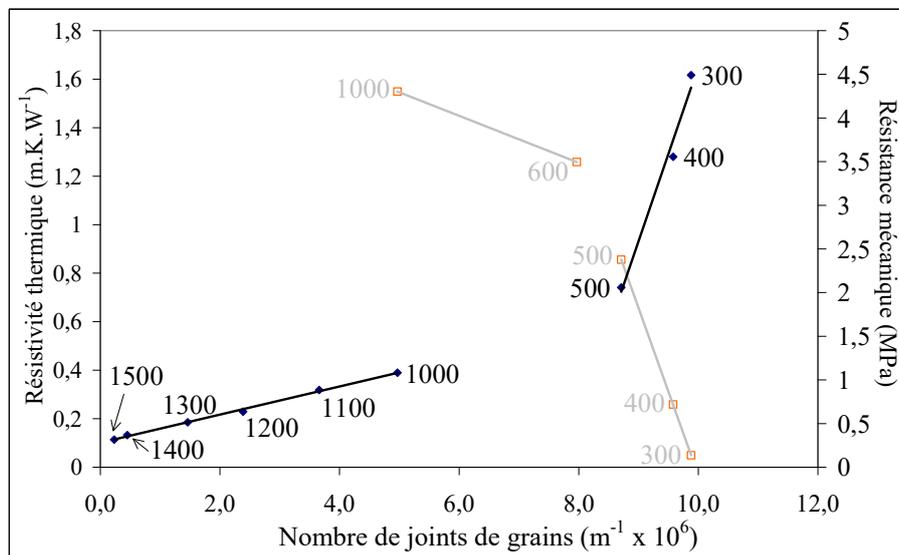


Figure 4-12 : influence du nombre d'interface sur la résistivité thermique à la température ambiante ◆ et sur la résistance mécanique à la rupture □ d'échantillons de SnO₂ présentant une porosité de 44%. La température de traitement thermique est indiquée à côté de chaque donnée.

Les deux courbes montrent le même comportement. Une première tendance linéaire de pente forte pour les échantillons traités à basses températures et une seconde tendance pour les échantillons frittés. Les matériaux frittés entre 1000 °C et 1500 °C ont des joints de grains formés, la variation est donc principalement due à la croissance de grains. La formation et le développement des joints de grains a une influence nette sur la variation de la résistivité thermique et de la résistance mécanique à la rupture.

4.4. Dernière partie du comportement : retour à la température ambiante

Après une augmentation due à la perte de l'eau adsorbée et une diminution avec la formation précoce des joints de grains, la variation avec la température de la résistivité thermique du matériau cru est linéaire quelle que soit la température maximale atteinte. Elle est similaire au comportement en température d'un échantillon fritté, comme on l'a vu sur la Figure 4-3. La valeur maximale de la résistivité thermique dépend de la température maximale du cycle. L'échantillon traité à 400 °C est plus isolant que celui traité à 500 °C : cela correspond bien avec la formation des ponts qui prend place à partir de 200 °C entraînant des différences dans le développement de la surface de contact se répercutant sur la conductivité thermique effective du matériau. Enfin, la valeur de la résistivité thermique atteinte par l'échantillon cru après traitement thermique à 500 °C est proche de celle d'un matériau fritté à 1000 °C. La courbe de dilatométrie et la résistance à la rupture montrent en effet que le gain apporté par la formation des ponts sature à 600 °C. Les changements structuraux qui interviennent par la suite vont surtout faire croître les grains. C'est cette croissance granulaire qui a également un impact sur la conductivité thermique des échantillons frittés et fait baisser leur résistivité thermique.

5. Cas de deux autres oxydes moyennement conducteurs

On se propose ici de présenter deux autres matériaux, ayant comme l'oxyde d'étain une conductivité thermique élevée pour des oxydes, l'alumine alpha et l'oxyde de zinc. Des mesures ont été réalisées sur le premier de ces matériaux, le second a fait l'objet d'une étude similaire par une autre équipe de chercheurs.

5.1. Alumine Al_2O_3

Le frittage de l'alumine est bien connu. Trois processus se succèdent selon la température [Bernache 1997] :

- jusqu'à 500 °C : très légère diminution de la surface spécifique sans retrait, attribuée à un début de formation des ponts intergranulaires par diffusion aux joints de grains [Johnson 1963] ;
- de 500 °C à 800 °C : consolidation et coalescence, la cohésion des grains augmente et les pores grossissent sans retrait, la surface spécifique diminue légèrement ;
- au-dessus de 1100 °C : consolidation et densification, le retrait débute.

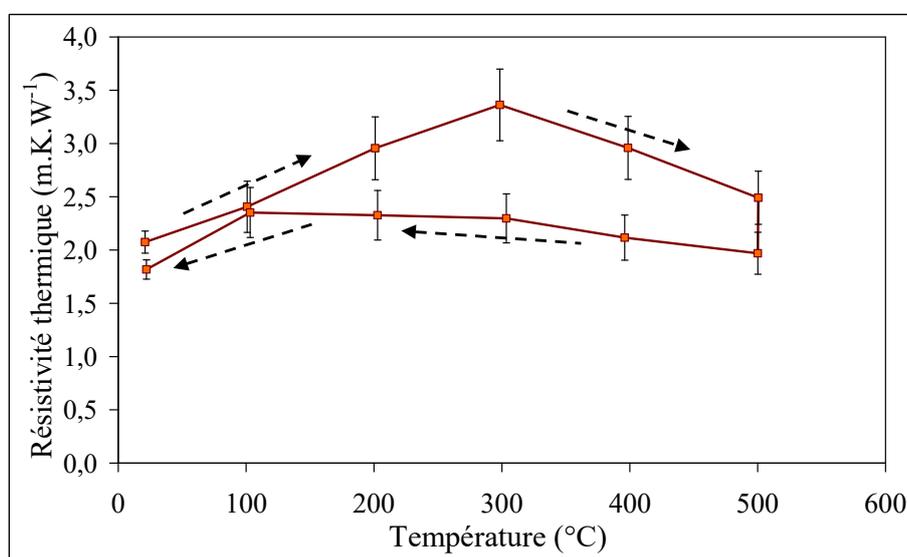


Figure 4-13 : résistivité thermique d'un échantillon cru d'alumine, présentant une porosité de 41%, mesurée à la température ambiante puis tous les 100 °C jusqu'à 500 °C.

La Figure 4-13 montre la variation de la résistivité thermique d'un échantillon cru d'alumine. Le matériau est préparé par compaction uniaxiale de la poudre d'alumine pure sans liant. Pendant la montée en température, le comportement est similaire à celui observé pour les compacts crus d'oxyde d'étain. La résistivité thermique maximale est atteinte à 300 °C au lieu de 100-150 °C dans un échantillon d'oxyde d'étain, la décroissance qui suit ce pic de la résistivité thermique est aussi moins importante. Cela laisse penser que les joints de grains ne sont pas encore totalement établis à 500 °C. Il faut probablement une température plus importante pour les former de façon efficace. Pour observer un comportement proche de celui observé pour SnO_2 , il faudrait étudier un plus large intervalle de température. Un cycle de traitement thermique

jusqu'à 500 °C montre peu de transformations de l'alumine, la variation de la résistivité thermique au refroidissement est très proche de la variation lors de la montée en température.

5.2. Oxyde de zinc ZnO

L'étude réalisée par Olorunyolemi *et al.* [Olorunyolemi 2002] et précédemment citée au début du chapitre concerne trois poudres d'oxyde de zinc compactées en échantillons crus. Ces poudres diffèrent par leur taille de grains de 20 nm, 0,2 μm et 1,0 μm . Le matériau cru présente une conductivité à la température ambiante proche de celle du compact cru d'oxyde d'étain pour une taille de grains proche et une conductivité intrinsèque de la phase solide du même ordre de grandeur ($\lambda_{\text{monocristal ZnO}} = 69,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ d'après Pascal [Pascal 1962]) : Olorunyolemi *et al.* obtiennent une conductivité thermique de $0,91 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un échantillon de ZnO de compacité 58,8% et constitué de grains de taille moyenne 0,2 μm contre $0,43 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un échantillon de SnO_2 de compacité 56% et constitué de grains de taille moyenne 0,1 μm .

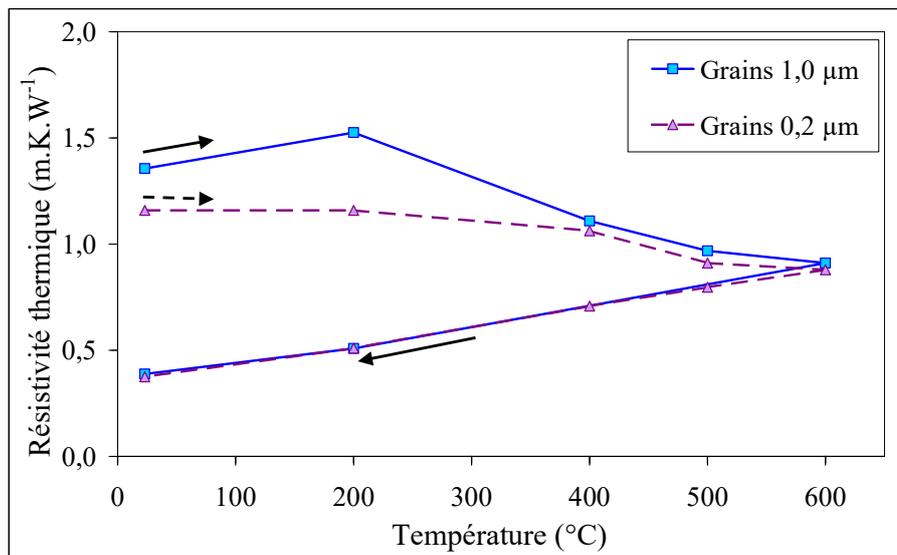


Figure 4-14 : influence de la température sur la résistivité thermique d'échantillons crus de ZnO préparés à partir de deux poudres de tailles de grains différentes, d'après [Olorunyolemi 2002].

Il est à noter que la conductivité thermique est déterminée à partir de la diffusivité thermique, de la masse volumique et de la chaleur spécifique. Cette dernière est obtenue expérimentalement en même temps que la valeur de diffusivité thermique. La variation en température de la résistivité thermique de l'échantillon de ZnO est similaire à celle que l'on a pu

observer pour un échantillon de SnO₂ : augmentation entre la température ambiante et 200 °C puis décroissance jusqu'à la fin de la montée en température. Cette décroissance lors de la montée en température s'atténue après 400 °C ce qui montre un effet de saturation comparable à celui observé pour l'oxyde d'étain.

L'augmentation de la résistivité thermique de l'échantillon de taille de grains 1,0 µm à la montée en température et au-dessous de 200 °C peut être attribuée au départ de l'eau adsorbée. D'après Henrich et Cox, l'eau, quelle que soit la forme sous laquelle elle se présente, a totalement quitté la surface des grains de ZnO à 67 °C [Henrich 1994]. L'échantillon de taille de grains 0,2 µm ne présente pas le même comportement, ceci est probablement dû au fait que la diffusion de surface a permis la formation des ponts et le développement des joints de grains dans cet échantillon présentant des grains plus petits, les poudres de ZnO étant connues pour avoir une surface spécifique capable d'évoluer à de très basses températures (inférieures à 200 °C). Ce phénomène compense l'augmentation de la résistivité thermique due à la perte de l'eau adsorbée.

Le retour à la température ambiante est différent : la résistivité thermique de l'échantillon de ZnO continue à décroître. Ce comportement à la descente en température est typique d'un matériau fritté. Il est possible que le matériau ait commencé à densifier : Chu *et al.* ont étudié le frittage de ZnO [Chu 1991] et ont montré que les processus densifiants interviennent dès 500 °C. Une correction sur les dimensions de l'échantillon est alors nécessaire.

Le choix de l'oxyde d'étain comme matériau modèle se justifie d'autant plus pour l'étude des phénomènes entraînant la formation des joints de grains et le développement des ponts.

Conclusion

Le dioxyde d'étain cru présente une variation de la résistivité thermique dans une gamme de température inférieure à 500 °C dont l'origine n'est pas facilement identifiable. Cette variation de la résistivité thermique est fortement fonction de la température et la transformation dont elle dépend est quasi-instantanée : en fixant la température à une valeur donnée, la résistivité thermique reste constante sur 24 h. Notre étude a montré que la résistivité thermique en fonction de la température d'un échantillon initialement cru augmente entre la température

ambiante et 200 °C du fait du départ d'espèces de surface. Ces départs affectent aussi la résistance mécanique, la cohésion du compact se trouvant altérée. Nous avons pu démontrer que la diminution de la résistivité thermique, c'est à dire l'amélioration de la conduction dans le solide avec l'augmentation de la température après 200 °C, est due à la création des ponts interparticulaires : la surface des joints de grains s'accroît ce qui augmente la section efficace de passage de la chaleur.

Des mesures de taille de grains ont permis de dissocier l'influence de la croissance granulaire de la formation des ponts interparticulaires. Cette croissance granulaire entraînant la diminution du nombre d'interfaces grain-grain ne peut pas expliquer l'augmentation de la résistivité thermique au-dessous de 500 °C. La porosité ne varie pas en volume dans un échantillon de SnO₂ du fait de l'absence d'ajout de frittage, c'est ce qui fait tout l'intérêt de ce système, en revanche sa répartition change. La création des joints de grains à basse température est démontrée par le retrait dilatométrique débutant à 250 °C, la résistance mécanique qui augmente à partir de 300 °C ainsi que par l'irréversibilité de la courbe de la résistivité thermique en fonction de la température. Malgré la présence d'impuretés, il n'a pas été observé de comportement anormal au frittage de l'oxyde d'étain.

L'étude de deux autres matériaux, l'alumine et l'oxyde de zinc, permet de montrer que la mesure de la conductivité thermique donne la possibilité de caractériser des changements microstructuraux tels que la croissance des joints de grains. La compréhension du comportement obtenu en température nécessite néanmoins de bien connaître les processus de frittage (modes de transport de matière) mis en jeu dans le matériau étudié.

D'autres systèmes permettraient d'apporter des informations sur les premiers stades du frittage. La silice amorphe présente un frittage en flux visqueux qui n'entraîne pas de croissance de grains. L'augmentation de la connectivité des grains serait alors visible ce qui permettrait d'atteindre des données intéressantes pour la modélisation de l'augmentation de l'aire de contact grain-grain. Les processus de transport de la matière dans l'alumine pure au-dessous de 1100 °C sont non densifiants, ainsi l'effet du nombre d'interfaces pourrait être déterminé comme pour l'oxyde d'étain.

La mesure en continu et en température des propriétés mécaniques est possible par propagation des ultra-sons. Faute de temps, il n'a pas été possible de résoudre les problèmes expérimentaux liés au collage de matériau cru et la mesure n'a pas été réalisée. Elle reste cependant envisageable.

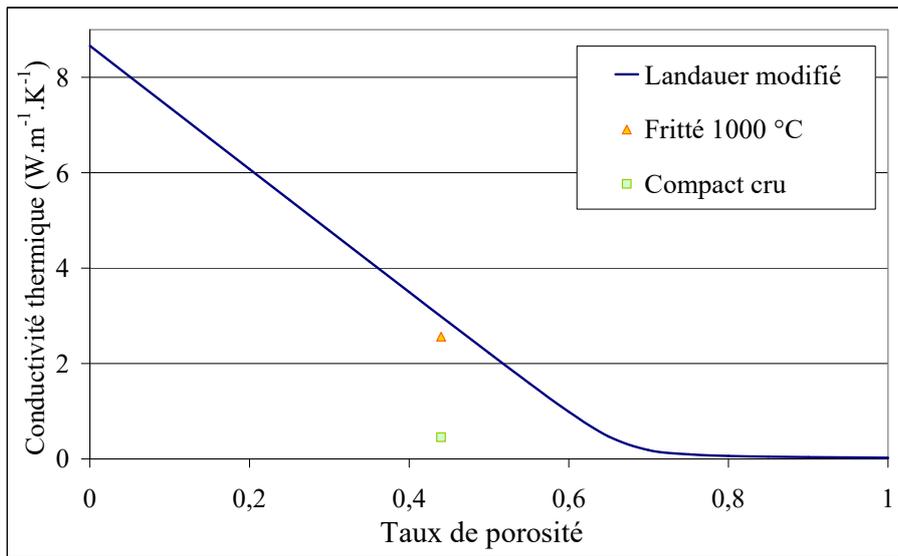


Figure 4-15 : comparaison des résistivités thermiques à la température ambiante d'un échantillon fritté à 1000 °C et d'un compact cru de SnO₂ avec le modèle de Landauer.

Enfin, la comparaison des résistivités thermiques d'un échantillon fritté à 1000 °C et d'un compact cru avec le modèle de Landauer modifié prenant en compte une taille de grains de 0,13 µm montre le fort impact de la formation des ponts et des joints de grains sur les propriétés de conduction. Les matériaux crus ne font pas l'objet de modèles analytiques.

Conclusion générale

Nous avons examiné la conductivité thermique de matériaux stables et de matériaux évoluant au cours d'un traitement thermique. La conductivité thermique de matériaux frittés à microstructure stabilisée a été étudiée numériquement et expérimentalement en fonction de la résistance thermique aux joints de grains, de l'aire de contact solide-solide, de la porosité et du nombre de joints de grains. L'étude de l'oxyde d'étain au cours du frittage prend appui sur les résultats ainsi obtenus et sur des techniques de caractérisations complémentaires pour expliquer l'évolution des caractéristiques thermophysiques.

La première approche envisagée dans l'étude numérique est un système constitué de deux solides en contact avec une aire de contact restreinte par la présence de porosité. Les résultats montrent que la diminution de la conductivité thermique en fonction de la résistance de contact solide-solide devient significative lorsque cette résistance atteint une valeur de $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Cette valeur correspond à un contact 10 fois plus résistif que la résistance thermique moyenne d'un joint de grains ($1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$). Ces modèles des blocs en contact ont permis de montrer de manière simple l'importance de la répartition de la phase poreuse. Quand le contact est bloquant (résistance infinie), la fuite de la chaleur par les pores devient le mécanisme de transfert prépondérant. Les simulations des sphères en contact selon la géométrie de Coble permettent de conclure que les matériaux à grains fins sont plus sensibles à la résistance de contact solide-solide que ceux à gros grains. L'aire de contact a un effet important sur la conductivité thermique, en la divisant par quatre la conductivité thermique est divisée par deux. En conséquence, le gradient thermique résultant dans la géométrie avec la plus faible surface de contact grain-grain est plus abrupt au voisinage du joint de grains.

Deux types de matériaux ont été élaborés selon le taux de porosité souhaité. Les échantillons de porosité voisine de 50% sont préparés par pressage uniaxial. Pour les fractions poreuses plus importantes, la méthode de l'émulsification est utilisée. Elle permet d'obtenir rapidement des matériaux présentant une porosité de 80% et plus en mélangeant mécaniquement un émulsifiant (agent moussant) avec de l'eau et de la poudre céramique. Le séchage de la mousse humide a été adapté pour éviter la formation de défauts provenant d'un séchage trop lent (création d'une cavité centimétrique) ou trop rapide (décohésions importantes). Quel que soit

l'oxyde utilisé, silice ou oxyde d'étain, les microstructures de ces mousses après frittage sont identiques : des macropores sphériques résultant des plus grosses bulles d'air intégrées lors de l'élaboration sont entourés d'une phase solide présentant une porosité plus fine. Les pores de la phase solide sont moins bien dessinés que les macropores. La structure solide est proche de celle des échantillons de fraction poreuse égale à 50%.

La silice utilisée est une poudre de quartz impure. Après frittage, selon la température de palier, une phase secondaire de cristobalite se forme. Les observations MEB n'ont pas permis de déceler cette seconde phase ni de constater de différences particulières entre les microstructures des mousses. L'influence de la taille de grains a été montrée dans le cas de l'oxyde d'étain. La diminution de la conductivité thermique due aux résistances des joints de grains commence à saturer pour des tailles de grains de 0,2 μm . Ce matériau, dont le frittage est gouverné par des mécanismes non-densifiants, nous a permis de travailler en fixant un paramètre important pour le transfert de la chaleur : la porosité.

Les modèles analytiques permettent une bonne évaluation de la conductivité thermique effective sous certaines conditions : les caractéristiques de la microstructure réelle doivent être prises en compte de manière la plus fidèle possible par des calculs en deux étapes par exemple. La modélisation analytique par le modèle de Landauer s'est avérée efficace si le nombre de joints de grains est pris en compte dans la conductivité thermique de la phase solide et pour des porosités ne dépassant pas 50%. C'est le cas d'une gamme d'échantillons de SnO_2 à taille de grains variable de 0,2 μm à 4,9 μm et présentant un taux de porosité de 44% dont la modélisation par le modèle de Landauer modifié s'est avérée convenable. La conductivité thermique de ces matériaux est proche de celle déterminée par le modèle numérique des sphères tangentes à taille de grains variable.

Les résultats obtenus sur les modèles numériques seraient améliorés par la prise en compte d'une modulation de la conductivité thermique de la phase gazeuse par l'effet Knudsen. Cet effet permet d'expliquer la diminution de la conductivité thermique dans les pores inférieurs à 0,5 μm .

La modélisation analytique des mousses de SnO_2 présentant 78% de porosité est délicate. La grande différence entre les conductivités thermiques des phases en présence, associée au fait

que la phase gazeuse soit majoritaire n'a pas permis une modélisation satisfaisante de la variation de la conductivité thermique effective sans avoir recours à un calcul en deux étapes. La prise en compte des petits pores par le modèle de Landauer et des macropores par le modèle de Maxwell permet d'obtenir une cohérence des résultats analytiques et expérimentaux.

Dans les mousses de quartz, la conductivité thermique de la phase solide est déterminée à partir de la conductivité thermique d'échantillons présentant une porosité de 50%. Cette porosité est corrigée par le modèle de Landauer pour recalculer la conductivité thermique de la phase solide. La modélisation des mousses de quartz par le modèle de Maxwell est très satisfaisante.

De façon générale, ce travail de thèse nous a permis de constater que les matériaux présentant une porosité supérieure à 60% ont une conductivité thermique effective de l'ordre de $0,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, légèrement modulée par la conductivité thermique intrinsèque de la phase solide. Il semble que cette valeur soit une limite expérimentale, l'ajout de porosité supplémentaire ne baisserait pas cette valeur. Il faut alors augmenter le nombre des interfaces solide-solide pour faire diminuer la conduction dans le solide et faire varier la conductivité thermique effective. La variation de la conductivité thermique de ces matériaux très poreux à plus hautes températures permettrait d'étudier les effets radiatifs qui ne manqueraient pas de se mettre en place dans une telle microstructure présentant des macropores. Une étude par simulation numérique de ces matériaux très poreux donnerait la possibilité de séparer les effets des diverses conductivités thermiques sur la conductivité thermique effective (dans le solide et dans la phase gazeuse par conduction et par rayonnement).

Pour les matériaux évolutifs, l'étude a porté principalement sur l'oxyde d'étain. Les processus de diffusion de la matière dans cet oxyde se mettent en place à basse température entraînant la formation des ponts interparticulaires dès $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette particularité de SnO_2 , déjà connue et utilisée, a pu être suivie par la mesure de la diffusivité thermique en fonction de la température. La présence d'eau et la formation et l'élaboration des ponts sont bien identifiables sur les courbes de la résistivité thermique en fonction de la température. Les analyses par thermogravimétrie ont confirmé les températures basses des départs d'eau, en accord avec les travaux de Dolet. A plus haute température, l'analyse dilatométrique montre un changement microstructural irréversible débutant à $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Les mesures de la résistance mécanique confirment une modification structurale du matériau dès $300 \text{ }^\circ\text{C}$. L'amélioration de la conduction

dans l'échantillon pouvait aussi s'expliquer par la croissance granulaire entraînant une diminution du nombre d'interfaces. La détermination de la taille de grains a permis de dissocier cet effet de la seule formation des ponts. Ainsi, la formation et l'élaboration des ponts sont responsables de l'amélioration de la conduction thermique jusqu'à 500 °C, à plus haute température la contribution de la croissance des grains au passage du flux de chaleur devient non négligeable. Une mesure du module d'Young par propagation d'ultrasons permettrait d'étudier en continu la formation et le développement des joints de grains dans SnO₂.

La mesure de la diffusivité thermique a montré un fort intérêt dans l'étude des microstructures. Elle pourrait de la même façon permettre d'atteindre des données importantes pour la compréhension du frittage par l'étude de matériaux présentant d'autres caractéristiques intéressantes. A taille de grains constante dans la silice amorphe, l'augmentation de la connectivité des grains (formation des joints de grains) doit être visible ce qui permettrait d'atteindre des données intéressantes pour la modélisation de l'augmentation de l'aire de contact grain-grain. Les processus de transport de la matière dans l'alumine pure au-dessous de 1100 °C entraînent la formation des ponts et la croissance granulaire sans densification. L'effet du nombre d'interfaces pourrait ainsi être déterminé dans ce système dont Raether a déjà étudié la variation de la diffusivité thermique lors du frittage.

Annexe 1. Méthodes de caractérisation des poudres et des massifs

Les méthodes de caractérisation qui vont être décrites sont dans l'ordre : caractéristiques des poudres, phénomènes intervenant lors des traitements thermiques et microstructure même si cette succession n'est pas toujours respectée.

Caractérisations des poudres

Surface spécifique : méthode BET

La surface spécifique S_{BET} sur poudres et compacts est déterminée par la méthode B.E.T., pour Brunauer, Emmet et Teller, par adsorption-désorption de dioxyde d'azote N_2 dont la molécule présente une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$.

L'analyse consiste à mesurer le volume de gaz adsorbé sur la surface. Sous vide et à la température ambiante, un volume connu de gaz est introduit dans la cellule échantillon. La cellule est ensuite refroidie dans de l'azote liquide (77 K), la pression dans la cellule est mesurée. Puis le gaz est détendu dans un volume connu, une nouvelle pression est mesurée. Une relation prenant pour hypothèse l'adsorption d'une monocouche de gaz sur le solide permet de relier pressions, volumes et surface spécifique : l'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement dans l'état gaz. Selon le nombre de pressions d'équilibre réalisées, la mesure est une mesure deux points ou huit points.

En l'absence d'anisotropie dans la forme des grains, il est possible de calculer un diamètre moyen des grains que l'on note d_{BET} :

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad \text{Équation 0-1}$$

avec ρ la masse volumique théorique. Dans cette expression, S_{BET} et d_{BET} sont respectivement exprimés en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et m.

Les mesures sur poudre sont réalisées à l'aide d'un analyseur de surface Micromeritics Flow Sorb II 2300 qui mesure en deux points de pression, avec un dégazage de 2 h à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Les

mesures sur compact proviennent d'un Micromeritics ASAP 2000 qui utilise huit points de mesure, sur des pastilles cassées en deux et préalablement dégazées à 40 °C. Si l'échantillon présente une surface spécifique inférieure à $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le résultat obtenu présentera une erreur plus importante, la monocouche de gaz recouvrant la surface de façon moins précise. L'incertitude de mesure est estimée à 3% avec les deux appareils.

Granulométrie laser

La répartition en taille de particules est déterminée par un granulomètre laser, modèle Mastersizer de la société Malvern. Un faisceau laser traverse une suspension de poudre et chaque grain diffracte la lumière différemment selon son diamètre. L'analyse de ce spectre de diffraction permet de déterminer la répartition en taille de grains de la poudre. L'analyse utilisée est celle de Fisher qui prend pour hypothèse des grains sphériques. Cette technique exige que la poudre ne soit pas soluble dans la solution utilisée, d'être attentif à d'éventuels problèmes de coagulation des grains dans le liquide et enfin de connaître l'indice de réfraction du matériau.

Diffraction des rayons X

Un faisceau de rayons X envoyé sur une poudre polycristalline est diffracté par les plans atomiques de la matière. Une raie apparaît alors quand l'angle d'incidence coïncide avec l'angle de Bragg correspondant. La diffraction des rayons X permet ainsi d'identifier le réseau cristallin de l'échantillon sous forme de poudre et par conséquent la phase solide. Pour cela, les échantillons solides sont légèrement broyés au mortier en carbure de bore.

La largeur de raie est aussi un indice sur l'état de la poudre. Des micro-contraintes ou des grains fins sont à l'origine de raies larges. Il est possible de dissocier les deux contributions en traçant le diagramme de Williamson et Hall à partir de diffractogrammes corrigés [Guinebretière 2002][Louër 2003] dans la limite de grains inférieurs à 100 nm.

Une autre utilisation fréquente de la diffraction des rayons X est la quantification de phase. Par comparaison avec des abaques, il est possible de déterminer la fraction de chaque phase présente dans un mélange.

Les diagrammes ont été obtenus à l'aide d'un montage de diffraction des rayons X destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Le montage est équipé d'un détecteur

courbe à localisation INEL CPS120, permettant une acquisition simultanée sur une large plage angulaire (120 °). Le montage de type Debye-Scherrer est à incidence fixe et exploite la réflexion de Bragg d'un échantillon sous forme de poudre. Le faisceau incident est monochromatique de longueur d'onde égale à 1,540598 Å et correspond à la raie K_{α_1} du cuivre.

Caractérisations physiques et chimiques

Thermogravimétrie

Lors des premiers stades du frittage et notamment pour les processus non densifiants, les espèces de surface jouent un rôle prépondérant. Or la surface des oxydes présentent un certain nombre d'espèces adsorbées sous forme moléculaire ou ionique qui peuvent aussi intervenir sur les propriétés thermiques. La thermogravimétrie permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Une thermobalance enregistre ces variations en fonction de la température. Une mesure sans échantillon appelée blanc est réalisée pour éliminer l'effet de la poussée d'Archimède que subit l'échantillon plongé dans l'air. Les mesures sont réalisées avec un analyseur couplé ATD-TG Setsys 2400. La précision obtenue est de 0,4 µg pour une masse initiale d'environ 100 mg. L'analyse est réalisée sous balayage d'air sec.

Dilatométrie

La dilatométrie est une technique qui permet de suivre la variation dimensionnelle selon une direction d'un solide soumis à un cycle thermique. Un poussoir s'appuie sur l'extrémité d'un barreau du matériau à analyser. La dilatation et/ou le retrait de l'échantillon sont mesurés en fonction de la température. Ces données sont corrigées en fonction de la température en soustrayant les mouvements de retrait ou de dilatation du poussoir portant le capteur de mesure. La mesure est réalisée avec un dilatomètre absolu Adamel DI 24 sur des échantillons de 15 mm de longueur.

Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est une grandeur difficilement mesurable. De plus, la pureté des poudres de l'étude (> 98%) et l'existence de données bibliographiques nous permettent de nous affranchir de cette mesure. Selon Knacke [Knacke 1991], la variation de la chaleur spécifique

molaire C_p des composés de l'étude en fonction de la température T en kelvin est donnée par les expressions :

$$C_p = 66,467 + 16,644 \cdot 10^{-3}T - 1,674 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ pour l'oxyde d'étain} \quad \text{Équation 0-2}$$

$$C_p = 40,497 + 44,601 \cdot 10^{-3}T - 0,833 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ pour le quartz } \alpha \quad \text{Équation 0-3}$$

$$C_p = 46,903 + 31,506 \cdot 10^{-3}T - 1,674 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ pour la cristobalite } \alpha \quad \text{Équation 0-4}$$

$$C_p = 71,63 + 1,883 \cdot 10^{-3}T - 3,908 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ pour la cristobalite } \beta \quad \text{Équation 0-5}$$

$$C_p = 117,487 + 10,376 \cdot 10^{-3}T - 3,711 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ pour l'alumine } \alpha \quad \text{Équation 0-6}$$

La chaleur spécifique massique est obtenue en divisant par la masse molaire (150,71 g.mol⁻¹ pour l'oxyde d'étain).

Analyses microstructurales

Microscope électronique à balayage et canon à émission de champ

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de caractérisation structurale permettant d'observer les grains, les joints de grains et les pores sur coupe polie ou sur fracture. Une résolution améliorée permet l'observation des petits grains avec le canon à émission de champs (Field Emission Gun, FEG) qui fait gagner un facteur 10 par rapport au montage MEB classique. Le MEB permet d'observer des tailles de grains entre 20 et 30 nm et, équipé du FEG grâce à une source d'électrons plus fine, il est possible de détecter les objets à l'échelle du nanomètre. Le MEB utilisé est un modèle Hitachi type S-2510. Le canon à émission de champ équipe un modèle Jeol type JSM-7400F.

Pour les deux montages le principe de l'observation est le même. Un faisceau d'électrons primaires balaye la surface de l'échantillon. Divers phénomènes prennent place : émission d'électrons secondaires et électrons Auger, émission de photons X et de photons lumineux et absorption d'électrons. La topographie de l'échantillon est réalisée en analysant les électrons secondaires de faible énergie provenant d'une faible profondeur de la surface (quelques angströms).

L'observation des massifs est réalisée sur des surfaces brutes de fracture ou polies. Avant polissage, les échantillons sont enrobés sous vide dans une résine EpoThin et placés sous 1 Bar afin de réaliser la polymérisation. Ensuite les échantillons enrobés sont polis d'abord au papier SiC grade 600 puis 1200 puis avec des solutions diamantées de granulométrie 9 μm , 3 μm et 1 μm . Afin de révéler les joints de grains, le dioxyde d'étain étant insensible aux attaques chimiques, un traitement thermique a été appliqué. La résine est tout d'abord éliminée par un cycle lent de chauffage pour éviter de détruire l'échantillon lors du départ des gaz de calcination : 0,2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600 $^{\circ}\text{C}$ avec un palier de 1 h et une descente à 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Puis un traitement thermique de 6 min à une température inférieure à la température de frittage de 50 $^{\circ}\text{C}$ a été appliqué aux échantillons frittés. Les échantillons massifs qu'ils soient bruts ou polis sont ensuite collés à la laque d'argent sur un support métallique et séchés à l'étuve à 40 $^{\circ}\text{C}$ pendant 3 h. La métallisation est réalisée par pulvérisation de platine. L'observation des poudres est plus simple. Une faible quantité de poudre est mise en solution dans de l'acétone puis dispersée aux ultra-sons. Une goutte de cette solution est déposée sur un support métallique poli, puis séchée. L'étape de métallisation est la même que pour les échantillons massifs.

Méthode des interceptes

La méthode des interceptes a été utilisée sur sections planes polies pour évaluer le diamètre moyen des grains d'une céramique. C'est la méthode la plus utilisée dans ce cas [Wurst 1972]. Après le traitement thermique de révélation des joints de grains, plusieurs micrographies par échantillon sont prises au MEB à plus ou moins fort grossissement. Les observations réalisées au FEG sur les matériaux traités au-dessous de 600 $^{\circ}\text{C}$ porte sur des échantillons en fracture. En effet, la résine utilisée pour la préparation des coupes polies gêne l'observation et ne s'élimine qu'à la température de 600 $^{\circ}\text{C}$.

Le diamètre moyen tridimensionnel des grains d_{MEB} est calculé avec la relation :

$$d_{\text{MEB}} = 1,56 \left(\frac{\ell - p}{n} \right) \quad \text{Équation 0-7}$$

avec ℓ la longueur totale de la ligne de test, p la longueur de la ligne de test traversant des pores et n le nombre d'interceptions entre la ligne de test et les joints de grains, soit le nombre de grains. Le coefficient 1,56 est un coefficient de proportionnalité permettant de relier le diamètre moyen mesuré sur un plan (diamètre linéaire) au diamètre réel tridimensionnel (diamètre

volumique) pour des grains supposés sphériques [Mendelson 1969]. Il faut appliquer un coefficient correctif supplémentaire de 1,10 pour des micrographies réalisées sur fractures. D'après Case [Case 1981], ce coefficient permet de passer du diamètre moyen mesuré sur un échantillon en fracture à celui que l'on obtiendrait sur des coupes polies.

Pour estimer le nombre d'interfaces par longueur de chemin de chaleur, aucun coefficient correctif n'est appliqué. En effet lors des mesures de la conductivité thermique, le flux thermique imposé est un flux traversant l'échantillon dans une direction donnée, le nombre d'interfaces déterminées selon une ligne est dès lors représentatif de la microstructure.

Le protocole utilisé est le suivant : quatre lignes de test sont tracées par micrographie de façon à délimiter neuf rectangles d'égales dimensions. Plus de 350 grains sont comptés par échantillon ce qui permet d'obtenir un pourcentage d'erreur moyen inférieur à 20% [Dortmans 1993]. Toutefois il semble plus fiable de comparer les valeurs de d_{MEB} entre elles plutôt qu'avec les autres techniques d'évaluation de la taille moyenne des grains.

Mesure de la porosité par la méthode d'Archimède

Le taux de porosité (ou porosité) des échantillons, notamment celui des mousses est un paramètre primordial pour l'étude des propriétés thermiques. Il correspond au rapport du volume occupé par les pores sur le volume total de l'échantillon. La masse volumique apparente (rapport de la masse de l'échantillon sur son volume) est mesurée par la méthode d'Archimède. Elle nécessite trois pesées : la masse sèche m_1 , la masse dans l'eau de l'échantillon imbibé d'eau m_2 et la masse dans l'air de l'échantillon imbibé d'eau m_3 . L'imbibition est réalisée en recouvrant d'eau l'échantillon dégazé sous un vide de 30 mbar.

La masse volumique apparente ρ_a est déterminée par l'équation :

$$\rho_a = \left(\frac{m_1}{m_3 - m_2} \right) \rho_{\text{eau}} \quad \text{Équation 0-8}$$

Le pourcentage de porosité ouverte P est calculé en utilisant l'expression :

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{Équation 0-9}$$

Cette méthode permet d'obtenir un pourcentage d'erreur de 0,1% sur le taux de porosité. La détermination du taux de porosité total nécessite de connaître la masse volumique de la phase solide (ou masse volumique vraie ou encore théorique). Elle est utilisable pour une taille moyenne de pores inférieure à 200 μm .

Cette méthode de caractérisation permet ainsi de déterminer les fractions volumiques de pores ouverts et fermés mais ne donne pas d'information sur la distribution de la porosité en terme de diamètre et répartition des pores. Pour cela on utilise la porosimétrie au mercure.

Porosimétrie au mercure

La méthode consiste à forcer l'intrusion de mercure dans le solide en appliquant une pression sur ce liquide non-réactif et non-mouillant. Quand celui-ci entre dans le solide, la pression diminue légèrement ce qui donne une indication sur le diamètre des cols par lesquels le mercure s'est introduit dans le solide.

La méthode de caractérisation de la porosité par imprégnation de mercure présente cependant un inconvénient majeur : elle consiste à faire pénétrer du mercure dans les pores ouverts, soit ceux débouchant en surface de l'échantillon. L'appareil travaille en pression croissante afin de révéler l'intrusion du mercure. D'après la théorie régissant l'analyse, le mercure pénètre dans des pores de taille de plus en plus faible lorsque la pression s'accroît.

Le diamètre des cols de pores d_{Hg} par lesquels le mercure s'introduit est déterminé par l'équation de Washburn [Washburn 1921] :

$$d_{\text{Hg}} = \frac{4 \gamma_m \cos\theta}{P} \quad \text{Équation 0-10}$$

avec P la pression appliquée, γ_m la tension de surface du mercure égale à $485 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, et θ l'angle de contact égal à 140° .

Les mesures de porosimétrie au mercure sont réalisées au CTTC, Centre de Transfert de Technologie Céramique à Limoges. L'appareil utilisé est un Micromeritics Auto Pore II 9215.

Caractérisation des propriétés mécaniques

La compression diamétrale ou essai brésilien est une méthode de mesure de la contrainte à la rupture bien adaptée aux matériaux en cru ou peu cohésifs [Boch 2001b]. L'essai consiste à comprimer uniaxialement une pastille de diamètre D et d'épaisseur e (en mm) suivant une direction diamétrale à l'aide d'une machine d'essai Lloyd 6000 R équipée d'un capteur mesurant dans la gamme de force 0-30 kN. La presse descend à une vitesse de 0,38 mm/min. L'essai est présenté sur la Figure 0-1. La contrainte à la rupture σ_r (en MPa) est alors déduite de la charge à la rupture F (en N) à l'aide de la relation :

$$\sigma_r = \frac{2 F}{\pi D e}$$

Équation 0-11

Figure 0-1 : montage de rupture diamétrale ; l'échantillon est posé sur la tranche, la machine d'essai vient appliquer une pression croissante jusqu'à la rupture.



Annexe 2. Conductivité thermique des mousses de silice mesurées au conductivimètre

Les échantillons sont des pavés carrés de 30 mm de côté et d'épaisseur entre 3 mm et 8 mm. La conductivité thermique, indiquées sur les figures, est calculée avec les résultats obtenus pour les échantillons d'épaisseurs inférieures à 5 mm. La conductivité thermique des trois formulations de mousses de silice frittées à 1250 °C et 1300 °C a été mesurée à l'aide du conductivimètre à 0,05 W.m⁻¹.K⁻¹ près. Les courbes de la résistance thermique en fonction de l'épaisseur, ci-dessous, montrent un comportement similaire pour tous les échantillons.

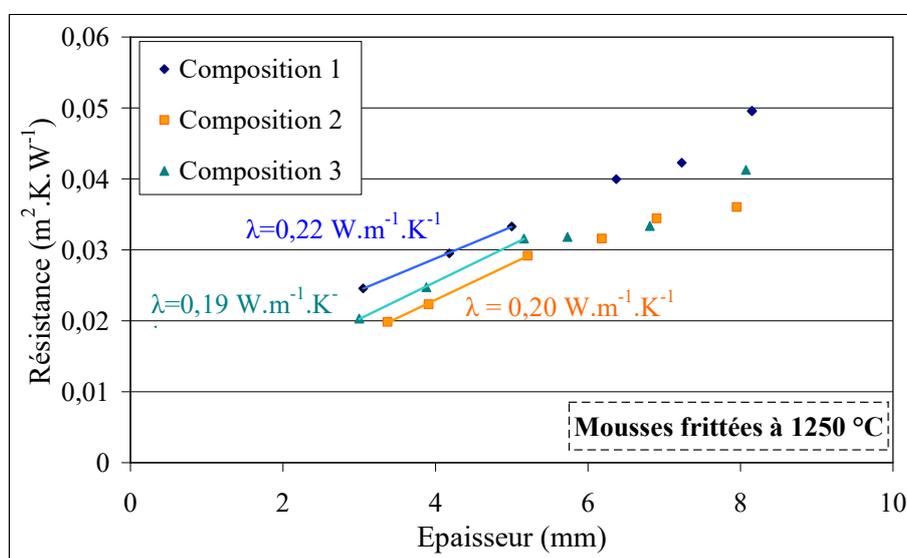


Figure 0-2 : résistance thermique en fonction de l'épaisseur des mousses de silice frittées à 1250 °C contenant 2% de cristobalite, la conductivité thermique de chaque formulation est indiquée sur la figure.

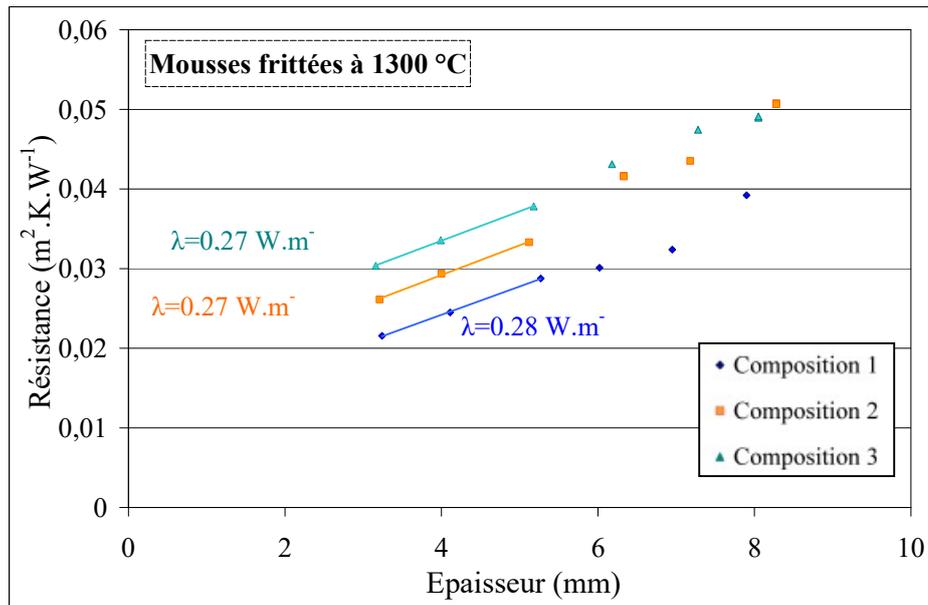


Figure 0-3 : résistance thermique en fonction de l'épaisseur pour les mousses de silice traitées à 1300 °C contenant 8% de cristobalite, la conductivité thermique de chaque formulation est indiquée sur la figure.

Récapitulatif des résultats :

	Traitement thermique 1250 °C : 2% cristobalite		Traitement thermique 1300 °C : 8% cristobalite	
	Porosité	Conductivité thermique	Porosité	Conductivité thermique
Formulation 1	70%	0,22	65%	0,28
Formulation 2	74%	0,20	70%	0,27
Composition 3	75%	0,19	68%	0,27

Annexe 3. Statistique de Weibull des échantillons d'oxyde d'étain présentant 44% de porosité traités à différentes températures

Analyse statistique de Weibull

La mesure de la résistance mécanique à la rupture de nos matériaux céramiques va permettre de caractériser de façon originale la microstructure en cours de frittage. A température ambiante, les céramiques présentent un comportement fragile, la fragilité se définissant comme l'inaptitude à la déformation plastique. Il n'y a pas de domaine élastique où la contrainte soit accommodée, la rupture intervient de façon brutale.

Pour nos séries d'échantillons de céramique allant du cru au fritté, les valeurs de contrainte à la rupture vont s'étendre sur une large plage car ils contiennent des défauts de tailles différentes. Cette dispersion oblige à déterminer une valeur de la résistance à la rupture statistique. L'analyse de Weibull est la plus utilisée [Weibull 1951]. Son approche considère la probabilité de survie d'une chaîne à n maillons $P_s(\text{chaîne}, \sigma)$ sous une contrainte σ donnée :

$$P_s\left(\sum_{i=1}^m n_i, \sigma\right) = \prod_{i=1}^m P_s(n_i, \sigma) \quad \text{Équation 0-12}$$

Dans son approche, Weibull considère une sollicitation uniforme de tout le volume. Dans le cas d'une sollicitation en traction, la probabilité de survie devient :

$$P_s = \exp\left[-V\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \text{et } P_s = 1 \text{ si } \sigma < \sigma_u \quad \text{Équation 0-13}$$

avec V le volume, σ_u la contrainte seuil telle que toute contrainte de valeur inférieure n'entraîne jamais la rupture, σ_0 la contrainte de normalisation et m le module de Weibull caractéristique du matériau (strictement positif). La contrainte à la rupture dépend du volume sollicité : en considérant deux échantillons de volumes différents soumis à une contrainte à même probabilité de survie, on détermine que plus le volume est petit, plus la contrainte à la rupture est grande.

Suivant cette logique, on comprend que la contrainte à la rupture n'est pas une caractéristique intrinsèque du solide. D'où la nécessité de définir des procédures d'essais pour la mesure de la résistance mécanique à la rupture des matériaux.

La statistique de Weibull permet d'aborder la distribution en taille des défauts et leur influence sur la dispersion des valeurs de la contrainte à la rupture. Après rupture d'un certain nombre d'échantillons de même volume, l'analyse se réalise comme suit. Les n échantillons sont classés du plus fragile pour $i = 1$ au plus résistant avec $i = n$. On calcule ensuite la probabilité de rupture P_i avec un estimateur de probabilité adapté à une population de petite taille ($n < 20$), [Boch 2001b] :

$$P_i = \frac{(i - 3/8)}{(n + 1/4)} \quad \text{Équation 0-14}$$

Le tracé de la fonction : $\ln \ln(1/(1-P_i)) = f(\ln \sigma_i)$, Équation 0-15, permet de déterminer le module de Weibull m d'une série d'échantillons. Si les données permettent d'obtenir une droite, il y a bien une seule population de défaut à l'origine de la rupture. C'est le cas généralement admis. Le module de Weibull caractérise alors la largeur de la distribution de défauts et la dispersion des valeurs de contrainte. La contrainte seuil σ_u , au-dessous de laquelle aucun échantillon n'est cassé, est prise égale à zéro (loi de Weibull à deux paramètres). On suppose qu'il n'y a qu'une seule répartition statistique de défauts.

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_i} \right) \right) = \ln \left(\frac{V}{\sigma_0^m} \right) + m \cdot \ln(\sigma_i - \sigma_u) \quad \text{Équation 0-15}$$

Le module de Weibull augmente quand la dispersion sur les valeurs de contrainte à la rupture diminue. Pour les céramiques produites industriellement, le module de Weibull se situait en 2001 entre 5 et 30 [Boch 2001b]. Pour les métaux, hautement reproductibles en terme de comportement à la rupture, m est typiquement supérieur à 50.

Résultats

Les essais mécaniques permettent de révéler le changement de microstructure induit par des traitements thermiques à 400 °C et d'une manière plus subtile en exploitant la statistique de Weibull. L'analyse statistique de Weibull permet de caractériser la dispersion des résultats. Un module élevé indique un échantillonnage homogène : les céramiques industrielles présentent un module de Weibull entre 5 et 30 [Boch 2001b]. De plus le tracé de cette statistique donne des informations sur le type de défaut ayant entraîné la ruine. Si le tracé de la statistique ne donne pas une droite, c'est qu'il y a plusieurs défauts critiques dans la série d'échantillons.

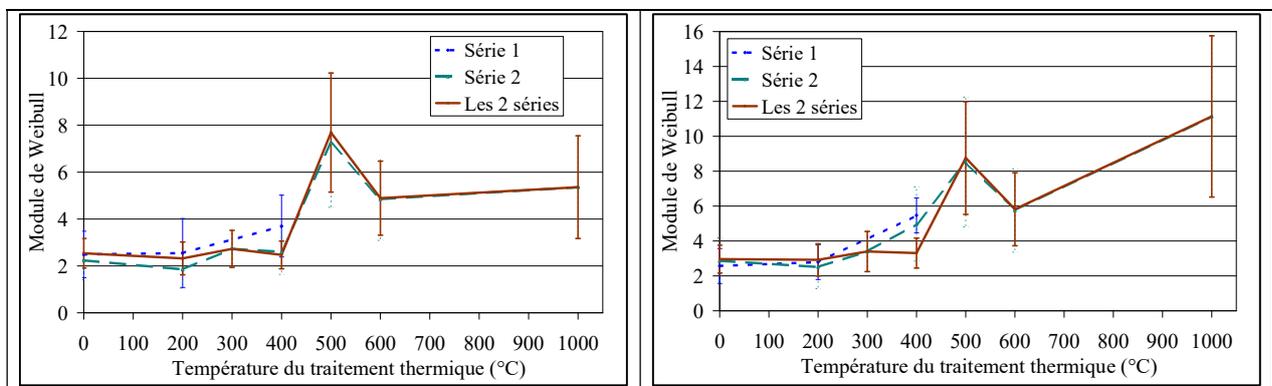


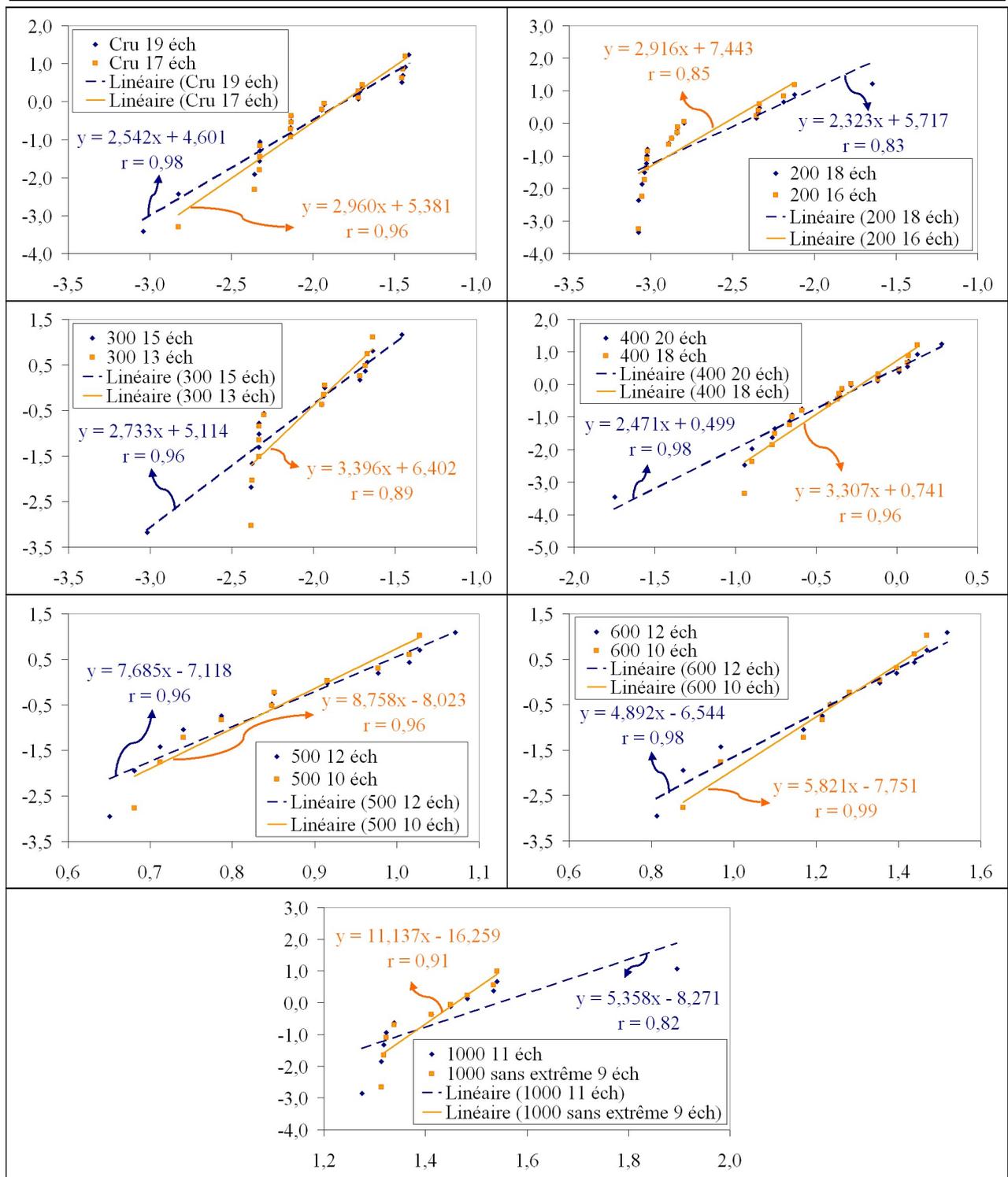
Figure 0-4 : module de Weibull en fonction de la température de traitement thermique pour chaque série et les deux séries regroupées, à gauche avec l'ensemble des échantillons, à droite en éliminant les valeurs extrêmes.

La difficulté réside, sur des séries incluant un petit nombre d'échantillons, dans le fait que cette statistique est dite à valeurs extrêmes [Osterstock 1980] : un point aberrant ou particulièrement haut (ou bas) va avoir un impact très important. Pour diminuer l'influence de chaque valeur il faut multiplier les essais, ce que nous n'avons pas souhaité faire : la tendance obtenue en terme de résistance à la rupture indique clairement la présence d'un phénomène physique. En revanche, deux valeurs de module de Weibull ont été calculées : l'une en utilisant tous les points expérimentaux l'autre en éliminant les valeurs extrêmes (minimum et maximum). Ces différents résultats de module de Weibull sont représentés sur la Figure 0-4. Enlever les valeurs extrêmes a un fort impact sur la valeur du module, ceci est particulièrement vrai pour la série d'échantillons frittés à 1000 °C où la valeur du module passe du simple au double : voir les courbes de détermination du module de Weibull, Figures 0-5, en prenant l'ensemble des échantillons mesurés pour chaque température (toutes séries regroupées). Le problème vient

assurément du faible nombre d'échantillons. La tendance générale reste une augmentation du module de Weibull avec la température du traitement thermique.

En ce qui concerne les gammes de température où des séries de différents volumes ont été réalisées, il n'a pas été observé de différence notable dans les valeurs de contrainte à la rupture moyenne. Chaque valeur a un fort impact sur le résultat final mais la tendance générale est conservée : le module de Weibull augmente avec la température du traitement thermique et l'erreur sur la résistance à la rupture diminue globalement, voir Figures 0-5. Ceci va dans le sens de la diminution de l'erreur sur la mesure. Les premières séries (en cru et à 200 °C) ne présentent pas un tracé linéaire de la statistique de Weibull, ceci est dû à la présence de nombreux défauts dans ces échantillons juste compactés et peu cohésifs. Le module de Weibull déterminé n'a pas une grande signification en lui-même pour ces échantillons traités au-dessous de 400 °C et présentant une très grande dispersion de taille de défauts. Le pourcentage d'erreur sur la valeur moyenne de contrainte à la rupture pour ces séries est d'ailleurs très grand. La température augmentant, ce pourcentage d'erreur diminue ce qui est en relation étroite avec l'augmentation du module de Weibull : cela traduit une homogénéisation de la microstructure, notamment des défauts, ce qui augmente la représentativité de chaque échantillon au sein de sa série.

La courbe du module de Weibull en fonction de la température de traitement thermique présente un accident pour la gamme de température entre 400 et 1000 : après le palier aux basses températures, l'augmentation du module de Weibull devrait être stricte. L'importance de chaque échantillon se remarque de façon très nette : le domaine commun des modules de Weibull des séries 500 et 600 augmente quand les valeurs extrêmes ne sont plus considérées, Figure 0-4. Ceci nous amène à penser que la gamme 500 présente une valeur trop importante et devrait s'aligner sur les autres pour peu que le nombre d'échantillons soit plus important.



Figures 0-5 : $\ln[\ln(1/(1-P_i))]$ (soit y) en fonction de $\ln \sigma_i$ (soit x) : $y = mx + b$ avec m le module de Weibull, r est le coefficient de corrélation associé à chaque droite. En légende : le traitement thermique et le nombre d'échantillons utilisé pour la détermination.

Bibliographie

[Ashcroft 2002] Ashcroft N. W. & Mermin N. D., *Physique de l'état solide*, Paris : EDP Sciences, 2002, 986 p.

[Ast 1974] Ast D. G., *Evidence for percolation-controlled conductivity in amorphous As_xTe_{1-x} films*, Physical Review Letters, 33 (17), p1042-1045, 1974

[Bakker 1997] Bakker K., *Using the finite element method to compute the influence of complex porosity and inclusion structures on the thermal and electrical conductivity*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 40 (15), p3503-3511, 1997

[Batzill 2005] Batzill M. & Diebold U., *The surface and materials science of tin oxide*, Progress in surface science, 79, p47-154, 2005

[Benveniste 1986] Benveniste Y. & Miloh T., *The effective conductivity of composites with imperfect thermal contact at constituent interfaces*, International Journal of Engineering Science, 24 (9), p1537-1552, 1986

[Bernache 1993] Bernache-Assolant D., *Chimie-physique du frittage*, Paris : Hermes, 1993, 348 p.

[Bernache 1997] Bernache-Assolant D., *Le frittage des céramiques et des métaux : Première partie, le frittage en phase solide*, L'industrie céramique et verrière, 932, p257-274, 1997

[Bernardo 2006] Bernardo E. & Albertini F., *Glass foams from dismantled cathode ray tubes*, Ceramics International, 32, p603-608, 2006

[Birnboim 2001] Birnboim A., Olorunyolemi T. & Carmel Y., *Calculating the thermal conductivity of heated powder compacts*, Journal of the American Ceramic Society, 84 (6), p1315-1320, 2001

[Blumm 2005] Blumm J., *Thermophysical properties characterization of zirconia prior to, during and after the sintering process*, Process Engineering, 82 (10), pE32-E35, 2005

[Boch 2001a] Boch P., *Matériaux et processus céramiques*, Paris : Hermes Science, 2001, 287 p.

[Boch 2001b] Boch P., *Propriétés et applications des céramiques*, Paris : Hermes Science, 2001, 319 p.

[Bonnet 1996] Bonnet J. P., Dolet N. & J. M. Heintz, *Low-temperature sintering of 0.99 SnO₂-0.01 CuO: influence of copper surface diffusion*, Journal of the European Ceramic Society, 16, p1163-1169, 1996

[Bouayad 1993] Bouayad H., *Contribution à la caractérisation thermique de matériaux multicouches : problèmes de l'homogénéisation*, Physique, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 1993, n° ordre 27-1993, 192 p.

[Carniofia 1992] Carniofia S. C. & Barna G. L., *Handbooks of industrial refractories technology Principles, types, properties and applications*, Park Ridge (New Jersey, USA) : Noyes publications, 1992, 627 p.

[Case 1981] Case E. D., Smyth J. R. & Monthei V., *Grain-size determinations*, Journal of the American Ceramic Society, 2, pC-24-C-25, 1981

[Charvat 1957] Charvat F. R. & Kingery W. D., *Thermal conductivity: XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 40 (9), p306-315, 1957

[Chermant 1992] Chermant J.-L., *Caractérisation des poudres et des céramiques*, Paris : Hermes Science, Collection FORCERAM, 1992, 267 p.

[Chu 1991] Chu M.-Y., Rahaman M. N. & De Jonghe L. C., *Effect of heating rate on sintering and coarsening*, Journal of the American Ceramic Society, 74 (6), p1217-1225, 1991

[Collishaw 1994] Collishaw P. G. & Evans J. R. G., *An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials*, Journal of Materials Science, 29, p2261-2273, 1994

[Davis 1995] Davis L. C. & Artz B. E., *Thermal conductivity of metal-matrix composites*, Journal of Applied Physics, 77 (10), p4954-4960, 1995

[Degiovanni 1977] Degiovanni A., *Diffusivité et méthode flash*, Revue Générale de Thermique Française, 185, p420-441, 1977

[Dolet 1992] Dolet N., *Etudes des paramètres régissant le frittage et les propriétés électriques des céramiques denses à base de SnO₂*, Sciences des matériaux, thèse soutenue à Bordeaux, Université de Bordeaux I, 1992, n° ordre 742, 171 p.

[Dortmans 1993] Dortmans L. J. M. G., Morrell R. & de With G., *Round robin on grain size measurement for advanced technical ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 12 (3), p205-213, 1993

[Every 1992] Every A. G., Tzou Y. & Hasselman D. P. H., *The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites*, Acta Metalurgica Materialia, 40 (1), p123-129, 1992

[Fayette 2001] Fayette S., *Conduction dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains*, Matériaux céramiques et traitement de surface, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 2001, n° ordre 6-2001, 132 p.

[Fedina 1997] Fedina I., Litovsky E., Shapiro M. & Shavit A., *Thermal conductivity of packed beds refractory particles: experimental results*, Journal of the American Ceramic Society, 80 (8), p2100-2108, 1997

[Gercher 1995] Gercher V. A. & Cox D. F., *Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂ (110) surfaces*, Surface Science, 322, p177-184, 1995

[Gerl 1997] Gerl M. & J. P. Issi, *Physique des matériaux*, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997, 701 p.

[Gouvêa 1995] Gouvêa D., *Relation entre ségrégation de surface et évolution morphologique de poudres et de céramiques : rôle du manganèse sur la surface des grains de dioxyde d'étain*, Matériaux céramiques et traitement de surface, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 1995, n° ordre 17-1995, 139 p.

[Grandjean 2002] Grandjean S., *Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains*, Matériaux céramiques et traitement de surface, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 2002, n° ordre 43-2002, 140 p.

[Guinebretière 2002] Guinebretière R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Paris : Hermès science publications Lavoisier, 2002, 287 p.

[Hardy 1995] D. Hardy & D. J. Green, *Mechanical properties of a partially sintered alumina*, Journal of the European Ceramic Society, 15 (8), p769-775, 1995

[Hashin 1962] Hashin Z. & Shtrikman S., *A variational approach to the theory of effective magnetic permeability of multiphase materials*, Journal of Applied Physics, 33, p3125-3131, 1962

[Hasselman 1987] Hasselman D. P. H. & Johnson L. F., *Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance*, Journal of Composite Materials, 21, p508-515, 1987

[Haussonne 2005] Haussonne J.-M., Carry C., Bowen P. & Burton J., *Traité des matériaux n° 16 Céramiques et verres Principes et techniques d'élaboration*, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005, 815 p.

[Helte 1993] Helte, A., *Radiative and conductive heat transfer in porous media: Estimation of the effective thermal conductivity*, Journal of Applied Physics, 73 (11), p7167-7173, 1993.

[Henrich 1994] Henrich V. E. & Cox P. A., *The surface science of metal oxides*, Cambridge : Cambridge University Press, 1994, 464 p.

[Hladik 1990] Hladik J., *Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux*, Paris – Milan – Barcelone – Mexico : Masson, Mesures physiques, 1990, 349 p.

[Incropera 2002] Incropera F. P. & De Witt D. P., *Fundamentals of heat and mass transfer*, New York ; Chichester ; Weinheim [etc.] : Wiley-Interscience, 2002, 981 p.

[Ishizaki 1998] Ishizaki K., Komarneni S. & Nanko M., *Porous materials: process technology and applications*, Dordrecht : Kluwer academic publishers, 1998, 240 p.

[Johnson 1963] Johnson D. L. & Cutler I. B., *Diffusion sintering: II, initial sintering kinetics of alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 46 (11), p545-550, 1963

[Jouenne 1990] Jouenne C. A., *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Paris : Editions Septima, 1990, 657 p.

[Kingery 1976] Kingery W. D., Bowen H. K. & Uhlmann D. R., *Introduction to ceramics (Second Edition)*, New York ; Chichester ; Brisbane [etc.] : Wiley-Interscience, 1976, 1032 p.

[Kittel 1998] Kittel C., *Physique de l'état solide*, Paris : Dunod, 1998, 610 p.

[Klemens 1955] Klemens P. G., *The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections*, Proceedings of the Physical Society, 68 (12A), p1113-1128, 1955

[Klemens 1994] Klemens P. G., *Phonon scattering and thermal resistance due to grain boundaries*, International Journal of Thermophysics, 15 (6), p1345-1351, 1994

[Knacke 1991] Knacke O., Kubaschewski O. & Hesselmann K., *Thermochemical properties of inorganic substances(I and II)*, Berlin ; New York : Springer Verlag, 1991, 1113 p vol. I et 1299 p vol. II

[Koblinger 1983] Koblinger O., Heim U., Welte M. & Eisenmenger W., *Observation of phonon frequency thresholds in the anomalous Kapitza resistance*, Physical Review Letters, 51 (4), p284-287, 1983

[Kohl 2001] Kohl D., *Topical review Function and applications of gas sensors*, Journal of Physics D: Applied physics, 34, pR125-R149, 2001

[Landauer 1952] Landauer R., *The electrical resistance of binary metallic mixtures*, Journal of Applied Physics, 21, p779-784, 1952

[Leclercq 2002] Leclercq B., *Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone. Relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires*, Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 2002, n° 31bis, 176 p.

[Leite 2001] Leite E. R., Cerri J. A., Longo E., Varela J. A. & Paskocima C. A., *Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder*, Journal of the European Ceramic Society, 21 (5), p669-675, 2001

[Lin 1997] Lin F. J. T., De Jonghe L. C. & Rahaman M. N., *Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique*, Journal of the American Ceramic Society, 80 (9), p2269-2277, 1997

[Louër 2003] Louër D., *Microstructure et profil de raies de diffraction des rayons X*, Journal de physique IV France, 103, p321-337, 2003

[Louet 2003] Louet N., *Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure*, Génie des matériaux,

thèse soutenue à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, INSA, 2003, n° ordre 03 ISAL 0077, 229 p.

[Maillet 2000] Maillet D., Moyne C. & Rémy B., *Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by a flash method*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 43, p4057-4060, 2000

[Maxwell 1904] Maxwell J. C., *Treatise on electricity and magnetism, Vol. 1 (Third edition)*, Oxford : Oxford University Press, 1 (3), p361-373, 1904

[Mendelson 1969] M. I. Mendelson, *Average grain size in polycrystalline ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 52 (8), p443-446, 1969

[Mokhtari 1995] Mokhtari A., *Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouches*, Sciences des matériaux céramiques, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 1995, n° ordre 8-1995, 155 p.

[Nait-Ali 2006] Nait-Ali B., Haberko K., Vesteghem H., Absi J. & Smith D. S., *Thermal conductivity of highly porous zirconia*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (16), p3567-3574, 2006

[Naitali 2005] Naitali B., *Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité effective*, Matériaux céramiques et traitement de surface, thèse soutenue à Limoges, Université de Limoges, 2005, n° ordre 61-2005, 129 p.

[Nan 1997] Nan C.-W., Birringer R., Clarke D. R. & Gleiter H., *Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance*, Journal of Applied Physics, 81 (10), p6692-6699, 1997

[Nanjangud 1995] Nanjangud S. C., Brezny R. & Green D. J., *Strength and Young's modulus behavior of a partially sintered alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 78 (1), p266-268, 1995

[Olorunyolemi 2002] Olorunyolemi T., Birnboim A., Carmel Y., Wilson Jr. O. C., Lloyd I. K., Smith S. & Campbell R., *Thermal conductivity of zinc oxide: from green to sintered state*, Journal of the American Ceramic Society, 85 (5), p1249-1253, 2002

[Osterstock 1980] Osterstock F., Vadam G., Chermant J. L., *Caractéristiques mécaniques et mécanique de la rupture des matériaux fragiles*, Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie, p7-24, janvier 1980

[Parker 1961] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P. & Abbott G. L., *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*, Journal of Applied Physics, 32 (9), p1679-1684, 1961

[Pascal 1962] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale Tome V : Zinc Cadmium Mercure*, Paris : Masson et C^{ie} Editeurs, 1962, 966 p.

[Pascal 1963] Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale Tome VIII (troisième fascicule) : Germanium Etain Plomb*, Paris : Masson et C^{ie} Editeurs, 1963, 815 p.

[Petterson 1990] Petterson S. & Mahan G. D., *Theory of the thermal boundary resistance between dissimilar lattice*, Physical Review B, 42(12), p7386-7390, 1990

[Poulier 2005] Poulier C., Smith D. S., Demjan J. & Absi J., *Porous oxide ceramics for thermal insulation: the role of interfaces on heat transfer*, Proceedings of the International Conference on Porous Ceramic Materials, Bruges 20-21 octobre 2005, ISBN 90-5857-006-1

[Raether 2000] Raether F. & Springer R., *In-situ measurement of neck formation during sintering of alumina by a novel thermo-optical measuring device*, Advanced Engineering Materials, 2 (11), p741-744, 2000

[Raether 2006] Raether F. & Iuga M., *Effect of particle shape and arrangement on thermoelastic properties of porous ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 26, p2653-2667, 2006

[Rayleigh 1892] Rayleigh L., *On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of medium*, Philosophical Magazine, 34, p481-507, 1892

[Rohrer 2004] Rohrer G. S., Saylor D. M., El Dasher B., Adams B. L., Rollett A. D. & Wynblatt P., *The distribution of internal interfaces in polycrystals*, Zeitschrift für Metallkunde B International Journal of Materials Research and Advanced Techniques Basic, 95 (4), p1-18, 2004

[Ryshkewitch 1953] Ryshkewitch E., *Compression strength of porous sintered alumina and zirconia*, Journal of the American Ceramic Society, 36 (2), p65-68, 1953

[Sakurai 1971] Sakurai T. & Takizawa T., *Thermal expansion of SnO₂ at high temperatures*, High temperatures – High pressures, 3, p325-331, 1971

[Schulle 1991] Schulle W. & Schlegel E., *Fundamentals and properties of refractory thermal insulating materials (High-temperature insulating materials)*, Ceramic Monographs 2.6.3. – Handbook of Ceramics, Supplement to Interceram, 40 (7), p1-12, 1991

[Shaffer 1964] Shaffer P. T. B., *No. 1 Materials index*, New York : Plenum Press handbooks of high-temperature materials, 1964, 740p.

[Smith 2003] Smith D. S., Fayette S., Grandjean S. & Martin C., *Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories*, Journal of the American Ceramic Society, 86 (1), p105-111, 2003

[Smith 2004] Smith D. S., Grandjean S., Absi J., Kadiebu S. & Fayette S., *Grain-boundary thermal resistance in polycrystalline oxides: alumina, tin oxide, and magnesia.*, High temperature High pressure, 35/36, p93-99, 2003/2004

[Staicu 2000] Staicu D. M., *Conductivité thermique des combustibles nucléaires hétérogènes*, Thermique et énergétique, thèse soutenue à Lyon, Institut National des Sciences Appliquées, 2002, n° ordre 2000 ISAL 0018, 191 p.

[**Sutton 1995**] Sutton A. P., Balluffi R. W., *Interfaces in crystalline materials*, Oxford : Clarendon Press, Monographs on the physics and chemistry of materials, 1995, 819 p.

[**Swartz 1989**] Swartz E. T. & Pohl R. O., *Thermal boundary resistance*, Reviews of Modern Physics, 61(3), p605-668, 1989

[**Taylor 1965**] Taylor R., *An investigation of the heat pulse method for measuring thermal diffusivity*, Journal of Applied Physics, 16, p509-515, 1965

[**Thornton 1975**] Thornton E. D. & Harrison P. G., *Tin oxide surfaces*, Journal of Chemical Society Faraday Trans, 71, p461-472, 1975

[**Trasatti 1980**] Trasatti S., *Electrodes of conductive metallic oxides Part A*, Amsterdam ; Oxford ; New York : Elsevier scientific publishing company, 1980, 1-366p.

[**Trasatti 1981**] Trasatti S., *Electrodes of conductive metallic oxides Part B*, Amsterdam ; Oxford ; New York : Elsevier scientific publishing company, 1981, 367-702p.

[**Türkes 1980**] Türkes P., Pluntke C. & Helbig R., *Thermal conductivity of SnO₂ single crystals*, Journal of Physics C: Solid State Physics, 13, p4941-4951, 1980

[**Varela 1987**] Varela J. A., Whittemore O. J. & Ball M. J., *Sintering evolution during the sintering of SnO₂ and SnO₂-2% mole CuO*, Washington : Ed. Gc, Sintering 85, Kuczynski and al., 259-269 p, 1987

[**Veyret 1993**] Veyret D., Cioulachtjian S., Tadrist L. & Pantaloni J., *Effective thermal conductivity of a composite material: a numerical approach*, Journal of Heat Transfer, 115, p866-871, 1993

[**Washburn 1921**] Washburn E. W., *Note on method for determining the distribution of pore size in a porous material*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 7, p115, 1921

[Weibull 1951] Weibull W., *A statistical distribution function of wide applicability*, Journal of Applied Mechanics, 18, p293, 1951

[Wiener 1912] Wiener O., *Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Koniglichen Sachsischen Gesellschaft der Wissenschaften*, Akademie des Wissenschaften, Leipzig, 32, p509, 1912

[Wurst 1972] Wurst J. C. & Nelson J. A., *Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, 55 (2), p109, 1972

[Xu 2004] Xu Y. & Yagi K., *Automatic FEM model generation for evaluating thermal conductivity of composite with random materials arrangement*, Computational Materials Science, 30, p242-250, 2004

[Yamazoe 1979] Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M. & Seiyama T., *Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂*, Surface science, 86, p335-344, 1979

[Yang 2002] Yang H. S., Bai G. R., Thompson L. J. & Eastman J. A., *Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria stabilised zirconia*, Acta Materialia, 50, p2309-2317, 2002

[Young 1989] Young A. & Maris H. J., *Lattice-dynamical calculation of the Kapitza resistance between fcc lattices*, Physical Review B, 40 (6), p3685-3693, 1989

Table des illustrations

Figure 1-1 : courbes de dispersion dans un réseau contenant deux atomes de masse différente par maille.....	17
Figure 1-2 : processus normal à gauche et processus Umklapp à droite lors de la collision de phonons, schématisés dans la première zone de Brillouin (carré gris) où K_i est le vecteur d'onde du phonon i , G est le vecteur d'onde à soustraire au phonon 3 résistif, résultant de la collision, pour qu'il reste dans la première zone de Brillouin ; d'après [Kittel 1998].....	18
Figure 1-3 : conductivité thermique de l'air en fonction de la dimension caractéristique du système : le diamètre du pore sphérique ou l'épaisseur de la lame d'air, d'après [Naitali 2005].	22
Figure 1-4 : schématisation de la conductivité thermique en fonction de la température d'un même matériau sous sa forme monocristalline et polycristalline, d'après [Charvat 1957]. .	23
Figure 1-5 : influence des joints de grains sur la conductivité thermique, profil de température (au milieu) et modélisation de ce profil (à droite) par le modèle des résistances en série pour un matériau soumis à une différence de température selon la direction x	26
Figure 1-6 : représentation du modèle série (a) et parallèle (b) avec ϕ le flux de chaleur.....	30
Figure 1-7 : géométrie représentative du modèle de Maxwell (sphères de seconde phase).	31
Figure 1-8 : géométrie représentative du modèle de Rayleigh (cylindres de seconde phase).	31
Figure 1-9 : de gauche à droite, représentation 2D et bornes supérieure (1) et inférieure (2) du modèle de Hashin et Shtrikman.	32
Figure 1-10 : représentation 2D et 3D de la répartition de phase envisagée dans le modèle de Landauer et de la percolation d'un milieu.....	33
Figure 1-11 : représentation des modèles de Maxwell et de Landauer.....	36
Figure 1-12 : chemins de diffusion de la matière représentés dans un système composé de deux grains sphériques. A gauche diffusion à partir de la surface, à droite à partir du joint de grains ; d'après [Bernache 1993].	39
Figure 1-13 : différentes évolutions de la surface spécifique en fonction de la densité lors du frittage, d'après [Bernache 1993].....	40
Figure 2-1 : représentation des pertes thermiques h_i du cylindre échantillon soumis au flux ϕ à l'instant t_0 selon les considérations de Degiovanni.....	46

Figure 2-2 : exemple de thermogramme avec définition du temps caractéristique $t_{1/2}$ pour un échantillon d'oxyde d'étain fritté à 1500 °C.....	47
Figure 2-3 : montage de l'expérience flash-laser avec un détecteur infrarouge comme système de détection du signal, le porte-échantillon est représenté par l'ovale entourant l'échantillon.	48
Figure 2-4 : réponse spectrale relative (%) des détecteurs utilisés.	49
Figure 2-5 : dispositif de suivi de la température à l'aide d'un thermocouple de type K (a) Collage des fils sur l'échantillon. (b) Schéma électrique de l'amplification du signal, d'après [Naitali 2005].	50
Figure 2-6 : le conductivimètre thermique Captec, voir texte pour les commentaires.	52
Figure 2-7 : micrographies MEB des poudres utilisées en tant que matière première dans cette étude – (a) dioxyde d'étain, (b) alumine, (c) silice (quartz).	53
Figure 2-8 : coupes de mousses de silice montrant un défaut de séchage ; à gauche 48h à 40 °C en taille réelle, à droite 20 min au micro-onde, grandissement x 0,75.	58
Figure 3-1 : démarche utilisée pour la mise en œuvre de la simulation numérique.	63
Figures 3-2 : géométries des modèles axisymétrique (Maxwell) à gauche avec l'axe de révolution en pointillés dans la direction Y et 2D (Rayleigh) à droite.....	66
Figure 3-3 : maillage contenant 2 390 nœuds et 4 436 éléments pour le modèle de Rayleigh.....	67
Figure 3-4 : conductivité thermique en fonction de la densité du maillage pour les modèles de Maxwell et Rayleigh, résultats des calculs analytiques et numériques.....	67
Figure 3-5 : deux blocs solides denses en contact avec une longueur de contact à l'interface variable : 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 et 1,0.....	69
Figure 3-6 : conductivité thermique en fonction de la résistance de contact (échelle logarithmique) pour le modèle dense.....	69
Figure 3-7 : représentation des quatre configurations à même taux de porosité où les dimensions des pores (répartition de la porosité) changent avec le développement de l'interface.	71
Figure 3-8 : conductivité thermique en fonction de la résistance à l'interface pour les quatre configurations à 24% de porosité. Les dimensions du modèle sont (1 x 1) mm ²	71
Figure 3-9 : propagation du front de température pour un contact bloquant dans le modèle avec insertion de porosité de longueur au contact 0,40.....	72
Figure 3-10 : représentation des trois situations étudiées où la taille du joint varie en même temps que le taux de porosité (les pores sont en noir : propriétés de l'air).	72

Figure 3-11 : conductivité thermique en fonction de la résistance à l'interface pour les trois modèles poreux à porosité et surface de contact variables.....	73
Figure 3-12 : représentation en 2D du modèle des sphères tangentes, position de l'axe de symétrie notée en trait mixte et notation des rayons. Modèle avec un rapport x/R égal à 0,25.....	74
Figure 3-13 : modèle des sphères tangentes pour un rapport $x/R = 0,125$ (x et R définis sur la Figure 3-12). Le gradient de température est appliqué selon la direction Y	75
Figure 3-14 : gradient de température le long de l'axe de révolution pour le modèle des sphères tangentes de rapport $x/R = 0,25$ et $R = 1 \mu\text{m}$ (x et R définis sur la Figure 3-12).....	76
Figure 3-15 : gradient de température le long de l'axe de révolution pour le modèle des sphères tangentes de rapport $x/R = 0,125$ et $R = 1 \mu\text{m}$ (x et R définis sur la Figure 3-12).....	76
Figure 3-16 : conductivité thermique en fonction de la résistance à l'interface pour le modèle des sphères tangentes $x/R = 0,25$ (x et R définis sur la Figure 3-12).	77
Figure 3-17 : conductivité thermique en fonction de la température pour le modèle des sphères tangentes $x/R = 0,25$, résultats numériques pour deux valeurs de la résistance d'interface (x et R définis sur la Figure 3-12).....	79
Figure 3-18 : modèle de rapport $x/R = 0,125$ où l'eau permet d'augmenter artificiellement le contact entre les solides à un rapport $x/R = 0,25$ (x et R définis sur la Figure 3-12).....	80
Figure 3-19 : conductivité thermique en fonction de la résistance au joint de grains pour les trois modèles de taille de grains $R = 1 \mu\text{m}$	81
Figure 3-20 : répartition en taille de pores de la porosité pour trois des échantillons de SnO_2 frittés.....	84
Figure 3-21 : observations MEB de coupes polies d'échantillons d'oxyde d'étain présentant 44% de porosité frittés respectivement à 1000 °C (à gauche) et à 1500 °C (à droite).	84
Figure 3-22 : conductivité thermique en fonction de la température pour des échantillons frittés de SnO_2 présentant un même volume poreux et une taille de grains variable. En légende : taille de grains surfacique.....	86
Figure 3-23 : résistivité thermique calculée par le modèle de Landauer modifié en fonction de la température, reproduisant les échantillons de SnO_2 de porosité moyenne égale à 44% et de taille de grains variable. En légende : la température de frittage du matériau modélisé.....	87

Figure 3-24 : résistivité thermique en fonction de la température des échantillons de SnO ₂ présentant une porosité de 44%. En légende : la température de frittage du matériau mesuré.	87
Figure 3-25 : micrographies MEB de mousses de silice.....	89
Figure 3-26 : micrographies MEB de mousses d'oxyde d'étain présentant une porosité moyenne de 78%. En haut, mousse frittée à 1000 °C, en bas frittée à 1500 °C.....	90
Figure 3-27 : résistivité thermique en fonction de la température pour deux échantillons de silice frittés à 1300 °C de porosité différente et modélisation analytique par le modèle de Maxwell pour la mousse.	93
Figure 3-28 : résistivité thermique en fonction de la température de mousse de SnO ₂ présentant une porosité de 66% et modélisations analytiques par les modèles de Maxwell et de Landauer.....	95
Figure 3-29 : conductivité thermique à la température ambiante en fonction du nombre d'interfaces (d_{BET} linéaire) pour des échantillons de SnO ₂ de porosité différente.....	96
Figures 3-30 : modélisations analytiques des mousses de SnO ₂ présentant une porosité moyenne de 78% et de taille de grains 0,2 µm à gauche et 4,9 µm à droite par un calcul prenant en compte la porosité en deux étapes (Voir texte).....	97
Figure 3-31 : simulation analytique avec l'Équation 3-8 de la conductivité thermique en fonction de la taille de grains pour des matériaux denses de différente conductivité thermique intrinsèque.....	97
Figure 4-1 : ln D en fonction de 1/T pour des poudres d'oxyde d'étain pures, d'après [Gouvêa 1995].....	105
Figure 4-2 : conductivité thermique en fonction du numéro de la mesure (impulsion laser 450 µs et 16 mm de diamètre) – mesures en face arrière avec un thermocouple et à la température ambiante.....	107
Figure 4-3 : influence de la température sur la résistivité thermique de matériaux crus pendant deux cycles thermiques (les flèches indiquent le sens de la variation en fonction du cycle thermique pour les compacts crus) et résistivité thermique en fonction de la température d'un échantillon fritté à 1000 °C.....	108
Figure 4-4 : résistivité thermique d'un échantillon cru de SnO ₂ mesurée à la température ambiante puis à différentes températures selon la succession indiquée par les flèches	

(mesures en température réalisées sur des paliers de 24 h avec 60 à 90 thermogrammes ; les mesures à la température ambiante sont réalisées sur 10 thermogrammes).....	109
Figure 4-5 : résistivité thermique d'un compact cru de SnO ₂ de 25 °C à 380 °C.....	109
Figure 4-6 : thermogravimétrie d'un compact cru d'oxyde d'étain de 30 °C à 1000 °C.....	112
Figure 4-7 : surface spécifique d'échantillons compacts de SnO ₂ en fonction de la température du traitement thermique.	116
Figure 4-8 : ln (d _{BET}) en fonction de 1/T pour la poudre d'oxyde d'étain étudiée.....	117
Figures 4-9 : observations réalisées au MEB équipé d'un FEG d'échantillons de SnO ₂ en fracture au même grandissement.	119
Figure 4-10 : courbe dilatométrique en fonction de la température mesuré à 1 °C/min pour le dioxyde d'étain cru.....	120
Figure 4-11 : contrainte à la rupture en fonction de la température du traitement thermique pour des échantillons de dioxyde d'étain cru, traités entre 200 °C et 600 °C et fritté à 1000 °C – les séries issues d'une même température de traitement thermique sont regroupées.	122
Figure 4-12 : influence du nombre d'interface sur la résistivité thermique à la température ambiante ♦ et sur la résistance mécanique à la rupture □ d'échantillons de SnO ₂ présentant une porosité de 44%. La température de traitement thermique est indiquée à côté de chaque donnée.	123
Figure 4-13 : résistivité thermique d'un échantillon cru d'alumine, présentant une porosité de 41%, mesurée à la température ambiante puis tous les 100 °C jusqu'à 500 °C.....	125
Figure 4-14 : influence de la température sur la résistivité thermique d'échantillons crus de ZnO préparés à partir de deux poudres de tailles de grains différentes, d'après [Olorunyolemi 2002].....	126
Figure 4-15 : comparaison des résistivités thermiques à la température ambiante d'un échantillon fritté à 1000 °C et d'un compact cru de SnO ₂ avec le modèle de Landauer.....	129
Figure 0-1 : montage de rupture diamétrale ; l'échantillon est posé sur la tranche, la machine d'essai vient appliquer une pression croissante jusqu'à la rupture.	142
Figure 0-2 : résistance thermique en fonction de l'épaisseur des mousses de silice frittées à 1250 °C contenant 2% de cristobalite, la conductivité thermique de chaque formulation est indiquée sur la figure.....	143

Figure 0-3 : résistance thermique en fonction de l'épaisseur pour les mousses de silice traitées à 1300 °C contenant 8% de cristobalite, la conductivité thermique de chaque formulation est indiquée sur la figure..... 144

Figure 0-4 : module de Weibull en fonction de la température de traitement thermique pour chaque série et les deux séries regroupées, à gauche avec l'ensemble des échantillons, à droite en éliminant les valeurs extrêmes. 147

Figures 0-5 : $\ln[\ln(1/(1-P_i))]$ (soit y) en fonction de $\ln \sigma_i$ (soit x) : $y = mx + b$ avec m le module de Weibull, r est le coefficient de corrélation associé à chaque droite. En légende : le traitement thermique et le nombre d'échantillons utilisé pour la détermination. 149

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : valeurs décroissantes de conductivité thermique à 20 °C pour divers solides, un liquide et un gaz.	21
Tableau 1-2 : résistance thermique d'un joint de grains pour quelques matériaux selon la température et la référence bibliographique correspondante.	29
Tableau 1-3 : ordre de grandeur des énergies de surface selon le type d'interface [Bernache 1993] ; un joint de grain désigne une interface entre deux solides de même phase.	38
Tableau 2-1 : les différents cycles thermiques utilisés lors de l'étude.	54
Tableau 2-2 : quantités de matières premières utilisées pour la préparation des mousses de dioxyde d'étain et de quartz.	57
Tableau 3-1 : caractéristiques physiques des échantillons de SnO ₂ pur frittés à différentes températures pendant 12 min.	83
Tableau 3-2 : variation de la masse volumique des mousses de SnO ₂ avec la température de traitement thermique.	91
Tableau 3-3 : composition et propriétés des mousses de silice.	92
Tableau 3-4 : conductivité thermique effective à la température ambiante de divers matériaux poreux.	98
Tableau 3-5 : conductivité thermique effective calculée avec le modèle de Maxwell en fonction de la conductivité thermique de la phase solide modulée par la taille de grains puis du taux de porosité.	100
Tableau 4-1 : taille de grains des échantillons en fonction de la température du traitement thermique (T) et de la méthode de détermination (calcul à partir de la surface spécifique d_{BET} ou par la méthode des interceptes d_{MEB}).	117

Résumé

Une utilisation optimisée des céramiques poreuses nécessite la maîtrise de leurs caractéristiques thermophysiques. L'étude expérimentale, numérique et analytique de l'influence des joints de grains sur la conductivité thermique de matériaux poreux sous forme frittée et crue est le sujet principal de ce travail. La prise en compte de la résistance thermique des joints de grains a permis d'améliorer les prédictions de la conductivité thermique par les modèles analytiques de Landauer et de Maxwell pour des matériaux poreux préparés par pressage ou par émulsification. L'effet de la microstructure sur la conduction à l'échelle locale a été étudié par une modélisation numérique par éléments finis. Les mesures de la conductivité thermique des pastilles de SnO₂ crues au cours du frittage complétée d'analyses physiques et chimiques ont montré que la formation des ponts interparticulaires débute dès 300 °C.

Conductivité thermique / Oxyde d'étain / Silice / Joints de grains / Porosité / Simulation numérique / Frittage

Abstract

An optimised use of porous ceramics needs the control of their thermophysical characteristics. The experimental, numerical and analytical study of the effect of grain boundaries on the thermal conductivity of sintered and green bodies is the main subject of this work. Taking into account the grain boundary thermal resistance improves predictions of the thermal conductivity by the models of Landauer and Maxwell for porous materials prepared by pressing or emulsification. Numerical modelling by finite element analysis was used to study the effect of the microstructure on the conduction at the local scale. Measurements of the thermal conductivity on pressed powder compacts of tin oxide during sintering completed with chemical and physical tests demonstrated that the interparticle neck formation begins at 300 °C.

Thermal conductivity / Tin oxide / Silica / Grain boundary / Porosity / Numerical simulation / Sintering