

# Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 18 décembre 2013

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université de Limoges**  
(mention **Céramiques et Traitements de Surface**)

par

Pierre Guyot

Thèse encadrée par Alexandre Maître et Vincent Rat

### Composition du jury

|                      |  |   |
|----------------------|--|---|
| <i>Président :</i>   | Claude Estournès   | Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT,<br>Université Paul Sabatier, Toulouse   |
| <i>Rapporteurs :</i> | Guillaume Bernard-Granger<br>Olivier Guillon                                       | Directeur de Recherche, LITEN, CEA Grenoble<br>Professeur, Friedrich-Schiller-Universität, Jena   |
| <i>Examineurs :</i>  | Alexandre Bonhomme<br>Jean-François Coudert<br>Alexandre Maître<br><br>Vincent Rat | Ingénieur de Recherche, Schneider Electric, Grenoble<br>Professeur, SPCTS, Université de Limoges<br>Professeur, SPCTS, Université de Limoges<br>(co-directeur de thèse)<br>Chargé de Recherche CNRS, SPCTS, Université de<br>Limoges (directeur de thèse) |
| <i>Invités :</i>     | Guy Antou<br>Nicolas Pradeilles  | Maître de Conférences, SPCTS, Université de Limoges<br>Maître de Conférences, SPCTS, Université de Limoges  |

Mis en page avec la classe thesul.

*« That is not dead which can eternal lie,  
And with strange aeons even death may die. »*  
*H. P. Lovecraft in Call of Cthulhu*



## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire SPCTS de Limoges, dans l'équipe Matériaux Hautes Performances. Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à Monsieur Thierry Chartier, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi qu'à toute l'équipe MHP pour son aide précieuse tout au long de ces trois années.

Je tiens à adresser mes remerciements à mes encadrants, officiels et officieux, Alexandre Maître, Vincent Rat, Guy Antou, Nicolas Pradeilles et Jean-François Coudert, pour leur aide, leurs conseils, leur œil critique et leur foi en moi, ainsi que pour les nombreuses relectures de mes chapitres de thèse.

Je remercie également les membres de l'ANR Impulsé au sein de laquelle cette thèse s'inscrit, pour leurs idées, leur aide, leur soutien et les bons moments passés ensemble durant les réunions plénières. Je remercie tout particulièrement Alexandre Bonhomme, de Schneider Electric, pour m'avoir accueilli au sein de son entreprise pour les deux campagnes d'essais menées en partenariat avec notre laboratoire, ainsi que Claude Estournès, Alicia Weibel et Geoffroy Chevallier du CIRIMAT pour les essais SPS menés dans le cadre de l'étude des modèles analytiques de frittage.

Je remercie chaleureusement Frédéric Jay, post-doctorant sur le projet lorsque j'ai débuté ma thèse, pour son travail énorme mené dans le cadre de l'ANR et dont j'ai pris la suite, et pour m'avoir accueilli, guidé et aidé durant le début de ma formation par la recherche.

J'adresse également mes remerciements à tous ceux avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant ma thèse, et grâce à qui cette thèse a pu aboutir : Marion Vandenhende, Solange Degot, Marina Soustre et Étienne Laborde, pour leur aide précieuse concernant le frittage SPS et les caractérisations des matériaux, Olivier Rapaud pour m'avoir apporté ses lumières en thermodynamique, Sandra Blanchet, Mickaël Lacroix, et Sylvestre Chaulanges pour leur assistance, Nicolas Lory, qui a réalisé nombre de pièces pour le cohéreur de Branly, Pierre Carles, Ariane Meguekam et Florian Réjasse pour leurs nombreux conseils en microscopie.

Je remercie de tout cœur ceux qui ont partagé avec moi le bureau RB076 et avec qui j'ai passé d'excellents moments, Fred, Marion, Perrine, Julie, Rafika, Thomas, Émeline, Geoffroy et Mickaël, ces quelques personnes qui m'ont subi pendant plus ou moins longtemps au péril de leur santé mentale, avec qui j'ai pu découvrir et partager les pires chansons et clips du Net, chanté dans les escaliers ou sur le chemin du RU, avec qui je suis sorti boire quelques bières et partager un bon repas.

Mes plus sincères remerciements vont également à tous ceux qui ont fréquenté régulièrement avec moi le RU et la salle de pause café, dans lesquels les fous-rires se sont enchaînés, mais également où j'ai trouvé le soutien nécessaire dans les moments les plus difficiles : Marion Vandenhende, Solange Degot, Marina Soustre, Étienne Laborde, Éme-

line Renaudie, Rafika Zaabi, Lucie Chrétien, Lucie Nguyen, Romain Epherre, Chantal Damia, Fred Jay, Thomas Guinet, Fabien Bouzat, Florian Réjasse, David Pizon, Mathieu Gendre, Mirna Bechelany, Sébastien Noyau, Jérémy David, Anthony Airiau, Rémy Boulesteix, Nicolas Pradeilles, Olivier Rapaud, Michaël Gaudin, Benjamin Gaudy (en espérant n'avoir oublié personne).

Je remercie tous ceux qui, à l'extérieur du laboratoire, m'ont accompagné durant ces trois ans : ma famille, mes amis, et bien entendu Axel Coly, qui m'a soutenu au quotidien et donné la force de m'accrocher.

Pour terminer, je tiens également à remercier tous les acteurs du logiciel libre, les développeurs et la communauté des utilisateurs de Linux, LibreOffice, L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, et de tous les softs que j'ai pu utiliser librement.

# Table des matières

|  |          |
|--|----------|
| <b>Introduction générale</b>   | <b>1</b> |
| <b>Chapitre 1</b>  |          |
| <b>Synthèse bibliographique</b>  |          |
| 1.1 Frittage « Flash » : La technologie Spark Plasma Sintering (SPS) . . . . .                         | 7        |
| 1.1.1 Présentation des différents procédés de frittage assisté par courant électrique . . . . .        | 7        |
| 1.1.2 Historique du procédé Spark Plasma Sintering . . . . .   | 11       |
| 1.1.3 Principe de fonctionnement . . . . .   | 15       |
| 1.1.4 Distribution du courant, de la température et des contraintes dans le SPS . . . . .              | 17       |
| 1.1.4.1 Couplage électro-thermique . . . . .   | 18       |
| 1.1.4.2 Couplage électro-thermo-mécanique . . . . .  | 22       |
| 1.2 Effets spécifiques présumés du frittage SPS . . . . .  | 26       |
| 1.2.1 Présence de plasmas . . . . .  | 26       |
| 1.2.2 Gradients de température locaux . . . . .  | 28       |
| 1.2.3 Effets du champ électrique . . . . .   | 28       |
| 1.2.4 Effets électromagnétiques . . . . .  | 33       |
| 1.3 Modélisation analytique du frittage sous charge en régime isotherme . . . . .                      | 35       |
| 1.3.1 Rappel sur les mécanismes de frittage naturel . . . . .  | 36       |
| 1.3.2 Modèle de Norton modifié pour le frittage sous charge . . . . .                                  | 39       |
| 1.3.2.1 Approche de Bernard-Granger . . . . .  | 39       |
| 1.3.2.2 Approche de Langer . . . . .   | 42       |
| 1.3.3 Application aux céramiques du modèle analytique de Bernard-Granger dans la littérature . . . . . | 45       |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.3.4 | Modèle micromécanique de Norton-Green utilisé pour le frittage des métaux . . . . .   | 50 |
| 1.3.5 | Modèle d'Olevsky et Froyen pour le frittage sous charge assisté par champ électrique . . . . .  | 52 |
| 1.4   | Modélisation analytique du frittage sous charge en régime anisotherme . .   | 55 |
| 1.4.1 | Définition du modèle Master Sintering Curve . . . . .   | 56 |
| 1.4.2 | Détermination de l'énergie d'activation grâce à la « Master Sintering Curve » . . . . .   | 57 |
| 1.5   | Étude des mécanismes de densification de l'alumine . . . . .  | 58 |
| 1.5.1 | Détermination des paramètres clés du frittage . . . . .   | 58 |
| 1.5.2 | Influence de la vitesse de montée en température sur la valeur de l'énergie d'activation apparente du frittage de l'alumine . . . . . | 63 |
| 1.5.3 | Valeurs des énergies d'activation liées aux mécanismes de frittage de l'alumine . . . . .   | 64 |
| 1.6   | Conclusion du chapitre bibliographique . . . . .  | 66 |

**Chapitre 2**

**Élaboration de matériaux « modèles » et techniques de caractérisation – Dispositifs d'étude des phénomènes électromagnétiques spécifiques**

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 2.1     | Techniques de caractérisation utilisées . . . . .                           | 69 |
| 2.1.1   | Techniques de caractérisation des poudres . . . . .                         | 70 |
| 2.1.2   | Diffraction des rayons X . . . . .  | 71 |
| 2.1.3   | Microscopie électronique à balayage . . . . .                               | 72 |
| 2.1.4   | Microscopie électronique en transmission . . . . .                          | 73 |
| 2.2     | Matériaux utilisés dans le cadre du projet . . . . .                        | 74 |
| 2.2.1   | Matériau céramique : Alumine Taimei TM-DAR . . . . .                        | 74 |
| 2.2.2   | Matériaux métalliques . . . . .   | 77 |
| 2.2.2.1 | Argent micrométrique industriel . . . . .                                   | 77 |
| 2.2.2.2 | Synthèse par voie liquide d'une poudre d'argent nanométrique . . . . .      | 80 |
| 2.2.2.3 | Cuivre micrométrique . . . . .  | 85 |
| 2.2.3   | Matériaux composites . . . . .  | 87 |
| 2.2.3.1 | Composites argent – alumine . . . . .                                       | 87 |
| 2.2.3.2 | Composites cuivre – alumine . . . . .                                       | 89 |
| 2.3     | Matériels et protocole d'étude des lois analytiques du frittage SPS et HP . | 95 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 2.3.1   | Dispositif Spark Plasma Sintering . . . . .  | 96  |
| 2.3.2   | Dispositif Hot Pressing . . . . .  | 96  |
| 2.3.3   | Protocole expérimental . . . . .   | 97  |
| 2.3.3.1 | Préparation des appareillages . . . . .  | 97  |
| 2.3.3.2 | Détermination de la densité finale des échantillons frittés . . . . .                                | 98  |
| 2.3.3.3 | Détermination des propriétés mécaniques de l'alumine . . . . .                                       | 100 |
| 2.4     | Mise en évidence des effets électromagnétiques du SPS . . . . .                                      | 101 |
| 2.4.1   | Description de la machine de frittage de Schneider Electric . . . . .                                | 101 |
| 2.4.2   | Description du dispositif expérimental de découplage des effets magnétiques et électriques . . . . . | 103 |

### **Chapitre 3**

#### **Étude isotherme du frittage SPS de l'alumine : comparaison avec le frittage HP et modélisation analytique**

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.1     | Étude de l'applicabilité au frittage sous charge uniaxiale du modèle analytique développé par Bernard-Granger . . . . . | 108 |
| 3.1.1   | Démarche expérimentale . . . . .  | 109 |
| 3.1.1.1 | Vérification de l'hypothèse de non-grossissement granulaire . . . . .   | 109 |
| 3.1.1.2 | Cycles thermiques de frittage . . . . .   | 110 |
| 3.1.1.3 | Traitement des données pour les modèles analytiques de frittage . . . . .   | 112 |
| 3.1.2   | Étude de l'évolution de l'exposant de contrainte sur l'isotherme de frittage . . . . .                                  | 114 |
| 3.1.3   | Détermination de l'énergie d'activation . . . . .   | 118 |
| 3.1.4   | Discussion de la validité du modèle de Bernard-Granger . . . . .  | 118 |
| 3.1.4.1 | Sources d'incertitudes concernant la détermination de l'exposant de contrainte . . . . .                                | 118 |
| 3.1.4.2 | Sources d'incertitudes liées à la détermination de l'énergie apparente d'activation . . . . .                           | 123 |
| 3.2     | Nouvelle approche des mécanismes de densification justifiée par un modèle analytique de type Norton-Green . . . . .     | 123 |
| 3.2.1   | Modèle micromécanique de type Norton-Green adapté aux céramiques . . . . .  | 123 |
| 3.2.2   | Justification de la méthode d'identification des mécanismes de densification . . . . .                                  | 127 |
| 3.2.3   | Résultats . . . . .   | 129 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.2.3.1 | Domaine d'applicabilité du modèle analytique . . . . .        | 129 |
| 3.2.3.2 | Détermination de l'exposant de contrainte n . . . . .         | 131 |
| 3.2.3.3 | Détermination de l'énergie d'activation apparente $Q_d$ . . . | 133 |
| 3.2.4   | Interprétations . . . . .                                     | 135 |
| 3.3     | Conclusion . . . . .  | 142 |

**Chapitre 4**  
**Phénomènes spécifiques dans les premiers stades du frittage SPS**

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.1     | Étude de l'évolution de la conductivité électrique au cours des premiers instants du frittage SPS . . . . .       | 148 |
| 4.1.1   | Protocole expérimental . . . . .  | 148 |
| 4.1.2   | Résultats . . . . .   | 150 |
| 4.1.2.1 | Équivalence énergétique entre les expériences en courant pulsé et continu . . . . .                               | 150 |
| 4.1.2.2 | Mesure <i>in situ</i> de l'évolution de la conductivité électrique des échantillons . . . . .                     | 152 |
| 4.1.2.3 | Mesure de l'évolution de la conductivité des échantillons <i>ex situ</i> . . . . .                                | 152 |
| 4.2     | Observation du frittage naturel du cuivre par MEB environnemental pour comparaison avec le frittage SPS . . . . . | 154 |
| 4.2.1   | Protocole expérimental . . . . .  | 154 |
| 4.2.2   | Frittage naturel à pression d'air réduite . . . . .   | 155 |
| 4.2.3   | Frittage naturel sous atmosphère réductrice . . . . .   | 158 |
| 4.2.4   | Interprétations . . . . .   | 160 |
| 4.3     | Étude des phénomènes électromagnétiques intervenant au cours des premiers instants du frittage SPS . . . . .      | 161 |
| 4.3.1   | Effet Branly . . . . .  | 162 |
| 4.3.2   | Protocole expérimental . . . . .  | 165 |
| 4.3.3   | Résultats obtenus pour la poudre de cuivre pur . . . . .  | 166 |
| 4.3.3.1 | Évolution de la résistance de l'empilement granulaire . . .   | 166 |
| 4.3.3.2 | Influence de l'onde électromagnétique sur la microstructure   | 168 |
| 4.3.4   | Résultats obtenus pour le matériau composite Cu–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                          | 171 |
| 4.3.4.1 | Évolution de la résistance de l'empilement granulaire . . .   | 171 |
| 4.3.4.2 | Influence de l'onde électromagnétique sur la structure du matériau . . . . .                                      | 172 |

---

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 4.4     | Étude de l'évolution de la microstructure au cours des premiers instants d'un traitement SPS . . . . . | 174 |
| 4.4.1   | Protocole expérimental . . . . .   | 174 |
| 4.4.2   | Résultats obtenus pour le cuivre pur . . . . .   | 175 |
| 4.4.2.1 | Observations microstructurales . . . . .   | 175 |
| 4.4.2.2 | Comparaison entre le frittage naturel et le frittage assisté par courant pulsé . . . . .               | 177 |
| 4.4.2.3 | Évolution du nombre de contacts . . . . .  | 178 |
| 4.4.3   | Résultats obtenus pour le matériau composite Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .               | 179 |
| 4.5     | Interprétations . . . . .  | 181 |
| 4.6     | Conclusion . . . . .   | 182 |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| <b>Conclusion générale</b> | <b>185</b> |
|----------------------------|------------|

|                      |            |
|----------------------|------------|
| <b>Bibliographie</b> | <b>191</b> |
|----------------------|------------|



# Table des figures

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Schéma de principe d'un procédé de type ECAS. . . . .  | 8  |
| 1.2  | Dénominations des procédés de la famille RS dans la littérature. . . . .   | 10 |
| 1.3  | Distribution des types de courants utilisés dans la famille RS. . . . .  | 10 |
| 1.4  | Schéma du dispositif de Taylor. . . . .  | 12 |
| 1.5  | Schéma de principe du dispositif Spark Plasma Sintering. . . . .   | 15 |
| 1.6  | Répartition de la densité de courant dans la matrice en graphite d'un dispositif SPS pour des échantillons d'alumine et de cuivre. . . . .                                       | 20 |
| 1.7  | Simulation du gradient de température dans le SPS. . . . .   | 21 |
| 1.8  | Micrographies MEB d'un échantillon de TiAl pour une température de consigne de 1275°C. . . . .   | 22 |
| 1.9  | Gradients de densité et de dureté dus aux gradients d'effort en SPS . . . .  | 24 |
| 1.10 | Schéma de principe supposé des mécanismes impliqués lors d'une impulsion de courant entre deux grains de poudre. . . . .   | 27 |
| 1.11 | Phénomène d'électromigration observé par Munir <i>et al.</i> aux interfaces de couches d'Au et Al. . . . .   | 29 |
| 1.12 | Phénomène d'électromigration observé par Kondo <i>et al.</i> lors du frittage de Zr et C. . . . .  | 30 |
| 1.13 | Observations microstructurales par MEB d'une poudre de ZnO frittée par SPS. . . . .  | 31 |
| 1.14 | Schéma des différentes étapes de nettoyage des zones de contact de nanoparticules basé sur le claquage diélectrique de la couche d'oxyde induit par un champ électrique. . . . . | 32 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.15 | Courant délivré par le SPS lors d'un cycle de type 12 : 2. . . . .   | 33 |
| 1.16 | Instrumentation de la matrice SPS pour mesure du courant par sonde magnétique. . . . .   | 34 |
| 1.17 | Structures géométriques des étapes de frittage. . . . .  | 37 |
| 1.18 | Six mécanismes pouvant entrer en jeu lors du frittage naturel d'un matériau polycristallin. . . . .  | 38 |
| 1.19 | Détermination de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation apparente du frittage selon l'approche de Bernard-Granger. . . . .  | 42 |
| 1.20 | Détermination de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation apparente du frittage selon l'approche de Langer. . . . .           | 44 |
| 1.21 | Représentation de la cellule unitaire comprenant les grains rectangulaires et les pores elliptiques du modèle d'Olevsky et Froyen. . . . . | 54 |
| 1.22 | Comparaison entre le frittage d'une alumine par SPS et le modèle numérique d'Olevsky et Froyen. . . . .                                    | 55 |
| 1.23 | Détermination de l'énergie d'activation apparente du frittage par la méthode Master Sintering Curve. . . . .                               | 57 |
| 1.24 | Mécanismes de diffusion en fonction de la granulométrie d'une poudre d'alumine. . . . .  | 59 |
| 2.1  | Analyses DRX et granulométrie de l'alumine TaiMei TM-DAR. . . . .  | 75 |
| 2.2  | Micrographie de l'alumine TaiMei TM-DAR. . . . .   | 76 |
| 2.3  | Analyses DRX et granulométrie de l'argent micrométrique Schneider Electric. . . . .  | 78 |
| 2.4  | Micrographie de l'argent Schneider. . . . .  | 79 |
| 2.5  | Schéma représentant les forces répulsives générées par les ions $\text{BH}_4^-$ maintenant les particules en suspension. . . . .           | 80 |
| 2.6  | Cliché MET de l'argent nanométrique (étude de F. Jay). . . . .   | 82 |
| 2.7  | Étapes de la synthèse de l'argent nanométrique. . . . .  | 83 |
| 2.8  | Nanoparticules d'argent précipitées en voie acide et basique. . . . .  | 84 |

---

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 2.9  | Diagramme de diffraction X des composés d'argent nanométrique obtenus par précipitation en voie acide. . . . .               | 84  |
| 2.10 | Diagramme de diffraction X des composés d'argent nanométrique obtenus par précipitation en voie basique. . . . .             | 85  |
| 2.11 | Diagramme de diffraction X du cuivre micrométrique Metco 55. . . . .   | 85  |
| 2.12 | Micrographies MEB de la poudre de cuivre Metco 55 à différentes échelles et répartition granulométrique. . . . .             | 86  |
| 2.13 | Images MEB FEG en électrons rétrodiffusés du composite argent nanométrique – alumine TM-DAR. . . . .                         | 88  |
| 2.14 | Grain de cuivre (en orange) entouré d'une gangue de grains d'alumine (en gris). . . . .                                      | 90  |
| 2.15 | Détermination du volume de la couronne occupé par l'alumine. . . . .   | 91  |
| 2.16 | Détermination du volume complémentaire à celui du cuivre. . . . .  | 93  |
| 2.17 | Images MEB FEG du composite cuivre Metco 55 – alumine TM-DAR. . . . .  | 95  |
| 2.18 | Schémas de matrices SPS et HP . . . . .  | 98  |
| 2.19 | Dispositif de frittage par courant pulsé Schneider Electric et matrice en Macor <sup>®</sup> . . . . .                       | 102 |
| 2.20 | Schéma de principe du cohéreur de Branly. . . . .  | 104 |
| 2.21 | Photographies du cohéreur de Branly. . . . .   | 104 |
| 2.22 | Schéma de principe du dispositif de charge/décharge de condensateur. . . . .   | 105 |
| 3.1  | Étude du grossissement granulaire en SPS et HP. . . . .  | 109 |
| 3.2  | Cycles de frittage utilisés en SPS et HP (exemple à 950°C sous 50 MPa). . . . .  | 111 |
| 3.3  | Étude des courbes de densification sur l'isotherme de frittage (exemple en HP à 950°C sous 35 MPa). . . . .                  | 113 |
| 3.4  | Linéarisation de la courbe de frittage isotherme (HP et SPS) . . . . .   | 114 |
| 3.5  | Évolution de la valeur instantanée de l'exposant de contrainte n sur le palier isotherme à 900, 950 et 1000°C (HP). . . . .  | 115 |
| 3.6  | Évolution de la valeur instantanée de l'exposant de contrainte n sur le palier isotherme à 900, 950 et 1000°C (SPS). . . . . | 116 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.7  | Cliché MET réalisé par Gurt Santanach <i>et al.</i> révélant l'absence de dislocations (SPS, 1000°C, 100 MPa, palier 15 mn, densité 80%). . . . . | 117 |
| 3.8  | Évolution de la valeur de l'énergie d'activation en fonction de la valeur de l'exposant de contrainte (HP, 20, 35, 50 MPa). . . . .               | 119 |
| 3.9  | Évolution de la valeur de l'énergie d'activation en fonction de la valeur de l'exposant de contrainte considéré (SPS, 35, 42,5, 50 MPa). . . . .  | 120 |
| 3.10 | Application d'une contrainte seuil pour la détermination de l'exposant de contrainte. . . . .   | 122 |
| 3.11 | Évolution de la vitesse de densification normalisée en fonction de la densité sur le palier isotherme (SPS, 1000°C et HP, 50 MPa). . . . .        | 130 |
| 3.12 | Détermination de l'exposant de contrainte en HP et SPS par le modèle micromécanique de Norton-Green modifié. . . . .                              | 132 |
| 3.13 | Détermination de l'énergie d'activation en HP et SPS par le nouveau modèle micromécanique adapté du modèle de Norton-Green modifié. . . . .       | 134 |
| 3.14 | Cliché MET d'un échantillon d'alumine fritté par HP à 950°C sous 35 MPa ( $\rho = 78\%$ ). . . . .  | 136 |
| 3.15 | Clichés MET d'un échantillon d'alumine fritté par HP à 950°C sous 35 MPa ( $\rho = 78\%$ ) : grains fracturés. . . . .                            | 137 |
| 3.16 | Cartes de déformation de l'alumine en fonction de la contrainte et de la température (Frost et Ashby). . . . .                                    | 139 |
| 4.1  | Cycle de courant pulsé appliqué aux échantillons d'argent nanométrique dans le dispositif de frittage Schneider Electric. . . . .                 | 150 |
| 4.2  | Évolution de la température au sein du dispositif de Schneider Electric pour différents cycles de traitement électrique. . . . .                  | 151 |
| 4.3  | Évolution de la conductivité d'échantillons d'argent nanométrique en fonction de la quantité de courant reçue . . . . .                           | 153 |
| 4.4  | Schéma de principe du microscope électronique environnemental. . . . .  | 155 |
| 4.5  | Évolution microstructurale du cuivre en frittage naturel sous pression réduite d'air (MEB environnemental). . . . .                               | 156 |

---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.6  | Étude de l'évolution de la couche d'oxyde par diffraction des rayons X (MEB environnemental sous air). . . . .  | 157 |
| 4.7  | Évolution microstructurale du cuivre en frittage naturel sous atmosphère réductrice (MEB environnemental). . . . .  | 159 |
| 4.8  | Étude de l'évolution de la couche d'oxyde par diffraction des rayons X (MEB environnemental sous atmosphère réductrice). . . . .  | 160 |
| 4.9  | Illustration de l'effet Branly par Falcon et Castaing. . . . .  | 164 |
| 4.10 | Évolution de la résistance d'un empilement granulaire de cuivre soumis à une onde électromagnétique. . . . .  | 167 |
| 4.11 | Cycle illustrant l'effet Branly par imposition de courant. . . . .  | 168 |
| 4.12 | Clichés MEB de la poudre de cuivre soumise à l'effet Branly. . . . .  | 169 |
| 4.13 | Colonne de cuivre soudée à l'électrode inférieure de la cellule du cohéreur de Branly. . . . .  | 170 |
| 4.14 | Clichés MEB d'une colonne de cuivre soudée à l'électrode inférieure de la cellule du cohéreur de Branly après application d'un courant de 16 A. . . . .                     | 170 |
| 4.15 | Vue en coupe d'une colonne fondue : fusion et solidification selon les lignes de champ. . . . .   | 171 |
| 4.16 | Grain de cuivre présentant des traces d'arrachement (composite 0,59 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ traité dans le cohéreur de Branly). . . . .                                | 173 |
| 4.17 | Cycle SPS interrompu appliqué au cuivre. . . . .  | 174 |
| 4.18 | Fracture d'un échantillon de cuivre Metco 55 traité par SPS : rampe $100^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ , température maximale $300^\circ\text{C}$ , pas de palier. . . . . | 176 |
| 4.19 | Micrographies MEB des zones de contact entre grains de cuivre traitées par cycles de frittage SPS interrompus. . . . .  | 176 |
| 4.20 | Images de microscopie optique et électronique d'un échantillon traité par cycle thermique SPS interrompu. . . . .   | 178 |
| 4.21 | Évolution du rapport nombre de ponts sur nombre de grains pour les échantillons de cuivre soumis à un traitement SPS interrompu. . . . .                                    | 179 |
| 4.22 | Grain de cuivre présentant des traces d'arrachement (composite 0,59 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ traité dans le SPS). . . . .   | 180 |



# Liste des tableaux

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Résumé des mécanismes intervenant lors du frittage en voie solide. . . . .                       | 38 |
| 1.2 | Tableau des valeurs de n et m en fonction du mécanisme de frittage. . . . .                      | 46 |
| 1.3 | Énergie d'activation en fonction de l'exposant de contrainte pour une poudre de AlCuFeB. . . . . | 48 |
| 1.4 | Énergie d'activation apparente en fonction de la vitesse de montée en température. . . . .       | 64 |
| 2.1 | Résumé des réactifs utilisés lors de la synthèse d'argent nanométrique. . . . .                  | 82 |
| 2.2 | Compositions retenues pour les composites cuivre/alumine. . . . .                                | 94 |



# Introduction générale

La présente étude a fait intervenir les compétences de l'axe thématique « Procédés Céramiques » dans le domaine du frittage des céramiques et celles de l'axe « Procédés de Traitement de Surface » du laboratoire SPCTS relatives à la génération des arcs électriques et des plasmas. Les travaux de recherche menés se sont inscrits par ailleurs dans le cadre du projet ANR « Impulsé » (Développement d'un procédé Innovant d'élaboration de Multi-matériaux par courant PULSÉ) dont l'un des objectifs est la compréhension des mécanismes de frittage mis en jeu lors d'un traitement « Spark Plasma Sintering » (SPS), avec plus particulièrement la mise en évidence d'effets électromagnétiques spécifiques.

Le procédé « Spark Plasma Sintering » est une méthode de frittage sous charge proche du Hot Pressing (ou Pressage à Chaud), à ceci près que le chauffage des matériaux est assuré par le passage direct du courant dans une matrice en graphite, voire dans l'échantillon en fonction de ses propriétés de conduction électrique, en lieu et place d'un chauffage radiatif. Ce procédé présente l'intérêt majeur de permettre des vitesses de montée en température très rapides, pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés par minute, tout en conservant l'échelle initiale de taille des grains.

Les gains de temps induits par la méthode SPS présentent un grand intérêt pour l'industrie, puisqu'elle laisse présager une productivité accrue. Cependant, malgré plusieurs dizaines d'années d'utilisation sur une large variété de matériaux (céramiques, métalliques, composites), les mécanismes de frittage restent encore méconnus.

Les modèles prédictifs du frittage, très utiles pour le secteur industriel, sont peu nom-

breux, et la plupart d'entre eux sont basés sur des modèles analytiques du frittage sous charge de type Hot Pressing ou Hot Isostatic Pressing. En particulier, ces modèles ne prennent pas en compte les effets du courant électrique et donc potentiellement non transposables au frittage SPS.

Par ailleurs, le fait que les effets du courant électrique ne soient pas pris en compte dans les modèles de frittage provient du fait que leur influence sur les matériaux est également très mal connue. Le nom de la technique lui-même, « Spark Plasma Sintering », est basé sur l'hypothèse selon laquelle le transfert de matière entre les particules se fait sous l'action de plasmas [1].

En effet, la diffusion thermique étant un processus lent pour assurer à elle seule l'apport d'énergie de la périphérie vers le centre de l'échantillon en particulier au début du traitement, elle doit être assistée par une dissipation en volume d'énergie électrique au sein de l'échantillon. Ceci passe nécessairement par une transition isolant-conducteur électrique. Les résultats expérimentaux portés dans la littérature indiquent que le traitement SPS est relativement homogène au sein du matériau, sauf dans le cas d'échantillons de taille importante. Cela semble exclure l'apparition d'arcs électriques qui, compte tenu de leur faible résistance, dériveraient une importante partie du courant « périphérique » de la matrice et engendreraient une dissipation en volume très élevée et aussi très locale.

Il apparaît donc que si tout ou partie du courant peut traverser l'échantillon, il doit l'être de façon régulièrement distribuée et ce, avec un niveau de puissance volumique relativement « modeste » afin d'éviter un effet de « déflagration ». Ceci peut se produire sous forme de « microdécharges » distribuées en volume. Ces microdécharges électriques peuvent être des microdécharges plasmas si le champ électrique local est suffisant non seulement pour extraire des charges libres du matériau mais aussi pour accélérer les électrons sur un libre parcours moyen suffisant pour conduire à une ionisation des atomes dans les porosités de l'empilement granulaire. Ces microplasmas, s'ils existent, doivent être associés à des effets lumineux détectables.

---

Le champ électrique local peut être important, d'une part, à cause des effets d'échelle (poudre nanométrique) mais aussi à cause d'effets électromagnétiques engendrés par les fronts de montée de courant du procédé SPS. Il est à noter que ces phénomènes électromagnétiques n'ont jamais été explorés. L'absorption de ce champ électromagnétique par le matériau peut générer une énergie suffisante pour créer des porteurs libres et initier les microdécharges en volume. Cela dit, ce n'est pas ce processus d'absorption diélectrique qui engendre le complément d'énergie requis par le frittage. Il ne s'agit que d'un effet précurseur des microdécharges, qui lorsqu'elles sont initiées, doivent percoler pour assurer un courant intergranulaire diffus qui, lui, assure une dissipation de type Joule dans tout l'échantillon. Là encore, ces microdécharges peuvent être associées à des effets lumineux détectables.

Cependant, l'hypothèse de la présence de plasmas ou de microdécharges durant le traitement par SPS n'a jamais été vérifiée et est de plus en plus controversée [2–4]. En conséquence, ce travail de thèse a été consacré pour une large part à la mise en évidence de ces effets électromagnétiques précurseurs notamment pour des matériaux métalliques et composites d'intérêt pour les entreprises impliquées dans le projet ANR.

Plus particulièrement, la démarche scientifique repose sur les étapes complémentaires suivantes :

- La réalisation de matériaux « modèles » sous la forme d'empilements granulaires hiérarchiques : ces empilements granulaires céramiques (alumine), métalliques (Cu, Ag) ou composites (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) seront constitués tant que possible de particules de taille nanométrique pour faciliter la mise en évidence des effets précurseurs (e.g. champ électrique élevé).
- L'étude des dernières étapes du frittage des matériaux céramiques à base d'alumine *via* l'utilisation de modèles analytiques de frittage sous charge. Cette partie vise à mieux cerner les domaines de validité (en pression et en température) d'une transposition des lois de fluage au frittage SPS pour des céramiques modèles.

- La mise en œuvre d'un dispositif expérimental de laboratoire dont l'intérêt sera de découpler les effets, notamment thermique et électrique, susceptibles de se produire lors des tout premiers instants du frittage SPS. Si la présence de plasma, et *a fortiori* d'arcs électriques, est à exclure, nous verrons en revanche que des transitions isolant/conducteur peuvent intervenir.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique visant à rassembler les connaissances actuelles concernant la technique Spark Plasma Sintering, incluant les effets spécifiques présumés induits par le courant ainsi que les modèles analytiques de frittage actuellement utilisés pour décrire le comportement des matériaux lors du frittage sous charge, assisté par courant électrique ou non.

Le second chapitre traite des méthodes d'élaboration et de caractérisation des différents matériaux utilisés pour mettre en évidence la présence de phénomènes spécifiques dans les premiers et les derniers instants du frittage SPS. Les dispositifs spécifiques mis en œuvre dans le cadre du découplage des effets thermique et électrique susceptibles de se produire dans les premiers instants du frittage SPS sont aussi détaillés.

Dans le troisième chapitre, l'existence de phénomènes spécifiques durant les dernières étapes du frittage SPS est explorée. Nous nous intéresserons à la modélisation analytique du frittage sous charge en régime isotherme, assisté par courant pulsé (Spark Plasma Sintering) et classique (Hot Pressing). Une série de cycles de frittage ainsi que l'exploitation des données relevées sur le palier isotherme sont détaillées. Le domaine de validité du modèle analytique actuellement utilisé est déterminé. Une nouvelle approche est proposée permettant de déterminer les paramètres clés du fluage et par là même d'identifier les mécanismes mis en jeu lors du frittage HP et SPS.

Enfin, le quatrième chapitre concerne la mise en évidence des phénomènes spécifiques associés aux premiers instants d'un traitement SPS. L'influence du type de courant (pulsé

---

ou continu) sur la conductivité de matériaux métalliques est étudiée, puis l'influence du champ électromagnétique produit par les fronts de montée en courant du SPS sur la transition isolant–conducteur de matériaux métalliques et composites est observée. Enfin, les mécanismes intervenant lors du frittage naturel et SPS sont comparés.



# 1

## Chapitre premier : Synthèse bibliographique

### 1.1 Frittage « Flash » : La technologie Spark Plasma Sintering (SPS)

#### 1.1.1 Présentation des différents procédés de frittage assisté par courant électrique

Le procédé de frittage de type « Spark Plasma Sintering » n'est qu'une technique parmi de nombreux procédés de frittage assistés par un courant électrique. Ces procédés sont rassemblés sous le terme générique d'ECAS (Electric Current Assisted Sintering). L'ECAS consiste à allier les effets d'un courant électrique et d'un effort mécanique pour densifier des matériaux pulvérulents. Ces deux paramètres peuvent être constants ou varier tout au long de l'expérience.

Les conditions opératoires communes à l'ensemble des procédés ECAS peuvent être détaillées de la manière suivante : les poudres à consolider, conductrices ou isolantes, sont placées dans un container (tube ou matrice, de formes variées) et chauffées par le passage d'un courant électrique. Le container doit être adapté à la nature de la poudre : si

celle-ci est conductrice, le container peut être isolant ou conducteur, mais si la poudre est isolante, il est nécessaire que le container soit conducteur pour permettre le passage du courant. Les électrodes servent à la fois à imposer le passage du courant et à appliquer une pression, le plus souvent uniaxiale, bien que des montages spécifiques aient été réalisés pour permettre l'application d'une pression isostatique standard [5] ou très élevée (jusqu'à 8 GPa) [6], ou quasi-isostatique [7]. La figure 1.1 résume le principe de fonctionnement d'un procédé de type ECAS.

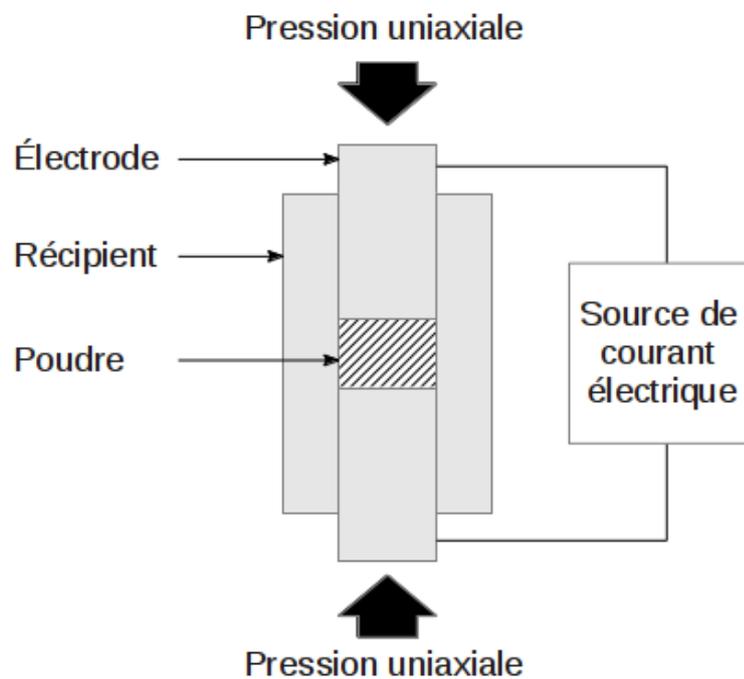


FIGURE 1.1 – Schéma de principe d'un procédé de type ECAS.

Les procédés de type ECAS peuvent être classés en diverses catégories selon les auteurs. Nous adopterons ici la classification proposée par Orrù *et al.* [8], adaptée de [9], qui sépare les procédés ECAS en deux catégories :

- Les procédés de frittage par décharge électrique (EDS pour Electric Discharge Sintering),
- les procédés de frittage résistif (RS pour Resistance Sintering)

Le frittage EDS utilise l'énergie électrique stockée dans un condensateur, appliquée soudainement à l'échantillon et délivrée sur un temps très court, en un ou quelques pulses de forte puissance. Les procédés de type EDS sont connus pour fonctionner sur des temps très courts, de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  s. En conséquence, ces procédés sont connus pour générer un champ électromagnétique d'intensité élevée qui entraîne un phénomène de coalescence radiale des grains en direction du cœur.

À l'inverse, le frittage RS est caractérisé par des courants moins intenses. Typiquement, des courants de quelques milliers d'ampères pour des tensions de quelques dizaines de volts sont utilisés. Contrairement à l'EDS, le courant est délivré sur une période temporelle comprise entre une seconde et plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes. Le courant imposé peut être de différentes natures (continu, alternatif, pulsé, pulsé + continu...).

Les deux familles de frittage ne sont pas équivalentes en termes d'utilisation. En effet, les procédés appartenant à la famille RS sont beaucoup plus répandus que les procédés de la famille EDS (environ 95% des procédés utilisés appartiennent à la famille RS [8]). La famille RS possède une grande diversité de mises en œuvre, qui se distinguent principalement par la nature du courant imposé. Cependant, les multiples dénominations correspondent la plupart du temps à un procédé équivalent, voire même sont appliquées à des dispositifs commerciaux identiques. La figure 1.2 résume la fréquence d'utilisation des principales dénominations dans la littérature (en 2008). On peut constater que le nom de procédé SPS (Spark Plasma Sintering) arrive largement en tête, suivi par le procédé PECS (Pulsed Electric Current Sintering) dont les caractéristiques sont les mêmes que celles du SPS. Cette technique (*i.e.* procédé SPS) fait le plus souvent intervenir un courant continu pulsé « pur » (« pulsed DC »), sans composante continue ajoutée, et constitue la configuration la plus répandue (environ 55% des cas rencontrés [8]).

Comme on peut le constater sur la figure 1.3, plus de 20% des auteurs ne précisent pas le type de courant utilisé. Les 25% de dispositifs de frittage restants obéissent à différentes configurations. La plus fréquemment rencontrée est liée à une combinaison de courants

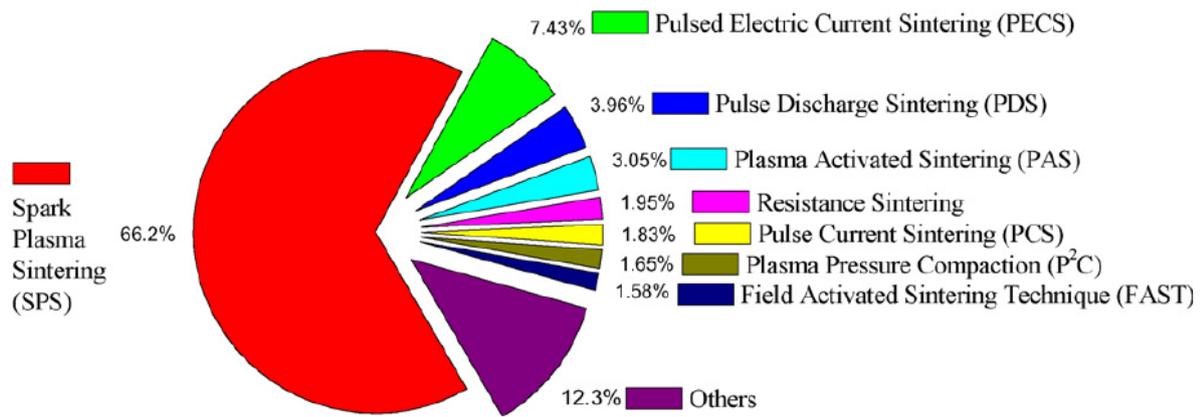


FIGURE 1.2 – Dénominations des procédés de la famille RS dans la littérature [8].

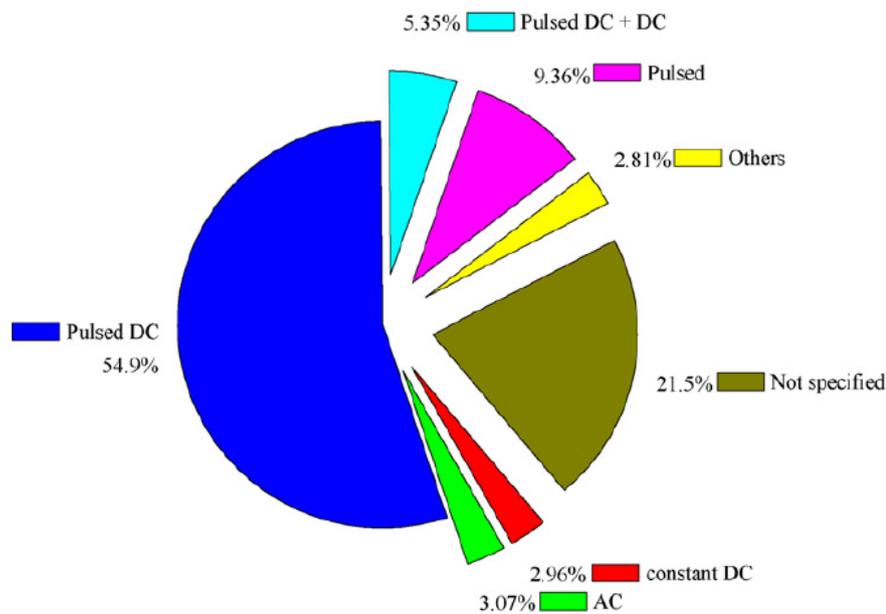


FIGURE 1.3 – Distribution des types de courants utilisés dans la famille RS [8].

pulsé continu et continu. L'utilisation de courant continu seul ou de courant alternatif est beaucoup plus rare.

Dans la suite de ce document, nous détaillerons le procédé utilisé sous l'appellation Spark Plasma Sintering et qui fait l'objet de la présente étude. Il est d'ores et déjà à souligner que ce procédé correspondant à un dispositif appliquant une pression uniaxiale

couplée à un courant continu pulsé pur, sans composante continue ajoutée. Ce dispositif correspond aux machines les plus répandues commercialement.

### 1.1.2 Historique du procédé Spark Plasma Sintering

La première apparition de la technique de frittage assistée par courant électrique date de 1922. Elle fut présentée comme une technique visant à densifier des poudres d'oxydes au moyen d'un courant électrique qui, en passant directement au cœur de l'échantillon, permettait d'atteindre la température de frittage [10]. Ce procédé vise à chauffer l'échantillon d'oxyde jusqu'à une température suffisante pour lui permettre de conduire le courant, puis de lui appliquer un courant électrique de fort ampérage et de forte tension entraînant une importante montée en température par effet Joule.

En 1927, Hoyt eut l'idée de joindre à cette technique l'effet d'une compression mécanique pour fritter les poudres métalliques [11]. Des tests furent effectués en courant continu et alternatif, qui donnèrent lieu au frittage des poudres en quelques minutes. Cependant, aucune information concernant les caractéristiques des courants utilisés n'a été communiquée. Par la suite, toujours en 1927, Gilson utilisa cette technique pour effectuer un frittage réactif afin d'obtenir des échantillons de cermets [12].

En 1933, le dispositif de Hoyt fut modifié par Taylor, qui parvint à la densification complète du cermet en une seconde [13]. L'échantillon fut mis en parallèle avec un condensateur relié à un générateur de 2500 V délivrant du courant continu (voir figure 1.4), afin que la décharge du condensateur à travers l'échantillon initie le passage du courant. La décharge permet de diminuer la résistance des poudres et ainsi, dans un second temps, de laisser passer un courant alternatif de basse tension à travers l'échantillon. Les valeurs de courant n'ont pas été communiquées par Taylor.

En 1944, Cremer fit breveter un appareil capable de fritter les poudres métalliques en quelques fractions de seconde, en appliquant simultanément une pression mécanique

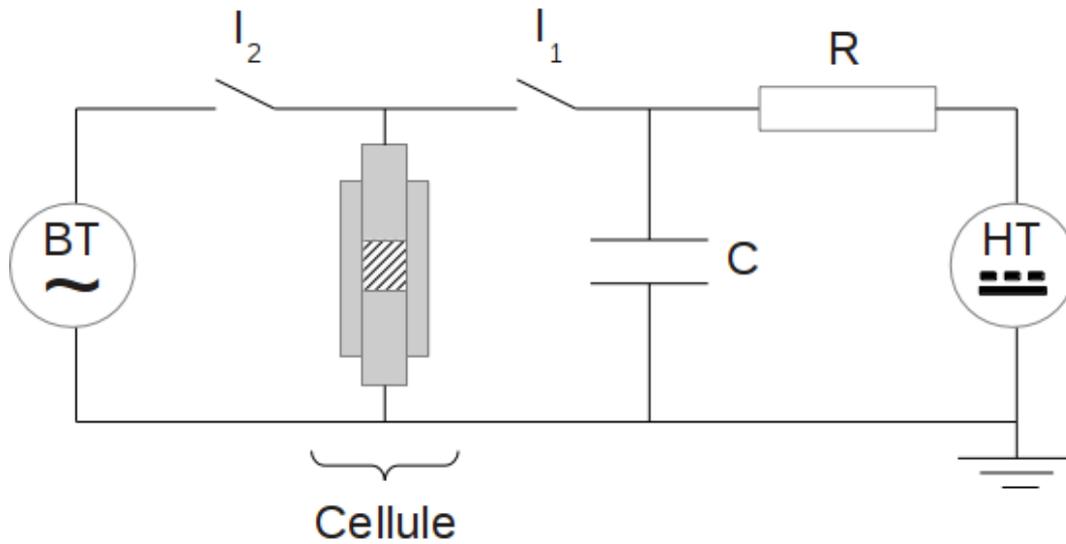


FIGURE 1.4 – Schéma du dispositif de Taylor [13].

et un courant continu ou alternatif de l'ordre de 20 kA (densité de courant de l'ordre de 620 MA/m<sup>2</sup>) [14]. Dans ce cadre, les mêmes auteurs ont indiqué que le courant amenait la surface des particules à la température de frittage (voire même dans certains cas à la température de fusion) alors que le cœur des particules restait à température relativement basse. L'application d'une pression mécanique suffirait selon eux, grâce à l'augmentation de la plasticité, à éliminer la porosité.

Dans les années 1950, un phénomène appelé « resistance sintering under pressure » fut étudié au Rensselaer Polytechnic Institute (USA) [15]. Les échantillons étaient soumis à un courant de fort ampérage à basse tension, de l'ordre de 5 à 25 kA. Un des résultats importants issus de cette étude concerne l'influence de la couche d'oxyde à la surface des particules sur le frittage. En effet, ce travail semble montrer que la couche d'oxyde empêcherait le courant de passer et donc le frittage du matériau. Pour palier ce problème, la tension du premier pulse appliqué a été ajustée pour permettre le claquage diélectrique de cette couche d'oxyde et, *in fine*, le passage du courant basse tension. Il a ainsi été observé qu'un courant de type pulsé permettait un meilleur contrôle du frittage de ces matériaux. En particulier, le premier pulse, de durée ajustée, conduirait à réduire la couche d'oxyde

par claquage diélectrique, tandis que le second générerait le phénomène de densification.

C'est en 1965 que la technique de « spark sintering » fut développée industriellement par la société Japax. La technique de « spark sintering » fut initialement développée à partir de la découverte d'un phénomène singulier, à savoir le soudage spontané sans chaleur de particules métalliques. La chaleur n'était, de ce fait, pas considérée comme un paramètre déterminant du frittage en lui-même, mais servirait uniquement, sous vide, à nettoyer la surface des particules de la couche d'oxydes et d'impuretés éventuelles qui les recouvraient. Dans ce cas, la surface métallique ainsi mise à nu posséderait une énergie supérieure à celle de joints de grains (interface solide/solide). Afin de minimiser cette énergie de surface, les particules métalliques tendent à se souder de manière à favoriser la formation de nouvelles interfaces solide/solide aux dépens d'interfaces solide/vapeur. Ce principe fut considéré comme le phénomène régissant la technique de spark sintering [16, 17]. Japax fabriqua une machine de production de pièces en aluminium pour moteurs, ainsi qu'une machine destinée à fabriquer des contacts électriques pour frittage de disques d'oxyde d'argent et de cadmium sur des substrats de cuivre. Cependant, ces dispositifs étaient mal adaptés à la production à grande échelle.

En 1966, Inoue breveta un appareil de frittage capable de consolider des poudres métalliques à l'aide d'un courant électrique et d'une pression mécanique inférieure à 10 MPa [18]. La particularité de ce dispositif résidait dans la superposition d'un courant périodique à un courant continu. Il fut rapporté que la présence du courant alternatif générait des étincelles au sein de la porosité du compact granulaire. Il a été affirmé que ces étincelles possédaient une énergie suffisante pour entraîner la rupture de la couche d'oxyde et la formation de liaisons entre les particules. Cependant, Inoue n'a jamais donné de preuves expérimentales de la présence des dites étincelles.

Le procédé d'Inoue fut adapté pour la production de pièces en béryllium pour les missiles et dans le cadre du programme spatial américain de la société Lockheed Missiles & Space Co. en 1967. Suite au succès économique de ce procédé, des recherches intensives

furent menées sur de nombreux matériaux. À ce titre, la société américaine Lockheed acheta le brevet en juillet 1968.

À partir des années 1970, la technologie Spark Sintering fut déployée au Japon et aux États-Unis en tant que moyen de frittage rapide et économique. Plusieurs fabricants de machines de frittage SPS sont apparus et proposent actuellement leurs appareils pour des applications en laboratoire ou industrielles, les deux les plus connus étant Fuji Electronic (anciennement Sumitomo Coal Mining Co. Ltd.) au Japon et FCT Systeme en Allemagne.

En France, les premiers travaux sur le SPS commencèrent en 2000, dans le cadre des travaux conjoints du LRRS de Dijon et de l'IRAMAT à Belfort. Ce n'est qu'en 2004 que la première machine SPS (Sumitomo Dr. Sinter 2080) fut installée au Module de Haute Technologie de l'université Paul Sabatier de Toulouse. La Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF<sup>2</sup>) fut créée autour de cette machine par le CNRS en partenariat avec les laboratoires CEMES et CIRIMAT afin de permettre un accès à cette technologie à des laboratoires nationaux et internationaux. À l'heure actuelle, 13 machines SPS ont été installées en France (dont 2 dans l'industrie), notamment au SPCTS de Limoges, qui dispose depuis 2011 d'une machine SPS Syntex 825 (Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.).

L'étude du frittage SPS concerne actuellement un grand nombre d'équipes de recherche nationales et internationales. Ainsi, plus de 1800 articles ont été publiés sur cette technique dans les 20 dernières années. De très nombreux composés ont été frittés grâce aux dispositifs commercialisés depuis les années 1990, qu'il s'agisse de matériaux céramiques [19–22] (y compris des céramiques transparentes [23–26]), métalliques [27, 28] ou composites [29–33], ainsi que des matériaux multicouches [34] ou de formes complexes [29]. Cependant, peu d'articles traitent des effets intrinsèques du courant, et les mécanismes fondamentaux de ce procédé n'ont toujours pas été totalement élucidés. La compréhension de ces phénomènes est donc de première importance, car elle permettrait notamment d'optimiser les conditions expérimentales de densification par le procédé SPS.

### 1.1.3 Principe de fonctionnement

Le frittage « Flash » ou « Spark Plasma Sintering » combine les effets de l'application d'une pression uniaxiale et d'un courant pulsé de forte intensité et de faible tension. Un schéma de principe du dispositif est présenté à la figure 1.5.

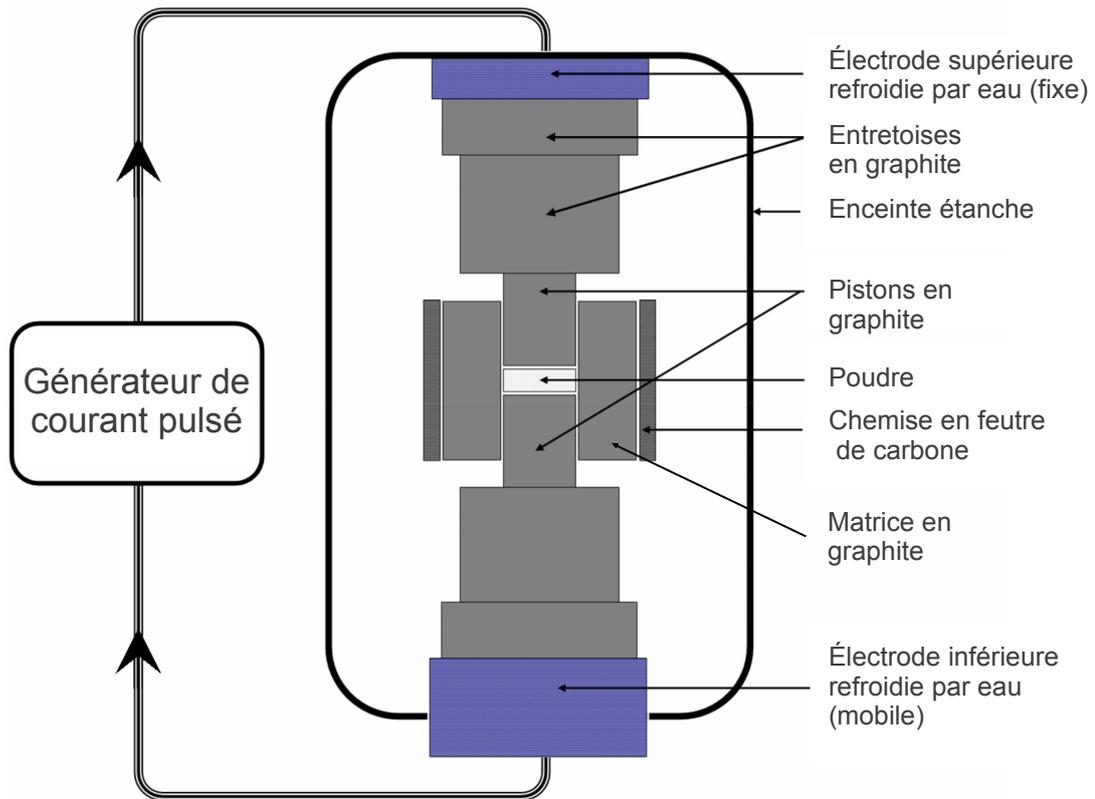


FIGURE 1.5 – Schéma de principe du dispositif Spark Plasma Sintering.

En général, le matériau sous forme pulvérulente est disposé dans une matrice en graphite dont la paroi intérieure a été préalablement recouverte d'un film de graphite. Cette couche protectrice sert à prévenir d'éventuelles réactions entre la matrice et le matériau, mais également à faciliter le démoulage. Un disque de graphite est également disposé entre la poudre et les pistons. Il est possible d'entourer la matrice d'une chemise en feutre de carbone, qui permet de limiter les pertes radiatives. Cette précaution est d'autant plus utile que la température que l'on souhaite atteindre est élevée. Dans la très grande majo-

rité des cas, les essais SPS sont réalisés sous vide.

La matrice est placée entre des entretoises de graphite qui serviront à conduire et concentrer le courant délivré par les électrodes, ainsi qu'à transmettre la pression appliquée sur l'échantillon. Les électrodes délivrent un courant pulsé, généralement continu, plus rarement alternatif, afin de générer l'énergie nécessaire à l'élévation de température de l'échantillon. Le courant permet, par effet Joule, la montée en température du système. C'est ce système de chauffage qui différencie le SPS des techniques de frittage plus traditionnelles comme le pressage à chaud (Hot Pressing, noté HP dans la suite de ce document). En effet, le passage du courant au sein de la matrice, voire de l'échantillon dans le cas d'un matériau conducteur, permet de chauffer directement ces derniers par effet Joule, contrairement au HP qui utilise un système de chauffage radiatif, chauffant de l'extérieur vers l'intérieur par conduction.

Des conditions opératoires sensiblement différentes sont parfois mises en œuvre par certains auteurs. Ainsi, le Papyex<sup>®</sup> peut être remplacé par un lubrifiant en nitrure de bore, le graphite de la matrice par du carbure de tungstène ou du carbure de silicium, le courant continu par du courant alternatif et le vide par une atmosphère d'argon ou d'azote. Le choix de ces modifications est notamment conditionné par la résistance mécanique des matériaux utilisés.

Le principal avantage de la technique SPS par rapport à une technique de frittage conventionnelle est la vitesse élevée de montée en température qu'il est possible d'atteindre (plusieurs centaines de degrés par minute), ainsi que sa capacité à fritter des matériaux réfractaires difficiles à fritter par des méthodes conventionnelles [22]. Il est également largement reconnu que la technique SPS permet de limiter le grossissement des grains lors du frittage, et ainsi de conserver une structure nanométrique [19, 27–29, 35, 36], à l'instar de techniques comme le Hot Pressing à induction ou le Hot Isostatic Pressing. Cependant, la présence ou l'absence d'étincelles voire de plasmas afférents n'a jamais été mise en évidence, et l'influence exacte du courant (chauffage des contacts entre les grains

ou génération d'étincelles) ainsi que le mécanisme réel régissant la destruction de la couche d'oxydes n'ont pas été déterminés.

Différentes hypothèses ont été avancées concernant d'éventuels phénomènes spécifiques attachés au frittage SPS. L'hypothèse la plus ancienne est la génération de plasma ou de micro-décharges entre les grains [1, 27, 37–41]. Cependant, celle-ci est de plus en plus controversée et aucune preuve de l'existence de ces phénomènes n'a pu être mise en évidence [2–4]. L'existence d'autres phénomènes spécifiques a fait l'objet de recherches, notamment la génération par le champ électrique d'un phénomène d'électromigration au sein de la matière [34, 42, 43], ou l'influence du champ électrique sur la microstructure du matériau fritté [44, 45]. L'existence de gradients thermiques locaux, susceptibles de favoriser le transport de matière, a été étudiée par Olevsky *et al.* [46]. Enfin, une hypothèse selon laquelle le champ électrique permettrait de nettoyer la surface des poudres métalliques de leur couche d'oxyde native a récemment été vérifiée par Bonifacio *et al.* [47].

L'ensemble de ces mécanismes spécifiques, associés au frittage SPS, sera évoqué et détaillé dans le paragraphe 1.2 de ce chapitre.

#### 1.1.4 Distribution du courant, de la température et des contraintes dans le SPS

L'une des spécificités du procédé SPS est sa capacité à fritter des matériaux à une température inférieure à la température de frittage sous charge (ou Hot Pressing). Cette affirmation peut cependant être discutée. En effet, la méthode de mesure de la température dans le SPS ne permet pas de connaître directement la température et son évolution au sein même de l'échantillon. De fait, la mesure est effectuée par un thermocouple ou un pyromètre optique (selon la température) positionnés de manière à estimer la température à la surface de la matrice en graphite. Un gradient de température étant susceptible d'exister entre la surface et le cœur de la matrice, il est tout à fait possible que cette

mesure ne reflète pas la température réelle à laquelle est soumis l'échantillon. L'écart entre valeurs mesurées et les valeurs de consigne a été étudié par Langer *et al.* sur deux géométries différentes, un appareil de type FAST (FCT HP 25/1, FCT, Allemagne) et SPS (Dr. Sinter SPS-825S, Sumitomo, Japon) [48].

Par ailleurs, les mécanismes de densification intervenant lors du frittage SPS sont encore mal compris. Il est donc indispensable d'étudier les paramètres thermophysiques macroscopiques qui conditionnent les phénomènes de transport par diffusion nécessaires au frittage.

Afin de mieux maîtriser industriellement le procédé de frittage assisté par un courant pulsé, des études expérimentales ou des simulations numériques de la distribution du courant, de la température et des contraintes subies par le matériau ont été menées. La plupart de ces modèles traitent cependant l'échantillon comme un solide dense, rares sont donc les modèles prenant en compte la densification du matériau sous forme de poudre.

#### 1.1.4.1 Couplage électro-thermique

Une donnée d'importance permettant d'accéder à la distribution de la température au sein du dispositif SPS est l'estimation de la distribution du courant, vecteur principal de la montée en température par effet Joule. Le paramètre électrique est pris en compte dans tous les modèles de simulation numérique du frittage SPS, néanmoins seul l'effet Joule qu'il génère est considéré.

Historiquement, la simulation du frittage assisté par courant pulsé a été menée initialement par Raichenko et Chernikova [49]. Dans cette étude, les auteurs ont exposé un modèle analytique 1D décrivant le chauffage d'un appareillage sans matrice composé de deux pistons et d'une poudre. Ces auteurs mentionnent l'existence d'une dépendance en fonction de la coordonnée axiale, mais aussi radiale de la température au sein de l'échantillon. Si cette étude est pionnière en matière de modélisation du frittage assisté par courant pulsé, des modèles numériques ont depuis été développés pour rendre compte

de l'inhomogénéité des propriétés thermophysiques (température, densité de courant) au sein de l'enceinte SPS. Cependant, l'essentiel des études se limite à l'étude du couplage électro-thermique, et ce n'est que très récemment que la dimension mécanique a été prise en compte.

Les modèles numériques du frittage SPS présentant un couplage électro-thermique permettent l'étude de la distribution du courant et des gradients de température au sein de la matrice et du matériau. Ceux-ci diffèrent selon que le matériau est conducteur ou isolant électrique. Dans leurs travaux, Anselmi-Tamburini *et al.* ont simulé la distribution de courant au sein de la matrice lors du frittage de deux matériaux, l'un isolant (l'alumine), l'autre conducteur (le cuivre) (cf figure 1.6) [50]. Pour simplifier les hypothèses de travail, les matériaux sont considérés comme parfaitement denses, ce qui revient à supposer leurs caractéristiques thermiques et électriques constantes. Il est par ailleurs considéré que les contacts sont parfaits (résistances de contact électrique et thermique négligées). Cette hypothèse a été validée par Anselmi-Tamburini *et al.* pour une contrainte supérieure à 50 MPa [50]). En effet, les auteurs ont montré qu'à partir de 50 MPa, la résistance électrique de l'appareillage tend vers la valeur théorique de la résistance électrique du graphite. Par ailleurs, les pertes de chaleur par conduction ou convection dans le gaz (sous très faible pression appliquée) sont considérées dans le cadre de cette étude comme négligeables.

Afin de modéliser le plus facilement possible l'onde de courant, le signal imposé par le générateur de courant d'une enceinte SPS a été analysé. Ainsi, le signal délivré par un appareil SPS Sumitomo 1050 (configuration 8  $t_{ON}$  pour 2  $t_{OFF}$ ) a été mesuré lors d'une précédente étude [51] via les chutes de tension aux bornes d'un shunt constitué d'un cylindre de graphite de 19 mm de diamètre pour 25 mm de longueur dont la résistance totale était de  $1,3 \cdot 10^{-3} \Omega$ . Il a été montré par transformation de Fourier que la puissance était générée par la composante efficace du courant, et qu'un signal continu devenait alors une bonne approximation pour la simulation numérique. Suite à ces observations, Anselmi-Tamburini *et al.* ont utilisé des signaux à courant ou tension constante pour simuler le

comportement électrique du SPS. Cette hypothèse a été utilisée également par Wang *et al.* pour construire un modèle numérique couplant effets électrique, thermique et mécanique (cf section 1.1.4.2) [52].

La première observation qui peut être faite à partir de ces différents travaux est intuitive : la distribution du courant est différente suivant que le matériau traité est isolant ou conducteur électrique. En effet, le courant ne peut pas passer à l'intérieur d'un matériau si celui-ci est isolant, ce qui a pour conséquence de forcer le courant à le contourner (cf figure 1.6). À titre d'exemple, selon Anselmi-Tamburini, aucun courant ne peut traverser l'échantillon si la conductivité est inférieure à  $10^3 \Omega^{-1}.m^{-1}$  [50].

La seconde observation est la présence d'une plus forte densité de courant dans la partie des pistons dont la surface est à nu, c'est à dire la partie qui n'est pas introduite dans la matrice et se situe donc entre celle-ci et l'électrode. Une corrélation directe avec la distribution de la température au sein du dispositif peut être faite. En effet, il a été démontré par plusieurs auteurs que la densité de courant, et donc la température, était

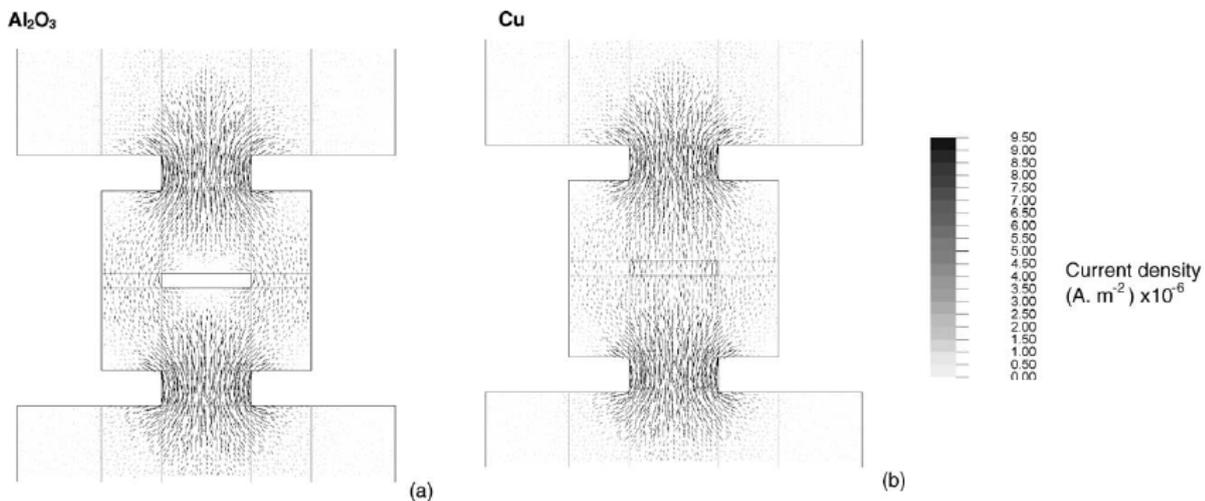


FIGURE 1.6 – Répartition de la densité de courant dans la matrice SPS pour des échantillons d'alumine et de cuivre avec une tension constante de 4 V et un courant de 1000 A. [50].

plus élevée au niveau de la partie nue des pistons du fait de la constriction en cet endroit de la section de graphite. On peut considérer dans ces conditions que cette zone produit l'essentiel de l'élévation de la température lors du début du cycle thermique [50, 53–56]. L'évolution des gradients thermiques axial et radial peut être observée sur la figure 1.7.

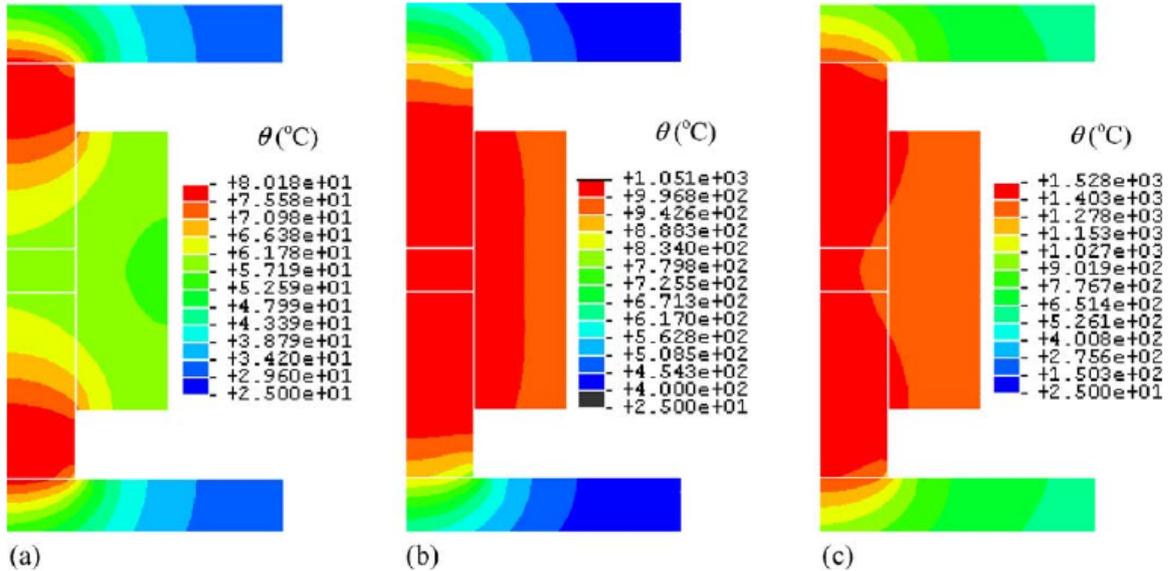


FIGURE 1.7 – Simulation du gradient de température dans le dispositif SPS avec un échantillon de graphite, vitesse de montée en température :  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; (a) température de surface :  $56^{\circ}\text{C}$ ; (b) température de surface :  $983^{\circ}\text{C}$ ; (c) température de surface :  $1309^{\circ}\text{C}$  [53].

On peut également noter (cf figure 1.7(c)) que des gradients de température sont susceptibles d'apparaître au sein même du matériau. L'existence de ces gradients a été vérifiée expérimentalement par Molénat *et al.* [57] et plus récemment par Voisin *et al.* [58] sur des échantillons d'alliage TiAl. Cet alliage comporte deux phases  $\alpha + \gamma$  à basse température, et subit une transformation  $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha$  à  $1335 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . La phase  $\alpha$  possède une structure lamellaire, contrairement à la phase  $\gamma$  qui est caractérisée par des cristaux de forme plus régulière de type équiaxe. Après un traitement SPS de l'alliage TiAl à  $1330$  et  $1340^{\circ}\text{C}$  durant 4 heures, il est possible d'observer une différence de microstructure entre le centre et le bord de l'échantillon (figure 1.8). Ce changement de microstructure met en évidence

que la température au cœur de l'échantillon est plus élevée que la température au bord de celui-ci. Ces travaux constituent, à notre connaissance, les seules expériences visant à démontrer l'existence d'un gradient de température au sein du matériau *via* le suivi d'une transition de phases.

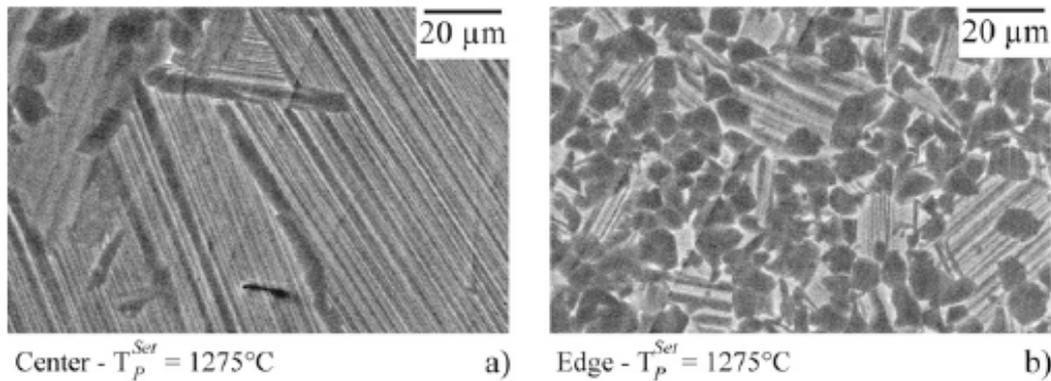


FIGURE 1.8 – Micrographies MEB d'un échantillon de TiAl pour une température de consigne de  $1275^{\circ}\text{C}$  dans une matrice de diamètre 70 mm ; a) au centre de l'échantillon et b) près du bord de l'échantillon. Mise en évidence d'un gradient thermique entre le bord et le cœur de l'échantillon [58].

Au regard de ces résultats, il apparaît qu'une donnée d'importance n'a pas été prise en compte, à savoir la composante mécanique apportée par l'application d'une charge uniaxiale sur le matériau. Ce facteur crucial n'a été intégré que très récemment dans les modèles numériques du frittage assisté par courant pulsé.

#### 1.1.4.2 Couplage électro-thermo-mécanique

Wang *et al.* ont ajouté récemment la dimension mécanique à l'étude du frittage assisté par courant pulsé [52]. L'une des hypothèses de travail simplificatrices utilisées porte sur l'effet du courant électrique. En particulier, en s'appuyant sur leurs travaux antérieurs d'Anselmi-Tamburini *et al.*, Wang *et al.* ont considéré que le flux de courant pouvait être assimilé à un courant d'intensité constante. Afin de se placer dans des conditions proches des conditions expérimentales, Wang *et al.* ont choisi de travailler à courant constant, le

dispositif SPS étant alors piloté en courant et non en tension. Leur étude, cependant, ne considère pas la densification de l'échantillon pulvérulent, considéré dans ces conditions comme un solide dense et isotrope possédant un comportement élastique.

Une étude de la distribution des contraintes verticale, radiale et angulaire a été menée par Antou *et al.* en 2009 [54]. Cette étude ne prend pas en considération la densification de la poudre, cependant elle permet de constater l'importance des composantes radiale et angulaire de la contrainte. En effet, ces auteurs ont montré que ces deux composantes, provenant, d'une part, des différences de coefficients de dilatation thermique entre la poudre et la matrice et, d'autre part, de l'existence de gradients de température, ne devaient pas être négligées. En effet, le fait de les négliger entraîne une sous-estimation de la contrainte appliquée à l'échantillon, et donc une erreur dans la modélisation. Au cours de leur étude sur une poudre d'oxycarbure de zirconium, Antou *et al.* ont ainsi évalué, pour une contrainte appliquée de 100 MPa et à une température de consigne de 1950°C (matrice de diamètre interne 10 mm, externe 25 mm), les contraintes radiale et angulaire appliquées à l'échantillon. Cette étude montre que, bien que les valeurs numériques soient surestimées, la modélisation ne prenant en compte que la composante élastique (le fluage est négligé), les valeurs radiale et tangentielle de la contrainte peuvent très largement dépasser la valeur de la contrainte axiale appliquée.

Ces contraintes ne sont pas uniformes au sein du matériau et de la matrice, ce qui peut mener à des gradients de densité, de porosité et de taille de grains au sein du matériau fritté. Song *et al.* ont ainsi étudié ces gradients de contrainte dans un modèle électrothermo-mécanique appliqué à une poudre de fer traitée dans une matrice en nitrure de silicium (diamètre intérieur 20 mm, extérieur 58 mm) [59]. Sur la figure 1.9, on peut par exemple observer la présence de gradients de densité et donc de dureté au sein du matériau à l'issue du traitement thermique. Ces gradients sont orientés selon la direction radiale de l'échantillon, perpendiculairement à la direction d'application de l'effort.

On peut cependant observer sur la figure 1.9(b) que les inhomogénéités microstruc-

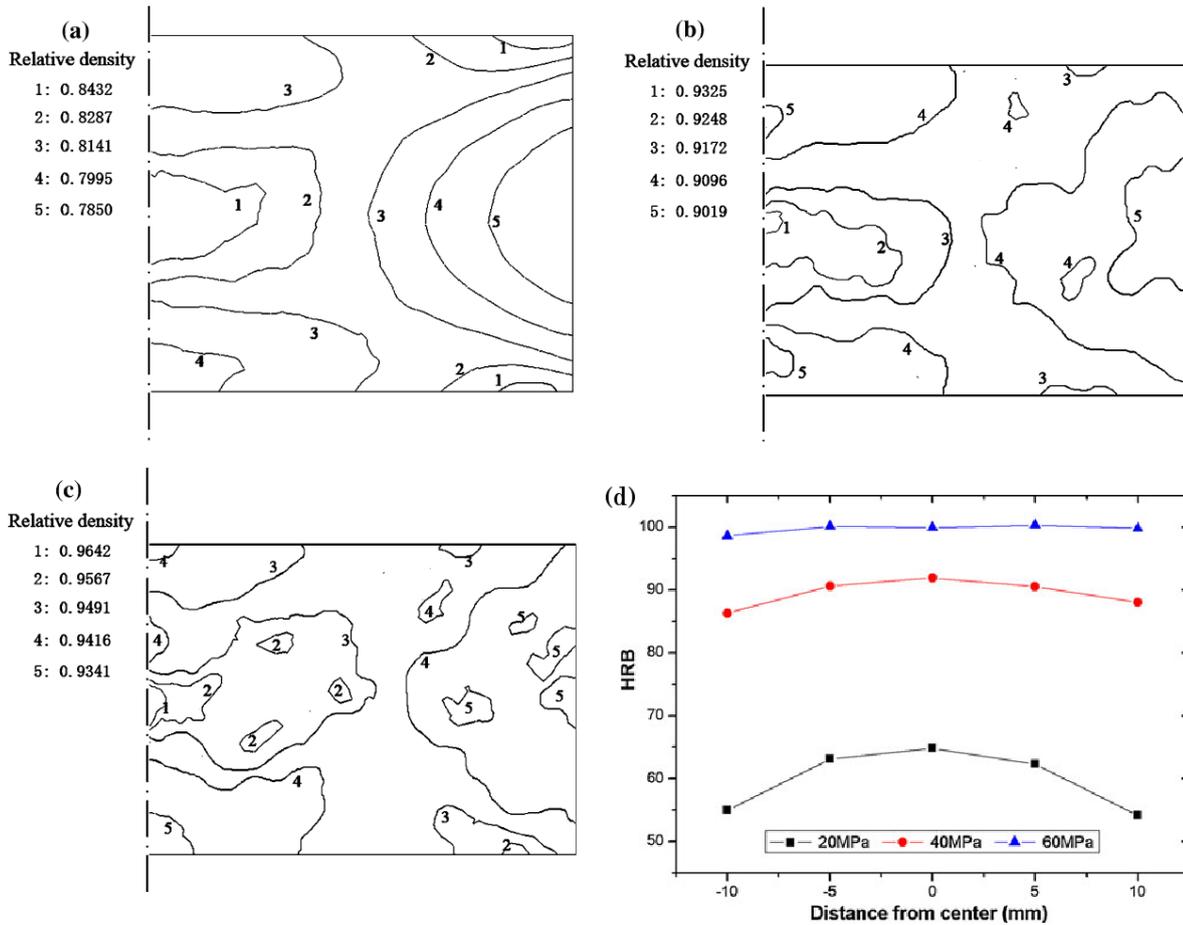


FIGURE 1.9 – Gradients de densité et de dureté dus aux gradients d’effort en SPS sur des échantillons de 20 mm de diamètre : (a) Carte de densité pour un effort appliqué de 20 MPa, (b) 40 MPa, (c) 60 MPa et (d) Gradient de dureté mesuré dans la direction axiale de l’échantillon [59].

turales générées par l’application de la contrainte sur le matériau tendent à s’amenuiser pour des contraintes appliquées plus élevées. Cette tendance est corrélée à une homogénéisation de la densité au sein de l’échantillon [59].

Très récemment, Olevsky *et al.* ont développé sous COMSOL<sup>TM</sup> un modèle tridimensionnel intégrant également la densification du matériau [55]. Les cinq paramètres implémentés dans le modèle sont :

- le flux du courant électrique,
- le chauffage induit par effet Joule,
- la déformation mécanique,
- la densification,
- le grossissement granulaire.

Ce modèle numérique présente l'intérêt de simuler en trois dimensions non seulement les évolutions de la température, de la distribution du courant et de la contrainte, mais également des cinétiques de densification et de grossissement granulaire, ainsi que les gradients de température, porosité et taille des grains au sein d'un empilement granulaire d'alumine. Ces travaux ont été couplés à des essais expérimentaux afin de vérifier la validité du modèle numérique [55,60].

Les configurations considérées dans l'étude correspondent à quatre assemblages de tailles différentes (matrices de diamètres 40 à 56 mm sur une machine FCT et matrices de diamètres 15 à 56 mm sur une machine SPS Syntex), l'outillage étant composé dans tous les cas de graphite.

Les résultats numériques présentent une bonne adéquation avec les essais expérimentaux. L'étude montre que pour un même appareillage, les résultats expérimentaux obtenus sur différentes dimensions de matrices peuvent être corrélés aux résultats de la simulation numérique, rendant possible la prédiction du comportement du matériau à différentes échelles.

Ces auteurs ont également intégré une étude de l'influence de la dimension de la matrice sur les gradients thermiques au sein de l'échantillon. Il est très intéressant de noter que le signe du gradient de température est susceptible de changer uniquement si les dimensions

de la matrice varient. Pour une vitesse de montée en température de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , les auteurs constatent que le gradient de température défini par  $\frac{T_1-T_2}{d_{12}}$ , avec  $T_1$  la température au centre de l'échantillon,  $T_2$  la température au bord de celui-ci et  $d_{12}$  la distance entre les points de mesure, est négatif dans le cas d'une matrice de diamètre intérieur 40 mm, mais positif dans le cas d'une matrice de 48 mm. Olevsky *et al.* suggèrent la possibilité de contrôler les gradients de microstructure en faisant varier les dimensions de la matrice [55].

Ces différents travaux mettent en exergue l'absence de prise en compte dans les modèles numériques des phénomènes spécifiques généralement associés dans la littérature au procédé SPS. À ce sujet, la suite du manuscrit sera focalisée sur une description plus fine des processus spécifiques associés à l'application d'un courant électrique pulsé de forte intensité sur un lit de poudre.

## 1.2 Effets spécifiques présumés du frittage SPS

La littérature reste peu prolixe en ce qui concerne les phénomènes spécifiques au frittage SPS. Plusieurs hypothèses ont été émises depuis le développement du SPS, mais peu de preuves expérimentales ont réellement été apportées, la grande majorité des publications étant centrée sur les matériaux et leurs propriétés et non sur l'identification des dits phénomènes spécifiques.

### 1.2.1 Présence de plasmas

L'une des hypothèses les plus fréquemment émises dans la littérature est la formation de micro-plasmas entre les particules élémentaires [1, 27, 37–41]. Ce phénomène n'apparaîtrait qu'au premier stade du frittage, lors de la formation de contacts ponctuels entre les grains.

Les principales étapes de génération de ces micro-plasmas sont schématisés sur la figure 1.10. Lors de l'étape initiale (I), le courant pulsé imposé par le SPS génère entre les

## 1.2. Effets spécifiques présumés du frittage SPS

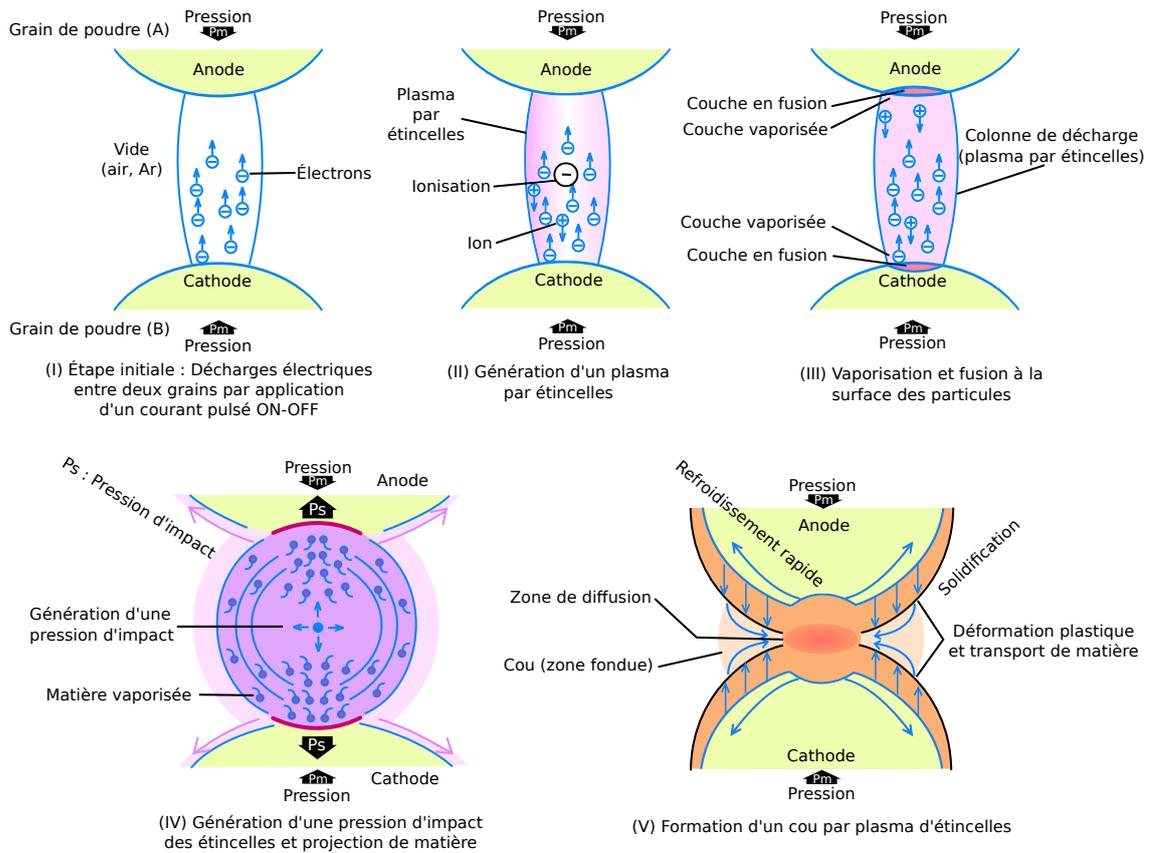


FIGURE 1.10 – Schéma de principe supposé des mécanismes impliqués lors d'une impulsion de courant entre deux grains de poudre (Reproduction aimablement autorisée par Fuji Electronic Industrial Co., Ltd.).

grains une différence de potentiel suffisante pour arracher des électrons à l'un des deux grains jouant le rôle de cathode. Les électrons ainsi émis vont se déplacer au sein d'une étincelle (étape II) vers l'anode, qui va subir une ionisation. L'augmentation de température générée par le passage d'un courant de densité très élevée au niveau du contact entraîne alors une fusion superficielle locale, permettant la formation d'une fine couche de liquide (étape III) qui favoriserait les transports de matière par évaporation-condensation. La matière vaporisée forme alors un plasma qui se dépose sur les grains (étape IV), permettant la formation d'un cou entre les deux grains (étape V). Toutefois, cette hypothèse est de plus en plus remise en cause, car malgré les méthodes d'expérimentation mises en place, aucun plasma n'a pu être observé directement [3, 4]. Dans cette étude, Hulbert *et*

*al.* ont placé entre les deux pistons de la matrice un demi-cylindre de cuivre, lui-même placé entre deux disques de cuivre, et une fibre optique au niveau du contact entre la partie cylindrique et le disque. Ce dispositif a permis de forcer le passage du courant au travers de l'échantillon de cuivre. Néanmoins, aucune signature lumineuse susceptible de correspondre à la formation d'un plasma n'a été observée.

### 1.2.2 Gradients de température locaux

Il a été démontré précédemment que la méthode de chauffage du SPS, à savoir la génération de chaleur par effet Joule due au passage du courant, entraînait l'existence de gradients de température macroscopiques [50, 53–58]. Peu de travaux, en revanche, se sont intéressés à l'existence de gradients thermiques microscopiques, c'est-à-dire au niveau des contacts intergranulaires. Olevsky et Froyen [46] ont pris en considération leur présence dans le cadre d'une modélisation numérique du frittage SPS. Selon ces auteurs, une différence de température importante sur des courtes distances est susceptible de générer un effet dit de Ludwig-Soret, c'est à dire un gradient de concentration entre la zone chaude et la zone froide, activant ainsi le transport de matière d'une zone vers l'autre. Plus particulièrement, l'effet Ludwig-Soret, décrit initialement par Chipman [61], engendre un phénomène de diffusion au sein de la matière dû au gradient spatial de température, qui génère une diffusion de lacunes favorisant le transport de matière. Cet effet peut exister du fait de gradients thermiques radiaux (dans tout le matériau), mais également à un niveau plus local (entre deux grains), facilitant la formation de joints de grains lors du frittage. Ce flux de matière est d'autant plus important que le gradient de température est grand.

### 1.2.3 Effets du champ électrique

Plusieurs études ont attribué l'effet bénéfique d'un traitement SPS à celui d'un champ électrique. Cette hypothèse s'appuie généralement sur l'étude de l'évolution de la micro-

structure au cours d'un traitement SPS plus ou moins prolongé. Ainsi, les travaux de Gurt Santanach *et al.* [42] ont mis en évidence un phénomène de migration unidirectionnelle des cations  $\text{Fe}^{3+}$  lors d'un traitement SPS d'une poudre de formulation  $\alpha\text{-Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ .

Ce phénomène d'électromigration (*i.e.* migration d'espèces chargées sous l'action d'un champ électrique) a été observé par Munir *et al.* [43]. Dans ces travaux, trois couches métalliques sont superposées (*i.e.* une couche d'or placée entre deux couches d'aluminium). Ces matériaux sont ensuite soumis à un recuit à  $450^\circ\text{C}$  durant 4 heures. Plus la densité de courant appliquée est importante, plus la cinétique de croissance de la couche de produit Al-Au aux interfaces est rapide. La figure 1.11 illustre ce phénomène. Les dendrites observées se forment parallèlement au champ électrique, dirigé verticalement sur la figure.

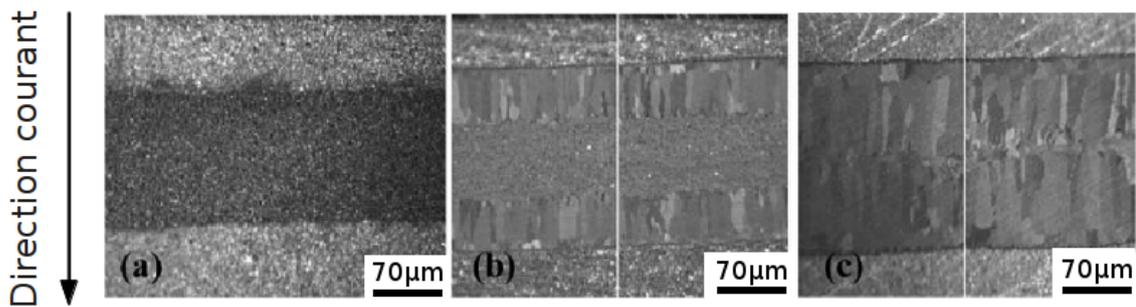


FIGURE 1.11 – Phénomène d'électromigration observé par Munir *et al.* aux interfaces de couches d'Au et Al, après recuit à  $450^\circ\text{C}$  durant 4 h (couches extérieures : Al, couche intérieure : Au) : (a) sans courant, (b) densité de courant  $0,51.10^3 \text{ A/cm}^2$  et (c) densité de courant  $1,03.10^3 \text{ A/cm}^2$  [43].

De la même manière, Kondo *et al.* [34] ont relevé un phénomène d'électromigration lors du frittage d'une couche de zirconium en contact avec une couche de carbone. Lors du traitement thermique ( $1773 \text{ K}$  durant  $1800 \text{ s}$ ), il se produit une réaction à l'interface entre les deux couches de matière, qui forme alors une couche de carbure de zirconium (ZrC). Durant l'expérience, Kondo *et al.* ont comparé la croissance de cette couche de ZrC lors d'un traitement par SPS « classique », c'est à dire en laissant le courant traver-

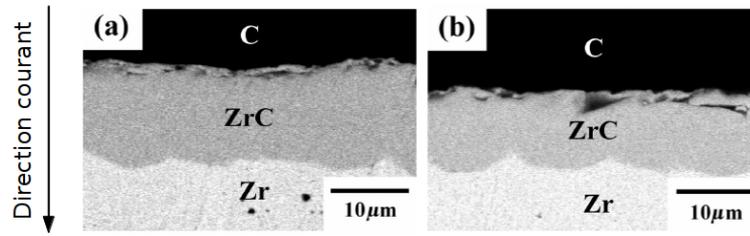


FIGURE 1.12 – Croissance de la couche de ZrC lors du traitement par Spark Plasma Sintering à 1773 K durant 1800 s (a) avec courant et (b) avec un courant négligeable [34].

ser l'échantillon, à un traitement plus classique de type radiatif, en isolant l'échantillon du courant et en forçant celui-ci à passer à travers une matrice. Il a alors été observé que le fait de limiter l'intensité du courant passant dans l'échantillon amoindrissait l'épaisseur de la couche de ZrC formée lors du frittage (cf figures 1.12 (a) et (b) ). Dans les deux cas, la tension délivrée par l'appareil est comparable et avoisine les 6 V.

Lors d'une étude effectuée sur une poudre de zircone visant à comparer le comportement au frittage par Hot Pressing et Spark Plasma Sintering, Bernard-Granger *et al.* ont pu observer des différences microstructurales notables après refroidissement. Ainsi, dans le cas du frittage SPS, contrairement au frittage HP, les grains présentent une orientation cristallographique préférentielle, conduisant à l'apparition de nombreux moirés [44]. Lors de cette étude, il a également été remarqué que les échantillons frittés par SPS avaient une conductivité ionique supérieure à celle des échantillons frittés par HP.

Par ailleurs, Misawa *et al.* ont observé une influence de la présence ou non de courant passant à travers l'échantillon sur l'évolution d'une céramique de type ZnO dopé [45]. Deux essais ont été conduits : i) un traitement de frittage SPS dans des conditions normales, *i.e.* une poudre de ZnO dans une matrice de graphite comprimée entre deux pistons, ii) la même expérience en isolant la poudre des pistons à l'aide de deux plaques d'alumine. Cette expérience comparative a permis de montrer que le grossissement granulaire semblait beaucoup plus important dans le cas où l'échantillon n'était pas isolé du courant (cf figure 1.13). Il semblerait donc que le courant interne (*i.e.* traversant l'échantillon de

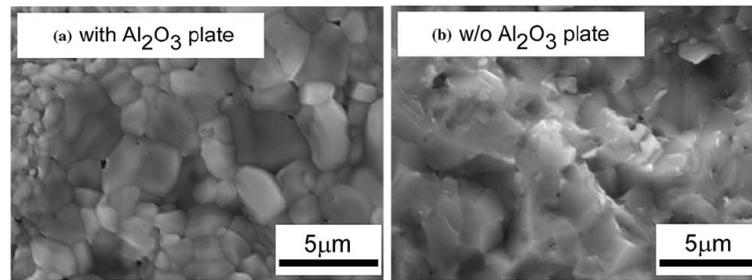


FIGURE 1.13 – Observations microstructurales par microscopie électronique à balayage d’une poudre de ZnO frittée par SPS (a) isolée du courant par des plaques d’alumine et (b) non isolée [45].

ZnO) influence de manière importante l’évolution de la microstructure.

Enfin, très récemment, Bonifacio *et al.* ont mis en évidence que l’application d’un champ électrique lors du traitement de frittage permettait le nettoyage de la surface de la couche d’oxyde par « claquage diélectrique » [47]. Leur expérience a consisté à appliquer un champ électrique à des particules de nickel nanométriques, couvertes nativement d’une fine couche d’oxyde (d’épaisseur voisine de 2 nm), à l’intérieur d’un microscope électronique en transmission (MET). Un courant de fuite, d’abord constant puis augmentant progressivement, est mesuré. Bonifacio *et al.* interprètent la présence de ce courant comme le résultat d’une multiplication de ruptures diélectriques des couches d’oxydes aux points de contact intergranulaires. Ces ruptures diélectriques entraînent *in fine* la formation de cous métalliques entre les particules.

Des observations par MET *in situ* montrent que la couche d’oxyde est détruite pour une tension de  $10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ . La couche d’oxyde de 2 nm d’épaisseur est réduite pour laisser place à un cou de 3 nm de diamètre. Selon ces mêmes auteurs, le nettoyage de la surface des grains se fait en quatre étapes (voir figure 1.14). L’étape I représente l’état initial (*i.e.* avant application du courant) et correspond à deux grains de nickel couverts d’une couche d’oxyde en contact. Lors de l’application du courant (étape II), le champ électrique produit une polarisation de la couche d’oxyde, ce qui entraîne la formation de

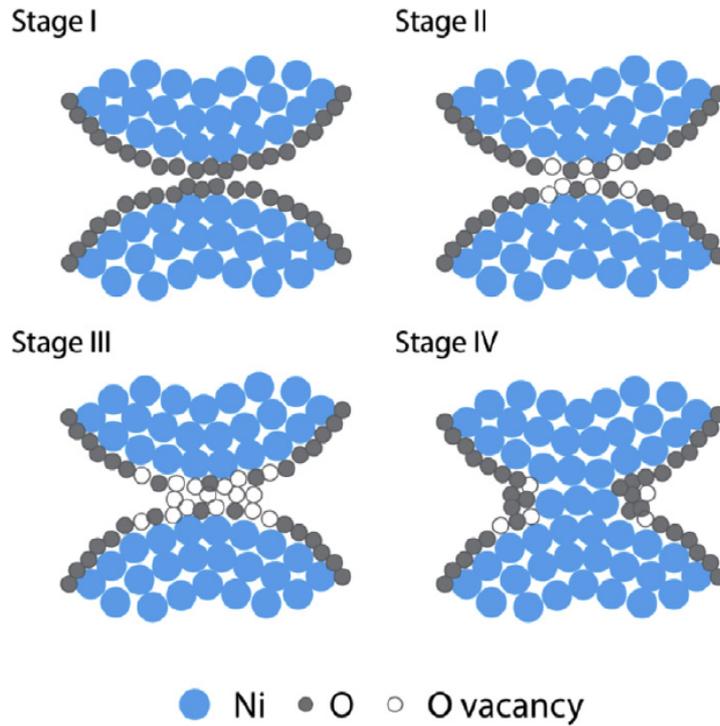


FIGURE 1.14 – Schéma des différentes étapes de nettoyage des zones de contact de nanoparticules basé sur le claquage diélectrique de la couche d'oxyde induit par un champ électrique. L'étape I est l'étape initiale, avant application du champ électrique. Les étapes II et III mettent en jeu la formation de lacunes d'oxygène ainsi que la migration de l'oxygène, respectivement. L'oxyde en surface au point de contact est nettoyé lors de l'étape IV [47].

lacunes d'oxygène, possédant une charge positive et agissant donc comme des pièges à électrons. L'application continue du champ électrique au cours du temps entraîne l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène et ce, jusqu'à une valeur limite du nombre de défauts (étape III). Au final, un champ électrostatique local s'établit à travers la couche d'oxyde, qui atteint le seuil de claquage diélectrique de celui-ci. Selon Bonifacio, ce champ électrique local est plus important que le champ externe appliqué à l'empilement granulaire. Par la suite, l'oxygène migre de la zone de contact inter-particules vers l'extérieur, permettant le nettoyage de la surface de la couche d'oxyde et finalement, la formation du cou métallique (étape IV).

### 1.2.4 Effets électromagnétiques

À ce jour, les effets du champ électromagnétique généré par le courant pulsé n'ont pas été réellement explorés. Néanmoins, si l'on observe un train de pulses de courant « standard » de type 12 : 2 (soit 12 pulses de 3,3 ms suivis de 2 temps morts, cf figure 1.15), la forte variation de courant (de l'ordre de plusieurs centaines d'ampères par milliseconde) doit conduire à la génération d'un important champ électromagnétique.

Néanmoins, même s'ils ne se sont pas directement intéressés aux effets du champ électromagnétique, Misawa *et al.* ont pu en démontrer l'existence [45]. Plus précisément, le but de cette étude était de mesurer l'intensité du courant traversant un échantillon. Pour ce faire, la matrice en graphite a été équipée d'une sonde magnétique (cf figure 1.16 a.). Ce dispositif a permis de mesurer le courant passant dans la zone de rayon  $r$ ,  $r$  étant la distance entre le centre de la matrice et la sonde, et ainsi dissocier la partie du courant qui passe dans la matrice de celle qui traverse l'échantillon. Perpendiculairement au sens de passage du courant, deux électrodes de platine ont été implantées afin de mesurer la diminution de la résistance du matériau au cours du frittage. Lors de cette expérience, Misawa *et al.* ont pu comparer l'intensité du courant traversant l'échantillon en fonction

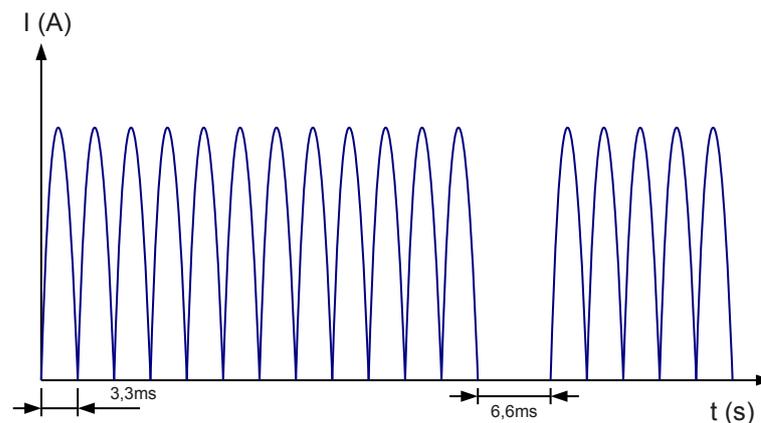


FIGURE 1.15 – Courant délivré par le SPS lors d'un cycle de type 12 : 2.

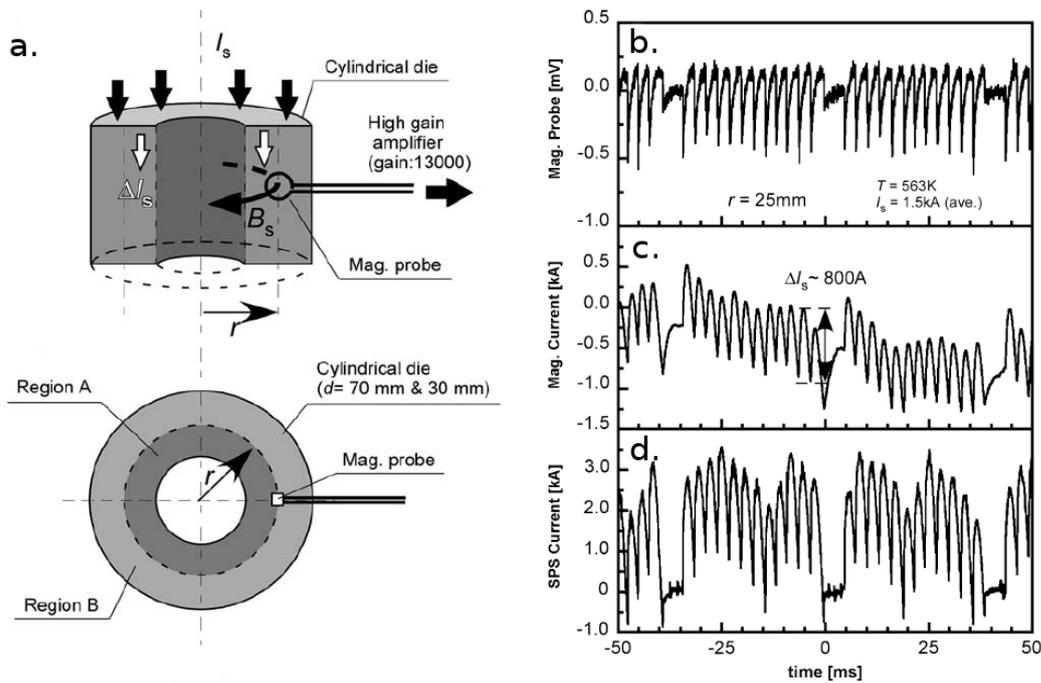


FIGURE 1.16 – Instrumentation de la matrice SPS pour mesure du courant par sonde magnétique (d’après [45]) : a. Matrice instrumentée, b. Courant brut mesuré par la sonde, c. Courant interne estimé (dans la région A) et d. Courant total de frittage.

de sa nature isolante ou conductrice électrique. Les résultats expérimentaux montrent qu’une intensité de courant plus importante passe au cœur de l’échantillon si celui-ci est conducteur, et que dans les deux cas la fraction de courant au cœur du matériau augmente au fur et à mesure de l’avancement de la densification. Cette observation est corrélée à une importante chute de résistance au cours du traitement thermique pour les deux types de matériaux (ZnO et Cu).

Dans le cas de matériaux semi-conducteurs de type ZnO, une comparaison entre le frittage SPS et le frittage naturel (sous air à pression atmosphérique dans les deux cas) a été effectuée notamment en terme d’évolution de la conductivité électrique. La chute de résistance intervient de manière beaucoup plus rapide et à plus basse température dans le cas du frittage SPS. Cependant vers  $1250^\circ\text{C}$  la résistance de l’échantillon est de l’ordre de l’ohm pour les deux types de traitements de frittage. En revanche, la résistance

de l'échantillon fritté naturellement augmente à nouveau durant le refroidissement pour atteindre le millier d'ohms, contrairement à la résistance de l'échantillon fritté par SPS.

Concernant le matériau conducteur (cuivre), un point d'inflexion a pu être observé sur la courbe donnant l'évolution de la fraction du courant passant dans l'échantillon. Ce comportement est expliqué par l'élimination de la couche d'oxyde et par la formation de ponts entre les particules de cuivre. Ce phénomène de nettoyage de surface des particules par le courant pulsé a été proposé par plusieurs auteurs comme l'un des effets spécifiques possibles du frittage SPS, et a été détaillé dans le paragraphe 1.2.3 [37, 54].

Les expériences menées par Misawa *et al.* permettent de prouver l'existence d'un champ magnétique dû au courant pulsé susceptible de générer des effets spécifiques. Par ailleurs, la chute de résistance des matériaux frittés est en adéquation avec l'hypothèse d'une réduction de la couche d'oxyde superficielle présente à la surface des grains par le courant pulsé.

La suite de cette synthèse bibliographique porte sur la présentation des principaux modèles analytiques de frittage sous charge qui ont été souvent transposés au frittage SPS pour interpréter les mécanismes des densification associés.

## 1.3 Modélisation analytique du frittage sous charge en régime isotherme

Actuellement, seuls deux modèles analytiques ont été développés pour le frittage SPS. Le premier, développé par Olevsky *et al.* en 2006 [62], intègre les phénomènes de viscoplasticité ainsi que le phénomène d'électromigration pour les poudres métalliques. Le second, développé également par Olevsky *et al.* en 2009 [46] pour les poudres céramiques, intègre en plus de la viscoplasticité le phénomène de diffusion thermique produit par des gradients thermiques non seulement radiaux mais également locaux, au niveau des zones de

contact entre les grains. Cependant, ce sont toujours actuellement les modèles développés spécifiquement pour le frittage sous charge Hot Pressing (HP) ou Hot Isostatic Pressing (HIP) qui sont les plus utilisés.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à trois modèles décrivant dans la littérature le frittage sous charge : i) le modèle de Norton, modèle historique du frittage HP appliqué en régime isotherme. ii) Le modèle micromécanique de Norton-Green, développé pour le fluage des métaux. iii) Le modèle d'Olevsky et Froyen, modèle récent prenant en compte les phénomènes spécifiques dus au courant électrique.

### 1.3.1 Rappel sur les mécanismes de frittage naturel

Le frittage peut être divisé en trois étapes, chacune représentant un intervalle de temps ou de densité au cours duquel la microstructure peut être considérée comme relativement bien définie. La figure 1.17 résume les structures géométriques idéales proposées par Coble [63].

Lors de la première étape (transition entre la figure 1.17a et la figure 1.17b, densité  $\leq 0,65$ ), des cous se forment entre les particules, menant à la création de joints de grains. Cette étape est relativement rapide, et se produit par diffusion, évaporation-condensation ou écoulement plastique ou visqueux.

L'étape intermédiaire commence lorsque les pores ont atteint leur état d'équilibre ( $0,65 \leq \text{densité} \leq 0,90$ ). À ce stade, ils forment encore un réseau de boyaux ouvert localisé aux arêtes des grains (cf figure 1.17c). La densification se produit lorsque les pores rétrécissent pour réduire leur section. Enfin, ils deviennent instables et finissent par s'effondrer, laissant des pores isolés. Cela constitue le début de l'étape finale du frittage.

Lors de la dernière étape (densité  $\geq 0,90$ ), les pores sont isolés aux sommets des grains, comme illustré sur la figure 1.17d. Ceux-ci rétrécissent continuellement au fur et à mesure de l'avancement du frittage, pouvant aller jusqu'à disparition complète.

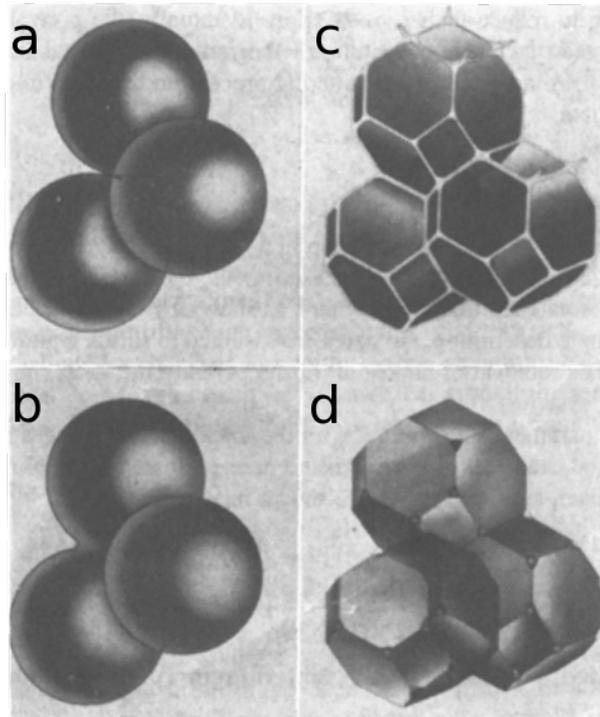


FIGURE 1.17 – Structures géométriques des étapes de frittage. (a) Étape initiale : les grains sont en contact tangentiel. (b) Vers la fin de la première étape de frittage : les grains ont commencé à coalescer. (c) Étape intermédiaire : les grains ont adopté une forme de tétrakaidécaèdre (octaèdre tronqué), emprisonnant la porosité (en blanc) sous forme de canaux aux arêtes des grains. (d) Étape finale : les pores sont des inclusions tétraédriques aux angles où se rencontrent les tétrakaidécaèdres.

Le frittage naturel en voie solide des matériaux polycristallins peut faire intervenir au minimum six chemins de transport de matière, qui définissent les mécanismes de frittage. Ces chemins sont représentés sur la figure 1.18. Ces six chemins permettent la formation et la croissance des cous entre les particules, en revanche seuls certains d'entre eux permettent le retrait et la densification (cf tableau 1.1 pour plus de détails sur les mécanismes mis en jeu).

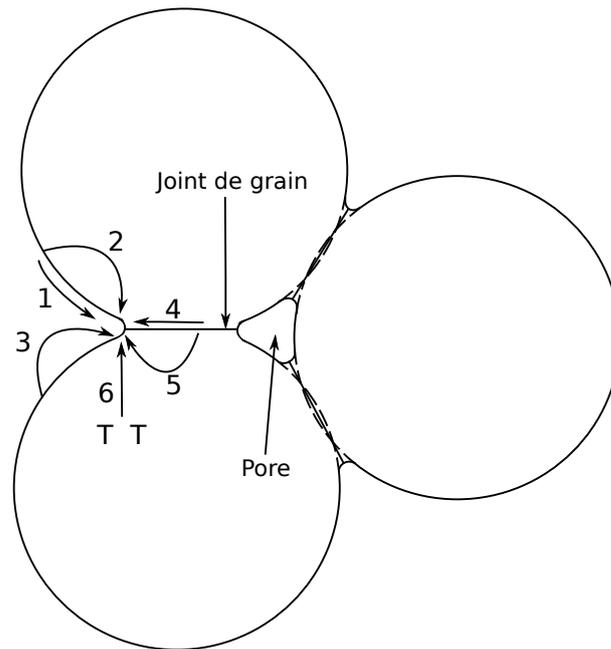


FIGURE 1.18 – Six mécanismes peuvent entrer en jeu lors du frittage naturel d’un matériau polycristallin : (1) la diffusion en surface, (2) la diffusion en volume à partir de la surface, (3) l’évaporation-condensation, (4) la diffusion au joint de grain, (5) la diffusion en volume à partir du joint de grain et (6) la diffusion en volume à partir des dislocations.

| Mécanisme n° | Chemin de diffusion         | Source de matière | Destination de la matière | Mécanisme densifiant ? |
|--------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------|------------------------|
| 1            | Diffusion en surface        | Surface           | Cou                       | Non                    |
| 2            | Diffusion en volume         | Surface           | Cou                       | Non                    |
| 3            | Transport en phase vapeur   | Surface           | Cou                       | Non                    |
| 4            | Diffusion au joint de grain | Joint de grain    | Cou                       | Oui                    |
| 5            | Diffusion en volume         | Joint de grain    | Cou                       | Oui                    |
| 6            | Diffusion en volume         | Dislocations      | Cou                       | Oui                    |

TABLE 1.1 – Résumé des mécanismes intervenant lors du frittage en voie solide.

### 1.3.2 Modèle de Norton modifié pour le frittage sous charge

Le modèle de Norton est adapté de la loi de fluage des matériaux denses décrite par Mukherjee et Dorn en 1969 [64]. Ce modèle modifié a pour but de décrire l'évolution de la densification de matériaux céramiques poreux au cours du frittage. Deux approches de ce modèle seront discutées dans la suite de ce document : l'approche de Bernard-Granger et celle de Langer.

#### 1.3.2.1 Approche de Bernard-Granger

Le modèle de Norton modifié pour le frittage sous charge a été défini comme suit par Bernard-Granger *et al.* [65] :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = K \cdot \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \cdot \left(\frac{b}{G}\right)^m \cdot \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (1.1)$$

avec  $\rho$  la densité relative instantanée,  $t$  le temps,  $\sigma_{eff}$  la contrainte effective instantanée agissant sur le lit de poudre,  $\mu_{eff}$  le module de cisaillement instantané,  $Q_d$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $n$  un exposant caractéristique du mécanisme de frittage,  $m$  un exposant caractéristique de la taille de grains,  $b$  le vecteur de Burgers,  $G$  la taille des grains,  $K_0$  une constante.

Le frittage sous charge peut être décrit par l'équation 1.2 en l'absence de grossissement granulaire :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = K_0 \cdot \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \cdot \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (1.2)$$

La densité relative instantanée  $\rho$  peut être calculée en fonction de la variation de hauteur instantanée ( $L$ ) de l'échantillon au cours du frittage selon la relation suivante :

$$\rho = \frac{L_f}{L} \cdot \rho_f \quad (1.3)$$

avec  $L_f$  la hauteur finale de l'échantillon et  $\rho_f$  la densité finale de l'échantillon.

Pour évaluer la contrainte effective agissant sur le lit de poudre, Bernard-Granger *et al.* ont proposé de considérer le modèle géométrique suivant, développé par Helle *et al.* dans le cadre du frittage par HIP d'un empilement aléatoire de poudres sphériques monodisperses [66] :

$$\sigma_{eff} = \frac{1 - \rho_0}{\rho^2(\rho - \rho_0)} \cdot \sigma_{mac} \quad (1.4)$$

avec  $\rho_0$  la densité de l'échantillon à cru et  $\sigma_{mac}$  la contrainte macroscopique appliquée à l'échantillon.

De la même manière, Bernard-Granger *et al.* proposent de considérer le modèle empirique de Lam *et al.* [67] pour estimer le module d'élasticité effectif en fonction de la densité :

$$\frac{E_{eff}}{E_{th}} = 1 - \frac{P}{P_0} \quad (1.5)$$

avec  $E_{eff}$  le module d'Young effectif du matériau poreux,  $E_{th}$  le module d'Young du matériau dense,  $P = 1 - \rho$  la fraction de porosité et  $P_0 = 1 - \rho_0$  la fraction de porosité à cru.

Le module d'Young effectif et le module de cisaillement effectif sont liés par l'expression suivante :

$$\mu_{eff} = \frac{E_{eff}}{2(1 + \nu_{eff})} \quad (1.6)$$

avec  $\nu_{eff}$  le coefficient de Poisson effectif, susceptible d'évoluer avec la densité mais considéré constant dans cette étude (approche identique à celle de Bernard-Granger [65]).

En combinant les équations 1.5 et 1.6, on obtient :

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1 + \nu_{eff})} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \quad (1.7)$$

Pour une température de palier fixée, l'équation de Bernard-Granger peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = K_1 \cdot \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (1.8)$$

Il est donc possible de déduire la valeur de l'exposant de contrainte  $n$  par passage au logarithme de l'équation 1.8 (voir figure 1.19a)), qui devient alors :

$$\ln \left[ \frac{1}{\mu_{eff}} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \right] = n \cdot \ln \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) + K_2 \quad (1.9)$$

Pour une même contrainte et une valeur de  $n$  identique, on peut déduire l'énergie d'activation apparente nécessaire au frittage en exprimant l'équation 1.2 sous la forme suivante (voir figure 1.19b)) :

$$\ln \left[ \frac{T}{\mu_{eff}} \cdot \left( \frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}} \right)^n \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \right] = -\frac{Q_d}{RT} + K \quad (1.10)$$

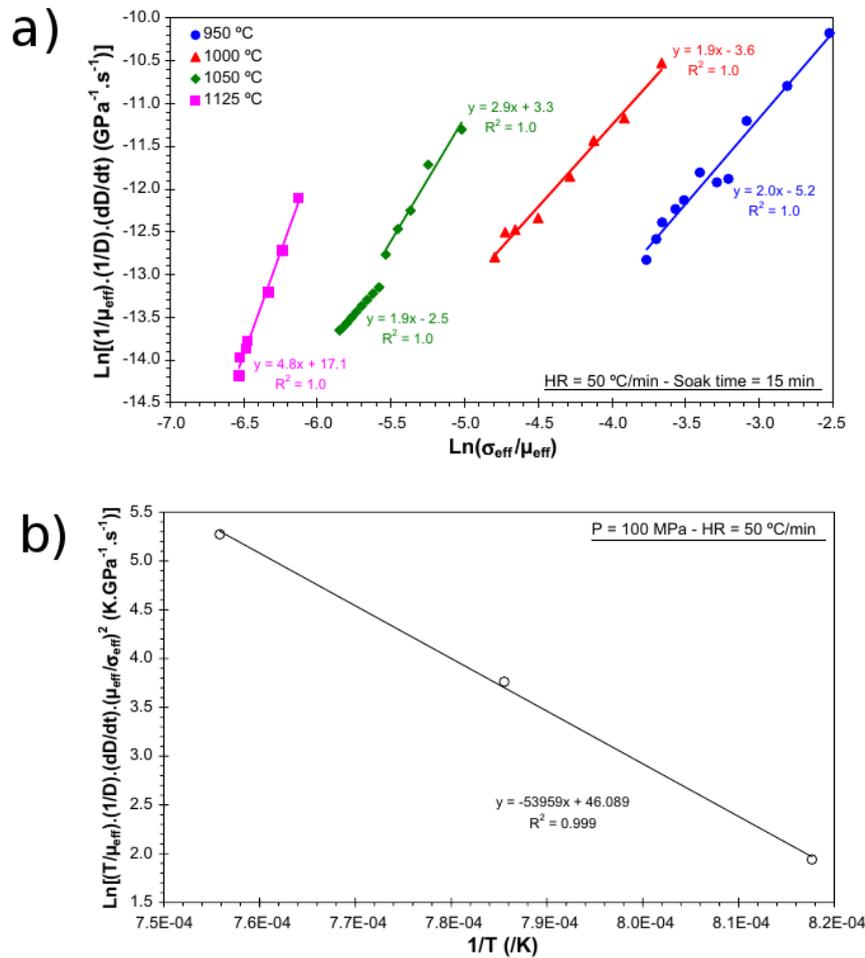


FIGURE 1.19 – Détermination de a) l'exposant de contrainte et de b) l'énergie d'activation apparente du frittage selon l'approche de Bernard-Granger [65].

### 1.3.2.2 Approche de Langer

Langer *et al.* ont comparé l'effet de la contrainte appliquée, de la température de palier, de la taille des grains sur les cinétiques de densification pour une microstructure donnée, c'est à dire pour une densité fixée. À l'inverse, Bernard-Granger a déterminé l'évolution de la contrainte effective au cours du palier isotherme en utilisant des modèles géométriques

et empiriques. Cette approche interdit la détermination de l'exposant de contrainte  $n$  sur un seul essai, il est nécessaire de disposer de plusieurs essais à une même température mais pour plusieurs contraintes appliquées.

La loi de Norton a été exprimée comme suit par Langer *et al.* :

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \frac{H \cdot D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{G^m k T} \cdot (\Phi \cdot \sigma_{mac})^n \quad (1.11)$$

avec :

$$\Phi = \frac{1 - \rho_0}{\rho^2(\rho - \rho_0)} \quad (1.12)$$

et  $\rho$  la densité instantanée,  $\rho_0$  la densité à cru,  $H$  une constante,  $G$  la taille des grains,  $D_0$  un facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion de l'espèce à vitesse de diffusion limitante,  $Q_d$  l'énergie d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $\sigma_{mac}$  la contrainte macroscopique uniaxiale appliquée,  $m$  l'exposant de taille de grains dépendant du grossissement granulaire et  $n$  l'exposant de contrainte dépendant du mécanisme de densification.  $\Phi$  est un facteur d'intensité de contrainte permettant, comme dans l'approche de Bernard-Granger, d'estimer la contrainte effective à partir de la contrainte macroscopique.

Pour déterminer la valeur de l'exposant de contrainte  $n$ , Langer choisit donc de représenter  $\ln\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(\Phi \cdot p_a)$  (voir figure 1.20a)). Comme dans l'approche précédente, on se place à température et taille de grains constantes pour déterminer l'exposant de contrainte  $n$ .

L'énergie d'activation est déterminée par linéarisation également, à l'aide la formule suivante (voir figure 1.20b)) :

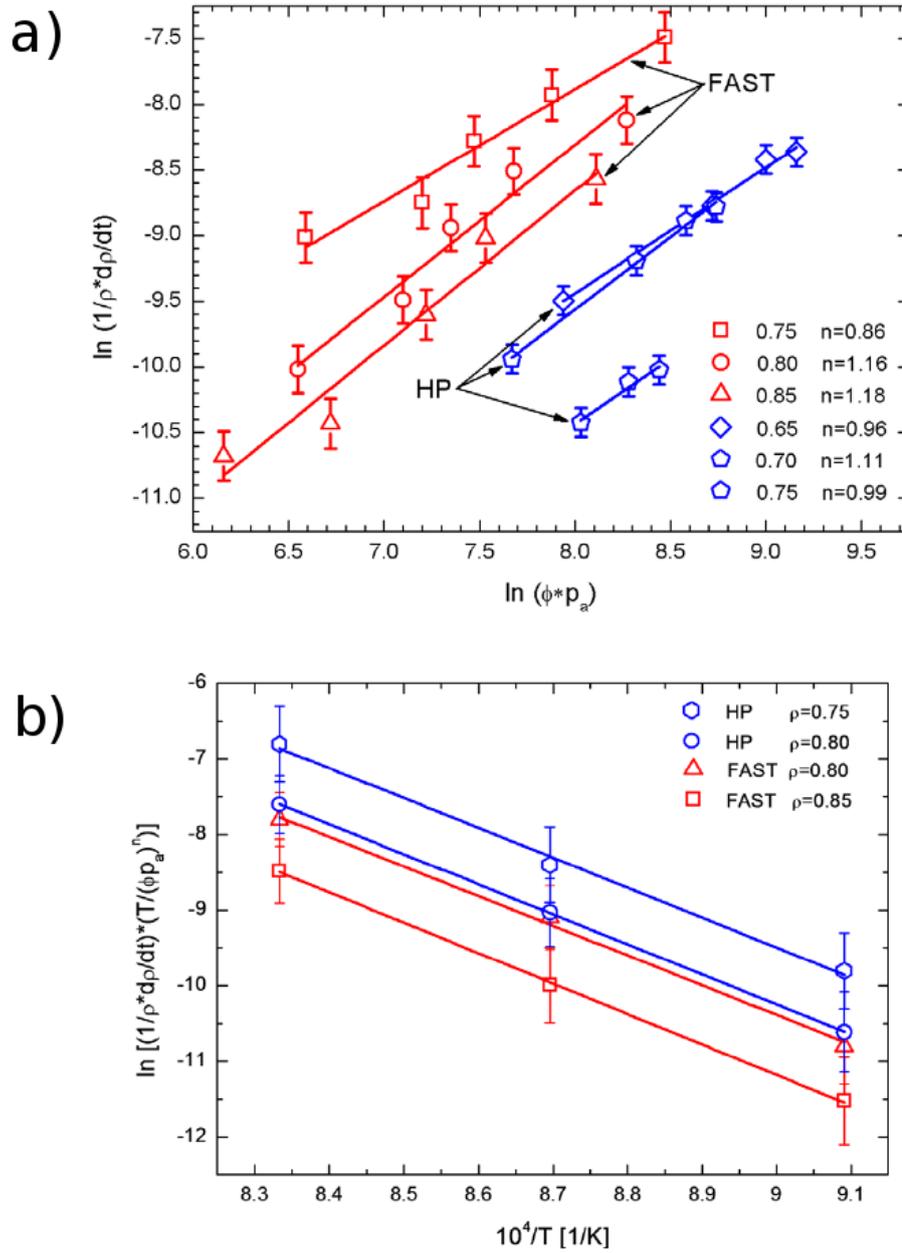


FIGURE 1.20 – Détermination de a) l'exposant de contrainte et de b) l'énergie d'activation apparente du frittage selon l'approche de Langer. FAST = Field Assisted Sintering Technique, le courant pulsé utilisé pour ces expériences correspond à un cycle  $t_{ON} : t_{OFF}$  de 25 : 5 [68].

$$\ln \left[ \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \cdot \frac{T}{(\Phi \cdot p_a)^n} \right] \propto -\frac{Q_d}{RT} \quad (1.13)$$

Contrairement à l'approche de Bernard-Granger, l'approche de Langer n'intègre pas le module de cisaillement du matériau considéré. L'expression suppose une déformation contrôlée par un processus de diffusion et ne prend pas en compte les dislocations.

L'approche de Bernard-Granger ayant été largement utilisée dans la littérature (voir section 1.3.3), il s'agit du modèle que nous avons retenu pour étudier les cinétiques de frittage de l'alumine dans la suite de ce document. Nous nous sommes intéressés à son domaine de validité dans le cas du frittage sous charge traditionnel (HP) avant de tenter de le transposer au frittage sous charge assisté par courant pulsé (SPS).

### 1.3.3 Application aux céramiques du modèle analytique de Bernard-Granger dans la littérature

Le modèle analytique de Norton, que ce soit dans sa première approche comme dans l'approche modifiée par Bernard-Granger, a été largement utilisé dans la littérature, sur un vaste panel de matériaux. Dans ce modèle, chaque mécanisme de densification est caractérisé par un d'exposant de contrainte ( $n$ ) et d'exposant de taille de grains ( $m$ ) (cf tableau 1.2). L'exposant de contrainte traduit le mécanisme de transfert de la matière.

Dans la suite de ce chapitre, des exemples d'applications du modèle de Norton modifié (approche de Bernard Granger) seront présentés.

Le modèle de Norton modifié par Bernard-Granger a été assez largement employé pour déterminer les mécanismes de densification de différents matériaux céramiques. Bernard-Granger a utilisé ce modèle analytique pour déterminer les mécanismes de frittage in-

| Mécanisme                                  | Exposant de contrainte (n) | Exposant de taille de grains (m) |
|--|----------------------------|----------------------------------|
| Diffusion en volume                        | 1                          | 2                                |
| Diffusion aux joints de grains             | 1                          | 3                                |
| Fluage par glissement aux joints de grains | 1 ou 2                     | 1                                |
| Réaction d'interface                       | 2                          | 1                                |
| Écoulement visqueux                        | 1                          | 0                                |
| Glissement aux joints de grains            | 2                          | 1                                |
| <i>Déformations plastiques</i>             |                            |                                  |
| Montée des dislocations                    | >3                         | 0                                |
| Glissement des dislocations                | >4,5                       | 0                                |

TABLE 1.2 – Tableau des valeurs de n et m en fonction du mécanisme de frittage [69, 70].

tervenant lors d'un traitement SPS d'une poudre de zircone yttrée [65]. L'expérience a été conduite avec un appareillage de marque Syntex, SPS-2080, à Toulouse (plateforme PNF<sup>2</sup>). La vitesse de montée en température est de  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (dans le but d'être proche des vitesses de montée en température utilisées en frittage HP) sous une pression de 100 MPa, et à des températures de 950, 1000, 1050, 1125 et 1200°C maintenues durant 5, 15, 60 et 180 min. Pour des températures de 950 et 1000°C, la valeur de n (exposant de contrainte) est respectivement de 1,9 et 2,0. Une transition est observée autour de 1050°C : pour des régimes de contraintes élevées, l'exposant de contrainte augmente jusqu'à 2,9, alors qu'il se maintient à 1,9 pour des régimes de contraintes plus faibles. Enfin, à 1125°C, la valeur de l'exposant de contrainte augmente jusqu'à 4,8. Forts de ces résultats, Bernard-Granger *et al.* indiquent que le frittage de la zircone yttrée peut être régi par différents mécanismes suivant le traitement thermomécanique appliqué. Plus particulièrement, si la température de palier est basse ou si la contrainte effective est faible, l'exposant n est proche de 2, et peut être associé à une énergie d'activation de  $450\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ces deux valeurs traduisent l'existence d'un mécanisme de frittage par glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série de réaction d'interface et de diffusion

en volume des cations  $Zr^{4+}$  et/ou  $Zr^{3+}$ , mécanisme contrôlé par l'étape de réaction d'interface. En revanche, si la contrainte effective ou la température est élevée, l'exposant de contrainte atteint des valeurs comprise entre 3 et 5, traduisant un mécanisme de frittage par mouvements de dislocations.

Sur le même matériau, Bernard-Granger *et al.* ont ensuite procédé à une comparaison avec le frittage HP [44]. La gamme de températures étudiée est la même que dans l'expérience précédente, tandis que la contrainte appliquée et le temps de palier ont été fixés à 100 MPa et 15 min respectivement. Les valeurs de l'exposant de contrainte identifiées pour le frittage HP sont inférieures à celles obtenues en frittage SPS. Dans chaque cas, Bernard-Granger remarque qu'il existe une valeur critique du rapport entre  $\sigma_{eff}$  et  $\mu_{eff}$  à partir de laquelle la valeur de l'exposant de contrainte passe de 1 (énergie d'activation de  $280 \pm 25$  kJ.mol<sup>-1</sup>) à 2 (énergie d'activation de  $450 \pm 25$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Cette dernière valeur est équivalente à l'énergie déterminée en frittage SPS à valeur identique de  $n$  [65]. Ces auteurs proposent donc que pour les fortes contraintes, le mécanisme mis en jeu soit le glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion aux joints de grains des cations  $Y^{4+}$  ou  $Y^{3+}$ . À l'inverse, le glissement aux joints de grains accommodé par une réaction à l'interface devient le mécanisme prépondérant dans le cas des contraintes les plus faibles.

Le frittage SPS de la zircone yttrée a également été étudié par Kumagai [71]. L'expérience de Kumagai est sensiblement différente des expérimentations habituelles sur les dispositifs de frittage assistés par champ électrique. En effet, ce dispositif permet d'imposer une consigne en courant plutôt qu'en température. En particulier, l'onde de courant est caractérisée par un court pulse rectangulaire de 800 A, appliqué durant 30 s, suivi par l'application d'un courant continu de 500, 600, 700, 800 ou 900 A durant 999 s. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à 7,5 mm de profondeur de la surface de la matrice. Les températures atteintes sont alors comprises entre 1100 et 1500°C. La contrainte macroscopique appliquée à l'échantillon est de 46,5 MPa. L'exposant de contrainte  $n$  et l'énergie d'activation apparente sont respectivement voisins de 1 et de 350 kJ.mol<sup>-1</sup>. Sur la base de ces résultats, l'auteur conclut que le mécanisme prin-

principal de densification de la zircone yttrée est la diffusion aux joints de grains des ions  $Zr^{4+}$ .

Les cinétiques de frittage par SPS et HP d'une poudre quasi-cristalline de AlCuFeB ont été étudiées par Ramond et Bernard-Granger [72]. Les expériences ont été conduites pour le SPS en imposant une montée en température de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , et des paliers de 1, 2,5 et 10 minutes à 715, 735, 745 et  $760^{\circ}\text{C}$ . Trois contraintes macroscopiques ont été appliquées (16, 22 et 32 MPa). Lors du traitement HP, une vitesse de montée en température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a été appliquée, pour des paliers de 1, 5, 15 et 30 minutes à 740, 760 et  $780^{\circ}\text{C}$ . La contrainte macroscopique choisie est de 14 MPa. Dans les deux cas, des tendances similaires sont relevées : dans un premier temps, lorsque la contrainte effective est élevée (*i.e.* que la densité du matériau est faible), un exposant de contrainte de 1 est déterminé. Lorsque la contrainte effective décroît, l'exposant de contrainte prend la valeur de 2. Les valeurs d'énergie d'activation déterminées dans chacun des cas sont résumées dans le tableau 1.3.

|   | HP           |              | SPS          |              |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|
| n   | 1            | 2            | 1            | 2            |
| $Q_d$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | $277 \pm 20$ | $285 \pm 23$ | $272 \pm 20$ | $240 \pm 25$ |

TABLE 1.3 – Énergie d'activation en fonction de l'exposant de contrainte pour une poudre de AlCuFeB [72].

Il ressort de cette étude que les mécanismes de densification en SPS et en HP sont identiques. Cependant, une différence est observable au niveau de la microstructure finale de l'échantillon fritté. En particulier, l'échantillon traité par HP est caractérisé par une plus grande fraction volumique de phase cristalline.

Plus récemment, Bernard-Granger *et al.* ont étudié les mécanismes intervenant lors du frittage SPS d'un alliage  $\text{Si}_{0,795}\text{Ge}_{0,200}\text{B}_{0,005}$ , par méthode isotherme (modèle de Norton) et anisotherme (modèle Master Sintering Curve ou MSC) [73]. La poudre a été soumise

à une montée en température de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 1000, 1050 et  $1160^{\circ}\text{C}$ , sous une contrainte de 80 MPa. L'exposant de contrainte déterminé par le modèle de Norton est de 1, et l'énergie d'activation associée est de  $420\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Via le modèle MSC, l'énergie d'activation apparente déterminée est de  $500\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Bernard-Granger *et al.* ont donc proposé une énergie d'activation apparente du frittage de  $450 \pm 35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la nuance de composition  $\text{Si}_{0,795}\text{Ge}_{0,200}\text{B}_{0,005}$ . Cette valeur d'énergie d'activation étant proche de celle de la diffusion du silicium dans  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$  ( $460\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), les auteurs ont conclu que la densification du matériau était régie par un mécanisme de frittage par glissement aux joints de grains, accommodé par la diffusion en volume du silicium.

D'autres auteurs ont également appliqué le modèle analytique du frittage sous charge proposé par Bernard-Granger. C'est notamment le cas de Gendre *et al.* dont l'étude porte sur un oxycarbure de zirconium de composition  $\text{ZrC}_{0,95}\text{O}_{0,05}$  [74]. Le cycle de température appliqué est constitué d'une montée en température de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  suivie de paliers de température compris entre  $1880$  et  $2185^{\circ}\text{C}$  de 2, 5, 10 et 20 minutes. Plusieurs contraintes ont été appliquées : 25, 50 et 100 MPa. La modélisation analytique montre une dépendance de l'exposant de contrainte  $n$  en fonction de la température de palier et de la contrainte appliquée. En effet, pour une même contrainte,  $n$  augmente avec la température de palier, et de la même manière, pour une même température de palier,  $n$  augmente avec la contrainte macroscopique appliquée. Les valeurs de  $n$  varient entre  $1,9 \pm 0,2$  pour  $1940^{\circ}\text{C}$  sous 25 MPa à  $3,9 \pm 0,4$  pour  $2185^{\circ}\text{C}$  sous 100 MPa. En parallèle, des énergies d'activation ont pu être déterminées pour les différentes valeurs de contrainte macroscopique :  $774 \pm 38\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 100 MPa ( $n$  fixé à 3,5),  $687 \pm 46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 50 MPa ( $n$  fixé à 2,9) et  $712 \pm 18\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 25 MPa ( $n$  fixé à 1,9). Les auteurs précisent que les valeurs déterminées pour l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation apparente en SPS sont comparables aux valeurs déterminées lors de précédentes études de frittage HP de l'oxycarbure de zirconium. En résumé, Gendre *et al.* ont proposé un mécanisme de glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion du zirconium métallique en volume pour de faibles contraintes (25 MPa,  $n$  proche de 2), et un mécanisme gouverné par les mouvements de dislocations dans le cas de fortes contraintes (100 MPa,  $n = 3-4$ ).

D'autres auteurs ont également apporté des modifications au modèle de Norton, destinées à décrire le comportement au fluage de matériaux métalliques denses. C'est notamment le cas d'Abouaf et Chenot [75] et Wolff *et al.* [76] qui proposent un modèle incluant les composantes radiale et tangentielle du champ de contrainte. Ce modèle analytique, baptisé modèle de Norton-Green, permet également de déterminer les paramètres clés du frittage, à savoir l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation, conduisant à l'identification du mécanisme de fluage prépondérant. Ce modèle est plus particulièrement décrit dans la section 1.3.4.

### 1.3.4 Modèle micromécanique de Norton-Green utilisé pour le frittage des métaux

Le modèle de Norton-Green proposé par Abouaf et Chenot [75] a pour but de décrire la déformation à chaud de poudres métalliques. Celui-ci a récemment été étendu par Wolff *et al.* [76] afin d'intégrer les composantes radiale et tangentielle du champ de contraintes. Il se présente comme suit :

$$\underline{\dot{\varepsilon}}_{vp} = K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{eq}^{n-1} \left( 3f \Sigma_m \underline{I} + c \frac{3}{2} \underline{S} \right) \quad (1.14)$$

avec  $\underline{\dot{\varepsilon}}_{vp}$  la vitesse de déformation viscoplastique,  $n$  l'exposant de contrainte,  $\Sigma_m = \frac{1}{3} tr(\underline{\Sigma})$  la contrainte hydrostatique moyenne du tenseur des contraintes de Cauchy  $\underline{\Sigma}$ ,  $\underline{S}$  le tenseur des contraintes déviatoriques de Cauchy,  $f(\rho)$  et  $c(\rho)$  des fonctions de la densité, et  $\sigma_{eq}$  la contrainte équivalente elliptique définie par :

$$\sigma_{eq}^2 = 9f(\rho)\Sigma_m^2 + c(\rho)\Sigma_e^2 \quad (1.15)$$

avec  $\Sigma_e = \sqrt{\frac{3}{2} \underline{S} : \underline{S}}$  la contrainte de Von Mises.

Les paramètres  $f$  et  $c$  sont souvent définis comme suit [75] :

$$f(\rho) = a_1 \left( \frac{\frac{1-\rho}{1-\rho_0}}{1 - \frac{1-\rho}{1-\rho_0}} \right)^{b_1} \quad (1.16)$$

et :

$$c(\rho) = 1 + a_2 \left( \frac{\frac{1-\rho}{1-\rho_0}}{1 - \frac{1-\rho}{1-\rho_0}} \right)^{b_2} \quad (1.17)$$

avec  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$  des paramètres ajustables.  $\rho_0$  correspond à la densité du matériau pulvérulent arrangé de manière compacte.

Dans le cas du frittage HP, la relation 1.14 se réduit à l'expression suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{zz} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 9K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{zz}^n \left( \frac{9fc}{c + 4f} \right)^{\frac{n+1}{2}} \quad (1.18)$$

avec  $\sigma_{zz}$  la contrainte axiale macroscopique appliquée,  $\dot{\varepsilon}_{zz}$  la vitesse de déformation axiale, et  $\sigma_{rr}$  et  $\sigma_{\theta\theta}$  les contraintes radiale et tangentielle générées thermiquement et reliées comme suit à la contrainte axiale appliquée :

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \frac{c - 2f}{c + 4f} \sigma_{zz} \quad (1.19)$$

Le modèle proposé par Wolff *et al.* permet notamment de modéliser la densification sous charge des matériaux métalliques dans une gamme de densités comprise entre 50% et 100%. La validité de ce modèle a été vérifiée par Wolff *et al.* à partir des travaux de Nicolle *et al.* [77] sur la densification Hot Isostatic Pressing du bore et des travaux de Geindreau *et al.* [78] sur le plomb (frittages HIP et HP).

### 1.3.5 Modèle d'Olevsky et Froyen pour le frittage sous charge assisté par champ électrique

Comme nous l'avons vu jusqu'à présent, les modèles appliqués au frittage SPS sont souvent issus de modèles destinés à décrire le frittage sous charge. Ces modèles ne prennent donc pas en compte notamment les effets spécifiques du frittage SPS.

Le modèle le plus complet actuellement en terme de modélisation du frittage assisté par champ électrique a été proposé par Olevsky et Froyen. Ces auteurs se sont notamment penchés sur l'intégration de l'électromigration comme cause de densification dans le cas de matériaux conducteurs électriques (l'aluminium dans ce cas précis) [62]. Il ressort de cette étude que l'électromigration reste un mécanisme de densification prédominant à faible taux de porosité, soit en fin de frittage. L'électromigration concerne uniquement les matériaux conducteurs électriques (les métaux, ainsi que certains oxydes semi-conducteurs traités à haute température). Par la suite, ces auteurs ont étudié l'influence de la vitesse de montée en température lors du frittage SPS. Les vitesses étudiées sont 50, 100 et 200°C.min<sup>-1</sup>. Ils ont ainsi montré que l'augmentation de la vitesse de montée en température entraînait une augmentation de la vitesse de retrait de la poudre. Afin d'expliquer ce phénomène, Olevsky *et al.* proposent que l'augmentation de la vitesse de montée en

température favorise le frittage des poudres en supprimant les mécanismes de diffusion en surface au début du frittage. Par ailleurs, ils ont montré que des vitesses de montée en température élevées permettaient également de limiter le grossissement granulaire [79].

Plus récemment, Olevsky et Froyen ont proposé une amélioration de leur modèle en intégrant les effets de gradients thermiques locaux. En effet, ces gradients thermiques locaux génèrent des gradients de concentration par effet Ludwig-Soret dans le cas de matériaux isolants (l'alumine dans ce cas) [46]. Le détail de la construction du modèle est accessible dans la référence [46]. En particulier, le taux de densification est exprimé de la manière suivante :

$$\bar{\dot{\epsilon}}_x = \bar{\dot{\epsilon}}_{gbx}^{st} + \dot{\epsilon}_{crx} + \bar{\dot{\epsilon}}_{gbx}^{td} \quad (1.20)$$

avec :

- $\bar{\dot{\epsilon}}_{gbx}^{st}$  le taux de densification dû à la composante de la diffusion aux joints de grains
- $\dot{\epsilon}_{crx}$  le taux de densification dû à la composante de fluage
- $\bar{\dot{\epsilon}}_{gbx}^{td}$  le taux de densification dû à la composante de diffusion thermique

L'expression de  $\bar{\dot{\epsilon}}_{gbx}^{st}$  découle d'un modèle décrivant le frittage de particules non sphériques [80]. Le modèle géométrique retenu pour décrire la microstructure, la forme des grains est reporté à la figure 1.21. L'expression  $\dot{\epsilon}_{crx}$  est issue de la loi de fluage. Enfin, l'expression  $\bar{\dot{\epsilon}}_{gbx}^{td}$  est basée sur la diffusion des lacunes due aux gradients de température, ces derniers produisant des gradients de concentration locaux par effet Ludwig-Soret.

En résumé, ce modèle prend en compte trois mécanismes de diffusion de matière qui contribuent à la densification : i) la diffusion aux joints de grains corrélée à la tension de surface et à la contrainte appliquée ; ii) la déformation plastique des grains due à la pression extérieure et à la tension de surface ; iii) la diffusion liée à l'existence de gradients

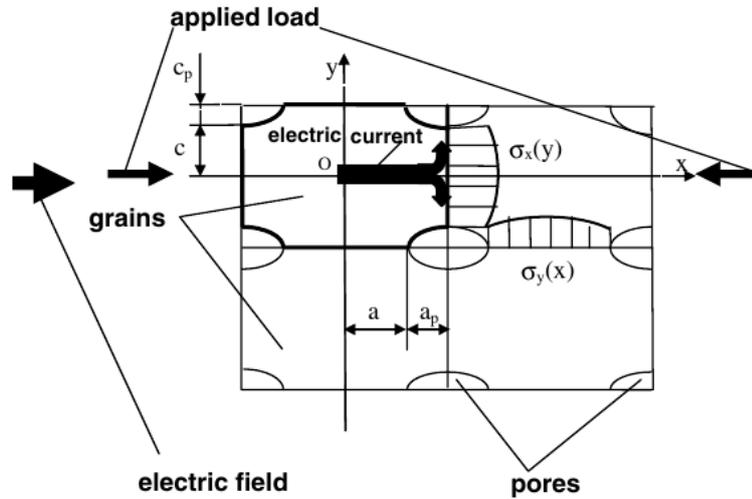


FIGURE 1.21 – Représentation de la cellule unitaire comprenant les grains rectangulaires et les pores elliptiques. La structure pore/grain est soumise à l’action simultanée de la pression externe, de la tension de surface, et de l’électromigration. Le champ électrique macroscopique est unidirectionnel, cependant il peut bifurquer localement [62].

de température. Les résultats d’Olevsky et Froyen indiquent que les effets spécifiques habituellement ignorés dans les modèles classiques de frittage sous charge peuvent avoir des répercussions importantes sur la densification du matériau, et donc générer des incertitudes importantes sur la nature du mécanisme de frittage dans le cas où ils ne seraient pas pris en compte.

Les auteurs proposent ce modèle pour le frittage par SPS, mais également pour toutes les techniques de frittage rapide, tel le frittage par micro-ondes. La vérification de la fiabilité du modèle a été réalisée dans le cadre des travaux de Shen *et al.* [37]. Dans le cadre de ce travail, une poudre d’alumine, de diamètre initial moyen de  $0,4\mu\text{m}$ , a été soumise à un cycle de frittage ( $190^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu’à  $1300^\circ\text{C}$  sous  $50\text{ MPa}$ ). Le déplacement et la température (le point où la mesure est effectuée n’est pas précisé) ont été mesurées et comparées aux valeurs obtenues à l’aide du modèle analytique. Cette comparaison montre une légère sous-estimation du retrait par le modèle analytique (voir figure 1.22). Olevsky *et al.* imputent cette erreur au fait que leur modèle n’inclut pas tous les facteurs sus-

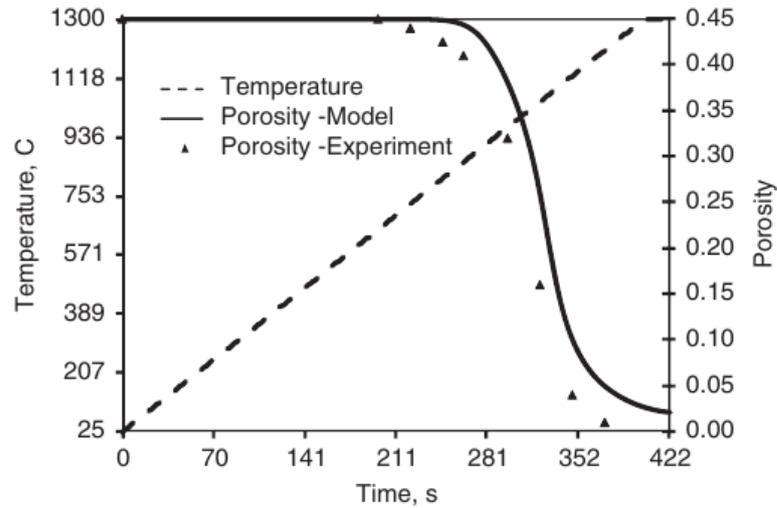


FIGURE 1.22 – Comparaison entre le frittage d’une alumine par SPS et le modèle numérique d’Olevsky et Froyen [46].

ceptibles d’influencer le frittage, notamment les effets de striction électromagnétique, de claquage diélectrique de la couche d’oxyde en surface des métaux ou encore les phénomènes d’électroplasticité [46].

## 1.4 Modélisation analytique du frittage sous charge en régime anisotherme

Dans la littérature [81–83], l’approche des mécanismes de frittage en régime anisotherme s’appuie traditionnellement sur la mise en œuvre du modèle de Master Sintering Curve (MSC). Plus particulièrement, ce modèle a été développé afin de déterminer l’énergie d’activation apparente du frittage. Le mécanisme prédominant du frittage, quant à lui, est déterminé à partir de l’énergie d’activation calculée. Cette information est cependant sujette à débat, l’énergie d’activation apparente étant insuffisante à elle seule pour déterminer avec certitude les mécanismes de densification.

### 1.4.1 Définition du modèle Master Sintering Curve

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de détailler le modèle MSC appliqué au frittage sous charge tel qu'il a été décrit par Guillon et Langer [82]. Celui-ci est dérivé du modèle initialement proposé par Johnson *et al.* [81, 84, 85].

Selon Guillon, la vitesse de densification normalisée est définie comme suit :

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \frac{HD}{G^m kT} (\varphi p_a)^n \quad (1.21)$$

avec H une constant numérique,  $D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  le coefficient de diffusion des espèces contrôlant la vitesse de densification,  $D_0$  un facteur pré-exponentiel,  $\varphi$  le facteur d'intensification de la contrainte dépendant de la densité,  $p_a$  la contrainte uniaxiale appliquée et  $n$  l'exposant de contrainte dépendant du mécanisme de densification. Suite à une séparation des variables, l'équation précédente peut être écrite comme suit :

$$\frac{kG^m}{\rho H D_0 p_a^n \varphi^n} d\rho = \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (1.22)$$

Après intégration, on obtient :

$$\frac{k}{H D_0 p_a^n} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{G^m}{\rho \varphi^n} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \equiv \Theta(t, T(t)) \quad (1.23)$$

La courbe représentant  $\rho$  en fonction de  $\ln[\Theta(t, T(t))]$  est définie comme la Master Sintering Curve (voir figure 1.23a)) ; celle-ci est unique pour une poudre donnée mise en

forme d'une manière donnée, c'est à dire à densité à vert fixée, et est indépendante du chemin de densification dans le cadre du respect des hypothèses formulées.

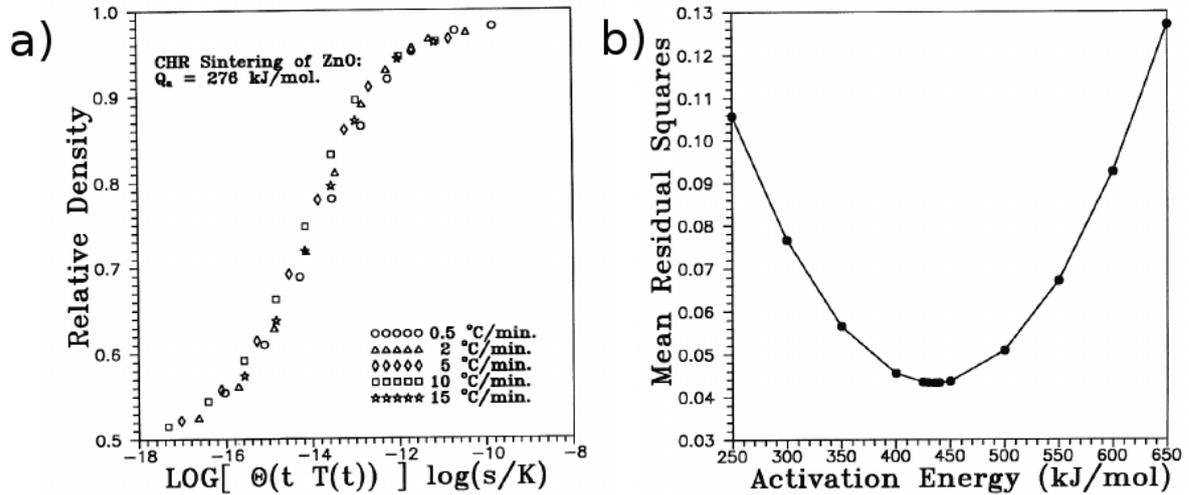


FIGURE 1.23 – Détermination de l'énergie d'activation apparente du frittage par la méthode Master Sintering Curve ; a) Master Sintering Curve d'une poudre de ZnO (obtenue d'après les résultats de Chu *et al.* [86]) et b) Obtention de l'énergie d'activation du frittage d'une poudre d'alumine par la méthode des moindres carrés [81].

### 1.4.2 Détermination de l'énergie d'activation grâce à la « Master Sintering Curve »

Le modèle de type « Master Sintering Curve » peut être utilisé pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation apparente de la densification d'un matériau pulvérulent. Pour ce faire, il est nécessaire d'enregistrer le retrait lors de plusieurs traitements thermiques de frittage menés à différentes vitesses de montée en température. Une estimation de la valeur de l'énergie d'activation  $Q$  permettra de déterminer les valeurs définies par l'équation 1.23. Lorsque la valeur de  $Q$  estimée est correcte (*i.e.* qu'elle correspond à l'énergie d'activation apparente de la densification), toutes les courbes d'équation  $\rho(t) = f(\ln[\Theta(t, T(t))])$  convergeront vers une courbe unique.

La convergence des données peut être quantifiée par la méthode des moindres carrés, qui tendra vers un minimum pour la meilleure estimation de la valeur de  $Q$  (voir figure 1.23b)).

## 1.5 Étude des mécanismes de densification de l'alumine

Suite à la présentation des différents modèles analytiques du frittage sous charge issus de la littérature, une étude des mécanismes de densification de l'alumine est proposée. En effet, l'alumine est un matériau céramique dont les propriétés thermophysiques sont bien connues, et qui de plus présente un intérêt majeur pour les partenaires industriels du projet ANR Impulsé. En effet, ce matériau est commercialisé utilisé dans le cadre de la conception de pièces diverses par les partenaires industriels du projet ANR Impulsé. Elle constitue donc un matériau de choix pour l'étude des mécanismes de densification intervenant lors des frittages HP et SPS.

### 1.5.1 Détermination des paramètres clés du frittage

Le frittage de l'alumine a fait l'objet de nombreuses études depuis les années 1960, afin de déterminer les mécanismes associés. Ces mécanismes sont dépendants de la granulométrie de la poudre et de la température, comme le met en évidence la figure 1.24.

Rossi *et al.* ont étudié les stades final [89] et intermédiaire [90] du frittage sous charge uniaxial (Hot Pressing) et sous vide de l'alumine. Une poudre d'alumine de référence commerciale Linde A (granulométrie  $0,3 \mu\text{m}$ ) a été soumise à des cycles de température compris entre  $1150$  et  $1350^\circ\text{C}$ , sous une charge variant entre  $15$  et  $40 \text{ MPa}$ . La vitesse de montée en température est de  $12^\circ\text{C.mn}^{-1}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ , puis de  $100^\circ\text{C.mn}^{-1}$  jusqu'à la température de palier.

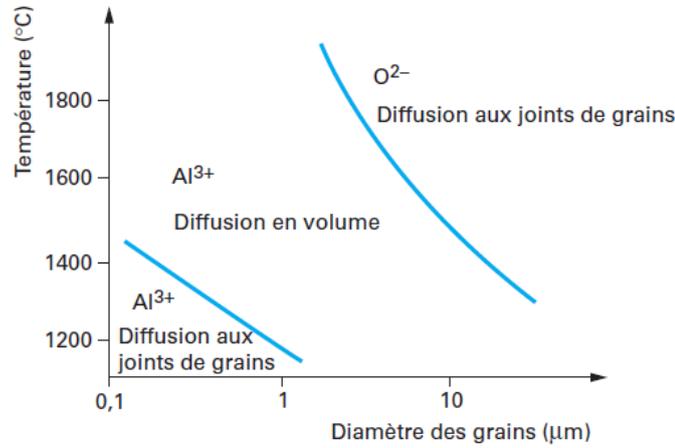


FIGURE 1.24 – Mécanismes de diffusion en fonction de la granulométrie d'une poudre d'alumine [87,88].

Rossi *et al.* se sont intéressés dans une première étude à la valeur de l'énergie d'activation apparente du stade final du frittage. À ce sujet, le stade final du frittage peut être associé à une vitesse de densification très faible. Les densités relatives finales des échantillons sont très élevées, supérieures à 90%. La valeur de l'énergie d'activation calculée est de  $481 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et a été associée à un mécanisme de diffusion de l'ion aluminium [89].

Lors d'une seconde étude, Rossi *et al.* ont également utilisé une loi faisant intervenir l'exposant de contrainte  $n$  afin de déterminer le mécanisme du stade intermédiaire du frittage. Cette loi analytique se présente sous la forme suivante :

$$\dot{\varepsilon}_i = K_i \sigma_e^n \exp(-\Delta H_i/RT) \quad (1.24)$$

avec  $\dot{\varepsilon}_i$  la vitesse de déformation,  $K_i$  une constante,  $\sigma_e$  la contrainte effective,  $n$  l'exposant de contrainte et  $\exp(-\Delta H_i/RT)$  la fonction de distribution de Boltzmann pour un processus activé thermiquement.

La densité finale atteinte par les échantillons est à nouveau supérieure à 90%. Dans ce contexte, Rossi *et al.* utilisent un facteur correctif pour le calcul de l'énergie d'activation, facteur correctif prenant en compte le grossissement granulaire. La valeur de l'exposant de contrainte calculée est de 1, pour une énergie d'activation de 486 kJ.mol<sup>-1</sup>, menant ces auteurs considérer que la densification de l'alumine est gouvernée là encore, pour ce stade intermédiaire, par un mécanisme de diffusion des ions aluminium [90].

En 1980, la déformation viscoplastique de l'alumine dense (fluage) a été étudiée par Cannon *et al.* par l'intermédiaire du modèle de Norton [91]. La déformation plastique fait intervenir divers mécanismes, notamment la diffusion des espèces ou le glissement aux joints de grains. Des échantillons d'alumine denses (densité relative  $\geq 99\%$ ) ont été élaborés à l'aide d'une poudre d'alumine pure à 99,9%, de granulométrie 0,3  $\mu\text{m}$ . Au final, ce sont des échantillons avec des tailles de grains comprises entre 1 et 15  $\mu\text{m}$  qui ont été étudiés, soumis à des températures comprises entre 1200 et 1750°C pour des contraintes appliquées de 1,4 à 310 MPa. Selon la taille des grains, l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation peuvent varier. Par exemple, sous une contrainte appliquée de 34,5 MPa, le couple de coefficients ( $n$ ;  $Q_d$ ) est de (1,6; 468 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour des grains de 1,2  $\mu\text{m}$ , de (1,5; 477 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour des grains de 3  $\mu\text{m}$ , et enfin de (1,1; 552 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour des particules de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces mêmes auteurs constatent également une diminution de la valeur de l'exposant  $n$  avec l'augmentation de la contrainte. Ils proposent un mécanisme de glissement aux joints de grains pour les valeurs de 2, réfutant la possibilité que des mouvements de dislocations puissent intervenir (les exposants de contrainte devant se situer entre 3 et 5 [91]). Cependant, le mécanisme prépondérant selon ces auteurs est un mécanisme de diffusion des espèces à la fois en volume et aux joints de grains.

Xue *et al.* [92] se sont également intéressés à la déformation de frittés d'alumine denses (densité relative supérieure à 98%). Les essais de déformation ont été conduits sous compression uniaxiale et sous air, à des températures comprises entre 1250 et 1400°C. Le matériau mis en forme et fritté pour les expériences est une poudre d'alumine de haute

pureté (99,99%) et de taille de grains submicronique (0,2  $\mu\text{m}$ ). À l'issue de ces essais, les auteurs constatent une augmentation considérable de la taille des grains, qu'ils prennent en compte dans le calcul de la valeur de l'exposant de contrainte. Une valeur de 1,7 est ainsi déterminée pour l'exposant de contrainte, couplée à une valeur d'énergie d'activation apparente de 460  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette étude montre que la déformation plastique de l'alumine (de taille moyenne de grains inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ ) est dominée par un mécanisme de grossissement dynamique des grains.

Plus récemment, Langer *et al.* [68] ont étudié les mécanismes de densification de l'alumine par HP et SPS. Les poudres utilisées sont d'une part une poudre Taimei TM-DAR, de pureté 99,99% et de granulométrie voisine de 140 nm et, d'autre part, une poudre Almatis CT 3000SG, de pureté 99,78% et de granulométrie voisine de 500 nm. Des crus de densité relative proche de 52% ont été soumis à des cycles de température comportant une montée en température de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à un palier de 1100, 1150 et  $1200^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Les contraintes mécaniques appliquées sont comprises entre 15 et 50 MPa. La méthode de détermination de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation est décrite dans la section 1.3.2.2. Une cartographie de la taille des grains en fonction de la densité atteinte par l'échantillon a été réalisée par ces auteurs afin de n'utiliser que des données pour lesquelles le grossissement granulaire est négligeable. En pratique, en HP comme en SPS, aucune donnée correspondant à une densité supérieure à 85% n'a été utilisée.

Quel que soit le procédé de frittage, l'exposant de contrainte calculé est de 1, couplé à un exposant de taille de grains de 3, ce qui correspond à un mécanisme de diffusion aux joints de grains. Des énergies d'activation de  $420 \pm 35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $430 \pm 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ont été déterminées respectivement pour le frittage HP et SPS [68].

Une étude plus récente de la même équipe [82] utilisant le modèle de type Master Sintering Curve (voir section 1.4) met en évidence une incohérence quant à la détermination de l'énergie d'activation apparente. En effet, sur la même poudre TM-DAR, des cycles thermiques SPS ont été appliqués, sous une contrainte de 50 MPa, jusqu'à un palier de  $1200^\circ\text{C}$ , en utilisant cette fois des rampes de montée en température de 35 à

150°C.min<sup>-1</sup>. La densité relative des échantillons frittés dans ces conditions est de l'ordre de 99%. Cette méthode ne permet pas de déterminer le mécanisme de frittage, cependant elle permet de calculer l'énergie d'activation apparente de celui-ci. Une énergie d'activation de 290 kJ.mol<sup>-1</sup> a été déterminée, en désaccord avec la précédente étude menée par ces auteurs [68].

Quelques années plus tard, Gurt Santanach *et al.* [93] se sont intéressés aux mécanismes de frittage SPS en s'appuyant sur le modèle proposé par Bernard-Granger *et al.* [65]. Une poudre d'alumine de référence commerciale Taimai TM-DAR (pureté 99,99%, diamètre 140 nm) a été soumise à des cycles de température caractérisés par des montées en température de 100°C.mn<sup>-1</sup>. L'influence de la température et de la contrainte sur le grossissement granulaire a été étudiée. La carte de frittage de l'alumine (évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative) révèle que les grains ne grossissent pas en dessous d'une densité de 90%, en accord avec les observations de Langer *et al.* [68].

La modélisation analytique du frittage a été menée dans les conditions suivantes : températures de palier de 900, 950 et 1000°C, palier de 15 min et pression de 25 ou de 100 MPa. Dans tous les cas, la densité finale des échantillons ne dépasse pas 80%, ce qui situe les échantillons dans une zone de grossissement granulaire négligeable [68, 93]. Pour l'échantillon fritté à 1000°C sous 25 MPa, une valeur d'exposant de contrainte de 2,1 a été déterminée, correspondant à un mécanisme de glissement aux joints de grains ou de réaction interfaciale, en accord avec les valeurs proposées par Xue *et al.* [92]. Pour une contrainte plus importante, la valeur de l'exposant de contrainte est beaucoup plus élevée et augmente avec la température :  $n = 3,95, 4,21, \text{ et } 4,67$  pour 900, 950 et 1000°C respectivement, ce qui correspondrait à des mécanismes de mouvements de dislocations ou de déformation plastique [93]. L'énergie d'activation calculée pour un exposant de contrainte égal à 4 est de 644 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les auteurs précisent que les mécanismes suggérés par la valeur de l'exposant de contrainte n'ont été observés que sur des systèmes de cristallographie cubique, jamais sur de l'alumine. Une observation par microscopie électronique en transmission réfute par ailleurs l'existence de dislocations dans le matériau. De plus, ils associent l'énergie d'activation à la diffusion des ions Al<sup>3+</sup> aux joints de grains. Gurt

Santanach *et al.* mettent en doute l'applicabilité du modèle développé pour le HP au frittage SPS, en précisant qu'il ne prend pas en compte de possibles effets spécifiques (*e.g.* diffusion thermique et fusions locales causées par l'intervention d'éventuels plasmas ou décharges électrique) [93].

### 1.5.2 Influence de la vitesse de montée en température sur la valeur de l'énergie d'activation apparente du frittage de l'alumine

Les valeurs des énergies d'activation déterminées par Langer [68] et Guillon [82] sont notablement différentes, bien que les expériences aient été menées dans les mêmes conditions opératoires (frittage SPS, pulse pattern 25 : 5, 50 MPa, 1100 à 1200°C). Le seul paramètre ayant été modifié reste la vitesse de chauffage utilisée lors du frittage. En effet, les expériences de Langer *et al.* font intervenir une vitesse de montée en température de 10°C/min, lorsque celles de Guillon *et al.* utilisent des vitesses de chauffage plus importantes, de 35 à 150°C/min. L'expérience de Langer porte sur l'isotherme de frittage, contrairement à l'expérience de Guillon dont l'étude porte sur la partie anisotherme (modèle MSC).

Un comportement similaire a été observé par Demuynck *et al.* [83], dont les travaux ont porté sur l'étude de l'influence de la vitesse de montée en température sur la valeur apparente de l'énergie d'activation  $Q_d$ . Les résultats de cette étude, qui utilise une poudre d'alumine de référence commerciale P172SB (Alcan, France, diamètre moyen : 0,45  $\mu\text{m}$ , pureté : 99,7%) sont résumés dans le tableau 1.4. Dans ces travaux, Demuynck *et al.* ont utilisé à la fois le modèle de Norton modifié par Bernard-Granger et le modèle anisotherme de type MSC.

Les études de Demuynck *et al.* , Guillon *et al.* et Langer *et al.* semblent démontrer qu'une augmentation de la vitesse de montée en température lors du frittage a une

| T (°C/min) | Vitesse de chauffe (°C/min) |    |            |     |            |            |
|------------|-----------------------------|----|------------|-----|------------|------------|
|            | 20                          | 50 | 100        | 150 | 200        | 250        |
| 1300       | 502 kJ/mol                  |    | 322 kJ/mol |     | 319 kJ/mol | 350 kJ/mol |
| 1400       | 489 kJ/mol                  |    |            |     |            |            |
| 1500       | 306 kJ/mol                  |    | 218 kJ/mol |     | 160 kJ/mol | 224 kJ/mol |
| 1600       |                             |    | 163 kJ/mol |     | 140 kJ/mol |            |

TABLE 1.4 – Énergie d’activation apparente en fonction de la vitesse de montée en température [83].

influence très importante sur l’énergie d’activation apparente calculée. Les explications proposées par Demuyneck *et al.* pour ce phénomène seraient liées à l’intervention de mécanismes secondaires lors du frittage et aux effets du champ électrique. En particulier, Guillon *et al.* proposent, en se basant sur l’étude de Raether [94], que la présence d’un gradient de température, engendré par une vitesse de montée en température importante, serait susceptible d’entraîner des erreurs sur la détermination de l’énergie d’activation.

### 1.5.3 Valeurs des énergies d’activation liées aux mécanismes de frittage de l’alumine

Le frittage de matériaux céramiques microstructurés ou nanostructurés fait intervenir plusieurs mécanismes simultanément, certains étant plus présents que les autres suivant les paramètres mis en jeu. Dans le cas du frittage sous charge de l’alumine, nous avons vu que la valeur du coefficient  $n$  généralement admise était de 1. Cette valeur correspond à

un mécanisme de déformation plastique par diffusion en volume ou aux joints de grains.

Fréquemment, il est admis que le mécanisme dominant est un mécanisme de diffusion de l'ion  $O^{2-}$  aux joints de grains [68,82,95,96] dont l'énergie d'activation serait voisine de  $440 \pm 40$  kJ/mol [96]. À l'inverse, d'autres auteurs proposent la diffusion en volume comme mécanisme prépondérant [94], associé à une énergie d'activation de 580 kJ/mol [97]. La prédominance de ces mécanismes dépend de la température et de la taille des grains, comme illustré sur la figure 1.24.

Par ailleurs, Guillon *et al.* précisent que la valeur d'énergie d'activation de 290 kJ/mol déterminée dans le cadre de leurs travaux serait comparable à la valeur de l'énergie d'activation de la diffusion de surface de l'alumine (230 – 280 kJ/mol [97]), tout en ajoutant qu'il s'agit d'un mécanisme non densifiant qui ne peut donc pas correspondre au mécanisme de densification majoritaire. L'hypothèse proposée est que le mécanisme de densification prépondérant serait la diffusion aux joints de grains, et qu'il existerait une incertitude sur l'énergie d'activation due à des gradients de température présents entre le cœur du matériau et le point de mesure de la température. En effet, le frittage est régi par différents mécanismes concurrentiels qui peuvent être activés préférentiellement selon la température locale. Le gradient de température étant dépendant de la vitesse de chauffage, il peut être important au sein du dispositif SPS (matrice + échantillon).

Le frittage d'un matériau est contrôlé par l'espèce ayant la diffusion la plus lente [98]. Dans le cas de l'alumine micrométrique (20 – 30  $\mu\text{m}$ ), les vitesses de diffusion de l'oxygène aux joints de grains et de l'aluminium dans le cœur du grain ont été comparées. La vitesse de diffusion de l'oxygène a été étudiée par Oishi *et al.* à l'aide d'un four sous atmosphère contrôlée rempli d'oxygène contenant une fraction d'atomes radioactifs  $O^{18}$  [99]. Après traitement thermique, l'alumine est réduite par chauffage en présence de graphite, et le dioxyde de carbone gazeux obtenu est analysé par spectrométrie de masse. Le rapport  $CO_2^{46}/CO_2^{44}$  permet d'estimer la quantité d'oxygène ayant diffusé aux joints de grains. En parallèle, la cinétique de diffusion des espèces aluminiées a pu être suivie en mettant

en contact deux échantillons d'alumine polycristalline, l'un chargé en isotopes radioactifs  $\text{Al}^{26}$ , l'autre naturel [98]. Lors du traitement thermique, les atomes radioactifs migrent au sein du réseau cristallin afin d'uniformiser les concentrations. La quantification de l'espèce radioactive est effectuée par comptage des émissions  $\gamma$ . Il a été observé que la présence de joints de grains influait très peu sur la diffusion des ions aluminium au sein de l'alumine. En revanche, elle joue un rôle important dans le cas de la diffusion de l'oxygène. En effet, la présence de joints de grains entraîne une plus grande mobilité des ions  $\text{O}^{2-}$  [99].

Le mécanisme de diffusion limitant au sein de l'alumine en fonction de la granulométrie a été étudié par Paladino *et al.* Dans l'étude précédemment citée, ces auteurs ont conclu que pour des grains de granulométrie très élevée (diamètre supérieur à 30  $\mu\text{m}$ ), l'aluminium diffusait plus rapidement en volume que l'oxygène aux joints de grains, et que le frittage était alors contrôlé par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains [98]. Cependant, pour des grains de petite taille ( $< 30 \mu\text{m}$ ), les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium deviennent proches, rendant impossible la détermination du mécanisme dominant [100].

## 1.6 Conclusion du chapitre bibliographique

Au cours de ce chapitre bibliographique, nous avons pu constater que de nombreuses études ont été menées sur le frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques. Toutefois, ce n'est que très récemment qu'un intérêt nouveau a été porté aux mécanismes de densification intervenant lors du traitement thermique SPS.

Afin d'atteindre une meilleure compréhension des mécanismes de frittage, des outils de simulation macroscopiques de l'outillage ont été développés. Ceux-ci permettent un couplage des différents paramètres macroscopiques observables lors du frittage du matériau. Cependant, peu de modèles analytiques permettent de prendre en compte l'évolution de tous les paramètres à la fois. L'un des modèles les plus complets a été développé très

récemment par Olevsky *et al.* Il rend possible un couplage électro-thermo-mécanique tout en prenant en compte la densification du lit de poudre et le grossissement granulaire. En revanche, aucun modèle actuel ne considère les effets potentiellement spécifiques notamment liés à l'application d'un courant pulsé et/ou d'un champ électromagnétique.

En effet, les effets spécifiques du frittage SPS constituent actuellement un sujet de controverse. Le nom de la technique lui-même, « Spark Plasma Sintering », est basé sur l'hypothèse de plus en plus discutée de la présence de micro-plasmas entre les grains, qu'il a été jusqu'ici impossible de détecter. Certains effets du champ électrique, en revanche, ont été observés, tels l'électromigration ou la texturation. Il a également été constaté que le champ électrique produisait sur les grains métalliques un phénomène de vaporisation préférentielle des espèces présentes à la surface des particules élémentaires. Il a été montré de la même manière que les gradients thermiques engendrés par les fortes vitesses de montée en température favorisaient les transferts de matière par diffusion. De plus, l'existence d'un champ magnétique généré par le courant pulsé a été démontrée par Misawa *et al.*, bien que cette source éventuelle d'effets spécifiques n'ait à ce jour pas été explorée.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à vérifier si le modèle de Norton pour le frittage sous charge était adapté au frittage assisté par courant pulsé. L'approche de Bernard-Granger, largement utilisée dans la littérature, est étudiée dans le chapitre 3. Nous nous sommes intéressés à son domaine de validité pour le frittage HP de l'alumine submicrométrique, ainsi qu'à sa transposition pour le frittage SPS. Par la suite, un nouveau modèle analytique a été proposé afin d'améliorer la fiabilité des paramètres clés déterminés (exposant de contrainte et énergie d'activation).

Dans un deuxième temps, notre attention s'est portée sur l'influence du courant pulsé sur le comportement de différents matériaux, métalliques et composites céramique/métal (*i.e.* à conductivité électrique variable). Plus particulièrement, le rôle de la nature de l'onde de courant (pulsé/continu) sur les propriétés électriques de l'empilement granulaire a été étudié. De plus, l'influence du champ électromagnétique produit par le courant pulsé

sur la transition isolant/conducteur électrique d'un empilement granulaire de cuivre et de composite céramique/métal a été explorée. Les détails de ces expériences et leurs interprétations seront exposés dans le chapitre 4.

# Chapitre second : Élaboration de matériaux « modèles » et techniques de caractérisation – Dispositifs d'étude des phénomènes électromagnétiques spécifiques

Ce chapitre est divisé en quatre sous-parties. La première décrit les matériels d'analyse mis en œuvre pour la caractérisation des matériaux utilisés dans ces travaux. La seconde partie est concentrée sur le choix des matières premières et leur mise en forme. Dans une troisième partie, les matériels et les méthodes utilisés pour l'étude des cinétiques de frittage sont décrits. Enfin, dans la dernière partie, le dispositif d'étude des phénomènes spécifiques liés à l'application d'un courant pulsé est plus particulièrement décrit.

## 2.1 Techniques de caractérisation utilisées

Le choix des matériaux utilisés dans le cadre de ce projet a nécessité des caractérisations physico-chimiques mettant en œuvre des techniques dont les principes de fonction-

nement sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 2.1.1 Techniques de caractérisation des poudres

Les poudres étudiées ont systématiquement fait l'objet de mesures de distribution granulométrique, de leur surface spécifique et de leur masse volumique. Ces techniques étant relativement bien connues, nous ne détaillerons pas leur principe. Les appareils correspondants sont simplement listés ci-dessous.

La granulométrie laser est une technique visant à déterminer la distribution de la taille au sein de particules par l'interaction d'un rayonnement monochromatique et de particules suffisamment dispersées. Elle peut être utilisée en voie sèche (poudre) ou en voie liquide (suspension). Le granulomètre utilisé est de marque commerciale Horiba Partica LA-950V2 (Horiba Ltd., Kyoto, Japon). Les informations que nous pouvons en retirer sont le diamètre moyen des particules ( $d_{50}$ ) et la dispersion autour du diamètre moyen ( $d_{10}$  et  $d_{90}$ ).

La surface spécifique des échantillons est mesurée par la méthode BET à l'aide d'un instrument de référence Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, Georgie, USA). Cette technique permet d'obtenir des informations sur la morphologie ainsi que sur la réactivité des poudres. Si l'on considère les grains sphériques, on peut alors déterminer un diamètre moyen des grains par la méthode BET. Soit  $\rho$  la masse volumique (en  $\text{g.m}^{-3}$ ),  $S_{sp}$  la surface spécifique obtenue par la méthode BET (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), on a alors :

$$r = \frac{3}{\rho S_{sp}} \quad (2.1)$$

La masse volumique des poudres est mesurée par pycnométrie à hélium, à l'aide d'un

pycnomètre de marque Micromeritics Accupyc II 1340 (Micromeritics, Norcross, Georgie, USA).

La teneur en oxygène des différents lots de particules métalliques a été effectué par analyse élémentaire par le Service Central d'Analyse du CNRS.

### 2.1.2 Diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines présentes au sein des poudres et des frittés a été menée par diffraction des rayons X.

L'équipement utilisé dans le cadre de cette est un diffractomètre de marque Siemens, modèle D5000 (Siemens AG, Munich, Allemagne), en configuration  $\theta/2\theta$ . Son angle de travail  $2\theta$  maximal est de  $170^\circ$ .

Les rayons X produits par l'anode métallique traversent des fenêtres constituées d'un feuillet de béryllium situées sur les parois du tube. Ils sont alors collimatés, afin d'obtenir un faisceau parallèle, puis traités par un monochromateur afin que le faisceau utilisé ne soit constitué que d'une seule et unique longueur d'onde. Le faisceau est alors envoyé sur l'échantillon qui le fait diffracter selon le principe de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire, soit la distance entre deux plans cristallographiques,  $2\theta$  l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur,  $n$  l'ordre de réflexion ( $n$  est entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X incidents.

Un détecteur permet d'associer à chaque angle de la gamme choisie une intensité relative au nombre de photons reçus et ainsi de construire le diagramme de diffraction. Le détecteur utilisé est de type courbe.

Les conditions d'analyse de nos échantillons sont les suivantes :

- anode utilisée : cuivre,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  ;
- angle  $2\theta$  balayé :  $20 - 70^\circ$  pour l'alumine,  $20 - 100^\circ$  pour le cuivre ;
- pas :  $0,02^\circ$  ;
- temps total d'acquisition : 60 min.

### **2.1.3 Microscopie électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images à des grossissements importants, qu'il est impossible d'atteindre avec un microscope optique. Deux appareils ont été utilisés dans cette étude : un microscope électronique à balayage standard Philips XL30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Amsterdam, Pays-Bas), et un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (FEG pour Field Emitting Gun) Jeol JSM-7400F (Jeol Ltd., Tokyo, Japon). Ce dernier permet l'obtention de résolutions très supérieures au MEB classique (environ 1 nm contre 5 à 10 nm).

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction des électrons avec la matière. Des électrons sont produits dans la colonne du microscope et accélérés par une forte tension (entre 1 et 30 kV généralement). Ceux-ci viennent bombarder la surface de l'échantillon, interagissant avec la matière. Du fait de leur énergie importante, les électrons pénètrent profondément dans le matériau. Le volume dans lequel les électrons peuvent pénétrer est appelé « poire d'interaction ». Il est dépendant non seulement de l'énergie des électrons incidents, mais également du numéro atomique moyen de l'échantillon. C'est dans ce volume que les électrons incidents vont perdre leur énergie par succession de collisions, et générer divers phénomènes secondaires. Le plus souvent, le MEB est équipé de détecteurs d'électrons secondaires, d'un détecteur d'électrons rétro-diffusés et enfin d'un détecteur de photons X. Les autres rayonnements émis ne sont pas utilisés pour l'imagerie

MEB.

Les électrons secondaires sont les électrons qui vont permettre de visualiser la microstructure de l'échantillon. Ils possèdent une énergie cinétique faible, et seuls ceux qui ont été générés près de la surface sont susceptibles de s'échapper du matériau pour être recueillis par un détecteur. Ces électrons sont très sensibles à la variation topographique de l'échantillon. Les électrons rétro-diffusés ont une sensibilité topographique moindre que celle des électrons secondaires. Ils sont utilisés pour obtenir un contraste entre diverses phases de compositions chimiques différentes. Les photons X sont utilisés pour tracer les diagrammes d'énergie caractéristiques des éléments présents au sein de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage a été utilisé dans notre étude afin de déterminer la morphologie des particules élémentaires, et mesurer la taille de grains des frittés à partir de fractographies.

#### 2.1.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est un système d'imagerie permettant d'obtenir des grossissements beaucoup plus importants que la microscopie électronique à balayage. Elle peut atteindre une résolution de l'ordre de l'atome. Dans notre étude, le matériel utilisé pour observer les poudres et frittés est un microscope électronique en transmission à haute résolution Jeol JEM-2100F (Jeol Ltd., Tokyo, Japon).

La microscopie électronique en transmission fonctionne sur le principe d'interaction entre les électrons et la matière, comme précédemment. Cependant, ce sont les électrons diffusés qui sont cette fois-ci considérés. Deux modes d'utilisation peuvent être considérés : un mode imagerie, et un mode diffraction des électrons (que nous ne développerons pas ici). Pour l'obtention d'une image, il est nécessaire que l'échantillon étudié soit sous forme de lame la plus mince possible ( $< 100 \text{ \AA}$ ), afin de diminuer l'absorption des électrons par le matériau. Pour ce faire, l'échantillon fritté est d'abord découpé à l'aide d'une scie à fil

diamanté, afin d'obtenir une lame d'une épaisseur approximative de 250  $\mu\text{m}$ , et d'environ 2×2 mm. Cette lame est ensuite amincie et polie sur ses deux faces en utilisant des disques en résine diamantée (30-9-6-3-1-0,5-0,1  $\mu\text{m}$ ) pour atteindre une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  (environ 30 s par grade). Une cuvette est alors creusée au centre de la lame en utilisant un dimpler et de la pâte diamantée (3-1-0,25  $\mu\text{m}$ ), l'épaisseur du fond de la cuvette obtenue est d'environ 30  $\mu\text{m}$ . Enfin, un trou est formé par bombardement d'ions Argon (PIPS 691, GATAN Inc., Pleasanton, USA).

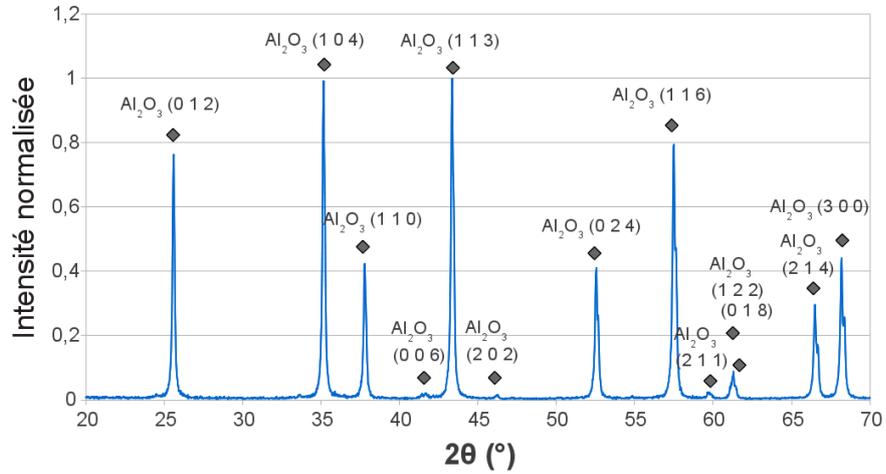
## **2.2 Matériaux utilisés dans le cadre du projet**

Dans le cadre de notre étude, un choix de matériaux « modèles » a été effectué afin d'explorer les effets spécifiques au frittage SPS. Ces matériaux « modèles » ont été retenus (voire élaborés) afin de répondre à plusieurs critères : i) une pureté élevée (les phases secondaires ne doivent pas perturber la compréhension des mécanismes mis en jeu), ii) une distribution en taille de particules maîtrisée (la plus resserrée possible et donc monomodale de préférence), iii) un empilement granulaire le plus régulier et uniforme possible afin de pouvoir plus aisément identifier les modifications microstructurales. Plusieurs matériaux céramiques, métalliques et composites ont été comparés et élaborés dans le cadre de cette étude. Leurs principales propriétés physico-chimiques seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

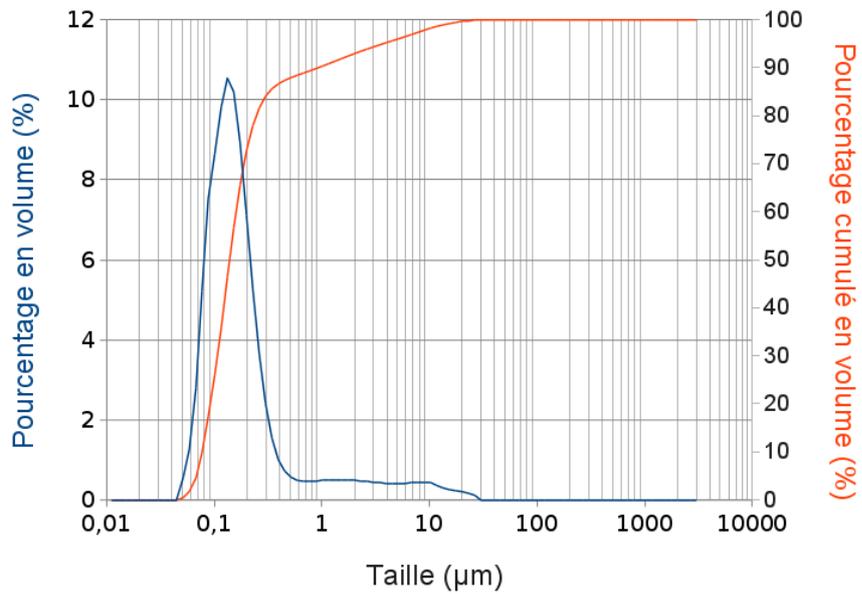
### **2.2.1 Matériau céramique : Alumine Taimei TM-DAR**

L'utilisation des matériaux céramiques entre dans le cadre de l'étude des derniers stades du frittage SPS en régime isotherme. Une poudre commerciale d'alumine présentant une taille de grains submicrométrique fournie par la société Taimei Chemicals Co. Ltd. (Tokyo, Japon) a été étudiée.

Le matériau céramique étudié est une alumine commerciale (Taimei TM-DAR – Taimei Chemicals Co. Ltd., Tokyo, Japon) sub-micrométrique (taille moyenne de grains  $\sim 140$  nm) et de grande pureté (99,99%). Cette information a été vérifiée par diffrac-



(a) Analyse DRX de l'alumine Taimai TM-DAR (Fiche JCPDS 01-070-5679).



(b) Analyse granulométrique de l'alumine Taimai TM-DAR.

FIGURE 2.1 – Analyses DRX et granulométrique de l'alumine TaiMei TM-DAR.

tion des rayons X (cf figure 2.1(a)). Nous pouvons constater que seule la variété  $\alpha$  de l'alumine est détectée, le matériau est donc « pur » aux limites de détection de l'appareil près. La présence d'une phase amorphe ne peut cependant pas être exclue.

Les analyses par granulométrie laser indiquent un  $d_{10} = 76,4$  nm, un  $d_{50} = 137,5$  nm et un  $d_{90} = 902,5$  nm. Cette valeur élevée de  $d_{90}$  révèle la présence d'agglomérats au sein de la poudre. Malgré la présence de ces agglomérats, la poudre TM-DAR n'a pas été désagglomérée afin d'éviter les pollutions susceptibles d'entraîner des modifications du frittage potentiellement plus importantes que celles générées par les agglomérats. Ceux-ci peuvent cependant entraîner la présence de contraintes seuil lors du frittage (voir section 3.1.4.1). La courbe de distribution en volume (cf figure 2.1(b)) montre que la distribution en taille des particules est très resserrée autour de la valeur médiane de 140 nm. Cette mono-dispersion, qui peut être vérifiée par la micrographie MEB de la figure 2.2 justifie le choix de cette poudre comme poudre céramique de référence.

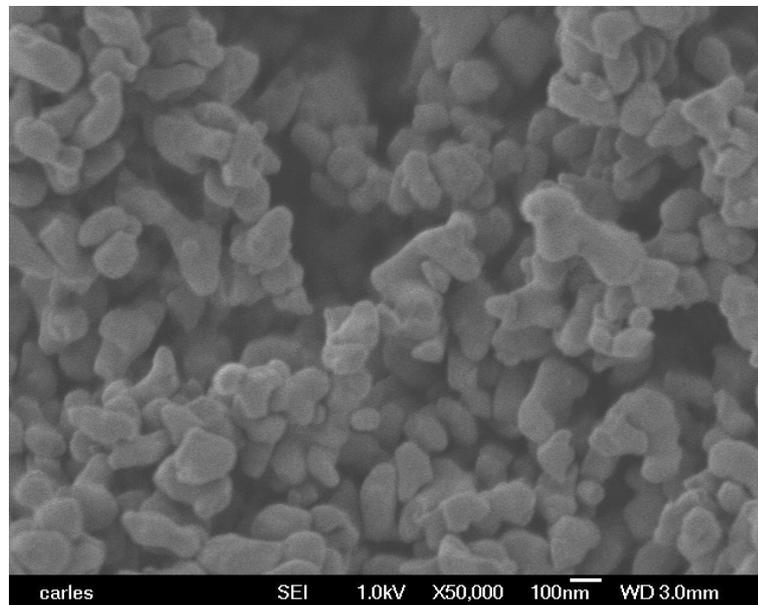


FIGURE 2.2 – Micrographie de l'alumine TaiMei TM-DAR.

La surface spécifique de cette poudre a été mesurée et avoisine  $11,9$   $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , soit un

diamètre moyen de 123 nm, et la mesure par pycnométrie à hélium une densité apparente de  $4,097 \text{ g.cm}^{-3}$ , valeur légèrement supérieure à la masse volumique théorique de l'alumine  $\alpha$  ( $3,96 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Cette poudre sera notamment utilisée pour l'étude comparative des trajectoires de frittage entre HP et SPS et de la validité des modèles analytiques de densification sous charge. Il est à noter que cette poudre d'alumine a été très utilisée dans la littérature pour l'étude des modèles analytiques de frittage, ce qui pourra faciliter par la même occasion les comparaisons avec la littérature [68, 82, 101].

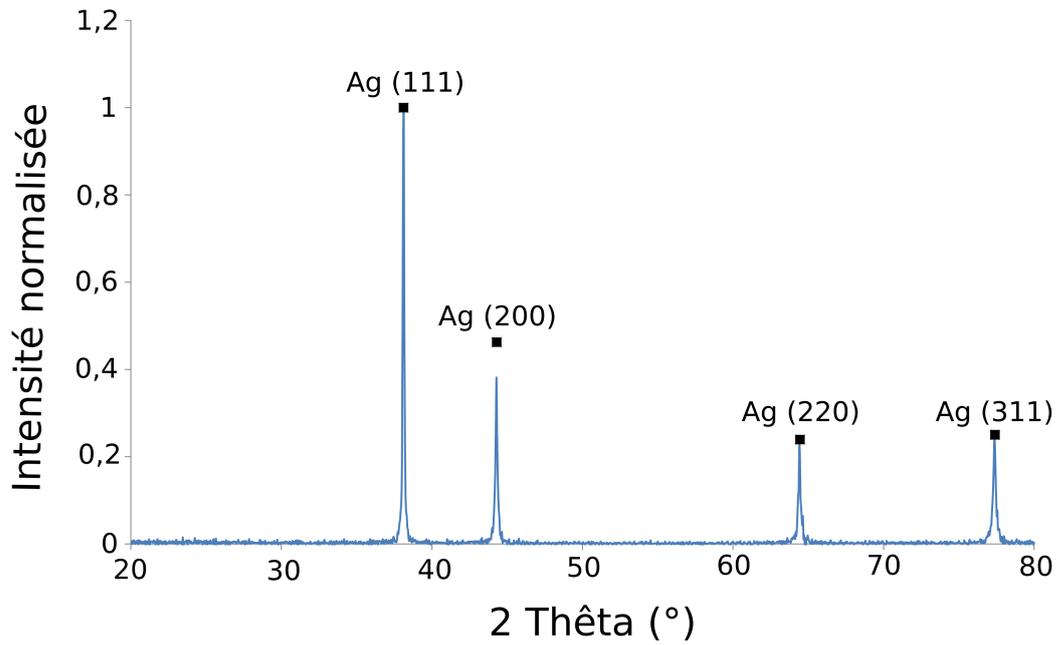
## 2.2.2 Matériaux métalliques

L'utilisation des matériaux métalliques entre dans le cadre de l'étude des phénomènes électromagnétiques engendrés par le frittage SPS. Deux métaux ont été retenus : l'argent et le cuivre. Le choix de ces deux métaux s'est appuyé sur la nécessité de disposer de métaux de conductivités électriques distinctes. En effet, le cuivre possède une couche d'oxyde native en surface, ce qui n'est pas le cas de l'argent. Plus particulièrement, il s'agira de mieux cerner le rôle de cette couche d'oxyde superficielle sur le comportement en frittage SPS d'une poudre métallique.

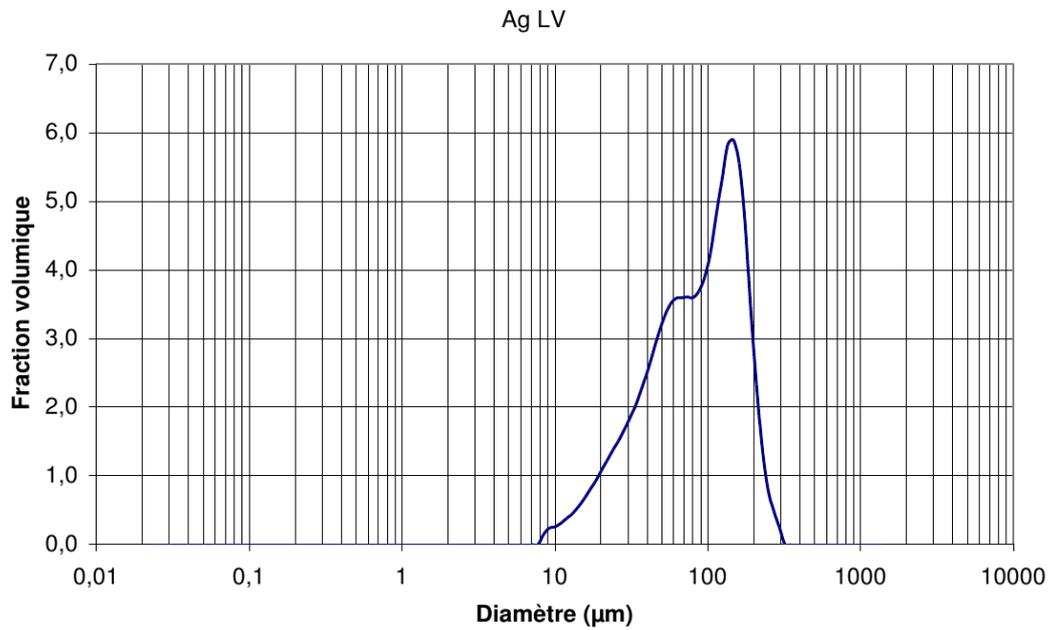
### 2.2.2.1 Argent micrométrique industriel

Une poudre d'argent micrométrique a été fournie par Schneider Electric (Schneider Electric Industries, Grenoble, France). Il s'agit de particules d'argent produites par SEI sous l'appellation Argent LV. Cette poudre est obtenue par atomisation en milieu aqueux.

Cette poudre a été analysée par diffraction des rayons X (cf figure 2.3(a)). Cette analyse ne révèle pas, dans la limite de détection de la méthode, de phases secondaires cristallisées. L'analyse granulométrique (cf figure 2.3(b)) donne les caractéristiques suivantes :  $d_{10} = 26,6 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 86 \text{ }\mu\text{m}$ , et  $d_{90} = 171,7 \text{ }\mu\text{m}$ . L'analyse par pycnométrie à



(a) Analyse DRX de l'argent micrométrique Schneider Electric (Fiche JCPDS 03-064-2871).



(b) Analyse granulométrique de l'argent micrométrique Schneider Electric.

FIGURE 2.3 – Analyses DRX et granulométrique de l'argent micrométrique Schneider Electric.

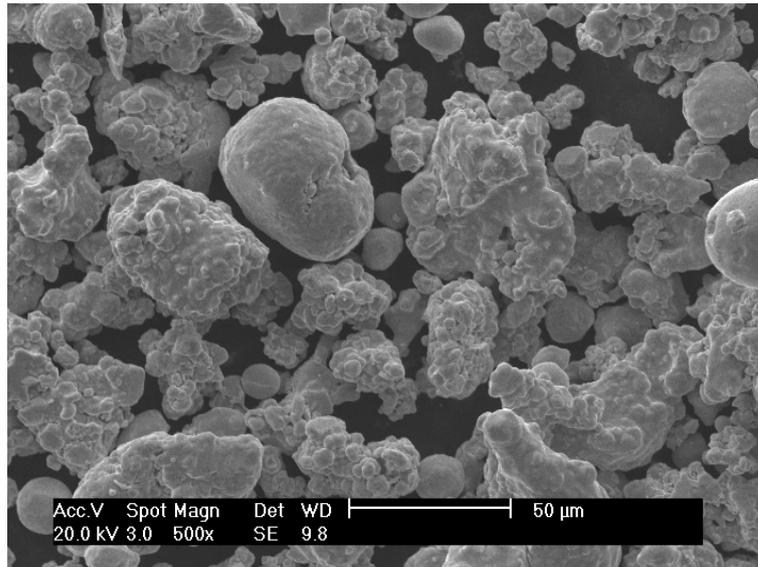


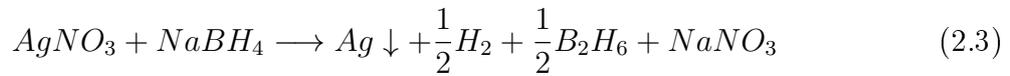
FIGURE 2.4 – Micrographie de l'argent Schneider.

hélium, quant à elle, fournit une masse volumique apparente de  $10,402 \pm 0,007 \text{ g.cm}^{-3}$ , proche de la valeur théorique de la masse volumique de l'argent. Une analyse chimique élémentaire montre que l'argent est très légèrement oxydé. La proportion d'oxygène naturellement présent s'élèverait à 64 ppm.

La distribution granulométrique de cette poudre apparaît très large (voir figure 2.3(b)). Une observation par microscopie montre de plus que les grains de la poudre ont une morphologie très irrégulière, rendant la mise en évidence d'une évolution morphologique particulière au cours du frittage SPS très difficile (figure 2.4). Cette morphologie irrégulière nous a poussé à écarter cette poudre de l'étude et à rechercher une référence possédant une taille de grains moins élevée et une morphologie plus régulière. Aucune référence de poudre submicrométrique d'argent de morphologie simple, de haute pureté et peu oxydée n'existe dans le commerce. Fort de ce constat, nous avons choisi de synthétiser une poudre nanométrique au sein du laboratoire.

### 2.2.2.2 Synthèse par voie liquide d'une poudre d'argent nanométrique

Nous avons opté pour la synthèse par voie chimique de cette poudre au sein du laboratoire SPCTS car cette voie permet un bon contrôle de la taille et de la géométrie des particules obtenues [102–112]. Parmi les protocoles proposés dans la littérature, nous avons retenu celui faisant intervenir la réduction du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) par le tétrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) [102–104]. La réaction globale peut ainsi s'écrire sous la forme :



Cette réaction est réalisée dans une solution de citrate de trisodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) qui sert à la fois à disperser et stabiliser les nanoparticules formées [103, 104].

Selon Solomon *et al.* [102], c'est la formation d'ions  $\text{BH}_4^-$  venant s'adsorber à la surface des particules d'argent, et créant ainsi des forces de répulsion, qui est responsable de la stabilité de la suspension (cf figure 2.5).

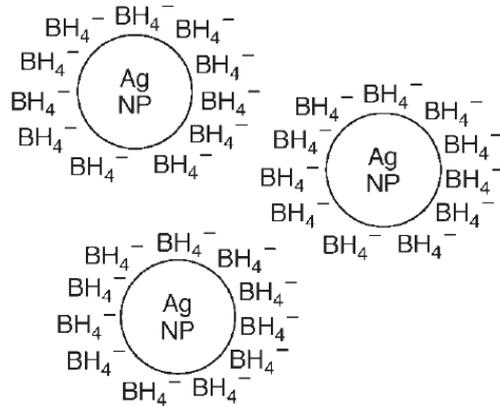
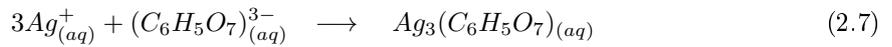
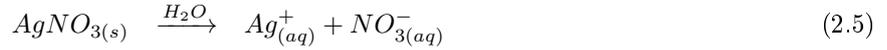
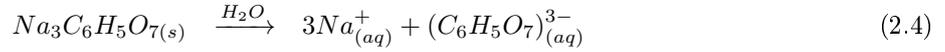


FIGURE 2.5 – Schéma représentant les forces répulsives générées par les ions  $\text{BH}_4^-$  maintenant les particules en suspension [102].

En revanche, cette hypothèse est contestée par Cabal *et al.* et Song *et al.* [113, 114], qui attestent que le complexe  $\text{B}(\text{OH})_3$  est formé préférentiellement à l'ion  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$

jouant le rôle de stabilisant de la suspension. Le mécanisme réactionnel conduisant à la synthèse des poudres d'argent répondrait aux réactions suivantes :



Cette méthode de synthèse présente de nombreux avantages. Dans un premier temps, elle se produit en milieu aqueux, ce qui la rend simple à mettre en œuvre. Dans un second temps, la réaction est totale et instantanée. En revanche, son principal inconvénient est son rendement très faible. En effet, le protocole proposé par Drogat *et al.* [104] permet d'obtenir une suspension concentrée à 0,07 g.L<sup>-1</sup>, ce qui, ramené à nos besoins envisageables (une pastille de 10 mm de diamètre sur 3 mm d'épaisseur et de 50% de compacité) correspond à une vingtaine de litres de solution. Ce constat pose donc des problèmes de manipulation de gros volumes de solution, ainsi que de reproductibilité, d'homogénéité des solutions élaborées.

Une étude visant à améliorer le rendement de la réaction a été menée par Frédéric Jay au sein du SPCTS lors de son post-doctorat. Ses travaux ont permis d'obtenir un rendement supérieur à celui de Drogat *et al.*, de l'ordre de 0,165 g.L<sup>-1</sup>, tout en conservant une géométrie sphérique et une taille de particules de l'ordre de 20 ± 10 nm de diamètre (cf figure 2.6). Le protocole expérimental consiste à mélanger 612,5 mL d'une solution de nitrate d'argent concentrée à 5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et 262,5 mL d'une solution de tétrahydroborate de sodium concentrée à 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> dans 1 L d'une solution de citrate de sodium concentrée à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Lorsque la réaction est terminée, la suspension est précipitée à l'aide de 93,3 mL d'une solution de soude concentrée à 1,125 mol.L<sup>-1</sup>. Ce protocole est

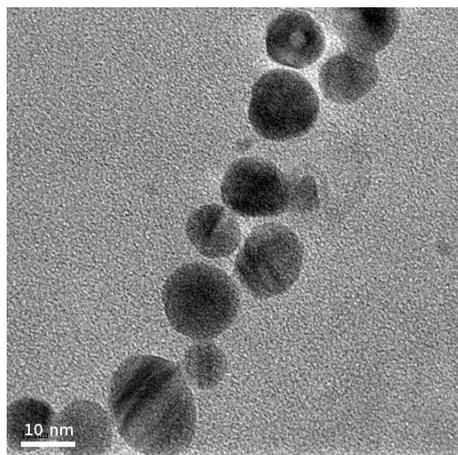


FIGURE 2.6 – Cliché MET de l'argent nanométrique (étude de F. Jay).

résumé dans le tableau 2.1.

| Réactif                      | Concentration (mol.L <sup>-1</sup> ) | Volume (mL) |
|------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| Citrate de sodium            | 10 <sup>-3</sup>                     | 1000        |
| Nitrate d'argent             | 5.10 <sup>-3</sup>                   | 612,5       |
| Tétrahydruroborate de sodium | 10 <sup>-2</sup>                     | 262,5       |
| Hydroxyde de sodium          | 1,125                                | 93,3        |

TABLE 2.1 – Résumé des réactifs utilisés lors de la synthèse d'argent nanométrique.

La collecte des nanoparticules a également fait l'objet d'une étude de Frédéric Jay. Deux méthodes ont été envisagées : l'agglomération / sédimentation et l'évaporation / sublimation. La première méthode consiste à faire sédimenter les nanoparticules. Cette méthode est relativement simple. En effet, il suffit de faire varier le pH de la solution, à l'aide d'ajouts contrôlés de soude (NaOH) [104] ou d'acide chlorhydrique (HCl) (cf figure 2.7) [102]. La difficulté réside principalement dans la méthode de filtration des agglomérats formés, qui nécessite des filtres adaptés aux nanoparticules. La précipitation en voie acide et en voie basique ont été expérimentées avec succès. Les particules obtenues ont été analysées par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB FEG) (cf figure

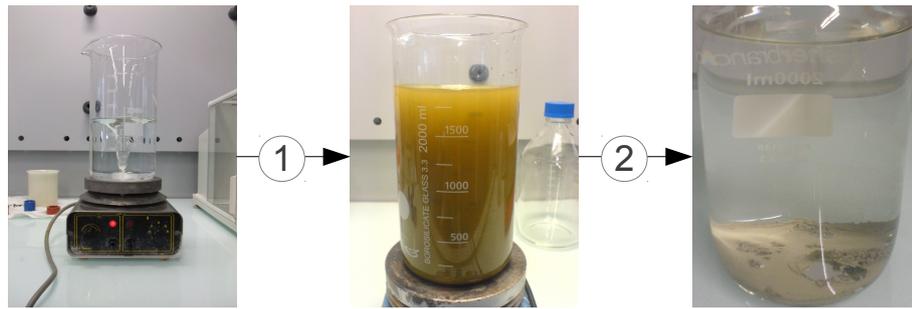


FIGURE 2.7 – Étapes de la synthèse de l'argent nanométrique ; 1 : Ajout des précurseurs ; 2 : Ajout de la soude et 48 h de décantation.

2.8). Nous pouvons ainsi constater que la précipitation en voie acide génère la formation de particules de deux granulométries et morphologies différentes. Les particules de forme cubique (de quelques micromètres d'épaisseur) correspondent à des particules de chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) issu de la réaction de l'argent avec l'acide chlorhydrique. Cette interprétation est issue de l'indexation des clichés de diffraction des rayons X pour le composé obtenu (voir figure 2.9). Cette réaction secondaire conduit à écarter la précipitation en milieu acide. En revanche, la précipitation en milieu basique ne conduit qu'à un composé, qui se révèle être de l'argent métallique pur (voir figure 2.10). C'est donc le protocole de précipitation en milieu basique que nous avons retenu pour la suite de cette étude.

La seconde méthode de sublimation par centrifugation présente un inconvénient majeur. En effet, la quantité de suspension pouvant être traitée à chaque manipulation est de l'ordre de quelques millilitres, soit un volume très faible par rapport au volume de synthèse (de 2 L pour des raisons de faisabilité). Même si elle est très simple à mettre en œuvre, la quantité de matière récupérée dans chaque tube à essai est très limitée. Cette voie de collecte des particules a donc été abandonnée.

Le moyen le plus efficace pour collecter les particules d'argent consiste à les laisser sédimenter durant 48 heures, puis à extraire spécifiquement la phase aqueuse résultant de la synthèse. Les particules sont ensuite séchées dans un dessiccateur et non en étuve, afin de limiter tout apport de chaleur pouvant conduire à leur oxydation ou à leur préfrittage.

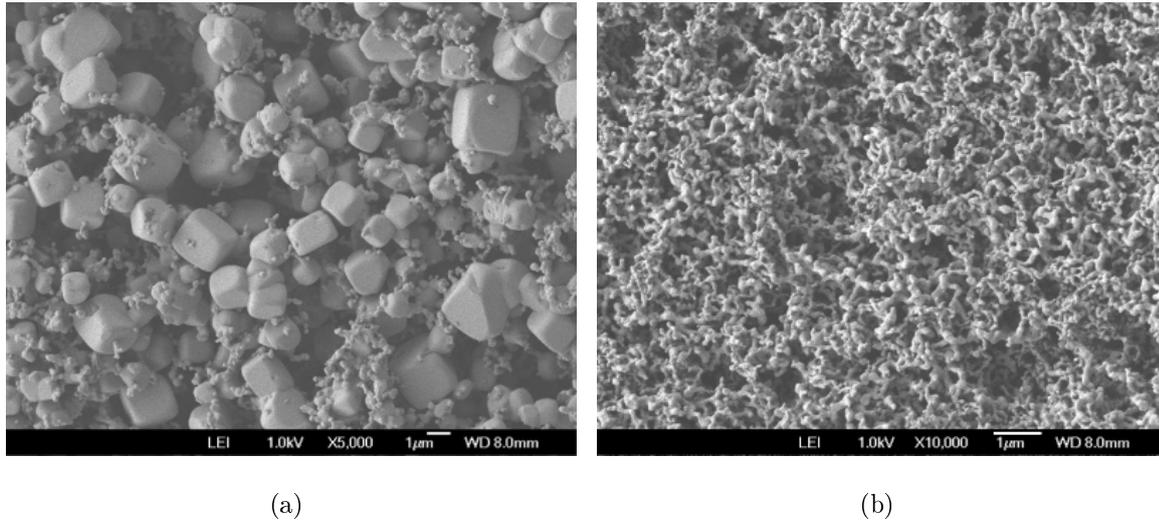


FIGURE 2.8 – Nanoparticules d'argent précipitées en voie acide (a) et basique (b).

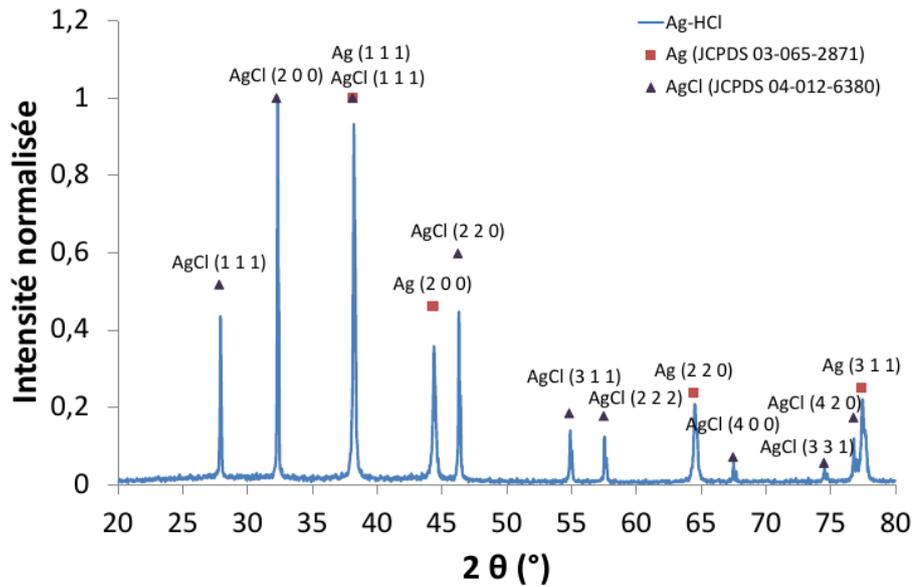


FIGURE 2.9 – Diagramme de diffraction X des composés d'argent nanométrique obtenus par précipitation en voie acide.

Une analyse chimique élémentaire révèle cependant une teneur en oxygène significative de l'ordre de 1900 ppm (probablement sous la forme d'une couche d'oxyde).

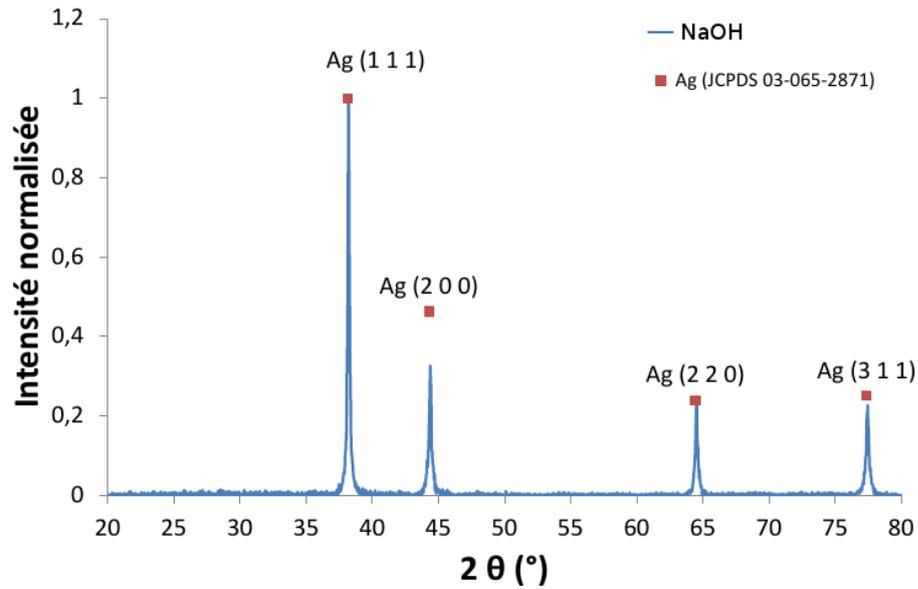


FIGURE 2.10 – Diagramme de diffraction X des composés d'argent nanométrique obtenus par précipitation en voie basique.

### 2.2.2.3 Cuivre micrométrique

Afin de réaliser une étude des phénomènes spécifiques liés au frittage SPS, il a été nécessaire de disposer d'une poudre métallique en quantité plus abondante, de morphologie régulière et de granulométrie importante afin d'évaluer plus aisément tout changement de

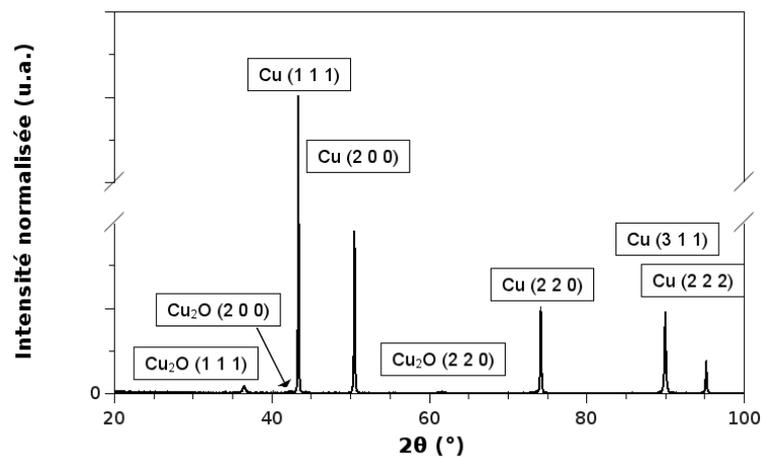


FIGURE 2.11 – Diagramme de diffraction X du cuivre micrométrique Metco 55.

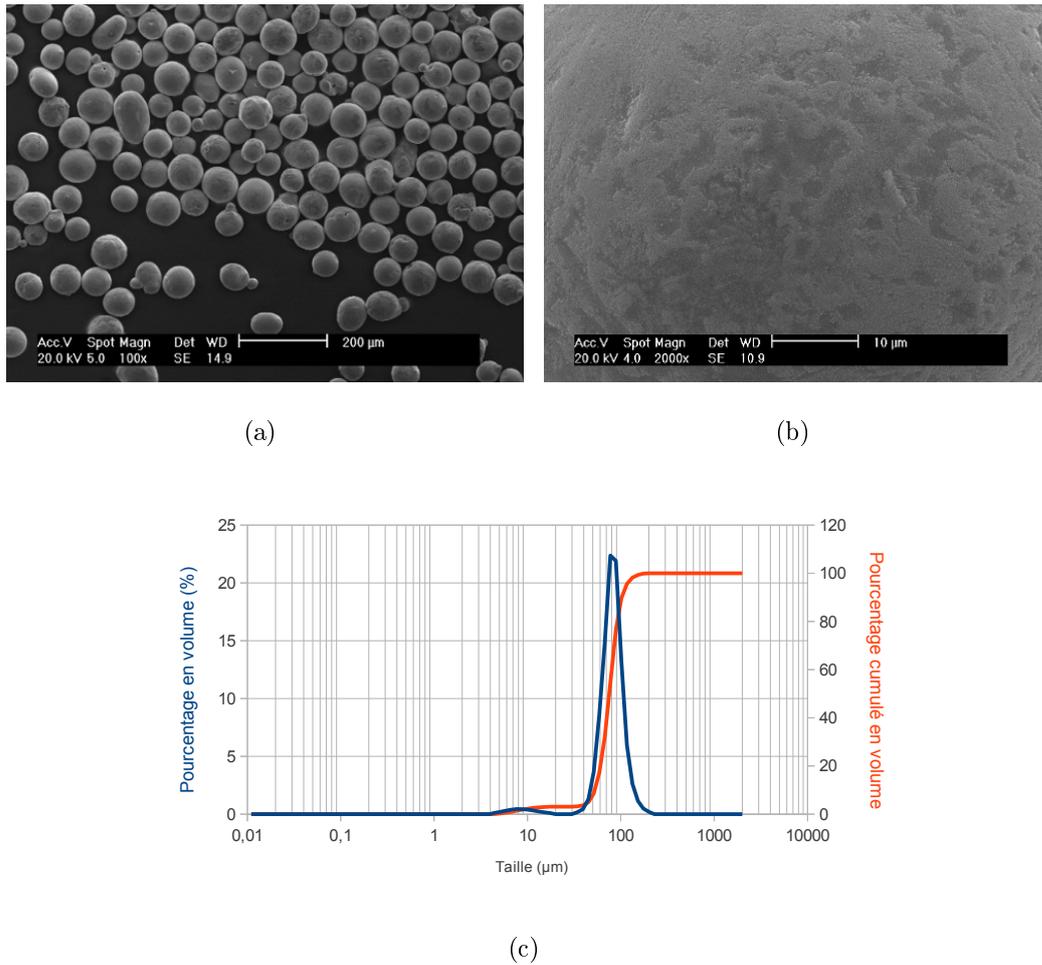


FIGURE 2.12 – (a), (b) Micrographies MEB de la poudre de cuivre Metco 55 à différentes échelles et (c) répartition granulométrique.

microstructure liés à l'application d'un courant électrique pulsé de fort ampérage. Dans ce cadre, la référence commerciale qui a été retenue est une poudre de cuivre obtenue par atomisation (Metco 55, Sulzer Metco Europe GmbH, Allemagne).

Cette poudre présente des caractéristiques physico-chimiques prometteuses pour cette étude. En effet, elle présente une géométrie sphéroïdale (cf figure 2.12(a)) et une granulométrie très resserrée (cf figure 2.12(c)) : un  $d_{10}=52,6 \mu\text{m}$ , un  $d_{50}=75,3 \mu\text{m}$  et un  $d_{90}=102,4 \mu\text{m}$ . Sa surface spécifique, mesurée par méthode BET, est de  $0,20 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et sa masse volumique mesurée par pycnométrie à hélium est de  $8,7594 \pm 0,0046 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

On peut également constater la présence d'une gangue d'oxyde de cuivre sur la figure 2.12(b), détectée également par diffraction des rayons X (voir figure 2.11).

### 2.2.3 Matériaux composites

Afin d'explorer les effets spécifiques du frittage SPS et notamment les effets électromagnétiques, il a été proposé dans le cadre du projet d'étudier le comportement de matériaux composites céramique – métal, afin d'estimer la variation de comportement lors d'une transition progressive du conducteur vers l'isolant électrique. Pour cela, divers composites céramique/métal possédant des propriétés de conductivités électriques variables ont été élaborés.

#### 2.2.3.1 Composites argent – alumine

Ces composites ont été élaborés à partir des références choisies précédemment : l'alumine Taimei TM-DAR et l'argent nanométrique synthétisé au sein du SPCTS. L'objectif est d'obtenir un composite à fraction contrôlée et à dispersion la plus parfaite possible (sans agglomération d'une phase). Pour ce faire, trois voies d'élaboration ont été mises en œuvre et comparées :

1. Réalisation d'un mélange au Turbula<sup>®</sup> d'alumine et d'argent dans l'éthanol.
2. Ajout de la poudre d'alumine dans la suspension d'argent nanométrique avant l'ajout de soude dans la solution (avant l'étape de sédimentation).
3. Ajout de la poudre d'alumine dans la solution de citrate d'argent avant l'ajout des précurseurs d'argent et de la soude (avant la synthèse de l'argent).

Pour la préparation selon les voies 2 et 3, la poudre d'alumine a été préalablement désagglomérée par passage au Turbula<sup>®</sup> dans l'éthanol. Cette solution permet d'éviter l'utilisation d'un surfactant organique tel que le Darvan<sup>®</sup>, qui nécessiterait une étape de

calcination supplémentaire qui risquerait d'apporter des pollutions ou de causer le pré-frittage du mélange de poudres.

Les trois voies d'élaboration du composite ont été comparées par observation des poudres au MEB FEG (mode électrons rétrodiffusés, figure 2.13). Il apparaît de manière évidente que le simple mélange des deux poudres au Turbula<sup>®</sup> ne conduit pas à une bonne dispersion de l'argent dans la matrice d'alumine. Au contraire, les particules d'argent (en blanc) s'agglomèrent et les particules d'alumine recouvrent ces agglomérats métalliques

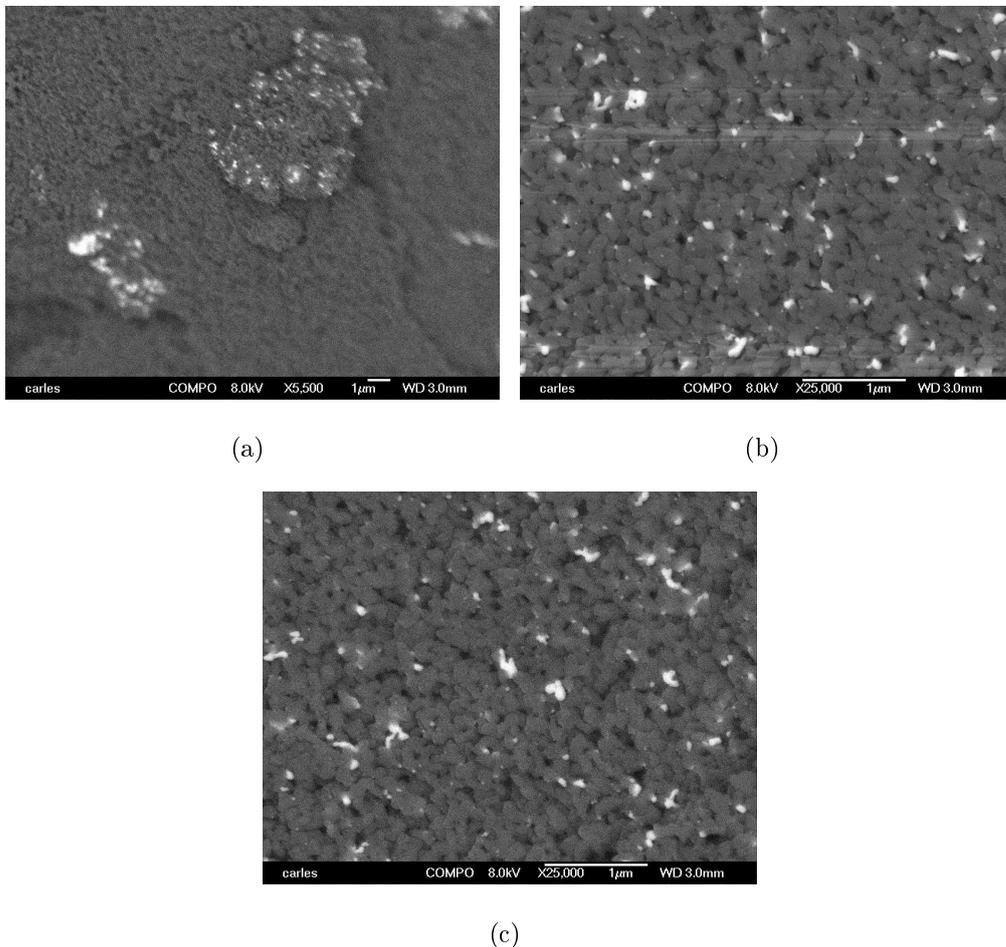


FIGURE 2.13 – Images MEB FEG en électrons rétrodiffusés du composite argent nanométrique – alumine TM-DAR : (a) préparation au Turbula, (b) ajout de l'alumine après synthèse de l'argent, (c) mise en suspension de l'alumine avant synthèse de l'argent.

(voir figure 2.13(a)).

On constate en revanche que la dispersion de l'argent dans l'alumine devient bien meilleure si les deux poudres sont mélangées avant l'étape d'agglomération de l'argent par la soude (voir figures 2.13 (b) et (c)). Le fait que la poudre d'alumine soit ajoutée avant ou après les précurseurs d'argent ne semble pas avoir d'influence sur la qualité de la dispersion, cependant cette hypothèse n'a pas été vérifiée quantitativement. La méthode de synthèse retenue est donc celle s'appuyant sur la synthèse des nanoparticules d'argent directement dans la suspension d'alumine.

Bien que ces composites puissent adopter de nombreuses compositions, plusieurs raisons nous ont poussé à ne pas retenir les mélanges composites issus de cette méthode d'élaboration. Tout d'abord, la quantité finale de poudre synthétisée reste faible. Cette quantité est conditionnée par la méthode de synthèse de l'argent nanométrique. En second lieu, les échantillons mis en forme présentent une tenue mécanique très faible rendant leur manipulation trop délicate. Pour ces raisons, nous avons choisi d'élaborer un autre composite à base de cuivre et d'alumine.

### 2.2.3.2 Composites cuivre – alumine

Ce dernier matériau composite étudié est un mélange de poudres d'alumine TM-DAR et de cuivre Metco-55. Ce composite présente l'avantage de pouvoir être préparé en grandes quantités en limitant le nombre d'étapes de synthèse. Par ailleurs, il est également possible d'ajuster les teneurs de chaque constituant en fonction du composite désiré.

Pour les besoins de notre étude, quatre compositions ont été préparées. La première correspond à un mélange cuivre – alumine dans les proportions théoriques nécessaires à la formation d'une monocouche de particules élémentaires d'alumine à la surface des grains de cuivre. Cette composition devrait permettre de ne plus avoir de contacts entre les grains de cuivre. La seconde correspond à un mélange au seuil de percolation du cuivre

dans l'alumine, c'est à dire la proportion limite pour laquelle les grains de cuivre restent en contact, les particules d'alumine occupant tous les interstices laissés vacants entre les grains de cuivre. Enfin, les deux dernières compositions contiennent des fractions volumiques d'alumine intermédiaires, de 5% et 22% respectivement (22% correspondant à un écart de 10% en-dessous du seuil de percolation). Le modèle géométrique établi pour le calcul de ces compositions est développé ci-après.

— **Calcul du nombre de grains d'alumine nécessaires à la formation d'une monocouche autour d'un grain de cuivre**

On considère un grain de cuivre, de rayon  $R$ , entouré de grains d'alumine de rayon  $r$  (voir figure 2.14). Les grains de matière seront considérés parfaitement sphériques. Cette hypothèse est raisonnable dans le cas des matériaux utilisés pour cette étude. Le modèle suivant est basé sur le modèle BET, considérant l'adsorption en surface du matériau d'une monocouche de gaz. Ici, les sphères représentant les atomes gazeux sont remplacées par des grains d'alumine.

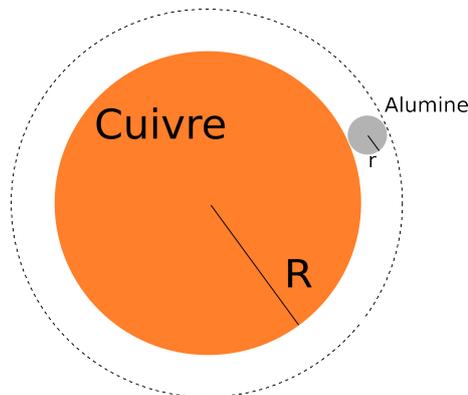


FIGURE 2.14 – Grain de cuivre (en orange) entouré d'une gangue de grains d'alumine (en gris).

Le volume de la couronne dans laquelle se situent les grains d'alumine peut être calculé comme suit :

$$V_{couronne} = \frac{4}{3}\pi [(R + 2r)^3 - R^3] \quad (2.9)$$

On peut approximer le volume réel occupé par les grains d'alumine en considérant que chaque grain est contenu dans un cube d'arête  $2r$  (figure 2.15). Le rapport entre le volume de la sphère et le volume du cube, appliqué au volume de la couronne, donne le volume occupé par les grains d'alumine.

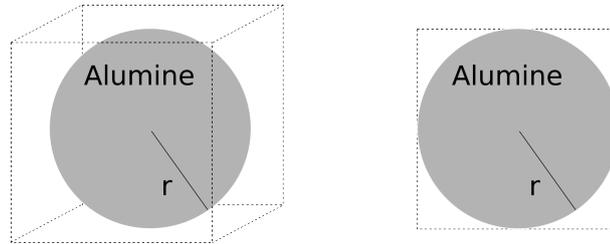


FIGURE 2.15 – Détermination du volume de la couronne occupé par l'alumine ; gauche : représentation 3D, droite : représentation 2D.

Le ratio est calculé comme suit :

$$x = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} \quad (2.10)$$

On peut donc en déduire le volume des grains d'alumine, égal à  $x.V_{couronne}$  :

$$\begin{aligned} V_{Al_2O_3} &= x.V_{couronne} \\ &= \frac{\pi}{6} \cdot \frac{4}{3}\pi [(R + 2r)^3 - R^3] \end{aligned}$$

$$V_{Al_2O_3} = \frac{2}{9}\pi^2[(R + 2r)^3 - R^3] \quad (2.11)$$

On peut finalement accéder au nombre des grains d'alumine présents en monocouche autour d'un grain de cuivre :

$$\begin{aligned} n &= \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{1grain}} \\ &= \frac{\frac{2}{9}\pi^2[(R + 2r)^3 - R^3]}{\frac{4}{3}\pi r^3} \\ n &= \frac{\pi (R + 2r)^3 - R^3}{6 r^3} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Le ratio  $\frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al_2O_3} + V_{Cu}}$  donne finalement le pourcentage volumique nécessaire à l'obtention d'une monocouche d'alumine sur un grain de cuivre.

Ce rapport permet d'obtenir la fraction volumique d'alumine théorique à partir de laquelle le système est susceptible de subir une perturbation du fait de l'absence de contacts cuivre/cuivre.

— **Calcul du nombre de grains d'alumine dans les interstices entre les grains de cuivre**

Dans la même configuration que précédemment, il est possible de considérer maintenant non plus une monocouche, mais le remplissage des zones interstitielles présentes entre les grains de cuivre (figure 2.16). On supposera l'existence d'un contact ponctuel entre chaque grain de cuivre, en coordinence 6 (ce qui revient à supposer que les sites

interstitiels sont de géométrie octaédrique). L'idée retenue est que si le nombre de grains devient supérieur à la valeur calculée, le contact entre les grains de cuivre, et donc le chemin de conduction, sera perdu.

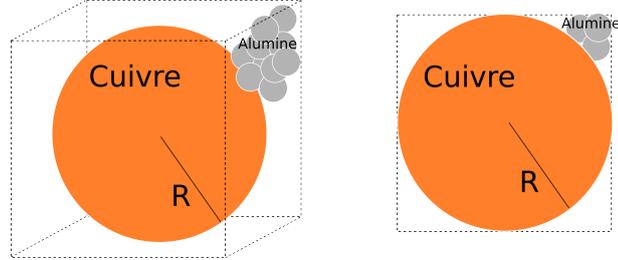


FIGURE 2.16 – Détermination du volume complémentaire à celui du cuivre ; gauche : représentation 3D, droite : représentation 2D.

Le volume disponible pour l'alumine est le suivant :

$$V_{interstices} = (2R)^3 - \frac{4}{3}\pi R^3 = \left[8 - \frac{4}{3}\pi\right] R^3 \quad (2.13)$$

Le volume occupé par les grains d'alumine est déterminée grâce au même ratio que précédemment (équation 2.10) :

$$V_{Al_2O_3} = \frac{\pi}{6} \left[8 - \frac{4}{3}\pi\right] R^3 \quad (2.14)$$

Le nombre de grains pouvant occuper les interstices vacants est alors égal à :

$$n = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{1grain}}$$

$$n = \frac{\frac{\pi}{6} \left[ 8 - \frac{4}{3}\pi \right] R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (2.15)$$

— **Application numérique**

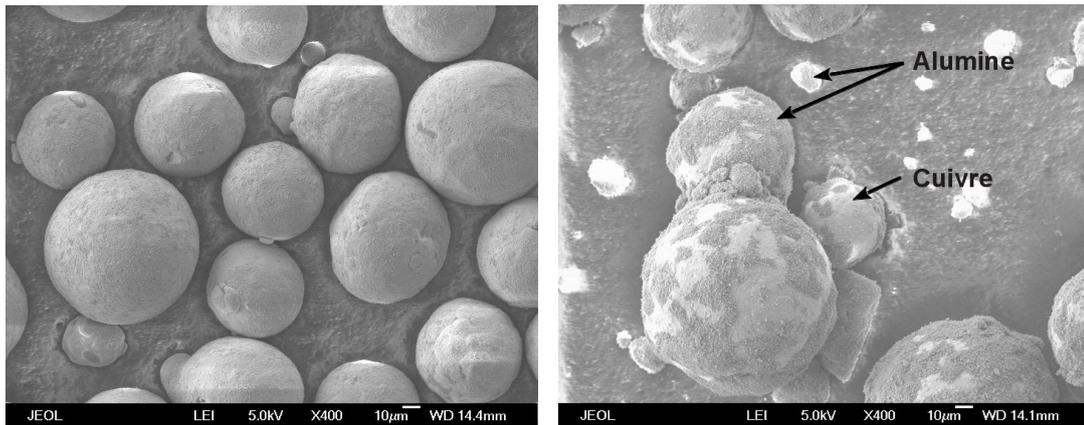
Le cuivre Metco 55 (diamètre moyen 75  $\mu\text{m}$ ) et l'alumine Taimei TM-DAR (diamètre moyen 140 nm) ont été utilisés pour l'élaboration de composites. Quatre compositions ont été retenues, et sont reportées dans le tableau 2.2.

| Teneur en alumine         | Pourcentage volumique d'alumine | Ratio grains d'alumine / grains de cuivre |
|---------------------------|---------------------------------|---|
| Monocouche d'alumine      | 0,59%                           | $9,1 \cdot 10^5$                          |
| Seuil de percolation      | 32%                             | $7,3 \cdot 10^7$                          |
| Seuil de percolation -10% | 22%                             | $4,3 \cdot 10^7$                          |
| Composition intermédiaire | 5%                              | $8,1 \cdot 10^6$                          |

TABLE 2.2 – Compositions retenues pour les composites cuivre/alumine.

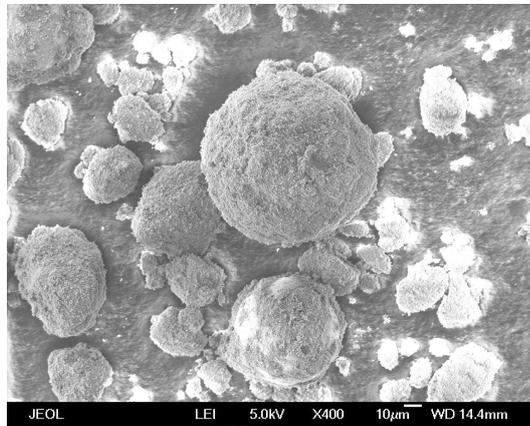
Le mélange des constituants a été effectué pendant plusieurs minutes au mortier. Des images des compositions à 0,59%, 22% et 32% sont exposées sur la figure 2.17. On peut constater que de l'alumine se dépose en surface du cuivre dès 0,59 vol%, cependant celui-ci ne semble pas constituer une couche couvrante. En revanche, pour des proportions plus élevées d'alumine, la couche formée est beaucoup plus épaisse bien que couvrant la surface des grains de cuivre de manière imparfaite.

Malgré ses imperfections, la méthode d'élaboration au mortier a été retenue pour réaliser des composites céramique/métal.



(a)

(b)



(c)

FIGURE 2.17 – Images MEB FEG du composite cuivre Metco 55 – alumine TM-DAR : (a) 0,59 vol% alumine, (b) 22 vol% alumine et (c) 32 vol% alumine.

## 2.3 Matériels et protocole d'étude des lois analytiques du frittage SPS et HP

Ce paragraphe décrit les matériels et méthodes utilisés dans l'étude et le développement de modèles analytiques de frittage sous charge. Les modèles retenus ont été appliqués et validés par l'étude des cinétiques de frittage sous charge uniaxiale (HP) d'un matériau de référence, l'alumine. La transposition de ces modèles au frittage SPS a été étudiée afin de mettre en exergue d'éventuels désaccords pouvant être liés à des effets spécifiques au

frittage SPS. Le dispositif SPS a également été utilisé dans le même objectif lors d'essais interrompus sur le cuivre.

Dans un premier temps, les deux dispositifs de frittage seront présentés. Ensuite, les méthodes mises en œuvre pour l'étude des lois analytiques du frittage seront exposées.

### **2.3.1 Dispositif Spark Plasma Sintering**

Dans le cadre de cette étude, deux dispositifs SPS ont été utilisés. L'étude des lois analytiques de frittage sous charge de l'alumine a été effectuée sur un appareil Syntex Dr. Sinter 2080 localisé sur la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF<sup>2</sup>) à Toulouse. Cet appareil peut délivrer un courant pulsé de 8000 A et une tension maximale de 12 V, pour une température maximale de 2400°C. La force maximale atteinte est de 200 kN. La résolution spatiale du capteur de déplacement est de 1 µm. La matrice et les entretoises de graphite sont situées entre des électrodes en Inconel<sup>®</sup>. Au-dessus et en-dessous de celles-ci se trouvent deux pièces en acier dans lesquelles circule l'eau assurant leur refroidissement. Cet appareil permet de travailler sous vide ou sous pression de gaz neutre.

Les essais interrompus sur le cuivre (voir section 4.4) ont été effectués sur l'appareil du SPCTS, modèle Syntex 825. Ses caractéristiques électriques sont identiques au modèle 2080, il peut en revanche appliquer une force légèrement supérieure (250 kN). Le diamètre maximal des matrices est également supérieur (80 mm contre 50 mm).

### **2.3.2 Dispositif Hot Pressing**

Parallèlement au frittage SPS, l'étude des lois analytiques de frittage sous charge a été menée sur un dispositif HP, modèle Goliath, de la société « La Physique Appliquée » (anciennement La Physique Appliquée, aujourd'hui ECM Technologies, Grenoble, France). Comme expliqué précédemment (voir section 1.1.3), la principale différence avec le SPS provient du système de chauffage, qui est radiatif dans le cas du HP. Cet appareil peut

atteindre une température de 1800°C et une force de 45 kN, et il fonctionne sous balayage de gaz (argon). À des fins de comparaison avec le frittage SPS, la même géométrie de matrice flottante a été utilisée (voir section 2.3.3.1). Comme sur le dispositif SPS, la résolution spatiale du capteur de déplacement est de 1 µm.

## 2.3.3 Protocole expérimental

### 2.3.3.1 Préparation des appareillages

Quel que soit le dispositif de frittage SPS employé, la matrice utilisée est de géométrie « flottante » et est constituée d'un tube de graphite (grade 2333, Groupe Mersen, Gennevilliers, France) dont les parois internes sont revêtues d'une feuille de Papyex<sup>®</sup> de 0,2 mm d'épaisseur. La poudre est placée directement entre deux disques de Papyex<sup>®</sup>. Deux pistons en graphite viennent compléter ce dispositif (voir figure 2.18(a)). Que ce soit dans le cas du SPS ou du HP, aucune étape antérieure de pré-compactage de la poudre n'a été réalisée. À des fins de comparaison, ce même dispositif a été implémenté dans une enceinte HP, ce qui contrairement au SPS, ne constitue pas un montage classique. Les matrices destinées au frittage HP traditionnellement utilisées dans le dispositif Goliath n'ont en effet qu'un piston mobile, l'autre extrémité de la matrice étant traditionnellement occultée par un contre-piston de position fixe (voir figure 2.18(b)). Il est également fréquent d'utiliser un lubrifiant en nitrure de bore pour éviter que les pastilles ne collent à la matrice. Cette méthode a dans notre cas été écartée, car le film de nitrure de bore subit une compaction (due à l'effort appliqué), difficilement reproductible en vue de faire un blanc. En effet, l'épaisseur de ce film peut varier et entraîner des incertitudes sur la courbe du blanc. Par ailleurs, il entraîne un défaut de géométrie de l'échantillon fritté (les angles inférieurs du cylindre sont alors arrondis en présence d'un film de nitrure de bore).

La matrice elle-même est placée, dans le cas du SPS, entre une série d'entretoises de graphite de diamètres croissants, servant à concentrer le courant délivré par les électrodes. Celles-ci servent également à appliquer l'effort sur l'échantillon. Dans le cas du

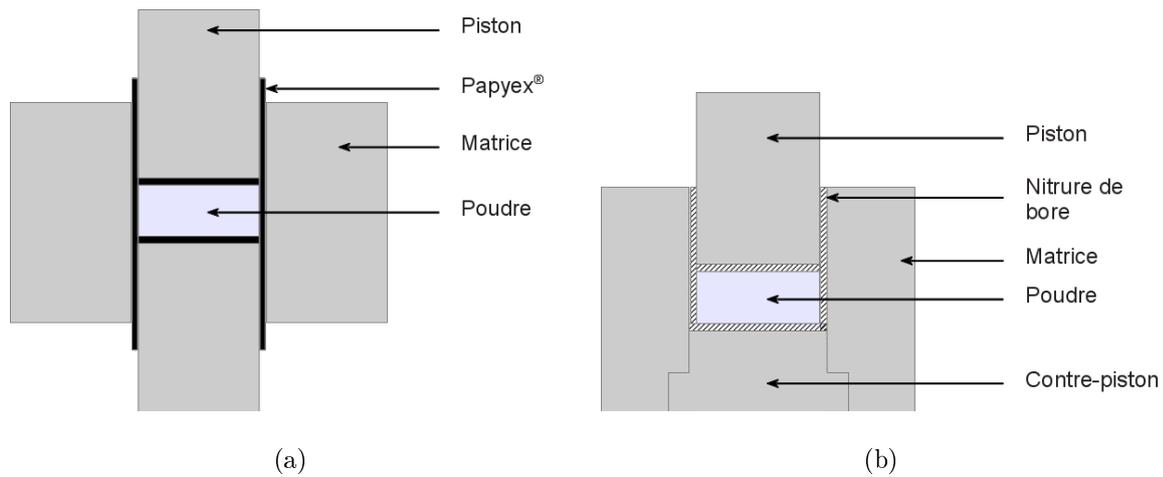


FIGURE 2.18 – Schéma de matrices (a) « flottante » à deux pistons mobiles pour SPS et (b) classique à un seul piston mobile pour HP.

HP, la matrice est placée directement entre deux pistons de graphite servant uniquement à appliquer l'effort.

### 2.3.3.2 Détermination de la densité finale des échantillons frittés

L'une des données indispensables au traitement des données de frittage pour l'application des modèles analytiques est la densité de l'échantillon après frittage. En effet, c'est grâce à cette valeur et au déplacement enregistré par l'appareil durant le traitement thermique que l'évolution de la densité du matériau pourra être reconstruite en vue d'être étudiée. Cette mesure de densité finale est effectuée par pesée hydrostatique.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant : avant toute pesée, l'échantillon est placé en étuve à 110°C durant 12 h et ce afin d'éliminer toute trace d'humidité à la surface de l'échantillon. Une fois sec, l'échantillon est placé dans un dessiccateur lors de son refroidissement. Après refroidissement, sa masse  $m_1$  est immédiatement relevée.

L'échantillon est ensuite déposé dans une cloche à vide et soumis à un vide primaire (pression d'environ 30 mbar). Un liquide d'imbibition est versé sur l'échantillon afin de

l'immerger. Le vide est maintenu 30 min afin de remplir au maximum les pores de l'échantillon. Le vide est alors cassé, et l'échantillon est pesé d'abord dans un bescher rempli du liquide d'imbibition (masse  $m_2$ ), puis hors du bescher après avoir été essuyé avec un papier humide afin de ne retirer que les traces d'eau à la surface de la pastille (masse  $m_3$ ). Si l'on note  $\rho_{liquide}$  la masse volumique du liquide d'imbibition ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $V_{squelette}$  le volume du squelette de l'échantillon ( $\text{cm}^{-3}$ ) et  $V_{pores}$  le volume des pores de l'échantillon ( $\text{cm}^{-3}$ ), on peut dire que :

- la masse  $m_1$  représente la masse du squelette de l'échantillon,
- la masse  $m_2$  représente la masse du squelette de l'échantillon à laquelle est retranchée la poussée d'Archimède appliquée au volume du squelette de l'échantillon, soit  $m_2 = m_1 - \rho_{liquide}V_{squelette}$ ,
- la masse  $m_3$  représente la masse du squelette de l'échantillon à laquelle est ajoutée la masse de l'eau contenue dans les pores, soit  $m_3 = m_1 + \rho_{liquide}V_{pores}$ .

On peut alors déterminer la fraction volumique de pores  $P$  de l'échantillon de la manière suivante :

$$P_{echantillon} = \frac{V_{pores}}{V_{pores} + V_{squelette}} \quad (2.16)$$

$$= \frac{m_1 + \rho_{liquide}V_{pores} - m_1}{m_1 + \rho_{liquide}V_{pores} - m_1 + \rho_{liquide}V_{squelette}} \quad (2.17)$$

d'où :

$$P_{echantillon} = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_1} \quad (2.18)$$

La densité relative de l'échantillon  $\rho_{echantillon}$  est alors facilement obtenue grâce à la

relation suivante :

$$\rho_{echantillon} = 1 - P_{echantillon} \quad (2.19)$$

### 2.3.3.3 Détermination des propriétés mécaniques de l'alumine

Les constantes élastiques du fritté d'alumine, à savoir son module d'Young (noté  $E$ ), son module de cisaillement (noté  $\mu$ ) et son coefficient de Poisson (noté  $\nu$ ) sont obtenues par échographie ultrasonore. Dans ce dispositif, un transducteur (palpeur à contact,  $f = 10$  MHz) permet d'appliquer des ondes ultrasonores générées par un générateur/récepteur (Panametrics 5572PR) à l'échantillon et de capter les échos du signal, affichés sur un oscilloscope (Lecroy 9310M). Grâce à ce dernier, on peut obtenir les temps de propagation transversal ( $t_T$ ) et longitudinal ( $t_L$ ) de l'onde au sein du matériau d'épaisseur  $e$ , et ainsi remonter aux vitesses de propagation respectives ( $V_T$  et  $V_L$ ) de l'onde dans le matériau :

$$V_T = \frac{2e}{\delta t_T} \quad (2.20)$$

$$V_L = \frac{2e}{\delta t_L} \quad (2.21)$$

On peut alors déterminer les grandeurs mécaniques considérées, liées à la densité  $\rho$  de l'échantillon déterminée précédemment par pesée hydrostatique.

$$E = \rho \cdot \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad (2.22)$$

$$\nu = \rho \cdot V_T^2 \quad (2.23)$$

$$\mu = \frac{E}{2\nu} - 1 \quad (2.24)$$

## 2.4 Mise en évidence des effets électromagnétiques du SPS

Parallèlement à l'étude des modèles de frittage sous charge sur les matériaux céramiques, nous avons mené une étude visant à caractériser les premiers instants du frittage SPS. Cette étude a été menée préférentiellement sur les poudres métalliques décrites dans la section 2.2.2. Deux premières campagnes d'essais ont été menées en parallèle, sur le SPS et la machine de frittage à courant pulsé de Schneider Electric (voir section 2.4.1), dans lesquelles les poudres ont été soumises à de forts courants sur des temps très courts. Par la suite, un découplage des effets électrique et électromagnétique a été effectué à l'aide d'un dispositif expérimental développé spécifiquement au sein du SPCTS, appelé « cohéreur de Branly » (voir section 2.4.2).

### 2.4.1 Description de la machine de frittage de Schneider Electric

Afin d'étudier les premiers instants du frittage, les poudres métalliques ont été soumises à un champ électrique pulsé durant des temps très courts. Pour ce faire, Schneider Electric, partenaire du projet ANR Impulsé, nous a permis d'utiliser une machine de frittage développée par l'entreprise, sur laquelle il est possible de définir avec précision le nombre de pulses de courant reçus par l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de cette plateforme est proche de celui d'un dispositif SPS (voir figure 2.19(a)) : elle est constituée de deux électrodes montées sur un bâti, la

mâchoire supérieure étant mobile. Les électrodes sont refroidies à l'eau. Les matériaux à traiter sont placés entre les électrodes, et peuvent être soumis au courant avec ou sans matrice. Dans notre cas, une matrice isolante en Macor<sup>®</sup> a été utilisée afin de forcer le courant à passer dans l'échantillon. Deux trous séparés de 2 mm ont été pratiqués sur le côté afin d'y introduire des fils d'argent permettant de mesurer l'évolution de la résistance du matériau au cours de l'essai. Le contact de ces fils avec l'échantillon est assuré par des vis en acier (voir figure 2.19(b)).

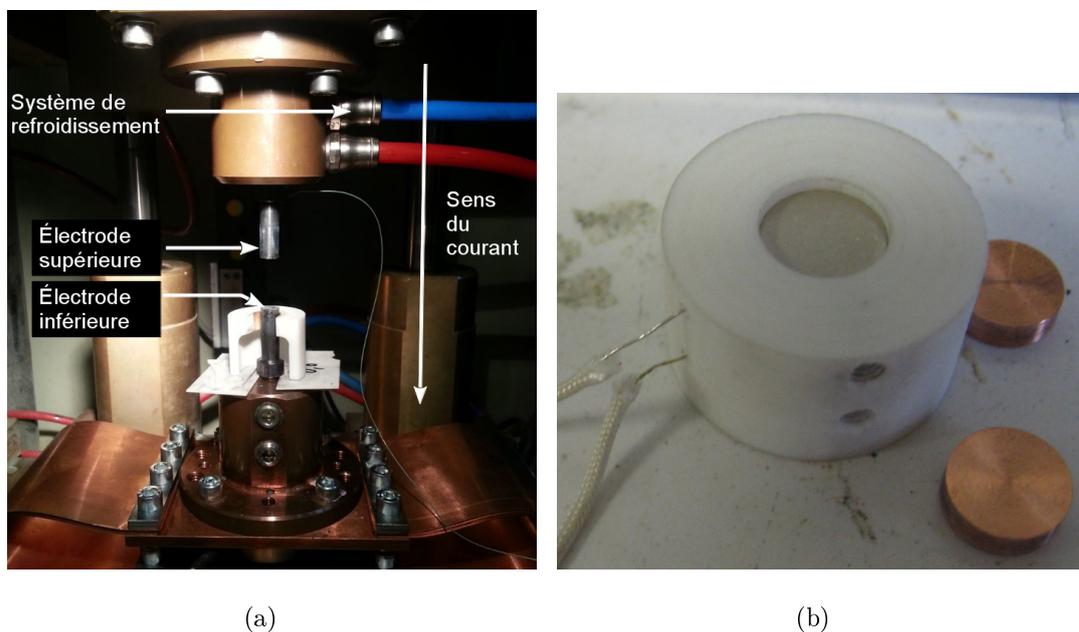


FIGURE 2.19 – (a) Dispositif de frittage par courant pulsé Schneider Electric et (b) matrice en Macor<sup>®</sup> utilisée pour les expériences.

En ce qui concerne la partie logicielle, c'est une interface développée par la société Arcalé (Arcalé SARL, Colomiers, France) qui est chargée de piloter la machine. Celle-ci présente le grand intérêt, contrairement à un dispositif SPS commercial, de permettre le paramétrage de la forme, de la durée et de l'intensité des pulses de courant. Ce logiciel disposant d'un système d'import de fichiers de points, un script permettant de générer un fichier de points correspondant à un signal triangulaire similaire au signal « 12 : 2 » délivré par le SPS (soit 12 pulses suivis de 2 temps morts) a été développé. Malheureusement,

même si le logiciel interprète correctement ces fichiers, il n'est pas capable de transmettre correctement les ordres au dispositif d'application du courant, et nous avons finalement dû utiliser un cycle sans temps mort, répétant un pulse sur une période temporelle donnée. Le logiciel calcule le courant efficace délivré par la machine, valeur utilisée pour comparer les effets d'un courant continu de même énergie.

Ce dispositif permet de délivrer un courant maximal de 10,5 kA avec une vitesse maximale de montée en courant de  $1,5 \text{ kA.s}^{-1}$ . La tension maximale délivrée est de 12 V. Contrairement au SPS, il ne dispose d'aucune pièce en graphite et peut donc fonctionner sous air.

Les mesures de conductivité *ex situ* des empilements granulaires ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre Fischerscope MMS (Helmut Fischer GmbH, Allemagne), qui mesure la conductivité surfacique de l'échantillon à l'aide de courants de Foucault générés par un champ magnétique à haute fréquence (300 kHz, profondeur de mesure 0,3 mm).

## 2.4.2 Description du dispositif expérimental de découplage des effets magnétiques et électriques

Afin d'étudier les phénomènes spécifiques du frittage SPS potentiellement dus au champ électromagnétique évoqué dans la section 1.2.4, un dispositif expérimental a été conçu et installé suivant le schéma de principe de la figure 2.20 et les photos des figures 2.21(a) et 2.21(b). L'échantillon pulvérulent est placé dans un tube (Téflon ou Pyrex) entre deux électrodes en acier inoxydable de 10 mm de diamètre (Figure 2.21(b)). La pression de contact entre les électrodes et l'échantillon est seulement due au poids de l'électrode supérieure, c'est-à-dire approximativement 5 N. Nous avons choisi de nommer ce dispositif « cohéreur de Branly », et c'est sous cette appellation que nous le désignerons dans la suite de ce document.

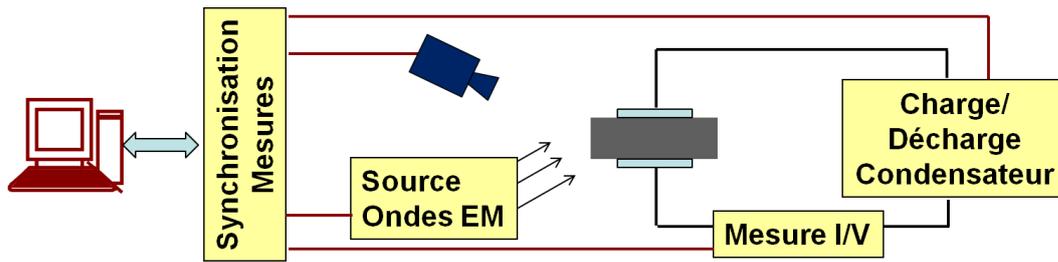
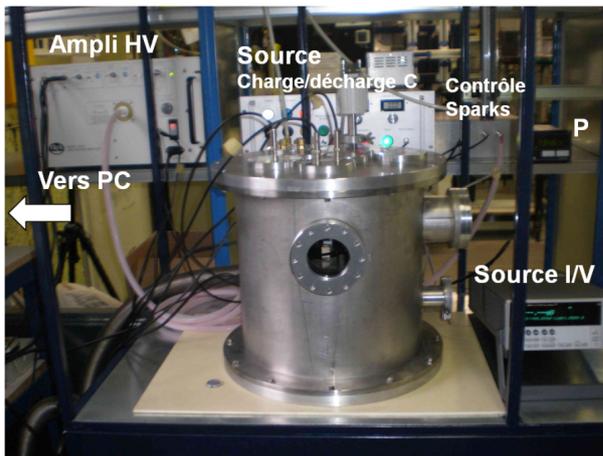


FIGURE 2.20 – Schéma de principe du cohéreur de Branly.

L'échantillon est relié à une source de courant qui peut être une alimentation de charge/décharge d'un condensateur ( $V_{max} = 5 \text{ kV}$ ) ou une alimentation basse tension régulée en courant (25 V, 15 A) permettant de fournir à l'échantillon une quantité d'énergie définie lorsque l'échantillon est rendu conducteur. Le dispositif de charge/décharge de condensateur (Richard Lepad Consulting, Clermont-Ferrand) est décrit sur la figure 2.22. Lorsque le commutateur haute-tension  $C_1$  est fermé et  $C_2$  ouvert, le circuit de charge est fermé et le condensateur se charge jusqu'à la tension choisie  $V_0$ . Une fois atteinte,  $C_1$  est ouvert et, simultanément,  $C_2$  est fermé. La tension  $V_0$  est alors appliquée à l'échantillon. Le condensateur se décharge suivant  $V_0 \exp\left(-\frac{t}{(R_{lim}+R_e)C}\right)$  où  $t$  est le temps,  $C$  la valeur



(a)



(b)

FIGURE 2.21 – Photos du cohéreur de Branly : (a) vue globale et (b) cellule incluant les électrodes et un tube en téflon.

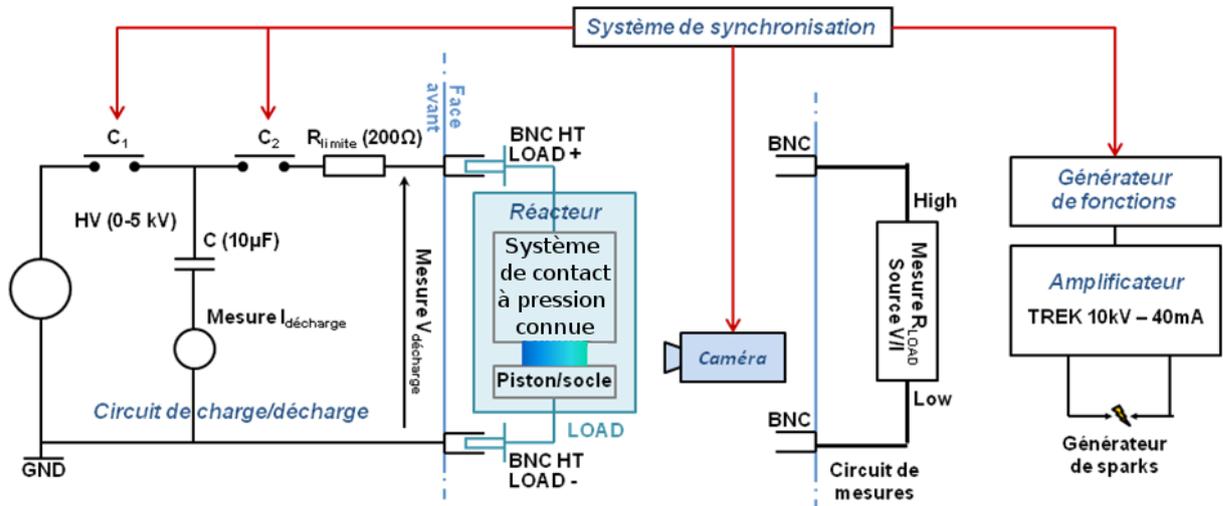


FIGURE 2.22 – Schéma de principe du dispositif de charge/décharge de condensateur.

de la capacité du condensateur ( $C = 10 \mu\text{F}$ ),  $R_e$  la résistance électrique de l'échantillon pulvérulent et  $R_{lim}$  ( $R_{lim} = 200 \Omega$ ) est une résistance qui permet de limiter le courant de décharge à  $25 \text{ A}$  (*i.e.*  $V_{max}/R_{lim}$ ).

L'excitation électromagnétique à large spectre est obtenue par claquage diélectrique à haute tension d'un gaz d'argon à la pression atmosphérique entre deux électrodes en tungstène de diamètre  $3 \text{ mm}$  et de longueur  $30 \text{ mm}$  et espacée de  $2 \text{ mm}$ . Un générateur de fonction (33210 A, Agilent, Santa Clara, USA) permet d'imposer des impulsions de durée imposée qui sont amplifiées par un amplificateur de tension ( $10 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ , TREK Inc., New York, USA) dans un rapport 1000. Un circuit de charge/décharge analogue au précédent permet de décharger un condensateur dans l'espace inter-électrode lorsque la tension de claquage de l'argon est atteinte (champ électrique de claquage  $\sim 1500 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$  à la pression atmosphérique).

Une source de courant/tension (2601A, Keithley Instr. Inc., Cleveland, USA) permet de réaliser des caractéristiques  $I/V$  ( $1 \text{ nA} - 3 \text{ A}$ ,  $10 \mu\text{V} - 40 \text{ V}$ ) afin de mettre en évidence les transitions isolants/conducteur électrique. Les caractéristiques courant/tension sont obtenues par application d'un balayage d'un courant imposé et la mesure de la tension

aux bornes de l'échantillon. Une interface informatique de type GPIB permet de piloter la source I/V à l'aide d'un code développée sous Labview. Notons que les caractéristiques I/V sont réalisées *in situ* avant et après traitement.

Deux cycles de pompage jusqu'à un vide primaire ( $\sim 100$  Pa) et remplissage d'argon jusqu'à la pression atmosphérique de l'enceinte sont systématiquement réalisés afin de favoriser les conditions de claquage. Rappelons que le champ électrique de claquage de l'air est d'environ  $3000 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$  à la pression atmosphérique.

Une camera (Pixelfly, PCO, Kelheim, Germany) à temps d'obturation court ( $\sim 5 \mu\text{s}$ ) et haute résolution (1392 x 1040 pixel) permet d'observer, après déclenchement, l'échantillon.

## 3

# Chapitre troisième : Étude isotherme du frittage SPS de l'alumine : comparaison avec le frittage HP et modélisation analytique

Ce chapitre est dédié à l'étude du frittage sous charge uniaxiale d'un empilement de particules céramiques « modèle », et plus particulièrement à la définition d'un modèle analytique fiable permettant de déterminer les mécanismes de sa densification. Pour cela, une poudre commerciale d'alumine  $\alpha$  submicrométrique de haute pureté (référence commerciale TM-DAR) a été utilisée. Cette référence a été choisie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les diverses analyses effectuées (voir chapitre 2) ont montré que cette poudre est de grande pureté et qu'elle est globalement monodisperse. Par ailleurs, l'étude du frittage HP et SPS de cette poudre d'alumine présente un grand intérêt pour les partenaires industriels du projet ANR Impulsé. De plus, le frittage rapide est favorable lorsque l'énergie d'activation pour la densification est supérieure à celle du grossissement granulaire, c'est-à-dire qu'à hautes températures, le ratio vitesse de densification/vitesse de grossissement granulaire est élevé. À basse température, ce ratio est réduit. Ceci signifie que l'application de montées en température rapides est bénéfique pour la densification et

limite aussi l'apparition du grossissement granulaire. En conséquence, il est intéressant d'étudier le comportement d'une poudre d'alumine car celle-ci est sensible à des vitesses de montée en température élevées, et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu [97].

Le modèle considéré sera validé à travers l'étude et la comparaison des cinétiques de densification en frittage sous charge uniaxiale (HP) et de frittage SPS en régime isotherme. Cette comparaison permettra d'avoir accès aux mécanismes de densification en fin de traitement SPS. Comme énoncé plus tôt dans le chapitre 2, la principale différence entre ces deux procédés de frittage sous charge uniaxiale provient du mode de chauffage (résistance chauffante externe dans le cas du HP, courant électrique pulsé passant directement dans la matrice dans le cas du SPS).

### 3.1 Étude de l'applicabilité au frittage sous charge uniaxiale du modèle analytique développé par Bernard-Granger

Dans la littérature, un modèle de type Norton a été proposé par Bernard-Granger *et al.* [65] (voir équation 1.8 dans la section 1.3.2.1) et appliqué à différentes céramiques afin de comparer les cinétiques de densification par traitements HP et SPS en régime isotherme [44, 65, 71–74, 93]. Ce modèle correspond à la transposition du modèle empirique de Mukherjee et Dorn [64], classiquement utilisé pour décrire le fluage stationnaire de matériaux denses, à la description de la densification de matériaux poreux. Il s'agit actuellement du modèle analytique le plus utilisé dans la littérature pour déterminer les paramètres clés de fluage durant la densification des poudres céramiques. L'hypothèse permettant cette transposition est que la principale force motrice est due à la contrainte macroscopique appliquée (en négligeant la contribution liée au frittage naturel) et donc que la densification du matériau poreux est principalement contrôlée par le comportement viscoplastique (*i.e.* le fluage) du squelette dense. Cette transposition est effectuée en inté-

grant un module de cisaillement effectif et une contrainte effective (instantanés) agissant sur le lit de poudre.

### 3.1.1 Démarche expérimentale

#### 3.1.1.1 Vérification de l'hypothèse de non-grossissement granulaire

Afin de pouvoir déterminer l'exposant de contrainte  $n$  et l'énergie d'activation  $Q_d$ , les cinétiques de frittage doivent être comparées pour différentes conditions thermomécaniques, et en l'absence de grossissement granulaire. En effet, l'apparition du grossissement granulaire pourrait modifier les cinétiques de frittage et biaiser, voire masquer les effets de la pression et de la température. Il est connu que la présence d'un grossissement granulaire conduit à réduire la vitesse de densification [87]. Il a donc été nécessaire de déterminer les conditions limites de traitement thermomécanique en dessous desquelles il n'y a pas de croissance granulaire. Dans ce but, des fractures des échantillons frittés d'alumine ont été observées par microscopie électronique pour différentes conditions expérimentales.

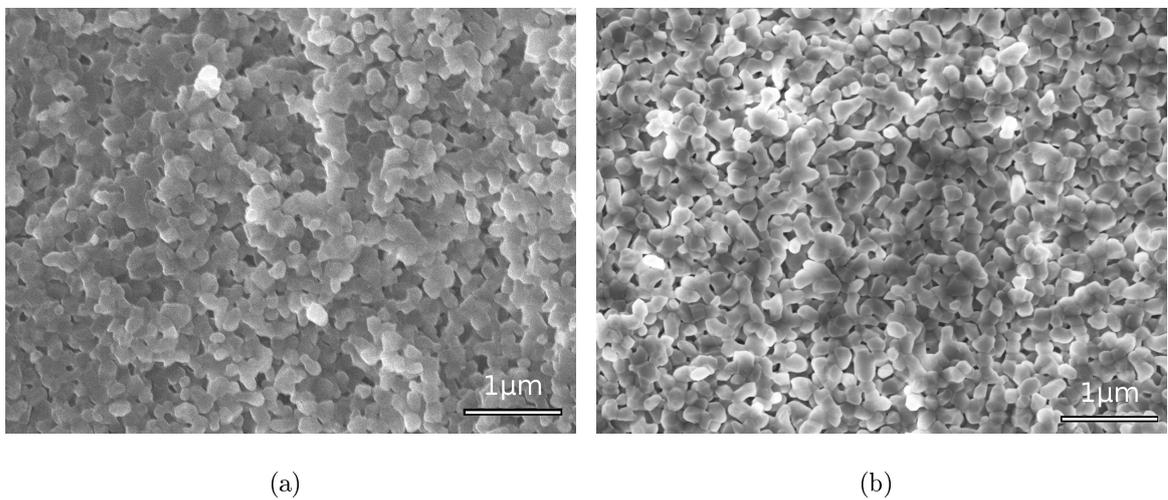


FIGURE 3.1 – Micrographies de fractures de pièces d'alumine : (a) Frittage HP, 1000°C, 50 MPa, palier 1h, densité 87% (b) Frittage SPS, 1050°C, 50 MPa, palier 15 mn, densité 81%.

On peut observer sur la figure 3.1 que sur la gamme de températures et de pressions

choisie, *i.e.* de 900 à 1000°C sous 20 à 50 MPa pour le HP et de 950 à 1050°C sous 35 à 50 MPa pour le SPS, aucun grossissement granulaire n'est observable. Une moyenne effectuée sur 200 grains minimum montre qu'aucun grossissement granulaire n'intervient pour une température de 1000°C en HP et 1050°C en SPS sous une contrainte de 50 MPa (moyenne mesurée :  $d \sim 140$  nm). Dans la gamme de températures et contraintes étudiée, les densités finales obtenues après frittage sont comprises entre 58 et 88%, domaine de densité relative pour lequel les grains ne grossissent pas, d'après la cartographie de frittage sous charge établie par Langer *et al.* avec la même référence de poudre d'alumine  $\alpha$  [68].

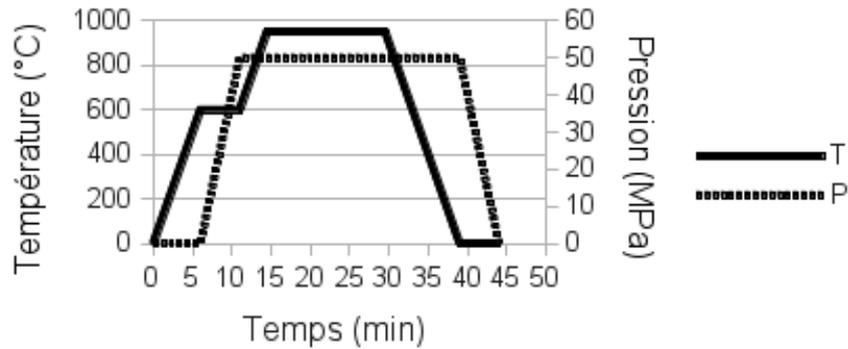
### 3.1.1.2 Cycles thermiques de frittage

La détermination de la température s'effectue de manière différente entre une enceinte SPS et un réacteur HP. En effet, on utilise un pyromètre optique à l'extérieur de la matrice pour un traitement SPS, et un thermocouple dans le cas du HP. Le thermocouple pour le traitement HP est préalablement calibré à l'aide d'un second thermocouple pour mesurer la température ressentie par l'échantillon au cœur de la matrice. Le seuil de détection du pyromètre optique étant de 573°C, un palier de température de quelques minutes (selon la contrainte à appliquer) est effectué à 600°C afin d'appliquer une charge sur l'échantillon. Le même cycle thermomécanique est appliqué en frittage HP afin de mener à bien une comparaison des cinétiques de densification obtenues lors d'un traitement SPS.

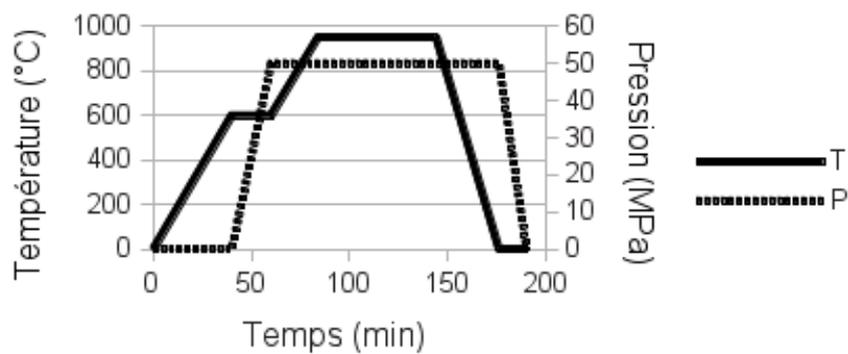
Afin de s'affranchir du grossissement granulaire, les expériences réalisées sur le dispositif de HP sont effectuées à des températures comprises entre 900 et 1000°C sous 20 à 50 MPa. La vitesse de montée en température est de  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et un palier d'une heure est appliqué à la température maximale. Une masse de poudre de 2,5 g est utilisée dans une matrice de diamètre intérieur 20,4 mm. La matrice est préparée comme explicité dans la section 2.3.3.1. L'épaisseur finale des pastilles dépend de leur densité et est comprise entre 2,3 et 3,5 mm.

Les expériences réalisées en utilisant le procédé SPS sont effectuées à des températures

comprises entre 950 et 1050°C, couplées à une contrainte appliquée de 35 à 50 MPa. Les expériences menées à 900°C ayant conduit à des variations de densité relative trop faibles pour un palier isotherme de 15 min, il a été choisi de d'élever la gamme des températures étudiées 50°C au-dessus de la gamme utilisée en HP. La vitesse de montée en température est de 100°C.min<sup>-1</sup> et un palier de 15 min est appliqué à la température maximale. La même masse de poudre (2,5 g) est utilisée dans une matrice de diamètre intérieur 20,4 mm. L'épaisseur finale des pastilles dépend de leur densité et est comprise entre 2,7 et 3,5 mm. Une instrumentation récente du dispositif SPS révèle cependant une légère



(a)



(b)

FIGURE 3.2 – Cycles de frittage utilisés (a) en SPS et (b) en HP (exemple à 950°C sous 50 MPa).

sous-estimation des températures indiquées par le pyromètre de mesure par rapport à la température réelle de l'échantillon, ainsi qu'il a été démontré par les calculs par éléments finis développés dans la section 1.1.4. Cette sous-estimation est de l'ordre d'une soixantaine de degrés sur le palier isotherme, en moyenne. La plage de températures étudiée est donc plus proche de 1000 à 1100°C. L'écart a été pris en compte dans le calcul des énergies d'activation.

Après chacune des expériences, un blanc est réalisé en utilisant le même cycle de frittage sur un matériau d'alumine dense afin de s'affranchir des effets de dilatation de la matrice et des pistons en graphite, ainsi que des entretoises. Cette étape est indispensable à l'obtention de courbes de déplacement « vraies », non entachées d'une erreur résiduelle.

Les cycles utilisés en SPS et HP sont illustrés sur la figure 3.2.

### 3.1.1.3 Traitement des données pour les modèles analytiques de frittage

Les expérimentations SPS et HP permettent d'accéder à diverses mesures, dont la température, la force appliquée et le déplacement. Afin d'étudier les cinétiques de frittage, il est nécessaire d'étudier les courbes de déplacement en fonction du temps sur le palier isotherme de frittage. À l'aide de la détermination de la densité finale de l'échantillon par poussée d'Archimède (voir section 2.3.3.2), il est possible d'obtenir la courbe d'évolution de la densité de l'échantillon en fonction du temps (voir figure 3.3a.). Pour limiter les fluctuations dues à l'appareil de mesure (mesure du déplacement *via* la position du vérin hydraulique), cette courbe est lissée mathématiquement (figure 3.3b.). La courbe lissée est ensuite dérivée (figure 3.3c.), puis la courbe dérivée est divisée par la courbe de densification lissée afin d'obtenir la vitesse de densification normalisée (figure 3.3d.). On relie ici l'évolution de  $\rho$  à l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon.

Par ailleurs, la connaissance du module de cisaillement  $\mu$  du matériau dense est nécessaire à l'application du modèle analytique de frittage sous charge proposé par Bernard-

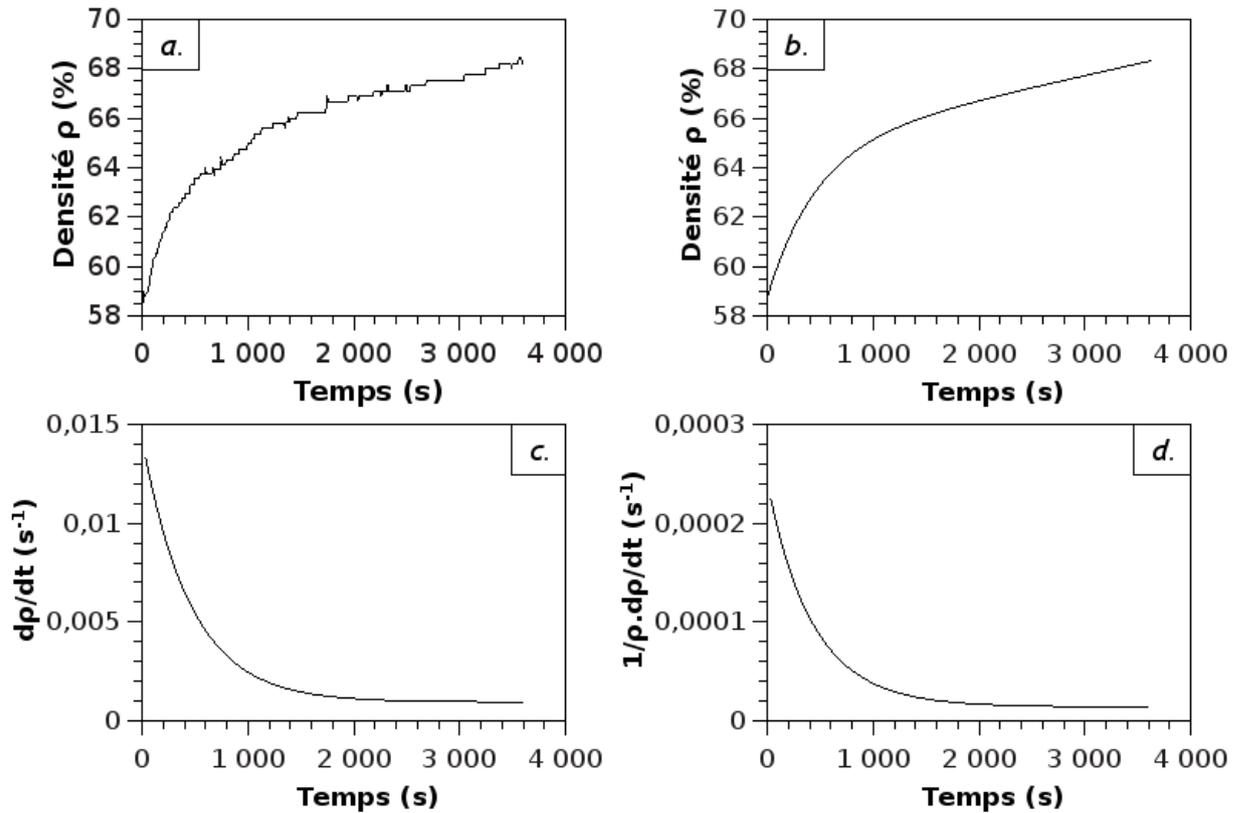


FIGURE 3.3 – Étude des courbes de densification sur l'isotherme de frittage (exemple en HP à 900°C sous 35 MPa) : a. courbe de densification brute ; b. courbe de densification lissée mathématiquement ; c. Vitesse de densification ; d. Vitesse de densification normalisée.

Granger *et al.* , développé dans le paragraphe 1.3.2.1. Les valeurs obtenues par échographie ultrasonore lors de cette étude pour l'alumine TM-DAR dense sont les suivantes :

- un module d'Young de 400 GPa,
- un coefficient de Poisson de 0,23,
- un module de cisaillement de 162 GPa.

Les valeurs effectives du module d'Young et du module de cisaillement en fonction de la densité de l'échantillon peuvent être obtenues via les équations 1.5 et 1.7 respectivement. Le coefficient de Poisson a été considéré comme constant en fonction de la densité, suivant les travaux de Bernard-Granger [65].

### 3.1.2 Étude de l'évolution de l'exposant de contrainte sur l'isotherme de frittage

Dans un premier temps, la courbe représentant  $\ln \left[ \frac{1}{\mu_{eff}} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \right]$  en fonction de  $n \cdot \ln \left( \frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)$  (selon l'équation 1.9) a été tracée et donne accès à une droite sur l'ensemble du palier isotherme. La pente de cette droite correspond, d'après le modèle de type Norton, à la valeur de l'exposant de contrainte ( $n$ ), qui est un des paramètres ajustables de la loi de fluage permettant l'identification du mécanisme de déformation viscoplastique. Les figures 3.4(a) et 3.4(b) décrivent la linéarisation d'une trajectoire de frittage à 950°C sous 35 MPa en HP et en SPS, respectivement. Il est nécessaire de noter, pour une meilleure compréhension de ces représentations, que l'échelle temporelle de ces courbes est inversée : le début du palier isotherme, soit les zones de plus faibles densités, se situe à droite du graphique, alors que la fin du palier, correspondant aux zones de plus fortes densités, se situe à gauche du graphique.

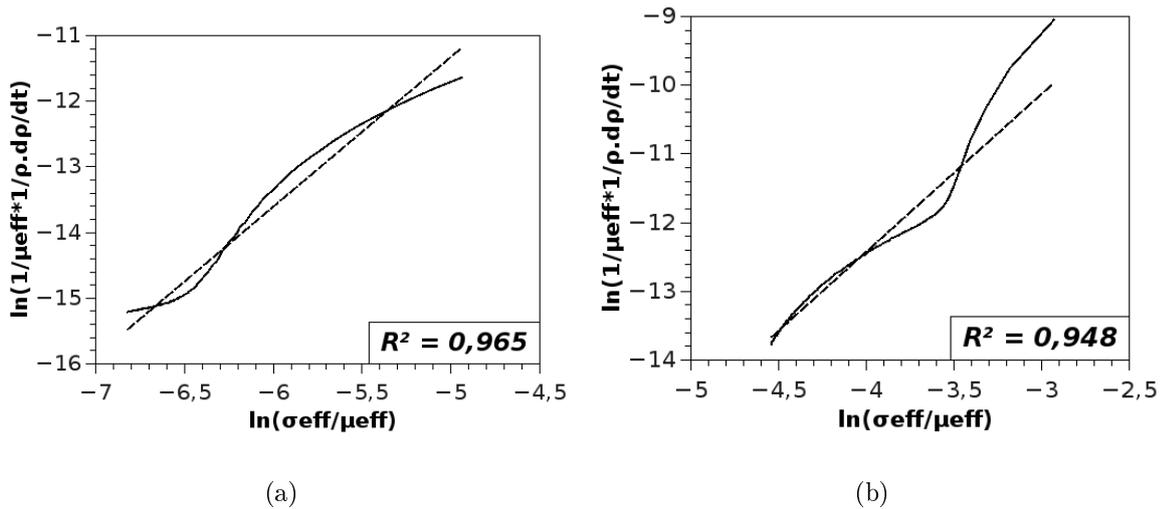


FIGURE 3.4 – Linéarisation de la courbe de frittage isotherme (a) HP à 950°C sous 35 MPa et (b) SPS à 950°C sous 35 MPa. La courbe en pointillés symbolise la régression linéaire.

### 3.1. Étude de l'applicabilité du modèle analytique de Bernard-Granger

On peut observer sur ces deux graphiques que la régression linéaire décrit mal l'ensemble des points expérimentaux. Cette observation est confirmée par le coefficient de corrélation linéaire  $R^2$ , dont la valeur est très inférieure à 99%. Il semble par ailleurs que les courbes subissent d'importants changements de pente au cours du frittage. Cette évolution a également été observée par Bernard-Granger *et al.* qui attribuent dans certains cas ce phénomène à un changement de mécanisme au cours du frittage [44]. Nous nous sommes donc intéressés aux variations de l'exposant de contrainte lors de la densification de la céramique.

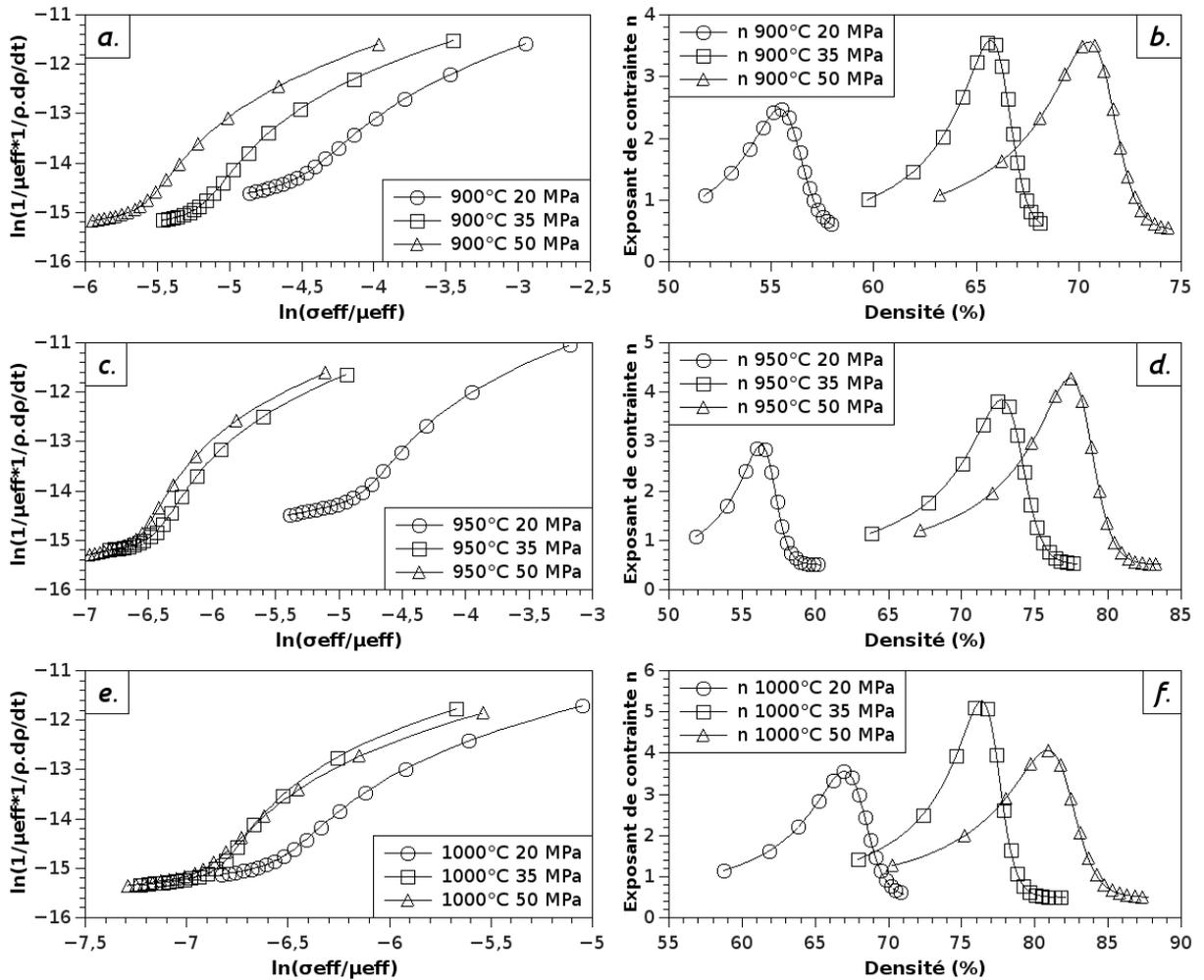


FIGURE 3.5 – Évolution de la valeur instantanée de l'exposant de contrainte  $n$  sur le palier isotherme en frittage HP à 900°C : a. et b., 950°C : c. et d. et 1000°C : e. et f.

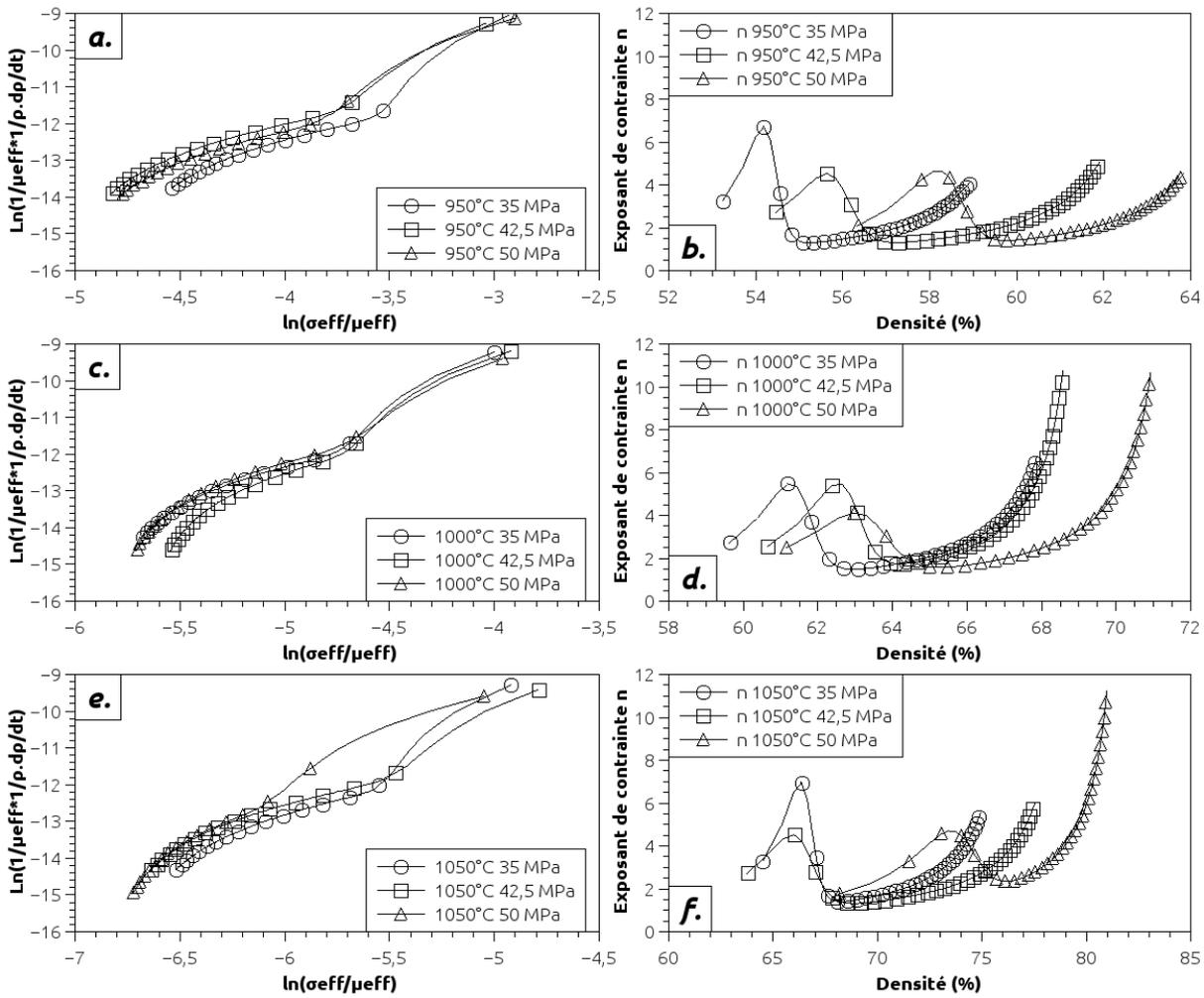


FIGURE 3.6 – Évolution de la valeur instantanée de l'exposant de contrainte  $n$  sur le palier isotherme en frittage SPS à 950°C : a. et b., 1000°C : c. et d. et 1050°C : e. et f.

Afin d'observer les éventuels changements de mécanisme de frittage, l'évolution de la valeur instantanée de l'exposant de contrainte a été calculée et reportée sur la figure 3.5 pour le frittage HP et sur la figure 3.6 pour le frittage SPS. Sur la base de l'observation de cette figure, on peut relever que ce coefficient évolue tout au long du frittage, suggérant une évolution continue des mécanismes de densification. De plus, cette évolution n'est pas monotone. On observe des valeurs élevées de l'exposant de contrainte, qui peuvent atteindre 5 dans le cas du HP et 11 dans le cas du SPS. De telles valeurs suggèrent l'in-

tervention de mécanismes mettant en jeu des mouvements de dislocations. Ces valeurs semblent par ailleurs élevées dans le cas des céramiques, pour lesquelles l'exposant de contrainte en fluage s'élève rarement au delà de 5 [69, 70]. En effet, la densité de dislocations dans les céramiques est faible par rapport à celle des métaux, et l'existence des forces de Peierls limite leur propagation. Ces forces de Peierls correspondent à la force nécessaire pour entraîner le mouvement d'une dislocation au sein d'un plan d'atomes. L'intervention de ces mécanismes dans le cas du frittage SPS de l'alumine  $\alpha$  dans des conditions de température similaires à celles de cette étude, sous une contrainte de 100 MPa, a été réfutée par Gurt Santanach *et al.* Dans le cadre de cette étude, l'observation microstructurale des échantillons après frittage par microscopie électronique en transmission a en effet révélé l'absence de dislocations (voir figure 3.7) [93].

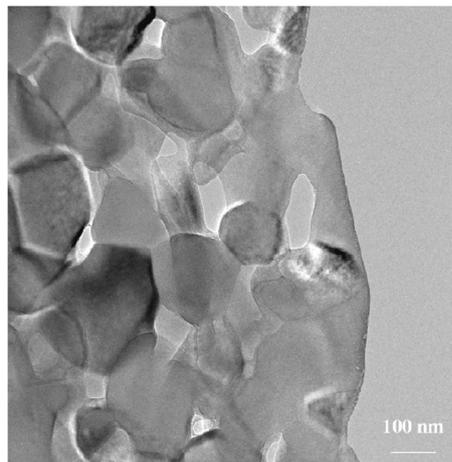


FIGURE 3.7 – Cliché MET réalisé par Gurt Santanach *et al.* révélant l'absence de dislocations (SPS, 1000°C, 100 MPa, palier 15 mn, densité 80%) [93].

Nous pouvons conclure de cette étude que l'évolution de l'exposant de contrainte ne peut répondre à deux grands domaines de valeurs, contrairement à ce qui a été proposé initialement lors de l'approche de Bernard-Granger [44]. En effet, la valeur de l'exposant de contrainte suit une évolution continue et non monotone durant le palier isotherme.

### 3.1.3 Détermination de l'énergie d'activation

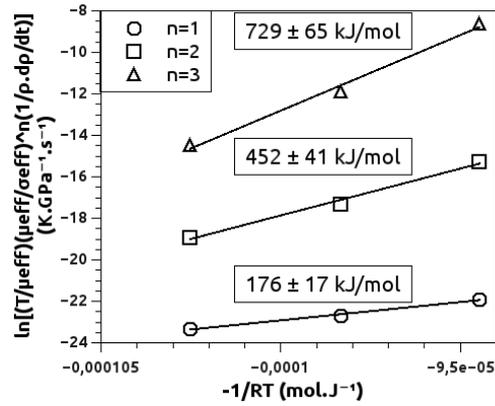
D'après l'approche proposée par Bernard-Granger *et al.*, la connaissance de la valeur de l'exposant de contrainte est nécessaire à la détermination de l'énergie d'activation, comme l'expose l'équation 1.10 de la section 1.3.2.1. L'évolution de l'énergie d'activation avec la valeur de l'exposant de contrainte a été déterminée sur la gamme de températures suivante : 900, 950 et 1000°C en HP et 950, 1000 et 1050°C en SPS. La figure 3.8 donne accès à la valeur de l'énergie d'activation en HP pour des valeurs de contrainte de 20, 35 et 50 MPa, et la figure 3.9 à la valeur de l'énergie d'activation en SPS pour des valeurs de contrainte de 35, 42,5 et 50 MPa. En accord avec l'approche de Bernard-Granger, le calcul de l'énergie d'activation a été effectué pour des valeurs de vitesses de densification  $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}$  équivalentes (soit  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  en HP et  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  en SPS). Dans chaque cas, le calcul a été mené pour 3 valeurs de l'exposant de contrainte ( $n = 1, 2, 3$ ).

Selon Bernard-Granger *et al.* [65], les énergies d'activation apparentes sont calculées pour une valeur fixée de la vitesse de densification normalisée de  $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  en HP et  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  en SPS. Pour une valeur de  $n$  donnée, les énergies d'activation déterminées semblent similaires en HP et SPS. Cependant, il semble exister une forte dépendance de l'exposant de contrainte considéré sur la valeur calculée de l'énergie d'activation apparente. On peut observer que pour une variation de l'exposant de contrainte de 1 à 2, la valeur de l'énergie d'activation apparente déterminée est multipliée par un facteur 2,5. En conséquence, l'énergie d'activation apparente ne semble pas pouvoir être évaluée avec certitude en appliquant cette méthodologie.

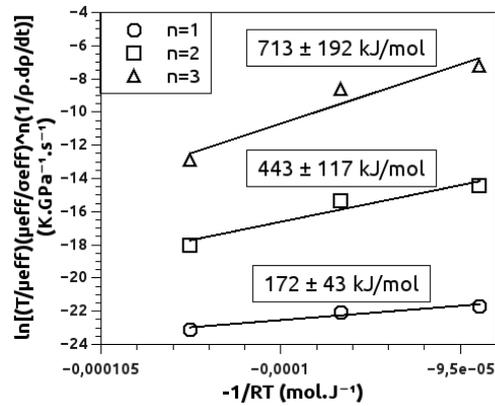
### 3.1.4 Discussion de la validité du modèle de Bernard-Granger

#### 3.1.4.1 Sources d'incertitudes concernant la détermination de l'exposant de contrainte

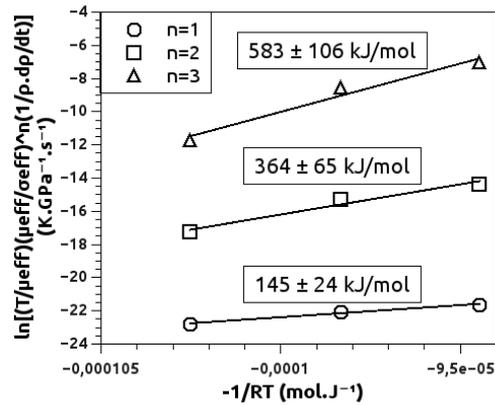
Les mécanismes contrôlant la densification en régime isotherme sont au final proposés sur la base de la détermination de paramètres de fluage (*i.e.* les exposants de contrainte et



(a)

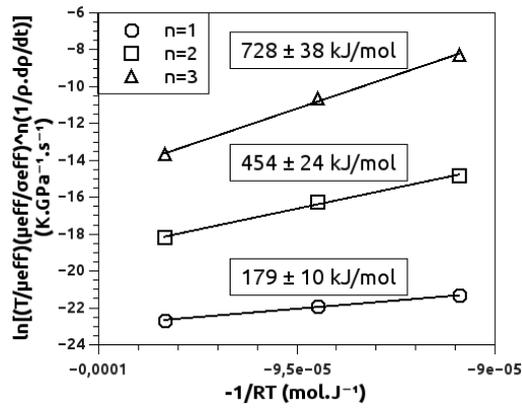


(b)

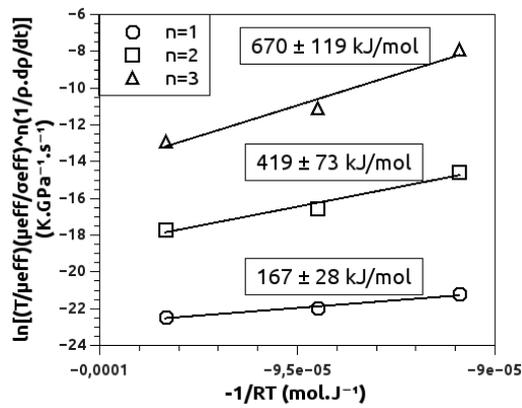


(c)

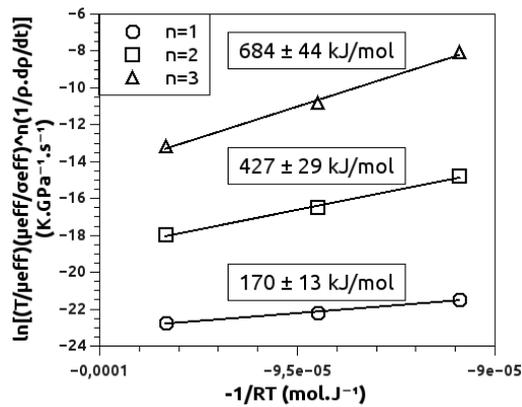
FIGURE 3.8 – Évolution de la valeur de l'énergie d'activation en fonction de la valeur de l'exposant de contrainte considéré (HP, (a) 20, (b) 35, (c) 50 MPa).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.9 – Évolution de la valeur de l'énergie d'activation en fonction de la valeur de l'exposant de contrainte (SPS, (a) 35, (b) 42,5, (c) 50 MPa).

de taille de grains, et l'énergie d'activation). L'application du modèle de Bernard-Granger au frittage HP de la poudre d'alumine a conduit à l'identification de paramètres de fluage présentant peu de sens physique (évolution continue et non monotone de l'exposant de contrainte sur le palier isotherme) et en désaccord avec les observations microstructurales.

L'une des hypothèses émises pour expliquer ce comportement est la présence de contraintes seuil engendrées par la présence d'agglomérats au sein de la poudre de départ. Différentes contraintes seuil ont donc été appliquées lors de la linéarisation afin d'améliorer cette dernière : 20, 35 et 50 MPa. Nous pouvons constater sur la figure 3.10 que la présence d'une contrainte seuil ne semble pas améliorer la qualité de la linéarisation. En effet, le coefficient de détermination  $R^2$  n'est pas modifié avec l'augmentation de la contrainte seuil. Cette possible source d'incertitude a donc été écartée.

Cette incohérence concernant les paramètres de fluage déterminés semble également susceptible de provenir de la forte dépendance de l'exposant de contrainte calculé avec la contrainte effective instantanée déterminée avec le modèle géométrique de Helle [66]. En effet, le comportement de la poudre peut différer de celui modélisé par Helle, qui étudie le comportement d'une poudre sphérique monodisperse en frittage Hot Isostatic Pressing (HIP). Par ailleurs, l'incertitude sur l'évaluation de la densité initiale  $\rho_0$  au début du palier isotherme affecte la valeur calculée de l'exposant de contrainte.

Une autre source d'erreur de ce modèle est liée au fait que, durant les traitements de frittage HP et SPS, les contraintes thermomécaniques correspondent à la contrainte axiale macroscopique appliquée, mais également à des contraintes radiale et tangentielle générées thermiquement [54]. Ces contraintes thermiques sont produites par des différences de coefficients de dilatation entre la poudre et la matrice et sont liées à l'existence de gradients thermiques radiaux. Ainsi, le flux plastique du matériau poreux est relié à la contrainte effective agissant sur le lit de poudre, combinaison des composantes hydrostatique et déviatorique du champ de contraintes. La contrainte effective dépend donc : (i) de la densité ; (ii) de la contrainte axiale macroscopique appliquée ; (iii) des contraintes

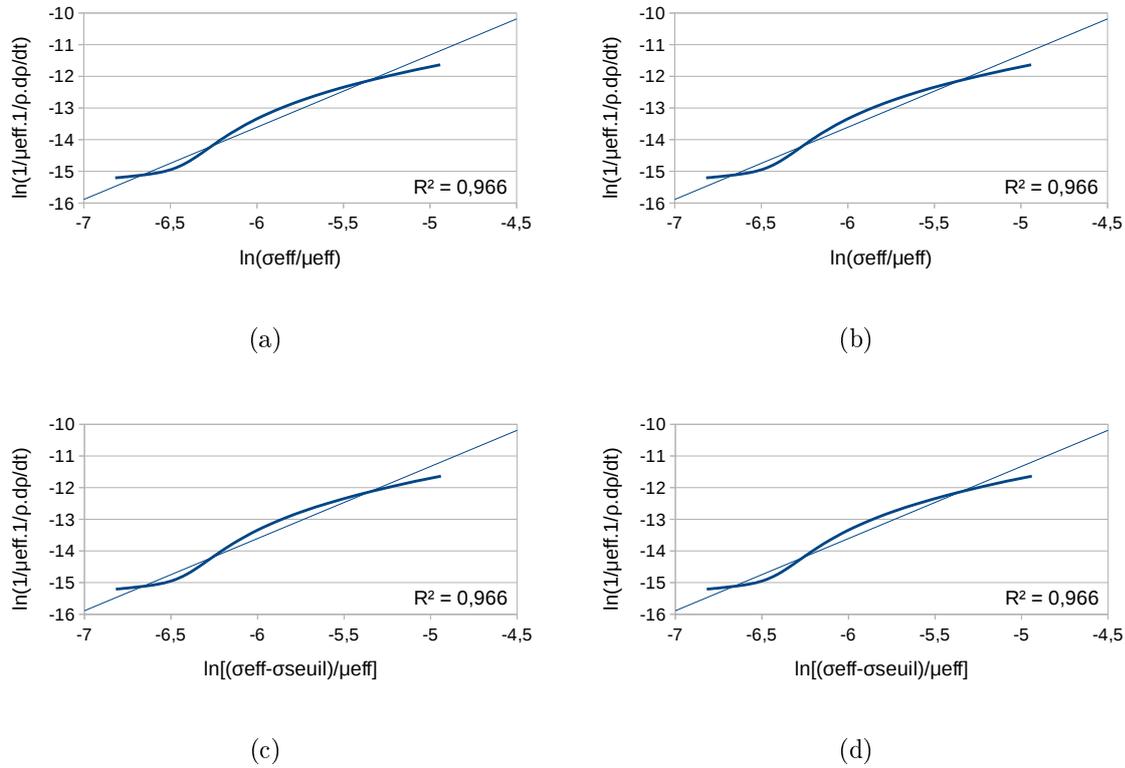


FIGURE 3.10 – Application d’une contrainte seuil pour la détermination de l’exposant de contrainte (HP, 950°C, 35 MPa) : (a) pas de contrainte seuil, (b) 20 MPa, (c) 35 MPa et (d) 50 MPa.

radiale et tangentielle générées thermiquement, non intégrées dans le modèle proposé par Bernard-Granger.

Par ailleurs, une hypothèse est faite sur le module de cisaillement effectif  $\mu_{eff}$ . En effet, il est considéré dans cette approche que ce dernier est constant en fonction de la température, alors qu’il existe une dépendance [115]. Cette hypothèse est susceptible d’apporter une source d’incertitude supplémentaire.

### 3.1.4.2 Sources d'incertitudes liées à la détermination de l'énergie apparente d'activation

En considérant l'équation 1.10 (voir section 1.3.2.1) proposée par Bernard-Granger et permettant la détermination de l'énergie d'activation apparente, il apparaît qu'une erreur sur l'exposant de contrainte impacte l'énergie d'activation. De la même manière, les écarts de comportement avec le modèle géométrique de Helle [66] pour la détermination de la contrainte effective instantanée et/ou avec le modèle empirique de Lam [67] pour l'évolution du module de cisaillement instantané conduisent au final à une valeur d'énergie d'activation apparente biaisée.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous attacherons à développer une méthode d'identification non biaisée des paramètres clés de fluage en considérant un modèle analytique intégrant l'ensemble des composantes du champ de contraintes.

## 3.2 Nouvelle approche des mécanismes de densification justifiée par un modèle analytique de type Norton-Green

### 3.2.1 Modèle micromécanique de type Norton-Green adapté aux céramiques

L'approche de Bernard-Granger a été modifiée afin de déterminer les mécanismes de frittage sans avoir à évaluer avec précision la contrainte effective instantanée agissant sur le lit de poudre et le module de cisaillement instantané. Cette approche se base sur le modèle micromécanique de type Norton-Green proposé par Abouaf et Chenot [75] et récemment étendu par Wolff *et al.* [76] pour décrire le comportement de poudres métalliques. Ce modèle intègre plus particulièrement les composantes radiale et tangentielle du champ de contraintes.

Ce modèle ne tient pas compte de la taille des grains du matériau considéré. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il a été développé pour décrire le comportement viscoplastique de matériaux métalliques (*i.e.* le plomb et le bore) dont les mécanismes viscoplastiques sont gouvernés par la mobilité des dislocations. La vitesse de déformation n'est donc pas affectée par la taille des grains.

Dans le cas de matériaux céramiques iono-covalents tels que l'alumine, les mécanismes d'écoulement par propagation et multiplication de dislocations sont limités. En effet, ce sont les mécanismes de diffusion qui sont favorisés : i) par la faible mobilité des joints de grains, qui conduit à maintenir et stabiliser la structure à grains fins, menant au final à une plage de diffusion étendue aux hautes valeurs de contraintes et ii) par la diffusion préférentielle d'une des espèces ioniques au niveau des joints de grains [116].

Par conséquent, nous proposons une modification du modèle micromécanique de type Norton-Green proposé pour décrire le comportement des poudres métalliques (voir équation 1.14 dans la section 1.3.4) en intégrant la possible dépendance de la vitesse de déformation avec la taille des grains comme suit :

$$\underline{\dot{\epsilon}}_{vp} = K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{eq}^{n-1} \left( 3f \Sigma_m \underline{I} + c \frac{3}{2} \underline{S} \right) \left( \frac{b}{G} \right)^p \quad (3.1)$$

avec  $G$  la taille des grains,  $b$  le vecteur de Burgers,  $p$  l'exposant de taille des grains,  $\sigma_{eq}$  la contrainte équivalente définie comme suit :

$$\sigma_{eq}^2 = 9f(\rho) \Sigma_m^2 + c(\rho) \Sigma_e^2 \quad (3.2)$$

Dans le cas du frittage sous charge uniaxiale, l'échantillon subit principalement une compaction et une déformation uniaxiales. D'après les travaux de thèse de doctorat de Wolff [117], le tenseur de contraintes peut être écrit :

$$\underline{\Sigma}_m = \begin{bmatrix} \Sigma_{xx} = \Sigma_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma_{xx} = \Sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

La condition  $\Sigma_{xx} = \Sigma_{yy}$  provient de la symétrie axiale de l'essai de pressage à chaud. Si l'on néglige les composantes thermique et élastique de la déformation pour ne considérer que la composante viscoplastique, on obtient à l'aide de l'équation 3.1 une relation entre la vitesse de déformation  $tr(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})$  et la contrainte de compression uniaxiale  $\Sigma_{zz}$ . À partir des équations 3.1 et 3.2, on peut exprimer  $tr(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})$  de la manière suivante :

$$tr(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp}) = K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{eq}^{n-1} 3f(\Sigma_{zz} + 2\Sigma_{xx}) \quad (3.4)$$

avec :

$$\sigma_{eq}^2 = f(\Sigma_{zz} + 2\Sigma_{xx})^2 + c(\Sigma_{zz} - \Sigma_{xx})^2 \quad (3.5)$$

Il est possible d'éliminer la composante  $\Sigma_{xx}$  en décomposant  $\underline{\dot{\epsilon}}_{vp}$  à l'aide de l'équation 3.1 en des composantes sphérique et déviatoire :

$$\frac{tr(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})}{3} = Ke^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{eq}^{n-1} 3f \Sigma_m \quad (3.6)$$

$$(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})' = c \frac{3}{2} Ke^{-\frac{Q_d}{RT}} \underline{S} \quad (3.7)$$

où  $\frac{tr(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})}{3}$  et  $(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})'$  sont respectivement les parties sphérique et déviatorique de  $\underline{\dot{\epsilon}}_{vp}$ . La combinaison des équations 3.6 et 3.7 permet d'obtenir la relation suivante :

$$\underline{\Sigma} = \Sigma_m \underline{I} + \underline{S} = \frac{1}{Ke^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{eq}^{n-1}} \left( \frac{tr(\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})}{9f} \underline{I} + \frac{2}{3c} (\underline{\dot{\epsilon}}_{vp})' \right) \quad (3.8)$$

D'après l'hypothèse de la matrice indéformable, le tenseur de déformation vaut :

$$\underline{\dot{\epsilon}}_{vp} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon}_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

On obtient alors, à l'aide des équations 3.8 et 3.9, la relation suivante :

$$\Sigma_{xx} = \frac{c - 2f}{c + 4f} \Sigma_{zz} \quad (3.10)$$

En combinant les équations 3.10, 3.4 et 3.5, on obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{9} \left| \frac{\text{tr} \left( \dot{\varepsilon}_{vp} \right)}{K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \Sigma_{zz}^n} \right|^{\left( \frac{2}{n+1} \right)} = \frac{fc}{c+4f} \quad (3.11)$$

L'équation 3.1 devient alors :

$$-\dot{\varepsilon}_{zz} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 9K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \sigma_{zz}^n \left( \frac{9fc}{c+4f} \right)^{\frac{n+1}{2}} \left( \frac{b}{G} \right)^p \quad (3.12)$$

Il est important de préciser que les composantes radiale et tangentielle de la contrainte, respectivement  $\sigma_{rr}$  et  $\sigma_{\theta\theta}$ , ne peuvent être considérées comme constantes que si la densité  $\rho$  est fixée.

### 3.2.2 Justification de la méthode d'identification des mécanismes de densification

L'identification des mécanismes de densification nécessite la détermination des paramètres viscoplastiques, à savoir les exposants de contrainte et de taille de grains ( $n$  et  $p$ ) et l'énergie d'activation ( $Q_d$ ).

Wolff *et al.* [76] proposent l'identification de l'exposant de contrainte et de l'énergie apparente d'activation par des essais de fluage en régime isobare et isotherme sur le matériau dense. Ils transposent ces paramètres viscoplastiques au matériau poreux en considérant que les mécanismes de fluage du matériau poreux sont similaires à ceux du matériau dense. Par la suite, des études cinétiques de la densification par les procédés HP et HIP du matériau poreux permettent de déterminer les coefficients  $f$  et  $c$  dépendant de la densité.

Dans cette étude, nous proposons d'identifier les mécanismes d'écoulement plastique directement à partir de l'étude des cinétiques de densification du matériau poreux. Les cinétiques de frittage sont comparées pour une structure poreuse donnée, c'est à dire pour une densité considérée.

En effet, en régime isotherme pour une densité fixée et en l'absence de grossissement granulaire, l'équation 3.12 peut s'écrire sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln(\dot{\epsilon}_{zz}) = n \cdot \ln(\sigma_{zz}) + \ln \left( 9K e^{-\frac{Q_d}{RT}} \left( \frac{9fc}{c+4f} \right)^{\frac{n+1}{2}} \left( \frac{b}{G} \right)^p \right) = n \cdot \ln(\sigma_{zz}) + K_1 \quad (3.13)$$

Ainsi, en régime isotherme et pour un même cycle thermique (afin de ne pas modifier les gradients de température et donc les contraintes axiale et radiale générées thermiquement), il est possible de déterminer l'exposant de contrainte en comparant, à des densités données, les vitesses de déformation axiales pour différentes contraintes macroscopiques appliquées.

De la même manière, en régime isobare, pour une taille de grains constante et pour une densité donnée, il est possible de déterminer l'énergie d'activation apparente à partir de la formule suivante :

$$\ln(\dot{\epsilon}_{zz}) = \ln\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{Q_d}{RT} + \ln \left( 9K \sigma_{zz}^n \left( \frac{9fc}{c+4f} \right)^{\frac{n+1}{2}} \left( \frac{b}{G} \right)^p \right) = -\frac{Q_d}{RT} + K_2 \quad (3.14)$$

Comparativement aux approches de Bernard-Granger et Langer, l'énergie d'activation calculée n'est pas liée à l'évolution de la contrainte effective instantanée, du module de

cisaillement instantané ou de la valeur de l'exposant de contrainte. On peut remarquer par ailleurs que la contrainte macroscopique (associée à l'exposant de contrainte  $n$ )  $\sigma_{zz}^n$  n'intervient pas dans l'expression de la vitesse de densification normalisée, sa valeur étant constante.

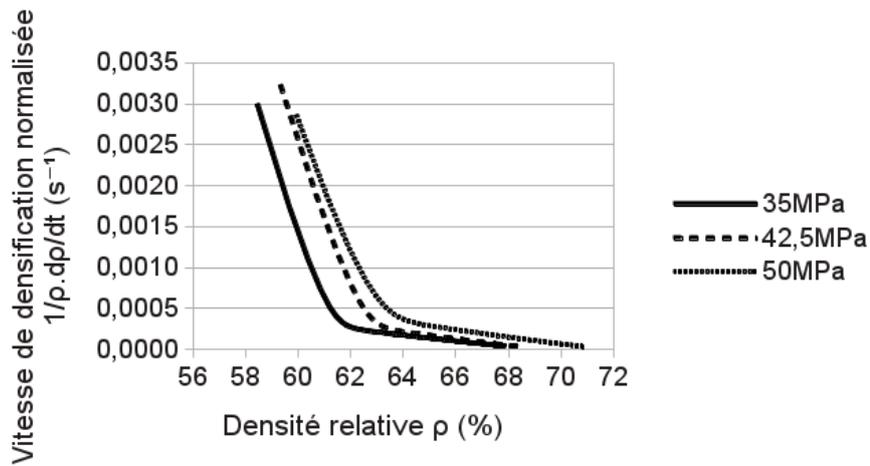
Enfin, dans le cas de mécanismes de densification contrôlés par un régime de diffusion ou de glissement aux joints de grains, l'étude des cinétiques de frittage de matériau de même composition chimique et de même pureté présentant des tailles des grains différentes permettrait l'identification de l'exposant de taille de grains (à température et contrainte macroscopique fixées). Une seconde possibilité consiste à se placer dans des conditions de grossissement granulaire, et de faire intervenir la loi de croissance de la taille des grains.

### 3.2.3 Résultats

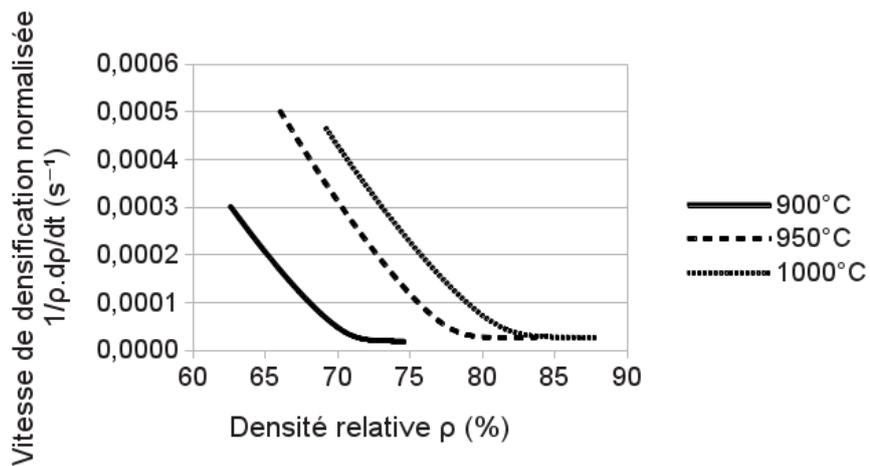
#### 3.2.3.1 Domaine d'applicabilité du modèle analytique

Conformément à ce qui précède, il est nécessaire pour appliquer la nouvelle approche du modèle analytique de frittage de comparer les vitesses de densification pour des microstructures équivalentes, c'est à dire pour une même densité et pour une taille de grains voisine. Cependant, il est également important de mettre en comparaison les vitesses de densification calculées au même stade du frittage. En effet, on peut constater sur la figure 3.11 que qu'en régime isotherme, il est possible de séparer la densification en deux grands domaines : i) un premier, à plus faible densité, durant lequel la vitesse de densification diminue fortement ; ii) un second, à densité plus élevée, où la vitesse de densification reste quasiment constante. La première partie correspond à une forte évolution microstructurale reliée à l'accommodation de la contrainte macroscopique appliquée, suivie par une évolution plus lente une fois les contraintes mieux réparties.

Les courbes représentant l'évolution de la vitesse de densification en fonction de la densité relative pour une même température sont quasiment homothétiques. La compa-



(a)



(b)

FIGURE 3.11 – Évolution de la vitesse de densification normalisée en fonction de la densité sur le palier isotherme (a) pour la détermination de l'exposant de contrainte  $n$  (SPS, 1000°C, 3 contraintes) et (b) pour la détermination de l'énergie d'activation apparente du frittage  $Q_d$  (HP, 50 MPa, 3 températures).

raison des vitesses de densification à différentes contraintes n'a de sens que si la densité choisie se situe dans le même domaine de densification pour les différents essais.

### 3.2.3.2 Détermination de l'exposant de contrainte $n$

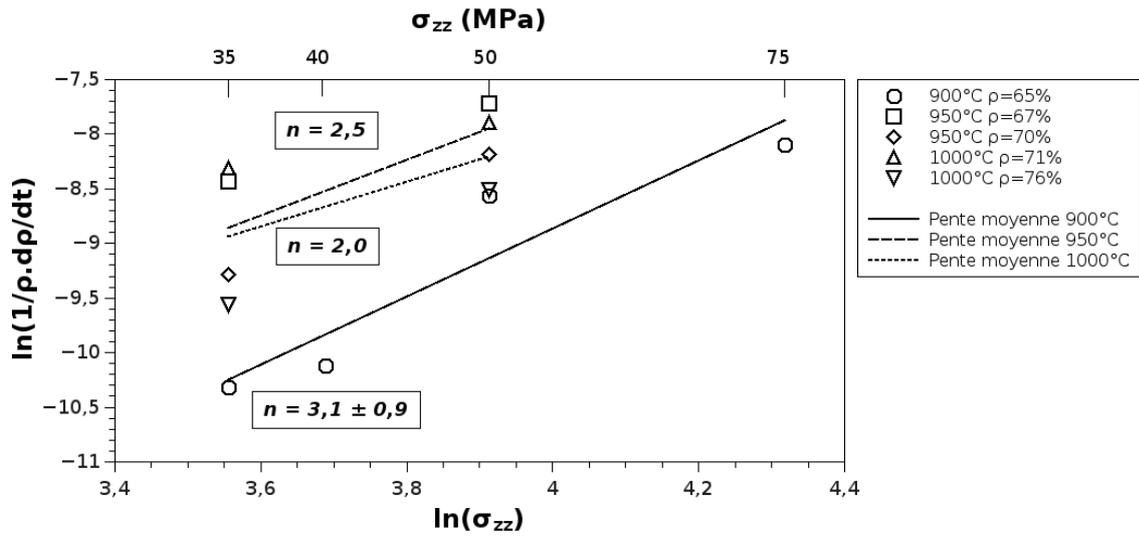
La détermination de l'exposant de contrainte requiert le choix de plusieurs contraintes appliquées à température et densité constantes. Pour une même température, le coefficient directeur de la droite représentant  $\ln(-\dot{\varepsilon}) = \ln\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(\sigma_{zz})$  correspond donc à la valeur de l'exposant de contrainte (voir équation 3.13).

Bien que la plage de densités relatives considérées soit relativement étroite, il n'a pas toujours été possible d'obtenir trois points pour une même densité afin de calculer le coefficient directeur de la droite. Dans ce cas, seules deux courbes de densification ont été considérées, et suivant l'hypothèse d'un mécanisme de densification unique, le coefficient directeur a été calculé à partir de plusieurs valeurs de densité relative.

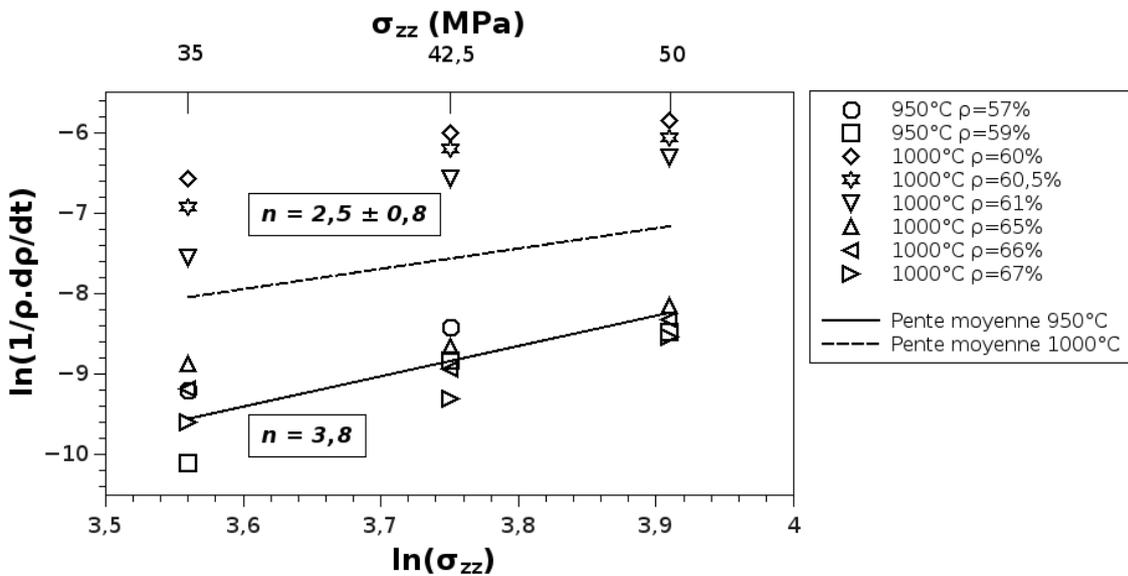
Dans le cas du traitement par HP, les expériences à 20 MPa se situent systématiquement en dehors de la gamme de densités commune aux autres essais. Ainsi, à 900°C, deux expériences ont été ajoutées qui correspondent à des cycles de frittage menés sous une charge uniaxiale de 40 MPa et 75 MPa. La densité choisie pour la détermination de la valeur de l'exposant de contrainte est localisée dans une gamme de température inférieure à celle correspondant au grossissement granulaire de l'alumine TM-DAR (inférieure à 90% [68]). Les valeurs de l'exposant de contrainte déterminées à différentes températures sont exposées sur la figure 3.12(a).

Dans le cas du procédé SPS, les expériences à 1050°C n'ont pas donné de courbes exploitables, faute d'un recoupement correct des domaines utiles de vitesses de densification. Les valeurs de l'exposant de contrainte déterminées à différentes températures sont reportées sur la figure 3.12(b).

Différentes observations peuvent être faites en ce qui concerne les valeurs d'exposant de contrainte déterminées. La première constatation qui peut être faite concerne la valeur élevée de l'exposant de contrainte. Que ce soit dans le cas du HP ou du SPS, celui-ci reste



(a)



(b)

FIGURE 3.12 – Détermination de l'exposant de contrainte en HP (a) et SPS (b) par le modèle micromécanique de Norton-Green modifié.

très supérieur à 1. Il varie entre 2,0 et 3,1 en HP, et entre 2,5 et 3,8 en SPS. Ceci traduit une forte dépendance de la vitesse de déformation avec la contrainte appliquée pour les gammes de température, contrainte et densité étudiées.

Par ailleurs, comparativement aux valeurs déterminées par l'approche de Bernard-Granger, quelle que soit la densité considérée, les valeurs d'exposant de contrainte sont du même ordre de grandeur. Toutefois, que ce soit en frittage HP ou SPS, on note une légère tendance à la diminution de l'exposant de contrainte avec l'élévation de température. Une confrontation de ces données avec des observations microstructurales sera effectuée dans la section 3.2.4 afin d'identifier le mécanisme gouvernant la densification.

### 3.2.3.3 Détermination de l'énergie d'activation apparente $Q_d$

La méthode de détermination de l'énergie d'activation utilisée dans cette approche est résumée par la formule 3.14. Pour une densité et une contrainte macroscopique données, il est possible de déterminer l'énergie d'activation en représentant la fonction  $\ln\left(\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}\right)$  en fonction de  $-\frac{1}{RT}$ , dont le coefficient directeur de la droite associée donnera accès à l'énergie d'activation apparente.

De la même manière que pour la détermination de l'exposant de contrainte, il est nécessaire de se situer dans la même zone du graphique représentant la vitesse de densification en fonction de la densité du matériau (voir figure 3.11(a) précédemment) pour comparer les vitesses de densification normalisées en fonction de la température, afin que l'énergie d'activation calculée ne soit pas entachée d'une certaine incertitude.

Dans la pratique, ces conditions sont difficiles à atteindre sans une matrice expérimentale dont les plages de contraintes et de températures sont très resserrées. Dans notre cas, seul l'essai mené sous une charge uniaxiale de 50 MPa en HP permet d'obtenir 3 points pour une même densité afin de calculer l'énergie d'activation. L'énergie d'activation calculée correspondra donc, dans chacun des cas, à la moyenne des pentes de deux courbes expérimentales calculées pour des domaines équivalents de densité relative. L'énergie d'activation a été déterminée pour le traitement HP à 35 et 50 MPa, et pour le procédé SPS sous une charge de 42,5 MPa (voir figure 3.13). Dans les autres cas, les plages de recou-

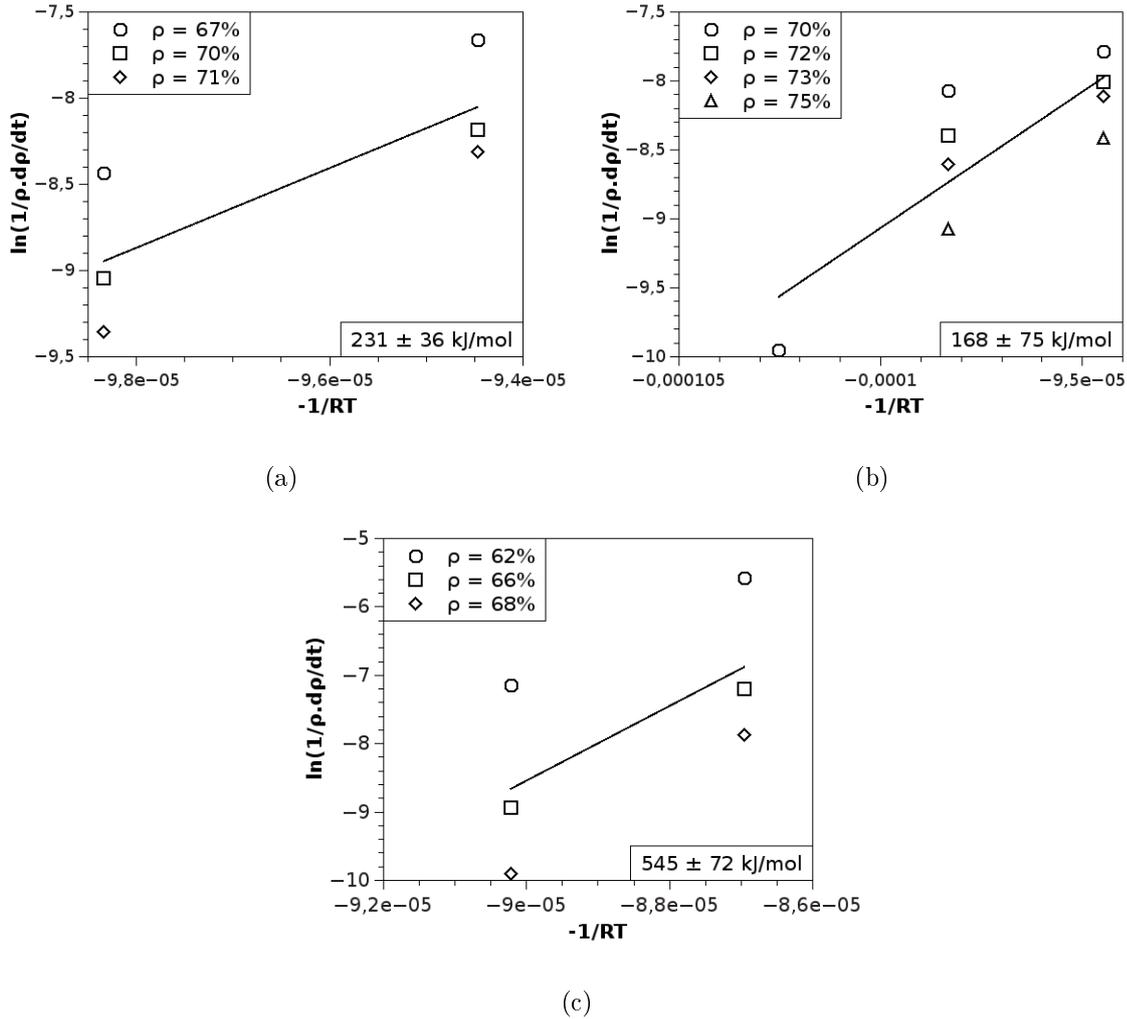


FIGURE 3.13 – Détermination de l'énergie d'activation en HP (a) à 35 MPa (950 et 1000°C), (b) à 50 MPa (900, 950 et 1000°C) et (c) en SPS à 42,5 MPa (1000 et 1050°C).

vrement des courbes  $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = f(\rho)$  sont insuffisantes pour déterminer une valeur fiable de l'énergie d'activation. Ces difficultés proviennent du fait que, dans les gammes de température, contrainte et faible densité étudiées, les variations de vitesses de densification sont très élevées. En effet, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation et la compréhension du comportement de matériaux fortement poreux ( $58\% \leq \rho \leq 75\%$ ) correspondant au premier stade de la consolidation.

On peut remarquer ici que l'énergie d'activation associée au procédé SPS est beaucoup

plus importante que l'énergie d'activation corrélée à un traitement HP. L'interprétation de ces énergies ainsi déterminées et les mécanismes mis en jeu seront discutés dans le paragraphe suivant.

### 3.2.4 Interprétations

Afin d'identifier les mécanismes de densification impliqués, des observations au microscope électronique en transmission ont été effectuées et confrontées aux valeurs de paramètres ajustables ( $n$  et  $Q$ ) déterminées. Les valeurs élevées d'exposant de contrainte de l'ordre de 2,0 à 3,8 suggèrent un mécanisme de fluage par mouvement des dislocations d'après les travaux menés sur les céramiques denses [69, 118]. Les échantillons frittés dans ces conditions devraient donc présenter des dislocations observables au MET. Toutefois, les observations microstructurales mettent en exergue l'absence totale de dislocations, que ce soit en volume ou au voisinage des joints de grains (voir figure 3.14). Cette observation peut s'expliquer par la structure hexagonale de l'alumine  $\alpha$  présentant peu de plans de glissement actifs susceptibles d'engendrer la mobilité des dislocations [118].

En revanche, de très nombreux grains, pour la plupart dépassant les 100 nm de diamètre, ont subi un phénomène de fragmentation (voir figure 3.15). Un phénomène similaire a récemment été observé par Calvié *et al.* [119]. Ces auteurs ont soumis des billes nanométriques d'alumine  $\delta$  de différents diamètres (40 et 120 nm), à une force de compression afin d'observer leur comportement à la déformation par microscopie électronique en transmission *in situ*. Cette étude montre que des particules sphériques d'alumine de 40 nm de diamètre présentent un comportement ductile, tandis que celles de taille plus importante (120 nm) ont un comportement fragile et se fracturent sous contrainte. Calvié *et al.* situent la limite entre les domaines de ductilité et de fragilité de l'alumine  $\delta$  autour d'une taille moyenne de particules de 40 nm. Du fait de la différence de structure cristalline de l'alumine  $\alpha$ , qui autorise moins de plans de glissement, les auteurs prévoient que le seuil de transition entre ductilité et fragilité se situe plus bas que celui de l'alumine  $\delta$ .

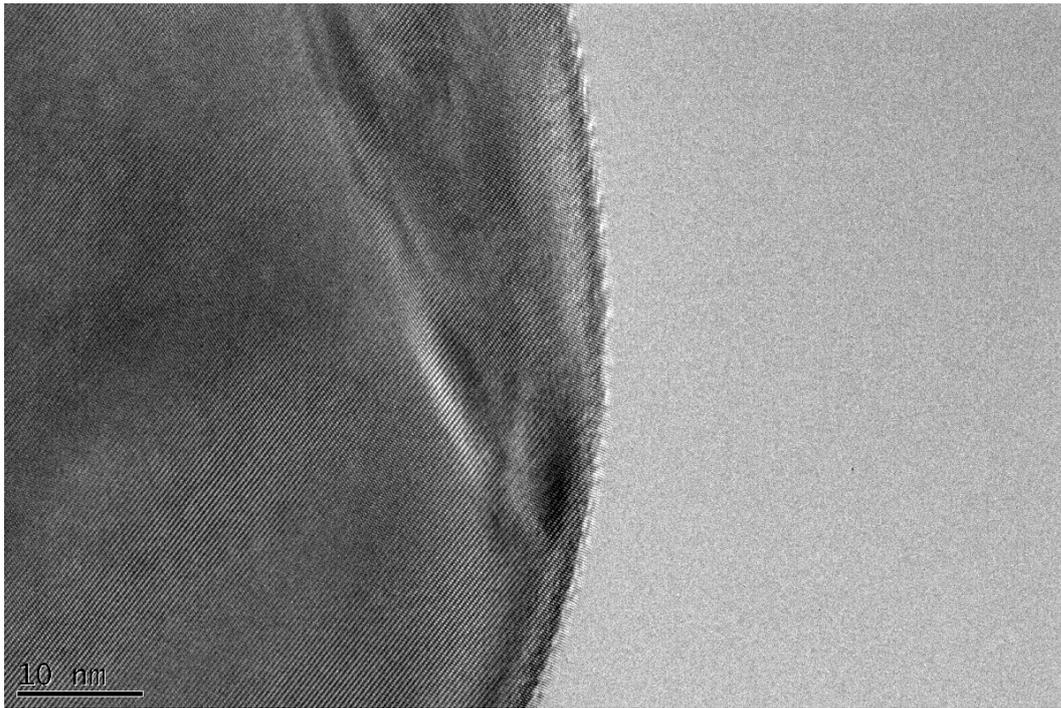
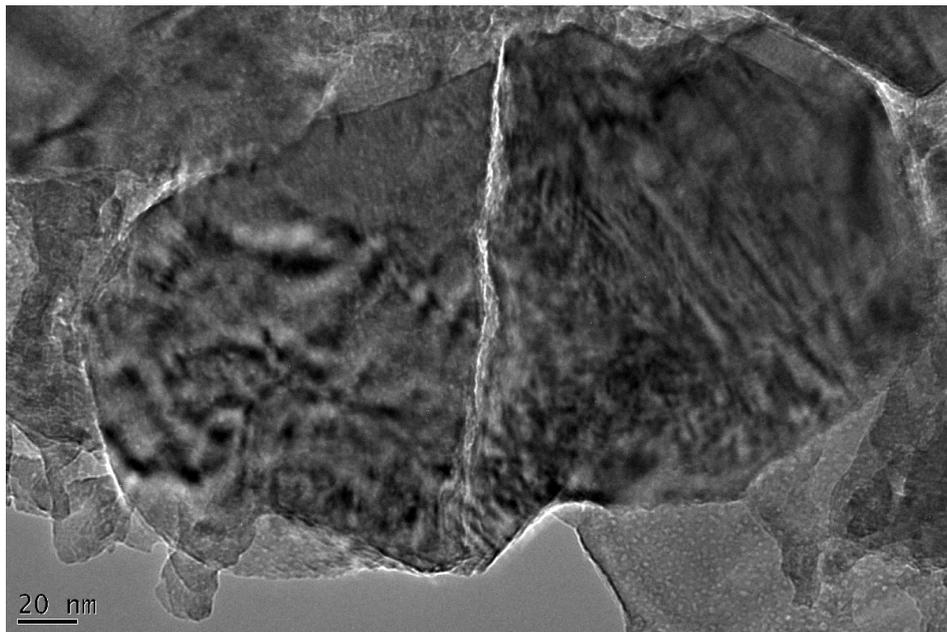


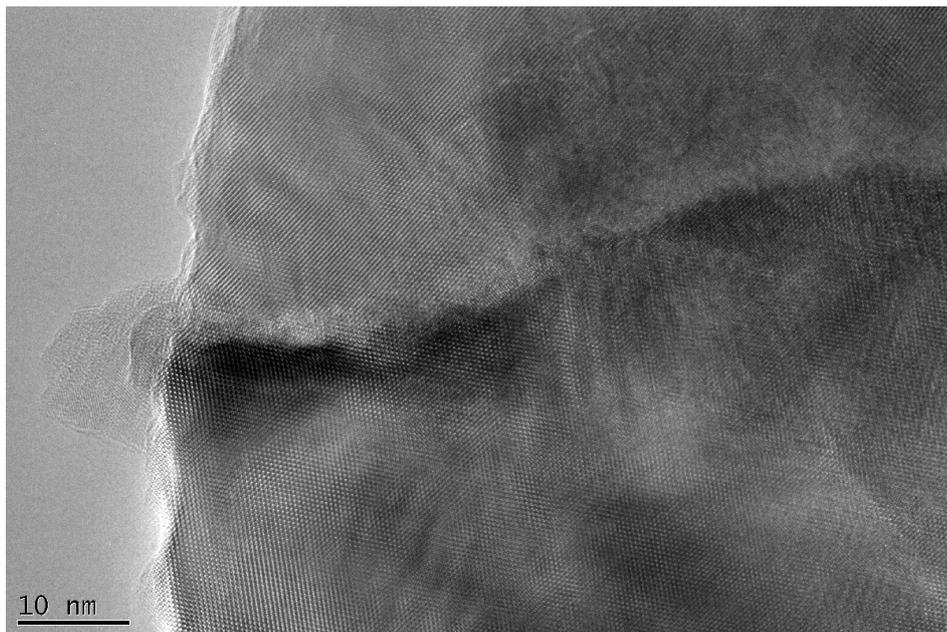
FIGURE 3.14 – Cliché MET d'un échantillon d'alumine fritté par HP à 950°C sous 35 MPa ( $\rho = 78\%$ ).

Dans notre cas, la poudre d'alumine de référence TM-DAR est constituée en grande majorité de la phase  $\alpha$ , stable thermodynamiquement, et est caractérisée par un diamètre moyen de 140 nm. En conséquence, il est possible d'associer à cette poudre un comportement plutôt fragile, ce qui expliquerait la présence de grains fracturés pour une contrainte effective au niveau du grain supérieure à la limite à la rupture du matériau. Le phénomène de fragmentation concerne ici principalement des grains de diamètre supérieur à 100 nm.

Pour les faibles densités considérées ici (58, 64 et 68%), le modèle géométrique de Helle [66] permet d'évaluer la contrainte effective  $\sigma_{eff}$  au niveau d'un grain. Cette valeur est cependant sous-estimée, car elle néglige les contraintes radiale et tangentielle générées thermiquement. La contrainte estimée décroît continuellement avec l'augmentation de la densité, sa valeur initiale étant d'environ 700 MPa. Selon Wachtman *et al.* [120], ces valeurs de plusieurs mégapascals sont supérieures à la contrainte à la rupture du saphir, qui dépend de la direction de sollicitation par rapport au plan de glissement et décroît avec



(a)



(b)

FIGURE 3.15 – Cliché MET d'un échantillon d'alumine fritté par HP à 950°C sous 35 MPa ( $\rho = 78\%$ ) : grains fracturés. (a) Vue globale d'un grain cisailé, (b) vue des réseaux d'atomes désorientés de part et d'autre de la fissure.

la température jusqu'à 800°C.

Les travaux récents de Álvarez-Clemares *et al.* [121] ont également montré la présence de fissures intra-granulaires dans des frittés denses d'alumine TM-DAR traités par SPS (montée en température 50°C.min<sup>-1</sup>, pression 80 MPa, palier de 2 min à 1300°C).

L'absence d'écoulement plastique gouverné par des régimes de diffusion eux-mêmes liés des mouvements de dislocations est également en adéquation avec les cartes de déformation établies par Frost et Ashby pour l'alumine dense [118]. En effet, pour les basses températures (900–1000°C) et les faibles densités considérées conduisant à des contraintes locales très élevées ( $\frac{\sigma_s \text{ eff}}{\mu_{eff}} = \frac{\sigma_z \text{ eff}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\mu_{eff}}$  de l'ordre de  $\frac{700}{155000\sqrt{3}} = 2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-3}$ ), le régime de fluage induit s'écarterait fortement d'un régime de diffusion (voir figures 3.16(a) et 3.16(b) avec domaines de contraintes locales correspondant respectivement à une taille moyenne de grains de 10 et 100 μm). Par ailleurs, d'après ces cartes de déformation, le régime de mouvement de dislocations tend à disparaître avec la réduction de la taille de grains. Ainsi, dans le cas de notre étude, la taille nanométrique des grains combinée à la structure hexagonale de l'alumine α conduit non pas à un régime de mouvements de dislocations, mais à un régime mixte faisant intervenir des glissements aux joints de grains et la fragmentation des grains d'alumine [69, 122].

En effet, Ruano *et al.* [122] ont repris l'analyse de données de fluage de plus de quarante matériaux denses d'alumine polycristalline à grains fins et ont montré que le mécanisme de déformation prépondérant est le glissement aux joints de grains, associé à une valeur d'exposant de contrainte de 2.

En revanche, pour des températures de palier plus élevées, les densités relatives atteintes prennent des valeurs plus importantes. Une densité relative élevée conduit à une forte réduction de la contrainte effective locale de par une répartition plus homogène de la contrainte macroscopique appliquée. Dans ce cas, la limite entre le domaine correspondant au régime de plasticité instantanée et le domaine de diffusion sera dépassée, permettant

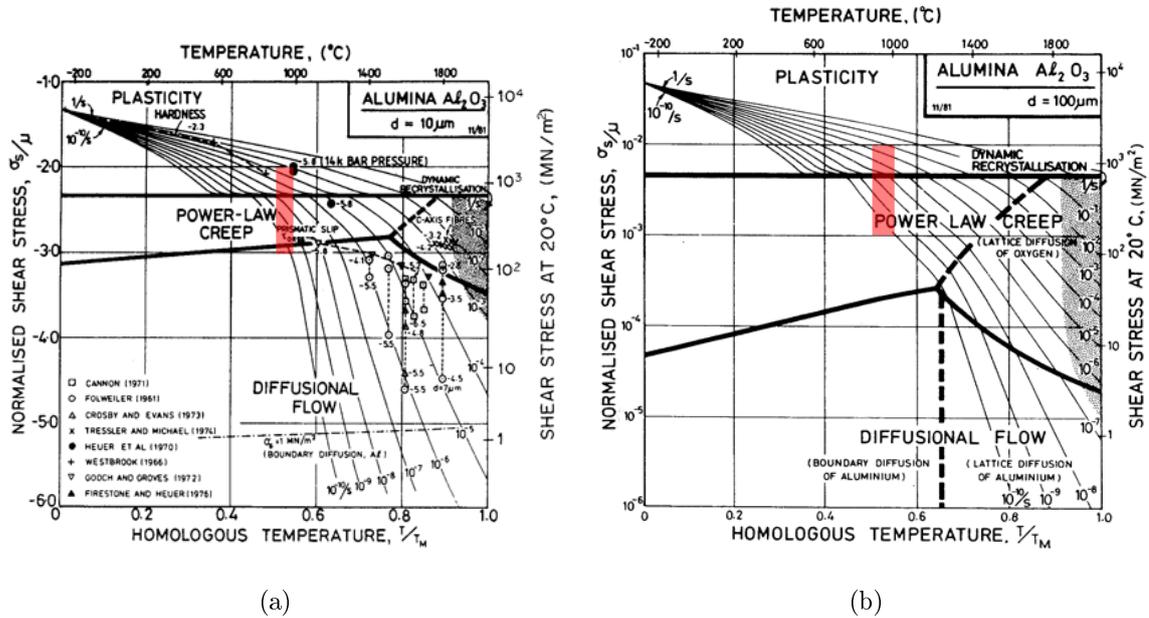


FIGURE 3.16 – Cartes de déformation de l’alumine en fonction de la contrainte et de la température. (a) Diamètre des grains  $10 \mu m$  (échelle des contraintes en  $\log_{10}(\sigma_s/\mu)$ ) et (b) diamètre des grains de  $100 \mu m$  [118]. En rouge : domaines de contraintes locales étudiés.

éventuellement la guérison des défauts du matériau cités précédemment (*i.e.* fissuration des grains) par diffusion des espèces. Ce phénomène a notamment été observé par Morita *et al.* sur un matériau de structure spinelle  $MgAl_2O_4$  [123]. Dans leur étude, l’exposant de contrainte  $n$  passe de 4 pour les faibles valeurs de densité (et donc les valeurs de contraintes effectives élevées) à 1 dans les domaines de densité élevée (*i.e.* de contrainte effective plus faible). Des observations au MET ont permis de confirmer ce résultat par la présence de dislocations à faible densité, et la réduction de la densité de dislocations à forte densité relative. Ils concluent de ces différentes observations que le mécanisme de densification dominant change avec la densité. Une transition s’opère donc entre l’écoulement plastique dû à des mouvements de dislocations vers un fluage de type diffusion lorsque la densité augmente. Par ailleurs, dans le cas de l’alumine TM-DAR frittée par HP et SPS, Langer *et al.* [68], qui se basent sur une méthode de détermination de l’exposant de contrainte similaire à la nôtre, identifient un exposant de valeur égale à l’unité. Cependant, leurs expériences ont été conduites à des températures supérieures aux nôtres, à savoir des paliers

de température de 1100 et 1200°C et pour des densités plus élevées.

En ce qui concerne les valeurs d'énergie d'activation déterminées, nous avons pu remarquer une différence notable entre les traitements de frittage HP et SPS. Ces différences d'énergie d'activation peuvent être liées à deux hypothèses :

(i) la légère différence de domaine de température entre les deux procédés étudiés (900 – 1000°C pour le HP, 1000 – 1100°C pour le SPS, températures corrigées). En effet, nous avons pu remarquer lors d'un essai SPS à plus basse température (*i.e.* 900°C en température affichée) que le traitement thermique ne menait à aucune densification de la poudre pour un palier de 15 min, alors que cette température entre dans la gamme étudiée en HP. Pour cette température, en HP au bout de 15 min, la densité atteinte est de 77% (pour une pression appliquée de 50 MPa). Pour cette raison, cette hypothèse a été écartée, et nous avons choisi de travailler en nous focalisant sur des plages de densités se recouvrant plutôt que sur des domaines de température parfaitement équivalents.

(ii) la seconde explication de cet écart significatif d'énergies d'activation pourrait être attribuée à la différence de vitesses de montée en température entre frittages HP et SPS (*i.e.* 15°C.min<sup>-1</sup> en frittage HP contre 100°C.min<sup>-1</sup> en frittage SPS). La faible valeur d'énergie d'activation mesurée en frittage HP (de l'ordre de 200 kJ.mol<sup>-1</sup>) est proche des valeurs d'énergies d'activation de 230-280 kJ.mol<sup>-1</sup> associées à la diffusion en surface [97]. Les agglomérats microniques plus ou moins sphériques dans la poudre initiale d'alumine [124] (confirmés par nos analyses BET et granulométrie) seraient donc le siège de phénomènes de diffusion surfacique durant les premiers stades de frittage HP. Celle-ci n'a cependant pas d'influence sur la densification. Raether *et al.* [94] ont relevé l'augmentation de la valeur d'énergie d'activation de 250 à 496 kJ.mol<sup>-1</sup> en cours de densification lors du frittage naturel et du forgeage de l'alumine TM-DAR pour une plage de températures (*i.e.* 890–1000°C) et pour des vitesses de montée en température comprises entre 5 et 20°C.min<sup>-1</sup> similaire à celle de cette étude en frittage HP. Ils ont confronté ces faibles valeurs d'énergie d'activation en début de frittage à des observations par microscopie électronique à balayage d'échantillons trempés à différentes densités, et ont ainsi révélé le frittage préférentiel au sein des agglomérats par élimination des petits pores

intra-agglomérats.

À l'inverse, dans le cas du frittage SPS, comme suggéré par Brook [88] et Olevsky [79], une vitesse de montée en température élevée augmenterait les vitesses de densification et conduit donc à quitter plus rapidement le régime de température pour lequel la diffusion surfacique est prépondérante, en évitant ainsi la sphéroïdisation prématurée des pores [82]. L'écart d'énergie d'activation entre frittages HP et SPS en début de frittage (*i.e.* pour des densités de 60-75%) serait donc liée à une vitesse de montée en température supérieure en frittage SPS, réduisant le régime de diffusion surfacique, cause de diminution de l'activité de frittage en début de consolidation. Pour des températures supérieures (entre 1100 et 1200°C) et des densités comprises entre 75 et 85%, Langer *et al.* révèlent un mécanisme de diffusion aux joints de grains identique en frittages HP et SPS (exposant de contrainte de 1 et énergie d'activation de l'ordre de 430 kJ.mol<sup>-1</sup> dans les deux cas) [68].

Au final, pour la gamme de température de palier étudiée de 900–1000°C, il apparaît une différence de mécanisme de densification entre les traitements HP et SPS en régime isotherme et en début de frittage, c'est-à-dire pour une densité comprise entre 58% et 75%. Sur la base des exposants de contrainte et énergies d'activation calculés, il est proposé un mécanisme de glissement intergranulaire accommodé par la fragmentation des grains élémentaires d'alumine, et accompagné en parallèle de diffusion en surface en HP et de diffusion aux joints de grains en SPS (activation des phénomènes de diffusion densifiants en SPS du fait des vitesses de chauffage rapides). Au vu de l'énergie d'activation de  $545 \pm 72$  kJ.mol<sup>-1</sup> et de l'exposant de contrainte de l'ordre de 2 déterminés en frittage SPS et d'après le modèle proposé par Ruano *et al.* [122], il semble que les mécanismes mixtes glissement – fragmentation s'accompagnent de diffusion d'ions aux joints de grains. Il est cependant difficile de déterminer la nature de l'ion dont la diffusion aux joints de grains est limitante, comme le montrent les travaux d'Heuer sur l'alumine [125].

Ces énergies d'activation déterminées sont en accord avec le concept de frittage rapide émis par Brook [88]. En effet, lorsqu'un matériau comme l'alumine présente une

énergie d'activation pour la densification supérieure à celle du grossissement granulaire, le ratio vitesse de densification/vitesse de grossissement granulaire est élevée à hautes températures. Ainsi, un chauffage rapide à partir des basses températures conduit à une densification élevée sans grossissement granulaire.

Par ailleurs, comme proposé par Braudeau *et al.* [126], Searcy [127], Young *et al.* [128], et repris récemment par Olevsky *et al.* [46], le chauffage rapide produirait des gradients thermiques locaux au sein du matériau poreux conduisant à l'intensification de la diffusion des espèces aux joints de grains durant les premiers stades de la consolidation. Ces gradients expliqueraient les vitesses de densification élevées en frittage SPS, notamment dans le cas des céramiques isolantes électriques exemptes *a priori* d'effets électriques et électromagnétiques dans l'intensification de la densification.

### 3.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, la validité d'un modèle analytique de frittage sous charge de type Norton, proposé par Bernard-Granger *et al.* [65], a été étudiée dans le cadre de la mise en œuvre des procédés HP et SPS pour une poudre commerciale submicrométrique d'alumine  $\alpha$ . Cette démarche avait pour but de permettre l'identification du mécanisme de frittage en régime isotherme *via* la détermination des paramètres clés de la loi de fluage, *i.e.* les exposants de contrainte ( $n$ ) et de taille de grains ( $p$ ) ainsi que l'énergie d'activation apparente ( $Q_d$ ). Notre étude a démontré que ce modèle pouvait mener à la détermination de paramètres biaisés. En effet, l'exposant de contrainte instantané calculé au cours du frittage varie tout au long du palier de frittage isotherme, qui plus est de manière non monotone, suggérant une évolution continue des mécanismes de frittage. Par ailleurs, les valeurs élevées de l'exposant de contrainte déterminées *via* l'application de ce modèle présentent peu de sens physique. Les énergies d'activation déterminées d'après l'approche proposée par le modèle de Bernard-Granger semblent également erronées.

Différentes sources d'incertitude ont pu être identifiées pour ce modèle. Tout d'abord,

le modèle semble très sensible à l'évaluation de la contrainte effective instantanée agissant sur le lit de poudre. Cette méthodologie est susceptible de ne pas s'appliquer à la poudre d'alumine utilisée pour cette étude, la poudre étudiée ne présentant pas des grains de géométrie sphérique. L'incertitude sur la valeur de la densité initiale de l'échantillon peut également affecter la valeur de l'exposant de contrainte déterminée. Par ailleurs, le modèle analytique de Bernard-Granger ne prend pas en compte les composantes radiale et tangentielle de la contrainte générées thermiquement, ce qui entraîne une sous-estimation de la contrainte ressentie par le matériau.

Suite à ces observations, une nouvelle approche d'identification des mécanismes de densification a été justifiée à partir d'un modèle analytique de frittage de type Norton-Green, proposé par Abouaf et Chenot [75] et étendu par Wolff *et al.* [76] pour décrire le comportement de poudres métalliques. Cette approche intègre la dépendance du champ de contraintes vis à vis des composantes radiale et tangentielle. Le domaine d'applicabilité de cette approche a été défini afin de permettre la détermination de paramètres viscoplastiques non biaisés menant à l'identification des mécanismes de frittage. Par ailleurs, une nouvelle méthode d'identification des mécanismes de fluage a été proposée en étudiant directement les cinétiques de densification du matériau poreux.

Dans le cas du frittage HP comme dans le cas du traitement SPS, l'exposant de contrainte déterminé est très supérieur à 1 (2,0–3,1 en HP et 2,5–3,8 en SPS), ce qui exclut un mécanisme de fluage par diffusion des espèces. Des observations par microscopie électronique en transmission permettent d'exclure un mécanisme de fluage par mouvement des dislocations, ce qui est cohérent avec la structure hexagonale de l'alumine  $\alpha$ , présentant peu de plans de glissement actifs [118]. En revanche, de nombreux grains fracturés ont pu être observés, ce qui semble relié à des contraintes effectives élevées à faible densité, supérieures à la contrainte à la rupture en compression de l'alumine aux températures considérées de 900 à 1000°C [115]. Ceci est en accord avec les récents travaux de Calvié *et al.* [119] révélant le comportement fragile de billes nanométriques d'alumine (de diamètre supérieur à 100 nm) lors d'essais de compression menés *in situ* dans une enceinte de MET.

Les énergies d'activation apparentes déterminées *via* la nouvelle approche sont différentes entre HP et SPS. L'énergie d'activation apparente déterminée en HP est en effet plus faible que celle déterminée en SPS. Cet écart est attribué à des différences de vitesses de montée en température. En effet, la faible vitesse de chauffage en frittage HP serait susceptible de favoriser un régime de diffusion superficielle lors des premiers instants de la densification, et serait associée à une énergie d'activation faible (de l'ordre de  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). En revanche, l'importante vitesse de montée en température dans le cas du frittage SPS permettrait de quitter plus rapidement ce domaine de températures pour lequel la diffusion superficielle est un mécanisme prépondérant. Cet effet de la vitesse de montée en température n'est cependant pas nécessairement propre au frittage SPS, mais est susceptible d'intervenir sur d'autres dispositifs permettant une montée en température rapide.

En revanche, pour des gammes de température plus élevées (1100 à 1200°C) et donc des gammes de densité supérieures ( $\rho \geq 75\%$ ), les valeurs de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation semblent équivalentes d'après les travaux de Langer [68]. Un mécanisme de diffusion aux joints de grains semble donc prépondérant dans le cas du HP comme dans celui du SPS pour des gammes de densités plus élevées.

En conclusion, sur le domaine de densités étudié (58 à 75%), nous avons constaté une différence entre les mécanismes régissant les frittages HP et SPS en nous basant sur les exposants de contrainte et les énergies d'activation déterminés. Nous proposons, pour le frittage HP, un mécanisme de densification mixte de glissement aux joints de grains et de fragmentation des grains élémentaires d'alumine, avec en parallèle des phénomènes de diffusion superficielle au sein des agglomérats. Pour le frittage SPS, le mécanisme mixte de glissement et fragmentation est également présent, en revanche la diffusion superficielle n'intervient pas. Ce mécanisme mixte est cependant accommodé par la montée des dislocations contrôlée par la diffusion des ions aux joints de grains [122]. Des observations microstructurales précises sont nécessaires à la compréhension des mécanismes, celles-ci

étant la base des interprétations proposées.

L'étude des cinétiques de frittage de l'alumine sur des domaines de densité faible ( $58\% \leq \rho \leq 75\%$ ) ayant permis de mettre en évidence des différences entre les mécanismes de frittages HP et SPS, nous nous sommes intéressés aux premiers instants du frittage, durant lesquels la densité est minimale. Le but de cette étude, développée dans le chapitre suivant, est de mettre en évidence d'éventuels phénomènes spécifiques au frittage SPS lors des premières secondes du traitement électrothermique. Plus particulièrement, le rôle du champ électromagnétique sur le mécanisme de consolidation d'un empilement granulaire sera étudié.



## 4

# Chapitre quatrième : Phénomènes spécifiques dans les premiers stades du frittage SPS

L'étude des derniers stades du frittage SPS a permis de mettre en évidence l'existence de mécanismes de consolidation/densification différents par rapport au procédé HP pour des densités relatives faibles. Ces différences proviennent de la différence de vitesse de montée en température. Dans ces conditions, nous avons choisi de nous focaliser sur les premiers instants du traitement SPS qui seraient de nature à faire intervenir des effets électromagnétiques spécifiques si on en croit la littérature.

Dans ce chapitre, l'influence de la nature même du courant électrique appliqué (pulsé continu) ou d'une onde électromagnétique susceptible d'être générée par le courant électrique pulsé sur le comportement d'un empilement granulaire métallique (cuivre ou argent) ou composite (cuivre et alumine) sera étudiée comparativement dans un dispositif « modèle » (de type cohéreur de Branly) et dans une enceinte commerciale (SPS). Des comparaisons seront menées par ailleurs avec des essais de frittage naturel de poudres métalliques afin de mettre en évidence des différences de comportement microstructural et pouvoir en conséquence valider la présence d'effets spécifiques.

## 4.1 Étude de l'évolution de la conductivité électrique au cours des premiers instants du frittage SPS

Au cours de cette étude, l'influence de la forme du courant imposée à un empilement granulaire métallique (*i.e.* d'argent) a été étudiée. Le paramètre observé pour évaluer cette influence est la conductivité électrique de l'empilement granulaire et, plus exactement, sa variation en fonction de la forme du courant imposé.

### 4.1.1 Protocole expérimental

Une étude de l'évolution de la conductivité électrique dans les premiers instants du frittage a été menée sur l'appareil de frittage de Schneider Electric. Cette machine présente plusieurs avantages par rapport à l'utilisation d'une plateforme commerciale SPS. Tout d'abord, elle permet de contrôler avec exactitude le nombre de pulses de courant reçus par le matériau, et ainsi de corrélérer ce nombre avec la variation de conductivité. Ensuite, cette machine permet de travailler avec une matrice isolante, dans notre cas faite de Macor<sup>®</sup>, afin de forcer le courant à parcourir uniquement l'échantillon. Le Macor<sup>®</sup> est une céramique usinable, isolante électrique et thermique (résistivité électrique à 20°C :  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , conductivité thermique à 100°C :  $1,46 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [129]). Cette matrice permet également de mesurer la conductivité de l'échantillon sans devoir extraire celui-ci, limitant ainsi les dégâts structuraux causés par la manipulation. De plus, l'absence de graphite permet d'éviter la contamination de l'échantillon par réaction/diffusion, susceptible d'induire des variations importantes de sa conductivité. Un schéma du dispositif est disponible dans la section 2.4.1.

L'échantillon de cuivre n'étant pas suffisamment conducteur du fait de la présence d'une couche d'oxyde superficielle, deux problèmes se sont posés : i) la sensibilité de l'appareil de mesure n'est pas suffisante pour mesurer sa conductivité, ii) la tension appliquée par le dispositif de frittage SEI étant faible et la matrice isolante, aucun courant n'a pu

#### *4.1. Évolution de la conductivité électrique au cours des premiers instants du frittage SPS*

---

être délivré. C'est donc le matériau à base de poudre d'argent nanométrique qui a été préféré. Ce matériau, étudié dans le paragraphe 2.2.2.2, est d'intérêt pour le partenaire SEI qui utilise des matériaux d'argent pour la conception de pièces industrielles.

Afin de pouvoir mesurer la conductivité, la poudre d'argent a été mise en forme par pressage uniaxial. Les pastilles cylindriques obtenues ont un diamètre de 8 mm, et une épaisseur avoisinant les 3 mm, pour une compacité géométrique de l'ordre de 55%. La conductivité des pastilles a été mesurée avant et après traitement électrique, avec la pastille insérée dans la matrice, afin de limiter l'endommagement mécanique des pièces.

De manière à ne pas densifier la pastille, une pression minimale a été appliquée, correspondant au seuil de régulation de l'appareil. La pression appliquée est ainsi constamment inférieure à 1 kN (soit inférieure à 20 MPa sur des pastilles de diamètre 8 mm). Une mesure géométrique permet de vérifier que les pastilles perdent moins de 1% de leur épaisseur par effet de la charge appliquée.

Un thermocouple placé sur l'électrode supérieure au plus près de la matrice a permis de s'assurer que la température restait inférieure à 100°C, afin d'éviter l'apparition du frittage de la poudre d'argent ou encore d'engendrer une oxydation importante des particules.

Le courant appliqué aux pastilles d'argent est de deux natures. Dans un premier temps, une série d'expériences a été réalisée avec du courant pulsé, de période 7 ms, de valeur crête de courant de 2000 A. Les pulses de courant sont programmés pour avoir une forme triangulaire. On peut observer sur les relevés d'acquisition que le courant réellement délivré ne redescend pas jusqu'à 0 A, mais uniquement jusqu'à 700 A (voir figure 4.1). Par ailleurs, la valeur réelle du courant de crête est de 1950 A, engendrant une variation « vraie » du courant de 500 A.ms<sup>-1</sup>. La seconde série d'expériences a été réalisée avec du courant continu, de valeur efficace égale au courant efficace délivré lors des essais en courant pulsé. Cette valeur est mesurée par la machine au cours des essais en courant pulsé car celle-ci peut être légèrement différente de la valeur théorique. En effet, le dispositif

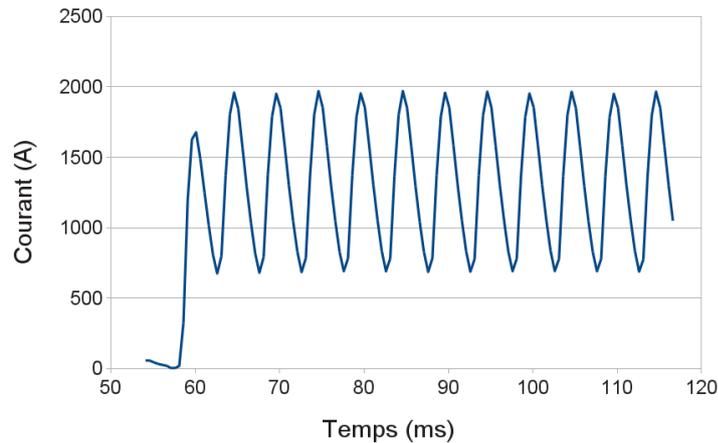


FIGURE 4.1 – Cycle de courant pulsé appliqué aux échantillons d'argent nanométrique dans le dispositif de frittage Schneider Electric.

« SEI » n'est pas toujours capable d'annuler la valeur du courant entre deux pulses. La valeur mesurée par la machine et utilisée pour les essais continus est de 1380 A. Dans le cas du courant pulsé, les échantillons ont été soumis à 1, 2, 4, 10 et 40 cycles de 12 pulses, soit respectivement 12, 24, 48, 120 et 480 pulses, et soumis au courant durant un temps équivalent dans le cas du courant continu (soit 60, 120, 240, 600 et 2400 ms). Le but est d'évaluer l'influence du nombre de pulses de courant, ou de leur temps équivalent en courant continu, sur l'évolution de la conductivité du matériau d'argent. Les valeurs choisies permettent d'observer si une évolution apparaît de manière brutale dès le premier pulse, ou au contraire de manière progressive avec la multiplication du nombre de pulses.

## 4.1.2 Résultats

### 4.1.2.1 Équivalence énergétique entre les expériences en courant pulsé et continu

Il convient de s'assurer dans un premier temps que la quantité d'énergie transmise aux échantillons d'argent reste comparable d'un essai à l'autre. En effet, la comparaison

#### 4.1. Évolution de la conductivité électrique au cours des premiers instants du frittage SPS

de l'évolution de la conductivité des échantillons n'a de sens que dans le cas où ceux-ci ont été soumis à la même puissance efficace en courant pulsé et en courant continu. Cette information peut être vérifiée à partir de la mesure de température, qui traduit la dissipation de cette énergie par effet Joule.

On peut voir sur la figure 4.2 que l'élévation de température est légèrement supérieure dans le cas du courant pulsé. Deux explications sont envisagées pour expliquer ce phénomène. Dans un premier temps, l'éloignement du thermocouple peut induire une erreur non négligeable. En effet la température est mesurée au niveau de l'électrode supérieure et non au sein de la poudre. La seconde explication possible est que l'énergie issue du champ électromagnétique produit par le courant pulsé puisse être absorbée par le système. Cet apport énergétique vient s'ajouter à l'effet Joule et, en conséquence, participe à l'échauffement du système.

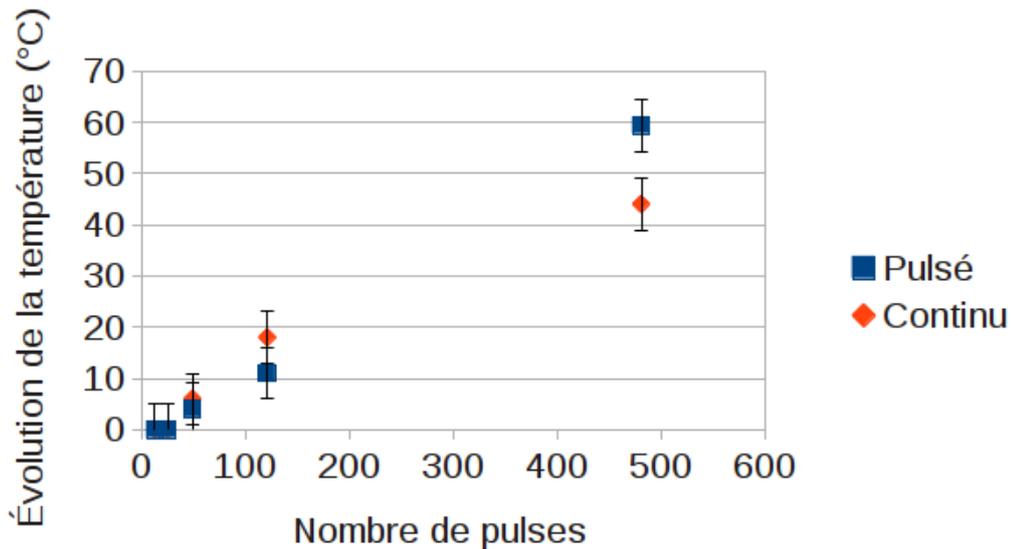


FIGURE 4.2 – Évolution de la température au sein du dispositif de Schneider Electric pour différents cycles de traitement électrique.

#### 4.1.2.2 Mesure *in situ* de l'évolution de la conductivité électrique des échantillons

La mesure de conductivité *in situ* n'a malheureusement pas donné de résultats satisfaisants. En effet, les relevés de tension aux bornes des fils d'argent ne sont pas exploitables du fait d'un bruit trop important. Il est possible que la forte valeur du courant sature le matériel récepteur, conduisant à une mesure non représentative de la valeur de la tension aux bornes de l'échantillon. L'étude de l'évolution de la conductivité a donc dû être limitée à des mesures initiale et finale de la conductivité des échantillons à l'aide du conductimètre présenté dans le paragraphe 2.4.1.

#### 4.1.2.3 Mesure de l'évolution de la conductivité des échantillons *ex situ*

L'évolution de la conductivité en fonction de la puissance reçue (*i.e.* du nombre de pulses reçus ou de son équivalent en continu) a été étudiée. La figure 4.3 compare l'évolution de conductivité des échantillons d'argent soumis à un courant pulsé et à un courant continu, pour une puissance imposée équivalente. L'évolution de la conductivité est ici exprimée en valeurs relatives, la conductivité initiale variant sensiblement d'un échantillon à l'autre. Il est à noter que la valeur moyenne de conductivité électrique est de  $7,1 \pm 0,3 \text{ MS.m}^{-1}$ . La variation de conductivité a été déterminée comme étant égale à  $\frac{\sigma_{finale} - \sigma_0}{\sigma_0} \cdot 100$ , avec  $\sigma_{finale}$  la conductivité après essai et  $\sigma_0$  la conductivité initiale de l'échantillon.

Il apparaît très clairement sur ce graphique que la conductivité de l'échantillon n'évolue pas de la même manière selon que celui-ci est soumis à un courant pulsé ou à un courant continu. En effet, la conductivité des échantillons soumis à un courant pulsé augmente de manière beaucoup plus importante que celle des échantillons soumis à un courant continu. L'augmentation est de l'ordre de 37% pour un échantillon soumis à 40 cycles de 12 pulses (480 pulses), contre seulement 8% pour l'équivalent continu.

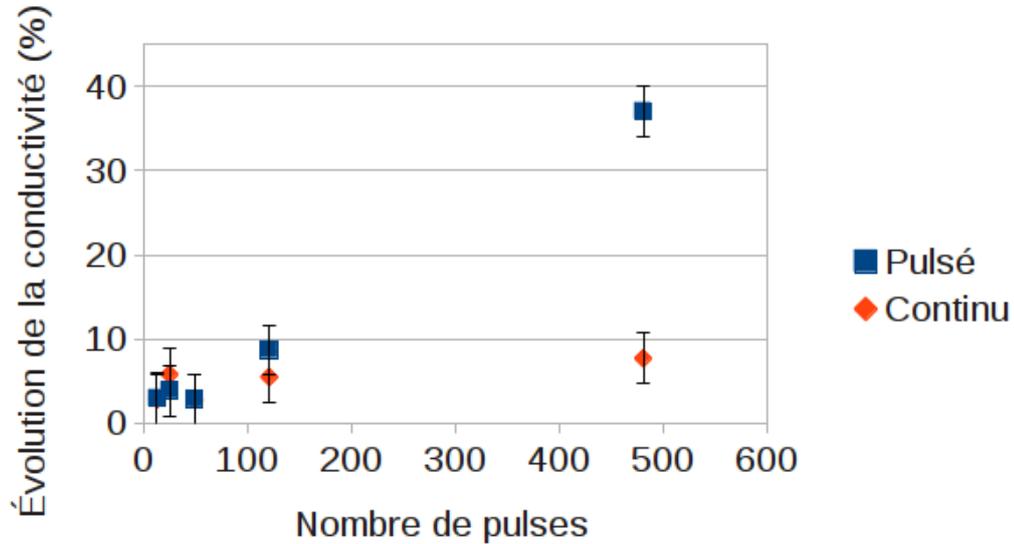


FIGURE 4.3 – Évolution de la conductivité d'échantillons d'argent nanométrique en fonction de la quantité de courant reçue : nombre de pulses en pulsé, nombre de pulses équivalent en continu.

La conductivité est une grandeur liée au nombre de contacts entre les grains, à l'état et/ou l'étendue de la surface de ces contacts et à leur qualité. L'évolution observée lors des expériences menées sur le dispositif de frittage de Schneider Electric traduit une augmentation du nombre et / ou de la qualité des contacts au sein de l'empilement granulaire. Cependant, aucune augmentation de la compacité des échantillons n'ayant pu être observée, cette augmentation de conductivité semble liée à un autre phénomène, généré par le fort courant pulsé imposé à la pastille, potentiellement de nature électromagnétique, et susceptible d'améliorer la qualité (*i.e.* la surface) des contacts.

Ces résultats nous ont poussé à explorer l'influence des ondes électromagnétiques produites par les importants fronts de montée de courant sur l'évolution de la conductivité des matériaux métalliques, et plus particulièrement l'influence d'une onde électromagnétique sur la transition isolant / conducteur d'un empilement granulaire de sphères métalliques recouverts initialement d'une fine couche d'oxyde à leur surface. Cette couche d'oxyde présente l'intérêt de maximiser les effets observables de l'onde électromagnétique. En ef-

fet, celle-ci permettra de mettre en évidence une transition entre un état isolant électrique et un état conducteur électrique plutôt qu'une évolution de la conductivité.

## 4.2 Observation du frittage naturel du cuivre par MEB environnemental pour comparaison avec le frittage SPS

Afin de comparer les phénomènes intervenant lors du frittage naturel avec ceux intervenant lors de l'application d'une onde électromagnétique (induite par le courant pulsé), une étude a été menée sur des échantillons de cuivre à l'aide d'un MEB environnemental. Ce mode d'observation s'appuie sur l'enregistrement de micrographies MEB au fur et à mesure du traitement thermique et permet de suivre *in situ* les évolutions microstructurales subies par le matériau.

### 4.2.1 Protocole expérimental

La poudre utilisée est une poudre de cuivre Metco 55, mise en forme par pressage mécanique jusqu'à une densité de 82%, assurant la tenue mécanique du cru. Un éclat de quelques millimètres cubes est alors prélevé sur la pastille de cuivre et placé dans le creuset d'un microscope électronique à balayage environnemental (FEI XL30 FEG ESEM, Eidhoven, Pays-Bas) dont un schéma de principe est présenté sur la figure 4.4. La température réelle, légèrement différente de la température de consigne, est mesurée par un second thermocouple placé au plus près de l'échantillon. Les températures indiquées dans la suite de ce document ont été relevées sur le thermocouple de mesure. Ces expériences ont été réalisées au sein de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

Dans notre cas, deux atmosphères ont été retenues. La première consiste en un vide partiel ( $P = 250$  Pa), de composition gazeuse identique à celle de l'atmosphère, et la seconde est une atmosphère réductrice, composée d'un mélange d'hélium et de 4% d'hy-

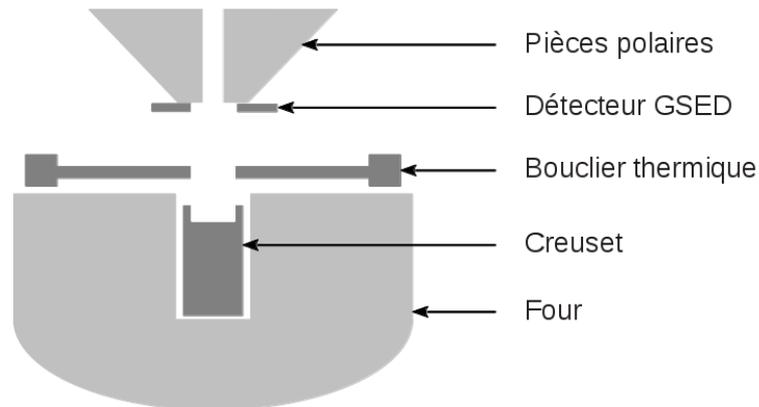


FIGURE 4.4 – Schéma de principe du microscope électronique environnemental.

drogène (pression totale 190 Pa). L'objectif poursuivi ici est d'évaluer la stabilité thermochimique de la couche d'oxyde native présente à la surface des grains de cuivre et de suivre les premiers stades de la consolidation d'un empilement granulaire de cuivre. Le creuset peut être chauffé jusqu'à une température de 1050°C. La vitesse de montée en température choisie pour les expériences est de 60°C.min<sup>-1</sup>. Des paliers d'une heure à 880°C, 890°C, 925°C et 970°C ont été réalisés sous « air », et à 1000°C et 1025°C sous atmosphère réductrice.

#### 4.2.2 Frittage naturel à pression d'air réduite

L'évolution de la microstructure des grains de cuivre en fonction de la température du four a été enregistrée au cours de la montée en température, puis au cours du palier. Différents paliers de température ont été menés afin d'étudier par diffraction des rayons X à température ambiante l'évolution de la nature des phases cristallines formées (soit à partir du rapport d'intensités entre les pics de cuivre et les pics d'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O) en fonction de la température de traitement.

La figure 4.5 décrit l'évolution de la microstructure de l'échantillon de cuivre au cours de la montée en température. À 780°C (figure 4.5(a)), la couche d'oxyde présente à la sur-

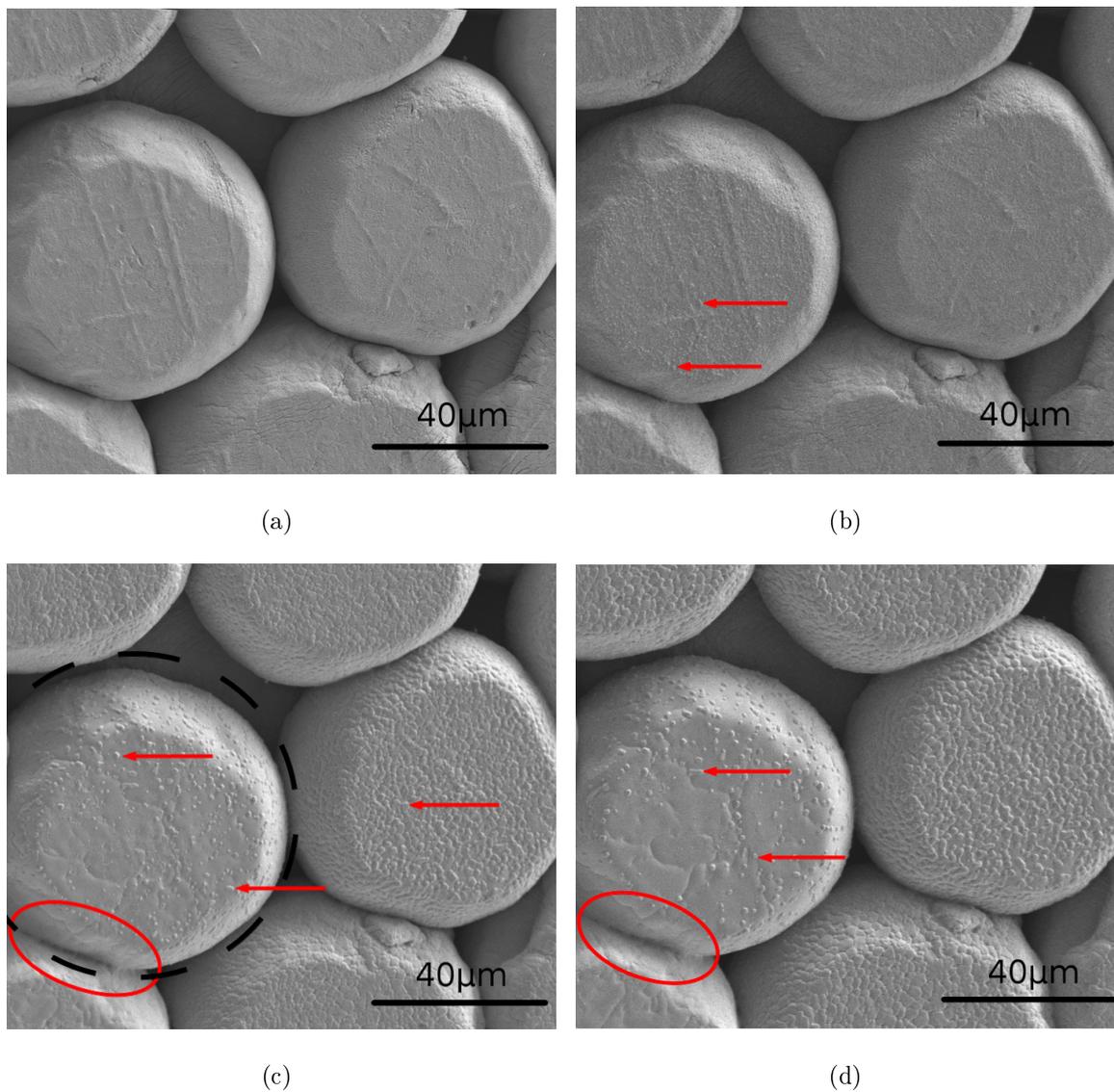
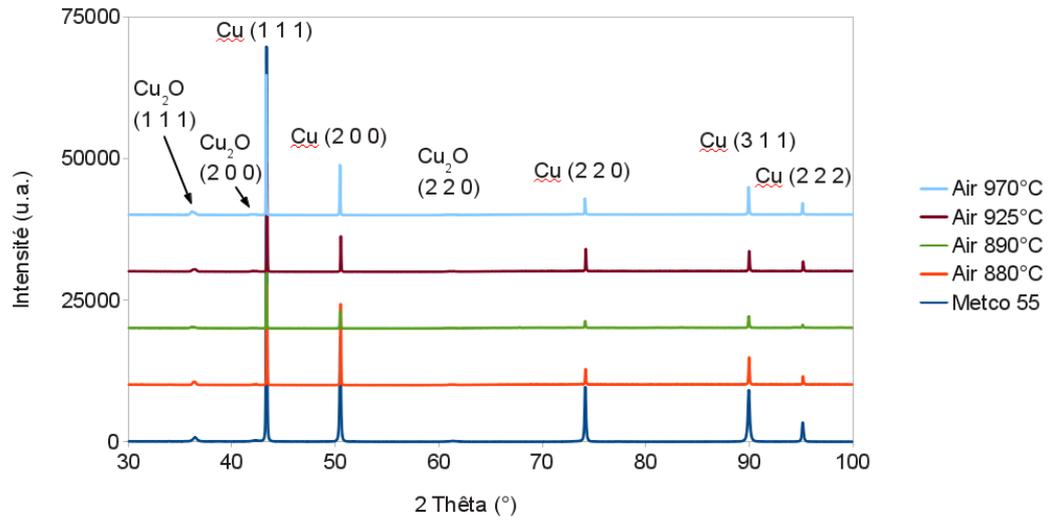
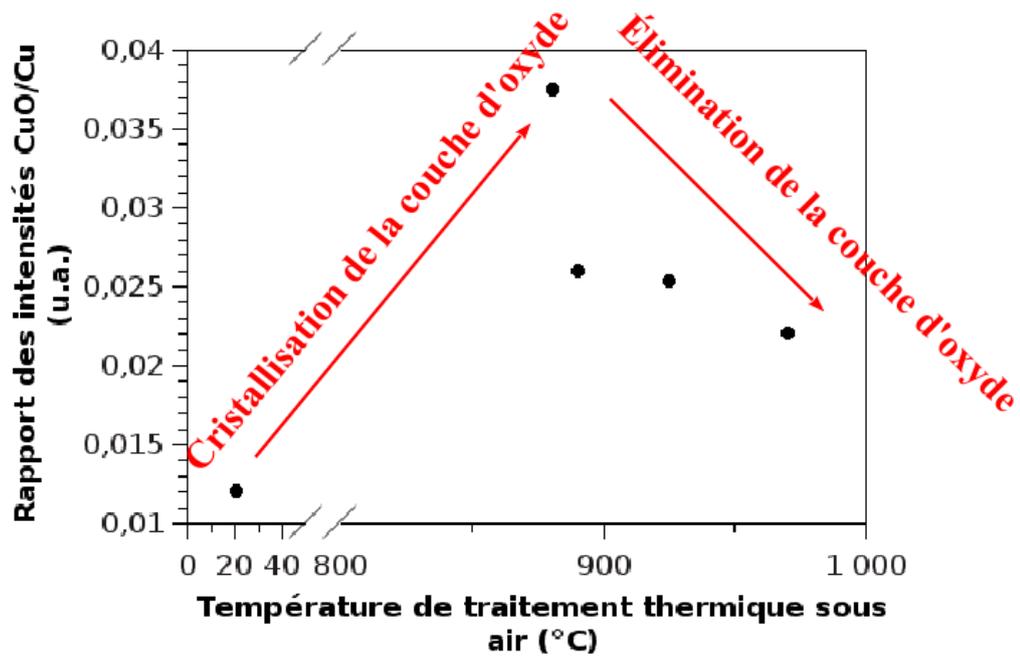


FIGURE 4.5 – Clichés MEB environnemental du frittage naturel du cuivre sous pression réduite d'air (250 Pa) à différentes températures : (a) 780°C, (b) 850°C, (c) 920°C et (d) 980°C.



(a)



(b)

FIGURE 4.6 – (a) Clichés de diffraction des rayons X des échantillons de cuivre traités sous air ; (b) Comparaison des intensités des pics de diffraction du cuivre et de l'oxyde de cuivre en fonction de la température de palier.

face des grains de cuivre est intacte. À partir de 850°C (figure 4.5(b)), la couche d'oxyde commence à subir des modifications significatives. En particulier, des îlots de croissance commencent à apparaître (désignés par les flèches). À 920°C (figure 4.5(c)), on constate une augmentation de la taille de ces îlots. Cette croissance entre en compétition avec la volatilisation de l'oxyde sur les grains voisins (repérés par un cercle en pointillés), qui se trouvent soumis préférentiellement au faisceau d'électrons et donc probablement à une température plus élevée. On peut également constater qu'un cou se forme entre des particules dont la couche d'oxyde a été totalement volatilisée (désigné par une ellipse). Enfin, à 980°C (figure 4.5(d)) on observe la croissance lente du pont de frittage, ainsi que la disparition progressive de l'oxyde sur les grains soumis au faisceau d'électrons.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 4.6(a)) des échantillons soumis à des paliers d'une heure à 880°C, 890°C, 925°C et 970°C confirme par ailleurs le fait que la couche d'oxyde n'est pas totalement éliminée à la fin du palier pour l'ensemble des particules en présence. On peut observer par ailleurs un phénomène de cristallisation de l'oxyde durant la montée en température (figure 4.6(b)). Cette étape de cristallisation est suivie par l'élimination progressive de la couche d'oxyde. Cette élimination est d'autant plus importante que la température de palier est élevée.

### 4.2.3 Frittage naturel sous atmosphère réductrice

De la même manière que précédemment, deux expériences ont été conduites sous atmosphère réductrice (He + 4% H<sub>2</sub>), l'une à 980°C et la seconde à 1025°C. L'évolution de la microstructure a également été étudiée lors du frittage (voir figure 4.7).

On peut constater que l'apparition des îlots de croissance d'oxyde est beaucoup moins marquée que dans le cas précédent. La température à laquelle ils commencent à devenir visibles est sensiblement supérieure à la configuration précédente (50°C de plus) (voir figure 4.7(a)) et leur croissance est beaucoup plus limitée (figure 4.7(b)). Lorsque la température atteint 1000°C (température du palier), la couche d'oxyde est déjà en grande

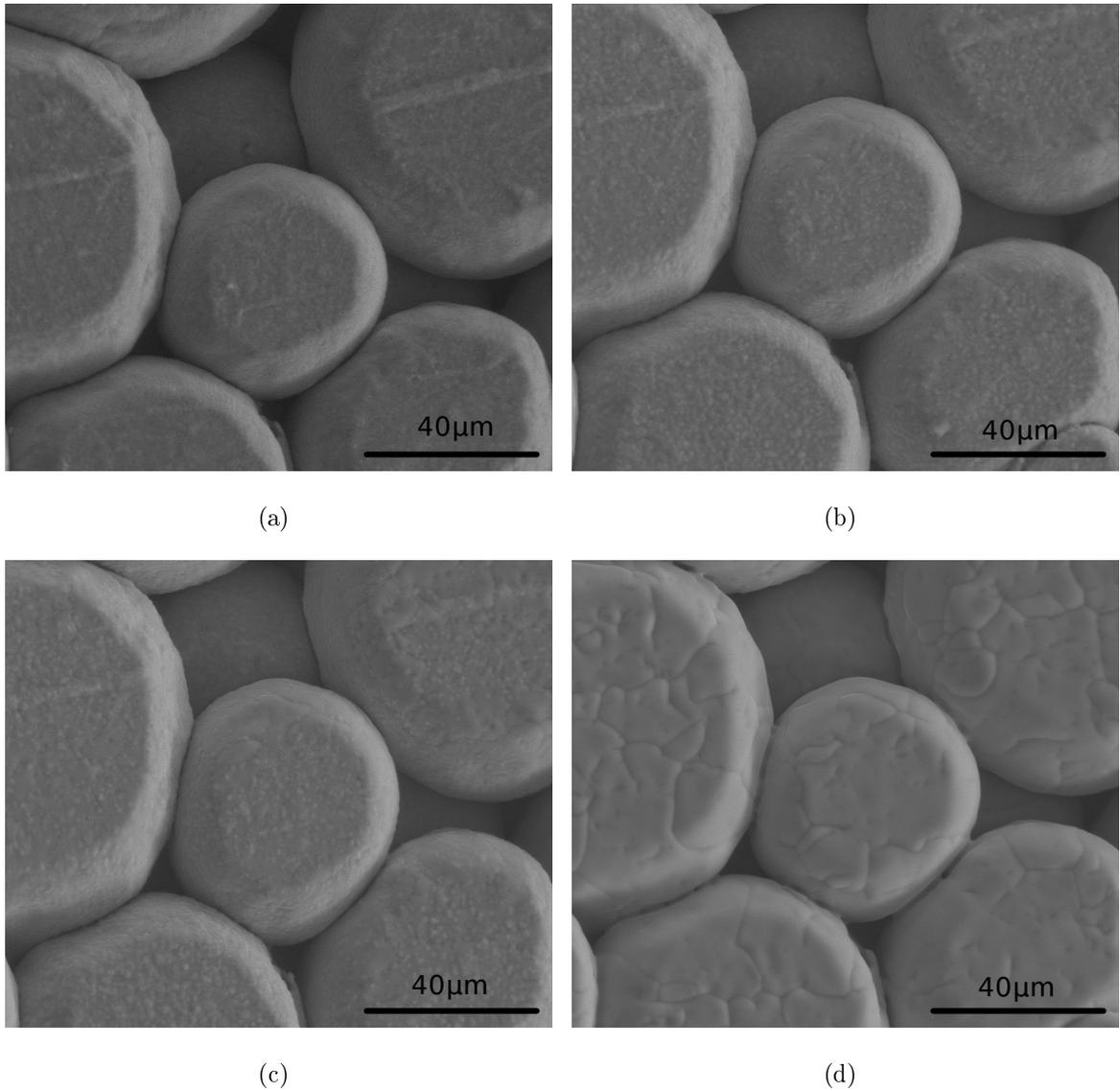


FIGURE 4.7 – Clichés MEB environnemental du frittage naturel du cuivre sous atmosphère réductrice (190 Pa) à différentes températures : (a) 900°C, (b) 960°C, (c) 1000°C (début du palier de température) et (d) 1000°C (après 10 minutes de palier de température).

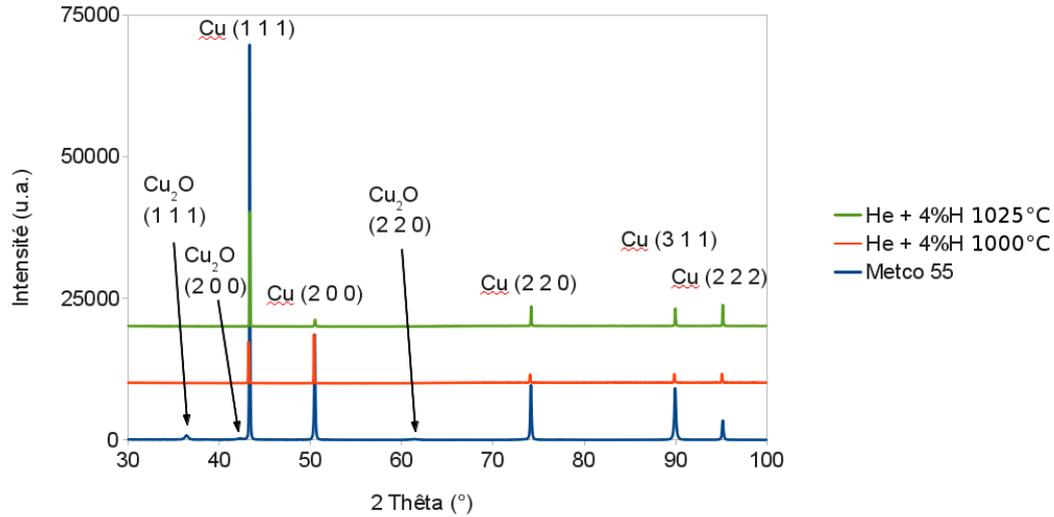


FIGURE 4.8 – Clichés de diffraction des rayons X des échantillons de cuivre traités sous atmosphère réductrice.

partie éliminée (figure 4.7(c)). Son élimination devient complète après de 10 minutes de palier. En effet, on constate sur la figure 4.7(d) que les îlots d'oxyde ont complètement disparu. Les cous de frittage commencent à se former à partir du moment où les surfaces en contact ont été mises à nu, comme dans le cas précédent.

L'élimination de la couche d'oxyde est confirmée par l'analyse du matériau final par diffraction des rayons X (voir figure 4.8). On constate qu'après traitement sous atmosphère réductrice, les pics correspondant à l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  initialement présents ont totalement disparu.

#### 4.2.4 Interprétations

Nous avons pu constater qu'au cours des expériences de frittage naturel en MEB environnemental, la couche d'oxyde représentait un élément d'inhibition pour la formation des cous de frittage. En effet, les premiers cous se forment dans les zones où la couche

d'oxyde a été préalablement éliminée, pour une température élevée. Lors d'un frittage sous pression réduite d'air (*i.e.* à plus forte pression partielle d'oxygène), les zones éloignées du faisceau d'électrons, plus froides et donc couvertes d'ilots d'oxyde cristallisé, ne présentent pas de cous de frittage en formation. Le processus de consolidation de la poudre de cuivre préalablement mise en forme est donc un processus lent, caractérisé par une suite d'étapes en régime anisotherme :

- la cristallisation de la couche d'oxyde,
- l'élimination de la couche d'oxyde (en compétition avec la cristallisation sous atmosphère réductrice),
- la formation de cous de frittage dans les zones où le cuivre est mis à nu.

### 4.3 Étude des phénomènes électromagnétiques intervenant au cours des premiers instants du frittage SPS

L'une des hypothèses simplificatrices relative au courant délivré par le dispositif SPS et généralement rencontrée dans la littérature porte sur une distribution axisymétrique de celui-ci [45]. Cependant, au vu de la configuration de l'appareillage et notamment du jeu existant entre les pistons et les entretoises ou entre les pistons et le corps de la matrice, il est probable que les contacts ne soient pas parfaitement uniformes, et, ainsi, que la distribution du courant ne soit pas parfaitement axisymétrique, au moins durant les premières minutes de traitement. Il est à noter que les jeux peuvent être annulés lors de la dilatation des différentes pièces en graphite au cours de la montée en température. Il est alors légitime de considérer l'existence d'un champ électromagnétique au sein de la matrice, susceptible de modifier l'échantillon.

L'expérience de Misawa *et al.* a consisté à estimer la quantité de courant passant dans l'échantillon lors du frittage SPS à l'aide de sondes magnétiques. Celle-ci a démontré qu'une partie du courant délivré par le dispositif SPS passait par l'échantillon métal-

lique pulvérulent [45]. Or, les poudres métalliques disposant d'une fine couche d'oxyde (ce qui constitue un phénomène courant pour les poudres métalliques commerciales), un empilement granulaire de poudres métalliques dispose le plus souvent d'une résistance très élevée, rendant impossible tout passage de courant. Il est donc nécessaire d'opérer une transition isolant – conducteur afin que le courant puisse traverser l'échantillon. Cette transition peut être initiée par une impulsion électromagnétique au voisinage de la poudre, ce phénomène étant connu sous le nom d'effet Branly.

### **4.3.1 Effet Branly**

L'effet Branly, également appelé radioconduction, fut découvert en 1890 par Edouard Branly. Celui-ci mit ce phénomène en évidence à l'aide d'un appareil qu'il baptisa lui-même « radioconducteur », plus communément connu depuis sous le nom de « cohéreur de Branly ». Ce dispositif était constitué initialement d'un tube creux en ébonite d'un centimètre carré de section environ et de quelques centimètres de hauteur, rempli de poudre métallique [130]. Branly remarqua que lorsque cette poudre était placée entre deux électrodes reliées à une pile, le courant mesuré était insignifiant mais qu'en revanche, si l'on produisait une décharge électrique à proximité du système, la résistance chutait de quelques mégohms à quelques ohms.

Cet effet est provoqué par les brusques variations de courant qui donnent lieu à distance à des phénomènes d'induction de grande puissance, générant d'importants courants induits dans la poudre métallique. Branly ajoute également que l'effet d'induction est plus important encore si les courants de décharge parcourent le circuit plutôt que d'agir à distance. De plus, les effets produits par ces variations de courant ne sont pas permanents. En effet, la résistance de l'échantillon reste minimale jusqu'à ce qu'on lui fasse subir un choc mécanique ou thermique qui lui fait retrouver sa résistance initiale élevée. L'intensité du choc à administrer est proportionnel à l'effet subi par le matériau, pouvant aller des vibrations produites par des pas dans la pièce voisine à des coups de marteau sur la table d'expérimentation.

Selon Branly, il est également possible de faire cohérer la limaille soit à partir d'une certaine tension appliquée entre les deux électrodes du cohéreur, soit sous l'action d'un champ électromagnétique (par exemple, l'éclatement d'une étincelle à distance du circuit). De plus, à partir d'une certaine tension dite *tension critique de cohérence*, la poudre ne peut plus être décochée, et ce même sous l'action d'un choc [131]. Cette tension critique de cohérence correspond à la somme de la tension appliquée au cohéreur par la source de courant et de la tension de self-induction provoquée par la forte variation de courant électrique à proximité du circuit. Autrement dit, au delà d'une certaine intensité, le stimulus génère une cohésion irréversible au sein de la poudre métallique.

L'effet Branly a été simulé plus récemment à l'aide de billes d'acier de diamètre très supérieur à celui des particules de poudre (*i.e.* de quelques millimètres). Le même effet de cohésion a pu être observé [132, 133]. Dorbolo ainsi que Falcon et Castaing se sont intéressés aux phénomènes physiques impliqués par l'effet Branly. L'expérience menée a consisté à soumettre une chaîne de 50 billes d'acier de 8 mm de diamètre recouvertes d'un film fin de polychlorure de vinyle à une force de compression d'intensité inférieure à 500 N et à un courant compris entre  $10^{-6}$  et 1 A. La tension obtenue en réponse est mesurée, et la résistance du compact granulaire en est déduite. La caractéristique courant-tension reste réversible jusqu'à l'obtention d'une tension critique. Cette dernière correspond à un palier de tension et par là même, à une chute de la résistance du compact granulaire de plusieurs ordres de grandeur, comparable au phénomène observé pour des poudres dans l'effet Branly. La tension mesurée ne dépend pas de la force appliquée, en revanche elle dépend du nombre de billes. L'expérience est reproductible lorsque la force est annulée et les billes redistribuées dans l'espace.

Falcon et Castaing proposent une approche théorique de l'effet Branly. Selon ces auteurs, l'effet Branly peut être généré soit par une onde électromagnétique, soit par application d'un couple courant-tension. Au-delà d'une valeur de tension seuil d'environ 0,4 V par contact, la couche d'oxyde présente à la surface des grains est mise à nu (voir figure 4.9), permettant au courant de passer par les micro-contacts formés. Le courant génère

alors un important échauffement par effet Joule, dont la valeur peut être estimée grâce à la relation de Kohlrausch [133] :

$$T_m^2 - T_0^2 = \frac{V^2}{4L} \quad (4.1)$$

avec  $T_m$  la température maximale atteinte au niveau du micro-contact,  $T_0$  la température initiale au niveau du micro-contact,  $V$  la tension au niveau du micro-contact et  $L$  la constante de Lorentz, indépendante de la nature du matériau ( $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ ).

Il est important de noter que l'effet Branly ne peut se produire que si la sollicitation mécanique appliquée à l'empilement est inférieure à la contrainte à la rupture de la couche d'oxyde présente en surface des particules. En effet, si celle-ci est supérieure, la couche

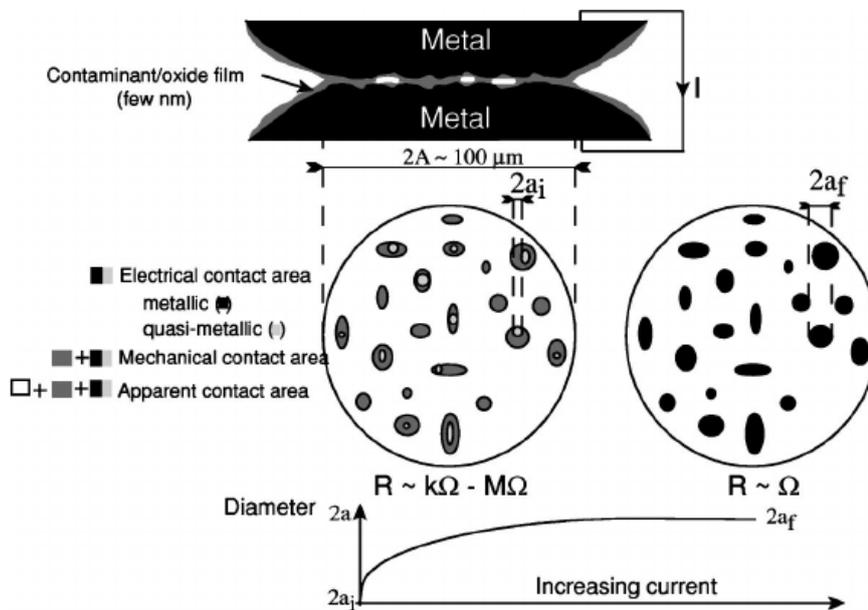


FIGURE 4.9 – Illustration de l'effet Branly proposée par Falcon et Castaing : création de micro-contacts entre les grains à travers la couche d'oxyde [133].

d'oxyde sera fracturée et des contacts seront susceptibles de se former entre les surfaces métalliques mises à nu, permettant ainsi le passage du courant.

### **4.3.2 Protocole expérimental**

Dans un premier temps, l'étude des phénomènes se produisant au sein d'une poudre micrométrique de cuivre métallique sous l'action d'un champ électromagnétique a été menée grâce au dispositif décrit en section 2.4.2. Le protocole expérimental consiste à introduire entre les deux électrodes de la cellule un lit de poudre de 1 mm d'épaisseur, puis à mesurer la résistance de l'empilement ainsi formé.

Dans un second temps, le lit de poudre est relié à un générateur calibré pour délivrer une intensité comprise entre 0 et 16 A. Le courant imposé ne peut traverser l'échantillon que si celui-ci est conducteur. Des valeurs de 0, 2, 4, 8 et 16 A ont été choisies pour l'expérience, et appliquées durant 10 secondes. À nouveau, la résistance de l'empilement granulaire est mesurée.

Enfin, une onde électromagnétique (OEM) sous la forme d'une étincelle est générée à proximité de la poudre. Puis, le courant est appliqué durant 10 secondes et la résistance de l'empilement est à nouveau mesurée.

L'expérience a par la suite été reproduite sur des matériaux composites préparés à partir de la même poudre métallique (cuivre micrométrique) et comportant différentes fractions volumiques d'alumine sub-micrométrique TM-DAR (0,59%, 5%, 22% et 32%). La valeur de 32% correspond au seuil de percolation calculé sur la base de considérations géométriques (voir section 2.2.3.2). Ces échantillons ont été soumis à une intensité de 14 A durant 20 s après génération de l'onde électromagnétique (*i.e.* d'une étincelle) à proximité.

### 4.3.3 Résultats obtenus pour la poudre de cuivre pur

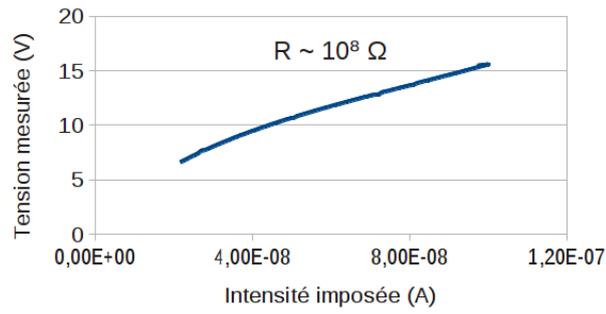
#### 4.3.3.1 Évolution de la résistance de l'empilement granulaire

La résistance initiale de l'empilement granulaire de cuivre, dont la surface est naturellement oxydée, est très importante. Dans le cas présent, celle-ci s'élève environ à  $10^8 \Omega$  (voir figure 4.10(a)), l'empilement se comporte donc comme un isolant électrique. L'application d'une source de courant basse tension calibrée à ses bornes durant 10 secondes ne modifie en rien la résistance de l'empilement. La même caractéristique courant – tension est mesurée.

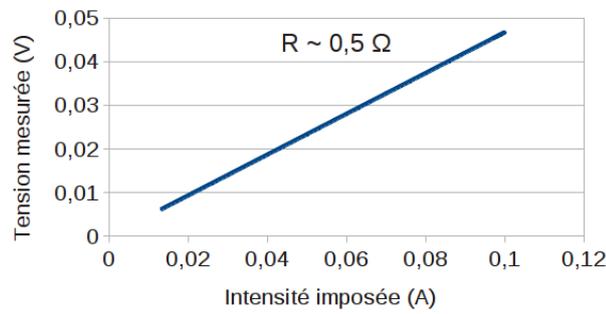
En revanche, lorsqu'une onde électromagnétique sous la forme d'une étincelle est générée à proximité de l'échantillon, la résistance de l'empilement chute de plusieurs décades pour atteindre une résistance de l'ordre de l'Ohm (voir figure 4.10(b)). Ce résultat montre clairement que l'onde électromagnétique générée par un courant transitoire a une influence très importante sur le comportement électrique de la poudre. En effet, si la source de courant est branchée aux bornes de l'échantillon au moment où l'onde électromagnétique est générée, on constate que la tension baisse instantanément, alors que l'intensité délivrée atteint aussitôt la valeur programmée. Le passage d'un courant, en revanche, modifie peu la valeur de résistance de l'empilement granulaire, comme en témoigne la figure 4.10(c).

Il est également possible de générer l'effet Branly en imposant un courant d'intensité suffisamment élevée. La figure 4.11 illustre ce comportement. Au début de la montée en courant, lorsque celui-ci est faible, la résistance de l'empilement granulaire est élevée, du fait de la présence de la couche d'oxyde à la surface des grains (étape 1). Lorsque le courant atteint une valeur seuil, l'effet Branly généré entraîne une chute importante et irréversible de résistance (étape 2). En effet, la valeur de résistance « post effet Branly » reste permanente, que l'on augmente encore ou que l'on diminue la valeur du courant (étapes 3 et 4 : hystérésis). La chute de résistance peut atteindre, dans notre cas, jusqu'à 8 décades.

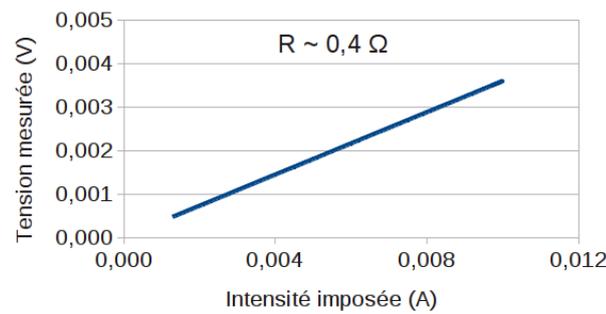
4.3. Phénomènes électromagnétiques intervenant lors des premiers instants du frittage SPS



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.10 – Évolution de la résistance d'un empilement granulaire de cuivre soumis à une onde électromagnétique : (a) résistance avant génération d'une OEM, (b) résistance après génération d'une OEM et (c) résistance après génération d'une OEM et application d'un courant à l'échantillon.

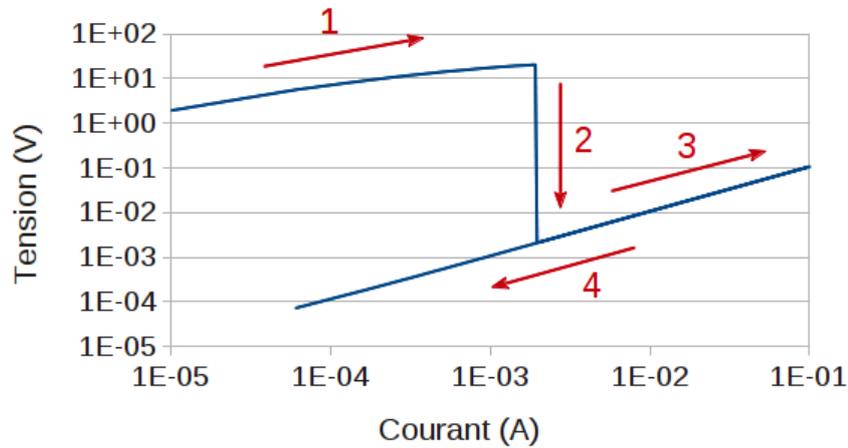


FIGURE 4.11 – Cycle illustrant l’effet Branly par imposition de courant. 1 : Montée en courant, résistance initiale élevée. 2 : Courant seuil atteint, chute de résistance. 3 : Montée en courant après l’effet Branly, résistance basse. 4 : Descente du courant, la résistance ne retrouve pas sa valeur initiale.

Afin de corrélérer ces résultats à une évolution de la microstructure, nous avons mené des caractérisations par microscopie électronique pour des échantillons soumis à différentes sollicitations électromagnétiques (voir section 4.3.3.2).

#### 4.3.3.2 Influence de l’onde électromagnétique sur la microstructure

Lors des expériences consistant à générer l’effet Branly sans application de courant dans la poudre, aucune modification structurale n’était visible à l’œil nu, à l’exception de quelques empilements de grains faiblement solidaires. Une observation de ces empilements par microscopie électronique à balayage a permis de révéler qu’une fraction non négligeable de particules présentaient des traces de fusion locale (voir figure 4.12(a)). Par ailleurs, des projections de phase liquide (probablement associée avec du cuivre fondu) peuvent être détectées (voir figure 4.12(b)). À certains endroits, les contacts inter-granulaires ont été détruits du fait de la manipulation de l’échantillon. Les faciès de rupture de contacts intergranulaires révèlent la présence de cratères au sein desquels une fusion locale peut être observée (voir figure 4.12(c)).

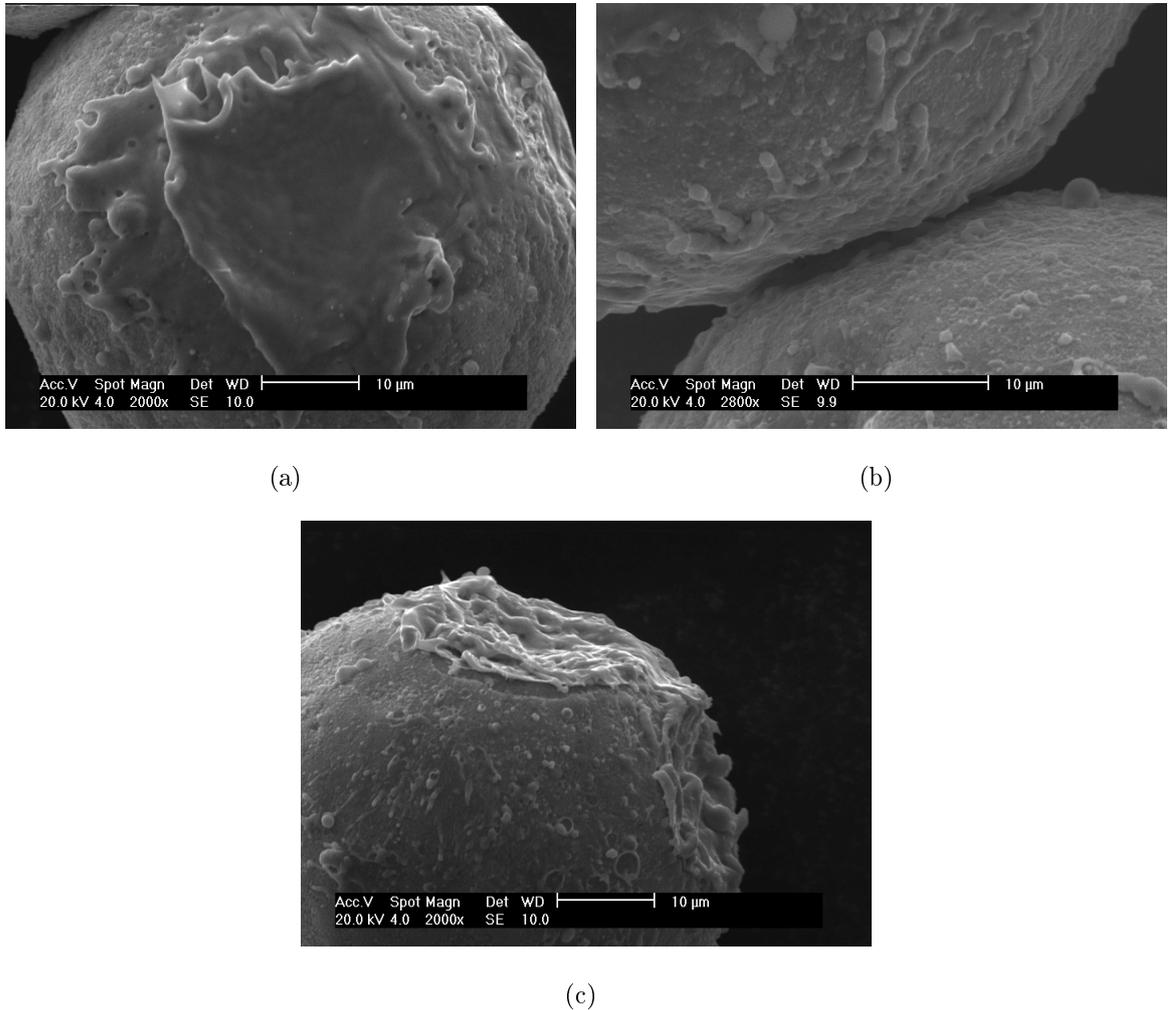


FIGURE 4.12 – Clichés MEB de la poudre de cuivre soumise à l’effet Branly : (a) particules soudées, (b) aspersion liquide au niveau d’une zone de contact, (c) zone de contact après séparation des particules.

Afin d’améliorer la tenue mécanique de ces micro-soudures, le lit de poudre a été relié à la source de courant. Comme indiqué dans la section 4.3.3.1, le courant ne peut pas passer à travers l’empilement granulaire avant que l’onde électromagnétique n’ait été générée à proximité, induisant le passage de l’état isolant à l’état conducteur. En revanche, une fois ce passage effectué, le courant peut circuler librement à travers l’échantillon.

Après essai dans le cohéreur de Branly et élimination du lit de poudre initial, une petite colonne de cuivre, visible à l'œil nu, reste soudée à l'une des électrodes dans le cas où un courant a été imposé après l'effet Branly (voir figure 4.13). La position de cette colonne sur la surface de l'électrode est aléatoire, de même que sa présence sur l'électrode supérieure ou inférieure.

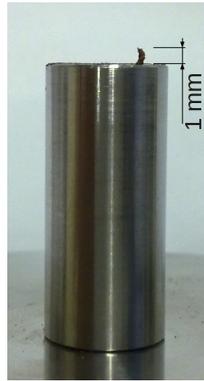


FIGURE 4.13 – Colonne de cuivre soudée à l'électrode inférieure de la cellule du cohéreur de Branly.

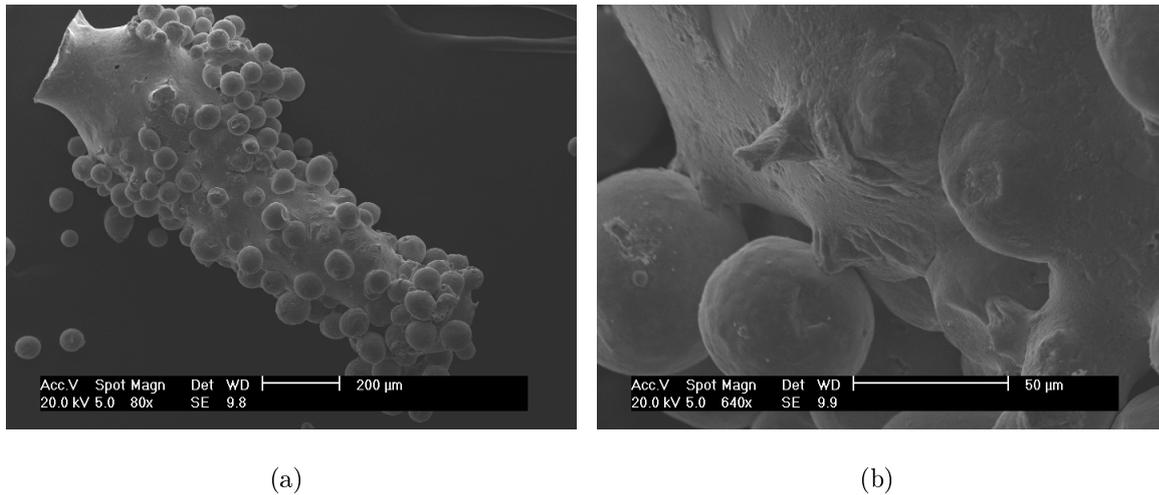


FIGURE 4.14 – Cliché MEB d'une colonne de cuivre soudée à l'électrode inférieure de la cellule du cohéreur de Branly après application d'un courant de 16 A durant 10 s : (a) vue globale, (b) vue de la soudure au niveau d'un grain extérieur au cœur fondu.

Ces colonnes, observées au microscope électronique à balayage, sont composées d'un cœur homogène de matière fondue (voir figure 4.14(a)) sur lequel sont soudées plus ou moins solidement des particules de cuivre (voir figure 4.14(b)).

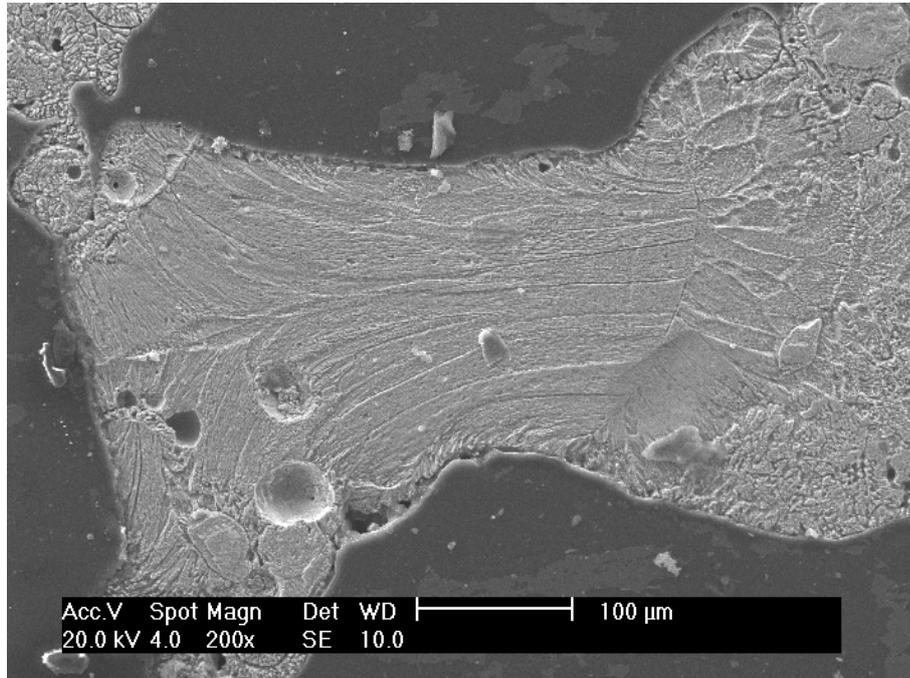


FIGURE 4.15 – Vue en coupe d'une colonne fondue : fusion et solidification selon les lignes de champ.

Une vue en coupe de cette colonne révèle la présence d'un phénomène de fusion et solidification suivant les lignes de courant imposées à l'échantillon (voir figure 4.15).

#### 4.3.4 Résultats obtenus pour le matériau composite Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### 4.3.4.1 Évolution de la résistance de l'empilement granulaire

De la même manière que pour la poudre de cuivre pur, l'influence d'une onde électromagnétique sur la résistance de l'empilement granulaire de matériaux composites a été explorée. Il apparaît clairement que la génération de l'onde à proximité de l'échantillon pulvérulent a permis une transition entre un état isolant et un état conducteur électrique

pour les échantillons contenant jusqu'à 22 vol% d'alumine, *i.e.* dont la proportion de cuivre est supérieure au seuil de percolation calculé. La résistance électrique de ces échantillons chute aux alentours de  $0,5 \Omega$  après passage du courant suite à l'influence de l'onde électromagnétique.

En revanche, l'échantillon contenant 32 vol% d'alumine n'a pas subi de transition isolant/conducteur électrique sous l'effet de l'onde électromagnétique. L'application d'un champ électrique d'une tension voisine de 500 V a été nécessaire pour obtenir cette transition. Le comportement particulier de cette composition serait dû à une fraction volumique d'alumine en réalité supérieure à la valeur calculée pour le seuil de percolation. En effet, ce seuil a été déterminé géométriquement, en considérant un empilement parfait de grains de cuivre, qui ne peut décrire avec exactitude le comportement réel du mélange de poudres. La fraction volumique d'alumine serait donc trop élevée pour permettre au cuivre de former un chemin de conduction au sein de l'empilement granulaire. Ceci peut s'expliquer par le fait que la formule proposée (section 2.2.3.2) est basée sur l'hypothèse d'un empilement régulier de sphères de cuivre dont les interstices sont remplis de particules d'alumine jusqu'à une valeur seuil au delà de laquelle il est impossible d'ajouter de nouvelles particules d'alumine sans rompre le contact entre les sphères de cuivre. Cette hypothèse n'est bien sûr pas vérifiée dans la réalité et une partie des particules d'alumine se situe entre les contacts supposés des grains de cuivre, alors qu'une partie des interstices reste vide.

#### 4.3.4.2 Influence de l'onde électromagnétique sur la structure du matériau

Contrairement aux expériences menées sur le cuivre pur, même après application d'un courant aux bornes de l'échantillon, aucune évolution microstructurale n'est visible à l'œil nu, et aucune colonne de matière n'est soudée aux électrodes, même pour l'échantillon ne présentant que 0,59 vol% d'alumine. Cette particularité a rendu l'analyse par microscopie plus ardue que précédemment, car il est impossible d'identifier un éventuel chemin de conduction au sein des grains de poudre.

Une seconde difficulté s'ajoute à l'analyse de la poudre traitée dans le cohéreur de Branly. En effet, les particules d'alumine présentes en surface des grains de cuivre rendent très difficile l'identification de zones fondues ou de cous formés. Seul l'échantillon ne contenant que 0,59 vol% d'alumine présente des surfaces de grains de cuivre suffisamment découvertes pour laisser apparaître des traces de fusion locale.

On peut noter sur la figure 4.16 que certains grains de cuivre (pour la nuance de composition à 0,59 vol% d'alumine) présentent des traces d'arrachement, susceptibles de signifier qu'ils ont été soudés à un moment donné à d'autres grains de même nature sous l'effet du champ électromagnétique généré à proximité de la poudre. Pour des compositions plus riches en alumine, ce phénomène n'a cependant pas pu être observé.

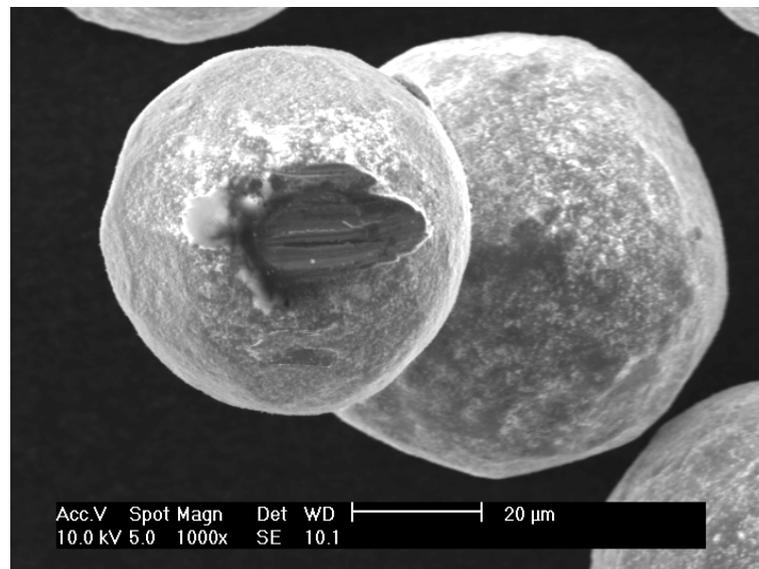


FIGURE 4.16 – Grain de cuivre présentant des traces d'arrachement (composite 0,59 vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  traité dans le cohéreur de Branly).

## 4.4 Étude de l'évolution de la microstructure au cours des premiers instants d'un traitement SPS

### 4.4.1 Protocole expérimental

Afin d'étudier l'évolution microstructurale des poudres métalliques et composites lors des premiers instants du frittage SPS et ainsi la comparer avec les modifications induites par l'effet Brantly, la poudre de cuivre micrométrique et le composite cuivre-alumine ont été soumis à des cycles thermiques particuliers. Ainsi, un cycle de frittage « interrompu » a été mis en place afin de limiter les effets dus à la montée en température tout en maximisant les effets électromagnétiques. Ces derniers étant proportionnels à  $dI/dt$ , il est donc nécessaire de faire en sorte que les fronts de montée du courant soient les plus importants possible. Dans la pratique, il s'agit d'imposer une montée en température rapide ( $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) afin de forcer l'appareil à délivrer une intensité élevée, tout en limitant la température finale à une valeur insuffisante pour entraîner la densification de l'empilement granulaire. Dans ces conditions, la température imposée a été fixée à  $300^{\circ}\text{C}$ .

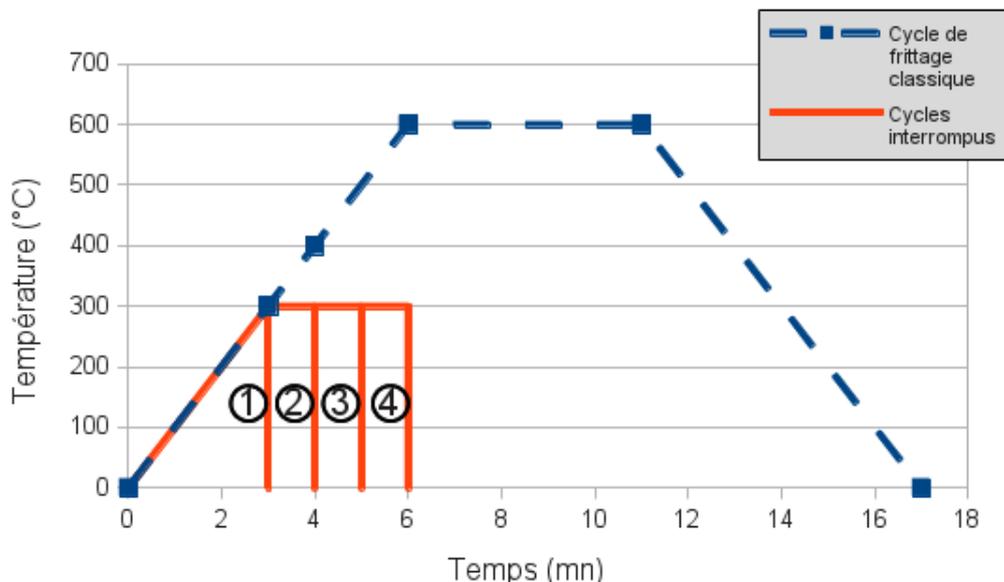


FIGURE 4.17 – Cycle SPS interrompu appliqué au cuivre.

Sur la figure 4.17, la courbe en pointillés correspond à un cycle classique permettant d'obtenir un matériau dense. La courbe pleine donne accès au cycle imposé. Suite à la montée en température, quatre paliers ont été appliqués : un palier nul, soit une coupure du dispositif SPS dès que la température atteint 300°C, et des paliers de 1, 2 et 3 minutes. La matrice utilisée est une matrice flottante de diamètre 20,4 mm dans laquelle 3,2 g de cuivre Metco 55 ont été introduits sans pré-compactage. Durant les essais, une pression minimale de 20 MPa a été appliquée pour assurer le contact des pistons de la matrice avec la poudre. Le courant imposé correspond à un train de pulses « classique » de type 12 : 2, avec une durée de pulses de 3,3 ms (standard Syntex).

Dans un deuxième temps, l'expérience a été étendue aux matériaux composites. Les mêmes nuances que dans le cohéreur de Branly ont été retenues, à savoir 0,59 vol%, 5 vol%, 22 vol% et 32 vol% d'alumine. Les échantillons ont été soumis à un cycle SPS similaire aux essais sur le cuivre, avec un palier de 3 minutes.

## 4.4.2 Résultats obtenus pour le cuivre pur

### 4.4.2.1 Observations microstructurales

L'observation macroscopique du lit de poudre révèle que le traitement de la poudre par SPS entraîne une consolidation de l'empilement granulaire. Cette observation n'implique pas de retrait significatif de l'empilement granulaire, de la même manière que pour les essais réalisés sur le dispositif de Schneider Electric (section 4.1.2.3). Une observation MEB de la fracture de l'échantillon permet de voir que les grains de cuivre n'ont pas été déformés et conservent donc une forme sphéroïdale (voir figure 4.18).

Afin de s'assurer que la cohésion des grains de cuivre n'était pas due à la contrainte appliquée par le SPS, des essais de compactage à froid ont été réalisés sur une presse manuelle. Aucune cohésion des poudres n'a pu être obtenue sans l'application d'une pression

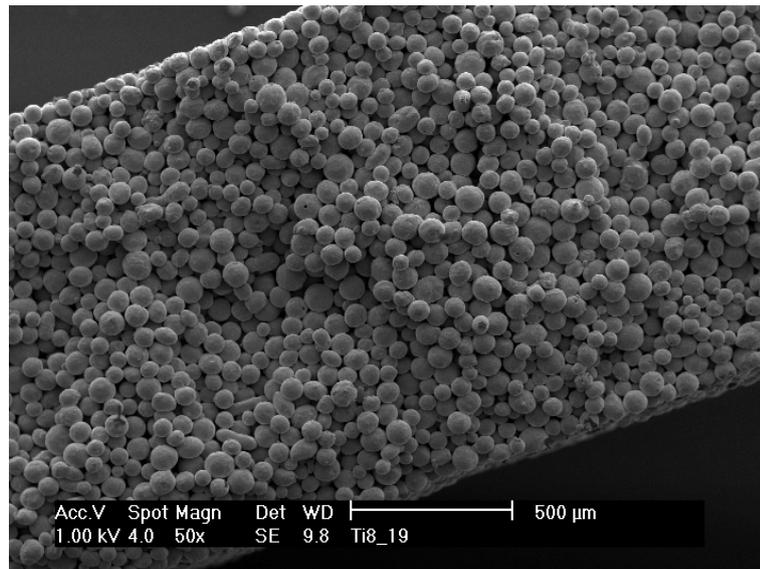
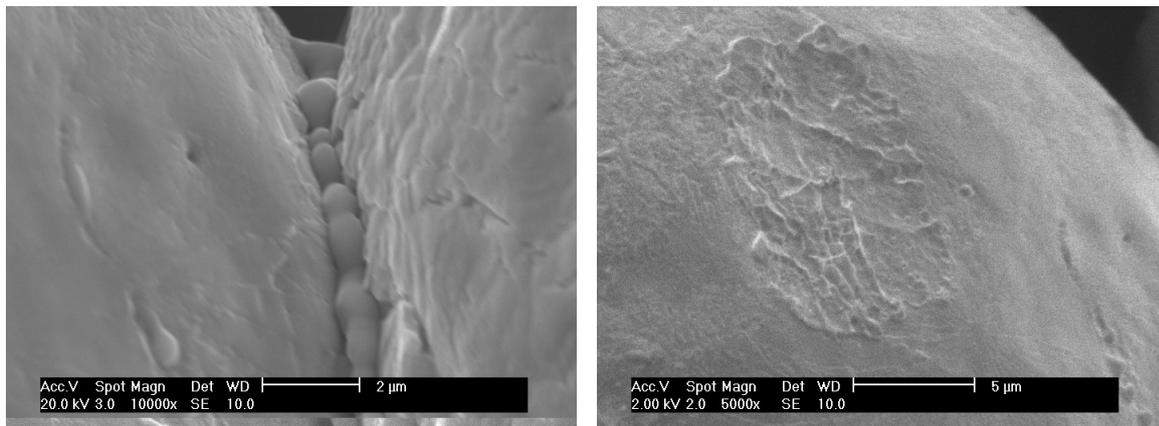


FIGURE 4.18 – Fracture d'un échantillon de cuivre Metco 55 traité par SPS : rampe  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , température maximale  $300^{\circ}\text{C}$ , pas de palier.



(a)

(b)

FIGURE 4.19 – Micrographies MEB des zones de contact entre grains de cuivre traitées par cycles de frittage SPS interrompus (rampe  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , palier 3 minutes à  $300^{\circ}\text{C}$ ) : (a) cou formé par micro-soudure et (b) zone de contact après séparation des grains.

minimale de 100 MPa. Ce résultat indique que la cohésion observée n'est pas un effet de la contrainte extérieure. Par ailleurs, la température atteinte est trop basse pour permettre les phénomènes de diffusion de matière responsables de la consolidation de l'empilement

granulaire en début de frittage.

L'observation des contacts intergranulaires a permis de révéler l'existence de cous de forme « non conventionnelle » (*i.e.* non torique) laissant supposer la formation d'une phase liquide (voir figure 4.19(a)). Le contact est en effet caractérisé par un ensemble discontinu de gouttelettes sub-micrométriques. Les zones de contact après séparation des grains révèlent une structure irrégulière (voir figure 4.19(b)), accompagnée de la formation de micro-contacts identiques à ceux identifiés par Falcon et Castaing [133].

#### 4.4.2.2 **Comparaison entre le frittage naturel et le frittage assisté par courant pulsé**

Les expériences de frittage naturel de la poudre de cuivre menées en MEB environnemental ont mis en évidence un processus de consolidation lent, au cours duquel l'élimination de la couche d'oxyde joue un rôle très important. En effet, la présence d'une couche d'oxyde semble retarder la formation des cous de frittage, et n'est éliminée qu'à haute température (environ 1000°C).

*A contrario*, les essais de frittage SPS interrompus ont montré que des cous, de géométrie non conventionnelle (*i.e.* différents des ponts de forme torique observés en frittage naturel), étaient susceptibles de se former à basse température (autour de 300°C). Ceux-ci semblent associés à un phénomène de fusion localisé au niveau des points de contact entre les grains et, ce, bien que l'oxyde présent en surface n'ait pas été éliminé. Il semblerait donc que dans le cas du frittage SPS, la formation de ponts durant les premiers instants du frittage résulte d'un processus rapide, en une seule étape, au cours de laquelle le pont est formé par fusion locale au niveau d'un point chaud, dû potentiellement à la rupture diélectrique de la couche d'oxyde.

#### 4.4.2.3 Évolution du nombre de contacts

Les fractures des échantillons de cuivre traités par cycles thermiques SPS interrompus ont été enrobées et polies afin de pouvoir être observées par microscopie optique ou électronique, dans le but de déterminer le nombre de contacts intergranulaires. La méthode de comptage retenue consiste à évaluer le rapport entre le nombre de cous formés entre les grains et le nombre de grains visibles sur la micrographie (grains arrachés au polissage exclus). Le comptage a été réalisé sur un minimum de 200 grains, soit à partir d'images de microscopie optique, soit à partir d'images de microscopie électronique à balayage.

L'imagerie optique (voir figure 4.20(a)) présente l'avantage de tirer parti de la transparence de la résine. De plus, elle permet de séparer facilement les objets grâce au contraste des couleurs naturelles. La microscopie électronique, quant à elle, renvoie une image opaque de la résine ainsi qu'une micrographie en niveaux de gris (voir figure 4.20(b)). Cependant, elle est beaucoup moins sensible à l'inclinaison de l'échantillon et permet d'obtenir une image nette même si l'échantillon présente des légers défauts de planéité. À l'inverse, dans le cas de l'imagerie optique, qui possède une profondeur de champ faible,

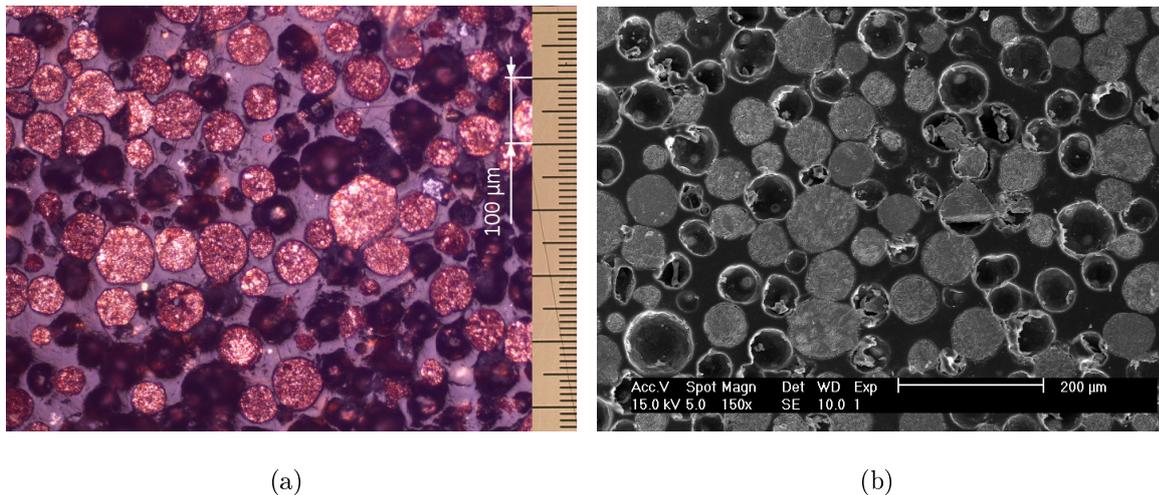


FIGURE 4.20 – Images de microscopie d'un échantillon traité par cycle thermique SPS interrompu (3 min de palier à 300°C) : (a) microscopie optique et (b) microscopie électronique.

#### 4.4. Évolution de la microstructure au cours des premiers instants d'un traitement SPS

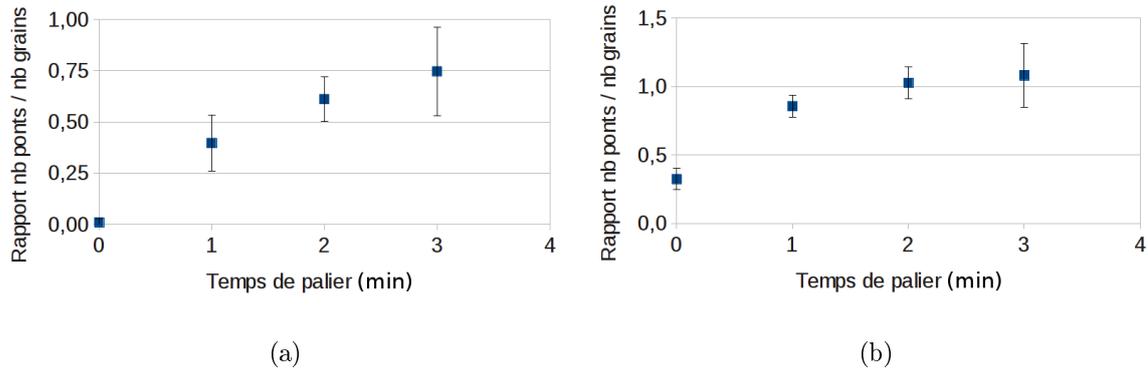


FIGURE 4.21 – Évolution du rapport nombre de ponts sur nombre de grains en fonction du temps de palier pour les échantillons de cuivre soumis à un traitement SPS interrompu : (a) comptage par microscopie optique et (b) par microscopie électronique.

un état de surface caractérisé par des défauts produit généralement une image partiellement floue. Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés à l'évolution globale du rapport du nombre de ponts formés sur le nombre de grains plutôt qu'à une valeur exacte de ce rapport.

Bien que les valeurs numériques diffèrent, on peut constater que l'évolution du rapport du nombre de ponts sur le nombre de grains semble suivre une tendance similaire quelle que soit la méthode d'analyse (figures 4.21(a) et 4.21(b)). Dans les deux cas, une augmentation du nombre de ponts semble avoir lieu lors de la première minute de palier. Celle-ci paraît ensuite ralentir jusqu'à se stabiliser autour d'une valeur asymptotique.

#### 4.4.3 Résultats obtenus pour le matériau composite Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Au cours de cette étude, des matériaux composites de Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant des proportions volumiques d'alumine de 0,59%, 5%, 22% et 32% ont été utilisés à des fins de comparaison avec les expériences réalisées sur le cohéreur de Branly.

D'un point de vue macroscopique, on peut observer une différence notable avec les

échantillons de cuivre pur traités précédemment. La tenue mécanique des échantillons de composites est, sauf pour l'échantillon ne contenant que 0,59 vol% d'alumine, médiocre. Seul l'échantillon contenant 0,59 vol% d'alumine a permis le prélèvement d'un fragment de pastille. En ce qui concerne les autres échantillons, toute manipulation reste interdite compte tenu de leur fragilité. Aussi, ce sont des échantillons pulvérulents qui ont été observés par microscopie électronique à balayage.

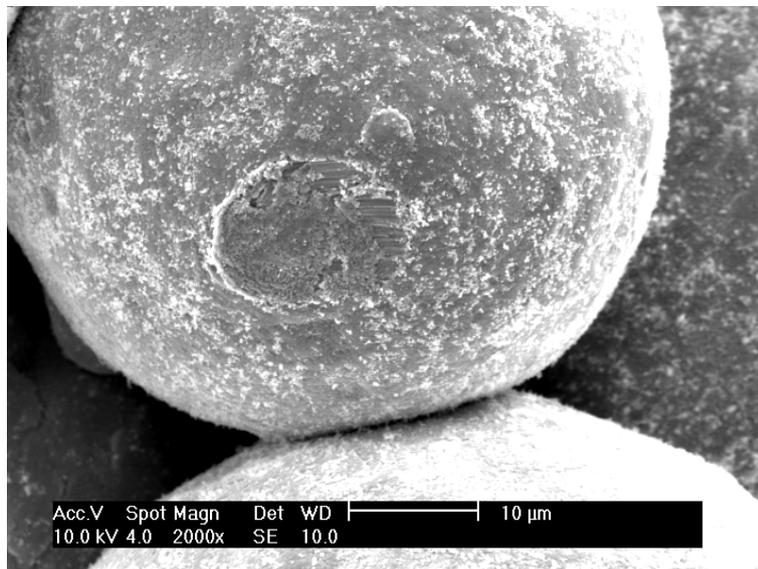


FIGURE 4.22 – Grain de cuivre présentant des traces d'arrachement (composite 0,59 vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  traité dans le SPS).

L'observation microstructurale révèle des faciès d'arrachement similaires à l'échantillon traité dans le cohéreur de Branly dans le cas du composite contenant 0,59 vol% d'alumine (voir figure 4.22). Ce résultat suggère la formation de nouveaux contacts entre les grains. De la même manière que pour le cohéreur, pour des compositions plus riches en alumine, aucun contact intergranulaire n'a pu être observé du fait de la couche d'alumine présente en surface des grains de cuivre.

## 4.5 Interprétations

Dans le cas du matériau traité sur le dispositif « Schneider Electric », nous avons constaté que le passage d'un courant important dans l'échantillon génère une augmentation de sa conductivité. Cette observation peut être corrélée à l'existence d'un effet Branly. En effet, l'application d'un courant de grande intensité pour un lit de poudre permet de faire diminuer sa résistance, en accord avec les observations de Branly [134] et Boulanger [131]. Nous avons de plus observé une incidence plus importante du courant pulsé que du courant continu. Nous proposons d'expliquer cet effet par le fait que le courant pulsé traversant l'échantillon génère des ondes électromagnétiques qui, à l'instar de l'étincelle utilisée dans le cohéreur de Branly, permet la création de micro-contacts entre les particules à travers lesquelles le courant ne peut initialement pas passer.

Plus particulièrement, l'évolution de la résistance d'un matériau initialement conducteur a été observée par Dorbolo *et al.* [135]. Ceux-ci observent une modification de la résistance d'un empilement de sphères d'acier inoxydable, présentant une fine couche d'oxyde de chrome passivante à leur surface. La différence principale entre les deux expériences réside dans le fait que Dorbolo utilise une chaîne de billes millimétriques, tandis que dans le présent travail une pastille composée de particules nanométriques est mise en œuvre. Ceci peut expliquer que la transition observée dans notre cas ne soit pas brutale. En effet, dans le cas présent, de nombreux chemins de conduction peuvent se former au cours du traitement, du fait de la multiplication du nombre de pulses de courant.

Cet effet est susceptible de se produire dans le dispositif SPS également. Si l'on considère qu'initialement la poudre de cuivre introduite dans la matrice possède une résistance trop élevée pour conduire le courant, le passage de ce dernier dans la matrice pourrait générer des ondes électromagnétiques qui entraîneraient la création de micro-soudures entre les grains. Par ailleurs, la géométrie de ces contacts reste complexe et spécifique à ce type de traitement. Cette structure irrégulière suggérerait une distribution de température non uniforme autour du contact pouvant entraîner un phénomène de fusion locale.

Cette observation est en accord avec la description de l'effet Branly proposée par Falcon [133]. La température de fusion du cuivre ( $T_{fusion} = 1357^{\circ}\text{K}$ ) peut être atteinte pour une tension de 0,425 V au niveau du micro-contact (selon la relation de Kohlrausch) soit une valeur de l'ordre de la tension de claquage de la couche d'oxyde [133].

La projection de gouttelettes de liquide, dans le cas du cohéreur, est plus anecdotique. À ce sujet, il a été rapporté dans la littérature que le fait de soumettre la surface d'un métal à un bombardement localisé de micro-ondes pouvait générer la formation d'un plasma confiné contenant des nanoparticules de ce même métal [136]. La seconde explication implique l'éjection de gouttelettes par effet de striction magnétique d'une colonne de cuivre fondu à travers laquelle le courant circule [137]. Il est important de noter que l'éjection de ces gouttelettes participe au transfert de matière et est susceptible de créer des connexions entre des particules initialement séparées.

## 4.6 Conclusion

Au cours de cette étude, trois approches des premiers instants du frittage SPS ont été comparées. Deux paramètres ont été étudiés : l'évolution de la conductivité et de la microstructure de l'empilement granulaire. Une observation du frittage par MEB environnemental a par ailleurs permis la comparaison de l'évolution de la microstructure d'un échantillon de cuivre fritté par voie naturelle et par courant pulsé.

Dans un premier temps, l'évolution de la conductivité d'une poudre d'argent sub-micrométrique (sous la forme de pastilles d'une densité de 55%) a été étudiée sur le dispositif de frittage de Schneider Electric. Nous avons observé une augmentation de la conductivité avec le nombre de pulses imposés. Par ailleurs, l'influence du courant pulsé sur l'augmentation de la conductivité est plus importante que celle du courant continu. Cette différence peut être due à la formation de micro-contacts générée par les ondes

électromagnétiques produites par le passage du courant pulsé, comparable à la transition électrique produite par l'effet Branly.

Par ailleurs, des poudres composite cuivre – alumine et de cuivre « pur » ont été soumises à l'influence d'une onde électromagnétique suivi du passage d'un courant électrique. Cette étude a montré que pour des poudres métalliques pré-oxydées en surface, ou pour des composites dont la proportion en métal est supérieure au seuil de percolation, l'onde électromagnétique est susceptible de provoquer une transition entre un état d'isolant électrique et un état de conducteur électrique par effet Branly.

Des cycles de frittage interrompus ont par la suite été imposés à des empilements granulaires de cuivre et composites, afin de comparer leur microstructure avec celle obtenue après traitement dans le cohéreur de Branly. L'observation de la microstructure des échantillons a révélé la formation de cous de morphologie non conventionnelle, formés de gouttelettes suggérant un passage du métal par l'état liquide. Les zones de contact sont caractérisées par un phénomène de fusion locale produit par la perforation de la couche d'oxyde. Ces observations sont analogues une fois encore aux morphologies observées dans le cas de l'effet Branly. Ces travaux ont donné lieu à une publication scientifique dans une revue internationale [138].

L'observation du frittage naturel du cuivre par MEB environnemental confirme que les mécanismes mis en jeu dans le frittage SPS sont très différents de ceux du frittage naturel. En effet, nous avons pu constater que le frittage naturel dépend d'un processus lent, mettant en jeu une compétition entre la cristallisation et l'élimination de la couche d'oxyde, étape sans laquelle les ponts ne peuvent se former entre les particules.

À la lumière de ces résultats, l'effet Branly semble être, dans le cas des poudres métalliques et dans le cas de poudres composites céramique – métal (dont la teneur en métal est supérieure au seuil de percolation), l'un des effets précurseurs du frittage SPS. Cet effet permet notamment de réduire la résistance de l'empilement granulaire par perforation de

la couche d'oxyde de surface et formation de micro-contacts à travers lesquels le courant peut circuler. L'apparition de ces micro-contacts conduit à une élévation de température par effet Joule. Cet effet est très important et permet de justifier de la différence de comportement thermo-électrique entre une poudre isolante de type oxyde et une poudre métallique.

# Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était de mettre en évidence l'existence d'effets spécifiques lors du frittage SPS. Pour ce faire, deux approches ont été considérées :

i) la première consiste à étudier les derniers instants du frittage, à savoir la zone de densité la plus élevée, en comparant les cinétiques de densification isotherme d'une poudre commerciale d'alumine  $\alpha$  sub-micrométrique ;

ii) la seconde consiste à étudier les premiers instants du frittage de poudres métalliques, au cours desquels des phénomènes précurseurs de type électromagnétique sont susceptibles d'apparaître.

Ainsi, dans un premier temps, une comparaison des cinétiques de frittage a été effectuée sur une poudre d'alumine  $\alpha$  sub-micrométrique à l'aide d'un modèle analytique issu de la littérature, proposé par Bernard-Granger *et al.* [65]. Cette étude a abouti à l'obtention de paramètres de fluage présentant peu de sens physique, évoluant de manière continue et non monotone sur le palier isotherme de frittage. Les énergies d'activation calculées à partir de ce modèle semblent également erronées.

Les sources d'incertitude de ce modèle ont été identifiées, et une nouvelle approche d'identification des paramètres clés viscoplastiques a été proposée. Cette nouvelle approche a permis l'évaluation de paramètres ajustables excluant un mécanisme de fluage par diffusion des espèces dans la gamme de températures (900 – 1050°C) et de contraintes (20 – 75 MPa) étudiée. Des exposants de contrainte compris entre 2,0 et 3,1 pour le HP et entre 2,5 et 3,8 pour le SPS ont été déterminés. Les caractérisations microstructurales des échantillons frittés ont permis d'exclure un mécanisme de fluage par mouvement des dis-

locations, mécanisme peu probable dans le cas de l'alumine  $\alpha$  dont la structure cristalline hexagonale présente peu de plans de glissement actifs [118]. En revanche, l'observation par MET a révélé la présence de nombreux grains fracturés, en accord avec les travaux de Calvié *et al.* [119].

Les énergies d'activation déterminées pour les frittages HP et SPS sont apparues différentes. En effet, la valeur de l'énergie d'activation obtenue pour un frittage SPS semble systématiquement inférieure à celle d'un traitement HP pour les faibles densités étudiées (*i.e.* 58–75%). Cet écart a été imputé aux différences de montée en température entre les deux procédés de frittage. Plus précisément, la faible vitesse de montée en température imposée par la technique HP conduirait à l'intervention d'un mécanisme de diffusion superficielle lors des premiers instants de la densification, ce mécanisme étant associé à une énergie d'activation faible, de l'ordre de  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . *A contrario*, la vitesse de montée en température importante en frittage SPS limiterait le domaine de prépondérance de ce mécanisme. Cette différence d'énergie d'activation semble disparaître dans les gammes de densité supérieures à celle observée lors de notre étude, *i.e.* au delà de 75% [68].

Sur le domaine de densités étudié (58 à 75%), nous proposons l'existence d'un mécanisme de glissement intergranulaire accommodé par la fragmentation des grains élémentaires d'alumine, et accompagné en parallèle de diffusion en surface en HP et de diffusion aux joints de grains en SPS [122, 125].

Cette première partie de l'étude nous a permis de mettre en évidence que les différences entre les frittages SPS et HP se situaient dans des zones de densité relative faible (*i.e.* inférieures à 75%). La seconde partie de notre étude a donc été menée en conséquence, en se focalisant sur les premiers instants du frittage SPS et les phénomènes spécifiques susceptibles de s'y produire.

Au cours de l'étude des premiers instants du frittage assisté par courant pulsé, plusieurs points intéressants ont pu être mis en évidence. Dans un premier temps, l'étude de

---

l'effet de l'onde de courant sur une poudre d'argent nanométrique a permis de montrer que le courant pulsé avait une influence plus importante sur l'évolution de la conductivité qu'un courant continu. Cette observation a été attribuée à la variation importante de la valeur du courant, générant un champ électromagnétique important susceptible de créer des micro-contacts entre les grains par effet Branly [133].

Des grains de cuivre micrométrique, puis un composite cuivre-alumine ont ensuite été soumis à une onde électromagnétique dans un dispositif expérimental conçu au sein du laboratoire (le cohéreur de Branly), et leur morphologie a été comparée aux mêmes matériaux traités selon des cycles de frittage interrompus dans une enceinte SPS. Cette étude a montré que pour des poudres métalliques ou des poudres composites dont la quantité de métal est supérieure au seuil de percolation, des effets similaires se produisent dans les deux cas. Des zones de soudure apparaissent entre les grains, résultant d'une forte élévation locale de la température au niveau des points de contact intergranulaires [133]. Ce phénomène de soudage des grains dans les premiers instants du frittage SPS pourrait permettre au courant de passer directement au sein de la poudre, initialement isolante électrique du fait de la mince couche d'oxyde présente à sa surface.

Par ailleurs, l'étude par MEB environnemental du frittage naturel de la poudre de cuivre a montré très clairement que des mécanismes de consolidation/densification très différents étaient mis en jeu par rapport au frittage SPS. Dans le cas du frittage naturel, il apparaît que l'étape d'élimination de la couche d'oxyde de surface est primordiale pour permettre par la suite la formation des cous de frittage. En revanche, nous avons pu observer que dans le cas du frittage SPS, les premiers cous formés par soudage se formaient par rupture diélectrique de la couche d'oxyde, processus rapide n'endommageant pas totalement la couche d'oxyde.

À la lumière de ces résultats, nous proposons que l'effet Branly est l'un des effets pré-curseurs du frittage SPS dans le cas des poudres métalliques et des poudres composites contenant une proportion de métal supérieure au seuil de percolation. Cet effet se produit

lors des premiers instants du frittage, avant que le matériau ne commence à se densifier, et permet le passage du courant au sein de l'empilement granulaire par rupture diélectrique de la couche d'oxyde présente en surface des grains métalliques. L'effet Branly ne pouvant se produire pour les composites dont la proportion de métal est inférieure au seuil de percolation, il est peu probable en revanche qu'il joue un rôle dans les premiers instants du frittage SPS de matériaux céramiques isolants électriques.

Les travaux présentés dans le présent manuscrit ouvrent diverses perspectives :

i) Il serait très intéressant d'appliquer l'approche proposée pour le modèle de Norton-Green à d'autres matériaux céramiques, disposant de conductivités électriques supérieures à celle de l'alumine, afin d'examiner les effets du courant électrique sur le frittage en début de palier isotherme, sur les valeurs de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation et, *in fine*, sur le mécanisme de densification.

ii) Une quantification du mécanisme de fragmentation des grains d'alumine lors du frittage sous charge permettrait d'améliorer la compréhension du mécanisme global de frittage sous charge.

iii) De plus, il apparaît nécessaire de considérer une étude permettant de déterminer l'exposant de taille de grains du modèle de Norton-Green, à l'aide de poudres possédant des tailles de grains différentes ou en travaillant sur une plage de densités supérieure, durant laquelle se produit le grossissement granulaire.

iv) Par ailleurs, des mesures des champs électromagnétiques générés par le courant pulsé au sein d'une enceinte SPS seraient d'intérêt pour permettre une transposition sur le cohéreur de Branly.

v) Par la suite, un suivi de l'évolution de la taille des contacts en début de frittage SPS pour comparaison avec les lois de croissance des ponts données dans la littérature pour le frittage naturel permettraient d'ouvrir de nouvelles perspectives quant à l'identification des mécanismes de frittage intervenant en SPS.

vi) Enfin, une extension de l'étude des effets électromagnétiques au cours des premiers instants du frittage SPS peut être envisagée sur des poudres métalliques présentant des couches d'oxydes d'épaisseurs différentes, en les comparant à des cycles de frittage SPS

---

interrompus afin d'observer dans quelle mesure l'effet Branly est susceptible d'affecter différents types de métaux. Bien que celle-ci présente des difficultés majeures, une étude conjointe sur le rôle des effets électromagnétiques sur la transition isolant/conducteur des céramiques à haute température présenterait un grand intérêt.



# Bibliographie

- [1] M. Tokita, “Trends in advanced SPS systems and FGM technology,” *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, vol. 30 (11), pp. 790–804, 1993.
- [2] M. Eriksson, Z. Shen, and M. Nygren, “Fast densification and deformation of titanium powder,” *Powder Metallurgy*, vol. 48, no. 3, pp. 231–236, 2005.
- [3] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, and A. K. Mukherjee, “The absence of plasma in ”spark plasma sintering”,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 3, p. 033305, 2008.
- [4] D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, and A. K. Mukherjee, “A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering,” *Scripta Materialia*, vol. 60, no. 10, pp. 835–838, 2009.
- [5] S. Saito and A. Sawaoka *Powder Metallurgy International*, vol. 5, pp. 70–75, 1973.
- [6] Z. J. Zhou and Y. S. Kwon, “Fabrication of W-Cu composite by resistance sintering under ultra-high pressure,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 168, no. 1, pp. 107–111, 2005.
- [7] Z. Song, S. Kishimoto, and N. Shinya, “A novel pulse-current-assisted sintering method for fabrication of metallic cellular structures,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 211–214, 2004.
- [8] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, “Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering,” *Materials Science and Engineering R : Reports*, vol. 63, no. 4-6, pp. 127–287, 2009.

- [9] X. Wu and J. Guo, "Effect of liquid phase on densification in electric-discharge compaction," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 18, pp. 7787–7793, 2007.
- [10] A. A. D. L. Duval, "US Patent nb. 1430724," October 1922.
- [11] S. Hoyt, "US Patent nb. 1843768," February 1932.
- [12] E. Gilson, "US Patent nb. 1756857," April 1930.
- [13] G. Taylor, "US Patent nb. 1896854," February 1933.
- [14] G. Cremer, "US Patent nb. 2355954," August 1944.
- [15] F. Lenel, "Resistance sintering under pressure," *Journal of Metals*, vol. 7, pp. 158–167, 1955.
- [16] G. Degroat, "One-shot powder metal parts," *American Machinist*, vol. 109, no. 11, pp. 107–109, 1965.
- [17] G. Degroat *American Machinist*, vol. 110, p. 135, 1966.
- [18] K. Inoue, "US Patent nb. 3241956," March 1966.
- [19] Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada, and K. Akamatsu, "Consolidation of ultrafine alumina powders with SPS method," *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 54, no. 4, pp. 219–225, 2007.
- [20] Z. Zhang, F. Wang, J. Luo, S. Lee, and L. Wang, "Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 7-8, pp. 2099–2103, 2010.
- [21] A. Lara, R. Poyato, A. Muñoz, A. L. Ortiz, and A. Dominguez-Rodriguez, "Spark plasma sintering and microstructural characterization of additive-free polycrystalline  $\beta$ -SiC," vol. 423, pp. 67–72, 2010.
- [22] A. Bellosi, F. Monteverde, and D. Sciti, "Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 3, no. 1, pp. 32–40, 2006.
- [23] L. An, A. Ito, and T. Goto, "Effect of sintering temperature on the transparency and mechanical properties of lutetium aluminum garnet fabricated by spark plasma

- 
- sintering,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 12, pp. 3097–3102, 2012.
- [24] N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, and M. P. Dariel, “Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 7, pp. 5513–5519, 2012.
- [25] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, “Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 2, pp. 323 – 327, 2009.
- [26] B. Kim, K. Hiraga, S. Grasso, K. Morita, H. Yoshida, H. Zhang, and Y. Sakka, “High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina,” *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 120, no. 1399, pp. 116–118, 2012.
- [27] H. Kwon, D. Park, Y. Park, J. Silvain, A. Kawasaki, and Y. Park, “Spark plasma sintering behavior of pure aluminum depending on various sintering temperatures,” *Metals and Materials International*, vol. 16, pp. 71–75, 2010.
- [28] Z. H. Zhang, F. C. Wang, S. K. Lee, Y. Liu, J. W. Cheng, and Y. Liang, “Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 523, no. 1-2, pp. 134–138, 2009.
- [29] D. Jiang, D. M. Hulbert, J. D. Kuntz, U. Anselmi-Tamburini, and A. K. Mukherjee, “Spark plasma sintering : A high strain rate low temperature forming tool for ceramics,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 463, no. 1-2, pp. 89–93, 2007.
- [30] K. Dash, B. C. Ray, and D. Chandra, “Synthesis and characterization of copper-alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 516, pp. 78–84, 2012.
- [31] B. Basu, J. Lee, and D. Kim, “Development of WC-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites by spark plasma sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 2, pp. 317–319, 2004.

- [32] L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa, and S. D. D. L. Torre, “Mechanical properties and microstructure of nano-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites densified by spark plasma sintering,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 5, pp. 609–613, 1999.
- [33] B.-S. Kim, T. Sekino, T. Nakayama, M. Wada, J.-S. Lee, and K. Niihara, “Pulse electric current sintering of alumina/nickel nanocomposites,” *Materials Research Innovations*, vol. 7, pp. 57–61, 2003.
- [34] T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodera, M. Ohyanagi, and Z. A. Munir, “Influence of pulsed DC current and electric field on growth of carbide ceramics during spark plasma sintering,” *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 116, no. 1359, pp. 1187–1192, 2008.
- [35] J. Groza and A. Zabaliangos, “Nanostructured bulk solids by field activated sintering,” *Reviews of Advanced Materials Science*, vol. 5, pp. 24–33, 2003.
- [36] H. Borodianska, D. Demirskyi, Y. Sakka, P. Badica, and O. Vasylykiv, “Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of nanocrystalline zirconia,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 5, pp. 4385–4389, 2012.
- [37] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, “Spark plasma sintering of alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 8, pp. 1921–1927, 2002.
- [38] H. Kim, M. Kawahara, and M. Tokita, “Specimen temperature and sinterability of Ni powder by spark plasma sintering,” *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 47, no. 8, pp. 887–891, 2000.
- [39] Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang, S. K. Li, M. W. Shen, and S. Osamu, “Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper,” *Materials Characterization*, vol. 59, no. 3, pp. 329–333, 2008.
- [40] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, and M. Komatsu, “Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 350, no. 1-2, pp. 184–189, 2003.

- 
- [41] Y. Aman, V. Garnier, and E. Djurado, "Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina," *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 15, pp. 5766–5773, 2012.
- [42] J. G. Santanach, C. Estournès, A. Weibel, G. Chevallier, V. Bley, C. Laurent, and A. Peigney, "Influence of pulse current during spark plasma sintering evidenced on reactive alumina-hematite powders," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 13, pp. 2247–2254, 2011.
- [43] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006.
- [44] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, and D. Vernat, "Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : Comparison with hot-pressing," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 9, pp. 3390 – 3399, 2010.
- [45] T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, and H. Fujita, "Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 6, pp. 1641–1651, 2009.
- [46] E. A. Olevsky and L. Froyen, "Impact of thermal diffusion on densification during SPS," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. S122–S132, 2009.
- [47] C. S. Bonifacio, T. B. Holland, and K. van Benthem, "Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering," *Scripta Materialia*, 2013. Article in Press.
- [48] J. Langer, D. V. Quach, J. R. Groza, and O. Guillon, "A comparison between FAST and SPS apparatuses based on the sintering of oxide ceramics," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 1459–1467, 2011. Cited By (since 1996) :4.
- [49] A. I. Raichenko and E. S. Chernikova, "A mathematical model of electric heating of the porous medium using current-supplying electrode/punches," *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 28, no. 5, pp. 365–371, 1989.

- [50] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : II. Modeling of current and temperature distributions," *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, no. 1-2, pp. 139–148, 2005.
- [51] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : I. Effect of DC pulsing on reactivity," *Materials Science and Engineering A*, vol. 394, no. 1-2, pp. 132–138, 2005.
- [52] X. Wang, S. R. Casolco, G. Xu, and J. E. Garay, "Finite element modeling of electric current-activated sintering : The effect of coupled electrical potential, temperature and stress," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 10, pp. 3611–3622, 2007.
- [53] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, and J. R. Groza, "Temperature evolution during field activated sintering," *Materials Science and Engineering A*, vol. 379, no. 1-2, pp. 218–228, 2004.
- [54] G. Antou, G. Mathieu, G. Trolliard, and A. Maitre, "Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide : Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions," *Journal of Materials Research*, vol. 24, no. 2, pp. 404–412, 2009.
- [55] E. A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W. L. Bradbury, C. D. Haines, D. G. Martin, and D. Kapoor, "Fundamental aspects of spark plasma sintering : II. Finite element analysis of scalability," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 8, pp. 2414–2422, 2012.
- [56] J. Luo, Y. Sun, C. Zhang, and Z. Zhao, "Thermal-electrical coupled analysis and experimental investigation on spark plasma sintering of SiC ceramics," *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, vol. 27, no. 6, pp. 1120–1124, 2012.
- [57] G. Molenat, L. Durand, J. Galy, and A. Couret, "Temperature control in spark plasma sintering : An FEM approach," *Journal of Metallurgy*, vol. Volume 2010, p. Article ID 145431, 2010.

- 
- [58] T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, J. . Castagné, and A. Couret, “Temperature control during spark plasma sintering and application to up-scaling and complex shaping,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 213, no. 2, pp. 269–278, 2013.
- [59] Y. Song, Y. Li, Z. Zhou, Y. Lai, and Y. Ye, “A multi-field coupled FEM model for one-step-forming process of spark plasma sintering considering local densification of powder material,” *Journal of materials science*, pp. 1–12, 2011.
- [60] E. A. Olevsky, W. L. Bradbury, C. D. Haines, D. G. Martin, and D. Kapoor, “Fundamental aspects of spark plasma sintering : I. Experimental analysis of scalability,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 8, pp. 2406–2413, 2012.
- [61] J. Chipman, “The Soret effect,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 48, no. 10, pp. 2577–2589, 1926.
- [62] E. Olevsky and L. Froyen, “Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials,” *Scripta Materialia*, vol. 55, no. 12, pp. 1175 – 1178, 2006.
- [63] R. L. Coble, “Sintering crystalline solids. i. intermediate and final state diffusion models,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 5, p. 787, 1961.
- [64] A. Mukherjee, J. Bird, and J. Dorn, “Experimental correlation for high-temperature creep,” *Transactions of the American Society of Metals*, vol. 62, pp. 155–179, 1969.
- [65] G. Bernard-Granger and C. Guizard, “Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 10, pp. 3493 – 3504, 2007.
- [66] A. Helle, K. Easterling, and M. Ashby, “Hot-isostatic pressing diagrams : new developments,” *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 12, pp. 2163–2174, 1985.
- [67] D. Lam, F. Lange, and A. Evans, “Mechanical properties of partially dense alumina produced from powder compacts,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 8, pp. 2113–2117, 1994.
- [68] J. Langer, M. J. Hoffmann, and O. Guillon, “Direct comparison between hot pressing

- and electric field-assisted sintering of submicron alumina,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 18, pp. 5454 – 5465, 2009.
- [69] R. W. Cannon and T. G. Langdon, “Creep of ceramics,” *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1–50, 1983.
- [70] J. Gurt Santanach, *Frittage réactif et consolidation par Spark Plasma Sintering d'alumines nanométriques et de nanocomposites métal-alumine ou nanotubes de carbone-métal-alumine*. PhD thesis, Université de Toulouse III, 2009.
- [71] T. Kumagai, “Estimation of stress exponent and activation energy for rapid densification of 8 mol% yttria-stabilized zirconia powder,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 3, pp. 852–858, 2013.
- [72] L. Ramond, G. Bernard-Granger, A. Addad, and C. Guizard, “Sintering of a quasi-crystalline powder using spark plasma sintering and hot-pressing,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 15, pp. 5120–5128, 2010.
- [73] G. Bernard-Granger, A. Néri, C. Navone, M. Soulier, J. Simon, and M. Marinova-Atanassova, “Spark plasma sintering of a p-type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy : Identification of the densification mechanism by isothermal and anisothermal methods,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 10, pp. 4313–4325, 2012.
- [74] M. Gendre, A. Maître, and G. Troliard, “A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 7, pp. 2598–2609, 2010.
- [75] M. Abouaf, J. L. Chenot, G. Raisson, and P. Bauduin, “Finite element simulation of hot isostatic pressing of metal powders,” pp. 79–83, 1986.
- [76] C. Wolff, S. Mercier, H. Couque, and A. Molinari, “Modeling of conventional hot compaction and spark plasma sintering based on modified micromechanical models of porous materials,” *Mechanics of Materials*, vol. 49, pp. 72–91, 2012.
- [77] C. Nicolle, *Mise en forme de poudres de bore par compression isostatique à chaud : détermination des propriétés rhéologiques et simulation numérique du procédé*. PhD thesis, Université de Bourgogne, France, 1999.

- 
- [78] C. Geindreau, D. Bouvard, and P. Doremus, “Constitutive behaviour of metal powder during hot forming. : Part II : Unified viscoplastic modelling,” *European Journal of Mechanics - A/Solids*, vol. 18, no. 4, pp. 597 – 615, 1999.
- [79] E. A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen, “Consolidation enhancement in spark-plasma sintering : Impact of high heating rates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 11, 2007.
- [80] E. A. Olevsky, B. Kushnarev, A. Maximenko, V. Tikare, and M. Braginsky, “Modelling of anisotropic sintering in crystalline ceramics,” *Philosophical Magazine*, vol. 85, no. 19, pp. 2123–2146, 2005.
- [81] H. Su and D. L. Johnson, “Master sintering curve : A practical approach to sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 12, pp. 3211–3217, 1996.
- [82] O. Guillon and J. Langer, “Master sintering curve applied to the field-assisted sintering technique,” *Journal of materials science*, vol. 45, no. 19, pp. 5191–5195, 2010.
- [83] M. Demuynck, J.-P. Erauw, O. V. der Biest, F. Delannay, and F. Cambier, “Densification of alumina by SPS and HP : A comparative study,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 9, pp. 1957 – 1964, 2012. Engineering Ceramics 2011 - from Materials to Components.
- [84] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M.-H. Teng, and D. L. Johnson, “Combined-stage sintering model,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 5, pp. 1129–1135, 1992.
- [85] D. Johnson in *Messing G (ed) International conference on the science, technology, application of sintering*, pp. 15–17, 2003.
- [86] M.-Y. Chu, M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe, and R. J. Brook, “Effect of heating rate on sintering and coarsening,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 6, pp. 1217–1225, 1991.
- [87] J.-P. Bonnet and D. Bernache-Assolant, “Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide,” *Techniques de l’ingénieur Fondamentaux en chimie*, vol. base documentaire : TIB106DUO., no. ref. article : af6620, 2013.

- [88] R. J. Brook, "Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties," in *Proceedings of the British Ceramic Society*, pp. 7–24, 1982.
- [89] R. Rossi and R. Fulrath, "Final stage densification in vacuum hot-pressing of alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 48, no. 11, pp. 558–564, 1965.
- [90] R. Rossi, J. Buch, and R. Fulrath, "Intermediate-stage densification in vacuum hot-pressing of alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, no. 11, pp. 629–633, 1970.
- [91] R. M. Cannon, W. H. Rhodes, and A. H. Heuer, "Plastic deformation of fine-grained alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : I, interface-controlled diffusional creep," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 1-2, pp. 46–53, 1980.
- [92] L. A. Xue and I.-W. Chen, "Deformation and grain growth of low-temperature-sintered high-purity alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 11, pp. 3518–3521, 1990.
- [93] J. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, C. Laurent, and A. Peigney, "Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth," *Acta Materialia*, vol. 59, no. 4, pp. 1400–1408, 2011.
- [94] F. Raether and P. Schulze Horn, "Investigation of sintering mechanisms of alumina using kinetic field and master sintering diagrams," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 11, pp. 2225–2234, 2009.
- [95] Y. Aman, V. Garnier, and E. Djurado, "Spark plasma sintering kinetics of pure  $\alpha$ -alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94(9), pp. 2825–2833, 2011.
- [96] J. Wang and R. Raj, "Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 5, pp. 1172–1175, 1990.
- [97] M. Rahaman, *Sintering of ceramics*. New York : CRC Press, 2008.

- 
- [98] A. Paladino and W. Kingery, "Aluminum ion diffusion in aluminum oxide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, p. 957, 1962.
- [99] Y. Oishi and W. Kingery, "Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 33, p. 480, 1960.
- [100] A. Paladino and R. Coble, "Effect of grain boundaries on diffusion-controlled processes in aluminum oxide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 46, no. 3, pp. 133–136, 1963.
- [101] G. Bernard-Granger, C. Guizard, and A. Addad, "Influence of co-doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 5, pp. 1703–1706, 2008.
- [102] S. Solomon, M. Bahadory, A. Jeyarajasingam, S. Rutkowsky, C. Boritz, and L. Mulfinger, "Synthesis and study of silver nanoparticles," *Journal of Chemical Education*, vol. 84, p. 322, 2007.
- [103] H. Jia, W. Xu, J. An, D. Li, and B. Zhao, "A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 64, no. 4, pp. 956–960, 2006.
- [104] N. Drogat, R. Granet, V. Sol, and P. Krausz, "One-pot silver nanoring synthesis," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 3, pp. 566–569, 2010.
- [105] Y. Sun and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles," *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–2179, 2002.
- [106] L. Courrol, F. de Oliveira Silva, and L. Gomes, "A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 305, no. 1-3, pp. 54–57, 2007.
- [107] Y. Sun and Y. Xia, "Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 12, pp. 3892–3901, 2004.
- [108] S. Mansouri and S. Ghader, "Experimental study on effect of different parameters on size and shape of triangular silver nanoparticles prepared by a simple and rapid

- method in aqueous solution,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 47–53, 2009.
- [109] Y. Li, Y. Kim, E. Lee, W. Cai, and S. Cho, “Synthesis of silver nanoparticles by electron irradiation of silver acetate,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 251, no. 2, pp. 425–428, 2006.
- [110] I. Medina-Ramirez, S. Bashir, Z. Luo, and J. Liu, “Green synthesis and characterization of polymer-stabilized silver nanoparticles,” *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 73, no. 2, pp. 185–191, 2009.
- [111] N. Vigneshwaran, R. Nachane, R. Balasubramanya, and P. Varadarajan, “A novel one-pot ‘green’ synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch,” *Carbohydrate research*, vol. 341, no. 12, pp. 2012–2018, 2006.
- [112] D. Wang, J. An, Q. Luo, X. Li, and M. Li, “A convenient approach to synthesize stable silver nanoparticles and silver/polystyrene nanocomposite particles,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, no. 5, pp. 3038–3046, 2008.
- [113] B. Cabal, R. Torrecillas, F. Malpartida, and J. Moya, “Heterogeneous precipitation of silver nanoparticles on kaolinite plates,” *Nanotechnology*, vol. 21, p. 475705, 2010.
- [114] K. Song, S. Lee, T. Park, and B. Lee, “Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 1, pp. 153–155, 2009.
- [115] R. G. Munro, “Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 8, pp. 1919–1928, 1997.
- [116] W. R. Cannon and T. G. Langdon, “Creep of ceramics,” *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 1–20, 1988.
- [117] C. Wolff, *Modélisation du processus thermo-électro-mécanique de frittage flash*. PhD thesis, 2011.
- [118] H. J. Frost and M. F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press, 1982.

- 
- [119] E. Calvié, L. Joly-Pottuz, C. Esnouf, P. Clément, V. Garnier, J. Chevalier, Y. Jorand, A. Malchère, T. Epicier, and K. Masenelli-Varlot, “Real time TEM observation of alumina ceramic nano-particles during compression,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 10, pp. 2067–2071, 2012.
- [120] J. B. Wachtman and L. H. Maxwell, “Strength of synthetic single crystal sapphire and ruby as a function of temperature and orientation,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, no. 9, pp. 432–433, 1959.
- [121] I. Álvarez Clemares, A. Borrell, S. Agouram, R. Torrecillas, and A. Fernández, “Microstructure and mechanical effects of spark plasma sintering in alumina monolithic ceramics,” *Scripta Materialia*, vol. 68, no. 8, pp. 603 – 606, 2013.
- [122] O. A. Ruano, J. Wadsworth, and O. D. Sherby, “Deformation of fine-grained alumina by grain boundary sliding accommodated by slip,” *Acta Materialia*, vol. 51, no. 12, pp. 3617 – 3634, 2003.
- [123] K. Morita, B.-N. Kim, H. Yoshida, and K. Hiraga, “Densification behavior of a fine-grained  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel during spark plasma sintering (SPS),” *Scripta Materialia*, vol. 63, no. 6, pp. 565 – 568, 2010.
- [124] G. Bernard-Granger, C. Guizard, and A. Addad, “Sintering of an ultra pure  $\alpha$ -alumina powder : I. Densification, grain growth and sintering path,” *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 15, pp. 6316–6324, 2007.
- [125] A. Heuer, “Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  : How much do we really understand?,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 7, pp. 1495–1507, 2008.
- [126] P. Braudeau, A. Morell, and C. Monty, “Effect of a temperature gradient on the matter transport in alumina,” *Annales de chimie - Science des matériaux*, vol. 10 [3], pp. 261–263, 1985.
- [127] A. W. Searcy, “Theory for sintering in temperature gradients : role of long-range mass transport,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, no. 3, pp. c. 61–c. 62, 1987.

- [128] R. M. Young and R. McPherson, “Temperature-gradient-driven diffusion in rapid-rate sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 6, pp. 1080–1081, 1989.
- [129] <http://www.final-materials.com>.
- [130] E. Branly, “Variations de conductibilité des isolants sous diverses influences électriques,” *Bulletin de la Société Française de Physique*, pp. 135–141, 1891.
- [131] J. Boulanger and G. Ferrié, *La télégraphie sans fil et les ondes électriques (2e éd., augm. et mise à jour)*. 1901.
- [132] S. Dorbolo, M. Ausloos, and N. Vandewalle, “Reexamination of the Branly effect,” *Phys. Rev. E*, vol. 67, p. 040302, Apr 2003.
- [133] E. Falcon and B. Castaing, “Electrical conductivity in granular media and Branly’s coherer : A simple experiment,” *American Journal of Physics*, vol. 73, no. 4, pp. 302–307, 2005.
- [134] E. Branly, “Conductibilité électrique des corps isolants,” *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 1, pp. 459–460, 1892.
- [135] S. Dorbolo, A. Merlen, M. Creyssels, N. Vandewalle, B. Castaing, and E. Falcon, “Effects of electromagnetic waves on the electrical properties of contacts between grains,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 79, no. 5, p. 54001, 2007.
- [136] E. Jerby, A. Golts, Y. Shamir, S. Wonde, J. B. A. Mitchell, J. L. Legarrec, T. Narayanan, M. Sztucki, D. Ashkenazi, Z. Barkay, and N. Eliaz, “Nanoparticle plasma ejected directly from solid copper by localized microwaves,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 19, 2009.
- [137] J.-J. Lowke, “Physical basis for the transition from globular to spray modes in gas metal arc welding,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, 2009.
- [138] P. Guyot, V. Rat, J. F. Coudert, F. Jay, A. Maître, and N. Pradeilles, “Does the Branly effect occur in spark plasma sintering?,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, no. 9, pp. 92001–92004, 2012.

## Résumé

Deux approches ont été mises en œuvre afin de vérifier l'existence de phénomènes spécifiques au frittage Spark Plasma Sintering. La première fait intervenir l'étude isotherme des cinétiques de densification pour une poudre d'alumine alpha sub-micrométrique et de grande pureté. Le domaine de validité du modèle de Bernard-Granger a été étudié pour des pressions et des températures comprises entre 20 et 50 MPa et entre 900 et 1050°C. La comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle a révélé une très forte variabilité de l'exposant de contrainte traduisant une évolution anormale des mécanismes gouvernant la densification. Un nouveau modèle a donc été établi considérant les composantes radiale et tangentielle de la contrainte. Les mécanismes déterminés en HP et SPS ont été comparés. Il a été montré que le mécanisme prépondérant faisait intervenir la fragmentation des grains de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  accompagnée d'un glissement intergranulaire dans les deux cas. Cependant, l'importante vitesse de chauffage en SPS permettrait de s'affranchir des phénomènes de diffusion superficielle.

La seconde approche porte sur l'étude des phénomènes électromagnétiques susceptibles d'intervenir lors des premiers instants du frittage SPS de métaux. Un dispositif spécifique a été développé au laboratoire afin de simuler les effets d'une onde électromagnétique sur la transition isolant/conducteur d'un cru. L'influence de la forme de l'onde de courant sur l'évolution de la conductivité du cru a été étudiée. Cette étude montre que la couche d'oxyde naturellement présente en surface des grains métalliques est endommagée par le claquage diélectrique induit par l'onde électromagnétique (effet Branly).

**Mots-clés:** Spark Plasma Sintering, Hot Pressing, modélisation analytique du frittage, céramiques, métaux, effets spécifiques SPS, effet Branly

## Abstract

Two approaches were applied to verify the existence of specific phenomena in Spark Plasma Sintering. The first one involves the isothermal study of densification kinetics of a sub-micrometric alpha alumina powder of great purity. The domain of validity of Bernard-Granger's model was studied for pressures and temperatures between 20 and 50 MPa and between 900 and 1050°C. The comparison of the experimental results with the model revealed a dramatic variability of the stress exponent, which reflects an abnormal evolution of the mechanisms controlling the densification. A new model has therefore been developed which takes into account the radial and tangential components of the stress. The mechanisms determined for HP and SPS have been compared. It has been shown that the main mechanism involved the fragmentation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains, accompanied by intergranular sliding in both cases. However, the important heating rate in SPS could free from superficial diffusion phenomena.

The second approach deals with the study of the electromagnetic effects which could be involved during the first moments of the SPSing of metals. A specific device was built in the laboratory to simulate the effects of an electromagnetic wave on the insulating/conductive state of a green sample. The influence of the shape of the current wave on the evolution of the conductivity of the green sample was studied. This work shows that the native oxide layer on top of the metallic grains is damaged by the dielectric breakdown caused by the electromagnetic wave (Branly effect).

**Keywords:** Spark Plasma Sintering, Hot Pressing, sintering analytical modelisation, ceramics, metals, SPS specific effects, Branly effect