$N^{\circ}\ d$ 'ordre :

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents

par

Laure RAMOND

Soutenue te m				
	Jury			
Dr. Christian GUIZARD	Président du Jury			
Pr. Alexandre MAITRE	Rapporteur			
Dr. Claude ESTOURNES	Rapporteur			
Dr. Guillaume BERNARD-GRANGER	Directeur de thèse			
Dr. Daniel URFFER	Examinateur			
Pr. Jacques CRAMPON	Examinateur / Co-encadrant			
Dr. Ahmed ADDAD	Examinateur / Co-encadrant			
Dr. Jacques NOUDEM	Invité			

Soutenue le mardi 18 octobre 2011

Préparée au Centre de Recherches et d'Etudes Européen de Saint-Gobain



Soit A un succès dans la vie. Alors A = x + y + z, où x = travailler, y = s'amuser, z = se taire.

Albert Einstein

Cette thèse (sous convention Cifre) a été effectuée au sein du Centre de Recherches et d'Etudes Européen (CREE) de Saint-Gobain à Cavaillon et plus précisément au sein du Laboratoire de Synthèse et de Fonctionnalisation des Céramiques (LSFC - UMR 3080 CNRS / Saint-Gobain).

Je tiens à remercier d'abord, les personnes qui m'ont donné la chance de réaliser cette thèse à CREE : MM. Alain Pierre Lilot, Christian Guizard, Christophe Bert et Daniel Urffer, ainsi que l'ANRT pour le financement.

Je remercie également les membres du jury et les rapporteurs de cette thèse pour le temps consacré à la lecture et à l'intérêt porté pour ce manuscrit.

Qu'auraient été ces 3 années sans ce chef doté d'une subtilité hors-norme, Guillaume Bernard-Granger, surnommé GBG ou « chef ». Je vous remercie de m'avoir proposé cette thèse et d'avoir eu confiance en moi. Merci de m'avoir fait partager votre savoir sur le frittage et sur les mécanismes de densification. Merci aussi pour les fou-rires quotidiens dans notre bureau (merci les karaokés en franglais !). Quelques phrases resteront cultes pour moi (et pour tout le couloir) :

- « Qu'est-ce que tu veux gros saucisson ? »
- « Globalement j'aime bien être dans le même bureau que toi. »
- « Tu es plus pénible en femme que je suis pénible en homme. »

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail. Ainsi, je remercie toutes les personnes des moyens généraux pour la qualité des analyses effectuées. Je remercie particulièrement Didier, Maxime et Jean-François pour toutes les analyses réalisées en microscopie, Julie pour m'avoir initiée à l'utilisation de FullProf ; Jean-Marc, Dorothée, Céline S. et Patrick B. pour les nombreux moments passés à vos côtés pendant mes mesures de conductivité ; Laurent M., Fabien L., Julien M. pour tous les polissages réalisés ; merci aussi à Magaly, Annick et Arnaud...

Je pense ensuite aux membres du Labo Mixte. Merci pour toutes les pauses de midi où l'on discute de tout et de rien. Merci à Emeline et Emilie pour la touche féminine apportée ! Je remercie particulièrement Gilles qui m'a supporté cette dernière année dans l'ancien local courrier. Beaucoup de choses partagées avec toi (comme la petite chèvre qui boit du 'patis', les biscuits japonais, le papier-journal de mamie Odette), de longues séries de

questions/réponses sur la céramique (normal on vient de l'ENSCI ^^), un excellent soutien dans les jours les plus durs comme dans les meilleurs.

Un énorme merci à Ahmed Addad (UMET - UMR 8207 CNRS, Université de Lille 1) pour sa patience, la qualité et la quantité de travail réalisé pour ma thèse. Merci pour ton entrain, ton soutien et ta compétence en microscopie électronique en transmission.

Merci également à Guillaume Bonnefont et Gilbert Fantozzi pour les essais SPS réalisés à Lyon. Un clin d'œil aussi à Yann Aman et Florian Mercier pour leur bonne humeur et leur aide.

Merci à Jacques Noudem pour les mesures de thermoélectricité et sa gentillesse.

Une petite pensée également pour toute l'équipe métallurgie dans laquelle j'ai effectué mon stage ingénieur en 2008.

Merci à ma famille pour m'avoir toujours soutenue durant ces longues études. Là, c'est bon, je crois que c'est la fin !!

Merci à l'homme que j'aime pour tout ce qu'on a partagé ces dernières années.

Bonne lecture...

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre I : Etude bibliographique	15
I.1 Le frittage - Notions essentielles [6, 7]	16
I.1.1 Définition du frittage	16
I.1.2 Les différents types de frittage	16
I.1.3 Mécanismes de transport en phase solide - Origine des phénomènes	16
I.1.4 Effet de la pression sur la densification - Frittage sous charge [8]	25
I.2 Le frittage SPS	26
I.2.1 Développement de le technique SPS	26
I.2.2 Principe du SPS	27
I.2.3 Mesure de la température	29
I.2.4 Visualisation de la compaction du lit de poudre	30
I.2.5 Frittage SPS : pour quels types de matériaux ?	30
I.2.6 Quels sont les mécanismes impliqués dans le SPS? Présence de plasma ?	32
I.2.7 Frittage SPS : quels types de produits sont obtenus ?	33
I.2.8 Inconvénients - Hétérogénéité de la microstructure:	34
I.2.9 Résumé des avantages et des inconvénients supposés de la technologie SPS	35
I.3 Le pressage à chaud (HP) résistif	36
I.3.1 Principe	36
I.3.2 Frittage HP : matériaux frittés	37
I.3.3 Trajectoire de frittage - Comparaison SPS / HP	37
I.4 Equation phénoménologique du fluage	39
I.4.1 Fluage de métaux denses :	39
I.4.2 Application aux cas de compacts poreux	40
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des poudres étudiées	45
II.1 Verre sodo-calcique (isolant thermique et électrique)	47
II.1.1 Caractérisation morphologique et chimique des microbilles de verre	47
II.1.2 Caractérisation thermique des microbilles de verre	51
II.2 Zircone dopée Y et Ti, notée YZrTiO (conducteur mixte et isolant thermique)	52
II.2.1 Définition d'un conducteur mixte	52
II.2.2 Choix de la composition - YZrTiO	52

II.2.3 Synthèse d' $Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930}$. 53
II.2.4 Caractérisation de la poudre d'YZrTiO calcinée 600 °C - 30 min et broyée 48h	. 57
II.3 Quasicristaux AlCuFe (conducteur électrique / isolant thermique)	. 61
II.3.1 Définition et structure d'un matériau quasicristallin	. 61
II.3.2 Caractérisation de la poudre de QC étudiée	. 63
II.4 Cuivre (très bon conducteur thermique et électrique)	. 67
II.4.1 Caractérisation morphologique et chimique de la poudre de cuivre	. 67
II.4.2 Caractérisation microstructurale	. 68
Chapitre III : Frittages et caractérisations	. 71
III.1 Détermination des conditions expérimentales des frittages SPS et HP	. 72
III.1.1 Diamètre de la matrice	. 72
III.1.2 Choix de la pression	. 73
III.1.3 Choix de la vitesse de chauffe	. 73
III.1.4 Choix de la température	. 74
III.1.5 Choix du temps de palier	. 76
III.2 Différence de température entre le SPS et le HP pour des températures de frittage	
inférieures à 710 °C	. 77
III.2.1 Cas du verre	. 78
III.2.2 Cas du cuivre	. 79
III.2.3 Sans échantillon	. 80
Section I : Frittage SPS et HP de billes de verre sodo-calcique	. 81
III.1 Aspect des échantillons obtenus	. 81
III.2 Analyses microstructurales	. 82
III.2.1 DRX	. 82
III.2.2 MEB	. 83
III.2.3 Hétérogénéité de la microstructure pour les échantillons SPS et HP	. 85
III.2.4 Microsonde	. 87
III.2.5 MET	. 89
III.3 Analyse des courbes de densification	. 90
III.3.1 SPS	. 90
III.3.2 HP - Comparaison avec le SPS	. 91
III.4 Analyse formelle du mécanisme de densification	. 94
III.4.1 Détermination de μ_{eff}	. 94
III.4.2 Détermination de n et Q _d pour les essais SPS - Méthode isotherme	. 97

III.4.3 Détermination de n et Q_d pour les essais HP - Méthode anisotherme	101
Section 2 : Frittage SPS et HP d'YZrTiO	105
III.1 Aspect des échantillons obtenus	105
III.2 Analyse microstructurale après SPS et HP	106
III.3 Observation MEB des échantillons frittés	107
III.3.1 Echantillons frittés par SPS	107
III.3.2 Echantillons frittés par HP	108
III.4 Observation MET des échantillons frittés par SPS et HP	109
III.4.1 Microstructure générale	109
III.4.2 Cartographie d'éléments - Répartition qualitative des dopants	110
III.4.3 Répartition semi-quantitative des dopants	111
III.5 Mesure de la taille des grains	114
III.5.1 Hétérogénéité de la microstructure dans la pastille frittée par SPS	114
III.5.2 Homogénéité de la microstructure par SPS pour de faibles vitesses de montée	en
température	117
III.5.3 Homogénéité de la microstructure par HP	117
III.5.4 Carte de frittage obtenue à partir des essais de frittage SPS et HP	118
III.6 Analyse des courbes de densification	119
III.6.1 Essais SPS	119
III.6.2 Essais HP	120
III.7 Analyse formelle du mécanisme de densification	122
III.7.1 Détermination de μ_{eff}	122
III.7.2 Détermination de n, p et Q_d pour les essais SPS et HP - Méthode anisotherme	123
III.8 Mesures de conductivité sur des échantillons frittés SPS et HP	127
Section 3 : Frittage SPS et HP de quasicristaux (QC) AlCuFe	131
III.1 Aspect des échantillons obtenus	131
III.2 Analyses microstructurales	132
III.2.1 DRX	132
III.2.2 Analyses MEB et microsonde	133
III.2.3 Influence de la vitesse de montée en température sur la microstructure	120
	138
III.2.4 Mesure de thermoélectricité - Annexe 1	138 140
III.2.4 Mesure de thermoélectricité - Annexe 1 III.2.5 Analyse MET	138 140 141
III.2.4 Mesure de thermoélectricité - Annexe 1III.2.5 Analyse METIII.3 Analyse des courbes de densification - Comparaison SPS et HP	138 140 141 144

III.4.1 Détermination de μ_{eff}	. 146
III.4.2 Détermination de n pour les essais SPS et HP	. 148
III.4.3 Détermination de Q _d pour les essais SPS et HP	. 149
Section 4 : Frittage SPS et HP de cuivre	. 155
III.1 Aspect des échantillons obtenus	. 155
III.2 Analyses microstructurales	. 156
III.2.1 DRX	. 156
III.2.2 MEB	. 157
III.2.3 MET	. 158
III.3 Analyse des courbes de densification	. 162
III.3.1 SPS et HP	. 162
III.4 Analyse formelle du mécanisme de densification	. 166
III.4.1 Détermination de μ_{eff}	. 166
III.4.2 Détermination de n, p et Q_d pour les essais SPS et HP - Méthode anisotherme	167
Section 5 : Discussion générale	. 173
III.1 Analyse de la puissance électrique fournie par le SPS	. 173
III.2 Illustration du passage du courant par SPS	. 177
III.2.1 Matériaux moins conducteurs que la matrice en graphite	. 177
III.2.2 Matériaux plus conducteurs que la matrice en graphite	. 179
III.3 Distribution de la chaleur dans le HP	. 180
Conclusion générale	. 183
Références	. 185
Tables des figures	. 191
Chapitre IV : Annexes	. 198
Annexe 1 : Techniques Expérimentales	. 199
IV.1 Méthodes de caractérisation	. 199
IV.1.1 Caractérisations physico-chimiques	. 199
IV.1.2 Caractérisations microstructurales	. 203
IV.1.3 Caractérisations thermiques	. 210
IV.1.4 Caractérisations électriques	. 211
IV.2 Frittage	. 219
IV.2.1 Spark Plasma Sintering (SPS)	. 219

IV.2.2 Pressage à chaud (HP)	
Annexe 2 : Elaboration d'YZrTiO par voie sol-gel	
Annexe 3 : Paramètres expérimentaux des frittages SPS et HP constituant	t la carte de
frittage d'YZrTiO	
Annexe 4 : Publication sur le frittage SPS des billes de verre	
Annexe 5 : Publication sur le frittage SPS et HP des quasicristaux	

Introduction générale

Les différents procédés de mise en forme des poudres (céramiques par exemple) permettent de créer des produits avec des formes plus ou moins variées. Par exemple, le coulage en moule plâtre (passage en voie liquide) permet la réalisation de formes complexes ; le coulage en bande (voie liquide) permet la réalisation de couches de faibles épaisseurs (2D) ; ou encore la compaction uniaxiale (voie sèche) dans une matrice qui permet l'obtention de disques ou carreaux. Ces poudres ainsi mises en forme devront passer par une étape de consolidation, appelé frittage, pour acquérir les propriétés physiques désirées. Le frittage est un traitement thermique qui permet de consolider un matériau pulvérulent sans fusion complète de celui-ci. Il tend à minimiser l'énergie de surface du système pulvérulent, en produisant la formation de ponts entre les particules. Dans la majorité des cas, le frittage est accompagné d'une augmentation de la densité du compact de poudre due à un retrait dimensionnel.

Parmi les différents types de frittage utilisés à ce jour, deux grandes familles peuvent être mises en évidence : les frittages avec application d'une contrainte macroscopique externe (par exemple : pressage à chaud, pressage à chaud isostatique, spark plasma sintering) ou sans (par exemple : frittage micro-ondes, frittage naturel).

Lors de cette thèse, deux techniques de frittage avec application d'une contrainte uniaxiale, ont été étudiées et comparées : le **frittage spark plasma sintering (SPS)** et le **pressage à chaud (hot-pressing, HP)**.

Le spark plasma sintering (SPS) est une technique de frittage en plein essor. Elle combine l'effet d'une compression uniaxiale au passage d'un courant électrique à travers le système de compaction (matrice et pistons pousseurs) et / ou le compact de poudre à fritter. Le courant électrique génère alors un chauffage interne (du système de compaction et du matériau à fritter) qui combine effet Joule et conduction. Les vitesses de montée en température accessibles par SPS, sont extrêmement rapides et peuvent atteindre les 600 °C/min. De plus, le refroidissement est très rapide (environ 100 °C/min).

Le HP, quant à lui, peut être directement comparé au SPS. La seule différence réside dans la manière de chauffer le système. Par HP, la chauffe se fait par les résistances internes du four qui entourent le système de pressage à proprement parlé. L'échantillon est donc chauffé par conduction (chaleur de la matrice vers le compact de poudre à fritter). La vitesse de chauffe est plus limitée que par SPS, elle n'atteint au maximum que 20 - 30 °C/min.

L'intérêt du frittage SPS est d'obtenir des matériaux denses, en un temps très limité (quelques minutes), associé à des températures, à priori, plus basses que pour les frittages conventionnels (pressage à chaud isostatique (HIP), pressage à chaud (HP), naturel). Cette spécificité intrinsèque du SPS (temps de cycles plus courts) permettrait d'envisager des meilleures cadences de production par rapport aux frittages plus conventionnels. De plus, des temps de cycle courts, associés à des températures plus basses, laissent entrevoir une croissance de grains limitée. Ceci répondrait également aux exigences actuelles de production de matériaux denses ou poreux à taille de grains nanométrique pour des applications industrielles bien spécifiques (céramiques transparentes dans le visible et l'infrarouge moyen pour applications militaires, plots thermoélectriques à facteur de mérite élevé, pièces céramiques et métalliques à forte résistance mécanique et à forte résistance à l'usure...) [1].

Cependant, bien que le SPS soit de plus en plus utilisé et étudié, les mécanismes de frittage résultant du courant électrique (système de chauffe interne) ne sont pas encore totalement établis. Seules des hypothèses sont émises sur la présence ou non d'un plasma et/ou d'étincelles entre les grains pendant le frittage SPS [2-4]. De plus, la distribution du courant entre le système de compaction et le milieu pulvérulent n'est pas clairement définie. Elle dépend particulièrement de l'écart de la conductivité électrique de la matrice de compaction par rapport à celle du matériau à fritter [5]. Cette dernière est un paramètre important à prendre en compte pour la compréhension des microstructures obtenues et des mécanismes de densification impliqués dans le frittage SPS.

Le but de cette thèse est l'évaluation de la technique SPS pour le frittage de matériaux pulvérulents et sa comparaison par rapport à cette autre technique de frittage, plus conventionnelle et employée dans le groupe Saint-Gobain à l'échelle industrielle, qu'est le pressage à chaud HP. Plus précisément, la question à garder en mémoire est la suivante : outre la rapidité du procédé, est-ce que le frittage SPS apporterait une valeur ajoutée suffisante aux produits déjà utilisés par Saint-Gobain (par rapport aux frittages plus

conventionnels) au point d'investir dans le développement de cette technologie à l'échelle industrielle ? Pour répondre à cette problématique, il est primordial d'évaluer la technique SPS à l'échelle du laboratoire pour différents matériaux à traiter et de comparer les résultats avec ceux obtenus par HP.

Puisque l'élément clé du SPS est le courant électrique, plusieurs matériaux utilisés par Saint-Gobain dans sa gamme de fabrication de produits massifs denses, présentant des conductivités électriques / thermiques différentes, ont été retenus pour cette étude. Ce travail de thèse s'est ainsi porté sur un verre sodo-calcique, une zircone dopée et une composition de quasicristaux (QC) produite par le groupe. Le cuivre métallique, a également été étudié pour compléter l'évaluation de la technique SPS sur un matériau très conducteur.

La comparaison des techniques de frittage SPS et HP se fera par différentes étapes :

- la comparaison des microstructures post-frittage pour chaque matériau et chaque technique (SPS et HP), en faisant varier les conditions expérimentales (vitesse de chauffe, pression macroscopique appliquée, température de palier...).
- la conductivité électrique de la zircone dopée frittée par SPS sera comparée à celle du même matériau fritté par HP, pour mettre en évidence ou non l'intérêt du SPS d'un point de vue fonctionnel (gros gain en conductivité du fait d'un possible effet SPS).
- la détermination des mécanismes de densification impliqués lors des frittages SPS et HP de chaque matériau. Cette étude sera menée à partir d'une équation dérivée des lois de fluage.

Ce mémoire s'articulera finalement autour de quatre chapitres.

- Le premier chapitre est la partie bibliographique qui présente, tout d'abord, les notions essentielles du frittage, pour s'intéresser ensuite plus particulièrement aux techniques de frittage SPS et HP. Par ailleurs, pour identifier le(s) mécanisme(s) de densification impliqué(s), l'établissement d'une équation cinétique de frittage (dérivée d'une équation de fluage) y est décrit.
- > Le chapitre II décrit la caractérisation des différentes matières premières utilisées.
- Le chapitre III décrit les résultats de tous les frittages en termes de microstructures, de mécanismes de densification et de propriétés conférées au matériau fritté. Puisqu'il y

a quatre matériaux différents, les résultats seront exposés matériau par matériau du plus isolant (électrique) au plus conducteur (électrique).

Le chapitre IV répertorie toutes les annexes. L'Annexe 1 correspond à la description des techniques expérimentales mises en œuvre lors de cette thèse pour la caractérisation des poudres et des matériaux post-frittage. **Chapitre I :** Etude bibliographique Cette étude bibliographique abordera, dans une première partie, quelques notions essentielles de la théorie du frittage, pour s'intéresser ensuite, de manière plus spécifique, aux deux technologies spécifiques que sont le spark plasma sintering (SPS) et le pressage à chaud (hot-pressing : HP).

Une dernière partie, présentera l'équation de base, dérivée des lois de fluage, utilisée pour l'identification des mécanismes de densification pour le frittage avec application d'une contrainte de compaction (valable pour le frittage HP et SPS).

I.1 Le frittage - Notions essentielles [6, 7]

I.1.1 Définition du frittage

Le frittage est plus spécifiquement un traitement thermique qui permet de produire des matériaux à densité contrôlée à partir d'une poudre / d'un compact de poudre, sans recourir à la fusion complète d'au moins l'un de ses constituants.

I.1.2 Les différents types de frittage

Il existe trois types de frittage différents :

- <u>Frittage en phase solide</u> : la consolidation se fait en l'absence de toute phase liquide
- Frittage en phase liquide : une faible quantité de phase liquide (< quelques % en volume), de faible viscosité ($<10^{3-4}$ dPa.s), favorise la consolidation
- <u>Frittage par flux visqueux</u> : fait intervenir une grande quantité (>10 % volume) de phase plus ou moins visqueuse ($<10^8$ dPa.s).

Puisque le frittage en phase solide intervient majoritairement dans le cadre de cette thèse, c'est ce type de frittage qui est détaillé dans la suite.

I.1.3 Mécanismes de transport en phase solide - Origine des phénomènes

I.1.3.1 Minimisation de l'énergie

Soit une poudre quelconque, il lui correspond un excès d'énergie de surface par rapport à un monocristal parfait de même masse. Cette réserve d'énergie quantifie la force motrice du

frittage. Soit E l'énergie de surface, γ_{sv} la tension de surface solide / vapeur, γ_{ss} la tension de surface solide / solide et A_{sv} et A_{ss} leurs aires d'interfaces respectives, alors E peut s'écrire :

$$E = A_{sv} \cdot \gamma_{sv} + A_{ss} \cdot \gamma_{ss} \quad (1)$$

Pour diminuer son énergie de surface, un système pulvérulent a deux solutions (Figure I-1) :

- soit diminuer l'aire globale de ses interfaces solide-gaz en diminuant le nombre de grains -> grossissement / croissance des grains, (mécanisme du type mûrissement d'Ostwald) observé sur le parcours de droite de la Figure I-1,
- soit diminuer l'aire globale de ses interfaces solide-gaz en formant des joints de grains (interfaces solide-solide), le matériau se consolide et la porosité se résorbe -> <u>frittage et densification</u>, comme il est montré sur le parcours de gauche de la Figure I-1.

En général, les deux mécanismes interviennent simultanément ce qui fait que densification et croissance granulaire sont indissociables.



Figure I-1 : Minimisation de l'énergie de surface d'un système pulvérulent [8]

I.1.3.2 Effet des courbures

Pour qu'il y ait transfert de matière, il faut qu'il existe une différence de pression générée par une surface courbe séparant deux phases, 1 et 2.

I.1.3.2.1 Loi de Laplace

L'équation (2) présente la loi de Laplace pour deux phases 1 et 2, séparées par une surface courbe. Elle traduit la différence de pression existant de part et d'autre de la courbure.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma (\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}) \quad (2)$$

avec r' et r'' les deux rayons de courbure principaux de la surface au point considéré, et γ la tension de surface de cette interface.



L'équilibre thermodynamique impose que le potentiel chimique soit le même de part et d'autre de la surface courbe. Soit la phase solide le milieu 1, et la phase vapeur le milieu 2 (représentation ci-contre), et en considérant que le volume molaire de la phase gazeuse est très grand par rapport à la phase solide ($\Omega_1 << \Omega_2$)

et que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait ($\Omega_2=RT/P_2$) alors :

Dans la phase solide

La matière subit, sous une surface courbe, une différence de pression ΔP_1 ayant pour expression :

$$\Delta P_{1} = P_{1} - P_{\infty} = \gamma_{sv} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \right) \quad (3)$$

avec P_{∞} , la pression subie par la matière sous une surface plane. <u>Dans la phase vapeur</u>

$$Ln(\frac{P_{2}}{P_{\infty}}) = \frac{\Omega_{1}\gamma_{sv}}{RT}(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}) \quad (4)$$

C'est l'équation de Thompson-Kelvin. Si $\Delta P_2 = P_2 - P_{\infty}$ est petit devant P_{∞} , alors :

$$\frac{\Delta P_2}{P_{\infty}} = \frac{\Omega_1 \gamma_{sv}}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) \quad (5)$$

Ces expressions montrent que sous une surface de solide convexe (r' et r''>0), la matière peut être considérée comme étant en « compression ». La pression d'équilibre au-dessus de cette surface est alors supérieure à celle au-dessus d'un plan. La matière est dite en « tension » en dessous d'une surface concave (r' et r''<0) et la pression d'équilibre au-dessus de cette surface est inférieure à celle au-dessus d'un plan.



Figure I-2 : Schéma du flux de matière

Puisque la matière est en compression au dessous de la surface convexe d'un grain, il peut être attendu que la masse volumique augmente à cet endroit. Soit C le nombre de moles par unité de volume dans la phase solide et C_{∞} le nombre de moles par unité de volume du solide sous une surface plane.

Sous la surface convexe d'un grain sphérique qui est en compression ($\Delta P_1 > 0$), l'excès relatif de matière par unité de volume est donné par :

$$\frac{\Delta C}{C_{\infty}} = \frac{2\Omega_1 \gamma_{sv}}{rRT} \quad (6)$$

Sous la surface concave d'un pont qui est en tension ($\Delta P_1 < 0$), le défaut de matière est donné par :

$$\frac{\Delta C}{C_{\infty}} = -\frac{\Omega_1 \gamma_{sv}}{\alpha RT} \quad (7)$$

avec α , le rayon de courbure du pont torique.

Ceci donne un gradient de concentration entre la surface convexe d'un grain et la surface concave d'un pont, ce qui est donc à l'origine d'un flux de matière entre ces différentes zones. Ce flux est représenté sur la Figure I-2. La matière a donc tendance à converger vers les surfaces du cou qui sont en tension, soit depuis le joint de grains, soit depuis la surface des grains.

I.1.3.3 Les différentes étapes du frittage en phase solide [8]

Le frittage d'un matériau pulvérulent se réalise en deux étapes :

- 1) Collement des grains / formation de ponts
- 2) Densification Elimination de la porosité

La Figure I-3 représente la courbe-type de l'évolution de la densité relative au cours du temps pour un frittage réalisé dans des conditions isothermes.



Figure I-3: Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification en conditions de frittage isotherme

Au début, le compact a une densité relative de l'ordre de 50-60 % suivant la méthode de mise en forme (pressage uniaxe à froid, coulage, pressage isostatique à froid...) du cru. Ensuite, il y a formation de ponts entre les grains jusqu'à atteindre 65 % de densité relative, ce qui permet de consolider le matériau. L'étape suivante est traduite par la densification avec l'élimination de la porosité. Il y a tout d'abord résorption de la porosité ouverte (communiquant avec l'extérieur), puis en fin de frittage, élimination de la porosité fermée (les pores sont alors des sphères emprisonnées à l'intérieur du solide fritté). La porosité fermée peut être difficile à éliminer dans le cadre d'un frittage naturel (sans application de contrainte macroscopique d'assistance). La transition entre élimination de la porosité ouverte et élimination de la porosité fermée est estimée avoir lieu aux alentours d'une densité relative de l'ordre de 92 %.

I.1.3.3.1 Stade initial du frittage - Formation des ponts

Le stage initial correspond à la formation de ponts (ou cous) entre les grains. La visualisation du modèle des sphères tangentes (Figure I-4) permet de caractériser les différentes possibilités de transport de matière, lors de cette première étape de frittage nommée coalescence (sans génération de retrait). La présence de gradients de potentiel chimique (correspondants à des gradients de contraintes dus aux effets de courbure des surfaces impliquées) va conduire à la diffusion de matière vers la surface extérieure du pont de morphologie torique, en rouge sur la Figure I-4. La source de matière peut provenir de la surface des grains (mécanismes 1-2-3 cités dans le tableau ci-dessous) ou du centre des joints de grains (mécanismes 4 et 5). Il est également possible d'observer une croissance des cous toriques par déformation plastique des grains mettant en jeu des mécanismes de création / déplacement de dislocations (mécanisme 6). Cette dernière possibilité est plus particulièrement rencontrée pour la densification des poudres métalliques sous charge, à une température suffisante pour que les mécanismes impliquant des dislocations soient activés. Au final, ces différents types de transport de matière sont recensés dans le tableau adjoint à la Figure I-4.

		Sources de matière	Nature du déplacement	Retrait
3 2	1	Surface	Evaporation-condensation	Non
4	2	Surface	Diffusion en surface	Non
	3	Surface	Diffusion volume	Non
6	4	Joints de grains	Diffusion en volume	Oui
T	5	Joints de grains	Diffusion aux joints de grains	Oui
	6	Dislocations	Diffusion en volume	Oui

Figure I-4 : Représentation schématique des mécanismes de transport de matière intervenant au cours du frittage en phase solide

Pour passer de la phase de coalescence à la densification, il faut que les centres des grains se rapprochent, ce qui se traduit par un retrait macroscopique du compact frittant. Ceci est possible si la source de matière se situe au niveau des joints de grains, où si une déformation plastique des grains est possible (dislocations).

I.1.3.3.2 Stade intermédiaire et final du frittage - Elimination de la porosité

Une fois les ponts formés entre les particules, il reste environ 30 % de porosité dans le matériau (Figure I-3). Pour modéliser l'empilement des grains et visualiser la localisation de la porosité, la représentation de cuboctaèdres tronqués (Figure I-5), proposée par Coble, est couramment utilisée [9].

La porosité ouverte se situe sur les centres des arêtes des grains (Figure I-5, en bleu clair) et est représentée par des cylindres. Chaque pore ouvert est commun à trois grains. C'est cette porosité ouverte qui est la première à s'éliminer par diffusion aux joints de grains ou par diffusion en volume.

Au fur et à mesure de la densification, les pores deviennent isolés (pour une densité relative de 90 - 95 %). La porosité fermée est représentée par des sphères centrées sur les sommets des cuboctaèdres (Figure I-5, en bleu foncé). Elle est plus difficile à éliminer que la porosité intergranulaire. En effet, à ce stade-ci, un grossissement des grains est tout à fait possible, ce qui peut avoir pour conséquence un ralentissement de la densification. De plus, la présence d'un gaz piégé dans la porosité fermée aura pour effet de réduire la force motrice de frittage.



Figure I-5 : Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement des grains lors de l'étape d'élimination des pores

I.1.3.4 Evolution de la microstructure lors de l'élimination de la porosité -Croissance granulaire [6, 8, 10]

Lorsque le frittage est terminé, soit le matériau est dense, soit il est poreux. Lors des derniers stades du frittage, la taille moyenne des grains tend à augmenter. En général, à la fin du frittage, le seul mécanisme permettant de continuer à diminuer l'énergie du système, est la croissance granulaire. Cette partie décrit donc le mécanisme de grossissement des grains dans un matériau dense ou poreux.

Grossissement dans les matériaux denses

Si la poudre de départ est composée de grains de différentes tailles, les joints de grains seront courbes (imposés par l'équilibre des tensions aux jonctions des joints de grains). Du côté du petit grain, la matière est en compression alors que dans le gros grain, elle est en tension. Le transfert de matière s'effectue du petit grain (en compression) vers le gros grain (en tension). Les joints de grains se déplacent donc vers les petits grains, ce qui mène à la croissance des gros grains au détriment des plus petits.

Le cas des matériaux poreux est analogue à ce cas, mais s'avère un peu plus compliqué car il faut également tenir compte de la mobilité des pores.

Grossissement dans les matériaux poreux

Lorsqu'un pore est attaché à un joint de grains, il exerce sur ce dernier une force de freinage F_p . Cette force tend à déformer et à déplacer le pore. Le déplacement des pores se fait en sens inverse du flux de matière, et dans le même sens du déplacement du joint de grains.

Quand les pores sont présents aux joints de grains, la force motrice de la mobilité du joint de grains est la différence entre la force motrice du joint de grains sans pore, F_j , et la force de freinage des pores sur la migration du joint, F_p . La vitesse du joint de grains, v_j , est donnée par la relation (8) :

$$v_{i} = M_{i}(F_{i} - NF_{p})$$
 (8)

avec M_j la mobilité du joint de grains et N le nombre de pores par unité d'aire de joints de grains.

Pour un mouvement combiné du joint de grains et des pores, la vitesse de déplacement du joint de grains (v_j) est égale à celle du déplacement des pores (v_p) et est donnée par l'équation (9) :

$$v_i = v_p = M_p F_p \quad (9)$$

avec M_p la mobilité des pores (dépend de la dimension du pore et du mode de diffusion de la matière).

Pour un déplacement simultané des pores et des joints, la vitesse de déplacement du joint de grain est donnée par l'expression suivante :

$$v_{j} = \frac{M_{j}}{1 + N(\frac{M_{j}}{M_{p}})} F_{j}$$
 (10)

avec :

- o M_i, la mobilité du joint
- o N, le nombre de pores par unité d'aire de joint de grains
- o F_i, force exercée par un pore sur un joint en mouvement

Deux cas extrêmes peuvent être considérés :

- NM_j >> M_p: dans ce cas, la migration des pores contrôle la migration des joints de grains.
- NM_j << M_p: cela s'applique pour un faible nombre de pores ayant une forte mobilité. La migration des joints de grains est contrôlée par leur mobilité intrinsèque (contrôle des joints). Les pores n'affectent pas la migration des joints et v_j est réduit à : v_j=M_jF_j.

Deux possibilités d'évolution peuvent être envisagées : soit les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse et restent donc liés (Figure I-6a) (grossissement normal), soit les pores n'ont pas une mobilité suffisante pour suivre les joints de grains (grossissement anormal, exagéré), alors il y a séparation des pores et ceux-ci passent en position intragranulaire (Figure I-6b).



Figure I-6 : a) élimination des pores liés aux joints de grains ; (b) élimination des pores séparés des joints de grains - croissance anormale

Grossissement anormal des grains

Si la mobilité des pores est trop faible (pores de grande dimension) ou la densité de pores importante, il se produira une séparation des pores et des joints de grains $(v_j > v_p)$. Dans ce cas, la croissance granulaire peut s'accélérer car les joints de grains ne sont plus freinés par la porosité. S'il y a déjà des gros grains dans la microstructure, il y aura une croissance exagérée de ces gros grains au détriment des plus petits. Dans ce cas, la densification est presque arrêtée puisque la porosité intragranulaire est difficile à éliminer (le coefficient de diffusion en volume étant généralement plus faible que le coefficient de diffusion le long des joints de grains, l'élimination de la porosité résiduelle devient plus difficile).

I.1.4 Effet de la pression sur la densification - Frittage sous charge [8]

L'application d'une pression durant la densification d'une poudre (frittage sous charge) permet d'améliorer le taux de densification à une même température, par rapport à un frittage naturel (sans application de pression). En plus de son effet intrinsèque, la pression joue aussi un rôle d'homogénéisateur avec un effet direct sur le réarrangement et la destruction des agglomérats, particulièrement pour des poudres nanométriques granulées. Ce réarrangement permet également d'améliorer la densification.

L'effet intrinsèque de la pression appliquée peut être évalué à partir de la force motrice de frittage :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} + P \quad (11)$$

avec :

- \circ γ , l'énergie de surface
- P, la pression appliquée

La vitesse de densification sous pression se met sous la forme générale suivante :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{kP^{p}}{r^{m}} \quad (12)$$

avec p et m les exposants de contrainte et de granulométrie, respectivement. La constante k contient le coefficient de diffusion concerné, la tension solide-vapeur, le volume molaire du matériau et éventuellement l'épaisseur du joint de grain.

L'application d'une pression pendant le frittage permet de diminuer les températures de palier et de limiter la croissance granulaire [8, 11].

Deux techniques de frittage sous charge ont été étudiées et comparées au cours de cette thèse, les frittages SPS et HP. Les prochains paragraphes proposent une description de ces deux méthodes.

I.2 Le frittage SPS

Le frittage SPS, Spark Plasma Sintering, fait partie des procédés de frittages résistifs tout comme d'autres procédés pouvant s'y apparenter fortement mais où la notion de plasma est moins présente, comme le FAST (Field Activated Sintering Technique), le PECS (Pulsed Electric Current Sintering) [12], le PAS (Plasma Activated Sintering) [13], et bien d'autres encore [14, 15]...

Le frittage SPS est une méthode de densification, mettant en jeu l'application simultanée d'une force de compression uniaxiale et d'un courant électrique généralement continu et pulsé. C'est l'application de ce courant électrique, supposé passer à l'intérieur du compact frittant et/ou au sein du système de compaction (matrice et pistons presseurs) [5, 16], qui permet l'élévation de température (par effet Joule et conduction) et le déclenchement des mécanismes microstructuraux impliqués dans le frittage. Cette technologie confère au SPS une de ses caractéristiques les plus intéressantes, la forte vitesse de montée en température accessible (jusqu'à 600 °C/min). Les cycles thermiques sont donc très courts et pourraient répondre, sur ce point, aux exigences de cadences industrielles. Depuis ces dernières années, cette technique a connu un fort essor notamment avec la multiplication de ce type de machines à travers le monde.

I.2.1 Développement de le technique SPS

Cette technique connait un essor depuis ces dix dernières années, elle n'est pourtant pas si récente...L'idée de fritter des matériaux à l'aide d'un courant électrique est née dans les années 1930 avec le brevet de G. F. Taylor [17]. Celui-ci décrit un procédé et un appareil pour le frittage de poudres majoritairement composées de carbure de tungstène, WC. En 1944, G.D. Cremer améliore cette idée en proposant que la poudre soit confinée dans une matrice lors du frittage (courant électrique + pression) [18]. C'est à partir des années 60, qu'Inoue brevète l'idée d'une machine capable de fritter sous pression des matériaux avec des décharges électriques grâce à la création de plasma, ce qui permettrait d'obtenir des matériaux plus denses (par exemple dans le cas du nickel et du cobalt) tout en réduisant la pression appliquée [19-21]. Par manque d'applications technologiques et à cause des problèmes liés à la fabrication de ces machines (coût, forts courants nécessaires), cette idée novatrice n'a pas été réellement exploitée [2].

Une seconde génération de machines SPS, beaucoup plus petites, a été développée vers les années 1985-1990. L'ampérage maximum atteint est de 800 A. Ce n'est qu'à partir de la troisième génération de machines SPS (en 1994), l'ampérage pouvant atteindre 20 000 A, que ce procédé a été développé à l'échelle industrielle, notamment pour le frittage de matériaux composites.

I.2.2 Principe du SPS

Le procédé consiste en l'application simultanée d'un courant électrique (continu ou alternatif, pulsé ou non, Figure I-7 ; typiquement continu et pulsé) et d'une pression mécanique macroscopique uniaxiale (constante ou non pendant le cycle de frittage). Le lit de poudre est placé dans une matrice, elle-même placée entre deux pistons. Le tout est disposé et pressé entre deux électrodes qui permettent le passage du courant électrique (Figure I-8). Le courant électrique produit, est constitué généralement de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts (I, l'intensité et U, la tension, étant variables). Ce courant passe à travers les pistons, et peut également passer totalement ou en partie à travers le lit/compact de poudre suivant la conductivité électrique du matériau à fritter [5]. L'ordre de grandeur standard des courants électriques utilisés est typiquement compris entre 3 000 et 20 000 A, alors que la différence de potentiel reste égale à quelques volts. Les vitesses de chauffe peuvent être comprises entre quelques degrés et 600 °C/min, ce qui constitue un avantage significatif de la technologie SPS par rapport à d'autres méthodes plus conventionnelles, où la vitesse de chauffe se limite au maximum à quelques dizaines de degrés par minute. Le refroidissement se fait par passage d'eau froide à travers les électrodes. Cette étape est également rapide, ne prenant que quelques minutes. Typiquement la vitesse de refroidissement est de l'ordre de -100 °C/min et peut être contrôlée finement. Dans le cas du pressage à chaud conventionnel, par exemple, il faut plusieurs heures pour revenir à température ambiante (inertie du four).

Dans la majorité des cas, cet ensemble « matrice + pistons » est en graphite, les températures de frittage peuvent alors atteindre les 2 000 °C. Cependant, il est possible d'utiliser d'autres systèmes en acier ou en carbure ultra-dur, par exemple. Dans ces cas-là, la température d'utilisation est réduite à 500 °C et 700 °C, respectivement.

Le frittage SPS se fait généralement sous vide secondaire, mais il est également possible de travailler sous atmosphères contrôlées : neutre (azote, argon), réductrice (hydrogène) ou encore oxydante (les matrices ne seront alors pas en graphite mais en alumine, par exemple).



Figure I-7 : Signaux typiques du courant électrique utilisés dans les procédés résistifs: (a) DC constant; (b) AC; (c) courant DC pulsé et (d) DC + DC pulsé [14]

Dans le cas du frittage SPS, la chauffe est théoriquement le résultat d'un effet Joule de la matrice et/ou à l'intérieur du compact à l'échelle des cristallites. La matrice rayonne vers le compact et une partie de la chaleur produite par cette dernière se propage par conduction vers le cœur de l'échantillon. Pour des méthodes de frittage classiques, comme le frittage naturel et le pressage à chaud résistif, c'est le chauffage des résistances des fours qui permet l'élévation de température, la chaleur créée se transférant par convection / rayonnement des éléments chauffants vers la matrice et par conduction / rayonnement de la matrice vers le compact.



Figure I-8: Schéma de principe du SPS

I.2.3 Mesure de la température

Pendant un cycle SPS, la mesure de la température peut s'effectuer par plusieurs moyens, comme indiqués en Figure I-9 :

- soit par pyrométrie optique (à travers la matrice sur le flanc au plus proche de l'échantillon, ou à travers le piston supérieur par le dessus)
- o soit par un thermocouple placé dans la matrice, au plus près de l'échantillon.

Entre ces deux méthodes de mesure, une différence de plusieurs dizaines de degrés peut être relevée [5, 16]. C'est pour cette raison qu'il sera important de préciser la méthode de mesure de température à chaque exercice scientifique (rapport, publication). Il sera également très important de garder le même mode de mesure de température tout au long d'une même campagne expérimentale de frittage SPS.



Figure I-9 : Visualisation des zones pour la mesure de température par thermocouple et par pyromètre optique

I.2.4 Visualisation de la compaction du lit de poudre

Tout au long du cycle de frittage SPS, un capteur enregistre le déplacement du système piston/échantillon le long de l'axe de compaction, ce qui permet de suivre, directement sur l'écran de contrôle, la densification. Pour chaque essai, la variation de hauteur instantanée, ΔL (> 0), du compact est continuellement mesurée (une correction est faite pour chaque essai pour tenir compte de la dilatation relative à l'équipement SPS, pour cela un blanc est réalisé puis soustrait aux résultats de l'essai réalisé avec la poudre). Il est donc possible d'accéder à la hauteur instantanée du compact, $L = L_f + \Delta L_t - \Delta L$, où L_f est la hauteur finale du compact fritté et ΔL_t la variation totale de la hauteur enregistrée à la fin de l'essai. Finalement, il est facile de montrer que la hauteur instantanée de l'échantillon et sa densité relative instantanée sont reliées par :

$$D = \left(\frac{L_f}{L}\right) D_f \quad (13)$$

où D_f est la densité relative finale du compact fritté.

I.2.5 Frittage SPS : pour quels types de matériaux ?

Le SPS est, à priori, une technique appropriée pour le frittage de nombreux matériaux, qu'ils soient aussi bien conducteurs électriques / thermiques qu'isolants. Le SPS peut être utilisé pour consolider des matériaux traditionnels, nouveaux ou exotiques qui sont, soit disant, difficiles à fritter par des techniques plus conventionnelles, comme le pressage à chaud, par

exemple. De plus, le frittage SPS permettrait de fritter des poudres n'incorporant pas d'ajouts de frittage destinés à faciliter la densification au moyen d'une phase liquide. A titre d'information, quelques exemples de matériaux frittés par SPS sont donnés ci-dessous.

<u>Métaux</u>

- Fer nanocristallin [22], poudre d'aluminium [12]
- Alliage de fer et de molybdène [23]
- Assemblage métallique multicouches Mo-Si-Mo [24]
- Formation d'une nouvelle phase ($Cu_xV_2O_5$) par interaction directe du cuivre métallique avec de l'oxyde de vanadium V_2O_5 [25]...

Céramiques

- Oxydes : Al₂O₃-γ [13], Al₂O₃-α [26, 27], Y₂O₃ [28], YAG [29], MgO [30], ZrO2 [31], ZnO [32], YBaCuO supraconducteur où le SPS a permis d'élever la température critique du matériau de 90 à 107 K [33]
- Non-oxydes : frittage d'AlN translucide [34], de SiC [35], de BN cubique [36], cermets TiB₂ + Cu et ZrB₂ + Cu [37]...

Composites

Plusieurs composites de type céramique-métal, céramique-intermétallique, céramiquecéramique ont été frittés par SPS. En voici quelques exemples :

- WC-Co [38]
- Alumine-TiC-Ni [39]
- Si₃N₄/SiC [40]
- Si₃N₄/BN [41], le BN a un effet retardateur sur la croissance des grains de Si₃N₄, d'où un composite avec une microstructure plus fine
- HfB₂ + SiC, le SiC est ajouté pour augmenter la densification de HfB₂ pendant le SPS. Le SiC a permis la fermeture de la porosité mais aussi le contrôle de la taille de grains de HfB₂ [42]
- alliage CuTiZrNiSnSi à partir d'un mélange de poudres amorphes et de poudre de cuivre. Les particules de Cu apportent de la ductilité au produit final. Les matériaux obtenus ont d'excellentes propriétés mécaniques [43]

Polymères

Des études sur le frittage SPS des polymères ont été également réalisées, par exemple sur le polyéthylène, le polypropylène et le poly-imide [44].

I.2.6 Quels sont les mécanismes impliqués dans le SPS? Présence de plasma ?

Le nom de SPS, Spark Plasma Sintering, provient de l'éventuelle production de décharges plasmas et/ou de la production d'arcs électriques au voisinage des points de contact entre particules formant le cru à fritter.

A l'heure actuelle, et bien que le procédé ait plus de 40 ans et que bon nombre de matériaux aient été étudiés, les mécanismes mis en jeu durant le frittage SPS ne sont pas clairement établis. Plusieurs idées sont avancées.

• Idée 1 : présence de plasma

Lors des premiers stades du frittage, la plupart des auteurs mentionnent la génération d'un plasma / étincelles, et aussi d'une pression d'impact des étincelles [2], de manière momentanée entre les particules, ce qui auraient pour action d'activer leur surfaces par un nettoyage de toute matière adsorbée (ex : oxydes, gaz) [1, 4, 12, 15, 24, 45]. De ce fait, le transport atomique et calorifique vers les points de contacts entre les particules seraient favorisés, ce qui aurait pour conséquence une accélération de la densification du compact [1, 5, 12, 13, 24].

• Idée 2 : il n'y a pas de plasma, mais l'électromigration peut être impliquée

En effet, à l'heure actuelle, aucune étude sérieuse ne confirme l'existence d'un plasma lors du frittage SPS et ceci quel que soit le matériau impliqué [5, 15, 24, 42, 44]. Au contraire, une étude prouvant l'absence de plasma lors du frittage SPS de poudres de cuivre, d'aluminium et d'alumine pourrait alimenter de nouveaux débats [3].

D'autres phénomènes, engendrés par la présence de courant électrique peuvent affecter la densification. Ceci est montré par Olevsky et Froyen dans le modèle qu'ils ont établi pour des matériaux conducteurs et faiblement poreux, en prenant pour exemple l'aluminium [46]. Ce modèle est basé sur une contribution forte du phénomène d'électromigration.

Munir et al. ont également montré que seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de la densification plus rapide par SPS [11]. L'effet du champ électrique sur le transport de la matière pourrait alors être évalué, là aussi, à partir de la théorie de l'électromigration. Ces résultats restent néanmoins toujours sujets à débats.

• Idée 3 : le SPS n'apporte rien de plus...

...qu'une technique de mise en forme plus conventionnelle comme le pressage à chaud standard. C'est ce que pensent certains auteurs (Langer, Guillon [47], Bernard-Granger [48]). En comparant pressage à chaud et frittage SPS sur différents types de poudres (alumine, zircone), ils ont montré qu'il était possible d'obtenir des matériaux ayant des microstructures identiques, même si les températures expérimentales sont à priori différentes et plus basses dans le cadre du frittage SPS. Ils proposent donc que les températures sont sous-estimées dans le cadre du SPS, du fait d'un dispositif de mesure inadéquate. A ce jour, il est cependant à souligner que les résultats rapportés par ces auteurs ne concernent que des matériaux faiblement conducteurs électriquement. Les résultats pourraient donc être différents sur des matériaux bien meilleurs conducteurs de l'électricité.

I.2.7 Frittage SPS : quels types de produits sont obtenus ?

Un des avantages indéniables du frittage SPS est qu'il permet de réduire considérablement les temps de cycle par rapport au pressage à chaud, par exemple, du fait de vitesses de chauffe et de refroidissement très élevées. Des cycles relativement courts (de l'ordre de la dizaine de minutes) permettent d'envisager des gains en productivité, de contrôler la densification et de limiter la croissance granulaire.

Produit à structure nanométrique

Avec le besoin croissant de consolider des nanopoudres, la conservation de la microstructure initiale dans le matériau densifié reste encore un challenge. En effet, les céramiques nano cristallines peuvent avoir des propriétés physiques spécifiques (pouvoir catalytique, propriétés thermiques et électriques grâce au confinement quantique...) qui ne sont pas forcément présentes dans les céramiques à taille de grain conventionnelles dans la gamme $0.2 - 2 \mu m$. Cependant, la conservation de la structure nano n'est pas accessible avec des procédés conventionnelles s'il est recherché une densité finale au plus proche de la densité théorique. Dans ces cas-là, il y a un phénomène de croissance des grains qui peut devenir

incontrôlable et déboucher sur de la croissance exagérée / anormale. Dans le cas du frittage SPS, la rapide montée en température associée à une température de frittage supposée plus faible et à l'application d'une contrainte, permet donc l'obtention d'une microstructure fine avec une croissance de grain limitée et donc de conserver le caractère « nano » de la poudre de départ, comparativement à ce qui est obtenu pour le même matériau fritté de manière naturelle [1].

Cependant, comme il sera montré dans la partie I.3.3, le HP permet aussi de fritter des produits à structures nanométriques.

Produits à porosité contrôlée

Il est possible par SPS de contrôler les conditions expérimentales afin de maîtriser la microstructure finale des matériaux. Ainsi, en jouant sur la température, la pression, le temps de palier et les séquences de pulses, il est possible de fritter en un temps très court un même matériau avec différentes densités / taille de grains [49, 50]

Produits texturés

Puisqu'une compression uniaxiale est appliquée lors du frittage SPS il est également possible de réaliser des produits texturés [51, 52]. Cette modification de la microstructure peut modifier certaines propriétés physiques, comme par exemple l'amélioration des propriétés thermoélectrique et mécanique de Bi_2Te_3 fritté par SPS en favorisant la croissance de grains aciculaires, dans une direction perpendiculaire à la direction d'application de la contrainte [52].

I.2.8 Inconvénients - Hétérogénéité de la microstructure:

Le problème d'hétérogénéité de la distribution de la température lors d'un frittage SPS a été observé par différents auteurs, à l'aide par exemple, d'expériences avec différentes méthodes de mesure de température (thermocouple, pyromètre...) ou à l'aide de la méthode de simulation par éléments finis [16, 45, 53]. La différence de température (gradients thermiques radiaux et axiaux) entre certains endroits du lit de poudre qui se compacte, peut atteindre plusieurs centaines de degrés, d'où une différence de densité et très souvent de taille de grains entre la surface, le cœur et les côtés de l'échantillon fritté. Si la conductivité thermique de la matrice (graphite par exemple) est bien plus élevée que celle de l'échantillon, le
gradient de température sera plus important dans l'échantillon. Le gradient de température dépend de la conductivité thermique du matériau, du temps de frittage, de la température et de la puissance du courant [45]. Cela est d'ailleurs à cause de ce problème de gradients, que les formes des objets frittés par SPS sont, à ce jour, simples et que leur taille est limitée.

I.2.9 Résumé des avantages et des inconvénients supposés de la technologie SPS

Avantages :

- Procédé de frittage rapide
- Croissance granulaire contrôlée (des nanomatériaux peuvent être préparés)
- Les étapes de compaction et de frittage sont combinées en une opération
- Meilleure purification et activation supposées de la surface des particules
- Frittage de toutes sortes de matériaux
- Facile à utiliser.

Inconvénients

- Formes géométriques simples et de taille limitée (dû aux gradients thermiques au sein de l'échantillon)
- Coût du générateur de courant pulsé
- Contamination au graphite
- Production de masse encore limitée...

Dans le but d'évaluer la technologie de frittage SPS, il est nécessaire de la comparer avec une méthode plus conventionnelle et donc mieux connue. La voie de frittage se rapprochant le plus du SPS est le pressage à chaud résistif (HP pour Hot-Pressing). C'est ce procédé qui, dans la littérature, a servi de comparaison au SPS, en termes de cycle thermique (température, palier,...), de microstructure et de mécanismes de densification [54] [47] [55]. C'est ce même procédé de comparaison qui a été retenu dans la thèse.

I.3 Le pressage à chaud (HP) résistif

I.3.1 Principe



Figure I-10 : Schéma de principe du HP

Par HP, la poudre est introduite et pressée dans un système identique à celui du SPS (matrice + pistons), comme cela est montré sur la Figure I-10. Le cycle thermique s'effectue également sous vide. La seule différence avec le SPS est la manière de chauffer. Par HP, la matrice contenant la poudre est chauffée par radiation d'éléments chauffants, positionnés autour du système matrice / pistons destiné à la compaction du lit de poudre. Ainsi, l'échantillon est chauffé par conduction thermique de la surface externe de la matrice vers la poudre elle-même. La montée en température est beaucoup plus lente, au maximum 20-30 °C/min, le refroidissement prend quelques heures (vitesse de refroidissement HP = -(10-15) °C/min, contre -(100-200) °C/min par SPS).

Par HP, le déplacement du système dans l'axe de pressage est également mesuré par un capteur de déplacement, comme par SPS.

I.3.2 Frittage HP : matériaux frittés

Comme pour le SPS, le HP permet de fritter un large éventail de matériaux comme les métaux [56], les céramiques [57], les composites [58]...Le HP se révèle également une bonne technique pour densifier des poudres nanométriques [59, 60]. L'application d'une pression permet comme pour le frittage SPS d'améliorer la densification tout en ayant une croissance granulaire contrôlée [61]. Par exemple, en traçant la trajectoire de frittage (évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative), Mazaheri [62] a montré que le HP permet de limiter la croissance granulaire par rapport à un frittage naturel dans le cas de ZnO (Figure I-11).



Figure I-11: Evolution de la taille de grain en fonction de la densité relative pour différentes techniques de frittage de ZnO : frittage naturel, HP et frittage deux-étapes [62]

I.3.3 Trajectoire de frittage - Comparaison SPS / HP

Bernard-Granger [54] a montré que la trajectoire de frittage de la zircone TZ3Y par SPS est comparable à celle obtenue par HP (Figure I-12). En outre, ce n'est qu'à partir d'une densité relative de 96 - 97 % que la croissance granulaire s'accélère et ceci de manière identique, que le frittage soit réalisé par SPS ou HP.



Figure I-12. : Trajectoires « taille de grain/densité relative », appelées carte de frittage, obtenues par HP et SPS de TZ3Y. La vitesse de chauffe est fixée à 25 et 50 °C/min pour le HP et le SPS, respectivement. P = 100 MPa dans les deux cas [54]

De manière similaire, Langer [47] a montré que, pour une même vitesse de chauffe, la trajectoire de frittage par HP et par SPS est identique pour une poudre d'alumine (Figure I-13).



Figure I-13 : Carte de frittage de l'alumine, obtenues par HP et SPS. La vitesse de chauffe est fixée à 10 °C/min pour le HP et le SPS, P = 50 MPa dans les deux cas [47]

En conclusion, le frittage SPS n'est donc pas la seule technique permettant de contrôler la densification et la croissance granulaire.

Dans le but d'étudier les mécanismes de densification se produisant lors des frittages SPS et HP, il est nécessaire d'établir une équation cinétique dérivée d'une équation de fluage. Cette équation cinétique a été établie par Guillaume Bernard-Granger [31, 63, 64]. Les principales étapes de son établissement sont décrites dans la partie ci-dessous.

I.4 Equation phénoménologique du fluage

Bernard-granger [31, 63, 64] a proposé une nouvelle équation pour le frittage SPS en utilisant une méthodologie proche de celle utilisée par Mukherjee [65] dans le cas du fluage de métaux denses. Dans ce paragraphe, sont cités les points clés de la démarche de Bernard-Granger adaptée au frittage sous charge et donc indifféremment au frittage SPS et au HP. Au cours de <u>cette thèse, les mêmes équations ont été utilisées pour la détermination des</u> <u>mécanismes de densification impliqués dans les essais SPS et HP, ceci quel que soit le</u> <u>matériau étudié.</u>

I.4.1 Fluage de métaux denses :

Il a été montré, dans les années 1970-1980, que le transport de matière pendant le frittage sous charge pouvait être considéré comme proche de ce qui se passait pendant le fluage à haute température [66, 67]. Dans la publication de Coble [66], il a été précisé que l'adaptation des modèles de fluage à la densification assistée par la pression, pouvait seulement <u>approximer</u> la vitesse de densification instantanée. En effet, les équations de flux sont telles que le flux de matière arrive aux joints de grains dans le cas du fluage et à la surface des pores dans le cas du frittage sous charge. Dans les modèles de fluage, la surface des joints de grain est limitée, reste constante et est reliée à la taille de grains. Pour la densification d'un compact de poudre, l'aire de la surface d'un pore varie et tend vers zéro quand les pores disparaissent. C'est pour cette raison qu'une application rigoureuse des équations de fluage à la densification assistée par pression est exclue. Le frittage SPS peut donc être analysé uniquement en utilisant une approche dérivée du fluage, tout en gardant à l'esprit que les résultats seront <u>approximés</u>.

Dans la plupart des cas, quand le fluage est réalisé sur des métaux totalement denses, une droite est obtenue pour un large domaine de contraintes et de températures, quand ln(Z) est

tracé en fonction de ln(σ), Z étant le paramètre de Zener-Hollomon ($Z = \varepsilon e^{\frac{Q}{kT}}$ où ε est la vitesse de fluage, Q l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température absolue), et σ la contrainte macroscopique appliquée. Il est alors possible d'écrire $Z = A_1 \sigma^n$, où n est la pente des droites expérimentalement obtenues et A₁ une constante dépendant des propriétés du matériau.

Comme le fluage est une déformation plastique, il est logique que les propriétés de fluage dépendent du module de cisaillement du matériau dense, μ . McLean et Halle ont proposé l'utilisation d'une variable adimensionnelle σ/μ [68]. Ainsi, ils ont obtenus des droites pour différents métaux purs répondant à la loi empirique modifiée $Z = A_2(\sigma/\mu)^n$, où A_2 est une constante. Puisque cette équation n'est pas correcte d'un point de vue dimensionnel, Mukherjee [69] a proposé une expression empirique modifiée, toujours appliquée au taux de fluage de métaux denses : $Z = A_3(\sigma/\mu)^{n-1}(\sigma\Omega/kT)$, où Ω est le volume atomique défini par Herring [70] ($\Omega = \psi b^3$ où b est le paramètre élémentaire de maille et ψ une constante de proportionnalité) et A_3 une constante. En réarrangeant la précédente équation :

$$\frac{\epsilon kT}{\mu b} = A'_3 \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n b^2 e^{-Q/kT} \quad (14)$$

où A'_3 est une constante.

En faisant l'hypothèse d'un mécanisme basé sur la diffusion de lacunes, le coefficient de diffusion peut être exprimé par $\phi = \beta \overline{v} b^2 e^{-Q/kT}$, où β est un facteur géométrique dépendant de la structure cristallographique du matériau supposé isotrope et \overline{v} la fréquence vibrationnelle atomique autour de sa position d'équilibre. Enfin, Mukherjee a proposé les expressions empiriques suivantes [69] :

$$\frac{\varepsilon kT}{\mu b} = A'_3 \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \frac{\phi}{\beta \overline{\upsilon}} \quad (15) \text{ ou } \frac{\varepsilon kT}{\mu b} = A_4 \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad (16)$$

où A₄ est une constante.

I.4.2 Application aux cas de compacts poreux

Dans cette thèse, l'analyse se portera sur le frittage de poudre. Il est donc indispensable de faire intervenir la densité relative du compact de poudre dans les équations dérivées du fluage. C'est ce qu'a fait Coble au début des années 1970 [66]. Dans ce cas-là, en utilisant la

même méthodologie que précédemment, il est possible de proposer un paramètre du type Zener-Hallomon s'écrivant :

$$Z' = B_1 \sigma_{eff}^n = \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} e^{Q_d / RT} \quad (17)$$

où σ_{eff} est la contrainte effective appliquée au lit de poudre, D la densité relative instantanée du compact, (1/D)(dD/dt) est substitué à ε comme montré par Coble [66], Q_d l'énergie d'activation pour la densification, B₁ une constante, R la constante des gaz parfaits.

Puisque la densification sous pression peut être également vue comme une déformation plastique, il est judicieux de considérer le paramètre Z' comme dépendant aussi du module de cisaillement effectif du compact, μ_{eff} , sur la base d'une loi empirique, comme il a été proposé à l'origine pour le fluage de métaux totalement denses. Ainsi la nouvelle expression proposée est $Z'=B_2(\sigma_{eff}/\mu_{eff})^n$, où B_2 est une constante. Là encore, comme pour le fluage de métaux purs, la dernière équation est transformée pour respecter les dimensions. Il est alors obtenu :

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\frac{kT}{\phi b\mu_{eff}} = B_3 \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n (18)$$

où B3 est une constante. L'équation précédente peut s'écrire comme suit :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = B_4 \frac{\phi}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (19)$$

où B_4 est une constante.

Pour des matériaux denses ayant une taille de grain submicronique (métaux ou céramiques), le phénomène de superplasticité peut se rencontrer durant le fluage à hautes températures et, empiriquement, la vitesse de fluage est aussi inversement proportionnelle à la taille de grain à la puissance p. La dernière équation peut donc être modifiée et appliquée aux cas de la densification de poudre lors du frittage sous pression uniaxiale, en respectant la cohérence des dimensions :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = B_5 \frac{\phi}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n (20)$$

où B₅ est une constante et G la taille de grain.

Comme l'expression du coefficient de diffusion $\operatorname{est} \phi = \phi_0 e^{-Q_d / RT}$ avec Φ_0 le facteur préexponentiel, il est possible d'établir la relation finale qui sera appliquée, dans cette thèse, au cas de la densification sous charge uniaxiale de compacts de poudres :

$$\boxed{\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n} (21)$$

avec :

- o D, la densité relative instantanée du compact
- o t, le temps
- o T, la température
- $\circ \mu_{eff}$, le module de cisaillement effectif du compact
- o K, une constante
- o R, la constante des gaz parfaits
- o b, le vecteur de Burgers
- o G, la taille de grain
- \circ σ_{eff} , la contrainte effective appliquée au lit de poudre
- o n, l'exposant de contrainte
- o p, l'exposant de taille de grains
- o Q_d l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification

L'équation (21) fait intervenir un module de cisaillement effectif et une contrainte effective appliqués aux cas de compacts poreux [31] :

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+v_{eff})} \frac{D-D_0}{1-D_0} \quad (22) \quad \text{et} \quad \sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)} \sigma_{mac} \quad (23)$$

avec :

- E_{th}, le module d'Young du matériau totalement dense (dépendant de la température)
- \circ v_{eff}, le coefficient de Poisson effectif du compact
- o D₀, la densité relative initiale du compact
- $\circ~\sigma_{mac},$ la pression de compaction macroscopique appliquée au compact

L'équation (21) peut être utilisée dans un certain domaine de validité, généralement compris entre 70 et 95 %. En effet, pour des densités inférieures à 70 %, l'arrangement granulaire est trop important. Pour des densités relatives supérieures à 95 %, la validité de l'équation (21) est limitée par la croissance granulaire anormale. Pour établir quel(s) est (sont) le(s) mécanisme(s) contrôlant la densification d'un matériau durant le SPS ou le HP, il est nécessaire de déterminer les valeurs des trois paramètres clés que sont : l'énergie d'activation de densification Q_d , l'exposant de contrainte n et l'exposant de taille de grains p. La détermination de ces paramètres permet d'émettre des hypothèses concernant les mécanismes contrôlant la densification au cours du frittage SPS ou HP, ces hypothèses devant obligatoirement être confirmées par des observations par microscopie électronique en transmission de la microstructure du matériau fritté.

Des modèles phénoménologiques ont été développés pour décrire le fluage à hautes températures de céramiques polycristallines, où Q_d , n et p ont des valeurs particulières et où Q_d a un caractère spécifique lié au mode de diffusion des espèces migrantes (joints de grain ou volume) [71-74]. Ainsi, les couples « n et p » les plus classiques peuvent être cités :

- Si les joints de grains sont des sources/puits parfaits de lacunes [71] :
 - n=1 et p=2 : le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grains accommodé par une diffusion en volume, l'énergie d'activation ayant un caractère "volume",
 - n=1 et p=3 : le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grains accommodé par une diffusion aux joints de grains, l'énergie d'activation ayant un caractère "joints de grains",
- Si les joints de grains sont des sources/puits imparfaits de lacunes[73] :
 - n=2 et p=1 : le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grain accommodé par un mécanisme en série du type {réaction d'interface/diffusion en volume}, contrôlée par l'étape de réaction d'interface, l'énergie d'activation ayant un caractère "volume",
 - n=2 et p=2 : le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série du type {réaction d'interface/diffusion aux joints de grains}, contrôlée par l'étape de réaction d'interface, l'énergie d'activation ayant un caractère "joints de grains".
- Si la densification procède par un mécanisme contrôlé par la montée des dislocations
 [72, 74] :
 - n=4.5 et p=0 : si la densité de sources de dislocations est indépendante de la contrainte effective. L'énergie d'activation a un caractère de type "volume",

n=3 et p=0 : si la densité de sources de dislocations est dépendante de la contrainte effective. L'énergie d'activation a un caractère de type "volume".

Cette partie bibliographie a exposé quelques interrogations et problèmes liés au frittage SPS, comme par exemple :

- *l'hétérogénéité de la microstructure,*
- la mesure de la température,
- *le passage supposé ou non dans le compact du matériau à fritter.*

Le point clé du SPS est le passage du courant dans le système de compaction en graphite et / ou dans le compact de poudre à fritter. Les études précédentes [5] ont pu montrer que la proportion de courant passant dans la matrice ou dans l'échantillon dépend fortement de la conductivité électrique du matériau. Une question peut alors se poser : est-ce que le passage de ce courant électrique (dans la matrice et/ou dans la poudre) appliqué lors du frittage SPS peut modifier les mécanismes de densification de différents matériaux, d'isolants à conducteurs électriques ? Pour y répondre, plusieurs matériaux ayant différentes conductivités thermiques et électriques ont été retenus. Pour chacun de ces matériaux, les mécanismes de densification par SPS sont identifiés. Pour discriminer l'effet du courant, les résultats sont comparés à ceux obtenus par HP (frittage sous charge similaire au SPS mais sans présence de courant électrique).

L'étude a donc été réalisée en allant d'un matériau isolant (verre sodo-calcique) à un conducteur (cuivre) en passant par un conducteur mixte (YZrTiO) et un conducteur électrique mais mauvais conducteur thermique (quasicristaux AlCuFe).

Les résultats des caractérisations de ces matières premières sont exposés dans la partie II – Synthèse et caractérisation des poudres étudiées.

Les différents moyens de caractérisation de ces poudres à fritter sont décrits dans l'Annexe 1 - Techniques expérimentales.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des poudres étudiées

La grande différence entre le SPS et le HP réside dans le passage d'un courant électrique à travers le système de compaction en graphite et / ou dans le compact de poudre pendant le frittage SPS. Mais quel rôle peut jouer ce courant sur la microstructure du produit fritté ? Est-ce que les mécanismes de densification et la microstructure peuvent être différents lors du SPS et du HP, et ce, suivant les conductivités thermiques / électriques du matériau? Pour y répondre, quatre matériaux de différentes conductivités thermiques et électriques ont été retenus.

Durant cette thèse, plusieurs matériaux ont été étudiés, en allant d'un matériau isolant (thermique et électrique) à un matériau conducteur (thermique et électrique). Sur la Figure II-1 est répertoriée la résistivité électrique de quelques matériaux communs et celle des matériaux utilisés durant cette thèse, en rouge (verre, zircone dopée, QC et cuivre).

La Figure II-2 représente la conductivité thermique de différents matériaux à température ambiante. <u>En rouge sont, là aussi, indiqués les matériaux étudiés lors de cette thèse</u>. Il n'y a pas une grande différence de conductivité thermique dans le cas du verre, des QC et de la zircone dopée. Seul le cuivre se détache des autres matériaux.

Le graphite utilisé pour le système « matrice et pistons » a une conductivité électrique et thermique de 1.6. $10^{-3} \Omega$.cm et 80 W.m⁻¹.K⁻¹, respectivement.



Figure II-1 : Résistivité électrique de quelques matériaux communs et des matériaux utilisés pendant cette thèse (en rouge)



Figure II-2 : Conductivité thermique de quelques matériaux communs et des matériaux utilisés pendant cette thèse (en rouge)

Ce chapitre présente les caractérisations physico-chimiques et microstructurales des matériaux pulvérulents étudiés durant cette thèse, en allant du matériau le plus résistif électriquement au plus conducteur électrique.

II.1 Verre sodo-calcique (isolant thermique et électrique)

II.1.1 Caractérisation morphologique et chimique des microbilles de verre

Pour étudier le frittage SPS et HP d'un matériau électriquement et thermiquement résistif, l'étude s'est portée sur un matériau très commun et très connu, le verre sodo-calcique. Les microbilles de verre sodo-calcique, référence GL0191B5/45-53 produites par la société Mo-Sci Specialty Products L.L.C. (Rolla, Missouri, USA), ont été sélectionnées. Elles sont fabriquées à partir de verres recyclés, cependant leur procédé d'élaboration reste confidentiel.

II.1.1.1 Analyse morphologique

Les microsphères apparaissent globalement blanches avec un reflet légèrement vert. Elles ont une distribution en taille comprise entre 30 et 100 μ m avec un diamètre moyen d'environ 55 μ m (Figure II-3), en accord avec les observations réalisées au MEB.



Figure II-3 : Distribution granulométrique des microbilles de verre sodo-calcique (granulométrie

Laser)

II.1.1.2 Analyse chimique

D'un point de vue chimique, une analyse élémentaire a été réalisée par fluorescence X, les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Elément	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	PbO
%mass.	72.40	13.30	9.10	3.83	0.70	0.32	0.21	0.04	<160ppm	<155ppm
%mol.	71.37	12.71	9.61	5.63	0.41	0.12	0.13	0.03	<62ppm	<41ppm

 Tableau 1 : Composition chimique des microbilles de verre sodo-calcique (% atomique et massique)

obtenue par fluorescence X

Cette composition est une composition typique d'un verre à vitres sodo-calcique [75]. Un verre sodo-calcique est composé de nombreux oxydes, mais élaboré à partir de trois constituants de base : SiO₂, Na₂O et CaO. Dans les microbilles analysées, la silice s'y retrouve en majorité, elle constitue l'oxyde formateur du réseau vitreux. L'oxyde de sodium, appelé fondant, est également présent en forte quantité. Son but est d'abaisser la température de fusion du verre. L'oxyde de calcium, quant à lui, est un stabilisant du réseau. Il sert à compenser l'action des fondants introduits dans la composition du verre. Typiquement, les stabilisants rendent le verre plus résistant mécaniquement, plus brillant et moins soluble à

l'eau. Les éléments présents dans les microbilles de verre peuvent être regroupés par familles respectives d'oxydes modificateurs : les fondants, stabilisants et additifs. Na₂O, K₂O et MgO sont des fondants, CaO et Al₂O₃ sont des stabilisants, PbO, Cr_2O_3 et TiO₂ sont des additifs. Fe₂O₃ est à la fois un stabilisant et un additif.

L'observation au MEB (Figure II-4a) montre que la plupart des microbilles sont pleines et que seulement une faible proportion de billes est creuse (environ 3 % en nombre, un exemple est montré en Figure II-4c). De plus, en utilisant les électrons rétrodiffusés, l'observation indique que les microsphères ne sont pas toutes chimiquement homogènes (contrastes différents de certaines billes). Certaines possèdent une couche de fondant sur leur surface (Figure II-4d). Des pointés EDS sur cette couche révèlent la présence majeure de sodium. De plus, une analyse microsonde (Figure II-5) effectuée sur la poudre de départ montre que chaque microsphère a une composition légèrement différente des autres. Ceci est bien visible en se focalisant sur l'élément aluminium.



Figure II-4 : Micrographies MEB de la poudre de départ a) vue d'ensemble, b) bille commune, c) bille creuse et d) bille recouverte d'une couche de fondant riche en sodium



Figure II-5 : Analyse microsonde des éléments majoritairement présents dans les billes de verre sodocalcique (billes enrobées dans une résine puis polies)

Une analyse DRX (Figure II-6) réalisée sur la poudre de verre broyée confirme le caractère amorphe de la matière première. Aucune phase cristalline n'est détectée sur la poudre de départ.



Figure II-6 : Diffractogramme de la poudre de verre sodo-calcique broyée

II.1.2 Caractérisation thermique des microbilles de verre

Une analyse ATM (Figure II-7) par dilatométrie horizontale a été réalisée à Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers, France) pour évaluer les températures caractéristiques des microbilles de verre.



Figure II-7 : Analyse TMA des microbilles de verre sodo-calcique

La température supérieure de recuisson (S) est évaluée lorsque la viscosité atteint environ 10^{13} dPa.s. La température de ramollissement dilatométrique (R) est la température pour laquelle la viscosité vaut environ ~ 10^{11} dPa.s (qui est différent du ramollissement - soufflage (appelé Littleton $10^{7.65}$ dPa.s)). Les températures S et R sont mesurées respectivement à 540 °C et à 580 °C.

Les valeurs {données Saint-Gobain Recherche} attendues pour un Planilux® (sodo-calcique vitrage) sont :

- $S \sim 548 \ ^{\circ}C \pm 5 \ ^{\circ}C$
- R ~ 598 °C \pm 10 °C (sur verre trempé)

Ces valeurs se rapprochent de ce qui a été mesuré sur les billes de verre sodo-calcique utilisées durant cette thèse.

La température de transition vitreuse, T_g , est la température où la viscosité atteint $10^{12.3}$ dPa.s. Elle peut être mesurée par DSC et caractérisée par un changement de flux important aux alentours de T_g . Dans le cas des microbilles de verre sodo-calcique, T_g est mesurée égale à 560 °C. L'étude du frittage SPS et HP d'un conducteur mixte a été réalisée dans le but de comparer les conductivités des matériaux ainsi frittés, et donc de conclure quant aux avantages / intérêts du SPS par rapport au HP.

II.2 Zircone dopée Y et Ti, notée YZrTiO (conducteur mixte et isolant thermique)

II.2.1 Définition d'un conducteur mixte

Un conducteur mixte est un conducteur pouvant présenter une conduction ionique ou protonique ainsi qu'une conduction électronique. Les conducteurs mixtes peuvent être utilisés :

- en tant qu'électrode dans les piles à combustibles SOFC (solid oxide fuel cell), ils permettent d'augmenter la région électro-active et la cinétique des réactions électrochimiques,
- en tant que réacteur catalytique dans les membranes de transport d'oxygène.

II.2.2 Choix de la composition - YZrTiO

Le choix s'est porté sur une composition de conducteur mixte à base de zircone yttriée donnant des résultats encourageants dans la bibliographie [76, 77]. Une composition déjà étudiée a été volontairement choisie pour pouvoir comparer la conductivité totale des produits frittés par des techniques conventionnelles (résultats obtenus dans la bibliographie), par SPS et par HP.

Avec les frittages SPS et HP, il est attendu un produit à forte densité tout en gardant une microstructure fine. Les conductivités électriques des frittés SPS et HP seront comparées.

Dans le but d'étudier le frittage SPS et HP de la poudre d'YZrTiO (évolution de la taille des grains, analyses microstructurales, détermination des mécanismes de densification), il est nécessaire de partir avec des poudres relativement fines, homogènes en taille et de

composition précise et homogène. Pour répondre à ces exigences, une synthèse par voieliquide semble la mieux adaptée.

II.2.3 Synthèse d' Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930}

Différents procédés d'obtention de poudres céramiques sont utilisés pour synthétiser des compositions de conducteurs mixtes. Parmi eux, le frittage solide-solide (synthèse par voie sèche), la co-précipitation (voie liquide) ou encore la voie sol-gel (voie liquide). Cette dernière voie a été choisie pour :

- o sa simplicité,
- o sa rapidité,
- pour la bonne maîtrise de la stœchiométrie souhaitée au départ avec une grande pureté chimique des matériaux obtenus,
- pour la bonne homogénéité de la poudre obtenue avec des tailles de particules fines (< 100 nm) présentant une homogénéité de leur forme.

Cette technique consiste à obtenir des oxydes à partir de précurseurs organiques (pour la majorité) après calcination. L'Annexe 2 donne le détail du calcul des masses des précurseurs et des volumes de solvants utilisés.

Une solution de sels et une solution organique sont parallèlement préparées puis mélangées comme il est indiqué sur la Figure II-8.



Figure II-8 : Schéma des différentes étapes de la synthèse d'YZrTiO

II.2.3.1 Préparation de la solution de sels précurseurs

Les sels précurseurs sont introduits (dans les proportions déterminées en Annexe 2, pour obtenir la phase $Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930}$) et dissous totalement dans de l'eau distillée ultrapure à température ambiante sous agitation (300 rpm).

Le pH de cette solution est égal à 1-2. Des béchers en PTFE sont utilisés car ils présentent une bonne stabilité chimique malgré ces conditions acides.

II.2.3.2 Préparation de la solution alcoolique

Parallèlement, du polyéthylène glycol est dissout dans de l'isopropanol. L'alcool représente 90 % en poids de la solution organique. La dissolution se fait sous agitation à 40 °C jusqu'à

dissolution totale du PEG ; le PEG servant à la consolidation du système et à une meilleure homogénéité des espèces en solution. La solution devient alors transparente.

II.2.3.3 Evaporation des solvants - Formation du gel

Les deux solutions précédentes sont mélangées de manière à ce que la solution de sels représente 50 % en poids de la solution finale. La solution finale est ensuite portée sous agitation à 50 °C pendant 1 h pour favoriser l'homogénéisation. La dernière étape est le passage de cette solution à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer un maximum de solvant.



Figure II-9 : Gel transparent obtenu après évaporation des solvants dans l'évaporateur rotatif l'évaporateur rotatif

Le séchage et l'évaporation du solvant se font à l'évaporateur rotatif (Figure II-9) sous pression réduite (P_{atm} -1000 mbar) à 65 °C. L'obtention d'une pâte transparente visqueuse (Figure II-9) indique la fin de l'évaporation.

Le procédé sol-gel se déroule généralement selon deux étapes successives, l'hydrolyse et la condensation. La condensation des sels précurseurs se fait par oxolation / alcoxolation / olation. A noter que les quantités d'eau et de solvant peuvent certainement être réduites, car elles n'ont pas été optimisées.

II.2.3.4 Déliantage

Le gel récupéré dans l'évaporateur rotatif est disposé dans un creuset en alumine pour pouvoir éliminer tous les résidus organiques et récupérer la poudre cristallisée d'YZrTiO. L'étape de déliantage s'effectue dans un four à 600 °C pendant 30 min. La rampe de montée a été choisie volontairement faible (50 °C/h) pour faciliter le départ des gaz. Le

refroidissement se fait par inertie du four. Une poudre de couleur blanche (Figure II-10) est obtenue après cette étape de déliantage.



Figure II-10 : Obtention d'une poudre blanche après un déliantage dans un creuset en alumine sous air à 600 °C pendant 30 min

II.2.3.5 Broyage - Tamisage de la poudre

Un broyage manuel au mortier permet de casser les agglomérats. Cependant comme la poudre reste encore trop grossière (Figure II-11a : grains supérieurs à 100 μ m), il faut envisager un broyage plus élaboré. Pour cela, la poudre est broyée dans un flacon en plastique souple à l'aide de billes d'alumine de diamètre 2 mm dans de l'isopropanol. La proportion des billes en alumine (~ 500 g) est bien supérieure à la quantité de poudre (~15 - 20 g) et d'alcool (~ 30 mL) introduite pour essayer de reproduire un broyage façon « attrition ». Le broyage s'effectue pendant 48 heures au tourne-jarres à 70 rpm. Après cette étape, la séparation des billes d'alumine se fait grâce à un tamis 11 μ m en nylon. La suspension est versée à travers ce tamis, puis séchée par évaporation de l'isopropanol dans une étuve ventilée à 40 °C.

Au terme de ce broyage la distribution granulométrique de la poudre est assez étroite. Les diamètres équivalents D10, D50 et D90 sont présentés dans le Tableau 2. Ces résultats correspondent à la taille des particules (granulats) détectées par le granulomètre Laser et non aux véritables valeurs de taille des cristallites élémentaires. Pour déterminer la taille des grains élémentaire, une analyse MET est nécessaire et exposée dans la partie III.2.4.2.



Figure II-11 : Clichés MEB - Morphologie de la poudre calcinée d'YZrTiO a) avant broyage b) après broyage 48h

D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
1.6	2.1	2.6

Tableau 2 : Distribution granulométrique de la poudre d'YZrTiO broyée 48h (granulométrie Laser)

II.2.4 Caractérisation de la poudre d'YZrTiO calcinée 600 °C - 30 min et broyée 48h

II.2.4.1 Analyse chimique

La poudre ainsi broyée est analysée par fluorescence X et par ICP (pour les impuretés) ; les résultats sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous. La composition visée $(Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.93})$ est bien atteinte pour les éléments dopants Y et Ti. L'alumine détectée par analyse chimique provient des billes de broyage. En effet, la même analyse réalisée sur une poudre non broyée ne révèle pas de traces d'alumine. Trois broyages à vide dans de l'alcool ont pourtant été effectués pour roder les billes neuves d'alumine.

Elément	Zr	Y	Ti	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
% at.	Comp	14.07	5.05	298ppm	135ppm	300ppm

Tableau 3: Analyse élémentaire de la poudre d'YZrTiO après broyage (% atomique)

D'autres billes, en TZ3Y (zircone dopée à 3 % mol. Y_2O_3), auraient pu également servir au broyage mais elles contiennent de la silice comme impureté. La présence de silice aurait été critique pour les mesures de conductivité électrique [78] alors que la présence d'alumine ne détériore pas cette propriété [79].

II.2.4.2 Analyse microstructurale

La poudre est constituée d'agrégats ayant une taille comprise entre 1.5 et 2.5 μ m (MEB + granulométrie Laser). Cependant, une mesure de surface spécifique donne une valeur de 106 m².g⁻¹. Cette valeur est élevée et laisse envisager une microstructure nanométrique. Une observation MEB de la surface des agrégats (Figure II-12) permet de voir qu'ils sont constitués de plus petits nodules de l'ordre de 20 - 30 nm.



Figure II-12 : Micrographie MEB de la poudre d'YZrTiO calcinée puis broyée 48h

Une observation au MET permet de mieux voir la dimension des cristallites et le caractère amorphe ou cristallisé de la poudre. La Figure II-13a indique que la poudre est bien homogène en taille et en forme. La Figure II-13b permet d'estimer la taille des cristallites élémentaires d'YZrTiO à 5 nm. L'observation MET sur l'ensemble de la poudre préparée permet de voir que l'ensemble est cristallisé (diffraction de tous les domaines élémentaires en tiltant + visualisation des plans atomiques).



Figure II-13 : Micrographies MET de la poudre d'YZrTiO calcinée puis broyée 48h

L'analyse MET permet également de savoir si les dopants (Y et Ti) sont bien répartis uniformément dans la matrice zircone. Pour cela, des pointés sur une dizaine de cristallites ont été effectués à l'aide du mode nano-STEM. Ces pointés révèlent une bonne homogénéité chimique des dopants d'une cristallite à l'autre, comme il est présenté en Figure II-14. Toutefois, comme ces éléments ne sont pas calibrés pour les pointés EDS, les pourcentages atomiques sont donnés en échelle arbitraire sans précision sur les valeurs intrinsèques.



Figure II-14 : Pointés semi-quantitatifs en mode nano-STEM sur plusieurs domaines élémentaires de la poudre d'YZrTiO calcinée puis broyée 48h

II.2.4.3 Diffraction des rayons X

Pour étudier la composition structurale, une diffraction des rayons X a été réalisée sur la poudre. Le résultat, présenté en Figure II-15, confirme la présence d'une seule phase cristalline qui est une solution solide de structure cubique ayant une composition comprise entre ZrO_2 cubique et $Y_2(Zr_{0.9}Ti_{0.1})_2O_7$ cubique. Il n'y a pas de fiche JPDS correspondant exactement à la phase $Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.93}$ étudiée ici. Cependant, l'analyse DRX associée à l'analyse nano-STEM et à l'analyse chimique permet de confirmer la présence d'une seule phase cubique homogène de composition $Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.93}$.

Le diffractogramme de la poudre d'YZrTiO permet également d'avoir accès à la taille des domaines cohérents, grâce à la méthode de Debye-Scherrer. Sur la poudre calcinée à 600 °C, elle est calculée étant égale à 5 nm. Ce qui est bien en adéquation avec les clichés MET.

A titre indicatif, pour de la poudre calcinée à 1300 °C-1h, les pics sont plus fins ce qui indique que les cristallites ont grossi. Par la même méthode de calcul, les domaines cohérents sont mesurés égaux à 45 nm.



Figure II-15: Diffractogramme de la poudre d'YZrTiO calcinée à 600 °C et à 1300 °C, après broyage

L'étude des QC a été réalisée dans le but de caractériser les propriétés thermoélectriques des produits frittés par SPS et HP. Les résultats de thermoélectricité ne seront pas présentés dans cette section mais se trouvent en Annexe 1, pour cause de résultats curieux du point de vue de la physique mais décevant d'un point de vue applicatif. Par ailleurs, ce matériau s'avère intéressant pour la compréhension des mécanismes potentiellement impliqués dans la technique SPS, car il possède une conductivité électrique proche de celle du graphite.

II.3 Quasicristaux AlCuFe (conducteur électrique / isolant thermique)

II.3.1 Définition et structure d'un matériau quasicristallin

La publication de Dany Schechtman, Ilan Blech, Denis Gratias et John Cahn [80] a bouleversé la physique des matériaux en 1984. Ils y décrivirent l'existence de cristaux quasipériodiques encore inconnus et surprenants, appelés quasicristaux (QC). C'est en analysant les diagrammes de diffraction électronique d'une phase d'un alliage Al₈₆Mn₁₄ solidifié rapidement, qu'ils s'aperçurent que les atomes étaient ordonnés à longue distance (spots de diffraction d'une grande finesse) avec des symétries de rotation d'ordre 5, ce qui est incompatible (Figure II-16) avec la cristallographie classique (symétrie de rotation que d'ordre 2, 3, 4 et 6).



Figure II-16 : Symétrie d'ordre 5 incompatible avec les notions de cristallographie classique

Alors qu'un cristal possède l'ordre translationnel (les cellules unités sont espacés périodiquement suivant chaque direction de l'espace) et orientationnel (les cellules unités ont des orientations identiques à travers la structure) à longue distance et que les matériaux amorphes ne présentent ni ordre spatial à longue distance ni corrélations orientationnelles, les QC peuvent être décrits comme intermédiaires entre l'ordre cristallin et le désordre amorphe.

En effet un QC possède la symétrie de rotation (comme un cristal), mais pas la symétrie de translation (comme un matériau amorphe). Il faut enfin préciser que les QC ont un ordre translationnel quasipériodique à longue distance, ce qui les différencie des cristaux ordinaires périodiques.

Une partie de cette thèse s'est focalisée sur une des compositions fabriquée par Saint-Gobain Coating Solution il y a quelques années, AlCuFeB. Ce composé est principalement constitué d'une phase icosaédrique, notée i-AlCuFe. La présence de cette phase n'est possible que dans un certain domaine de composition Al, Cu et Fe...

II.3.1.1 Domaine de stabilité phase i-AlCuFe

La phase icosaédrique parfaite et stable à toutes les températures n'existe que dans un domaine particulier de composition très proche d'Al_{62.3}Cu_{24.9}Fe_{12.8}[81].



Figure II-17 : Section verticale du diagramme de phase Al-Cu-Fe pour laquelle le rapport des concentrations Cu/Fe vaut 2[82]

La Figure II-17 présente le diagramme de phase d'Al-Cu-Fe pour un rapport Cu/Fe égal à 2. La réaction péritectique : $\beta + \lambda + \text{liq} \rightarrow \text{i-phase}$ est mise en évidence et se produit pour une température de 860 °C.

II.3.1.2 Propriétés des QC

Les QC présentent des propriétés surprenantes et différentes de celles des éléments métalliques qui les composent. En effet, les propriétés thermiques et électriques sont en contradiction avec celles des alliages classiques. Dans le cas de la phase i-AlCuFe :

- la conductivité thermique est égale à celle de très bons isolants (ex : zircone)
- une résistivité électrique plus élevée que celle des éléments qui compose la phase icosaédrique (1 à 2 ordres de grandeur) est observée
- la conductivité électrique augmente avec la température, comportement inverse des métaux et similaire aux semi-conducteurs
- une dureté importante
- un faible coefficient de frottement
- des comportements ductiles et superplastiques à hautes températures.

Du fait de ces spécificités, de nombreuses applications (revêtements anti-adhérent, isolants thermiques, thermoélectriques...) pour les QC ont été envisagées sans pour autant concurrencer efficacement les matériaux déjà existants.

II.3.1.3 Obtention des QC

Il existe différentes façons de synthétiser des phases quasicristallines (dont la phase icosaédrique) [83]. Les plus employées sont le melt-spinning [84], le CVD (chemical vapor condensation) [85], la mécano-synthèse [86], le magnetron sputtering [87] et l'atomisation d'un alliage métallique fondu (spray-freeze drying) [88].

II.3.2 Caractérisation de la poudre de QC étudiée

II.3.2.1 Analyse chimique et morphologique

La poudre de QC utilisée dans le cadre de cette thèse est une poudre fabriquée par Saint-Gobain Coating Solutions. C'est une poudre atomisée, ayant pour composition chimique $Al_{60}Cu_{25}Fe_{12}B_3$, déterminée par fluorescence X (Tableau 4). Le bore est ajouté à hauteur de 1 % massique dans le but de stabiliser la phase icosaédrique lors du frittage.

La distribution des diamètres des atomisats est assez étalée, de 9 à 40 μ m avec un diamètre médian de 17.5 μ m (Tableau 5). La surface spécifique de la poudre est mesurée égale à 0.41 m².g⁻¹.

Elément	Al	Cu	Fe	В	0	C	Ν
%mass.	40.5	40.5	18.2	0.8	810ppm	270ppm	10ppm

Tableau 4: Analyse élémentaire de la poudre de QC (% massique)

D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	$S_{sp\acute{e}} (m^2/g)$
9.5	17.5	38.5	0.41

Tableau 5 : Distribution granulométrique (granulométrie Laser) et surface spécifique de la poudre de QC

II.3.2.2 Analyses microstructurales

Les micrographies MEB, présentées Figure II-18, montrent que la poudre est composée de granules sphériques ayant un diamètre compris entre 10 et 40 μ m. Toutes les granules sont pleines ; certaines sont recouvertes à leur surface d'une gangue de même composition chimique (Figure II-19) que les billes elles-mêmes.



Figure II-18 : Micrographies MEB de la poudre de QC

L'analyse MET de la poudre (poudre broyée manuellement au mortier) a révélé que chaque granule est presque totalement dense et composée de grains quasi-cristallins (cliché de

diffraction mettant en évidence la symétrie 5 facilement réalisable) entourée d'une phase amorphe (Figure II-20).



Figure II-19 : Pointé EDS qualitatif sur la gangue / comparaison avec un granule



Figure II-20 : Image MET obtenue sur la poudre de QC broyée (QC=phase quasicristalline, A=phase amorphe)

Suivant la zone observée par MEB et TEM, il n'est pas toujours possible de voir les différentes phases présentes dans la poudre de départ. Pour cela, il est nécessaire de réalisée une analyse DRX.

Les résultats sont présentés sur la Figure II-21. Le diffractogramme indique les pics relatifs aux différentes phases :

- o Phase i-AlCuFe
- o Phase cubique β -Al(Cu, Fe)
- o Phase tétragonale θ -CuAl₂



Figure II-21 : Diffractogramme de la poudre de QC non broyée

Plusieurs phases sont donc présentes, il est important de réaliser une analyse thermique de la poudre pour déterminer les températures de fusion de ces phases. En effet, cette connaissance de matériau est indispensable avant de réaliser le frittage SPS et HP, dans le but de ne pas endommager la matrice en graphite si un des produits fond.

II.3.2.3 Analyses thermiques

Une analyse DSC a été effectuée, sous argon, à une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu'à 1100 °C.

Tous les phénomènes observés sont caractérisés par des pics endothermiques (différence de flux thermique <0).

<u>809 °C</u> : ce pic pourrait être relié à la formation de la phase i à partir notamment des phases secondaires présentes dans la poudre de départ (β et θ) [89].

<u>861 °C</u> : début de décomposition de la phase icosaédrique, i -> i + liquide

<u>883 °C</u> : ce pic correspond à la réaction péritectique. A la montée en température il y a fusion de la phase icosaédrique suivant : i -> β -Al(Cu,Fe) + λ -Al₁₃Fe₄ + liquide. La phase icosaédrique est donc bien présente dans la poudre de départ.

<u>957 °C</u> : ce pic correspond à la fusion de la phase solution solide β -Al(Cu,Fe)

<u>T>1050 °C</u> : il y a augmentation de la phase liquide, β disparaît



Figure II-22 : Signal DSC (analyse réalisée sous argon) de la poudre de QC

La température à ne pas dépasser lors des frittages SPS et HP (pour ne pas endommager la matrice en graphite avec la présence de phase liquide), est la température de décomposition de la phase icosaédrique (860 °C).

Pour étudier le frittage d'un matériau bien plus conducteur (thermiquement et électriquement) que les outillages en graphite utilisés lors des essais SPS et HP, il a été décidé de travailler avec du cuivre. C'est un matériau très conducteur électriquement et thermiquement ayant un coût plus raisonnable que d'autres bons conducteurs électriques et thermiques comme sont l'argent ou l'or.

II.4 Cuivre (très bon conducteur thermique et électrique)

II.4.1 Caractérisation morphologique et chimique de la poudre de cuivre

La poudre de cuivre sélectionnée est une poudre atomisée d'Alfa Aesar, donnée avec un diamètre de granules compris entre 3.25 et 4.75 µm. L'analyse de distribution

granulométrique, dans l'eau, de la poudre de cuivre donne des diamètres légèrement plus grands (résultats présentés Tableau 6), en adéquation avec les clichés MEB (Figure II-23).

D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
4.1	6.2	9.1

Tableau 6 : Distribution granulométrique de la poudre de cuivre (granulométrie Laser)



Figure II-23 : Micrographie MEB de la poudre de cuivre

La poudre de cuivre est constituée de 99.9 % massique de cuivre (donnée du fournisseur). Une analyse GDMS (Tableau 7) montre qu'il y a une présence très faible d'impuretés (quelques ppm).

Elément	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Zn	Ag	Pb
ppm wt	0.1	0.3	0.5	2.9	0.1	1.8	0.4	0.1	0.6	11	42	0.3	14	0.5

Tableau 7 : Analyse chimique élémentaire (GDMS) de la poudre de cuivre (en ppm massique)

La mesure du taux d'oxygène (Leco O) révèle la présence de 0.6 % massique d'oxygène dans la poudre, ce qui signifie qu'elle s'oxyde dans l'air.

II.4.2 Caractérisation microstructurale

L'analyse DRX, présentée Figure II-24, confirme le fait que la poudre de cuivre est oxydée. En effet, deux phases cristallines sont présentes, le cuivre et la cuprite (oxyde de cuivre).

Comme toutes les caractérisations de la poudre se font sous air, la poudre de cuivre analysée a eu le temps de s'oxyder en cuprite, Cu_2O , à température ambiante. Cependant, pour les frittages SPS et HP, un flacon neuf de la poudre de cuivre a été manipulé sous boîte à gants sous argon, ce qui est censé limiter l'oxydation.

Puisqu'un taux non négligeable d'oxyde de cuivre Cu₂O ($\rho = 6.10 \text{ g.cm}^{-3}$) est présent dans la poudre de départ, la densité de la poudre ne peut pas être prise comme égale à celle du cuivre ($\rho = 8.92 \text{ g/cm}^{-3}$). En appliquant la loi des mélanges, la densité de la poudre de cuivre contenant de l'oxyde de cuivre (teneur de l'ordre de 0.6 % massique) sera prise égale à 8.76 g.cm⁻³.



Figure II-24 : Diffractogramme de la poudre de cuivre - Analyse réalisée sous air

Après avoir caractérisé les matériaux à fritter, il est nécessaire de savoir déterminer les paramètres expérimentaux pour les frittages SPS et HP. La première partie du chapitre suivant, traite de la démarche à accomplir pour choisir les bonnes températures, pressions, durées de palier...Dans les parties suivantes de ce chapitre, les résultats obtenus, seront exposés matériau par matériau.
Chapitre III : Frittages et caractérisations

III.1 Détermination des conditions expérimentales des frittages SPS et HP

Dans le but d'étudier le frittage SPS et HP des différentes poudres, il faut tout d'abord se placer dans les bonnes conditions expérimentales, c'est-à-dire bien définir les paramètres expérimentaux tels que le diamètre de la matrice utilisée, la pression de compaction macroscopique P, la vitesse de montée en température HR, la température T, et le temps de palier t (Figure III-1).



Figure III-1 : Schématisation des paramètres expérimentaux d'un cycle thermique (valable pour le frittage SPS et le HP)

III.1.1 Diamètre de la matrice

- Par SPS, des matrices de diamètre interne de 10 à 80 mm sont disponibles. La matrice de 20 mm de diamètre a été choisie pour le cuivre, le verre et les QC. Pour YZrTiO, le choix s'est essentiellement porté sur la plus petite matrice par souci d'économie de poudre ; ces échantillons de diamètre 10 mm, pouvant être mesurés (conductivité spectroscopie d'impédance) directement après SPS sans usinage. Quelques échantillons de diamètre 20 mm ont également été réalisés pour des comparaisons de conductivités au plus juste avec le HP (diamètre minimal de 20 mm).
- Par HP, seules des matrices de diamètre interne 20 et 36 mm sont disponibles. Les plus grosses matrices permettent d'avoir une meilleure précision sur la valeur de la pression appliquée. Ainsi la plus grosse matrice (diamètre 36 mm) a été utilisée pour

le verre et les QC. Dans le cas du frittage HP du cuivre et d'YZrTiO, le choix s'est porté sur la plus petite matrice possible (diamètre 20 mm) par souci d'économie de matière première (YZrTiO synthétisée par sol-gel, et cuivre assez coûteux).

Chaque série d'essais de SPS <u>ou</u> de HP, sur une même poudre, a toujours été réalisée avec une même taille de matrice (par ex : pour le verre tous les essais SPS ont été effectués avec une matrice de diamètre 20 mm).

Le Tableau 8 répertorie les diamètres des matrices utilisées lors de cette thèse pour chaque matériau et technique de frittage.

Matériaux	Cuivre	Verre	QC	YZrTiO
SPS - Ø (mm)	20	20	20	10-20
HP - Ø (mm)	20	36	36	20

Tableau 8 : Diamètres intérieurs des matrices utilisées lors de l'étude de frittage pour chaquematériau étudié par SPS et HP

III.1.2 Choix de la pression

La pression choisie est généralement comprise entre 16 et 76 MPa. Plusieurs cycles avec différentes pressions ont pu être faits par SPS, du fait de la rapidité du procédé. Dans le cas du HP (procédé plus long), une seule pression, identique à une des pressions utilisées en SPS, a été retenue. Toutes les pressions appliquées lors des tests sont répertoriées dans le Tableau 9.

Matériaux	Cuivre	Verre	QC	YZrTiO
SPS - Pression (MPa)	32	16 et 32	16, 22 et 32	51 et 76
HP - Pression (MPa)	32	32	14	51

Tableau 9 : Valeurs des pressions appliquées lors de l'étude de frittage pour chaque matériau étudiépar SPS et HP

III.1.3 Choix de la vitesse de chauffe

Pour les essais SPS, la vitesse de chauffe a été généralement fixée à 100 °C/min (pulses 12:2). Des essais avec des vitesses plus faibles (5 ou 20 °C/min) ont aussi été réalisés pour effectuer des comparaisons avec le HP.

Des cycles avec des vitesses plus élevées (200 °C/min) ont également été réalisés pour évaluer l'effet d'une chauffe très rapide sur l'effet sur la microstructure finale (taille de grains et homogénéité de celle-ci).

Toutes les vitesses de chauffe retenues pour les essais sont répertoriées dans le Tableau 10.

Matériaux	Cuivre	Verre	QC	YZrTiO
SPS - HR (°C/min)	20-100-300	20-100	5-100	20-100-200
HP - HR (°C/min)	20	20	5	20

Tableau 10 : Valeurs des vitesses de chauffe lors de l'étude de frittage pour chaque matériau étudiépar SPS et HP

III.1.4 Choix de la température

Après avoir choisi la pression de travail, il est nécessaire de définir correctement la fenêtre de température pour l'étude du frittage. Pour cela, la poudre de départ est introduite dans la matrice en graphite. Le cycle « fenêtre » est constitué simplement d'une montée en température et d'une redescente à la vitesse désirée, sans effectuer de palier. La pression est appliquée dès le début du cycle et relâchée à 6 MPa (pour une matrice de diamètre 20 mm) à la descente en température. Le capteur de déplacement au sein du SPS permet de visualiser directement la vitesse de déplacement du système en fonction de la température. Un pic est observable, plus ou moins large suivant le matériau étudié, correspondant à la vitesse de déplacement à une courbe de dilatométrie sous charge de la poudre. La Figure III-2 montre la courbe de la vitesse de la poudre. La Figure III-2 montre la courbe de la vitesse de déplacement en fonction de la température fixée à 100 °C/min, sans palier, sous différentes charges, pour les quatre matériaux étudiés.

Par exemple, pour le verre, sous 32 MPa, la densification commence à 485 °C et le maximum de densification se situe vers 535 °C, la densification diminue ensuite puis devient très faible vers 560 °C. De cette courbe, l'étude du frittage se limitera à la fenêtre de température 485 - 560 °C.



Figure III-2 : Représentation de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour chaque matériau (HR=100 °C/min) par SPS. Cette représentation est utilisée pour la détermination de la gamme de température de frittage à étudier.

Ces essais donnent une information importante sur la plage de températures à étudier, pour une pression donnée. Il faut également tenir compte des applications visées pour modifier cette fenêtre. En effet, dans le cas d'YZrTiO, la propriété recherchée est la conductivité électrique. Pour effectuer ces mesures, il est préférable de travailler avec des produits denses. Ainsi la fenêtre de température sera décalée vers des plus hautes températures pour assurer une meilleure densification plus rapidement.

Par HP, le même type d'essai est réalisé pour savoir où se situer au niveau de la température de frittage. La courbe visualisée est le déplacement suivant l'axe de pressage en fonction de la température. Il est nécessaire de calculer la dérivée pour voir le maximum de densification.

Suite à l'analyse des cycles « fenêtre » (évolution de la vitesse de densification en fonction de la température), le Tableau 11 présente les températures de consigne retenues pour l'étude du frittage SPS et HP des différents matériaux.

Matériaux	Cuivre	Verre	QC	YZrTiO
SPS – Température (°C)	270-600	485-560	700-780	1000-1220
HP - Température (°C)	500-820	650-710	715-780	1200-1500

Tableau 11 : Intervalles de températures de frittage retenus pour chaque matériau étudié par SPS et HP

La Figure III-3 montre que pour différentes valeurs de pression, la fenêtre de température ne varie pas grandement pour le cas des QC. L'hypothèse que les températures citées dans le Tableau 11 varient faiblement avec le changement de pression (Tableau 9) a donc été faite, quel que soit le matériau étudié.



Figure III-3 : Tracé des vitesses de déplacement en fonction de la température pour des essais SPS sur les QC, sous différentes charges

III.1.5 Choix du temps de palier

Des paliers assez courts, de l'ordre de quelques minutes sont généralement nécessaires pour le frittage SPS. Après chaque essai SPS, la densité géométrique de l'échantillon fritté est mesurée. Cela permet d'ajuster au mieux les paramètres expérimentaux (température, temps de palier,...) pour les essais, pour un matériau donné et suivant la densité souhaitée.

Par HP, des temps de palier plus longs ont été choisis mais ne sont pas optimisés. En effet, ils auraient pu très bien être réduits pour certaines températures. Par exemple dans le cas du cuivre la densité relative varie faiblement entre 2 min et 20 min de palier à 700 °C.

Le Tableau 12 répertorie les différents temps de palier retenus pour les différents matériaux, pour le SPS et HP.

Matériaux	Cuivre	Verre	QC	YZrTiO
SPS - Temps de palier (min)	4	10	1, 2.5 et 10	3, 4 et 10
HP - Temps de palier (min)	20	30	30	20

Tableau 12 : Temps de palier retenus pour chaque matériau étudié par SPS et HP

III.2 Différence de température entre le SPS et le HP pour des températures de frittage inférieures à 710 ℃

Dans le cas des QC et d'YZrTiO, les intervalles de température de frittage HP et SPS (température de consigne présentées dans le Tableau 11) peuvent être considérés comme identiques. <u>Inversement, une grande différence est remarquée dans le cas du verre et du</u> <u>cuivre, pour des températures de consignes HP inférieures à 710 °C</u>.

D'où peut provenir une telle différence de température de consigne entre les frittages SPS et HP ?

Cela provient essentiellement d'une mesure erronée de la température par HP. En effet, le thermocouple se situe dans les résistances du four HP, donc assez loin de l'échantillon. Puisque par HP, la chauffe se fait par conduction de la chaleur des résistances vers le système « matrices+pistons » puis vers l'échantillon, ce dernier n'a pas la même température qu'une zone proche de l'enceinte du four, comme c'est le cas pour la localisation des résistances. Dans le but d'estimer beaucoup plus précisément la température au niveau de l'échantillon lors du frittage HP, il a fallu modifier le montage HP. Pour cela, la matrice en graphite a été percée jusqu'à environ 8 mm de l'échantillon pour permettre l'introduction d'un thermocouple dans la matrice, comme dans le cas du SPS. Ceci permet de voir l'écart de température entre le thermocouple de régulation et le thermocouple ajouté (température plus proche de l'échantillon, donc plus correcte).

Des cycles de montée-palier-redescente en température ont été suivis par les deux thermocouples du HP avec différentes configurations à l'intérieur de la matrice :

• poudre de verre,

- poudre de cuivre,
- sans poudre.

Les résultats, quelle que soit la nature du lit de poudre, sont semblables, et présentés dans le cas du verre et du cuivre sur les Figure III-4 et Figure III-5, respectivement.



III.2.1 Cas du verre

Figure III-4 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) sur tout le cycle thermique (VERRE)

Une différence de température est bien visible entre les deux thermocouples. Ainsi sur toute la montée du cycle thermique, la température près de l'échantillon est bien inférieure à la température de la consigne et ce jusqu'à 150 °C d'écart. Cet écart se réduit au début du palier jusqu'à avoir une température réelle qui dépasse la consigne à partir de 12 minutes de palier. Le vrai palier dure donc moins longtemps que celui de la consigne (30 min). C'est pour cette raison qu'il a fallu augmenter la température de consigne (par rapport au SPS et pour une durée de palier fixée (ici 30 min)) pour avoir une densité finale semblable à ce qui obtenu par SPS.

Il y a donc un retard pour que l'échantillon commence à densifier, temps nécessaire pour que l'échantillon arrive à $T_{densification max}$. Du coup la durée de palier de consigne n'est pas du tout la même que celle que voit l'échantillon (beaucoup plus courte).



Figure III-5 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) sur tout le cycle thermique (CUIVRE)

La même allure de courbe est obtenue dans le cas d'un cycle à 600 °C - 20 min sur du cuivre. Ici encore, il existe une différence de température entre les deux thermocouples (120 °C maximum) lors de la montée en température. Comme avec le verre, les deux températures sont égales à partir de 15 minutes de palier. Le vrai palier est donc bien raccourci par rapport à la consigne (20 min) et ne dure en réalité que 5 minutes. C'est notamment pour cette raison, que les paliers sont généralement plus longs par HP que par SPS.

Ces observations sont capitales. Elles signifient qu'il faut donc <u>être globalement prudent</u> lorsqu'une possible différence de température de frittage entre le SPS et le HP est évoquée. En effet, la température de consigne du HP peut être bien supérieure à la vraie température que voit l'échantillon...

III.2.3 Sans échantillon

A titre informatif, un autre essai réalisé sans échantillon jusqu'à 900 °C (montée à 100 °C/min, sans palier), a permis de voir qu'<u>à partir de 720 °C, l'écart de température entre les</u> deux thermocouples se réduit et n'existe plus dès 850 °C. La température de consigne HP est alors exactement la même que la température lue par le thermocouple placé dans la matrice.

Dans la suite du manuscrit la température indiquée pour le frittage HP sera toujours la température de consigne imposée pour le cycle HP. Les dépouillements des résultats seront, quant à eux, effectués avec la vraie température donnée par le thermocouple placé dans la matrice pour les faibles températures (cuivre et verre).

Section I : Frittage SPS et HP de billes de verre sodo-calcique

La partie SPS de cette section a fait l'objet d'une publication acceptée et présentée en fin de manuscrit:

Laure Ramond, Guillaume Bernard-Granger, Ahmed Addad, Christian Guizard, Sintering of soda-lime glass microspheres using spark plasma sintering, Journal of the American Ceramic Society (2011), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04746.x.

Les frittages SPS et HP ont permis de réaliser des échantillons à densité contrôlée (de 65 à 100 % de densité relative) suivant les paramètres expérimentaux choisis. Ces derniers sont répertoriés ci-dessous pour le SPS et le HP.

Paramètres expérimentaux HP	Paramètres expérimentaux SPS		
$T_{palier} = 650-665-680-710$ °C	$T_{palier} = 485-515-522-540-560 \ ^{\circ}C$		
Deux thermocouples (régulation, contrôle)	Thermocouple visant dans la matrice SPS		
P = 32 MPa	P = 16-32-64 MPa		
t = 30 min	t = 10 min		
HR = 20 °C/min	HR = 20-100 °C/min		

III.1 Aspect des échantillons obtenus

Sur la Figure III-6b est présenté l'aspect des échantillons à la sortie du SPS après un polissage au papier SiC (pour retirer la couche de papyex), d'un échantillon poreux (65 % de densité relative) à un échantillon presque totalement dense (99,1 %).

Plus la densité relative est importante plus l'échantillon est vert / marron foncé. Les échantillons presque totalement denses sont transparents dans le domaine du visible (Figure III-6c).



Figure III-6 : a) poudre de verre sodo-calcique, b) évolution de la couleur en fonction des densités relatives des échantillons frittés SPS à 485, 540 et 560 °C pendant 10min, c) poli miroir double face d'un échantillon fritté SPS dense à 99.6 %

Le même aspect est retrouvé dans le cas d'échantillons frittés par HP. Les échantillons poreux sont blancs-verts (comme la poudre de départ) et deviennent de couleur vert / marron foncé au fur et à mesure de la densification et là-aussi transparents quand ils sont denses (Figure III-7b). Il est à noter qu'entre les 2 pastilles visibles sur la Figure III-7a, il y a une évolution considérable de la densité relative (> 34 %) lorsque la température de frittage augmente de seulement 15 °C.



Figure III-7 : a) évolution de la couleur en fonction des densités relatives des échantillons frittés par HP à 650 et 665 °C pendant 30min respectivement b) échantillon fritté par HP (D~99.7 %, 680°C-32MPa-30min-20°C/min) après polissage

III.2 Analyses microstructurales

III.2.1 DRX

L'analyse DRX sur un échantillon fritté SPS et HP permet éventuellement (pour des fractions massiques de l'ordre du pourcent minimum) de voir si des cristallisations se sont développées dans le matériau pendant le frittage. Aussi bien pour le SPS que pour le HP, aucune phase cristallisée n'est détectée par DRX. La Figure III-8 illustre ce propos et montre en exemple, le

diffractogramme d'un verre dense obtenu par SPS, et celui des billes de verre initiales en comparaison. Les courbes sont superposables et caractéristiques d'un verre amorphe. L'observation au MEB et au MET permet de confirmer l'absence de silice cristallisée et de toute autre phase cristalline dans les échantillons frittés SPS et HP.



Figure III-8 : Diffractogramme d'une surface polie miroir d'un échantillon de verre dense fritté par SPS (560°C-64MPa-10min, D >99 %) - Comparaison avec la poudre de verre de départ

III.2.2 MEB

L'analyse MEB d'échantillons de différentes densités (de 65 à 99.7 %, aussi bien pour des échantillons SPS que HP) permet de voir l'évolution de la microstructure suivant l'avancement de la densification. Sur la micrographie présentée en Figure III-9a, les ponts tout justes formés entre les billes sont visibles (flèches noires). Lorsque la température augmente, ces ponts grossissent (Figure III-9b). A partir d'une certaine température, les billes commencent à se déformer (Figure III-9c), et la densification est nettement améliorée. Le matériau devient dense pour des températures proches de 560 °C (Figure III-9d).

Les billes commencent à se déformer à une température caractéristique, la température de transition fragile à ductile, notée BDT (brittle to ductile temperature) [90]. Elle est généralement proche de T_g (mesurée égale à 560 °C par DSC).

La BDT correspond pour ces billes de verre à une température de consigne SPS comprise entre 515 et 540 °C, là où les billes commencent à se déformer (visible sur la Figure III-9c).

Puisque la BDT trouvée par SPS (entre 515 et 540 °C) est très proche de la température caractéristique des billes de verre T_g (560 °C), la valeur de température de consigne du SPS est supposée bonne par rapport à la température au sein de l'échantillon.

A titre informatif, cette BDT ne varie pas avec la pression de compaction (16 et 64 MPa) pour des températures équivalentes.



Figure III-9 : Micrographies MEB de fracture d'échantillons de verre frittés par SPS en fonction de leur densité relative a) 65%, b) 72%, c) 94% et d) 99%. Les flèches noires indiquent la formation de ponts entre les sphères, les blanches indiquent la présence de poches de liquides fondus.

Sur la micrographie Figure III-9d, représentative d'un échantillon totalement dense, des poches caractéristiques d'une phase liquide qui s'est formée pendant le frittage sont observables. Elles correspondent probablement à une transition solide / liquide de billes originelles très riches en fondant, Na₂O et MgO, ayant donc une température de fusion plus basse que la composition moyenne (Tableau 1). Dans tous les échantillons observés, la fraction volumique représentée par ce type de poche reste globalement très faible, même aux plus hautes températures de frittage. La contribution de cette phase moins visqueuse à la

densification sera considérée comme étant marginale dans le cas du SPS comme dans celui du HP.

Lorsque les échantillons sont presque totalement denses et poli miroirs, la microstructure se révèle polygonée (Figure III-10) comme dans le cas de polycristaux, et ce, aussi bien après SPS ou HP. L'observation en électrons rétrodiffusés permet de révéler les contrastes chimiques. Les poches résiduelles provenant de la formation d'une phase liquide lors du frittage apparaissent en plus foncé (éléments légers, Na, Mg). Quelques billes restent apparemment non déformées ce qui signifie qu'elles ont, quant à elles, une température de ramollissement bien supérieure à la température de frittage. Des pointés EDS montrent leur fortes proportions en CaO qui est un élément stabilisant.



Figure III-10 : Micrographies MEB de surfaces polies miroir d'échantillons denses (D >99.5 %) frittés par a) SPS et b) HP

Le fait est que la même microstructure post-frittage est obtenue par SPS et par HP (billes polygonées, poches résiduelles caractéristiques d'une phase moins visqueuse lors du frittage, billes non déformées). Ceci laisse donc à penser à un effet négligeable du courant, théoriquement impliqué dans le SPS, sur le développement de la microstructure et finalement à un même mécanisme de densification opérant pendant les frittages SPS et HP.

III.2.3 Hétérogénéité de la microstructure pour les échantillons SPS et HP

Aussi bien pour les échantillons frittés par SPS que par HP, l'hétérogénéité de la microstructure peut se voir directement (sans microscope) par la différence de couleur au sein d'un l'échantillon (Figure III-11 et Figure III-12). Une analyse MEB confirme cette hétérogénéité sur toute l'épaisseur d'une pastille (Figure III-13). En effet, il est évident de

voir qu'une surface est beaucoup plus dense que l'autre, où les billes initiales sont encore bien visibles. Cette hétérogénéité peut être directement reliée à des gradients de température au sein de l'échantillon.



Figure III-11 : Observation d'une fracture d'un échantillon fritté par HP 665°C-32MPa-30min-5°C/min, D=98,8%



Figure III-12 : Aspect des fractures d'échantillons de verre frittés par SPS, du plus poreux (à gauche) au plus dense (à droite)

Ainsi, des zones blanches correspondent à des zones poreuses où la densification procède par formation / grossissement des ponts entre les billes. Les billes n'atteignent pas une température suffisante pour se déformer assez pour accélérer la densification (déformation avancée des billes).

Des zones en vert / marron foncé correspondent à des zones plus denses, caractéristiques d'une plus forte température locale lors du frittage. Elles se situent principalement sur la surface supérieure des échantillons (SPS et HP).

- Par SPS, la zone la plus chaude se situe sous le piston du haut impliquant une densification plus avancée sur cette zone que sur la surface opposée (piston du bas).
- Par HP, le piston du haut est beaucoup plus court (35 mm) que celui du bas (85 mm), la chaleur est donc plus facilement transmise à l'échantillon par le piston du haut que par celui du bas (chemin : résistance chauffante->matrice/pistons->échantillon).

L'hétérogénéité est présente sur tous les échantillons ayant une densité relative comprise entre environ 90 et 99 %. Il y coexiste donc des zones ayant dépassées largement la BTD et d'autres légèrement plus froides où la densification est plus faible. Pour des échantillons ayant une densité relative supérieure à 99 %, cette hétérogénéité disparaît. Les échantillons deviennent alors transparents, comme il est montré sur la Figure III-6c.



Figure III-13 : Micrographie MEB d'une fracture de l'épaisseur d'une pastille frittée par SPS (560°C-16MPa-10min-100°C/min, D=96%)

III.2.4 Microsonde

L'analyse a été réalisée sur des échantillons denses, polis miroir et pour tous les éléments chimiques présents dans les billes de verre de départ. Seuls les éléments majeurs sont présentés ici.

Le même type de cartographie est obtenu par frittage SPS (échantillon fritté à 535°C-16MPa-10min-100°C/min, avec une densité relative de 99.2 %) et HP (échantillon fritté à 665°C-32MPa-30min-20°C/min, avec une densité relative de 99.7 %). Les résultats sont présentés sur la Figure III-14a et b, dans le cas du frittage SPS et HP, respectivement.

Dans les deux cas, chaque bille (déformée ou non) semble garder globalement sa composition de départ. En effet, l'hétérogénéité de la composition chimique présente dans la poudre de départ (bien visible avec l'élément Al (Figure II-5)), se retrouve aussi dans le produit final.



Figure III-14 : Cartographie en éléments majeurs d'échantillons de verre denses (D>99%), frittés par a) SPS et b) HP

Un profil en pourcentage d'oxydes (Figure III-15) a été réalisé, sur l'échantillon HP décrit précédemment, entre deux billes présentant un contraste chimique en électrons rétrodiffusés. Des pointés quantitatifs tous les 10 μ m ont été effectués. Cela permet de voir que la diffusion reste limitée entre deux billes pendant le frittage. En effet, dans toute la bille 1, il y a une plus faible proportion en alumine, en oxyde de sodium et de calcium comparativement à la bille 2. S'il y avait eu une forte diffusion d'une bille à l'autre, des quantités plus importantes de Na₂O, de CaO et d'Al₂O₃ auraient été mesurées dans la bille 1 près de l'interface. Pendant le frittage par HP, il n'y a donc pas eu de diffusion (à longue distance) de ces éléments et donc pas d'homogénéisation de la composition chimique globale.

A titre informatif, cette étude a également été faite pour un verre dense fritté par SPS. Les mêmes résultats sont obtenus.



Figure III-15 : Profil en éléments oxydes entre 2 grains de contraste chimique différent (MEB) pour un échantillon de verre dense fritté par HP (665°C-32MPa-30min-20°C/min, D~99.7 %)

<u>III.2.5 MET</u>

Une analyse MET a été réalisée sur des échantillons de verre denses frittés par SPS (535°C-16MPa-10min-100°C/min, D~99.2 %) et HP (99.7 %, 680°C-32MPa-30min-20°C/min), préparés à partir de la technique Tripode, dans le but de réaliser des mesures de compositions chimiques aux interfaces. L'exploitation des échantillons est impossible car les interfaces entre les billes ne sont pas visibles. La seule information pouvant être tirée de cette observation est l'absence de phase cristalline, même de taille nanométrique, sur les lames et ceci quelle que soit la méthode de frittage.

III.3 Analyse des courbes de densification



III.3.1 SPS

Figure III-16 : Courbes de densification au palier, obtenues par SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32 MPa, pour un palier de 10 min et une vitesse de montée en température de 100 °C/min.

Les courbes de densification représentent l'évolution de la densité relative en fonction du temps pour différentes températures. Elles sont présentées, pour le SPS, sur la Figure III-16, en fonction du temps de palier pour une pression de 32 MPa.

Quelle que soit la température, ces courbes de densification révèlent trois zones différentes : au début du palier la densification est rapide, puis ralentit pour devenir finalement stagnante après une certaine durée. Ceci est identique aux courbes de densification obtenues pour le frittage naturel de matériaux polycristallins.

Une autre observation peut être tirée de cette figure : plus la température de frittage est élevée plus la densité relative est élevée, ce qui est assez intuitif et identique à ce qu'il est observé lors du frittage sous charge ou lors du frittage naturel de matériaux pulvérulents polycristallins, par exemple.

La courbe rouge (560 °C) présente un creux vers 180 secondes de palier. Ceci est à mettre en relation avec une mauvaise régulation de la température. En effet, un over shoot s'est produit dans le cycle essai et non dans le cycle du blanc. Ainsi, en soustrayant les deux cycles, une

diminution de la densité apparaît, elle n'est cependant pas à relier à un phénomène physique et constitue un artéfact.

Par ailleurs, pour un temps de palier fixé, une forte augmentation de la densité relative est observée, entre la courbe de densification à 515 °C et celle à 522 °C. Ce saut correspond vraisemblablement au passage du comportement fragile à ductile des billes de verre [90]. Lorsque les billes se déforment plastiquement (passage d'un état fragile à un état viscoélastique puis visqueux), la densification s'améliore nettement. Ce changement de comportement se recoupe avec l'observation de la microstructure des échantillons frittés par SPS (Figure III-9), où les billes ne sont pas encore déformées à 515 °C, mais où elles le sont à 540 °C, ce qui améliore nettement la densification.

Cette transition se traduit par une BDT (britlle to ductile temperature) généralement proche de la température de transition vitreuse T_g [90]. La BDT mesurée à partir des courbes de densification (température de consigne SPS d'environ 515 - 522 °C) est assez proche de la température réelle de transition vitreuse T_g (560 °C) mesurée par DSC sur les billes de verre. Ceci permet de dire que la température mesurée par SPS est tout à fait correcte par rapport à la température au sein du compact de verre.

Il y a, toutefois, un faible écart de température (environ 40 °C) entre la BDT donnée par la température de consigne (515 - 522°C) et la température T_g réelle (560 °C). Cette différence de température ne peut pas s'expliquer par l'application d'une pression uniaxiale de 32 MPa. En effet, seules des gammes de pression supérieure au GPa (typiquement vers 5 GPa pour un verre sodo-calcique) peuvent intervenir sur l'amélioration de la densification [91]. Finalement, cet écart de température vient probablement de la méthode de mesure de la température lors des essais SPS. Effectivement, le thermocouple utilisé pendant le SPS, ne touche pas exactement l'échantillon mais se situe à l'intérieur de la matrice (paragraphe I.2.3).

III.3.2 HP - Comparaison avec le SPS

La Figure III-17 présente les courbes de densification des billes de verre pendant le HP à différentes températures sous une pression de compaction de 32 MPa.



Figure III-17 : Courbes de densification au palier, obtenues par HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32 MPa, pour un palier de 30 min et une vitesse de montée en température de 20 °C/min. Les températures indiquées sont les températures de consignes du HP.

Pour une température de frittage de 650 °C (température consigne du HP), l'échantillon ne densifie pas beaucoup (la densité relative finale n'est que de 64 %), seuls des ponts entre les billes se sont formés. Les billes n'ont pas dû atteindre une température nécessaire à leur déformation plastique (BDT). Pour une température de frittage de 665 °C, donc seulement 15 °C de plus que précédemment, la densification est nettement améliorée (densité relative finale de l'ordre de 99.7 %). Cette différence de densité relative est similaire à celle également observée par SPS (Figure III-16). Elle correspond à la transition d'un comportement fragile à ductile des billes de verre. La BDT se produirait donc, dans ce cas, pour une température de consigne HP comprise entre 650 et 665 °C. Puisque la pression appliquée par HP est la même que celle appliquée par SPS (32 MPa), il n'y a aucune raison physique que cette BDT soit très différente de celle trouvée lors des essais SPS (515 - 522 °C). Les températures du SPS étant jugées correctes (écart de 40 °C seulement) par rapport aux températures caractéristiques des billes de verre (BDT proche de T_g). Ainsi, lorsque le thermocouple de contrôle donne 650 - 665 °C, la température au sein de l'échantillon doit plutôt se situer entre 520 et 560 °C.

Ceci relance donc, une fois de plus, le débat sur le problème de la mesure de la température par HP et sur la comparaison de ces températures avec celles, mesurées lors des essais SPS.

Dans le cas du HP, il a été montré qu'il y a un écart de température entre le thermocouple de régulation (situé près des résistances du four) et le thermocouple de contrôle (inséré dans la matrice en graphite à 8 mm de l'échantillon) tout au long du cycle thermique et donc à fortiori, pendant le palier en température (Figure III-19). Il est très probable qu'il existe également une différence de température importante entre le thermocouple de contrôle et l'intérieur du compact. Comme le verre a une conductivité thermique très faible (1-2 W.m⁻¹.K⁻¹), la chaleur (venant de l'extérieur de la matrice) met un certain temps à se propager jusqu'à l'intérieur de l'échantillon. Ce dernier atteint alors une température plus faible que la consigne pendant un temps plus court. Pour obtenir un même état de densification par rapport au SPS, il faut donc monter beaucoup plus haut en température de consigne. Une schématisation des températures est donnée sur la Figure III-18.



Figure III-18 : Schéma de la différence de température entre l'extérieur et le cœur de la matrice, à 170 s du palier à 710 °C (température de consigne). Le rouge symbolise les zones les plus chaudes.

Ainsi après 170 secondes de palier à 710 °C (température de consigne), le compact de poudre commence à se densifier (Figure III-17). Le thermocouple de contrôle donne une température de 645 °C (Figure III-19). L'échantillon doit, quant à lui, se trouver à une température encore plus faible, inférieure à la BDT (proche de 560 °C).



Figure III-19 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) au palier

Ces diverses courbes de densification vont être maintenant utilisées pour identifier le mécanisme de densification par SPS et HP.

III.4 Analyse formelle du mécanisme de densification

III.4.1 Détermination de µ_{eff}

Dans le but d'étudier les mécanismes de densification durant le frittage SPS et HP, l'équation (21) dérivée du fluage, établie en partie I.4, est utilisée.

Les observations réalisées par MEB, ont montré que la majorité des microbilles initiales ont eu leur forme modifiée, de sphérique à polyédrique, quand elles sont soumises à une pression de compaction macroscopique associée à une température de frittage assez élevée. Cependant, des calculs triviaux en 2D ont montré que les aires apparentes (micrographies MEB) des sphères initiales et des polygones finaux sont similaires, ceci quelles que soient les conditions de frittage et la méthode employée. Ainsi l'équation (21), initialement développée pour des matériaux polycristallins, peut être appliquée au frittage SPS et HP de billes de verre. En faisant, l'hypothèse d'une taille de grain constante au cours du frittage (seulement déformation des billes et non croissance), l'exposant de taille de grains p, peut donc être artificiellement imposé égal à zéro pour le dépouillement. Ceci afin de rentrer la dépendance en puissance '-p' de la taille de grains dans la constante de l'expression globale. Cela signifie implicitement que l'analyse se fera en supposant un seul mécanisme de densification, la valeur réelle de p ne changeant jamais.

L'équation (21) peut alors être réécrite en (21bis) décrite ci-dessous :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (21) \longrightarrow \quad \frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K_0 \frac{e^{\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (21)$$

où K₀ est une constante et toujours avec :

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+V_{eff})} \frac{D-D_0}{1-D_0} \quad (22), \ \sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)} \sigma_{mac} \quad (23)$$

En plus des paramètres clés « n et Q_d », μ_{eff} reste inconnu. Ce terme dépend de la densité relative et de la température. Pour déterminer les valeurs de μ_{eff} , des mesures ultra-sons à température ambiante (réflexion à 10 MHz, Limoges) ont été réalisées sur des échantillons SPS ayant différentes densités relatives.

A température ambiante, E_{th} et v_{eff} ont été mesurés à 74 GPa et 0.245, respectivement (hypothèse retenue pour la suite des dépouillements : v_{eff} garde une valeur constante de 0.245 quelle que soit la température et la densité relative du compact fritté). L'évolution de μ_{eff} en fonction de la densité relative décrit une ligne droite (Figure III-20) ; la relation entre les deux paramètres a pour expression :

$$\mu_{eff}(GPa) = 0.8014 \ D(\%) - 50.652 \ (24)$$



Figure III-20 : Evolution du module de cisaillement effectif en fonction de la densité relative obtenue avec des échantillons de verre frittés SPS de différentes densités relatives

En combinant les relations (22) et (24), la densité relative initiale, D_0 , est déterminée proche de 63 %, ce qui correspond à une compacité proche de celle d'un empilement cubique centré (68 %). Comme les analyses se font à partir des courbes de densification, D_0 (densité relative du compact de départ) est prise égale à 63 %.

Pour obtenir la relation reliant E_{th} à T et ainsi μ_{eff} à T, les valeurs expérimentales d' E_{th} en fonction de T reportées par Shen et al. [92] ont été utilisées et approximées par une fonction linéaire. En imposant que $E_{th} = 74$ GPa, cela donne l'expression suivante d' E_{th} en fonction de la température :

 $E_{th}(GPa) = -0.0134 T(^{\circ}C) + 73.95$ de la température ambiante à 560 °C (25)

L'équation (30) sera également utilisée pour l'analyse anisotherme des courbes HP, à des températures de contrôle comprises entre 660 et 690 °C.

A partir de l'équation (21bis), en suivant la procédure décrite dans les publications [27, 31], les valeurs de n et Q_d peuvent être maintenant déterminées. Ce sont les paramètres clés permettant l'identification des mécanismes contrôlant la densification du lit de poudre durant les essais SPS et HP.

Pour le SPS

L'analyse s'effectuera au début du palier là où la densification est maximale. La méthode isotherme sera utilisée puisque la température est bien constante au palier pour le SPS. Puisqu'il n'y a pas de grossissement des billes de verre (mais seulement des déformations), le coefficient de taille de grain, p, est pris artificiellement égal à 0, comme explicité précédemment.

Pour le HP

Les températures des courbes de densification du verre par HP sont celles du thermocouple de régulation. Lorsque la température de frittage indiquée sur la Figure III-17 est atteinte par ce thermocouple, la température au sein de l'échantillon est loin d'être constante. En effet, la vraie température (thermocouple de contrôle inséré dans la matrice, près de l'échantillon) augmente continuellement pendant ce pseudo-palier. L'analyse se fait donc par la méthode anisotherme (température non constante), au pseudo-palier, en prenant les valeurs du thermocouple de contrôle. Cependant, comme il a été indiqué précédemment, il est possible que le cœur de l'échantillon soit encore à des températures plus faibles, mais non accessibles. Puisqu'il n'y a pas de grossissement des billes de verre (mais seulement des déformations), le coefficient de taille de grain, p, est pris là aussi arbitrairement égal à 0 pour l'analyse du mécanisme de densification, comme explicité précédemment.

III.4.2 Détermination de n et Q_d pour les essais SPS - Méthode isotherme

L'analyse a été réalisée au palier, lorsque la densification est maximale, pour des densités relatives comprises entre 65-77, 70-83 et 85-95 % pour des températures fixées à 522, 540 et 560 °C, respectivement.

Pour avoir accès à n, la relation (21bis) doit être transformée comme suit, en faisant l'hypothèse d'une seule valeur constante de Q_d et donc d'un seul mécanisme de densification :

$$Ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right) = n Ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K_1 \quad (26)$$

où K₁ est une constante pour une température de palier fixée.

Ensuite la pente de la droite obtenue en traçant $Ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}, \frac{1}{D}, \frac{dD}{dt}\right) = f\left[Ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)\right]$ donnera la valeur de n. Une telle représentation est montrée en Figure III-21 dans le cas du SPS et pour une pression macroscopique de 32 MPa. L'exposant de contrainte, n, vaut environ 1, quelle que soit la température. Des résultats similaires ont été également obtenus pour les mêmes températures SPS mais avec des contraintes de compaction macroscopiques différentes (16 et 64 MPa).



Figure III-21: Exposants de contrainte calculés à partir de l'équation (21bis) pour différentes températures SPS. Les valeurs des exposants de contrainte sont les pentes des différentes droites. La vitesse de chauffe est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 32 MPa

Dans le cas d'un frittage sous charge uniaxiale, une valeur de n égale à 1, couplée à l'indépendance de la vitesse de densification devant la taille de grain, est typique d'une densification procédant par flux visqueux [93]. Ainsi, pour les domaines de densités relatives étudiés, les microsphères densifient par flux visqueux, accommodé par leur déformation plastique (polygonisation), à des températures supérieures ou égales à 522 °C.

Avec la même condition concernant la taille de grain introduite pour le calcul de n, et en connaissant les valeurs de n, la relation (21bis) doit être transformée pour pouvoir évaluer Q_d , et ce en faisant l'hypothèse d'une valeur unique de n pour une valeur donnée d'énergie d'activation.

$$Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^{n}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right] = -\frac{Q_{d}}{RT} + K_{2} \quad (27)$$

où K₂ est une constante.

Ainsi, la pente de la droite obtenue en traçant $Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right] = f\left[\frac{1}{T}\right]$ correspond à la

valeur de $-\frac{Q_d}{R}$. En utilisant une valeur de n égale à 1, la variation de $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ en fonction e D a

été tracée (Figure III-22).



Figure III-22 : Méthodologie utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation apparente, Q_d, pour un exposant de contrainte égal à 1. Une valeur fixée de 1/D.dD/dt (égale à 3.10⁻³ s⁻¹, par exemple) est choisie au début du palier, là où la densification est maximale. Les valeurs des densités relatives correspondantes sont ensuite accessibles pour les différentes températures concernées. Ceci permet le calcul de l'énergie d'activation. La vitesse de montée en température est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 32 MPa.

Ensuite, une valeur fixée à 3.10^{-3} s⁻¹ pour $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ a été choisie (valeur coupant les trois courbes

 $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ en fonction de D, quand la densification est suffisamment élevée (Figure III-22)). Les

valeurs de densité relative sont alors accessibles, ce qui permet de calculer σ_{eff} et $\mu_{eff}.$

Finalement, la variation de $Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est tracée et

représentée sur la Figure III-23.



Figure III-23 : Energie d'activation apparente de densification, Q_d , quand $n \sim 1$ pour le SPS. La pente des droites vaut - Q_d/R . La vitesse de montée en température est de 100 °C/min

En utilisant la relation (27), une valeur de 207 +/- 10 kJ.mol⁻¹ est calculée pour l'énergie d'activation apparente du mécanisme de densification à des températures supérieures ou égales à 522 °C.

La Figure III-24 montre l'évolution des coefficients de diffusion des cations Na, Ca, K et Si et des anions O dans un verre sodo-calcique et dans des verres apparentés [94]. Les anions oxygènes sont l'espèce la plus lente et l'énergie d'activation pour leur diffusion est égale à environ 270 - 280 kJ.mol⁻¹. Ce qui n'est pas très éloigné de l'énergie d'activation apparente

calculée dans cette thèse à 210 kJ.mol⁻¹. Puisque la diffusion est contrôlée par l'espèce se déplaçant le plus lentement par le chemin de diffusion le plus rapide, il peut être conclu que la densification des billes de verre utilisées, pour des températures supérieures ou égales à 522 °C, procède par flux visqueux accommodé par la déformation plastique des billes de verre, et contrôlé par la diffusion des anions oxygènes.



Figure III-24 : Coefficients de diffusion des cations et anions dans un verre sodo-calcique et des verres apparentés [94]

III.4.3 Détermination de n et Q_d pour les essais HP - Méthode anisotherme

La méthodologie du dépouillement anisotherme est différente de celle isotherme présentée dans le cas du SPS. La détermination des paramètres clés n et Q_d se fait par l'utilisation du solver d'Excel.

Le cycle HP étudié est le suivant : <u>710°C (température de consigne)-32MPa-30min-20°C/min</u>. La température utilisée pour le dépouillement des résultats est celle déterminée par le thermocouple de contrôle, placé dans la matrice près de l'échantillon. Cette « vraie température » n'est pas constante même quand le palier de 710 °C est atteint (thermocouple de régulation) (Figure III-4). La courbe de la température mesurée par le thermocouple de contrôle est ensuite « fittée » pour pouvoir effectuer les dépouillements en s'affranchissant des oscillations de température observées (Figure III-4).

Le premier point de cette technique est la détermination de la fenêtre de températures où la densification est maximale. Pour ce faire le graphe $\frac{1}{D}\frac{dD}{dT}$ en fonction de T est tracé, en Figure III-25. La densification est maximale sur l'intervalle 660 - 690 °C.



Figure III-25 : Vitesse de densification du verre par HP en fonction de la température mesurée par le thermocouple de contrôle

En appliquant la fonction Ln à l'équation (21bis), l'équation (28) est obtenue :

$$Ln(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt}) = \frac{-Q_d}{RT} + n Ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) + K' \quad (28)$$

où K' est une constante.

L'équation (25) est utilisée pour avoir accès à E_{th} et donc à μ_{eff} , pour des températures comprises entre 660 et 690 °C.

L'étape suivante est le calcul du terme de gauche de l'équation (28). Le terme de droite possède les deux paramètres clés à identifier (l'exposant de contrainte n et l'énergie d'activation Q_d) pour pouvoir connaître le mécanisme de densification. Pour les calculer, il suffit d'utiliser le solveur d'Excel en introduisant comme inconnues n, Q_d et K, et comme objectif la minimisation de la somme des écarts au carré entre le terme de droite et de gauche :

$$\sum \left(\left(Ln\left(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt} \right) - \left(\frac{-Q_d}{RT} + n Ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K'\right) \right)^2.$$

Le solveur est lancé, pour des températures de contrôle comprises entre 660 et 690 °C, en imposant n entre 1 et 4.5 (seules valeurs possibles), les inconnues n, Q_d et K' sont déterminées égales à 1.2, 282 kJ.mol⁻¹ et 46.8 respectivement (Figure III-26).



Figure III-26 : Résultats de la méthodologie de la technique de dépouillement anisotherme - Résultats du solveur pour le frittage HP du verre

Les anions oxygènes sont l'espèce la plus lente et l'énergie d'activation pour leur diffusion est égale à environ 270 - 280 kJ.mol⁻¹ (Figure III-24), ce qui est proche de l'énergie d'activation apparente calculée dans cette thèse pour le HP à 281 kJ.mol⁻¹. Comme pour le frittage SPS, la densification des billes de verre étudiées par HP, pour la gamme de température étudiée 660 - 690 °C (température du thermocouple de contrôle), procède par flux visqueux accommodé par

la déformation plastique des billes de verre, et contrôlé par la diffusion des anions oxygènes dans le pseudo-réseau du verre sodo-calcique.

Les résultats des paramètres clés du dépouillement du verre par SPS et HP, sont résumés dans le Tableau 13.

Frittage	SPS	HP
Exposant de contrainte n	1	1
Energie d'activation Q _d	$207 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$281 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tableau 13 : Résumé des résultats des paramètres clés de l'équation (21bis) pour le frittage SPS et HP du verre

Conclusion de la section sur le verre

Le frittage de billes de verre sodo-calcique a été étudié par SPS et HP. Le but de cette étude était de mettre en évidence une possible influence du courant électrique impliqué dans le procédé de frittage SPS sur la microstructure et les mécanismes de densification du compact de poudre de verre. Les microstructures post-frittage obtenues par ces deux techniques sont similaires, et le mécanisme de densification identifié est le même. Les gradients de densité mis en évidence dans les échantillons frittés se retrouvent aussi bien après SPS qu'après HP. Ces résultats semblent indiquer qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre les procédés SPS et HP pour le frittage d'un matériau isolant du type des billes de verre sodo-calcique. Le SPS permet cependant de raccourcir sensiblement les temps de cycle froid / froid (30 min maximum contre 4 h pour un cycle HP).

Les températures de frittage SPS sont, <u>en apparence</u> plus faibles que celles du HP. Cela s'explique par le fait que l'échantillon HP ne voit ni la température de consigne, ni la température de contrôle, mais une température encore plus basse du fait de sa très faible conductivité thermique.

Section 2 : Frittage SPS et HP d'YZrTiO

Après avoir obtenu la poudre souhaitée par synthèse en voie liquide (bonne composition, microstructure fine et homogène), il est nécessaire de la mettre en forme et de la fritter pour finalement réaliser les mesures de conductivité électrique.

Les frittages SPS et HP ont permis de réaliser des échantillons à densité contrôlée (de 66 à 99.9 % de densité relative) suivant les paramètres expérimentaux choisis. Ces derniers sont répertoriés ci-dessous pour le SPS et le HP.

<u>Paramètres expérimentaux HP</u> Tpalier = 1200-1300-1400-1500 °C *Thermocouple de régulation dans le four HP, près des résistances* P = 51 MPa puis relâchée totalement au refroidissement t = 10-20 min HR = 20 °C/min. Paramètres expérimentaux SPS Tpalier =1080-1120-1150-1180-1200 °C Pyromètre visant l'intérieur de la matrice P = 51-72 MPa puis relâchée à 25 MPa au refroidissement t = 3-4-6-10 min HR = 20-100-200 °C/min

III.1 Aspect des échantillons obtenus

Les frittages SPS et HP ont été réalisés directement sur la poudre calcinée puis broyée, sans aucune étape préalable de compaction à froid. Aussi bien après frittage SPS ou HP ; les pastilles frittées sont réduites et sont de couleur noire, comme il est montré sur la Figure III-27b (pastille de gauche). Après oxydation (de 600 à 900 °C, dépendant de la densité de l'échantillon à oxyder, pendant plusieurs heures dans un four sous air), les pastilles deviennent blanches par annihilation des lacunes d'oxygènes produites lors du frittage en atmosphère réductrice (Figure III-27b à droite).



Figure III-27 : a) aspect de la poudre YZrTiO b) aspect d'une pastille d'YZrTiO à la sortie du SPS (à gauche) et après oxydation sous air à 900 °C pendant plusieurs heures (à droite)

III.2 Analyse microstructurale après SPS et HP

L'analyse typique DRX réalisée sur une surface polie d'échantillons frittés par SPS et HP est présentée sur la Figure III-28. Leurs diffractogrammes présentent les pics caractéristiques d'une phase cubique de zircone dopée Y et Ti, ceci quels que soient les paramètres des cycles de frittage. Ce sont les mêmes pics que ceux présents dans la poudre de départ (Figure II-15).



Figure III-28 : Diffractogrammes de pastilles d'YZrTiO frittées par HP et SPS

Aussi bien après SPS qu'après HP, il n'y a donc pas, à priori, de formation de phase secondaire (par exemple : phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$).
Cependant, l'analyse DRX n'est pas totalement efficace pour la détection de phases secondaires présentes dans de très faibles proportions (inférieures à 1 % en fraction massique). Une observation au MET a donc été réalisée pour préciser ce point. Elle sera présentée un peu plus loin. Ces observations MET permettront, également, de voir si les dopants, Y et Ti, sont répartis de façon homogène dans l'échantillon ou non (possible ségrégation aux joints de grains ou aux points triples, par exemple).

III.3 Observation MEB des échantillons frittés

L'observation de faciès de rupture de matériaux polycristallins de structure cubique ne donne pas d'information précise sur la taille de grains. En effet, pour ce type de matériau la rupture est essentiellement intragranulaire et la visualisation des joints de grains est de qualité médiocre. Pour mettre clairement en évidence les joints de grains, ce qui permettra de faire une analyse quantitative de la taille de grains post-frittage, les échantillons frittés SPS et HP seront donc polis miroir et attaqués thermiquement suivant la technique détaillée dans le paragraphe IV.1.2-mesure de la taille des grains.

III.3.1 Echantillons frittés par SPS

La Figure III-29 présente les microstructures d'échantillons frittés par SPS dans la gamme de température 1040 - 1220 °C, ayant des densités relatives post-frittage appartenant à l'intervalle 73 - 98 %. Une augmentation de la taille de grain est flagrante lorsque la densité relative de l'échantillon fritté augmente.

Quels que soient les paramètres de frittage, une fraction volumique de pores résiduels est toujours détectée. Si globalement les pores sont localisés aux joints de grains, il est à souligner que pour les échantillons frittés les plus denses, une fraction non négligeable de porosités résiduelles intragranulaires est observée (repérées par des cercles rouges, Figure III-29). Pour réduire la proportion de ces pores intragranulaires il peut être proposé d'effectuer un cycle thermique avec une température de frittage plus faible que 1220 °C, mais avec un temps de palier plus long (supérieur à 10 min).



Figure III-29 : Micrographies MEB de polis miroir d'échantillons frittés par SPS en fonction de leur densité relative. La montée en température étant de 100 °C/min.

III.3.2 Echantillons frittés par HP

Comme le montre la Figure III-30 ci-dessous, les observations rapportées sur les échantillons frittés SPS sont également valables pour les échantillons frittés par HP. Les pores intragranulaires sont présents dans l'échantillon fritté par HP à 1400 °C, et sont repérés par des cercles rouges sur la Figure III-30.



Figure III-30 : Micrographies MEB de polis miroir d'échantillons frittés par HP en fonction de la densité relative. La montée en température étant de 20 °C/min.

Aussi bien pour des échantillons frittés par SPS que frittés par HP, la mesure de la taille de grains a été effectuée sur ces micrographies MEB. *Cependant, puisqu'une attaque thermique a été réalisée pour révéler les joints de grains, il est important de vérifier, par MET, sur quelques échantillons, que le traitement thermique de révélation n'a pas eu un impact prépondérant sur les tailles de grains mesurées après frittage (par MEB).*

III.4 Observation MET des échantillons frittés par SPS et HP

L'observation MET a été effectuée sur des lames d'YZrTiO préparées par bombardement ionique à froid à partir d'échantillons frittés par SPS et HP. L'analyse MET permet, en plus d'une mesure de la taille de grains, d'observer précisément la microstructure de l'échantillon (différentes phases cristallines et éventuellement amorphes présentes, ségrégation de dopants, dislocations, macles...), de réaliser des cartographies d'éléments et également de réaliser des analyses semi-quantitatives locales grâce au mode nano-STEM.

III.4.1 Microstructure générale

La Figure III-31 présente les microstructures post-frittage obtenues par SPS et HP. Que les échantillons aient été obtenus par frittage SPS ou HP, aucune autre phase cristalline n'a été détectée entre les grains élémentaires d'YZrTiO. De même, en tiltant la lame mince sous le faiceau, aucune phase amorphe (par exemple aux joints de grains ou points triples) n'ait observée.

Les mesures de la taille de grains effectuées à partir des clichés MET donnent les mêmes tailles de grains que celles obtenues à partir des photos MEB (Tableau 14), ce qui confirme l'innocuité de l'attaque thermique sur la mesure de taille de grains

SPS - 100°C/min - 3min	Taille de grain moyenne MEB	Taille de grain moyenne MET
1120°C-51MPa	$0.14\pm0.02~\mu m$	$0.16\pm0.03\mu m$
1180°C-76MPa	$0.31\pm0.03\mu m$	$0.27\pm0.03~\mu m$
1220°C-51MPa	$0.91\pm0.16\mu m$	$0.94 \pm 0.29 \ \mu m$

Tableau 14 : Comparaison des tailles de grains calculées à partir des clichés MEB et MET surquelques échantillons frittés par SPS

Puisque la préparation et l'observation des échantillons par MEB est plus facile à mettre en œuvre, cette méthode a donc été privilégiée pour la détermination de la taille de grains des échantillons frittés.



Figure III-31 : Clichés MET d'échantillons frittés par a-b-c) SPS (100 °C/min) et d) HP(20 °C/min)

Pour savoir si les grains sont tous constitués de la même phase cubique YZrTiO, une analyse qualitative et quantitative des dopants a été réalisée grâce au mode nano-STEM.

III.4.2 Cartographie d'éléments - Répartition qualitative des dopants

Que les échantillons soient frittés par SPS ou par HP, il n'y a pas de ségrégation des dopants Y et Ti (Figure III-32, exemple pour un échantillon fritté SPS).



Figure III-32 : Cartographie d'éléments (Y, Zr, Ti, O) effectuée sur une zone comprenant plusieurs grains d'un échantillon d'YZrTiO fritté SPS (1200 °C-76MPa-10min-100°C/min)

III.4.3 Répartition semi-quantitative des dopants

Le mode nano-STEM du MET permet de calculer la proportion d'élément dopant à l'aide de pointés pouvant être réalisés sur des grains, des joints de grains ou des points triples. Cependant, puisque les éléments Ti et Y n'ont pas été calibrés sur le système de microanalyse EDS utilisé, seule une analyse semi-quantitative relative pourra être faite (comparaison des

grains entre eux, des joints de grain entre eux et des points triples entre eux).

Pour un même échantillon fritté par SPS, il n'y a pas de différence significative de la quantité de dopants, aussi bien au niveau des joints de grains (Figure III-33a), dans les grains élémentaires (Figure III-33b), qu'aux points triples (Figure III-33c). Il ne semble donc pas y avoir de ségrégation de dopants au sein de l'échantillon, à l'échelle étudiée. En effet, il est nécessaire de préciser que la taille de sonde (et donc la zone analysée) est plus importante que l'épaisseur du joint de grains. Ainsi l'information recueillie est relative à toute la zone considérée, c'est-à-dire le joint de grains et sa périphérie.





Figure III-33 : Analyse quantitative des dopants Y et Ti effectuée sur plusieurs a) joints de grains, b) grains et c) points triples. Etude réalisée sur un échantillon dense fritté par SPS (D~98%, 1180°C-76MPa-3min-100°C/min)



Figure III-34 : Analyse quantitative des dopants Y et Ti effectuée sur a)plusieurs grains et b) deux joints de grains. Etude réalisée sur un échantillon dense fritté par HP (D~98.4%, 1300°C-51MPa-20min-20°C/min)

Comme pour le SPS, les dopants dans les échantillons post-frittage HP sont bien répartis dans les grains et les joints de grains (Figure III-34). Par manque de temps, les analyses aux points triples n'ont pas pu être faites. Cependant, aucun précipité ou seconde phase n'a été détecté pendant les observations MET des lames préparées à partir d'échantillons HP.

En conclusion, aucune ségrégation de dopants (à l'échelle considérée) n'est présente dans les échantillons post-frittage SPS et HP. Ces deux techniques de frittage permettent donc, à priori, de conserver l'homogénéité des dopants présente dans la poudre de départ.

III.5 Mesure de la taille des grains

Pour pouvoir comparer les conductivités électriques de différents échantillons entre eux, il est nécessaire de connaître parfaitement la microstructure et particulièrement la taille des grains.

Comme précisé précédemment, la mesure de la taille de grain a été réalisée sur des micrographies MEB par la technique de l'intercepte, décrite en Annexe 1-Mesure de la taille de grains, après attaque thermique d'une tranche d'YZrTiO polie miroir.

III.5.1 Hétérogénéité de la microstructure dans la pastille frittée par SPS

Pour des matériaux frittés par SPS à des vitesses de montée en température supérieures ou égales à 100 °C/min, la microstructure est hétérogène, ceci quels que soient les autres paramètres de frittage imposés. Cette hétérogénéité est d'autant plus importante que la température de frittage et la vitesse de montée en température sont élevées.

Pour mettre en évidence cette hétérogénéité, l'observation MEB a été réalisée sur toute la tranche / section centrale des pastilles (surface perpendiculaire à l'axe de pressage schématisée sur la Figure III-35).

Pour différents échantillons frittés par SPS ou par HP, la mesure de la taille de grains a été effectuée sur neuf zones différentes d'une tranche d'YZrTiO, répertoriées sur la Figure III-35 de 1) à 9).



Figure III-35 : Localisation des neuf zones analysées sur la tranche d'une pastille frittée polie miroir pour la mesure de la taille de grains d'échantillons d'YZrTiO

La Figure III-36 montre la microstructure observée dans chacune des neuf zones et donne la valeur de la taille de grains mesurée en ces endroits, ainsi que l'écart-type. Globalement, la microstructure n'est pas homogène. Les grains sont beaucoup plus gros au voisinage de la surface supérieure du compact et plus particulièrement dans la zone centrale, zone 4) $(1,14 \mu m)$. Il existe en particulier un très fort écart de taille de grain entre la zone 4) et la zone 9) qui se situe au voisinage du bord latéral de la surface inférieure $(0,54 \mu m)$.



Figure III-36 : Taille de grains sur les 9 zones de la tranche de l'échantillon YZrTiO fritté SPS (D~99.4%, 1200°C-76MPa-10min-100°C/min)

Cette hétérogénéité de taille de grains traduit une variation de température au sein de l'échantillon pendant le frittage. La cartographie de la taille des grains peut donc être directement reliée à un profil de température au sein de l'échantillon. Ceci permet donc de voir dans quelle zone la température est la plus élevée (centre de la surface du haut) ou la plus basse (les bords de la surface du bas) pendant les essais de frittage SPS.

Ce type d'analyse a été effectuée sur plusieurs échantillons frittés par SPS. La Figure III-37 représente la variation de la taille de grain pour les zones 4), 5) et 6) (centre haut, milieu et bas, respectivement) d'échantillons frittés SPS de différentes densités macroscopiques, mais tous frittés avec une vitesse de chauffe fixée à 100 °C/min. La taille de grain est plus élevée au voisinage de la surface supérieure de l'échantillon (zone 4)). Elle décroît ensuite, en se déplaçant jusqu'à la surface inférieure (zone 6)), en passant par la zone centrale de l'échantillon. Au final, quel que soit l'échantillon fritté SPS étudié, <u>la valeur moyenne de la taille des grains a été prise comme étant celle mesurée dans la zone centrale (zone 5)) de l'échantillon.</u>



Figure III-37 : Taille de grains sur différentes zones en fonction de la densité relative d'échantillons d'YZrTiO frittés par SPS à 100°C/min

Pour des valeurs de densités relatives inférieures à 96.5 %, la taille de grain est la même quelle que soit la zone observée.

A temps de palier et à pression identiques, pour des densités élevées les températures de frittage sont plus importantes que pour de faibles densités. La Figure III-37 peut donc être analysée comme suit : plus les températures de frittage sont élevées (densités relatives obtenues élevées), plus les gradients de température au sein de l'échantillon sont importants et donc plus forte est l'hétérogénéité de taille de grains sur toute la tranche observée.

III.5.2 Homogénéité de la microstructure par SPS pour de faibles vitesses de montée en température

En utilisant une vitesse de montée en température beaucoup plus faible pendant les essais de frittage SPS (20 °C/min, égale à celle du HP), la taille de grains est cette fois-ci relativement homogène quelle que soit la zone observée au niveau de la tranche de la pastille (Figure III-38). Dans ce cas, la température a eu plus de temps pour s'homogénéiser dans le système 'matrice + pistons' qu'avec une vitesse de montée en température fixée à 100 °C/min. Pour obtenir une microstructure post-frittage homogène, il faudra donc privilégier des cycles thermiques utilisant de faibles vitesses de montée en température. Cependant, en terme de productivité en vue d'une industrialisation future, effectuer un frittage SPS avec des faibles vitesses de montée en température de plus qu'un HP standard, si ce n'est un refroidissement quand même plus rapide.



Figure III-38 : Taille de grains sur les 9 zones de la tranche de l'échantillon d'YZrTiO fritté SPS (D=98 %, 1180°C-76MPa-3min-20°C/min)

III.5.3 Homogénéité de la microstructure par HP

Le même type d'analyse a été réalisée sur un échantillon fritté HP avec les conditions suivantes : 1400°C-51MPa-20min-20°C/min. L'échantillon est parfaitement homogène en termes de taille de grains, quelle que soit la zone d'observation (Figure III-39).



Figure III-39 : Taille de grains sur les 9 zones de la tranche de l'échantillon d'YZrTiO fritté HP (D=99 %, 1400°C-51MPa-20min-20°C/min)

III.5.4 Carte de frittage obtenue à partir des essais de frittage SPS et HP

Pour déterminer la trajectoire 'taille de grains G = f (densité relative, D %)', appelé 'carte de frittage du matériau', la taille de grains mesurée au centre des pastilles SPS et HP, a été utilisée. Tous les points expérimentaux (HP et SPS) s'alignent sur une même trajectoire, quels que soient la pression macroscopique appliquée (51 et 76 MPa), la vitesse de montée en température (20, 100 et 200 °C/min) et le temps de palier (3, 4, 10 et 20 min), comme le montre la Figure III-40. Ce comportement a déjà été observé dans le cas du frittage de céramiques à grains fins, comme par exemple avec l'alumine [47] et la zircone TZ3Y [54]. Deux régimes distincts apparaissent. En dessous de 96 % de densité relative post-frittage, la croissance granulaire est limitée mais cependant existante. La porosité est encore ouverte. Lorsque la densité relative post-frittage excède 96 %, la taille de grains augmente beaucoup plus vite. Deux équations différentes sont donc utilisées pour représenter la trajectoire de frittage donnée par les points expérimentaux :

•
$$D < 96\%$$
: $G(\mu m) = \frac{D(\%)}{-54.81D(\%) + 5965}$ (29)
• $D > 96\%$: $G(\mu m) = 7.000 \cdot 10^{-157} \cdot D(\%)^{78.27}$ (30)



Figure III-40 : Carte de frittage obtenue pour des frittages SPS et HP d'YZrTiO, pour différents historiques thermiques (températures et temps de palier différents) et physiques (pressions différentes). Les points correspondant au HP (en vert) s'insèrent parfaitement dans la trajectoire des points du SPS.

Chaque point de S1 à S12 et de H1 à H3, représente un essai de SPS et HP, respectivement. Les paramètres expérimentaux de ces essais sont référencés en Annexe 3.

Les équations (34) et (35) permettent d'avoir accès à la taille des grains quelle que soit la densité relative, ce qui est une information essentielle pour l'analyse des courbes de frittage lors de la détermination du mécanisme de densification.

III.6 Analyse des courbes de densification

III.6.1 Essais SPS

Les courbes de densification obtenues par frittage SPS sous une pression macroscopique de compaction fixée à 51 MPa et pour différentes températures sont présentées sur la Figure III-41.

A temps de palier donnée, plus la température de frittage est élevée, plus la densité relative est élevée, comme il a été déjà montré précédemment, dans le cas du verre. Des échantillons, présentant une densité relative de 65 à 99.9 %, sont obtenus en un temps très court (3 min de palier - durée totale du cycle environ 30 min), en modifiant seulement la température de frittage.

Les courbes de densification présentent des inflexions plus ou moins importantes (comme il est indiqué par la flèche sur la Figure III-41, par exemple). Ce type d'inflexion correspond en fait, à une mauvaise régulation de la température (overshoot) comme il l'a déjà été expliqué dans le paragraphe III.3.1 (cas du verre par SPS).



Figure III-41 : Courbes de densification au palier d'YZrTiO, obtenues par SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 51 MPa, pour un palier de 3 min et une vitesse de montée en température de 100°C/min.

III.6.2 Essais HP

Les températures de frittage ont été volontairement prises plus élevées que la température maximale de densification (1200 °C) afin d'obtenir des échantillons très denses (97 - 99 %). Les mesures de conductivité électrique seront alors comparables à celles réalisées sur des échantillons denses frittés par SPS (même plage de densités retenue).

Les courbes de densification sont présentées sur la Figure III-42, lors de la montée en température et du palier. Le zéro en abscisse correspond au début du palier de frittage.

La compacité de la poudre de départ est assez faible, de l'ordre de 35-40 %. Les particules d'YZrTiO s'arrangent donc mal entre elles (morphologie très différente de particules sphériques, visible sur la Figure II-11b) quand elles sont disposées en vrac dans la matrice de compaction.

A un instant t de la montée en température, plus la température est élevée plus la densité relative est importante.



Figure III-42 : Courbes de densification d'YZrTiO durant la montée en température et le palier, obtenues par HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 51 MPa, pour un palier de 20 min et une vitesse de montée en température de 20 °C/min.

Pour une température de frittage HP de 1200 °C, la densité relative au début du palier est égale à 84 %. Après un temps de palier de 4 min, la densité atteint 98 %. Ceci est très comparable avec la courbe de densification SPS à 1180 °C pour laquelle la densité relative au début de palier est de 84 % et atteint une densité relative de 98 % au bout de 3 min. Les paliers de frittage SPS et HP sont donc quasi-équivalents pour une température de 1200 °C.

III.7 Analyse formelle du mécanisme de densification

Dans le cas du SPS et du HP, l'analyse se fait pendant la montée en température, dans la zone de température où la vitesse de densification augmente pour devenir maximale. Pour ce faire, la <u>méthode anisotherme</u> est utilisée. Cette dernière est présentée dans le paragraphe III.4.3 dans le cas du verre fritté par HP.

Pour le SPS, l'analyse a été effectuée sur l'essai <u>1220°C-51MPa-3min-100°C/min</u>. Pour le HP, l'analyse a été effectuée sur l'essai <u>1400°C-51MPa-20min-20°C/min</u>.

Puisque la taille de grains évolue durant le frittage (Figure III-40), l'exposant de taille p intervient formellement dans l'expression de la loi de densification :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n (21)$$

En plus de la variation de μ_{eff} en fonction de la densité relative et de la température qu'il faut établir, les paramètres à déterminer pour identifier le mécanisme de densification sont n, p et Q_d .

III.7.1 Détermination de µ_{eff}

Pour déterminer les valeurs de μ_{eff} , des mesures ultra-sons à température ambiante ont été réalisées sur des échantillons SPS ayant des densités relatives différentes.

A température ambiante, E_{th} et v_{eff} ont été mesurés respectivement à 197 GPa et 0.32. La relation entre μ_{eff} et D a été trouvée égale à :

$$\mu_{eff}(GPa) = 1.535 D(\%) - 77.143$$
 (31)

En combinant les relations (22) et (31), la densité relative initiale, D_0 , est déterminée proche de 51 %. Sur les courbes de densification elle se rapproche plutôt de 40 %. Comme les analyses se font à partir des courbes de densification, D_0 (densité relative du compact de départ) est prise égale à 40 %.

La valeur d' E_{th} a été considérée comme constante, égale à 150 GPa, dans le domaine de température étudiée (de 870 à 1120 °C pour le SPS, 1100 à 1200 °C pour le HP) [95].

Il ne reste plus qu'à déterminer les paramètres clés n, p et Q_d pour identifier les mécanismes de densification impliqués lors des essais de frittage SPS et HP.

III.7.2 Détermination de n, p et Q_d pour les essais SPS et HP - Méthode anisotherme

Pour le SPS, la vitesse de densification est croissante pour des températures de 870 à 1120 °C (Figure III-43a). Pour le HP, elle est croissante dans la gamme de température 1000 à 1200 °C (Figure III-43b). Le début de densification se produit à des températures inférieures pour le SPS (environ 100 °C).

a)





Figure III-43 : Vitesse de densification d'YZrTiO en fonction de la température de frittage par : a)SPS et b)HP. Les parties roses déterminent la fenêtre de température où l'analyse du mécanisme de densification a été effectuée.

Le dépouillement de la méthode anisotherme se fait à partir de l'équation (21) :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n (21)$$

En appliquant la fonction « Ln » à l'équation (21), l'équation (32) est obtenue :

$$Ln(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt}) = \frac{-Q_d}{RT} + pLn(G) + nLn(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) + K' \quad (32)$$

où K' est une constante.

L'étape suivante est le calcul du terme de gauche de l'équation (32). Le terme de droite possède les trois paramètres clés à déterminer (n, p et Q_d) pour pouvoir identifier le mécanisme de densification impliqué lors du frittage SPS et HP.

Pour les calculer, il suffit de faire démarrer le solveur en introduisant :

o comme inconnues : n, p, Q_d et K',

o comme objectif la minimisation de la somme des écarts au carré entre le terme de

droite et de gauche :
$$\sum \left(\left(Ln(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt}) - \left(\frac{-Q_d}{RT} + pLn(G) + nLn(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) + K'\right) \right)^2$$

Le solveur est lancé en imposant n entre 1 et 4.5 (seules valeurs possibles), p entre 0 et 3 (seules valeurs possibles).

<u>Par SPS</u> : les inconnues n, p, Q_d et K' sont déterminées égales à 1.6, 1.1, 533 kJ.mol⁻¹ et 60.8, respectivement (Figure III-44 et Tableau 15).

A titre informatif la méthode isotherme a également été traitée pour le frittage SPS d'YZrTiO. Les résultats obtenus sont comparables aux résultats présentés dans ce paragraphe, par la méthode anisotherme.

<u>Par HP</u> : les inconnues n, p, Q_d et K' sont déterminées égales à 1.9, 0.8, 619 kJ.mol⁻¹ et 58.8, respectivement (Tableau 15).



Figure III-44 : Résultats de la méthodologie de la technique de dépouillement anisotherme - Résultats du solveur pour YZrTiO fritté par SPS

Frittage	SPS	HP
Exposant de contrainte n	1.6	1.9
Exposant de taille p	1.1	0.8
Energie d'activation Q _d	533 kJ.mol ⁻¹	619 kJ.mol ⁻¹

Tableau 15 : Récapitulatif des paramètres clés obtenus pour les mécanismes de densification d'YZrTiO par SPS et HP

Au couple n = 2 / p = 1, correspond une énergie d'activation ayant un caractère « volume ». Pour connaître par quelle espèce est contrôlée la diffusion il est nécessaire de déterminer l'espèce la plus lente. Pour cela, les coefficients de diffusion en volume des cations et anions présents dans YZrTiO doivent être comparés. La Figure III-45 montre les coefficients de diffusion en volume d'O²⁻, Zr⁴⁺, Y³⁺ et Ti⁴⁺, pour le cas d'une zircone cubique stabilisée à 8 et 9,4 % mol en Y₂O₃ (se rapprochant de la composition YZrTiO utilisée durant cette thèse).



Figure III-45 : Coefficients de diffusion en volume des cations et anions dans une solution solide 8 % mol Y₂O₃-ZrO₂ pour 0²⁻, Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺ [96-98], ou 9.4 % mol Y₂O₃-ZrO₂ pour Y³⁺ [98]

L'oxygène est l'espèce la plus rapide. Les cations Y^{3+} et Zr^{4+} sont les espèces les plus lentes ; ce sont donc eux qui contrôlent la diffusion.

L'énergie d'activation trouvée est proche de l'énergie d'activation de la diffusion en volume de Y^{3+} / Zr^{4+} dans la zicrone cubique stabilisée (8 % mol Y_2O_3), est comprise entre 460 et 580 kJ.mol⁻¹ [99].

Ainsi, en accord avec les valeurs de l'exposant de contrainte, de l'exposant de taille de grains et de l'énergie d'activation trouvés ici, et ceci quelle que soit la voie de frittage utilisée (SPS ou HP), il est proposé que la densification procède par glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série {réaction d'interface / diffusion de Zr^{4+}/Y^{3+} } contrôlé par l'étape de réaction d'interface. Cela signifie implicitement que les joints de grains sont des sources / puits de lacunes imparfaits.

III.8 Mesures de conductivité sur des échantillons frittés SPS et HP

La Figure III-46 présente les résultats de mesure de conductivité électrique obtenus pour un échantillon fritté par SPS et un autre fritté par HP. Ces deux échantillons ont des microstructures similaires en termes de densité relative (presque totalement dense) et de taille de grains moyenne. Une première série de mesure a été effectuée directement après frittage lorsque les pastilles sont réduites (noires), de part l'atmosphère réductrice des essais SPS et HP. Les essais ont été réalisés sous faibles pressions d'oxygène et à des températures modérées pour ne pas ré-oxyder trop intensément ces échantillons.

Une deuxième série de mesures a été réalisée, sous air, sur ces mêmes échantillons après une ré-oxydation poussée (réalisée dans un four sous air), les échantillons redevenant de couleur parfaitement blanche après ce traitement thermique. Les résultats sont présentés sur la Figure III-46.

Il est observé que :

- à condition d'oxydation / réduction équivalente, les échantillons frittés par HP et SPS présentent les mêmes évolutions de la conductivité électrique en fonction de la température.
- Pour une température donnée, la conductivité électrique est supérieure en sortie de frittage lorsque l'échantillon est réduit, influence des lacunes d'oxygène.

A microstructures comparables d'échantillons YZrTiO frittés (taille de grains et densité relative identiques), le SPS n'apporte donc rien de plus que le HP d'un point de vue conductivité électrique.



Figure III-46 : Mesure de la conductivité totale d'un échantillon fritté par SPS et par HP présentant une densité et une taille de grains similaires



Figure III-47 : Comparaison des résultats avec ceux déjà publiés pour des mesures sous air d'échantillons oxydés, 5TiYSZ [76] 10TiYSZ [100], TZ3Y [101], TZ8Y [102]

La Figure III-47 présente les résultats de conductivité électrique obtenus au cours de cette thèse en comparaison avec quelques données trouvées dans la littérature. Sur toute la plage de

températures étudiée, les échantillons oxydés d'YZrTiO frittés par HP et SPS ont des conductivités électriques du même ordre de grandeur que celles trouvés dans la littérature pour de la zircone co-dopée 8 % mol. d' Y_2O_3 et 5 % mol. Ti O_2 .

Sous air, la conductivité mesurée est la conductivité ionique apportée par le dopage Y_2O_3 dans la matrice ZrO₂. Plus la proportion de TiO₂ est grande plus la conductivité électrique décroît [76]. Ainsi, la meilleure conductivité est celle obtenue pour la zircone cubique dopée 8 % mol. en Y_2O_3 sans ajout de TiO₂.

Pour des mesures à faible pression partielle d'oxygène P_{O2} et à haute température, le codopage par TiO₂ apporte la conductivité électronique en plus de la conductivité ionique. La conductivité devient alors mixte et devrait devenir plus importante que celle de la zircone cubique (8 % mol. en Y₂O₃). Pour essayer de la caractériser, l'échantillon à analyser est tout d'abord réduit pendant toute une nuit à 900 °C, sous une faible P_{O2} proche de 10⁻²⁰ Atm. L'échantillon redevient alors noir. Les mesures sont ensuite réalisées pour des températures allant de 800 à 1000 °C. Les diagrammes de Nyquist obtenus ne sont malheureusement pas exploitables car ni les contributions du grain et des joints de grains, ni la résistance totale ne sont visibles.

Conclusion de la section d'YZrTiO

Le frittage d'une zircone cubique co-dopée Y_2O_3 et Ti O_2 a été réalisé par SPS et HP. Les buts de l'étude étaient :

- de réaliser une céramique dense et de caractériser / comparer sa conductivité électrique après SPS et HP.
- de mettre en évidence une possible influence du courant électrique généré par le SPS sur la microstructure et sur les mécanismes de densification de la poudre d'YZrTiO synthétisée.

Les deux techniques ont permis de fritter une céramique oxyde de composition YZrTiO à densité contrôlée allant de 66 % à plus de 99 %. Aussi bien par SPS que par HP, les dopants (Y et Ti) semblent être répartis de façon homogène aux niveaux des grains, joints de grains et points triples. Aucune ségrégation n'a donc eu lieu pendant les frittages.

Par SPS, les fortes rampes de chauffage / refroidissement (100 °C/min), associées à des temps de palier courts (3 ou 10 min) ont permis de réaliser des cycles en un temps record (environ 40 min - contre 5 h par HP). Cet avantage inhérent au SPS peut engendrer, néanmoins, des gradients de densité dans l'échantillon SPS. En effet, la température n'a pas le temps de s'homogénéiser dans l'échantillon à cause de sa faible conductivité thermique. La

microstructure (taille de grains) devient donc hétérogène dans la pastille SPS. Une diminution de la vitesse de montée en température (20 °C/min) a permis de retrouver une microstructure homogène des échantillons SPS, comme observée dans les échantillons HP. Cependant, de faibles rampes de chauffage font perdre au SPS son avantage premier (temps de cycles froid / froids très courts). Son seul avantage devient alors le refroidissement rapide.

Les trajectoires de taille de grains se superposent, le SPS n'est donc pas la seule technique à permettre la limitation de la taille de grains pour des échantillons de fortes densités. Ce type de comportement a déjà été observé pour d'autres céramiques oxydes (TZ3Y [54] et alumine [47]).

Par ailleurs, les mécanismes de densification ont été trouvés identiques. De même que les conductivités SPS et HP mesurées (à microstructures équivalentes) avant et après oxydation.

Tous ces résultats semblent indiquer qu'il n'y a donc pas de différence fondamentale entre les procédés SPS et HP pour le frittage d'un matériau céramique de composition YZrTiO.

Section 3 : Frittage SPS et HP de quasicristaux (QC) <u>AICuFe</u>

Cette section a fait l'objet d'une publication acceptée et présentée en fin de manuscrit : Laure Ramond, Guillaume Bernard-Granger, Ahmed Addad, Christian Guizard, **Sintering of** *a quasi-crystalline powder using spark plasma sintering and hot-pressing*, Acta Materialia, vol 58, 2010, p5120

Les frittages SPS et HP sur la poudre de quasicristaux (QC) ont permis de préparer des échantillons à densité contrôlée (de 70 à 100 % de densité relative) en modifiant les paramètres expérimentaux. Ceux-ci sont répertoriés ci-dessous pour le SPS et le HP.

Paramètres expérimentaux HP

 $T_{palier} = 740-760$ et 780 °C Thermocouple dans le four HP près des résistances Ppalier = 14 MPa t = 1, 5, 15 and 30 min HR = 5 °C/min. Paramètres expérimentaux SPS

 $T_{palier} = 715-735-745-760$ et 780 °C *Pyromètre visant le piston du haut* Ppalier = 16-22-32 MPa t = 1, 2.5, 10 min HR = 5, 100 °C/min.

III.1 Aspect des échantillons obtenus

Sur la Figure III-48b est présentée l'aspect des échantillons à la sortie du SPS après un léger polissage au papier SiC, en allant d'un échantillon plutôt poreux (86 % de densité relative) vers un échantillon presque totalement dense (99,6 %).



Figure III-48: a) poudre de QC, b) échantillons de QC frittés SPS en fonction de la densité relative, c) poli miroir d'un échantillon dense (99,6 %) fritté par SPS.

Dans le cas des échantillons frittés par HP, après un léger polissage, les pastilles ont le même aspect que celles présentées pour le SPS en Figure III-48 à densité relative équivalente.

Pour plusieurs échantillons frittés par HP et SPS, la microstructure a été caractérisée par DRX (poudre broyée ou surface plane), MEB (fracture + poli miroir), microsonde (poli miroir) et MET (tripode suivi d'un amincissement ionique à froid ; techniques présentées en Annexe 1 - Caractérisations microstructurales).

Les échantillons caractérisés seront notés dans la suite du chapitre avec les abréviations suivantes :

- Soit <u>S80</u>, l'échantillon poreux de densité relative 80 %, obtenu par SPS avec une rampe de chauffage de 100 °C/min, une pression de 16 MPa, une température de 715 °C pendant 1 minute.
- Soit <u>S994</u>, l'échantillon presque totalement dense (densité relative 99.4 %), obtenu par SPS avec une rampe de chauffage de 100 °C/min, une pression de 22 MPa, une température de 760 °C pendant 10 minutes.
- Soit <u>HP100</u>, l'échantillon totalement dense obtenu par HP avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min, une pression de 14 MPa, une température de 780 °C pendant 30 minutes.

III.2 Analyses microstructurales

III.2.1 DRX

L'analyse DRX des échantillons S994 et HP100, présentée Figure III-49, permet de voir les différentes phases présentes après le frittage. Le diffractogramme de la poudre QC de départ y est également visible.

Par rapport à la poudre de QC brute de fabrication, l'échantillon S994 ne présente que les pics caractéristiques de la phase icosaédrique. L'échantillon HP100 présente, quant à lui, les pics de la phase icosaédrique, mais également ceux de la phase cristalline de composition β -Al(Cu,Fe). La phase tétragonale θ , initialement présente dans la poudre de départ semble absente des échantillons frittés SPS et HP. Cependant, l'analyse DRX a une résolution assez limitée pour la détection des secondes phases. Il est donc nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires à l'aide du MEB, de la microsonde et du TEM pour caractériser au mieux la microstructure des échantillons de QC frittés.



Figure III-49 : Diffractogrammes de S994 et HP100 - Comparaison avec la poudre de départ

III.2.2 Analyses MEB et microsonde

III.2.2.1 Observation de la surface d'échantillons fracturés

L'analyse MEB pour des échantillons (frittés par SPS et HP) de différentes densités (de 73 à 99.4 %) permet de voir de quelle manière la densification commence et à quelle température elle s'accentue. Sur la micrographie Figure III-50a (échantillon SPS), les ponts tout juste formés entre les billes de QC sont visibles. Il est à noter que les sphères ne sont déjà plus tangentes mais commence à s'enchevêtrer. Lorsque la densification continue, les pores se résorbent et ces ponts grossissent (Figure III-50b). La Figure III-50c montre la microstructure d'un échantillon presque totalement dense fritté par SPS. Les mêmes résultats (mêmes types de microstructure) ont été observés avec des échantillons frittés par HP.



Figure III-50 : Micrographies de fracture d'échantillons frittés par SPS en fonction de la densité relative a)73% b)94% et c)99.4%.

III.2.2.2 Hétérogénéité de la microstructure (densité) au sein des échantillons (SPS et HP)

Un problème du SPS, déjà évoqué précédemment, est la possible hétérogénéité microstructurale post-frittage provenant des gradients de température dans l'échantillon pendant le traitement thermique (cas du verre et de YZrTiO, les deux matériaux étudiés dans les paragraphes précédents). Elle se caractérise par des zones plus ou moins denses au sein de la pastille. De même, que les échantillons frittés par SPS, ceux frittés par HP présentent des hétérogénéités de densité.

Pour caractériser la microstructure au sein des échantillons, les pastilles frittées, par SPS ou par HP, ont été cassées en deux à l'aide d'un marteau et c'est la surface fracturée qui a été observée.

- Dans le cas d'échantillons poreux (<85 % de densité relative), la microstructure semble plutôt homogène dans tout l'échantillon.
- Pour des échantillons ayant des densités relatives proches de 90-95 %. Aussi bien pour le HP que le SPS, la zone avoisinant la surface du haut de l'échantillon (touchant le piston supérieur) est plus dense que celle proche de la surface inférieure. Cela traduit un gradient de température au sein de l'échantillon (entre les deux surfaces supérieures et inférieures mais aussi entre le centre et le bord du compact). Cette hétérogénéité est représentée sur la Figure III-51, pour différentes zones d'une fracture de pastille frittée par SPS ayant une densité relative de 93,5 %.
- Pour des échantillons plus denses (SPS et HP), cette hétérogénéité s'estompe et finit par disparaître quand la densification est totale.



Figure III-51 : Hétérogénéité de la microstructure en fonction de la zone de la pastille frittée par SPS (D=93,5%)

Sur des surfaces de rupture d'échantillons frittés il est très difficile d'observer les différentes phases présentes (cristallines, quasi-cristallines ou amorphes). *Il est nécessaire de polir ces échantillons et de réaliser l'observation en électrons rétrodiffusés afin de révéler les contrastes chimiques des différentes phases distribuées au sein de l'échantillon.*

III.2.2.3 Observation en électrons rétrodiffusés de la surface d'échantillons polis miroir

Echantillon poreux fritté par SPS 100 °C/min (D~80%) 715 °C - 16 MPa - 1min - <u>S80</u> : l'observation au MEB permet de distinguer trois phases différentes (Figure III-52) : la matrice, une phase secondaire (révélée par un contraste plus clair sur les micrographies) et une phase sous forme de baguette (contraste plus foncé). Des pointés EDS ainsi qu'une analyse microsonde (Figure III-53a) permettent de déterminer quantitativement (matrice et phases secondaires se situant aux joints de grains et aux points triples) ou qualitativement (baguettes riches en fer et Al trop fines pour faire un pointé par EDS) la composition de ces phases qui sont présentées dans le Tableau 16. Toutes ces phases sont les mêmes que celles présentes dans la poudre de départ. Le cycle thermique de frittage a donc seulement permis la formation de ponts entre les grains de QC (premier stade du frittage).



Figure III-52 : Micrographie MEB de l'échantillon S80, observation des différentes phases

$\begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$	<u>S80</u>	Matrice- i-AlCuFe	Phase claire	Baguettes
	Composition	i-Al _{62.5} Cu _{25.2} Fe _{12.3}	β -Al _{52.7} (Cu _{38.6} ,Fe _{8.7})	Riches en Fe et Al

Tableau 16 : Compositions des phases présentes dans S80

• Echantillon dense fritté par SPS 100 °C/min (D~99.4%) - 760 °C - 22 MPa- 10 min - <u>S994</u> : l'observation au MEB révèle l'absence de la seconde phase plus claire en contraste, qui était présente dans l'échantillon poreux précédent et dans la poudre de départ. La composition déterminée par microsonde (Figure III-53b) et EDS est reportée dans le Tableau 17. Les différences expérimentales avec l'échantillon S80 sont la température, le temps de palier et la pression appliquée. Un ou plusieurs de ces facteurs semblerai(en)t donc influer sur la disparition de la phase secondaire β initialement présente dans la poudre de départ. La partie suivante traitera de ce point.

<u>S994</u>	Matrice- i-AlCuFe	Baguettes
Composition	i-Al _{62.8} Cu _{25.1} Fe _{12.1}	Riches en Fe et Al

Tableau 17 : Compositions des phases présentes dans S994

• Echantillon dense fritté par HP 5 °C/min (D~100%) - 780 °C - 14 MPa - 30min -<u>HP100</u> : comparativement à l'échantillon S994, une seconde phase de composition identique à celle observée dans l'échantillon S80 et dans la poudre de départ est détectée. Les compositions des phases présentes au sein de HP100 sont répertoriées dans le Tableau 18. L'analyse microsonde est montrée Figure III-53c).

<u>HP100</u>	Matrice- i-AlCuFe	Phase claire	Baguettes
Composition	i-Al _{63.0} Cu _{24.8} Fe _{12.2}	β -Al _{52.8} (Cu _{38.5} ,Fe _{8.5})	Riches en Fe et Al

Tableau 18 : Compositions des phases présentes dans HP100



Figure III-53 : Observation microsonde (cartographies sur les éléments majeurs Al, Cu, Fe) sur des échantillons polis miroir a)S80, b)S994 et c)HP100. La vitesse de chauffe est de 100 °C/min pour le SPS et 5 °C/min pour le HP

Toutes les phases présentes dans S80 sont identiques à celles présentes dans HP100 et à la poudre de départ, la phase β -Al(Cu,Fe) riche en cuivre, n'ayant pas disparu.

L'échantillon S994, quant à lui, ne présente plus cette phase β . Or, puisque les paramètres expérimentaux (T, t, P) sont différents pour tous ces échantillons, il est difficile de conclure sur quels paramètres jouent sur la disparition / présence cette phase β après frittage SPS ou HP. Ainsi, pour discriminer quels paramètres influencent la disparition de cette phase β , différents essais ont été effectués :

- un essai SPS en ne modifiant que la vitesse de montée en température par rapport à l'essai HP100, c'est-à-dire 780°C-16MPa-30min-HR=100°C/min,
- un essai SPS avec exactement les mêmes conditions que l'essai HP100, c'est-à-dire 780 °C-16MPa-30min-HR=5°C/min.

Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.2.3 Influence de la vitesse de montée en température sur la microstructure



Figure III-54 : Micrographie des phases caractéristiques présentes suivant les conditions expérimentales de frittage (SPS et HP)

Sur la Figure III-54 est présentée les microstructures caractéristiques des échantillons denses de QC, obtenus après frittage SPS et HP, pour des vitesses de montée en température différentes (5 et 100 °C/min) et pour un palier et une température fixée. Les différentes phases présentes dans chaque échantillon sont répertoriées dans le Tableau 19.

<u>780°C-16MPa-30 min</u>	Phase claire β -Al(Cu-Fe)	Matrice- i-AlCuFe	Baguettes
HP-<u>5°C/min</u>- D~99.9%	OUI	oui	oui
SPS-<u>5°C/min</u>- D~99.2%	OUI	oui	oui
SPS - <u>100°C/min</u> - D~99.1%	NON	oui	oui

Tableau 19: Récapitulatif des phases présentes suivant les conditions expérimentales

Des microstructures identiques sont obtenues sur les échantillons frittés par SPS et par HP à faible vitesse de montée en température (780°C-16MPa-30min-5°C/min), avec la présence post-frittage de la secondaire β -Al(Cu,Fe) riche en cuivre. Le SPS à faible vitesse de montée en température n'a donc pas permis de faire disparaître la phase β (apparaissant en gris clair sur la Figure III-54).

Seul l'échantillon fritté par SPS à 780 °C, à forte vitesse de montée en température (100 °C/min), ne présente pas cette phase β -Al(Cu,Fe).

En conclusion, seule une <u>rapide montée associée à une température assez élevée et un palier</u> <u>suffisant permet de faire disparaître cette phase β </u>, initialement présente dans la poudre de départ et encore présente après un frittage SPS à basse température (~715 °C-100 °C/min-1 min).

Pour expliquer la disparition de cette phase β deux hypothèses sont possibles :

- Soit la forte montée en température permettrait de fritter la phase icosaédrique à partir de la phase β grâce à un effet purement cinétique / thermodynamique.
- Soit la phase icosaédrique se formerait plus facilement à partir de la phase β car la diffusion / migration des espèces, comme le cuivre, serait améliorée à forte montée en température. En effet, pour une forte vitesse de montée en température (100 °C/min), la puissance électrique délivrée par la machine SPS dans le système matrice/pistons et/ou échantillon est bien plus importante que celle générée pour une montée à 5 °C/min. Ce fait est illustré par la Figure III-55. Ainsi le fort champ électromagnétique présent lors de l'essai à 100 °C/min pourrait permettre de créer des échauffements locaux qui améliorerait les cinétiques de transformation des phases.



Figure III-55 : Comparaison de la puissance électrique pour différentes montée en température

Finalement, le frittage SPS sous forte vitesse de montée en température, semble une technique de frittage plus efficace pour éliminer la phase secondaire cristalline β -Al(Cu,Fe).

III.2.4 Mesure de thermoélectricité - Annexe 1

Un bon thermoélectrique présente une faible conductivité électrique, une faible résistivité électrique et un fort coefficient de Seebeck (traduisant une différence de potentiel sur différence de chaleur). Les QC présentent intrinsèquement les deux premières caractéristiques, c'est pour cette raison qu'ils ont été sélectionnés en vue d'une application thermoélectrique.

Les propriétés thermoélectriques de deux échantillons, un premier fritté par SPS (100 °C/min) et un second par HP (5 °C/min) ont été mesurées. Les résultats sont exposés à la fin de l'Annexe 1. Ces deux échantillons, bien que présentant des microstructures différentes (absence de la phase β pour l'échantillon SPS), donnent des résultats similaires. Ces échantillons présentent bien un effet thermoélectrique mais néanmoins trop faible (dû à un faible coefficient de Seebeck) pour pouvoir envisager une application industrielle.

III.2.5 Analyse MET

III.2.5.1 Détermination des phases présentes au sein des échantillons

Les observations MET ont été effectuées sur des lames préparées par amincissement mécanique par tripode suivies d'un amincissement ionique final à froid. Plusieurs échantillons de QC frittés par SPS et HP ont été préparés pour mesurer la taille des domaines cohérents élémentaires. Ces lames préparées permettent également d'effectuer des clichés de diffraction dans le but d'observer une symétrie d'ordre 5 (ou 10) caractéristique des QC. De plus, l'analyse en mode nano-STEM permet d'avoir accès à la composition chimique locale des phases présentes dans les échantillons et de détecter une potentielle phase supplémentaire, pour laquelle la fraction volumique est beaucoup trop faible pour être détectée par microsonde ou par DRX.



Figure III-56 : Image MET d'un échantillon de QC fritté par a) SPS-S994 et b) HP-99 %

La Figure III-56 présente la microstructure observée au MET, d'un échantillon dense fritté par SPS et par HP. Différentes phases sont observées :

Tout d'abord, la matrice quasicristalline. Les quasi-grains sont bien définis et les clichés de diffraction révèlent la symétrie d'ordres 5 ou 10, caractéristique de la phase icosaédrique. La phase icosaédrique est repérée par une flèche blanche sur la Figure III-56a. Un cliché de diffraction révélant l'ordre de symétrie 10 y est apposé.

- La phase sous forme de baguette riche en Fe et Al est repérée par une flèche bleue (Figure III-56a).
- Sur les échantillons SPS, la phase β-Al(Cu, Fe) riche en cuivre n'a pas été observée. Sur l'échantillon fritté HP (Figure III-56b), une phase différente de la matrice a été observée et analysée (Figure III-57). Elle n'est pas observée sur toute la lame préparée pour l'observation MET, mais seulement à 2 endroits de la lame. Elle est de l'ordre du micron et est plus riche en cuivre que la matrice (Figure III-57). Elle correspondrait à cette phase β-Al(Cu,Fe) bien visible par microsonde (Figure III-53c).
- Une dernière phase, repérée par des flèches jaunes sur la Figure III-56a, est probablement la phase tétragonale θ -CuAl₂ (analyses nano-sonde EDS + nano-diffraction).



Figure III-57 : Analyse nano-STEM de la phase secondaire présente dans HP100

 Même si elle est marginale, il existe une activité de dislocations intragranulaires dans les échantillons frittés SPS et HP (entre 90 et 99 %). La microstructure générale est donc caractéristique d'un échantillon se densifiant très majoritairement par un mécanisme impliquant la diffusion à longue distance.
III.2.5.2 Mesure de la taille de grain - Méthode des interceptes sans facteur correctif

• <u>SPS</u>: une large distribution de taille de grain a été observée lors de la détermination du diamètre moyen des quasi-grains élémentaires constitutifs des échantillons SPS. En effet, quelle que soit la densité relative du produit final (de 85 à 99.4 %), des zones avec des grains d'environ 1 μ m se juxtaposent à des zones avec des grains de l'ordre de 300 nm. Cependant, en tenant compte d'au moins 150 grains, une taille de grain moyenne peut être calculée. La carte de frittage est tracée sur la Figure III-58. Cette carte de frittage montre que la taille de grains moyenne est plus ou moins constante autour de 500 nm pour une densité relative inférieure à 95 % quel que soit l'historique thermique (température et palier) et physique (pression macroscopique appliquée).



Figure III-58 : Carte de frittage des QC. Les carrés roses pleins représentent les essais SPS réalisés à 100 °C/min, le carré rose vide représente un essai SPS à 5°C/min. Le carré bleu, représente un essai HP réalisé à 5°C/min

Cependant, au dessus de 95 % de densité relative, la taille de grains moyenne augmente significativement pour atteindre les 900 nm pour une densité relative de 99.4 %. Cela signifie implicitement que pour des échantillons frittés ayant des densités relatives inférieures à 95 %, la taille de grain moyenne pourra être supposée constante. Ce type de comportement a déjà été reporté pour des poudres céramiques frittées par HP et SPS [48].

Il est à noter que l'échantillon fritté SPS avec un HR de 5°C/min (carré rose non rempli) a une taille de grain moyenne s'insérant parfaitement dans la trajectoire des autres frittages SPS ayant un HR de 100 °C/min.

• <u>HP</u>: un seul échantillon fritté par HP a été observé par MET (780°C-16MPa-30min-5°C/min). Le point bleu, correspondant à cet essai HP, s'aligne dans la trajectoire globale rose, correspondant aux essais SPS. Il n'y a donc pas, à priori, de différence de trajectoire entre le SPS et le HP. Comme pour le frittage SPS, même si cela n'a pas été vérifié scrupuleusement, il a été fait l'hypothèse que la taille de grain moyenne est constante dans les échantillons frittés par HP ayant des densités relatives inférieures à 95 %.

Pour la détermination des mécanismes de densification impliqués dans les frittages SPS et HP, la taille de grain sera donc supposée constante puisque l'analyse (méthode isotherme) se fait en début de palier, pour des densités relatives inférieures à 95 %.

III.3 Analyse des courbes de densification - Comparaison SPS et HP

Les courbes de densification sont présentées pour le SPS et le HP sur les Figure III-59a et b, respectivement, la pression de compaction étant de l'ordre de 15 MPa.

Quelle que soit la méthode de frittage et la température de frittage étudiée, toutes les courbes ont un comportement similaire bien connu : une forte densification, un ralentissement de la densification puis une stagnation de celle-ci après une certaine durée. De plus, que cela soit par SPS ou par HP, il est à noter que plus la température de frittage est élevée plus la densité relative est élevée, ce qui est assez intuitif et identique à ce qui est rencontré en frittage naturel, par exemple.

Pour les essais SPS, le temps de palier est limité à 60 secondes au maximum. En comparaison, pour les essais HP, le palier dure 30 minutes. Cependant, il n'a pas été optimisé. En effet pour une densité relative donnée, par exemple 90 %, il faut un temps de palier de 8 s à 760 °C par SPS, et 40 s à 760 °C par HP. Ces valeurs sont tout à fait comparables. A ces températures-là, le transfert thermique est donc bien assuré par HP (malgré la faible conductivité thermique des QC comparable à celle du verre), contrairement à ce qui a été observé pour le verre (températures plus faibles).



Figure III-59 : Courbes de densification au palier de QC, obtenues par a) SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 16 MPa, pour un palier

de 1 min et une vitesse de montée en température de 100°C/min et par b) HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 14 MPa, pour un palier de 30 min et une vitesse de montée en température de 5°C/min

III.4 Analyse formelle du mécanisme de densification

L'analyse s'effectuera au début du palier, où la densité relative augmente rapidement. La densité relative est inférieure à 95 % sur le domaine étudié, la taille de grain peut être supposée constante. L'exposant de taille de grain, p, est donc arbitrairement imposé à zéro, comme cela a déjà été expliqué dans le cas de l'étude des mécanismes de densification des billes de verre sodo-calcique (section I - paragraphe III.4.1).

La méthode utilisée pour le dépouillement des essais SPS et HP est la méthode isotherme, décrite dans la section I - paragraphe III.4.2.

III.4.1 Détermination de µ_{eff}

Dans le but d'étudier les mécanismes de densification durant le frittage SPS et HP, l'équation (21) dérivée du fluage, établie en partie I, est utilisée. Puisque p a été fixé arbitrairement à 0, et ce, quels que soient la méthode de frittage et l'historique thermique / physique, l'équation (21) peut être réécrite en (21bis) décrite ci-dessous :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K_0 \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n (21bis)$$

où K_0 est une constante et avec :

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+V_{eff})} \frac{D-D_0}{1-D_0} \quad (22), \ \sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)} \sigma_{mac} \quad (23)$$

Il est à noter que la valeur p = 0 n'est pas une valeur réelle. L'énergie d'activation trouvée associée à la valeur de l'exposant de contrainte, permettra d'identifier la vraie valeur de p. En plus des paramètres clés « n et Q_d », le terme μ_{eff} reste inconnu. Ce paramètre dépend de la densité relative du compact et de la température. Pour déterminer les valeurs de μ_{eff} , des mesures ultra-sons à température ambiante (réflexion à 10 MHz, Limoges) ont été réalisées sur des échantillons SPS ayant différentes densités relatives.

A température ambiante, E_{th} et v_{eff} ont été mesurés à 182 GPa et 0.24, respectivement (hypothèse faite pour la suite de l'analyse : v_{eff} garde une valeur constante de 0.24 quelle que soit la température et la densité relative lors des essais de frittage SPS et HP). L'évolution de μ_{eff} en fonction de la densité relative décrit une ligne droite (Figure III-60), la relation entre les deux paramètres ayant pour expression :



 $\mu_{eff}(GPa) = 2.341 \ D(\%) - 159.848 \ (33)$

Figure III-60 : Evolution du module de cisaillement effectif en fonction de la densité relative obtenue avec des échantillons frittés SPS de différentes densités

En combinant les relations (22) et (33), la densité relative initiale, D_0 , est déterminée entre 67 et 69 %, ce qui correspond à une compacité proche de celle d'un empilement cubique centré (68 %).

Pour obtenir la relation reliant E_{th} à T et ainsi μ_{eff} à T, les valeurs expérimentales d' E_{th} en fonction de T reportées par Bresson et Gratias [103] ont été utilisées et décrites par une fonction linéaire. Ce qui donne les expressions suivantes d' E_{th} en fonction de la température :

$$E_{th}(GPa) = -0.1007 \ T(^{\circ}C) + 195.72 \ de \ la \ température \ ambiante \ à \ 600^{\circ}C \ (34)$$
$$E_{th}(GPa) = -0.6590 \ T(^{\circ}C) + 527.87 \ de \ 600^{\circ}C \ a \ 780^{\circ}C \ (35)$$

A partir de l'équation (21bis), en suivant la procédure décrite dans les publications [27, 31], n et Q_d peuvent être maintenant déterminés. Ce sont les paramètres clés permettant

l'identification des mécanismes contrôlant la densification du lit de poudre durant les essais SPS et HP.

III.4.2 Détermination de n pour les essais SPS et HP

Pour avoir accès à n, la relation (21bis) doit être transformée comme suit, en faisant l'hypothèse d'une seule valeur constante de Q_d et donc d'un seul mécanisme de densification :

$$Ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right) = n Ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K_1$$
(26)

où K₁ est une constante pour une température de palier fixée.

Ensuite la pente de la droite obtenue en traçant $Ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}, \frac{1}{D}, \frac{dD}{dt}\right) = f\left[Ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)\right]$ donne la valeur

de n. Une telle représentation est montrée en Figure III-61 dans le cas du SPS, pour une pression macroscopique de 16 MPa. Il est évident que n prend deux valeurs distinctes. Quelle que soit la température, n passe globalement de 1 à 2 quand la contrainte effective diminue.



Figure III-61 : Exposants de contrainte calculés à partir de l'équation (21bis) pour différentes températures SPS. Les valeurs des exposants de contrainte sont les pentes des différentes droites. La vitesse de chauffe est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 16 MPa.

Ce type de comportement a également été observé pour des températures SPS similaires mais avec des contraintes de compaction macroscopiques plus élevées (22 et 32 MPa).

III.4.3 Détermination de Q_d pour les essais SPS et HP

Avec la même condition concernant la taille de grain introduite pour le calcul de n, et en connaissant les valeurs de n, la relation (21bis) doit être transformée pour pouvoir évaluer Q_d , et ce, en faisant l'hypothèse d'une valeur unique de n pour une valeur donnée d'énergie d'activation.

$$Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^{n}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right] = -\frac{Q_{d}}{RT} + K_{2} \quad (27)$$

où K₂ est une constante.

Ainsi, la pente de la droite obtenue en traçant $Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right] = f\left[\frac{1}{T}\right]$ correspond à la

valeur de $-\frac{Q_d}{R}$.

Sur la Figure III-62 est représentée la méthodologie utilisée pour calculer Q_d quand l'exposant de contrainte vaut 1 ou 2 pour une pression appliquée de 16 MPa.

Pour cela, la variation de $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ en fonction de D est tracée (Figure III-62). Ensuite, des valeurs fixées de $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ ont été choisies de telle façon à appartenir aux différents régimes de

densification (correspondant aux différentes valeurs de n) :

- 9.5×10^{-3} /s quand n = 1,
- 1.0×10^{-3} /s quand n = 2.

Les valeurs de densité relative correspondantes sont alors accessibles, et permettent de calculer σ_{eff} et μ_{eff} .



Figure III-62 : Méthodologie utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation Q_d , quand l'exposant de contrainte est égal à 1 ou 2 pour les essais SPS. La vitesse de chauffe est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 16 MPa

Finalement, la variation de
$$Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n \frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right]$$
 en fonction de $\frac{1}{T}$ est représentée sur la

Figure III-63.

D'après la relation (27) deux valeurs de Q_d sont alors calculées dans le cas du SPS :

- $272 + -20 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ quand } n = 1$
- $240 + -25 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ quand } n = 2.$

Sur la Figure III-63, est aussi montré ce qui est obtenu, en utilisant une analyse similaire, lorsque la contrainte de compaction est de 22 MPa et pour un n égal à 1. Une énergie de 255 +/-20 kJ.mol⁻¹ est calculée.



Figure III-63: Energies d'activation apparentes de densification, Q_d , quand $n \sim 1$ ou 2 pour le SPS. La pente des droites vaut $-Q_d/R$. La vitesse de montée en température est de 100 °C/min

La même analyse complète a été réalisée pour les échantillons frittés par HP. Pour une contrainte de compaction de 14 MPa, les résultats sont très proches de ceux obtenus pour le SPS, à savoir :

- Une transition de n = 1 à n = 2 lorsque la contrainte effective décroît pour une température donnée
- Une énergie d'activation apparente de 277 +/- 20 kJ.mol⁻¹ et 285 +/- 23 kJ.mol⁻¹ quand n = 1 ou 2, respectivement.

Tous les résultats relatifs à l'analyse des mécanismes de densification sont répertoriés dans le Tableau 20.

Frittage	SPS		HP	
Exposant de contrainte n	1	2	1	2
Energie d'activation Q _d (kJ.mol ⁻¹)	272±20	240±25	277±20	285±25

Tableau 20 : Récapitulatif des paramètres clés de l'équation (21bis) pour le frittage SPS et HP

L'énergie d'activation apparente pour la diffusion en volume du fer dans la phase i-AlCuFe a été mesurée aux alentours de 250 kJ.mol⁻¹ [104], ce qui est très similaire aux valeurs trouvées par l'analyse des essais SPS et HP, quelle que soit la valeur de n.

Différents modèles phénoménologiques ont été développés pour décrire le comportement au fluage de céramiques polycristallines, quand les exposants de contrainte et de taille ont des valeurs particulières et lorsque l'énergie d'activation présente un caractère spécial (« bulk ou « joint de grain ») [27, 31, 105]. Ces modèles, après adaptation au cas du frittage sous charge, sont décrits dans la partie *I.4 - Equation phénoménologique du fluage*.

Ainsi, en accord avec les exposants de contrainte et les valeurs d'énergie d'activation trouvés (pas de valeur d'exposant de taille car la taille de grain a été supposée constante dans la fenêtre de densité relative étudiée et l'exposant de taille de grain p a été arbitrairement fixé à 0) et quelle que soit la voie de frittage étudiée (SPS ou HP), il est proposé que :

- dans le domaine des fortes contraintes effectives, la densification procède par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion en volume du fer, les joints de grains étant des sources/puits parfaits de lacunes
- dans le domaine des faibles contraintes effectives, procède par glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série {réaction d'interface / diffusion de réseau du fer} contrôlé par l'étape de réaction d'interface. Dans ce cas, les joints de grains basculent en sources / puits de lacunes imparfaits.

Puisque l'énergie d'activation a un caractère « volume », les exposants de taille de grains p peuvent être déduits. Ainsi lorsque n=1, p prend la valeur de 2, et lorsque n=2, p prend la valeur de 1, et ce en accord avec les modèles phénoménologiques exposés dans la partie I.4.

Conclusion de la section des QC

Le frittage d'une composition de quasicristaux AlCuFe, de conductivité électrique proche de la matrice en graphite, a été étudié par SPS et HP. Le but de l'étude était de mettre en évidence une possible influence du courant électrique généré par le SPS sur la microstructure et sur les mécanismes de densification de la poudre de QC.

Par les deux techniques de frittage HP et SPS, des échantillons à densité contrôlée allant de 66 % à plus de 99 % ont été facilement frittés. Une différence significative de la microstructure, entre un essai réalisé à faible (5 °C/min) et à forte vitesse de chauffe (100 °C/min), est

observée. Pour un échantillon fritté lentement, les phases présentes sont les mêmes que celles de la poudre de départ. Les échantillons SPS (5 °C/min) et HP (5 °C/min) sont également comparables en tout point. En augmentant la rampe de chauffe, une des phases (β) disparait. Le frittage SPS, à fortes vitesses de montée en température, semble donc efficace pour stabiliser des structures hors équilibre.

Les mesures de thermoélectricité réalisées (Annexe 1) sur un échantillon HP (5 °C/min) et un échantillon SPS (100 °C/min) présentent des résultats similaires malgré la différence de microstructure (présence ou non de phase β). Les échantillons exhibent bien un comportement thermoélectrique, mais trop faible pour envisager une application industrielle.

Par ailleurs, les mécanismes de densification ont été rigoureusement trouvés identiques pour le SPS et le HP.

Finalement, dans ce cas encore, il n'y a pas de différence fondamentale entre les procédés SPS et HP, si ce n'est la disparition de la phase β à forte rampe de chauffe. Cette disparition, est, néanmoins plus à relier à un effet cinétique / thermodynamique qu'à un effet du courant à proprement parler.

Section 4 : Frittage SPS et HP de cuivre

Les frittages SPS et HP ont permis de réaliser des échantillons à densité contrôlée (de 70 à 98 % de densité relative par SPS, et de 83 à 97 % par HP) en faisant varier les paramètres expérimentaux répertoriés ci-dessous.

<u>Paramètres expérimentaux HP</u> $T_{palier} = 500-600-700-820 \ ^{\circ}C$ *Deux thermocouples (régulation, contrôle)* P = 32 MPa t = 20 min $HR = 20 \ ^{\circ}C/\text{min}.$ Paramètres expérimentaux SPS $T_{palier} = 270-300-330-400-500-600 \ ^{\circ}C$ Thermocouple puis pyromètre visant le piston du haut dès 400 \ ^{\circ}C $P = 32 \ MPa$ $t = 4 \ min$ $HR = 20-100-300 \ ^{\circ}C/min.$

III.1 Aspect des échantillons obtenus

Sur la Figure III-64 est présenté l'aspect des échantillons à la sortie du SPS, après un léger polissage au papier SiC, pour une large gamme de densité relative obtenue (de 70 à 98 %). Pour une densité relative donnée les échantillons frittés SPS et HP ont le même aspect post-frittage.

Il est à noter que la densité théorique du matériau totalement dense a été prise égale à 8.76 g.cm⁻³, calculée en intégrant la proportion de phase Cu₂O présente (voir le paragraphe II.4.1).



Figure III-64 : a) poudre de cuivre, b) échantillons frittés SPS en fonction de la densité relative, c) poli miroir d'un échantillon de cuivre dense fritté par SPS.

Les microstructures de différents échantillons, frittés par SPS et HP, ont été caractérisées par DRX (poudre broyée ou surface plane), MEB (fracture + poli miroir) et MET (amincissement mécanique suivi d'une attaque électrolytique). Les résultats sont exposés dans le paragraphe suivant.

III.2 Analyses microstructurales

<u>III.2.1</u> DRX

Une analyse DRX, réalisée sur les échantillons SPS et HP les plus denses (~97-98 %), est présentée sur la Figure III-65. Comme pour la poudre de cuivre, les échantillons frittés présentent les pics caractéristiques de la phase cubique Cu ainsi que les pics de la phase cubique Cu₂O. Les essais SPS et HP ont été réalisés à partir d'un flacon neuf de poudre de cuivre manipulé sous boîte à gants sous argon. Malgré les précautions prises, l'oxydation de la poudre n'a donc pas pu être évitée. Il est également possible que la poudre soit oxydée dès la fabrication, contrairement aux données du fournisseur. Les échantillons post-frittage comportent une forte proportion d'oxyde de cuivre comme il est montré dans la suite.



Figure III-65 : Diffractogrammes d'échantillons de cuivre denses frittés par SPS et HP - Comparaison avec la poudre de départ

III.2.2 MEB

Sur les échantillons SPS et HP poreux (70 - 85 %) polis miroir, il est nécessaire de réaliser une attaque chimique dans le but de révéler de manière optimale les grains / granules, pour permettre l'observation MEB. En effet, l'étape de polissage engendre une re-déposition de particules abrasées entre les grains. Une simple attaque chimique à l'acide nitrique (0.1N) pendant 10 secondes suffit à « nettoyer » les espaces entre les grains comme il est montré sur la Figure III-66.



Figure III-66 : Micrographie MEB d'un d'échantillon de cuivre poli miroir poreux fritté par SPS (330°C-32MPa-4min-100°C/min) a) après polissage et b) après attaque chimique

L'attaque chimique réalisée sur des échantillons SPS et HP denses (> 95 %) a pour conséquence de détruire la phase Cu_2O (Figure III-67b), initialement visible sur l'échantillon de départ non attaqué (Figure III-67a).



Figure III-67 : Micrographie MEB d'un échantillon de cuivre poli miroir dense fritté par SPS (700°C-32MPa-4min) a) après polissage et b) après attaque chimique

L'analyse MEB, réalisée pour des échantillons de différentes densités (de 70 à 97 %), attaqué à l'acide, est présentée sur la Figure III-68.



Figure III-68 : Micrographie d'échantillons de cuivre polis miroir après attaque chimique a) SPS
300°C, b) SPS 400°C, c) SPS 500°C et d) HP 500°C. Les échantillons SPS sont frittés sous 32MPa,
pendant 4min avec une vitesse de montée en température de 100 °C/min. L'échantillon HP est fritté
sous 32MPa, pendant 20min avec une vitesse de montée en température de 20°C/min.

Sur ces micrographies MEB, il est impossible de distinguer les grains élémentaires constitutifs des granules élémentaires de la poudre de départ.

Dans ce cas encore, le MET s'avère un outil indispensable pour réaliser la carte de frittage (taille de grain en fonction de la densité).

III.2.3 MET

III.2.3.1 Observation de la microstructure

Pour l'observation MET, des échantillons SPS et HP de différentes densités sont préparés par polissage mécanique suivi soit d'une attaque électrolytique soit d'un amincissement ionique (IV.1.2-Préparation des lames minces).

L'amincissement ionique à froid a permis de conserver toutes les phases présentes (cuivre et cuprite, Figure III-69), contrairement à l'attaque électrolytique qui a détruit la phase Cu_2O pendant la préparation (Figure III-70).

Après amincissement ionique, la phase cuprite est bien visible et assez présente dans toute la lame préparée (environ 5-10 % surfacique). Elle est repérée, Figure III-69, par une flèche bleue et a une morphologie grossièrement sphérique.

Les observations MET montrent que les granules de cuivre sont composés de grains élémentaires de cuivre (Figure III-69).



Figure III-69 : MET d'un échantillon de cuivre dense fritté par SPS préparé par amincissement ionique



Figure III-70 : Observation MET d'une sphère de cuivre atomisée composée de grains polycristallins d'un échantillon fritté par SPS (600°C-32MPa-4min-100°C/min) et préparé par attaque électrolytique.

L'attaque chimique permet la préparation de lames minces en un temps record (durée de l'attaque de l'ordre de deux minutes) et permet d'éliminer totalement la phase cuprite parasite. Il ne reste au final que les grains de cuivre. Ceci est vraiment intéressant pour la mesure de la taille de grains d'un échantillon fritté, car il ne faut pas confondre les grains de Cu_2O avec les grains de Cu.

III.2.3.2 Mesure de la taille de grains

Il est à noter que les lames minces préparées ne sont pas observables dans leur totalité ; seules quelques zones sont transparentes aux électrons de manière optimale. De ce fait, le calcul de la taille de grain moyenne post-frittage n'a pas pu être effectué sur 300 grains, mais plutôt sur 50-100 grains, ceci quel que soit l'échantillon observé. La mesure de la taille des grains se fait par la méthode des interceptes sans l'introduction d'un facteur correctif.

La carte de frittage est représentée sur la Figure III-71, pour le frittage du cuivre par SPS et HP.

• <u>SPS</u> : une tendance se révèle : plus la densité post-frittage est élevée, plus l'écart-type sur la valeur de la taille de grains augmente. Ceci est dû à la présence de gros grains. En effet, pour des densités post-frittages supérieures à 96 %, des grains de 3 μ m côtoient des grains de l'ordre du micron, quel que soit l'échantillon. La répartition est donc bimodale.

A la vue de la Figure III-71, la taille de grains moyenne croît avec l'augmentation de la densité relative lorsque celle-ci dépasse les 94 - 95 %. Elle sera supposée constante de l'ordre de 1 μ m, pour une densité relative inférieure à 94 - 95 %.



Figure III-71 : Carte de frittage du cuivre, fritté par SPS (en bleu) palier de 4min et par HP palier de 20min (en rose).Tous ces essais ont été réalisés avec une pression de 32MPa.

• <u>HP</u>: Plusieurs tentatives de préparation de l'échantillon poreux (83 %) ont été effectuées, mais l'échantillon est vraiment trop fragile pour pouvoir préparer une lame correcte. Cet essai représente pourtant un point critique pour connaitre l'évolution et la trajectoire de la taille de grain au début du frittage. Seuls les deux échantillons les plus denses (96.3 et 96.7%) ont pu être préparés et observés correctement au MET.

A densité post-frittage équivalente, la taille de grain moyenne a été trouvée nettement plus grande (environ le double) que celle mesurée par SPS. Le fait que les trajectoires de frittage soient potentiellement différentes entre les échantillons frittés SPS et ceux frittés HP, pour des densités post-frittage supérieures à 96 %, laisse penser que les matériaux peuvent se densifient par des mécanismes différentes (possible effet du courant impliqué dans la technologie de frittage SPS ?).

Par SPS, l'étude des mécanismes de densification se fait pour des densités relatives inférieures à 90 %, la taille de grain est donc supposée constante.

Par HP, cette étude se fait pour des densités relatives comprises entre 70 et 80 %. La taille de grain sera donc supposée également constante sur cette gamme de densités.

III.3 Analyse des courbes de densification



III.3.1 SPS et HP

Figure III-72 : Courbes de densification au palier du cuivre, obtenues par SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32 MPa, pour un palier de 4 min et une vitesse de montée en température de 100°C/min.



Figure III-73 : Courbes de densification au palier du cuivre, obtenues par HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32MPa, pour un palier de 20min et une vitesse de montée en température de 20 °C/min. Comparaison avec les courbes de densification du SPS (Figure III-72).

Les courbes de densification au palier du SPS et du HP sont présentées sur la Figure III-72 et Figure III-73, respectivement, pour une pression de 32 MPa.

Quelle que soit la méthode de frittage et la température étudiée, toutes les courbes ont, là encore, un comportement similaire bien connu : une forte densification puis une stagnation de la densification après une certaine durée. Par ailleurs, plus la température de frittage est élevée plus la densité relative est élevée, ce qui est assez intuitif et identique à ce qu'il est observé lors du frittage naturel par exemple.

Pour les essais SPS, le temps de palier est limité à 4 min. En comparaison, pour les essais HP, le palier dure 20 min mais n'a pas été optimisé. Pour des températures de consigne HP supérieures à 700 °C, ce palier aurait très bien pu être réduit (la densité relative étant constante au bout de quelques minutes-Figure III-73).

Il est à noter le fort écart de température (100-200 °C) pour une densité donnée entre le SPS et le HP. Cet écart vient d'une mauvaise estimation de la température par HP. Par exemple, pour un cycle HP à 600 °C pendant 20 min, l'échantillon voit réellement les 600 °C uniquement durant les cinq dernières minutes (Figure III-74). Ceci peut être comparable, en temps, à ce que voit l'échantillon par SPS.



Figure III-74 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) au palier

Si la Figure III-73 est reprise en ne mettant que le vrai palier en température, c'est-à-dire les cinq dernières minutes du pseudo-palier pour les échantillons HP, cela donne les courbes présentées sur la Figure III-75. Pour une température de 500 °C, l'échantillon HP est bien moins dense que l'échantillon fritté par SPS à la même température. La courbe de densification HP se rapproche plutôt de celle obtenue par SPS à 360 °C. Par contre, pour une température de 600 °C, les courbes de densification du HP et du SPS se superposent. Les densités relatives sont donc comparables par SPS et HP pour le vrai palier en température de 600 °C, est assez court car le cuivre est un très bon conducteur thermique et conduit donc bien la chaleur de la matrice de compaction jusqu'à son cœur.



Figure III-75 : Courbes de densification de SPS au palier en température superposées aux courbes de densification du HP au vrai palier en température (contrôle)

L'allure de ces courbes de densification permet de déterminer la meilleure méthode de dépouillement (isotherme ou anisotherme).

Ainsi :

- Pour les essais SPS : les courbes de densification au palier sont assez écrasées (Figure III-72), la densification ralentissant et stagnant au palier. Puisque l'analyse des mécanismes de densification se fait, si possible, quand la densification est maximale, l'étude se fera donc pendant la phase de montée en température par la méthode anisotherme.
- Pour les essais HP, les courbes de densification au palier auraient été convenables pour réaliser le dépouillement isotherme (étude au palier comme pour les QC, par exemple). Cependant, la température de palier est celle donnée par le thermocouple de régulation. Elle ne représente pas la vraie température au sein de l'échantillon, qui, elle, continue d'augmenter (Figure III-5). Là aussi, la méthode anisotherme est donc utilisée pour le dépouillement du frittage HP, car la température n'est pas constante dans la zone potentielle d'intérêt.

III.4 Analyse formelle du mécanisme de densification

III.4.1 Détermination de µeff

A température ambiante, E_{th} et v_{eff} ont été considérés égaux à 129 GPa et 0.33, respectivement (hypothèse faite pour la suite de l'étude : v_{eff} garde une valeur constante de 0.33, quelle que soit la température et la densité relative lors des essais de frittage SPS et HP).

Pour obtenir la relation reliant E_{th} à T et ainsi μ_{eff} à T, les valeurs expérimentales d' E_{th} en fonction de T reportées par Ledbetter [106] ont été utilisées (Figure III-76). Ce qui donne l'expression suivante d' E_{th} en fonction de la température :

$$E_{th}(GPa) = -0.05 \ T(^{\circ}C) + 130.00 \ (36)$$

Cette expression sera utilisée dans la suite, pour des domaines de températures allant jusqu'à 535 °C.



Figure III-76 : Evolution du module de cisaillement effectif en fonction de la densité relative obtenue avec des échantillons frittés SPS de différentes densités

En utilisant l'équation (22), et en prenant D_0 égale à 60 % (donnée accessible graphiquement via les courbes de densification), il est possible de calculer μ_{eff} quelle que soit la température et la densité.

III.4.2 Détermination de n, p et Q_d pour les essais SPS et HP - Méthode anisotherme

Les analyses ont été réalisées à partir des essais SPS et HP suivants :

• <u>SPS : 700°C-32MPa-4min-100°C/min</u>

Pour le SPS, la vitesse de densification est croissante pour des températures allant de 400 à 465 °C (Figure III-77a). La densité relative est alors comprise entre 81 et 89 %.

Le premier pic est un artefact, à relier à la mise en route du pyromètre qui provoque un overshoot de la température.

• <u>HP: 600 °C (température de consigne)-32 MPa-20 min-20 °C/min</u>

Pour le HP, la vitesse de densification est croissante pour des températures de contrôle comprises entre 490 et 535 °C (Figure III-77b). La densité relative est alors comprise entre 72 et 80 %.

Puisque la taille de grains est supposée constante au moins jusqu'à 90 % pour le SPS, et jusque 80 % pour le HP, l'exposant de taille de grain p, sera artificiellement fixé à zéro (comme il a été explicité dans le paragraphe III.4.1). L'énergie d'activation trouvée associée à la valeur de l'exposant de contrainte, permettra d'identifier la valeur réelle de p.

A partir de l'équation (21bis), en suivant la procédure décrite dans le cas du verre fritté par HP (section 1, III.4.3), n et Q_d peuvent être maintenant déterminés. Ce sont les paramètres clés permettant l'identification des mécanismes contrôlant la densification du lit de poudre durant les essais SPS et HP.



Figure III-77 : Vitesse de densification du cuivre en fonction de la température de frittage par : a)SPS et b)HP

Le dépouillement de la méthode anisotherme se fait à partir de l'équation (21bis) :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n$$
(21bis)

En appliquant la fonction « Ln » à l'équation (21bis), l'équation (28) est obtenue :

$$Ln(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt}) = \frac{-Q_d}{RT} + n Ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) + K' \quad (28)$$

où K' est une constante.

L'étape suivante est le calcul du terme de gauche. Le terme de droite possède les deux paramètres clés à déterminer (n et Q_d) pour pouvoir identifier le mécanisme de densification. Pour les calculer, il suffit d'utiliser le solveur en introduisant :

- \circ comme inconnues n, Q_d et K',
- o comme objectif la minimisation de la somme des écarts au carré entre le terme de

droite et de gauche :
$$\sum \left(\left(Ln(\frac{T}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \frac{dT}{dt}) - \left(\frac{-Q_d}{RT} + n Ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) + K'\right) \right)^2$$

Le solveur est lancé en imposant n entre 1 et 4.5 (seules valeurs possibles), p égal à 0.

<u>Par SPS</u> : les inconnues n, Q_d et K' sont déterminées égales à 4.6, 227 kJ.mol⁻¹ et 66.4 respectivement (Figure III-78).



Figure III-78 : Résultats calculés à l'aide du solver Excel pour le frittage SPS du cuivre

Ces résultats peuvent être confirmés en imposant différentes valeurs de couple n et p, et en comparant les différentes valeurs de la somme des écarts au carré (RSS) et du coefficient de

détermination (R²). Le couple «n / p» le plus probable, est celui pour lequel le RSS est minimal et R² maximal. Les résultats sont présentés sur la Figure III-79. Le couple « n=4.5 / p=0 », présente les meilleurs résultats.



Figure III-79 : Détermination du couple « exposant de contrainte / exposant de taille de grains » le plus probable, correspondant au mécanisme de densification du cuivre fritté par SPS - Méthode anisotherme

La densification du cuivre par SPS dans la zone de température étudiée procèderait donc par un mécanisme contrôlé par la montée des dislocations (voir le paragraphe I.4.2). Dans ce cas, la valeur du couple « n / p » est associée à une énergie d'activation ayant un caractère « volume » [107, 108].

<u>Par HP</u>: les inconnues n, Q_d et K' sont déterminées égales à 0.8, 137 kJ.mol⁻¹ et 25.2 respectivement.

Un exposant de contrainte égal à 1 traduit que le mécanisme de densification est le glissement aux joints de grains. Les joints de grains sont alors des sources/puits parfaits de lacunes. La valeur de l'énergie d'activation déterminée par HP est beaucoup plus faible que celle trouvée par SPS. Elle est à reliée à une énergie d'activation ayant un caractère « joints de grain » (diffusion aux joints de grains du cuivre dans le cuivre : $Q_d \sim 130 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [107, 108]. Le caractère « joints de grain » de l'énergie d'activation associée à un exposant de contrainte égal à 1, permet de définir la valeur réelle de p comme étant égale à 3 (modèles phénoménologiques présentés dans la partie I.4).

Tous les résultats relatifs à l'analyse des mécanismes de densification du cuivre fritté par SPS et HP, sont répertoriés dans le Tableau 21.

Frittage	SPS	НР
Exposant de contrainte n	4.5	1
Exposant de taille p	0	3
Energie d'activation Q _d	250 kJ.mol ⁻¹	137 kJ.mol ⁻¹

Tableau 21 : Récapitulatif des paramètres clés obtenus pour les mécanismes de densification ducuivre fritté par SPS et HP

A priori, les mécanismes de densification du cuivre par SPS et par HP sont différents. En accord avec l'exposant de contrainte, l'exposant de taille de grains et les valeurs d'énergie d'activation trouvés ici, il est proposé que la densification procède :

- pour le frittage SPS du cuivre : par un mécanisme contrôlé par la montée des dislocations. Les dislocations sont observables sur les échantillons SPS (Figure III-80). Le domaine d'existence et de contrôle de la densification par les dislocations se situe typiquement est au-delà de 0.7T_m (T_m étant la température de fusion du matériau), c'est-à-dire pour des températures supérieures à 750 °C dans le cas du cuivre [107]. La plage de température étudiée est bien inférieure à 750 °C, ce qui laisse penser qu'il y a, lors du frittage SPS, des échauffements locaux de par un possible passage du courant électrique à travers le compact de poudre.
- pour le frittage HP du cuivre : par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion du cuivre aux joints de grains.



Figure III-80 : Dislocations présentes dans les échantillons frittés SPS (700 °C)

Conclusion de la section sur le cuivre

Le frittage de cuivre a été étudié par SPS et HP. Le but de cette étude était de mettre en évidence une possible influence du courant électrique générée par SPS pour le frittage d'un matériau plus conducteur que la matrice en graphite. Les points clés sont l'étude de la microstructure et des mécanismes de densification des compacts frittés.

Les échantillons post-frittage obtenus par SPS présentent des tailles de grains plus faibles que ceux obtenus par HP. De plus, les mécanismes de densification ont été trouvés différents.

Ceci laisse penser à un passage probable du courant électrique pulsé à travers le compact de cuivre.

Section 5 : Discussion générale

Dans les sections précédentes, il a été montré que l'effet du courant électrique impliqué dans le frittage SPS du le verre, d'YZrTiO et des QC (frittés à faible rampe de chauffage) est limité (mêmes microstructures et mêmes mécanismes de densification que par HP). L'effet du courant sur les QC frittés à forte vitesse de montée en température vient, quant à lui, probablement d'un effet cinétique.

Par ailleurs, il a été exposé que l'effet du courant sur le frittage SPS du cuivre n'est pas négligeable. En effet, en plus d'avoir une influence sur la microstructure (taille de grain inférieure après SPS), le mécanisme de densification n'est pas le même en frittage SPS que par frittage HP.

Dans le but de corroborer ces conclusions, une analyse de la puissance électrique fournie par le SPS en cours de frittage peut être menée.

III.1 Analyse de la puissance électrique fournie par le SPS

Une analyse de la puissance électrique peut être effectuée pour caractériser, finalement, la distribution du courant électrique entre la matrice et le milieu pulvérulent. En effet, Minier [109] a montré que pour un matériau plus conducteur que le graphite de la matrice (le nickel), la puissance électrique fournie par le SPS croit avec l'augmentation de la pression de compaction uniaxiale. Dans ce cas, le courant est supposé passer par le compact de poudre conductrice pendant le frittage SPS. Pour un matériau isolant (alumine), la puissance électrique délivrée par la machine SPS reste la même quelle que soit la pression appliquée. Le courant est alors supposé passer par la matrice.

Le raisonnement est le suivant : plus la densité de courant passant dans le lit de poudre est importante, moins de courant passera par la matrice et plus la température de la matrice aura tendance à diminuer. En effet, l'effet Joule développé dans la matrice sera moindre (moins de courant). Puisque le thermocouple de régulation se situe dans la matrice et non dans l'échantillon, la puissance électrique développée par le SPS augmentera alors, pour permettre de suivre la consigne imposée.

Soit un matériau plus conducteur que la matrice, traversé par le courant électrique. Pour augmenter la densité de courant passant dans celui-ci, il suffit d'augmenter sa conductivité électrique. Cela peut être réalisé en augmentant par exemple, la densité relative du compact

par une plus forte pression uniaxiale. Ainsi, si le courant passe dans le lit de poudre pour une pression P_1 appliquée, alors la densité de courant passant dans le compact pour une pression P_2 ($P_2 > P_1$) augmentera. La densité de courant se trouvera donc réduite dans la matrice, la température de celle-ci aura tendance à diminuer. En conséquence, la puissance électrique de la machine SPS augmentera, de manière à suivre la consigne de température imposée.

L'influence de la pression sur la densité relative est représentée, dans le cas des QC, sur la Figure III-81. Cette dernière montre, pour une température donnée, que plus la pression appliquée est élevée, plus la densité relative du compact est importante, pour une durée de palier fixée. Ceci est vrai pour tous les matériaux utilisés lors de cette thèse.



Figure III-81 : Effet de la pression de compaction uniaxiale sur la densité relative - QC fritté par SPS

Dans le cas des billes de verre, d'YZrTiO et des QC, la puissance électrique fournie par le SPS ne dépend pas de la pression appliquée lors de la compaction, comme il est montré sur la Figure III-82, la Figure III-83 et la Figure III-84, respectivement. L'augmentation de la pression uniaxiale n'a donc pas d'effet flagrant sur le passage du courant. Ceci est vrai quelle que soit la température de frittage étudiée durant cette thèse.

D'après le raisonnement exposé ci-dessus, la grande majorité du courant électrique passerait donc par la matrice en graphite et non par l'échantillon, et ce, indépendamment de la pression appliquée. Le courant cheminerait ainsi du piston du haut vers le piston du bas via la matrice, sans passer par le compact, et n'aurait pas d'impact sur le mécanisme de densification impliqué.



Figure III-82 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique – Verre



Figure III-83 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique - YZrTiO



Figure III-84 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique - QC

Cette analyse a également été réalisée dans le cas du cuivre. La Figure III-85 montre, cette fois-ci, qu'il y a une augmentation significative de la puissance électrique lorsque la pression de compaction exercée sur le compact croît. Cela signifie que pour le cuivre, il y a une quantité non négligeable de courant électrique passant à travers le compact de poudre frittant. Ceci va tout à fait dans le sens des modélisations d'Anselmi-Tamburini [5], qui montre qu'une majorité de courant passe par le compact de cuivre lors d'un essai SPS.



Figure III-85 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique - Cuivre

III.2 Illustration du passage du courant par SPS

III.2.1 Matériaux moins conducteurs que la matrice en graphite

Par SPS, pour les matériaux moins conducteurs électriques que la matrice en graphite (verre, YZrTiO et QC), il a été montré que le courant n'a ni d'effet sur la microstructure (sauf pour les QC frittés à forte vitesse) ni sur les mécanismes de densification. Quelle que soit la méthode frittage, il a été proposé :

- pour le verre : la densification procède par flux visqueux accommodé par la déformation plastique des billes de verre et contrôlé par la diffusion des anions oxygènes dans le peusdo-réseau du verre sodo-calcique.
- pour YZrTiO: la densification procède par glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série {réaction d'interface / diffusion de Zr⁴⁺/Y³⁺} contrôlé par l'étape de réaction d'interface.
- pour les QC :
 - dans le domaine des fortes contraintes effectives, la densification procède par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion en volume du fer.

 dans le domaine des faibles contraintes effectives, procède par glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme en série {réaction d'interface / diffusion de réseau du fer} contrôlé par l'étape de réaction d'interface.

Ce même type d'observation a également été reporté par Langer et al. [47] dans le cas de l'alumine. Ils ont montré que la microstructure (taille de grains, trajectoire de frittage) et les mécanismes de densification (diffusion aux joints de grains) sont identiques par frittage SPS et HP.

Par conséquent, il peut être conclu que la majorité de courant passe par la matrice. Cette dernière est donc très rapidement chauffée par effet Joule, lorsque le courant pulsé la traverse. Ces observations vont dans le même sens que les modélisations d'Anselmi-Tamburini [5], qui a montré qu'une majorité de courant passait par la matrice dans le cas de l'alumine (moins conducteur électriquement que la matrice). Cette modélisation est présentée sur la Figure III-86. Elle est supposée représenter ce qui se déroule aussi dans le cas du frittage SPS du verre, d'YZrTiO et des QC. Par SPS et HP, l'échantillon atteint donc sa température de frittage principalement par conduction de la chaleur de la matrice jusqu'en son sein.



Figure III-86 : Schéma de la distribution du courant électrique lors du frittage SPS de l'alumine [5]
III.2.2 Matériaux plus conducteurs que la matrice en graphite

Dans le cas du cuivre, il a été montré que les microstructures et les mécanismes de densification sont différents par SPS et HP. Les mécanismes proposés sont les suivants :

- Par SPS, le mécanisme de densification est basé sur la montée des dislocations. Ce mécanisme existe pour des domaines de température plus élevés que celles réellement étudiées. Ceci traduit des zones d'échauffement local entre les grains et laisse donc supposer un passage du courant ayant ainsi un effet direct sur la densification.
- Par HP, la densification procède par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion de cuivre aux joints de grains.

L'effet du courant ne devient donc plus négligeable. Il est donc proposé que le courant électrique pulsé passe à l'intérieur du compact de poudre de cuivre pendant le frittage. Celuici serait donc chauffé directement par effet Joule. Comparé au cas du frittage de matériaux isolants électriquement, une plus faible proportion de courant doit donc passer par la matrice. Ces observations vont également dans le même sens que les modélisations de la distribution de la densité de courant pour le frittage SPS du cuivre réalisées par Anselmi-Tamburini [5]. En effet, il a montré dans ce cas qu'une forte densité de courant passait par le compact de cuivre lors d'un frittage SPS (Figure III-87).



Figure III-87 : Schéma de la distribution du courant électrique lors du frittage SPS de cuivre [5]

Au final, la densification se produit donc à une température inférieure par rapport au HP (environ 50-100 °C d'écart). Les mécanismes de densification s'en trouvent modifiés, de même que la microstructure.

III.3 Distribution de la chaleur dans le HP

Par HP, la matrice est chauffée par les éléments chauffants (résistances) du HP, comme il est indiqué sur la Figure III-88.

Pour les faibles températures de frittage, il y a un certain temps d'inertie pour que la chaleur atteigne l'échantillon. Plus l'échantillon est isolant thermiquement et plus les températures de frittage sont faibles, plus l'écart de température entre le cœur de l'échantillon et le thermocouple de contrôle est importante. Cet écart peut atteindre les 100 °C dans le cas du verre. Ceci pose une fois de plus, le problème de la juste mesure de la température par HP.



Figure III-88 : Schéma de la conduction de la chaleur lors du frittage HP des matériaux utilisés lors de cette thèse

- Pour les QC et YZrTiO, il a été montré que pour une densité relative donnée et des températures équivalentes, la durée des paliers est tout à fait comparable par SPS et HP.
- Pour le cuivre, des essais HP avec des paliers de 20 min ont été effectués. Cependant, pour un essai HP réalisé à 600 °C, en début de palier (consigne), la température de la

matrice (donnée par le thermocouple de contrôle) est bien inférieure à celle de la consigne. Le vrai palier (température de consigne égale à la température de contrôle) n'est atteint qu'au bout de 15 min et ne dure alors que 5 min. Ce vrai palier est donc comparable aux paliers de 4 minutes effectués par SPS. Si les courbes de densification (HP et SPS) sont comparées pour cette température, elles sont tout à fait superposables (Figure III-75).

 Pour le verre, matériau isolant thermiquement, le temps de palier doit être rallongé et la température de consigne augmentée par rapport au SPS, pour obtenir un même état d'avancement de la densification. En effet, la conduction de la chaleur jusqu'au centre de l'échantillon est très lente.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, une technique de frittage relativement récente, le spark plasma sintering (SPS), a été comparée à une technique de frittage beaucoup plus conventionnelle, le pressage à chaud (HP) pour le frittage de matériaux pulvérulents. La différence significative entre ces deux techniques est la manière de chauffer le compact frittant. Par HP, les éléments chauffants sont des résistances positionnées autour de l'outillage de compaction matrice / pistons pousseurs. Le chauffage se fait exclusivement par conduction thermique. Par SPS, le passage d'un courant électrique dans le système matrice/piston et/ou dans le compact de poudre génère le chauffage par effet Joule et conduction. Le but de cette thèse a été d'évaluer l'influence du courant impliqué dans le SPS sur les microstructures (et donc sur les propriétés du matériau fritté, par exemple la conductivité électrique d'YZrTiO) et sur les mécanismes de densification impliqué lors du frittage. Pour cela, l'étude du frittage SPS de différents matériaux, sélectionnées sur une large plage de conductivité électrique, a été comparée avec le frittage HP.

Pour évaluer et caractériser l'effet du courant suivant la conductivité électrique et thermique des échantillons, deux points ont été abordés :

- La comparaison des microstructures des échantillons frittés par SPS et HP
- L'identification des mécanismes de densification.

Pour des matériaux moins conducteurs que la matrice en graphite, la microstructure des échantillons obtenus par SPS et HP est comparable (sauf pour le QC fritté avec une vitesse de chauffe élevée). Les cartes de frittages de SPS et de HP sont équivalentes. Le frittage SPS n'est donc pas la seule technique permettant d'obtenir des matériaux denses avec une croissance granulaire limitée. Les mécanismes de densification se sont avérés identiques par SPS et HP. Pour ces types de matériaux, le SPS se comporte donc exactement comme un HP, c'est-à-dire que l'échantillon est exclusivement chauffé par conduction de la chaleur à travers la matrice.

Pour un matériau plus conducteur électriquement que la matrice, la microstructure frittée s'est révélée plus fine par SPS que par HP. De plus, des mécanismes de densification différents ont été identifiés par SPS et HP. Il semble donc que le courant électrique, joue cette fois-ci, un rôle sur le frittage SPS de matériaux très conducteurs, comme le cuivre. Une analyse de la

puissance électrique confirme également le fait qu'une partie du courant passe par l'échantillon. Celui-ci se retrouve directement chauffé par effet Joule interne.

Ce travail de thèse a également confirmé le problème lié à la mesure de la température lors des essais SPS et par HP. Ce point a été clairement mis en évidence lors des essais réalisés sur des billes de verre. Dans ce cas, la température SPS s'est avérée correcte (à 40 °C près) tandis qu'une erreur (de 150 °C environ) est probablement réalisée sur la température de HP.

D'un point de vue industriel, le SPS se révèle un bon candidat pour le frittage de tous les types de matériaux en un temps record (quelques dizaines de minutes contre 4-5 h par HP), avec des densités contrôlées. Les fortes rampes de chauffe accessibles par SPS provoquent néanmoins, des gradients de densité au sein de l'échantillon. En réduisant cette vitesse de chauffe, les échantillons deviennent homogènes mais le SPS perd alors son principal avantage. En plus de fritter en un temps de cycle très court, le SPS apporte l'avantage de pouvoir former des phases hors équilibre (comme la phase icosaédrique QC). Dans le cas d'YZrTiO, il ne permet, par contre pas, d'apporter une valeur ajoutée à ce matériau concernant sa mesure de conductivité électrique (conductivité mixte recherchée), puisque les mêmes valeurs sont obtenues après HP et SPS.

Au final, pour des matériaux potentiellement intéressants pour le Groupe Saint-Gobain (verre, quasi-cristaux, oxydes), le SPS est une technologie comparable au HP en terme de microstructure finale des objets élaborés, mais avantageuse du point de vue cadence de fabrication du fait de temps de cycles froid / froid pouvant être sensiblement plus courts.

<u>Références</u>

- 1. Viswanathan, V., et al., *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2006. **54**(5-6): p. 121-285.
- 2. Tokita, M. *Mechanism of spark plasma sintering*. in *Sumitomo Coal Mining Company*, *Ltd*. Kanagawa, Japan.
- 3. Hulbert, D.M., *The absence of plasma in "spark plasma sintering*". Journal of applied physics, 2008. **104**(3): p. 033305.1-7.
- 4. Anderson, K.R., et al., *Surface oxide debonding in field assisted powder sintering*. Materials Science and Engineering A, 1999. **270**(2): p. 278-282.
- 5. Anselmi-Tamburini, U., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions.* Materials Science and Engineering A, 2005. **394**(1-2): p. 139-148.
- 6. Bernache-Assollant, D., Bonnet, J-P., *Frittage : aspects physico-chimiques*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 2005. p. 1-20.
- 7. Haussonne, J.-M., Carry, C., Bowen, P., Barton, J., *Traité des Matériaux Céramiques et verres*. Vol. 16. 2005: PPUR presses polytechniques.
- 8. Bernache-Assollant, D., *Chimie-physique du frittage*. Collections FORCERAM, ed. Hermès. 1993, Paris.
- 9. Coble, R.L., *Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts.* Journal of applied physics, 1961. **32**(5): p. 793-799.
- 10. Kang, S.-J.L., *Densification, grain growth & Microstructure*, ed. M.E.B.-. Heinemann. 2005.
- 11. Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method.* Journal Material Science, 2006. **41**: p. 763-777.
- 12. Xie, G., et al., *Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder*. Materials Science and Engineering A, 2003. **359**(1-2): p. 384-390.
- 13. Mishra, R.S., et al., *Plasma activated sintering of nanocrystalline [gamma]-Al2O3*. Nanostructured Materials, 1995. **5**(5): p. 525-544.
- Orrù, R., et al., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. 63(4-6): p. 127-287.
- 15. Mishra, R.S. and A.K. Mukherjee, *Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites*. Materials Science and Engineering A, 2000. **287**(2): p. 178-182.
- 16. Vanmeensel, K., et al., *Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering*. Acta Materialia, 2005. **53**(16): p. 4379-4388.
- 17. Taylor, G.F., *Apparatus for making hard metal compositions*. 1933: United states.
- 18. Cremer, G.D., *Powder metallurgy*. 1944: Unisted states.
- 19. Inoue, K., *Electric-discharge sintering*. 1966: United states.
- 20. Inoue, K., Apparatus for electrically sintering discrete bodies. 1966: United states.
- 21. Inoue, K., *Method of and apparatus for controlling the porosity of electrically sintered bodies*. 1967: United States.
- 22. Srinivasarao, B., et al., Synthesis of high-strength bimodally grained iron by mechanical alloying and spark plasma sintering. Scripta Materialia, 2008. **58**(9): p. 759-762.

- 23. Libardi, S., et al., *Mechanical properties of nanostructured and ultrafine-grained iron alloys produced by spark plasma sintering of ball milled powders*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **478**(1-2): p. 243-250.
- 24. Chen, W., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity.* Materials Science and Engineering A, 2005. **394**(1-2): p. 132-138.
- 25. Galy, J., et al., A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes. Solid State Sciences, 2008. **10**(8): p. 976-981.
- 26. Kim, B.-N., et al., *Spark plasma sintering of transparent alumina*. Scripta Materialia, 2007. **57**(7): p. 607-610.
- 27. Bernard-Granger, G., Guizard, C., *Densification mechanism involved during spark* plasma sintering of a codoped alpha-alumina material: Part I. Formal sintering analysis. Journal of Materials Research, 2009. **24**(1): p. 179-186.
- 28. Chaim, R., A. Shlayer, and C. Estournes, *Densification of nanocrystalline Y2O3 ceramic powder by spark plasma sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(1): p. 91-98.
- 29. Chaim, R., M. Kalina, and J.Z. Shen, *Transparent yttrium aluminum garnet (YAG)* ceramics by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(11): p. 3331-3337.
- 30. Chaim, R., *Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **443**(1-2): p. 25-32.
- 31. Bernard-Granger, G. 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, 2007. **55**(10): p. 3493-3504.
- 32. Nygren, M. and Z. Shen, On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. Solid State Sciences, 2003. **5**(1): p. 125-131.
- 33. Groza, J.R. and A. Zavaliangos, *Sintering activation by external electrical field*. Materials Science and Engineering A, 2000. **287**(2): p. 171-177.
- Xiong, Y., Z.Y. Fu, and H. Wang, *Microstructural effects on the transmittance of translucent AlN ceramics by SPS*. Materials Science and Engineering: B, 2006. 128(1-3): p. 7-10.
- 35. Guillard, F., et al., *Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(7): p. 2725-2728.
- 36. Zhao, Y. and M. Wang, *Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(1): p. 355-359.
- 37. Venkateswaran, T., et al., *Densification and properties of transition metal boridesbased cermets via spark plasma sintering.* Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(13): p. 2431-2440.
- 38. Yaman, B. and H. Mandal, *Spark plasma sintering of Co-WC cubic boron nitride composites*. Materials Letters, 2009. **63**(12): p. 1041-1043.
- 39. Rodriguez-Suarez, T., et al., *Electroconductive Alumina-TiC-Ni nanocomposites obtained by Spark Plasma Sintering*. Ceramics International, 2011. **37**(5): p. 1631-1636.
- 40. Perera, D.S., M. Tokita, and S. Moricca, *Comparative study of fabrication of Si3N4/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(4): p. 401-404.

- 41. Li, Y.-L., R.-X. Li, and J.-X. Zhang, *Enhanced mechanical properties of machinable Si3N4/BN composites by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **483-484**: p. 207-210.
- 42. Monteverde, F., C. Melandri, and S. Guicciardi, *Microstructure and mechanical properties of an HfB2 + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **100**(2-3): p. 513-519.
- 43. Kim, C.K., et al., *Microstructure and mechanical properties of Cu-base amorphous alloy matrix composites consolidated by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **449-451**: p. 924-928.
- 44. Omori, M., *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS).* Materials Science and Engineering A, 2000. **287**(2): p. 183-188.
- 45. Tiwari, D., B. Basu, and K. Biswas, *Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering*. Ceramics International, 2009. **35**(2): p. 699-708.
- 46. Olevsky, E. and L. Froyen, *Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials*. Scripta Materialia, 2006. **55**(12): p. 1175-1178.
- 47. Langer, J., M.J. Hoffmann, and O. Guillon, *Direct comparison between hot pressing* and electric field-assisted sintering of submicron alumina. Acta Materialia, 2009. 57(18): p. 5454-5465.
- 48. Bernard-Granger, G., et al., Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparison with hot-pressing. Acta Materialia, 2010. **58**(9): p. 3390-3399.
- 49. Bernard-Granger, G., N. Monchalin, and C. Guizard, *Sintering of ceramic powders:* Determination of the densification and grain growth mechanisms from the "grain size/relative density" trajectory. Scripta Materialia, 2007. **57**(2): p. 137-140.
- 50. Chakravarty, D., H. Ramesh, and T.N. Rao, *High strength porous alumina by spark plasma sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(8): p. 1361-1369.
- 51. Noudem, J.G., A new process for lamellar texturing of thermoelectric Ca3Co4O9 oxides by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(12): p. 2659-2663.
- 52. Zhao, L.D., et al., *Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured ntype Bi2Te3 prepared by spark plasma sintering.* Solid State Sciences, 2008. **10**(5): p. 651-658.
- 53. Yucheng, W. and F. Zhengyi, *Study of temperature field in spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering B, 2002. **90**(1-2): p. 34-37.
- 54. Bernard-Granger, G., N. Monchalin, and C. Guizard, *Comparisons of grain size*density trajectory during spark plasma sintering and hot-pressing of zirconia. Materials Letters, 2008. **62**(30): p. 4555-4558.
- 55. Balbo, A. and D. Sciti, *Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB2-MoSi2 ultrahigh-temperature ceramics*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **475**(1-2): p. 108-112.
- 56. Cho, J.H. and K.T. Kim, *Densification of mixed metal powder at high temperature*. International Journal of Mechanical Sciences, 2001. **43**(4): p. 921-933.
- 57. Amorín, H., et al., *Submicron and nanostructured 0.8Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.2PbTiO3 ceramics by hot pressing of nanocrystalline powders*. Scripta Materialia, 2008. **58**(9): p. 755-758.
- 58. Rangaraj, L., C. Divakar, and V. Jayaram, *Reactive hot pressing of ZrB2-ZrCx ultrahigh temperature ceramic composites with the addition of SiC particulate.* Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(15): p. 3263-3266.

- 59. Ehre, D., E.Y. Gutmanas, and R. Chaim, *Densification of nanocrystalline MgO ceramics by hot-pressing*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(16): p. 3579-3585.
- 60. Weibel, A., et al., *Hot pressing of nanocrystalline TiO2 (anatase) ceramics with controlled microstructure.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(7): p. 2641-2646.
- 61. Hahn, H., Logas, J., Averback, R.S., *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO2*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(3): p. 609-614.
- 62. Mazaheri, M., S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, and S.K. Sadrnezhaad, *Hot pressing of nanocrystalline zinc oxide compacts: Densification and grain growth during sintering.* Ceramics International, 2009. **35**(3): p. 991-995.
- 63. Bernard-Granger, G., et al., *Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of MgAl*₂O₄. Journal of Materials Research, 2009. **24**: p. 2011-2020.
- 64. Bernard-Granger, G. and C. Guizard, *Densification mechanism involved during spark* plasma sintering of a codoped a-alumina material: Part I. Formal sintering analysis. Journal of Materials Research, 2009. **24**: p. 179-186
- 65. Mukherjee, A.K., J.E. Bird, and J.E. Dorn, *Experimental correlations for hightemperature creep* 1968. p. Pages: 84.
- 66. Coble, R.L., *Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces.* Journal of applied physics, 1970. **41**(12): p. 4798-4807.
- 67. Brook, R.J., Gilbert, E., Hind, D., Vieira, J.M., *Sintering Theory and Practice*, ed. D. Kolar, Pejovnik, S., Ristic, M.M. 1982, Elsevier Amsterdam: p. 585.
- 68. McLean, D., Halle, K.F., *Structural Processes in Creep.* Spec. Rep. No. 70. 1961: The Iron and Steel Institute, London. p. 19.
- 69. Mukherjee, A.K., Bird, J.E., Dorn, J.E., *Experimental correlations for hightemperature creep.* Transactions of the ASM, 1969. **62**: p. 155-179.
- 70. Herring, C., *Diffusionnal viscosity of a polycrystalline solid*. Journal of applied physics, 1950. **21**: p. 437-445.
- 71. Ashby, M.F., Verrall, R.A., *Diffusion-accommodated flow and superplasticity*. Acta Metallurgica, 1973. **21**: p. 149-163.
- 72. Weertman, J., *Dislocation climb theory of steady-state creep*. Transactions of the ASM, 1968. **61**: p. 681-694.
- 73. Burton, B., Knowles, G., *The relationship between dislocation recovery creep and vacancy diffusion creep.* Philosophical magazine A, 1981. **44**(4): p. 987-990.
- 74. Weertman, J., *High temperature creep produced by dislocation maotion*, in *John E. Dorn Memorial Symposium*. 1972: Cleveland, OH.
- 75. Ojovan, M.I., *Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides*. Advances in Condensed Matter Physics, 2008. **ID 817829**(doi: 10.1155/2008/817829): p. 23.
- 76. Mantzouris, X., Zouvelou, N., Haanappel, V.A.C., Tietz, F., Nikolopoulos, P., *Mixed* conducting *YxZr1–x–yTiyO2–x/2* (*YZT*) and corresponding *Ni/YZT* cermets as anode materials in an SOFC. Journal of Material Science, 2007. **42**: p. 10152-10159.
- 77. Kobayashi, K., et al., *Electronic conductivity measurements of 5 mol% TiO2-doped YSZ by a d.c.-polarization technique*. Solid State Ionics, 1997. **93**(3-4): p. 193-199.
- 78. Martin, M.C. and M.L. Mecartney, *Grain boundary ionic conductivity of yttrium stabilized zirconia as a function of silica content and grain size*. Solid State Ionics, 2003. **161**(1-2): p. 67-79.
- 79. Feighery, A.J. and J.T.S. Irvine, *Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia*. Solid State Ionics, 1999. **121**(1-4): p. 209-216.

- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J.W., *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*. Physical Review Letters, 1984. 53(20): p. 1951-1953.
- 81. Gratias, D., et al., *The phase diagram and structures of the ternary AlCuFe system in the vicinity of the icosahedral region*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **153-154**: p. 482-488.
- 82. Giacometti, E., Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage quasicristallin icosaédrique Al-Cu-Fe, in Département Physique Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 1999.
- 83. Huttunen-Saarivirta, *Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review.* Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**: p. 150-174.
- 84. Rosas, G. and R. Perez, On the transformations of the [psi]-AlCuFe icosahedral phase. Materials Letters, 2001. **47**(4-5): p. 225-230.
- 85. Bonasso, N. and P. Pigeat, *Preparation of Al-Cu-Fe ultra-thin quasicrystalline films* without protective coatings by MBE: influence of processing. Materials Science and Engineering A, 2003. **349**(1-2): p. 224-229.
- 86. Nicula, R., et al., *Single-phase bulk Al-Cu-Fe quasicrystals by field-assisted sintering*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **475**(1-2): p. 113-116.
- 87. Ding, Y., D.O. Northwood, and A.T. Alpas, *Fabrication by magnetron sputtering of Al-Cu-Fe quasicrystalline films for tribological applications*. Surface and Coatings Technology, 1997. **96**(2-3): p. 140-147.
- 88. Lee, S.M., et al., *Metal matrix composites reinforced by gas-atomised Al-Cu-Fe powders*. Materials Science and Engineering A, 2000. **294-296**: p. 99-103.
- 89. Turquier, F., et al., Synthesis of single-phase Al-Cu-Fe quasicrystals using highenergy ball-milling. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(32-40): p. 3417-3420.
- 90. Rouxel, T., Sangleboeuf, J-C., *The brittle to ductile transition in a soda-lime-silica glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **271**: p. 224-235.
- 91. Barton, J., Guillemet, C., *Le verre, science et technologie*. EDP Sciences. 2005. 440p.
- 92. Shen, J., Green, D.J., Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **324**: p. 277-288.
- 93. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering*. Taylor and Francis, 2003: p. 521.
- 94. Bansal, N.P., Doremus, R.H., Handbook of glass propertiess, Ionic diffusion, ed. Elsevier. 1986.
- 95. Giraud, S. and J. Canel, *Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(1): p. 77-83.
- 96. Kisi, E., *Zirconia engineering ceramics: old challenges new ideas*. 1998: Trans Tech Pub.
- 97. Lakki, A., et al., *Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO2-8 mol%Y2O3 polycrystals.* Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(3): p. 285-296.
- Kowalski, K., A. Bernasik, and A. Sadowski, *Bulk and grain boundary diffusion of titanium in yttria-stabilized zirconia*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(7): p. 951-958.
- 99. Chokshi, A.H., *Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia.* Scripta Materialia, 2003. **48**(6): p. 791-796.
- 100. Colomer, M.T. and J.R. Jurado, *Structure, Microstructure, and Mixed Conduction of* [(ZrO2)0.92(Y2O3)0.08]0.9(TiO2)0.1. Journal of Solid State Chemistry, 2002. 165(1): p. 79-88.

- 101. Bernard-Granger, G., et al., Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder--II. Microstructure after sintering and ionic conductivity. Acta Materialia, 2008. **56**(17): p. 4658-4672.
- 102. U. Anselmi-Tamburini, J.E., Garay, Z.A.Munir, *Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia : Part II. Charactérization studies.* Journal of Material Research, 2004. **19**(11): p. p. 3263-3269.
- 103. Bresson, L. and D. Gratias, *Plastic deformatioon in AlCuFe icosahedral phase*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **153-154**: p. 468-472.
- Joulaud, J.L., Bergman, J., Bernardini, J., Gas, P., Dubois, J.M., Calvayrac, Y., Gratias, D., *Volume-Diffusion of 59Fe in Al62Cu25.5Fe12.5 Icosahedral Quasicrystals.* Journal de Physique IV, 1996. 6(C2): p. 259-262.
- 105. Bernard-Granger, G., Benameur, N., Addad, A., Nygren, M., Guizard, C., Deville, S., Journal of Materials Research, 2009. **24**: p. 2011.
- 106. Ledbetter, H.M., *Temperature behaviour of Young's moduli of forty engineering alloys*. Cryogenics, 1982. **22**(12): p. 653-656.
- 107. Wilshire, B. and A.J. Battenbough, *Creep and creep fracture of polycrystalline copper*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **443**(1-2): p. 156-166.
- 108. Kuo, C.-M. and C.-S. Lin, *Static recovery activation energy of pure copper at room temperature*. Scripta Materialia, 2007. **57**(8): p. 667-670.
- 109. Minier, L., Influence du frittage "FLASH" sur l'obtention de nanostructures dans des systèmes métalliques et céramiques, in Institut de Carnot de Bourgogne. 2008, Université de Bourgogne.
- 110. Kenfaui, D., Etude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca3Co4O7 texturés pour la conversion d'énergie, in chimie des matériaux ENSICAEN. 2010, Université de Caen: Caen. p. 239.

Tables des figures

Figure I-1 : Minimisation de l'énergie de surface d'un système pulvérulent [8]
Figure I-2 : Schéma du flux de matière
Figure I-3: Evolution de la densité relative au cours des étapes de densification en conditions
de frittage isotherme
Figure I-4 : Représentation schématique des mécanismes de transport de matière intervenant
au cours du frittage en phase solide
Figure I-5 : Empilement de cuboctaèdres tronqués pour représenter l'empilement des grains
lors de l'étape d'élimination des pores
Figure I-6 : a) élimination des pores liés aux joints de grains ; (b) élimination des pores
séparés des joints de grains - croissance anormale
Figure I-7 : Signaux typiques du courant électrique utilisés dans les procédés résistifs: (a) DC
constant; (b) AC; (c) courant DC pulsé et (d) DC + DC pulsé [14]
Figure I-8: Schéma de principe du SPS
Figure I-9 : Visualisation des zones pour la mesure de température par thermocouple et par
pyromètre optique
Figure I-10 : Schéma de principe du HP
Figure I-11: Evolution de la taille de grain en fonction de la densité relative pour différentes
techniques de frittage de ZnO : frittage naturel, HP et frittage deux-étapes [62]
Figure I-12. : Trajectoires « taille de grain/densité relative », appelées carte de frittage,
obtenues par HP et SPS de TZ3Y. La vitesse de chauffe est fixée à 25 et 50 °C/min pour le
HP et le SPS, respectivement. $P = 100$ MPa dans les deux cas [54]
Figure I-13 : Carte de frittage de l'alumine, obtenues par HP et SPS. La vitesse de chauffe est
fixée à 10 °C/min pour le HP et le SPS, P = 50 MPa dans les deux cas [47]
Figure II-1 : Résistivité électrique de quelques matériaux communs et des matériaux utilisés
pendant cette thèse (en rouge)
Figure II-2 : Conductivité thermique de quelques matériaux communs et des matériaux
utilisés pendant cette thèse (en rouge)
Figure II-3 : Distribution granulométrique des microbilles de verre sodo-calcique
(granulométrie Laser)
Figure II-4 : Micrographies MEB de la poudre de départ a) vue d'ensemble, b) bille
commune, c) bille creuse et d) bille recouverte d'une couche de fondant riche en sodium 49
Figure II-5 : Analyse microsonde des éléments majoritairement présents dans les billes de
verre sodo-calcique (billes enrobées dans une résine puis polies)
Figure II-6 : Diffractogramme de la poudre de verre sodo-calcique broyée
Figure II-7 : Analyse TMA des microbilles de verre sodo-calcique
Figure II-8 : Schéma des différentes étapes de la synthèse d'YZrTiO
Figure II-9 : Gel transparent obtenu après évaporation des solvants dans l'évaporateur rotatif
l'évaporateur rotatif
Figure II-10 : Obtention d'une poudre blanche après un déliantage dans un creuset en alumine
sous air à 600 °C pendant 30 min
Figure II-11 : Clichés MEB - Morphologie de la poudre calcinée d'YZrTiO a) avant broyage
b) après broyage 48h
Figure II-12 : Micrographie MEB de la poudre d'YZrTiO calcinée puis broyée 48h
Figure II-13 : Micrographies MET de la poudre d'YZrTiO calcinée puis broyée 48h
Figure II-14 : Pointés semi-quantitatifs en mode nano-STEM sur plusieurs domaines
élémentaires de la poudre d'YZrTiO calcinée puis broyée 48h

Figure II-15: Diffractogramme de la poudre d'YZrTiO calcinée à 600 °C et à 1300 °C, après
Figure II-16 : Symétrie d'ordre 5 incompatible avec les notions de cristallographie classique
Figure II-17 : Section verticale du diagramme de phase Al-Cu-Fe pour laquelle le rapport des concentrations Cu/Fe vaut 2[82]
Figure II-18 : Micrographies MEB de la poudre de QC
Figure II-19 : Pointé EDS qualitatif sur la gangue / comparaison avec un granule
Figure II-20 : Image MET obtenue sur la poudre de QC broyée (QC=phase quasicristalline,
A=phase amorphe)
Figure II-21 : Diffractogramme de la poudre de QC non broyée
Figure II-22 : Signal DSC (analyse réalisée sous argon) de la poudre de QC
Figure II-23 : Micrographie MEB de la poudre de cuivre
Figure II-24 : Diffractogramme de la poudre de cuivre - Analyse réalisée sous air
Figure III-1 : Schématisation des paramètres expérimentaux d'un cycle thermique (valable
pour le frittage SPS et le HP)
Figure III-2 : Représentation de la vitesse de déplacement en fonction de la température pour
chaque materiau (HR=100 °C/min) par SPS. Cette representation est utilisee pour la
Eigune III 2 : Tracé des vitasses de déplocement en fonction de la température nour des assois
SPS sur los OC, sous différentes charges
Figure III_A : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le
thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) sur tout le cycle thermique
(VERRE) 78
Figure III-5 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le
thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) sur tout le cycle thermique
(CUIVRE)
Figure III-6 : a) poudre de verre sodo-calcique, b) évolution de la couleur en fonction des
densités relatives des échantillons frittés SPS à 485, 540 et 560 °C pendant 10min, c) poli
miroir double face d'un échantillon fritté SPS dense à 99.6 %
Figure III-7 : a) évolution de la couleur en fonction des densités relatives des échantillons
frittés par HP à 650 et 665 °C pendant 30min respectivement b) échantillon fritté par HP
(D~99.7 %, 680°C-32MPa-30min-20°C/min) après polissage
Figure III-8 : Diffractogramme d'une surface polie miroir d'un échantillon de verre dense
fritté par SPS (560°C-64MPa-10min, D >99 %) - Comparaison avec la poudre de verre de
départ 83
Figure III-9 : Micrographies MEB de fracture d'échantillons de verre frittes par SPS en fonction de lour densité moletieur et $(50\% \text{ h})$ 720% et d) 000%. Les flèches paires
indiquent la formation de nonte entre les sphères, les blanches indiquent la présence de poches
de liquides fondus
Figure III-10 : Micrographies MEB de surfaces polies miroir d'échaptillons denses (D >995
%) frittés par a) SPS et b) HP
Figure III-11 : Observation d'une fracture d'un échantillon fritté par HP 665°C-32MPa-
30min-5°C/min D=98.8%
Figure III-12 : Aspect des fractures d'échantillons de verre frittés par SPS, du plus poreux (à
gauche) au plus dense (à droite)
Figure III-13 : Micrographie MEB d'une fracture de l'épaisseur d'une pastille frittée par SPS
(560°C-16MPa-10min-100°C/min, D=96%)
Figure III-14 : Cartographie en éléments majeurs d'échantillons de verre denses (D>99%),
frittés par a) SPS et b) HP

Figure III-15 : Profil en éléments oxydes entre 2 grains de contraste chimique différent (MEB) pour un échantillon de verre dense fritté par HP (665°C-32MPa-30min-20°C/min, Figure III-16: Courbes de densification au palier, obtenues par SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32 MPa, pour un Figure III-17 : Courbes de densification au palier, obtenues par HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32 MPa, pour un palier de 30 min et une vitesse de montée en température de 20 °C/min. Les températures indiquées sont les températures de consignes du HP......92 Figure III-18 : Schéma de la différence de température entre l'extérieur et le cœur de la matrice, à 170 s du palier à 710 °C (température de consigne). Le rouge symbolise les zones Figure III-19 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le Figure III-20 : Evolution du module de cisaillement effectif en fonction de la densité relative Figure III-21: Exposants de contrainte calculés à partir de l'équation (21bis) pour différentes températures SPS. Les valeurs des exposants de contrainte sont les pentes des différentes droites. La vitesse de chauffe est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 32 Figure III-22 : Méthodologie utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation apparente, Q_d, pour un exposant de contrainte égal à 1. Une valeur fixée de 1/D.dD/dt (égale à 3.10⁻³ s⁻¹, par exemple) est choisie au début du palier, là où la densification est maximale. Les valeurs des densités relatives correspondantes sont ensuite accessibles pour les différentes températures concernées. Ceci permet le calcul de l'énergie d'activation. La vitesse de montée en Figure III-23 : Energie d'activation apparente de densification, Q_d , quand n ~ 1 pour le SPS. La pente des droites vaut - Q_d/R. La vitesse de montée en température est de 100 °C/min.. 100 Figure III-24 : Coefficients de diffusion des cations et anions dans un verre sodo-calcique et Figure III-25 : Vitesse de densification du verre par HP en fonction de la température mesurée Figure III-26 : Résultats de la méthodologie de la technique de dépouillement anisotherme -Figure III-27 : a) aspect de la poudre YZrTiO b) aspect d'une pastille d'YZrTiO à la sortie du SPS (à gauche) et après oxydation sous air à 900 °C pendant plusieurs heures (à droite) 106 Figure III-28 : Diffractogrammes de pastilles d'YZrTiO frittées par HP et SPS 106 Figure III-29 : Micrographies MEB de polis miroir d'échantillons frittés par SPS en fonction de leur densité relative. La montée en température étant de 100 °C/min...... 108 Figure III-30 : Micrographies MEB de polis miroir d'échantillons frittés par HP en fonction de la densité relative. La montée en température étant de 20 °C/min......108 Figure III-31 : Clichés MET d'échantillons frittés par a-b-c) SPS (100 °C/min) et d) HP(20 Figure III-32 : Cartographie d'éléments (Y, Zr, Ti, O) effectuée sur une zone comprenant plusieurs grains d'un échantillon d'YZrTiO fritté SPS (1200 °C-76MPa-10min-100°C/min) Figure III-33 : Analyse quantitative des dopants Y et Ti effectuée sur plusieurs a) joints de grains, b) grains et c) points triples. Etude réalisée sur un échantillon dense fritté par SPS

Figure III-34 : Analyse quantitative des dopants Y et Ti effectuée sur a)plusieurs grains et b) deux joints de grains. Etude réalisée sur un échantillon dense fritté par HP (D~98.4%, Figure III-35 : Localisation des neuf zones analysées sur la tranche d'une pastille frittée polie miroir pour la mesure de la taille de grains d'échantillons d'YZrTiO......115 Figure III-36 : Taille de grains sur les 9 zones de la tranche de l'échantillon YZrTiO fritté SPS Figure III-37 : Taille de grains sur différentes zones en fonction de la densité relative d'échantillons d'YZrTiO frittés par SPS à 100°C/min116 Figure III-38 : Taille de grains sur les 9 zones de la tranche de l'échantillon d'YZrTiO fritté Figure III-39 : Taille de grains sur les 9 zones de la tranche de l'échantillon d'YZrTiO fritté Figure III-40 : Carte de frittage obtenue pour des frittages SPS et HP d'YZrTiO, pour différents historiques thermiques (températures et temps de palier différents) et physiques (pressions différentes). Les points correspondant au HP (en vert) s'insèrent parfaitement dans la trajectoire des points du SPS......119 Figure III-41 : Courbes de densification au palier d'YZrTiO, obtenues par SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 51 MPa, pour un palier de 3 min et une vitesse de montée en température de 100°C/min...... 120 Figure III-42 : Courbes de densification d'YZrTiO durant la montée en température et le palier, obtenues par HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 51 MPa, pour un palier de 20 min et une vitesse de montée en Figure III-43 : Vitesse de densification d'YZrTiO en fonction de la température de frittage par : a)SPS et b)HP. Les parties roses déterminent la fenêtre de température où l'analyse du Figure III-44 : Résultats de la méthodologie de la technique de dépouillement anisotherme -Résultats du solveur pour YZrTiO fritté par SPS125 Figure III-45 : Coefficients de diffusion en volume des cations et anions dans une solution solide 8 % mol Y_2O_3 -Zr O_2 pour 0^{2-} , Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺ [96-98], ou 9.4 % mol Y_2O_3 -Zr O_2 pour Y^{3+} Figure III-46 : Mesure de la conductivité totale d'un échantillon fritté par SPS et par HP Figure III-47 : Comparaison des résultats avec ceux déjà publiés pour des mesures sous air d'échantillons oxydés, 5TiYSZ [76] 10TiYSZ [100], TZ3Y [101], TZ8Y [102] 128 Figure III-48: a) poudre de OC, b) échantillons de OC frittés SPS en fonction de la densité Figure III-49 : Diffractogrammes de S994 et HP100 - Comparaison avec la poudre de départ Figure III-50 : Micrographies de fracture d'échantillons frittés par SPS en fonction de la Figure III-51 : Hétérogénéité de la microstructure en fonction de la zone de la pastille frittée Figure III-52 : Micrographie MEB de l'échantillon S80, observation des différentes phases Figure III-53 : Observation microsonde (cartographies sur les éléments majeurs Al, Cu, Fe) sur des échantillons polis miroir a)S80, b)S994 et c)HP100......137 Figure III-54 : Micrographie des phases caractéristiques présentes suivant les conditions

Figure III-55 : Comparaison de la puissance électrique pour différentes montée en Figure III-56 : Image MET d'un échantillon de OC fritté par a) SPS-S994 et b) HP-99 % .. 141 Figure III-57 : Analyse nano-STEM de la phase secondaire présente dans HP100 142 Figure III-58 : Carte de frittage des QC. Les carrés roses pleins représentent les essais SPS réalisés à 100 °C/min, le carré rose vide représente un essai SPS à 5°C/min. Le carré bleu, Figure III-59 : Courbes de densification au palier de QC, obtenues par a) SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 16 MPa, pour un palier de 1 min et une vitesse de montée en température de 100°C/min et par b) HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 14 MPa, pour un palier de 30 min et une vitesse de montée en température de 5°C/min......145 Figure III-60 : Evolution du module de cisaillement effectif en fonction de la densité relative Figure III-61 : Exposants de contrainte calculés à partir de l'équation (21bis) pour différentes températures SPS. Les valeurs des exposants de contrainte sont les pentes des différentes droites. La vitesse de chauffe est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 16 Figure III-62 : Méthodologie utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation Q_d, quand l'exposant de contrainte est égal à 1 ou 2 pour les essais SPS. La vitesse de chauffe est fixée à 100 °C/min. La pression de compaction est fixée à 16 MPa......150 Figure III-63: Energies d'activation apparentes de densification, Q_d , quand n ~ 1 ou 2 pour le SPS. La pente des droites vaut -Q_d/R. La vitesse de montée en température est de 100 °C/min Figure III-64 : a) poudre de cuivre, b) échantillons frittés SPS en fonction de la densité Figure III-65 : Diffractogrammes d'échantillons de cuivre denses frittés par SPS et HP -Figure III-66 : Micrographie MEB d'un d'échantillon de cuivre poli miroir poreux fritté par SPS (330°C-32MPa-4min-100°C/min) a) après polissage et b) après attaque chimique 157 Figure III-67 : Micrographie MEB d'un échantillon de cuivre poli miroir dense fritté par SPS Figure III-68 : Micrographie d'échantillons de cuivre polis miroir après attaque chimique a) SPS 300°C, b) SPS 400°C, c) SPS 500°C et d) HP 500°C. Les échantillons SPS sont frittés sous 32MPa, pendant 4min avec une vitesse de montée en température de 100 °C/min. L'échantillon HP est fritté sous 32MPa, pendant 20min avec une vitesse de montée en Figure III-69: MET d'un échantillon de cuivre dense fritté par SPS préparé par Figure III-70 : Observation MET d'une sphère de cuivre atomisée composée de grains polycristallins d'un échantillon fritté par SPS (600°C-32MPa-4min-100°C/min) et préparé par Figure III-71 : Carte de frittage du cuivre, fritté par SPS (en bleu) palier de 4min et par HP palier de 20min (en rose). Tous ces essais ont été réalisés avec une pression de 32MPa...... 161 Figure III-72 : Courbes de densification au palier du cuivre, obtenues par SPS pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32 MPa, pour un Figure III-73 : Courbes de densification au palier du cuivre, obtenues par HP pour différentes températures de palier, pour une pression de compaction macroscopique de 32MPa, pour un palier de 20min et une vitesse de montée en température de 20 °C/min. Comparaison avec les courbes de densification du SPS (Figure III-72)......163 Figure III-74 : Température de régulation du HP et température de contrôle (donnée par le thermocouple inséré dans la matrice près de l'échantillon) au palier164 Figure III-75 : Courbes de densification de SPS au palier en température superposées aux courbes de densification du HP au vrai palier en température (contrôle) 165 Figure III-76 : Evolution du module de cisaillement effectif en fonction de la densité relative Figure III-77 : Vitesse de densification du cuivre en fonction de la température de frittage Figure III-78 : Résultats calculés à l'aide du solver Excel pour le frittage SPS du cuivre 169 Figure III-79 : Détermination du couple « exposant de contrainte / exposant de taille de grains » le plus probable, correspondant au mécanisme de densification du cuivre fritté par Figure III-80 : Dislocations présentes dans les échantillons frittés SPS (700 °C) 172 Figure III-81 : Effet de la pression de compaction uniaxiale sur la densité relative - QC fritté Figure III-82 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique – Verre .. 175 Figure III-83 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique - YZrTiO175 Figure III-84 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique - QC...... 176 Figure III-85 : Puissance électrique fournie par le SPS durant le cycle thermique - Cuivre . 177 Figure III-86 : Schéma de la distribution du courant électrique lors du frittage SPS de Figure III-87 : Schéma de la distribution du courant électrique lors du frittage SPS de cuivre Figure III-88 : Schéma de la conduction de la chaleur lors du frittage HP des matériaux Figure IV-1 : Principe de la mesure de densité apparente par la méthode d'Archimède...... 200 Figure IV-2 : Influence de la méthode de préparation sur la microstructure de QC (échantillon ~ 98% dense) a) par amincissement ionique (12 h) et b) par tripode suivi d'un amincissement Figure IV-4 : Schéma de principe de l'amincissement électrolytique par double jet 208 Figure IV-5 : Principe de la méthode de l'intercepte pour le calcul de la taille de grains -Exemple avec un échantillon d'YZrTiO fritté par SPS-1200°C-51MPa-10min-100°C/min. 210 Figure IV-6 : Présentation des différents éléments nécessaires à la mesure de conductivité électrique a) tête de la cellule de mesure, b) cellule de mesure avec boitier en quartz étanche, Figure IV-7: Diagramme de Nyquist typique obtenu à 400°C sur un composé YZrTiO 213 Figure IV-9 : Schéma de principe du dispositif ZEM-3 en mesure a) coefficient de Seebeck b) Figure IV-10 : Résistivité électrique d'un échantillon QC dense fritté par SPS et par HP... 216 Figure IV-11 : Conductivité thermique d'un échantillon QC dense fritté par SPS et par HP Figure IV-12 : Mesure du coefficient de Seebeck d'un échantillon QC dense fritté par SPS et Figure IV-13 : Calcul du facteur de puissance et de figure de mérite pour l'échantillon fritté

Figure IV-14 : Caractéristiques géométriques des matrices et pistons utilisées p	our le SPS -
Aperçu du système de compaction « matrice / pistons / papyex » - Photo de la 1	machine SPS
utilisée lors de cette thèse	
Figure IV-15 : Caractéristiques géométriques des matrices utilisées pour le HP -	- Photo de la
machine HP utilisée lors de cette thèse	

Chapitre IV : Annexes

Annexe 1 : Techniques Expérimentales

IV.1 Méthodes de caractérisation

Cette partie répertorie donc les descriptions des méthodes de caractérisation utilisées durant cette thèse. Il est important de noter les résolutions et limites d'utilisation de ces techniques ainsi que leurs complémentarités.

IV.1.1 Caractérisations physico-chimiques

• Distribution granulométrique d'une poudre

Cette technique renseigne sur la taille des agglomérats et non sur le grain individuel. Elle est donc à compléter avec une analyse MEB ou MET ou une mesure BET par exemple (méthodes décrites par la suite).

La mesure de la taille et de la répartition statistique des particules (pourcentage massique, volumique, surfacique ou en nombre) a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser (HORIBA Partica LA-950, Jobin Yvon, France). Cette méthode permet d'estimer la taille des particules en voie humide ou en voie sèche. En voie liquide, il est possible de choisir le milieu de dilution de la poudre à mesurer (eau, alcool,...). Il est possible d'utiliser les ultrasons dans la cuve pour une meilleure dispersion. En voie sèche, la poudre est directement introduite dans la cuve vide.

Le principe de la mesure fait appel aux phénomènes de diffraction d'un rayonnement laser par les particules en suspension (théorie de Mie). Les particules y sont approximées comme étant des sphères, homogènes et isotropes et d'indice de réfraction déterminé. La granulométrie Laser est donc précise dans le cas de poudres sphériques. D'après le fournisseur, cet appareil peut analyser la distribution granulométrique, sur une large gamme de taille de particules : de 0.01 à 3000 μ m avec une précision de l'ordre de 0.1 % pour une poudre monomodale.

• Mesure de la densité des échantillons frittés-Méthode d'Archimède

Dans le but de réaliser des cartes de frittage, des études de mécanismes de densification, des comparaisons de microstructures obtenues par différentes techniques de frittage, la mesure de densité se révèle capitale.

La densité des échantillons frittés a été mesurée par la méthode d'Archimède, appelée également MVA-PO (masse volumique apparente-porosité ouverte). Elle est précise pour des échantillons denses. Cette mesure repose sur le principe de la poussée d'Archimède : « Tout corps plongé dans un fluide reçoit de la part de ce fluide une poussée verticale ascendante égale au poids du volume de fluide déplacé».

La mesure de densité relative a été effectuée sur des échantillons polis après frittage (après élimination du papyex inhérent aux essais de frittage SPS). Les échantillons à mesurer sont d'abord séchés à l'étuve (80 °C) puis ensuite pesés ; soit m_s , leur masse sèche. Les échantillons sont ensuite mis dans une cloche à vide, où le vide est fait pendant 30 minutes. De l'eau distillée est ensuite envoyée dans la cloche à vide afin de recouvrir entièrement les échantillons (toujours sous vide), et ce pendant 30 minutes. Ensuite le vide est coupé et les échantillons trempent dans l'eau distillée, sous air à P_{atm} , pendant 30 minutes. Finalement, la pastille est pesée dans l'eau distillée (masse immergée, m_i) puis après absorption rapide de l'eau stagnant en surface à l'aide d'un chiffon mouillé, la masse humide, m_h , est mesurée. Le principe est illustré par la Figure IV-1.



Figure IV-1 : Principe de la mesure de densité apparente par la méthode d'Archimède

La MVA (en g.cm⁻³) du matériau est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$MVA = \frac{m_{total}}{V_{total}} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \cdot \rho_{eau} \quad (37)$$

avec :

- \circ m_s, masse à sec
- o mi, masse immergée dans l'eau distillée
- o m_h, masse humide
- o ρ_{eau} , la masse volumique de l'eau (1 g.cm⁻³)

Pour obtenir la densité relative du matériau étudié, cette MVA devra être divisée par la masse volumique théorique (MVT - calculée pour un échantillon totalement dense). Cette méthode donne également accès à la porosité ouverte et fermée du matériau :

$$PO = \frac{V_{PO}}{V_{total}} = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_i} \quad (38)$$
$$P_{fermée} = 1 - \frac{MVA}{MVT} - PO \quad (39)$$

• Analyse chimique élémentaire - dosage des dopants, impuretés,...

Pour doser la quantité de dopants introduite dans un matériau, pour caractériser quantitativement des impuretés présentes dans des poudres de départ et dans les produits frittés, l'analyse chimique élémentaire est indispensable. Plusieurs techniques sont accessibles suivant les précisions souhaitées (du ppb à 0.1 % massique).

Pour définir la composition chimique d'un matériau, il existe différentes méthodes. Durant cette thèse, la fluorescence X, l'ICP (induction coupled plasma) et la GDMS (glow-discharge mass spectometry) ont permis de caractériser chimiquement les poudres de départ mais aussi les produits frittés.

Spectrométrie de Fluorescence X (MAGI'X Pro, Panalytical, Pays-Bas) :

Des rayons X, produits par un tube cathodique, sont envoyés sur l'échantillon. Ces rayons X 'primaires' excitent les atomes, qui en retour émettent un rayonnement X 'secondaire', dont le spectre, caractéristique de l'atome, est analysé par un spectromètre. Cette méthode est précise

à 0.1 % en masse. Pour un dosage plus précis des impuretés ou des dopants, l'ICP se révèle être une technique plus efficace.

ICP (ICP-OES VARIAN VISTA PRO à visée axiale Varian) :

L'échantillon à analyser est préalablement dissout dans un acide afin d'obtenir une solution. Celle-ci est ensuite nébulisée dans un plasma d'argon à une température suffisamment élevée pour obtenir un brouillard d'atomes qui vont émettre dans des longueurs d'ondes caractéristiques des éléments observés. Le rayonnement émis subit une double diffraction en longueur d'onde et en ordre puis est analysé par une caméra CCD. Cette méthode est précise au ppm.

Cet appareil est essentiellement destiné à l'analyse des traces et des mineurs bien que l'analyse des majeurs soit possible moyennant quelques précautions.

<u>GDMS</u> :

L'analyse GDMS s'effectue au laboratoire EAG (Evans Analytical Group, Tournefeuille, France). C'est une technique capable de détecter et de quantifier des éléments au niveau de traces (du ppm au ppb) d'une poudre ou d'un solide. Elle consiste à accélérer les ions d'un gaz (généralement de l'argon) à travers l'échantillon qui sert de cathode. Les premières couches d'atomes de l'échantillon sont atomisées. Les espèces bombardées quittent la surface de la cathode et sont transportées dans le plasma où elles sont ionisées. Les ions sont ensuite extraits et analysés dans un spectromètre de masse.

LECO pour le dosage de l'oxygène :

Pour évaluer l'oxydation des poudres métalliques utilisées (QC, Cuivre) il a été nécessaire de doser l'oxygène avec un analyseur à oxygène (Leco TC 436 DR). Le principe de la mesure est le suivant : un échantillon est fondu dans un creuset en graphite de haute-pureté à de fortes températures. L'oxygène de l'échantillon va réagir avec le carbone du creuset. L'oxygène sera quantifié par la quantité de CO_2 ou CO, ou les deux par détection infrarouge. La précision de la mesure est de 0.1 % en masse.

IV.1.2 Caractérisations microstructurales

• Mesure de surface spécifique - Méthode BET (du nom de ces auteurs Brunauer, Emmett et Teller)

La mesure de surface spécifique $(S_{spé})$ a été réalisée avec l'appareil NOVA 2000 (Quantachrom, Floride, USA) qui permet de mesurer des surfaces spécifiques de 0.5 à 200 m².g⁻¹. Cette méthode s'applique pour la détermination de surface spécifique de poudre ou de matériaux poreux. La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée, en relation avec sa pression, à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Le temps de dégazage a été fixé à 1 heure à une température de 250 °C.

• Diffraction des rayons X

L'analyse de la diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser qualitativement la (les) phase(s) présente(s) au sein d'un échantillon plan (poudre compactée ou solide plan). Un faisceau de rayons X de longueur d'onde définie irradie l'échantillon à analyser. Si celui-ci est cristallisé, les atomes arrangés périodiquement vont faire diffracter les rayons X incidents. Ce phénomène se produit pour certains angles, caractéristiques de la phase cristalline observée. La DRX est également utilisée pour l'analyse quantitative des phases cristallisées mais aussi pour l'analyse de structure (paramètres de maille, dimensions des cristallites).

La DRX a été effectuée sur deux appareils différents suivant les analyses demandées :

- o X'Pert PRO PW3040/60 (PANalytical, Almelo, the Netherlands)
- o BRUKER D5000

• Microsonde électronique

Deux différentes microsondes ont été utilisées durant ce travail de thèse :

- o JEOL 8800 R, Tokyo, Japan.
- Nouvelle microsonde : JEOL JXA 8530F, Tokyo, Japan.

Ces analyses en microsonde ont été réalisées sur des échantillons polis miroir. La méthode consiste à bombarder la surface polie d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Ce faisceau interagit avec la matière en produisant notamment des électrons (secondaires et rétrodiffusés) et des rayons X.

Cette technique est plus particulièrement utilisée pour la détermination de la composition chimique de différentes phases coexistant dans un matériau ainsi que pour la réalisation de cartographies d'éléments. Le principe est de compter les rayons X émis pour un pic d'énergie précis, caractéristique d'un atome précis. La limite de détection des éléments est beaucoup plus faible qu'en EDS.

Les cartographies présentées dans ce manuscrit présentent les résultats bruts, sans correction du bruit de fond.

Une correction du bruit de fond est effectuée lors des pointés quantitatifs. Elle correspond à la soustraction de l'intensité du fond continu mesuré à droite et à gauche (concentration de 0 %) du pic analysé.

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'un microscope électronique à transmission (MET) est nécessaire pour l'évaluation de la taille de grains des échantillons post-frittage. La préparation des échantillons pour le MEB est assez rapide. Par contre la résolution de l'appareil ne permet pas d'observer les cristallites élémentaires présentes dans les granules de poudres atomisées (ex : cuivre et quasicristaux). Seule une observation MET permet de mesurer la taille des domaines élémentaires. De plus, le MET permet de s'affranchir de l'étape thermique nécessaire pour révéler les grains de matériau de structure cubique (ex : YZrTiO). Il sera également utilisé pour vérifier la pertinence des tailles de grains calculées sur des échantillons frittés à partir des micrographies MEB. Enfin, l'utilisation du MEB et du MET permet du caractériser les poudres ou les produits frittés chimiquement grâce à des pointés EDS et STEM, respectivement.

• Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie et l'état de surface des échantillons (poudre, solide, dépôt) et de faire des pointés qualitatifs / quantitatifs à l'aide d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Le principe est le suivant : un faisceau d'électrons irradie l'échantillon et interagit avec la matière en produisant notamment des électrons (secondaires et rétrodiffusés) et des rayons X.

Les électrons sont utilisés pour l'imagerie ; les secondaires donnent une information topologique (de surface) alors que les rétrodiffusés, caractéristiques du numéro atomique, donnent une information de composition chimique. Les rayons X émis sont caractéristiques des atomes. Ils sont collectés et classés selon leur énergie.

Le microscope électronique à balayage utilisé à CREE pour les observations des échantillons est un MEB à effet de champ à pointe Schottky en tungstène (FEI Nova Nano SEM 230). Ce MEB est équipé d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui permet de réaliser des analyses qualitatives / quantitatives et des cartographies d'éléments.

• Microscopie électronique en transmission

Les observations MET ont été réalisées au sein du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (UMR CNRS 8008) à l'Université de Lille. Le microscope utilisé est le Philips CM30 (Philips Research Laboratories, Eindhoven, Pays-Bas) équipé d'un EDS pour les analyses chimiques locales (résolution spatiale 10^{-5} mm³). Ce MET a un filament LaB₆ fonctionnant avec une tension d'accélération de 300 kV (résolution de 0.2 nm). Il peut également fonctionner en mode balayage en transmission (mode STEM). Une caméra CCD permet d'obtenir des images numériques ; il est aussi possible d'obtenir des photographies sur négatifs. En mode STEM, l'acquisition se fera uniquement en mode numérique.

Préparation des lames minces

Un échantillon sera observable par MET s'il présente une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, transparente aux électrons.

L'étape de préparation des échantillons est cruciale pour la suite des observations MET. En effet, il est important de ne pas modifier la microstructure (introduction de dislocations, cristallisations en surface, amorphisation...) pendant la préparation des lames minces. Pour chaque matériau étudié au cours de cette thèse, plusieurs méthodes de préparation de lames minces ont été testées et la meilleure, du point de vue conservation de la microstructure, sera retenue.

• <u>Pour le verre</u> : tripode + amincissement par bombardement ionique à froid pendant 15 minutes.

• <u>Pour YZrTiO</u>: amincissement par bombardement ionique à température ambiante pendant une dizaine d'heures.

• <u>Pour les QC</u> : tripode + amincissement par bombardement ionique à froid pendant 30 min. Un amincissement par bombardement ionique seul, demande un temps d'attaque trop long (plusieurs heures) et modifie la structure quasicristalline. En effet, la surface se cristallise, les domaines élémentaires changent d'aspect (taille, contours) et le cliché de diffraction est différent de celui d'une structure quasicristalline. L'amincissement par tripode

permet de diminuer ce temps d'attaque (seulement 15-30 minutes) et de conserver ainsi la structure quasicristalline (cliché de diffraction cohérents avec l'axe d'ordre 10 des QC). La différence de microstructure est bien observable sur la Figure IV-2.



Figure IV-2 : Influence de la méthode de préparation sur la microstructure de QC (échantillon ~ 98% dense) a) par amincissement ionique (12 h) et b) par tripode suivi d'un amincissement ionique de 30 min. Les encadrés rouges présentent la taille de grains mesurée.

o <u>Pour le cuivre</u>: amincissement par attaque électrochimique. La poudre de départ comporte une partie d'oxyde de cuivre sous la forme cuprite. Par cette méthode, cette seconde phase sera également attaquée, ce qui permettra de ne pas faire d'erreur sur la taille de grain de cuivre puisque seuls les grains de cuivre resteront. Une étape de tripode pour des épaisseurs inférieures à 30 μ m induirait des dislocations dans la structure (écrouissage). Il est aussi possible de préparer une lame de 50 μ m d'épaisseur et de l'amincir au Gatan pendant quelques heures. Cela permettra de voir entièrement la microstructure (grain de cuivre + oxyde de cuivre).

<u>Méthode du tripode :</u>

Cette technique permet de préparer des lames minces biseautées. C'est un polissage mécanique par frottement abrasif doux sur un échantillon légèrement incliné ($<1^\circ$). Le bord du biseau est la partie la plus fine, transparente aux électrons.

- L'échantillon est découpé à la scie diamantée aux dimensions requises (~2 mm x 2 mm x 0.5 mm) puis est collé sur le support échantillon.
- Le polissage se fait à l'aide de disques en nylon incrustés de grains de diamant de granulométrie décroissante (de 30 µm jusqu'à 0.1 µm). Les pieds du tripode et

l'échantillon sont sur le même plan, la première surface de l'échantillon est plane. La Figure IV-3 montre la façon de polir par tripode sur disque nylon.



Figure IV-3: Préparation d'échantillon MET par polissage par tripode

- L'échantillon est décollé, puis recollé sur la surface polie pour pouvoir polir la seconde face.
- 4) Un angle inférieur à 1° est introduit à l'aide du réglage des vis micrométriques.
- 5) Polissages successifs avec les disques diamant. Il faut enlever une certaine épaisseur pour chaque granulométrie de disque. Le polissage après le dernier disque (0.1 µm) doit révéler des franges d'égale épaisseur au microscope optique.
- 6) Un bref amincissement ionique peut éventuellement compléter l'amincissement au tripode.
- Les échantillons sont ensuite collés sur une lame en cuivre qui servira de support dans le porte-échantillon du microscope.

<u>Bombardement ionique :</u>

Quand cela est nécessaire, les lames préparées sont amincies ioniquement, sous incidence rasante, par un jet d'argon ionisé pendant plusieurs heures jusqu'à perforation de l'échantillon. Les zones observables correspondent aux zones les plus minces, soient les bords du trou formé dans la lame.

Il est nécessaire d'effectuer un pré-polissage manuellement de l'échantillon (2.5 mm x 2.5 mm) jusqu'à une épaisseur de 50 μ m environ. L'échantillon est ensuite collé sur un porteéchantillon en cuivre de diamètre 3 mm et mis en rotation continu dans un Gatan. Cet appareil produit un faisceau d'ions accélérés qui permet d'arracher des atomes de la surface. Il se compose d'une enceinte sous vide secondaire (10⁻⁵ Torr) comportant un ou deux canons à ions argon. Les deux canons seront utilisés pendant la préparation des échantillons, ce qui permet d'amincir les deux faces simultanément et de créer deux cuvettes (une sur chaque surface), qui se rejoignent au centre de l'épaisseur de l'échantillon. Les faisceaux d'ions sont accélérés par une tension de l'ordre de quelques électronvolts à quelques kilovolts. L'angle d'incidence a été fixé à 13°. Le porte-objet peut être refroidi par azote liquide.



Amincissement électrolytique par double jet (Figure IV-4) :

Figure IV-4 : Schéma de principe de l'amincissement électrolytique par double jet

Une fine lamelle de 100 µm d'épaisseur est polie manuellement avec des disques de polissage en SiC jusqu'au micron. Des disques de 3 mm de diamètre y sont ensuite découpés à l'aide d'un emporte-pièce de précision (découpe sans déformation). L'échantillon est introduit dans un porte-échantillon qui laisse les deux faces libres de l'échantillon et assure le contact électrique. Ce porte-échantillon est introduit dans la cellule électrolytique de l'appareil Tenupol 3 (STRUERS, Champigny sur Marne, France). Les conditions électrochimiques suivantes à l'échantillon à amincir sont appliquées :

- o Bain électrolytique : acide phosphorique
- o Température : 20 °C
- o Tension : 5 V
- Courant : 66-75 mA (suivant l'épaisseur de l'échantillon).

L'effet du double jet d'électrolyte conduit à la formation de deux cuvettes de dissolution qui vont se rejoindre au milieu de l'épaisseur de l'échantillon. Le perçage ainsi réalisé est détecté par une cellule photoélectrique recevant un faisceau lumineux placé de l'autre côté de l'objet. Le potentiel, le courant et les jets sont alors coupés immédiatement pour éviter toute dissolution et déformation des bords minces. Cette zone mince transparente aux électrons est directement observable dans le microscope électronique à transmission. Cette technique de dissolution électrochimique permet d'obtenir une lame mince sans écrouissage. La lame est directement mis dans le porte-échantillon du MET, sans métallisation préalable dans le cas du cuivre.

Observation au MET :

Un dépôt de carbone est finalement réalisé pour rendre l'échantillon conducteur et évacuer les charges (pour tous les matériaux préparés excepté le cuivre) qui peuvent s'accumuler sous le faisceau d'électrons pendant les observations.

A partir des clichés MEB et MET, il est possible de déterminer la taille de grains d'un échantillon fritté.

• Mesure de la taille de grains

La mesure de la taille des grains se fait par le comptage de grains interceptés par une ligne droite sur une micrographie, comme il est indiqué sur la Figure IV-5. Une ligne mesure X μ m et comporte Z grains. La taille moyenne d'un grain sur la ligne est égale à X/Z. La mesure se réalise sur environ 300 grains. Un grain ne doit pas être compté deux fois et donc être intercepté par deux lignes différentes. Un grain sur les bords est compté comme 1 même s'il n'est pas entier. Si la ligne intercepte des pores, il faut retrancher la largeur des pores à la ligne totale. Aucun facteur correctif tenant compte de la forme des grains et de la rugosité de surface n'est introduit. Les analyses seront donc comparatives d'un échantillon à l'autre.

Dans le cas d'YZrTiO, il est nécessaire de révéler les joints de grain après avoir effectué un poli miroir. Pour cela l'échantillon fritté doit subir un cycle thermique avec une température plus faible que la température de frittage (-50 °C). Le cycle est le suivant :

- o Montée rapide en température
- Palier de 40 minutes à $T_{attaque thermique} = T_{frittage} 50$ °C
- Redescente en température



Figure IV-5 : Principe de la méthode de l'intercepte pour le calcul de la taille de grains - Exemple avec un échantillon d'YZrTiO fritté par SPS-1200°C-51MPa-10min-100°C/min

IV.1.3 Caractérisations thermiques

Les caractérisations thermiques permettent, par exemple, de mieux borner les températures de frittage nécessaires pour avoir une densification maximale, de déterminer quelle est la température de frittage à ne pas dépasser pour éviter la fusion d'un composé (DSC).

• DSC/ATG

La DSC (differential scanning calorimetry, Caluire, France) est basée sur la mesure et l'étude des flux de chaleur dégagés ou absorbés par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique (par exemple : réaction, fusion, cristallisation ou transition). Cette analyse est relative, elle mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon à étudier et une référence étalon interne. Deux appareils ont été utilisés au cours de cette thèse :

- o DSC-ATG SETARAM Model TGA 92
- o NETZSCH STA 409C/CD : DSC de précision

L'analyse DSC est généralement couplée avec une analyse thermogravimétrique (ATG) consistant à mesurer la variation de masse de l'échantillon lors du cycle thermique.

La mesure s'effectue sous argon sur une faible quantité de poudre (~ 500 µg).

• *ATM*

L'analyse thermomécanique (ATM) mesure de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température et du temps, sous une charge fixe.

Cette mesure permet de caractériser les températures caractéristiques d'un verre (température supérieure de recuisson, ramollissement dilatométrique).

IV.1.4 Caractérisations électriques

• Spectroscopie d'impédance complexe (réalisée à CREE)

En vue de caractériser et de comparer la conductivité d'YZrTiO après frittage SPS et HP, la spectroscopie d'impédance complexe a été utilisée.

Principe

La conductivité mixte de la zircone dopée (YZrTiO) frittée a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe (aussi appelé spectroscopie Z). Cette technique permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte (bulk + secondes phases) et aux électrodes. Le principe est le suivant : une tension sinusoïdale $U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$, d'amplitude U_0 , de pulsation ω , est appliquée entre les surfaces d'un échantillon placé entre des électrodes en platine. Un courant alternatif d'intensité $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$ résulte de cette application de tension. Soit I_0 l'amplitude de l'intensité sinusoïdale, ω la pulsation, t le temps et φ le déphasage. L'impédance complexe électrique $Z(\omega)$ d'un élément du circuit (électrolyte ou électrode) est le rapport de cette tension sinusoïdale sur le courant résultant I.

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \exp(i\omega)}{I_0 \exp(i(\omega t + \varphi))} = Z' + iZ'' = |Z| \exp(-i\varphi)$$
(40)

avec :

- \circ |Z|, le module du nombre complexe Z(ω)
- \circ Φ , le déphasage
- Z', la partie réelle de l'impédance (résistance) = $|Z|\cos(\varphi)$
- o Z'', la partie imaginaire de l'impédance (réactance) = $|Z|\sin(\varphi)$

Appareillage

- Un four tubulaire contrôlé par le logiciel Zplot (T < 1000 °C) (Figure IV-6c).
- Une cellule de mesure étanche (paroi en quartz) pour pouvoir travailler sous P_{O2} variable, deux grilles en platines jouant le rôle d'électrodes (Figure IV-6a et b).
- Impédancemètre M² (Materials Mates 7260, Sarcenas, France) de fréquence variant de 10 μHz à 35 MHz, amplitude 100 mV.
- Possibilité de travailler sous P₀₂ variable (10⁻²² 0.25 Atm) avec une pompe à oxygène électrochimique YSZ (GENAIR MEX030, Setnag, Marseille, France).
- ⇒ La pastille à mesurer devra préalablement être recouverte d'un dépôt en platine sur les deux faces (par sputter coater : 80mA, 150 s sur chaque face) pour pouvoir assurer le contact électrique avec les électrodes en platine (grille). Les bords de la pastille seront protégés pour éviter que du platine ne s'y dépose.



Figure IV-6 : Présentation des différents éléments nécessaires à la mesure de conductivité électrique a) tête de la cellule de mesure, b) cellule de mesure avec boitier en quartz étanche, c) four tubulaire

Interprétation des diagrammes

Différentes représentations de l'impédance complexe sont recensés, en particulier : la représentation de Nyquist des électrochimistes, la représentation de Bode et la représentation de Cole-Cole. Pour cette étude la représentation de Nyquist, dans laquelle l'impédance complexe Z est représentée dans un repère orthonormé cartésien, a été choisie. L'axe des abscisses correspond aux valeurs de Z' (partie réelle de l'impédance Z) et celui des ordonnées à celles de Z'' (partie imaginaire de Z).

Les diagrammes d'impédance obtenus dans le plan de Nyquist sont composés de succession de demi-cercles qui sont plus ou moins faciles à séparer (Figure IV-7). L'utilisation d'un logiciel est alors requise (Zview) pour « fitter » et traiter les données brutes.



Figure IV-7: Diagramme de Nyquist typique obtenu à 400°C sur un composé YZrTiO

Le « fit » des demi-cercles permet d'avoir accès aux valeurs de résistance R_{grain} et $R_{blocage}$. La conductivité associée à chaque composante (chaque demi-cercle) s'obtient en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\sigma_i = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{e}{S} \quad (41)$$

avec :

- \circ σ_i , la conductivité de la contribution i (grain, blocage ou totale)
- \circ R_i, la résistance de la contribution i (R_{totale} = R_{grain}+R_{blocage})
- o e/S, le facteur géométrique (ratio entre l'épaisseur et la section de l'échantillon)

• <u>Mesures de thermoélectricité réalisées au CRISMAT (UMR 6508, Ensicaen,</u> <u>Caen, France) sur les échantillons de quasicristaux (QC) AlCuFe</u>

Les QC ont été étudiés en vue d'une application thermoélectrique. La description des mesures électriques ainsi que les résultats sur les QC sont présentés dans la suite.

Les mesures de résistivité, de conductivité thermique et de coefficient de Seebeck ont été réalisées au CRISMAT (UMR 6508, Ensicaen, Caen, France) sur des échantillons de quasicristaux AlCuFe [110].

• Mesures à basse température (5-350 K)

o <u>Résistivité</u>

Les échantillons à analyser doivent être des barrettes de dimensions e x 2 x 10 mm³ où e est l'épaisseur pouvant varier de 0.4 à 2 mm. Les pastilles frittées doivent donc être usinées précautionneusement à la vue de la fragilité des QC.

Les mesures ont été effectuées par la méthode standard des quatre points (Figure IV-8) à l'aide d'un appareil de type PPMS (physical property measurement system, Quantum design, Oxford, UK). Les contacts électriques sont assurés par un dépôt de laque d'argent. Des fils de cuivre sont ensuite soudés sur ces contacts. Les barreaux sont finalement isolés du support par du vernis. Un courant électrique I, est appliqué sur les faces opposées laquées et les contacts intérieurs servent pour la mesure de la différence de potentiel ΔV .

La résistivité spécifique de l'échantillon est calculée par l'équation (42) :

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{e \cdot l}{L} = R \frac{A}{L} \quad (42)$$

avec :

- o A, la section
- o l, la largeur
- o L, la distance entre les contacts intérieurs
- o E, l'épaisseur



Figure IV-8: Schéma de principe de la méthode 4 points

o <u>Conductivité thermique et coefficient de Seebeck</u>

Ces deux mesures ont été effectuées simultanément dans le système PPMS. Les échantillons sont également des barrettes comme pour la mesure de résistivité électrique.
• Mesures à haute température (350-1100 K)

o <u>Résistivité et coefficient de Seebeck</u>

Les mesures de résistivité à haute température (350-1100K) ont été réalisées à l'aide du dispositif ZEM-3 (ULVAC-RIKO, Inc., Kanagawa, Japon) sous faibles pression d'hélium. Les mesures du coefficient de Seebeck à haute température se font simultanément avec cet appareil sur des barrettes sans préparation de contacts. L'échantillon est disposé entre deux électrodes de nickel puis mis entre deux blocs d'alumine à différentes températures. Des thermocouples permettent de mesurer les températures T_F et T_C des côtés froid et chaud, respectivement. La différence de température induit une différence de potentiel ΔV (Figure IV-9). Le coefficient de Seebeck est calculé comme suit :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (43)$$

Pour la mesure de la résistivité, un courant I est appliqué le long de l'échantillon via les électrodes en nickel. La résistivité électrique est calculée avec la même relation qu'à basse température.



Figure IV-9 : Schéma de principe du dispositif ZEM-3 en mesure a) coefficient de Seebeck b) résistivité électrique [110]

o <u>Diffusivité thermique</u>

La diffusivité thermique des échantillons de QC a été mesurée par méthode laser flash. Cette technique consiste à irradier une surface d'un échantillon par un laser qui chauffe celle-ci. La chaleur va alors se propager à travers le matériau et la température de la face opposée est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge. La hausse de température est mesurée en fonction du temps.

<u>Résultats :</u>

Deux échantillons de QC denses, un fritté par SPS, l'autre par HP, ont été caractérisés en termes de propriétés électriques, thermiques et thermoélectriques.

Soient :

- QC-SPS : l'échantillon fritté par SPS dans les conditions suivantes : 760°C-22MPa-10min-100°C/min
- QC-HP : l'échantillon fritté par HP dans les conditions suivantes : 780°C-16MPa-30min-5°C/min

La Figure IV-10 présente les valeurs de résistivité électriques des deux échantillons de QC pour les hautes températures. Bien que le QC-HP possède une phase secondaire cristalline (β-Al(Cu,Fe)) aux joints de grains, celle-ci ne semble pas modifier la résistivité. Il peut être noté que les QC ont un comportement différent d'un métal. En effet, lorsque la température augmente leur résistivité diminue (comme les semi-conducteurs).



Figure IV-10 : Résistivité électrique d'un échantillon QC dense fritté par SPS et par HP

La Figure IV-11 présente les valeurs de conductivité à faibles températures pour le QC-SPS et à hautes températures pour le QC-HP. Les mesures n'ont pas pu être toutes effectuées. Cependant, les valeurs à température ambiante sont identiques.



Figure IV-11 : Conductivité thermique d'un échantillon QC dense fritté par SPS et par HP

La Figure IV-12 présente les valeurs de coefficient de Seebeck pour les faibles et hautes températures. Les deux échantillons ont un comportement similaires avec des maximas toutefois légèrement différents. Puisque le coefficient de Seebeck n'est pas nul, les QC présentent un effet thermoélectrique. Cependant, les valeurs restent très faibles par rapport aux matériaux utilisés actuellement en thermoélectricité (par exemple : Bi_2Te_3 , SiGe avec S>100 μ V/K).



Figure IV-12 : Mesure du coefficient de Seebeck d'un échantillon QC dense fritté par SPS et par HP

La Figure IV-13 présente le calcul du facteur de puissance (donné par l'équation (44)) et de la figure de mérite (donné par l'équation (45)) pour l'échantillon fritté par SPS.

Facteur de puissance =
$$\frac{S^2}{\rho}$$
 (44)
Figure de mérite = $\frac{S^2}{\rho} \frac{T}{\lambda}$ (45)

Puisque le coefficient de Seebeck, S, est faible et intervient au carré dans le facteur de puissance et figure de mérite, les propriétés thermoélectriques sont bien trop faibles pour pouvoir envisager une réelle application des QC.



Figure IV-13 : Calcul du facteur de puissance et de figure de mérite pour l'échantillon fritté par SPS

Toutes les techniques de caractérisation des poudres ou des produits frittées ont été décrites précédemment. Dans la suite sont répertoriées, quelques descriptions des frittages SPS et HP, permettant de passer de la poudre à un produit à densité contrôlée.

IV.2 Frittage

IV.2.1 Spark Plasma Sintering (SPS)

Le frittage SPS a été effectué à l'aide d'une machine (HP D25, système FCT GmbH, Rauenstein, Allemagne) localisée dans le laboratoire MATEIS (UMR 5510 CNRS, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France).

Tous les cycles SPS ont été réalisés sur la poudre directement, sans étape de compaction à froid au préalable. La poudre est introduite dans un système matrice / pistons en graphite de telle sorte que d/e > 2.5 (permettant de minimiser la contribution des frottements sur la paroi de la matrice de compaction, et donc de limiter les gradients de densité).

La matrice est recouverte sur sa surface intérieure par une feuille de graphite (papyex) pour assurer un bon contact. Tous les éléments sont présentés sur la Figure IV-14. Le premier piston est ensuite inséré dans la matrice, une pastille de papyex est déposée sur celui-ci. La

poudre est introduite dans la matrice, recouverte d'une deuxième pastille de papyex puis le second piston est inséré avec précaution. Tous les cycles se sont déroulés sous un vide secondaire d'environ 10⁻² hPa. La pression maximale est appliquée soit au début du cycle soit juste avant le palier en température (cas des QC). Lors du refroidissement une pression minimale (6 MPa pour une matrice de diamètre 20 mm) est appliquée. Le courant électrique va du piston supérieur vers le piston inférieur.



Figure IV-14 : Caractéristiques géométriques des matrices et pistons utilisées pour le SPS - Aperçu du système de compaction « matrice / pistons / papyex » - Photo de la machine SPS utilisée lors de cette thèse

Différentes configurations de mesure de la température pendant le frittage SPS sont possibles (Figure I-9). Elles sont détaillées ci-dessous pour chaque matériau.

- La mesure de température a été effectuée par thermocouple, dans le cas du verre et pour les essais du cuivre inférieurs à 400 °C. Ce thermocouple est placé dans la matrice, au proche voisinage du lit de poudre.
- La mesure de la température a été effectuée via un pyromètre optique dans le cas des quasicristaux, d'YZrTiO et des essais de cuivre supérieurs à 400 °C. Deux pyromètres sont utilisés, soit visant l'intérieur du piston du haut (pour les matrices de diamètre 20mm) soit l'intérieur de la matrice au plus proche de l'échantillon (dans le cas des matrices de diamètre 10mm, le piston ne pouvant pas être creux car trop petit).

Ci-dessous est présentée les tailles caractéristiques des éléments en graphite (matrice et pistons) pour les deux diamètres utilisés au cours de cette thèse.

Les pulsations standards 12:2 ont été sélectionnées. C'est-à-dire que la séquence ON est composée de 12 pulses de 3.2 ms, soit 38.4 ms au total. La séquence OFF (pas de courant) dure le temps de 2 pulses soit 6.4 ms.

Un capteur de déplacement permet de suivre le mouvement des pistons tout au long du cycle thermique.

Pour déterminer la fenêtre de températures à retenir pour le frittage SPS, un essai sous charge est réalisé et la vitesse de déplacement des pistons est suivie sur l'écran de contrôle du SPS. Ainsi, la température optimale de frittage (là où la vitesse de densification est maximale) est facilement déterminée. Pour l'étude du frittage des différents matériaux choisis, les essais ont été faits à cette température et également aux alentours de cette température.

Pour tenir compte de la dilatation du système matrice / piston et de l'échantillon, un essai « blanc » est réalisé pour chaque cycle SPS à étudier. Ce blanc a été fait avec une pastille dense (> 99 %) du matériau à l'intérieur de la matrice. Ce déplacement est ensuite retranché au déplacement de l'essai sur lit de poudre (essai à étudier).

IV.2.2 Pressage à chaud (HP)

Les essais de HP ont également été réalisés au laboratoire MATEIS sur un four-presse développé dans leurs locaux (Figure IV-15).

Tous les cycles HP ont été réalisés sur la poudre directement, sans étape de compaction à froid au préalable. La poudre est introduite dans un système matrice / pistons en graphite de telle sorte que d/e > 2.5.

Tous les cycles ont été réalisés sous un vide secondaire d'environ 10^{-1} hPa. La pression est soit appliquée au début du cycle soit juste avant le palier (cas des quasicristaux (QC)). Au refroidissement, la pression est totalement relâchée (progressivement).

Pour des températures de frittage inférieures à 900 °C (cas des QC, du verre et du cuivre), la régulation de température se fait via un thermocouple placé dans les résistances de la presse. La mesure de la température réelle se fait à l'aide d'un autre thermocouple placé dans la matrice près de l'échantillon (même configuration que le SPS).

 Pour des températures de frittage supérieures à 900 °C (cas d'YZrTiO), la régulation de température se fait toujours par le thermocouple dans les résistances du four HP mais un pyromètre optique visant l'intérieur du piston du haut permet de contrôler la température dans la matrice.

Un capteur de déplacement permet de suivre le mouvement des pistons tout au long du cycle thermique.

Par HP, comme par SPS, un essai sous charge est préalablement réalisé pour déterminer les températures de frittage des différents matériaux.

Un blanc est également effectué par HP pour tenir compte de la dilatation du système matrice / piston et de l'échantillon.

La Figure IV-15 présente les tailles caractéristiques des éléments en graphite (matrice et pistons) pour les deux diamètres utilisés au cours de cette thèse. Les matrices prévues pour le frittage HP sont beaucoup plus épaisses que celles utilisées en SPS. Par HP, une forte épaisseur en graphite permet de mieux répartir la chaleur au sein de l'échantillon et d'avoir une microstructure plus homogène.



Figure IV-15 : Caractéristiques géométriques des matrices utilisées pour le HP - Photo de la machine HP utilisée lors de cette thèse

Annexe 2 : Elaboration d'YZrTiO par voie sol-gel

Préparation de la solution de sels précurseurs - Détermination des masses de chaque précurseur :

Pour synthétiser 10 g de produit : $m(Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930}) = 10,00$ g.

La masse molaire du composé est : $M(Y_{0.141}Zr_{0.809} Ti_{0.05}O_{1.930}) = 119,61 \text{ g/mol}$.

$$\Rightarrow n(Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930}) = \frac{m(Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930})}{M(Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930})} = \frac{10,00}{119,61} = 8,36.10^{-2} mol$$

Les sels précurseurs utilisés sont :

- L'acétate d'yttrium tétrahydraté : Y(CH₃COO)₃, 4H₂O (99.9 %, Alfa Aesar), $M(Y(CH_3COO)_3, 4H_2O) = 279,05 \text{ g/mol}$
- Le nitrate de zirconyl hydraté: ZrO(NO₃)₂, xH₂O (99.9 %, Alfa Aesar), M(ZrO(NO₃)₂, xH₂O) = 231,23 g / mol - Une analyse ATD-ATG a permis de déterminer le degré d'hydratation x égal à 1,
- L'isopropoxyde de titane : $Ti(OC_3H_5)_4$ (99.995 %, Alfa Aesar), $M(Ti(OC_3H_5)_4) = 284,22 g / mol$

D'après la stœchiométrie du composé :

$$n(Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.930}) = \frac{n(Y(CH_3COO)_3, 4H_2O)}{0,141} = \frac{n(ZrO(NO_3)_2, xH_2O)}{0,809} = \frac{n(Ti(OC_3H_5)_4)}{0,05}$$

Par les mêmes calculs que précédemment (annexe 1), il est finalement obtenues les masses des précurseurs :

$$m(Y(CH_{3}COO)_{3}, 4H_{2}O) = 3,289 g$$

 $m(\text{ZrO(NO}_3)_2, \text{xH}_2\text{O}) = 15,639g$

$$m(Ti(OC_3H_5)_4) = 1,188g$$

Les sels précurseurs sont alors dissous dans de l'eau distillée à la température ambiante et sous agitation. Il est nécessaire d'ajouter de l'eau jusqu'à dissoudre la totalité des sels. Pour une synthèse de 10 g d' $Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{1.93}$, il faut environ 130 mL d'eau distillée ultrapure. Le pH de cette solution est égal à 1, tous les sels sont bien dissous.

Préparation de la solution alcolo-organique :

Pour 130 mL d'eau + précurseurs, il faut une solution (alcool + PEG) d'environ 150 g. Pour un taux d'alcool à 90 % massique de la solution organique, il faut 135 g d'isopropanol (99.5 %+, Alfa Aesar) soit 172 mL auquel il faut ajouter 15 g de PEG 2000 (Sigma Aldrich).

Annexe 3 : Paramètres expérimentaux des frittages SPS et HP constituant la carte de frittage d'YZrTiO

Le Tableau 22 référencie les paramètres expérimentaux des essais SPS et HP utilisés pour réaliser la carte de frittage d'YZrTiO (Figure III-40). Les points H1 à H3 font références aux essais HP, et les points S1 à S12 aux essais SPS.

YZrTiO	HR (℃/min)	(°C) T	P (MPa)	t (min)
H1	20	1400	51	20
H2	20	1300	51	20
H3	20	1200	51	10
S1	100	1040	51	3
S2	200	1040	76	3
S3	200	1080	51	3
S4	100	1080	76	3
S5	100	1120	51	3
S6	200	1120	51	3
S 7	100	1120	76	3
S8	100	1220	76	3
S9	100	1180	76	3
S10	100	1220	51	3
S11	20	1180	76	3
S12	100	1200	76	10

Tableau 22 : Paramètres expérimentaux des essais SPS et HP, utilisés pour réaliser la carte de frittage d'YZrTiO

Annexe 4 : Publication sur le frittage SPS des billes <u>de verre</u>



J. Am. Ceram. Soc., 1–7 (2011) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04746.x © 2011 The American Ceramic Society

Sintering of Soda-Lime Glass Microspheres Using Spark Plasma Sintering

Laure Ramond,[‡] Guillaume Bernard-Granger,^{‡,†} Ahmed Addad,[§] and Christian Guizard[‡] [‡]Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, UMR 3080 CNRS/Saint-Gobain, Saint-Gobain C.R.E.E., 84326 Cavaillon Cedex, France

[§]Unité Matériaux et Transformations, UMR 8207 CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Sintering experiments on soda-lime glass microspheres have been performed using spark plasma sintering in the temperature range 485° C- 560° C. Samples with relative densities between 64% and 99.6% have been obtained in about 10 min. For almost fully dense samples, the microstructure exhibits an unusual "interface-like" aspect for a glass. The densification mechanism has been investigated. For temperatures below 522° C, densification proceeds by formation of necks between spheres. For temperatures of and above 522° C, it is proposed that densification proceeds by viscous flow, accommodated by plastic deformation of microspheres, and is controlled by diffusion of oxygen anions in the glass.

I. Introduction

S ODA-LIME glass, also named soda-lime-silica glass, is the most common commercial glass used for windows, alimentary containers (bottles and jars), and other commodity items.¹ It is generally manufactured by melting raw powders, such as sodium carbonate, lime, dolomite, silica, alumina with addition of small quantities of fining agents (e.g., sodium sulfate and sodium chloride), in a glass furnace, at temperatures around 1500°C.

Soda-lime glass final products are available in different forms, such as milled powder, float glass, fiber, microsphere etc. Glass microspheres are produced by melting recycled glass followed by an atomization step and are commercially available with a scrupulous calibration control of the diameter. Sintering of glass has been investigated in the past using pressureless-sintering^{2,3} and pressure-assisted sintering.^{4,5} Indeed, for small parts, a sintering approach may be a cost effective alternative to the conventional route using the high temperature melting process.

To promote densification during sintering, a uniaxial macroscopic compaction pressure may be applied to a powder bed exposed in the same time to a high temperature. Two techniques are available for that: hot-pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS). SPS is apparently very similar to the well-known HP technology. In both cases, a cylindrical die (mostly graphite) is filled with the raw powder. Then, a uniaxial macroscopic compaction pressure is applied, via punches (mostly graphite), to the constrained powder bed exposed to a high temperature. For HP, heating is performed by way of heating elements surrounding the die. In the case of SPS, a pulsed direct-current (typically a few thousand amperes and a few volts) is thought to be directly sent in the powder bed. Then, high-heating rates of typically few hundreds °C/min are achievable using SPS. In comparison, the highest heating rate obtainable using HP is typically ${\sim}25{-}30^{\circ}\text{C/min}.$

Spark plasma sintering and HP have been widely applied to crystalline (metals⁶⁻⁸ or ceramics⁹⁻¹³), and quasicrystalline¹⁴ powders. In the best cases, densification mechanisms have been identified and the specific properties of the SPS-ed materials (optical properties and ionic conductivity) have been compared to the ones obtained using HP.^{9,15} Whereas SPS and HP of metallic glasses is well known, ¹⁶⁻¹⁸ only few investigations have focused on sintering silicate glass using both methods.^{19,20}

Thus, in the present article, we are reporting on sintering experiments performed on soda-line glass microspheres using SPS. The SPS-ed microstructures have been observed using scanning electron microscopy (SEM) and microprobe analysis (MPA). Few additional investigations have been completed using transmission electron microscopy (TEM). Finally, the densification mechanism(s) has been determined by coupling the analysis of a sintering law (derived from creep rate equations) and the microstructure observations.

II. Experimental Procedure

(1) Microspheres

Soda-lime glass microspheres, supplied by Mo-Sci Specialty Products L.L.C. (GL0191B5/45-53, Rolla, MO) have been selected as the raw material. The microspheres appear globally white but with a slight green color.

Scannig electron microscopy (SEM, JSM-6301F, Jcol Ltd., Tokyo, Japan) shows that the microspheres have an average diameter of 50–60 μ m [Fig 1(a)].

The distribution of the microspheres diameter was measured using laser scattering analyzer (Horiba – LA-950). The size distribution obtained is in the range 35–90 μ m. The average diameter is determined to be around 54 μ m, in agreement with SEM observations.

Most spheres are full; only a very few of them exhibit an empty core (about 1% in number). Observation of a grey contrast using backscattered electrons indicates that some of



Fig. 1. SEM of (a) soda-lime microspheres, (b) sphere covered with an enriched Na layer (fining agent).

1

T. Rouxel-contributing editor

Manuscript No. 29520. Received March 28, 2011; approved June 15, 2011. ¹Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: guillaume.bernard granger@cea.fr

Journal of the American Ceramic Society-Ramond et al.

		Table I.	Chemical Analysis of Soda-Lime Glass Microspheres (wt% and mol%)							
Element	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	A12O3	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	РЬО
wt% mol%	72.40	13.30	9.10 9.61	3.83	0.70 0.41	0.32	0.21	0.04	<160 ppm <62 ppm	<155 ppm <41 ppm

the microspheres are not chemically homogeneous [Fig. 1(b)]. This heterogeneity has been confirmed by EDS (energy dispersive spectroscopy). It reveals a segregation of fining agents (especially Na) on the surface [Fig. 1(b)].

The microspheres have been chemically analyzed by X-ray fluorescence (MAGI'X Pro, Panalytical, the Netherlands). Results are presented in Table 1 and represent the averaged composition of the starting material. This global formulation corresponds to the standard soda-line silicate composition used for glass windows.²¹ In addition, MPA (JEOL JXA 8530F, Tokyo, Japan) on individual microspheres revealed a slight difference in chemical composition between them, meaning that each microsphere has its own chemical composition.

Finally, using differential scanning calorimetry (DSC-ATG SETARAM Model TGA 92, Caluire, France), the glass tran-sition temperature, T_g , and the softening temperature, T_m , have been determined to be 560°C and 753°C, respectively.

(2) SPS Experiments

2

All the SPS experiments were conducted under secondary vacuum ($\sim 10^{-2}$ hPa), on the as-received powder bed constituted by microspheres, without sieving, and without any cold-compaction step before.

The SPS runs have been completed on an equipment (HP D25, FCT System GmbH, Rauenstein, Germany) located at MATEIS laboratory (UMR 5510 CNRS, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France). The internal diameter and thickness of the die were 20 and 10 mm, respectively. The height of the die was 48 mm. A graphite foil covers the die to insure direct contact between powder bed and the system die/punches. The standard 12:2 pulse sequence²² has been adopted and in all cases the heating rate has been fixed to 100° C/min. For all the SPS runs the temperature was measured with a thermocouple positioned at the close vicinity of the sample, through the die. The target compaction stress was applied at the beginning of the cycle. During cooling (shutting down of the power supply, cooling rate of 100°C/min) the pressure was released to 6 MPa and maintained until room temperature.

To identify the sintering window of interest (temperature range where the material sinters well), the absolute densifica-tion rate $(1/D \cdot dD/dt)$ in function of temperature was com-64 MPa. The maximum of absolute densification rate occurred around 520°C-540°C. Then, the following experimental matrix has been designed:

1. soak temperature = 485°C-515°C-522°C-540°C-560°C

macroscopic applied stress = 32-64 MPa
 soak time = 10 min.

After SPS, the samples have been cleaned by removing manually (polishing) the graphite foils (Papyex*) and by rinsing them with ethanol.

(3) Relative Densities

The final density of each sample sintered by SPS has been obtained via Archimedes method (three weighting measure-ments: weight in air [dry samples], weight in water [water-sat-urated samples], and weight in air after water immersion [water-saturated or humid samples] – ASTM standard method after boiling samples in water), using de-ionized water as immersion medium. To calculate the corresponding relative densities, a value of 2.504 g/cc has been used for the theoretical density of a fully dense sample (confirmed by the supplier).

For each SPS experiment, the instantaneous height variation of the powder bed, ΔL , has been continuously measured (a blind test was performed initially and was subtracted to the "real" test result). Therefore, it is possible to have access to the instantaneous height of the powder bed, $L = L_{\rm f} + \Delta L_{\rm t} - \Delta L$, where $L_{\rm f}$ is the final height of the sintered compact and ΔL_t the total height variation recorded at the end of the test. Finally, it is obvious to demonstrate that the instantaneous sample height and the instantaneous relative density, D, are linked by the following relationship:

$$D = \left(\frac{L_{\rm f}}{L}\right) D_{\rm f} \tag{1}$$

where $D_{\rm f}$ is the final relative density of the sintered compact.

(4) Formal Sintering Analysis

Assuming an approach similar to Mukherjee for the creep of dense metals,²³ assuming that the driving force for pressureassisted sintering is mainly due to the macroscopic applied pressure (the contributions from pressureless-sintering and electro-migration are neglected), it has been proposed that the pressure-assisted kinetic equation for a polycrystalline material can be written $as^{11,12,24}$:

$$\frac{1}{\mu_{\rm eff}} \frac{1}{D} \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = K \frac{\mathrm{e}^{\frac{Q_4}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\rm eff}}{\mu_{\rm eff}}\right)^n \tag{2}$$

where t is time, μ_{eff} the instantaneous shear modulus of the compact, K a constant, R the gas constant, T the absolute temperature, Qd the apparent activation energy of the mechanism controlling densification, b the Burgers vector (close to the lattice parameter), G the grain size, σ_{eff} the instantaneous effective stress acting on the compact, n the apparent stress

It was also proposed that μ_{eff} and σ_{eff} can be written as^{11,12,24}:

$$\mu_{\rm eff} = \frac{E_{\rm th}}{2\left(1 + v_{\rm eff}\right)} \frac{D - D_0}{1 - D_0} \tag{3}$$

$$\sigma_{\rm eff} = \frac{1 - D_0}{D^2 \left(D - D_0 \right)} \, \sigma_{\rm mac} \tag{4}$$

where $E_{\rm th}$ is the Young's modulus of the theoretically dense material, veff the effective Poisson's ratio, Do the starting green density of the powder compact and σ_{mac} the macroscopic compaction pressure.

In addition to the key parameters n, p, and Q_d in relation (2), μ_{eff} remains unknown. This parameter depends on relative density and temperature. To determine values for μ_{eff} , ultrasound measurements at room temperature (reflection at 10 MHz, in-house development) were performed on SPS-ed compacts made of microspheres exhibiting different relative densities.

At room temperature, $E_{\rm th}$ and $v_{\rm eff}$ have been measured to be around 74 GPa and 0.245, respectively (in the rest of the article, it has to be emphasized that a constant value of 0.245 has been always assumed for $v_{\rm eff}$, whatever the temperature and the relative density). The variation of $\mu_{\rm eff}$ versus the relative density is a straight line and the relationship between both parameters has the following expression:

$$\mu_{\rm eff}(\rm GPa) = 0.8014 \ D(\%) - 50.652 \tag{5}$$

Combining relations (3) and (5) enables to determine D_0 to be around 63%, very similar to the packing efficiency of a centered cubic lattice (~68%).

To obtain the relationship linking $E_{\rm th}$ to T and therefore $\mu_{\rm eff}$ to T, we have used and fitted the experimental values of $E_{\rm th}$ in function of T reported by J. Shen *et al.* for a sodalime silicate glass.²⁵ Then, the following expression has been used for $E_{\rm th}$ in function of temperature:

$$E_{\rm th}(\rm GPa) = -0.0134 \ T(^{\circ}C) + 73.95 \ from \ room \ temperature \ to \ 560^{\circ}C \quad (6)$$

From Eq. (2), following the procedure described in published papers, 11,12,24 Q_d , p, and n can now be determined. These are the key parameters enabling the identification of the mechanisms controlling densification of the powder bed during the SPS experiments.

(5) Microstructure Investigations

The microstructure of the compacts sintered by SPS has been characterized using SEM (JSM-6301F, Jeol Ltd.) on fresh fractured or mirror polished surfaces and MPA on mirror polished surfaces prepared from the as-sintered material. X-ray diffraction analysis (XRD, X'Pert PRO PW3040/60, PANalytical, Almelo, the Netherlands) has been done on sintered samples to check whether or not crystallization occurred.

The sintered microstructures of a few SPS samples have also been investigated using TEM (CM30 microscope, Philips Research Laboratories, Eindhoven, the Netherlands, acceleration voltage of 300 kV, point-to-point resolution of 0.19 nm). Samples have been sliced (in all cases slicing is performed perpendicularly to the SPS direction) using a diamond saw. The obtained foils have been mechanically polished using the Tripod[®] methodology (with diamond disk from 30 to 0.1 μ m), followed by a 15 min cold-stage ionmilling. The resulting thin foils have been covered with a thin layer of graphite and mounted on the TEM equipment.

Finally, the carbon content of some SPS dense samples has been evaluated using thermal decomposition (LECO CS300, Leco France, Garges-les-Gonesses, France).

III. Results

Densification curves obtained by SPS are as shown on Fig. 2. Whatever the temperature investigated, all the curves exhibit the well-known similar behavior: reduced/stagnation densification after a certain period of time at soak. Another common behavior is also observed: the higher the temperature, the higher the relative density.

It is also obvious that densification is strongly enhanced when temperature becomes higher than a critical one, positioned between 515°C and 522°C. Consequently, the glass encounters a brittle to ductile transition (BDT) between 515° C and 522°C, for a compaction stress of 32 MPa. This BDT, which should depend on stress and strain rate, describes the transition from pure elastic to viscoelastic and further to pure viscous behavior for the glass constituting the microspheres.²⁶ Therefore, we can assume that for temperatures of



3

Fig. 2. Densification curves obtained by SPS for different soak temperatures, for a macroscopic compaction stress of 32 MPa, for a soak time fixed to 10 min and a heating rate of 100°C/min.



Fig. 3. SEM observations of a sample sintered by SPS under 32 MPa during 10 min at: (a) $515^{\circ}C$ – fracture surface, (b) $540^{\circ}C$ – mirror polished surface. White disks on Fig. 3(b) represent un-deformed microspheres.

522°C and higher and for an applied macroscopic compaction stress of 32 MPa, the soda-lime glass constituting the microspheres behaves as a viscous material. Indeed, this critical temperature is not too far from 560°C, the value of T_g determined by DSC on the as-received microspheres. Furthermore, the application of a uniaxial compaction pressure could lead to a decrease of the T_g value.²⁷ Densification is then enhanced when BDT is passed, because plastic deformation of microspheres and diffusion of matter are possible.

Figures 3(a) and (b) show the typical microstructure for SPS samples sintered at 515°C and 560°C (experimental parameters other than temperature are identical). For the sample sintered at the lower temperature, densification proceeds by formation of necks between microspheres [Fig. 3(a), see arrows as examples]. On the other hand, the sample sintered at 560°C densifies by a long distance diffusion process, accommodated by plastic deformation and most probably relative motion of most of the microspheres [Fig. 3(b)].

Figure 4 shows the typical microstructure observed on dense (D > 99%) mirror polished samples using MPA. Most of the microspheres have deformed to polyhedrons, by application of compaction pressure. It has been calculated that the deformation level of the microspheres ranges between 15% and 30%. Such a surprising microstructure with a kind of "interfaces/grain boundaries" is observed whatever the sample, for sintering temperatures of and above 522°C. However, there are also some un-deformed left (as white disks on Fig. 3(b), which is a backscattered electrons' mode image and on the electronic image shown on Fig. 4). MPA showed that such un-deformed microspheres are rich in Ca and Al elements and contained a very small amount of Mg and Na (fining agents). In addition, in comparison to the rest of the analyzed area, the un-deformed microspheres appear depleted in Si. Then, the un-deformed microspheres have probably a higher BDT temperature than the surrounding matrix made of polygonized microspheres



Fig. 4. MPA observation of a mirror polished dense sample sintered by SPS.



Fig. 5. (a) Evolution of the color versus the relative density for samples sintered by SPS at 485°C, 540° C, and 560° C during 10 min; (b) Mirror polished double faces of a 99.6% dense SPS sample (100° C/min - 560° C - 64 MPa - 10 min).

that are much richer in fining agents. Thus, they keep an elastic behavior and are not deformed during SPS. Finally, it seems that a small fraction of liquid phase forms during sintering and solidifies in the form of isolated pockets (see arrow, Fig. 4)

After SPS, samples of different relative densities (from 64% to 99.6%) were obtained for different experimental conditions. Figure 5(a) exhibits the color of SPS samples, having



Fig. 6. XRD patterns of raw powder and a dense sample sintered by SPS (100°C/min – 560°C – 64 MPa – 10 min).

different relative densities. It has also to be underlined that an almost fully dense transparent sample, D = 99.6%, was obtained by SPS for a heating rate of 100°C/min, a macroscopic compaction stress of 64 MPa, a soak temperature of 560°C, and a soak time fixed to 10 min [Fig. 5(b)]. The higher the relative density, the browner the sample color, whatever the sintering method. Since scrupulous "under-stoichiometry" does not exist in amorphous glasses (no periodic lattice enabling lattice point defects creation), the color change is probably due to graphite contamination of the samples, because of the SPS test configuration (die and punches surrounding the compact). Indeed, a high content of carbon (0.13 wt%) was measured in the densest SPS sample, for example. Furthermore, observation of graphite particles by SEM and optical microscopy confirmed this point.

by SEM and optical microscopy confirmed this point. The XRD on a dense sample (D > 99%) has been completed to see whether or not crystallization occurred during SPS treatments. XRD pattern, shown in Fig. 6, exhibits the standard behavior related to an amorphous glass material. TEM observation confirms the fact that no crystallization at all occurred during the SPS sintering experiments even at a nanometer scale.

IV. Densification Mechanism for Temperatures of and above the BDT

The SEM investigations have shown that most of the initial glass microspheres change their shape to polyhedrons when subjected to the SPS applied macroscopic compaction stress, when the temperature is high enough (see above). However, simple two-dimensional calculations showed that the apparent areas (in the SEM picture plan) of initial spheres and final polygons have a similar value. Thus, relation (2), which was initially developed for polycrystalline materials, may be applied to SPS investigations of glass microspheres, assuming a "grain-size-like" exponent, p, of 0.

Then, the SPS kinetic equation turns to:

$$\frac{1}{\mu_{\rm eff}} \frac{1}{D} \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = K_0 \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\partial}{\partial t}}}{T} \left(\frac{\sigma_{\rm eff}}{\mu_{\rm eff}}\right)^n \tag{7}$$

where K_0 is a constant.

The sintering analyses at soak temperatures have been performed just before the densification rate starts its decrease toward an almost constant value. In that case densification rate is sufficiently high and temperature is homogeneous inside the sample. Consequently, for the different SPS runs investigated, analyses have been done in the relative density range of 65%-77%, 70%-83%, and 85%-95% for temperatures fixed to 522°C, 540°C, and 560°C, respectively. To determine the stress exponent "n" value, relation (7)

To determine the stress exponent "n" value, relation (7) has to be transformed as follows, assuming a constant value of Q_d for a given value of n:

$$\operatorname{Ln}\left(\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \frac{1}{D} \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right) = n \operatorname{Ln}\left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right) + K_1 \tag{8}$$

where K_1 is a constant for a fixed soak temperature. Then, the slope of the straight line obtained when drawing $\operatorname{Ln}\left(\frac{1}{u_e}, \frac{1}{D}, \frac{dp}{dt}\right) = f\left[\operatorname{Ln}\left(\frac{\sigma_m}{u_e}\right)\right]$ should provide the *n* value.

 $\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right) = f\left[\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)\right]$ should provide the *n* value. Figure. 7 shows the variation of $\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right)$ in function of $\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)$. Straight lines are obtained, the slope, and consequently the "*n*" value, being around 1, whatever the temperature. In addition, similar results have also been obtained for same SPS temperatures but using a different applied macroscopic compaction stress (64 MPa).

In the case of uniaxial-pressure-assisted sintering, an n value of 1, coupled to an independence of the densification rate regarding the grain size, is typical of densification proceedings by viscous flow.²⁹ Then, for the density ranges investigated, the microspheres densify by viscous flow, accommodated by the plastic deformation of the microspheres, at temperatures of and above 522°C.



Fig. 7. Effective stress exponent calculated with Eq. (9) for different SPS temperatures. The stress exponent values are the slopes of the straight lines. The heating rate is fixed to 100° C/min. The applied macroscopic compaction pressure is fixed to 32 MPa.

Knowing the *n* value, relation (7) has to be transformed as follows to be able to evaluate Q_d , assuming also an unique value for *n* for a given value of the activation energy:

$$\operatorname{Ln}\left[\frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}}}\right)^{n} \frac{1}{D} \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right] = -\frac{Q_{\mathrm{d}}}{RT} + K_{2} \tag{9}$$

where K_2 is a constant. So, the slope of the straight line obtained when drawing $\operatorname{Ln}\left[\frac{T}{\mu_{\text{eff}}} \left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}}}\right)^n \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right] = f\left[\frac{1}{T}\right]$ corresponds to the value of $-\frac{Q_4}{\rho}$.

sponds to the value of $-\frac{Q_d}{R}$. Using an *n* value of 1, the variation of $\frac{1}{D}\frac{dD}{d4}$ as a function of D has been drawn. Then a fixed value of $3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ for $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ has been chosen (value cutting the three curves $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ as a function of D, when densification is sufficiently high; just before the densification rate decreases at the soak temperatures). The corresponding relative density values are then accessible, which enables to calculate σ_{eff} and μ_{eff} .

Then, the variation of $\operatorname{Ln}\left[\frac{T}{\mu_{eff}} \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n \frac{1}{D} \frac{dD}{dT}\right]$ as a function of 1/T is drawn and shown on Fig. 8. According to relation (9), a value of 207 ± 10 kJ/mol is calculated for the apparent activation energy of the mechanism controlling densification at temperatures of and above 522°C. Figure 9 exhibits the evolutions of the diffusion coefficients of Na, Ca, K, and Si cations and of O anions in soda-lime glass or parent glasses.²⁸ Oxygen anions are the slowest species and the activation energy for their diffusion is around 270–280 kJ/mol, which is not very different from the apparent activation energy around 210 kJ/mol obtained during our investiga-



Fig. 8. Apparent activation energy for densification, Q_d , when *n* is ~1 for SPS. The slope of the straight lines is $-Q_d/R$. The heating rate is fixed at 100°C/min and the applied macroscopic compaction stress at 100°C/min.



Fig. 9. Diffusion coefficient of cations and anions in soda-lime and parent glasses. $^{\rm 28}$

tions. Because densification is controlled by the slowest species diffusing through the fastest path, we conclude that densification of the investigated glass microspheres for tem-peratures of and above 522°C proceeds by viscous flow, accommodated by plastic deformation of the microspheres, and is controlled by the diffusion of oxygen anions in the glass.

V. Additional Remarks

One may wonder about the origin of the "interface-like" aspect observed when investigating the microstructure of almost fully dense samples sintered by SPS. As presented in Fig. 4, MPA shows that each elementary polygonized microsphere has more or less its own chemical composition (see for example the Al signal for which the color scale used is well adapted). For the SPS runs completed, heating rate is fast and soak time short. Then, it is postulated that the concentration gradients in chemical elements from the bulk of one microsphere to the bulks of the first neighboring microspheres have not the time to compensate, even if viscous flow, accommodated by plastic deformation of the microspheres, is fast enough to enable pore removal and densification in the same time. Consequently, the microstructure "interface-like" aspect could be the consequence of a generalized non-homogeneous chemical composition in the sintered material.

An "interface-like" microstructure, as the one obtained after sintering soda-lime microspheres by SPS, should have an influence on mechanical properties, especially on fracture toughness, because such interfaces may interact with cracks propagation. Vickers hardness (1 kg of indentation load applied during 60 s) and fracture toughness (indentation followed by crack length measurements by optical microscopy, the ratio "crack length/semi-diagonal length of the Vickers indentation" is above 2.530) have been measured on a mirror polished almost fully dense sample (D > 99%)exhibiting the "interface-like" microstructure (Fig. 4). An averaged (10 indentations investigated at different locations to the surface of the sample) Vickers hardness and fracture toughness of 5.3 ± 0.2 GPa and 0.91 ± 0.03 MPa.m^{0.5} are found, respectively. At the same time, soda-lime microspheres have been melted in air (770°C – 30 min), in a platinum crucible being gently shaken out, during the test. The crucible was cooled down as quickly as possible and the obtained sample mirror polished, observed using SEM and characterized regarding its hardness and fracture toughness.



Fig. 10. SEM observation of a mirror polished sample obtained by melting and cooling as fast as possible the soda-lime glass microspheres.

SEM examination shown in Fig. 10 (backscattered electrons mode) shows that: (i) the "interface-like" microstructure is almost nonexistent [compare to Fig. 3(b) for a sample sintered by SPS, this image is also obtained using the back-scattered electrons mode], (ii) the chemical composition is almost homogeneous (EDS analyses), (iii) some crystallized pockets are detectable. Using the same procedure as the one described above, the hardness and fracture toughness are determined to be 5.2 ± 0.4 GPa and 0.70 ± 0.08 MPa. , respectively. Consequently, the "interface-like" microstructure obtained when sintering soda-lime microspheres using SPS is responsible for a 30% increase of the fracture toughness.

VI. Conclusion

Uniaxial pressure-assisted sintering of soda-lime glass microspheres has been investigated by SPS. Samples, having a relative density in the range 64%-99.6%, have been obtained in a few minutes. The microstructure of almost fully dense samples (transparent in the visible range, brown color because of carbon contamination) appears devoid of any crystallization and exhibits a specific "interface-like" aspect.

By analyzing a sintering law derived from creep rate equations, for temperatures of and higher than 522°C and for macroscopic stress ranging between 32 and 64 MPa, it was found that the glass microspheres assembly densifies by viscous flow, accommodated by plastic deformation of the microspheres, and is controlled by the diffusion of oxygen anions in the glass.

References

¹A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press Inc., San Diego, 1994, p4. ²L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, R. Zenati, and D. Bernache-Asso-

lant, "Sintering Behaviour of 45S5 Bioactive Glass," Acta Bior ater., 4, 1894-

303 (2008). ³A. R. Boccaccini and R. Conradt, "Isotropic Shrinkage of Platelet Con-

¹A. K. Boccaccini and K. Conradi, "Isotropic Shrinkage of Platelet Con-taining Glass Powder Compacts During Isothermal Sintering," *International J. Inorganic.*, 3, 101–6 (2001).
⁴R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, Y. V. Franc, C. Fredericci, M. O. Prado, and E. D. Zanotto, "Impedance Spectroscopy of a Soda-Lime Glass During Sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, 352, 232–9 (2003).
⁵K. Yanagisawa, M. Nishioka, and N. Yamasaki, "Densification Process of Borosilicate Glass Powders Under Hydrothermal Hot-Pressing Conditions," *Mature*, 34 (4052) (2009).

Borosilicate Glass Powders Under Hydrothermal Hot-Pressing Conditions," J. Mater. Sci., 24, 4052-8 (1989).
⁶K. T. Kim and J. H. Lee, "Hot Pressing of Metal Powders," Powder Technol., 76, 291-7 (1993).
⁷G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M. Song, K. Furuya, and T. Nodae, "Frequency Effect on Pulse Electric Current Sintering Process of Pure Aluminum Powder," Mat. Sci. Eng. A, 359, 384-90 (2003).
⁸B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono, "Synthesis of High-Strength Bimodally Grained Iron by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering," Scripta Mater., 58, 759-62 (2008).
⁹G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, and D. Vernat, "Spark Plasma Sintering of a Commercially Available Granu-lated Zirconia Powder: Comparison with Hot-Pressing," Acta Mater., 58, 3390-9 (2010). 3390-9 (2010).

¹⁰B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, and H. Yoshida, "Spark Plasma Sintering of Transparent Alumina," *Scripta Mater.*, 57, 607–10 (2007).
 ¹⁰G. 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 Mater.*, 55, 3493–504 (2007).
 ¹²G. Bernard-Granger and C. Guizard, "Densification Mechanism Involved During Spark Plasma Sintering of a Codoped α-Alumina Material: Part I. Formal Sintering Analysis," J. Mater. Res., 24, 179–86 (2009).
 ¹³M. Nygren and Z. Shen, "On the Preparation of Bio-, Nano- and Structural Ceramics and Composites by Spark Plasma Sintering," Sol. State Sci., 5, 125–31 (2003).

¹³M. Nygren and Z. Shen, "On the Preparation of Bio-, Nano- and Structural Ceramics and Composites by Spark Plasma Sintering," Sol. State Sci., 5, 125-31 (2003).
 ¹⁴L. Ramond, G. Bernard-Granger, and C. Guizard, "Sintering of a Quasi-Crystalline Powder Using Spark Plasma Sintering and Hot-Pressing," Acta Mater., 58, 5120-8 (2010).
 ¹⁵G. Bernard-Granger, C. Guizard, S. Surble, G. Baldinozzi, and A. Addad, "Spark Plasma Sintering of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder-II. Microstructure After Sintering and Ionic Conductivity," Acta Mater., 56, 4658-72 (2008).
 ¹⁶C. K. Kim, H. S. Lee, S. Y. Shin, J. C. Lee, D. C. Kim, and S. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Based Bulk Amorphous Alloy Billets Fabricated by Spark Plasma Sintering," Mater. Sci. Eng. A, 406, 293-9 (2005).

¹⁷M. S. El-Eskandarany, A. Omori, and A. Inoue, "Solid-State Synthesis of New Glassy Co₆₅Ti₂₀W₁₅ Alloy Powders and Subsequent Densification into a Fully Dense Bulk Glass," J. Mater. Res., 20, 2845–53 (2005).
 ¹⁸H.-M. Lin, R.-R. Jeng, and P.-Y. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of Vacuum Hot-Pressing SiC/Ti-Cu-Ni-Sn Bulk Metallic Glass Composites," Mater. Sci. Eng. A, 493, 246–50 (2008).
 ¹⁹T. G. Mayerhöfer, Z. Shen, E. Leonova, M. Edén, A. Kriltz, and J. Popp, "Consolidated Silica Glass from Nanoparticles," J. Sol. State Chem., 181, 242-2 (2008).

"Consolidated Silica Glass from Nanoparticles," J. Sol. State Chem., 181, 2442–7 (2008).
 "OV. Günay, "Hot-Pressing Behaviours of the Gel and Melt-Derived Sodium-Borosilicate Glass Powders," Ceram. Intern., 23, 291–6 (1997).
 ²¹M. I. Ojovan, "Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides," Adv. Conden. Matt. Phys., Article 1D 817829, 1–23 (2008).
 ²²Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, "Spark Plasma Sintering of Alumina," J. Am. Ceram. Soc., 85, 1921–7 (2002).
 ²³A. K. Mukherjee, J. E. Bird, and J. E. Dorn, "Experimental Correlations for High-Temperature Creep," Trans ASM, 62, 155–9 (1969).

²⁴G. Bernard-Granger, N. Benameur, A. Addad, M. Nygren, C. Guizard, and S. Deville, "Phenomenological Analysis of Densification Mechanism During Spark Plasma Sintering of MgAl₂O₄," J. Mater. Res., 24, 2011–20 (2009).
 ²⁵J. Shen, D. J. Green, R. E. Tressler, and D. L. Shelleman, "Stress Relaxation of a Soda Lime Silicate Glass Below the Glass Transition Temperature," J. Non-Cryst. Sol., 324, 277–88 (2003).
 ²⁶T. Rouxel and J.-C. Sangleboeuf, "The Brittle to Ductile Transition in a Soda-Lime-Silica Glass," J. Non-Cryst. Sol., 271, 224–35 (2000).
 ²⁷J. Barton and C. Guillemet, Le verre, science et technologie. EDP Sciences, Paris, 2005 p53.
 ²⁸N. P. Bansal and R. H. Doremus, Handbook of Glass Properties, IONIC Diffusion Academic Press Inc., San Diego, 1986, 500–36.
 ²⁹M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering. Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, 521.
 ³⁰K. Niihara, "A Fracture Mechanics Analysis of Indentation-Induced Palmqvist Crack in Ceramics," J. Mater. Sci. Let., 2, 221–3 (1983).

<u>Annexe 5 : Publication sur le frittage SPS et HP des</u> <u>quasicristaux</u>



Available online at www.sciencedirect.com

Acta Materialia 58 (2010) 5120-5128



www.elsevier.com/locate/actamat

Sintering of a quasi-crystalline powder using spark plasma sintering and hot-pressing

Laure Ramond^a, Guillaume Bernard-Granger^{a,*}, Ahmed Addad^b, Christian Guizard^a

^a Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, UMR 3080 CNRS/Saint-Gobain, Saint-Gobain CREE, 84306 Cavaillon Cedex, France ^b Unité Matériaux et Transformations, UMR 8207 CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

> Received 2 April 2010; received in revised form 21 May 2010; accepted 23 May 2010 Available online 18 June 2010

Abstract

Sintering experiments on a granulated AlCuFeB quasi-crystalline powder were performed using hot-pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS). By coupling the analysis of a sintering law (derived from creep rate equations) and comparative observations of almost fully dense sintered samples using mainly microprobe analysis and transmission electron microscopy, hypotheses about the densification mechanism(s) involved were expressed. Whatever sintering is performed by SPS or HP, it is proposed that two regimes exist, the difference between them lying in the fact that grain boundaries are/are not perfect sources/sinks of vacancies. © 2010 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Sintering; Spark plasma sintering; Hot-pressing; Microstructure; Quasi-crystals

1. Introduction

Since their discovery in 1984 [1], quasi-crystals (QC) have become the subject of many investigations due to their forbidden five-fold symmetry. Among the important families of QC, the icosahedral phase i-AlCuFe is thermodynamically stable in a precise composition range [2,3]. It exhibits specific mechanical properties (temperature dependence of Young's modulus different from a metal one, a hardness much higher than the metallic aluminum one, a brittle-to-ductile transition temperature [4]) and surprising transport properties, such as low values of electrical and thermal conductivity for a metallic-based alloy [2,3,5].

To synthesize AlCuFe QC phases (involving the icosahedral one), various processes have been described [6]. The most commonly employed ones are melt-spinning [7], vapor condensation [8], mechanical alloying [9], magnetron sputtering [10] and atomization of melted alloying elements

* Corresponding author. Tel.: +33 4 32500921; fax: +33 432500964. *E-mail address:* guillaume.bernard-granger@saint-gobain.com (G. Bernard-Granger). (spray-freeze-drying) [11]. To manufacture dense bulk samples retaining a QC structure, sintering of spray-freezedried granules seems to be the simplest method.

To promote densification during sintering, a uniaxial macroscopic compaction pressure may be applied to a powder bed exposed at the same time to a high temperature. Two techniques are available for that: hot-pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS). SPS is apparently very similar to the well-known HP technology. In both cases a cylindrical die (mostly graphite) is filled with the raw powder. Then, a uniaxial macroscopic compaction pressure is applied, via punches (mostly graphite), to the constrained powder bed exposed to a high temperature. The main difference between HP and SPS resides in the high temperature source. For HP, high temperatures are obtained through resistance heating elements surrounding the die. In the case of SPS, a pulsed direct-current (typically a few thousand amperes and a few volts) is thought to be directly sent in the powder bed. Then, a high heating rate of more than a few 100°C min⁻¹ can be achieved using SPS. In comparison, the highest heating rate obtainable using HP is typically ~25-30 °C min⁻¹. HP and SPS have been used for the densification of various materials, such as metallic [12-14] or ceramic powders [15-19].

^{1359-6454/\$36.00 © 2010} Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.actamat.2010.05.047

In the present paper, we report sintering experiments performed on a granulated AlCuFeB QC powder using HP and SPS. By coupling the analysis of a sintering law (derived from creep rate equations) and comparative observations of sintered samples using mainly microprobe analysis (MPA) and transmission electron microscopy (TEM), hypotheses about the densification mechanism(s) involved were expressed in the case of SPS and HP.

2. Raw powder used for the HP and SPS experiments

The AlCuFeB powder used has been obtained by sprayfreeze-drying and supplied by Saint-Gobain Coating Solution (Avignon, France). Boron (<1 wt.%) has been added to the nominal composition to stabilize the icosahedral phase.

X-ray diffraction pattern (XRD, X'Pert PRO PW3040/ 60, PANalytical, Almelo, The Netherlands) of the raw powder is shown in Fig. 1 (blue color). It exhibits peaks related to different phases: the icosahedral QC one, the cubic phase β -Al(Cu,Fe) and the tetragonal phase θ -CuAl₂.

Scanning electron microscopy (SEM, JSM-6301F, Jeol Ltd., Tokyo, Japan) has shown that the raw powder is constituted of spherical granules, having an average diameter between 10 and 40 μ m.

Transmission electron microscopy (TEM, CM30 microscope, Philips Research Laboratorics, Eindhoven, The Netherlands, acceleration voltage of 300 kV, point-to-point resolution of 0.19 nm) performed on the raw powder has shown that each spherical granule is almost fully dense and composed of quasi-crystalline grains (diffraction pattern with five-fold symmetry easily obtained when tilting the foil) surrounded by an amorphous phase.

3. Experimental procedure

All the SPS and the HP experiments were conducted under secondary vacuum, on the as-received AlCuFeB powder, without any previous cold-compaction step.

3.1. SPS experiments

The SPS runs were completed on an equipment (HP D25, FCT Systeme GmbH, Rauenstein, Germany) located at the MATEIS laboratory (UMR 5510 CNRS, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France). The internal diameter and thickness of the die was 20 mm. The standard 12:2 pulse sequence [19] has been adopted, and in all cases the heating rate has been fixed to 100 °C min⁻¹. For all the SPS runs the temperature was measured with an optical pyrometer focused on the top punch and simultaneously with a thermocouple placed in close vicinity to the sample through the die. A difference of ~80 °C has been observed between both measurements. For each run, the temperature given by the thermocouple has been used to analyze the sintering behavior. It has also to be underlined that for each SPS experiment, a minimal pressure of 6 MPa was maintained during the heating portion of the cycle. 5 s before the soak, the pressure began to increase to the target compaction stress and was maintained during the soak. During cooling (shutting down of the power supply) the pressure was released to 6 MPa and maintained until room temperature.

In order to identify the sintering window of interest (temperature range where the material sinters well), the absolute densification rate $(\frac{1}{D} \frac{dD}{dt})$ as a function of temperature was measured for macroscopic applied stresses of 16, 22 and 32 MPa. Whatever the applied stress, the maximum



Fig. 1. XRD patterns for the QC raw powder (blue color) and for almost fully dense samples sintered by HP (HP100: green color) and SPS (S994: pink color). Iron content is a little bit lower for the β -phase represented by a star in comparison to the one represented by a lozenge. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

of absolute densification rate occurred between 700 and 750 $^{\rm o}{\rm C}.$

Then, the following experimental matrix was designed:

- Soak temperature = 715, 735, 745 and 760 °C.
- Macroscopic applied stress = 16, 22, 32 MPa.
- Soak time = 1, 2.5, 10 min.

3.2. HP experiments

HP experiments were performed on a laboratory press located at Saint-Gobain Solcera (in-house development, Evreux, France). The internal diameter and thickness of the die were 38 mm. The temperature was measured by way of a thermocouple located in close vicinity to the powder compact, through the die. For all the runs completed, the target macroscopic stress was applied when the soak temperature was reached and maintained during the entire soak. At the end of soak, the power supply was shut down and the applied pressure was completely released at that time.

According to the sintering window determined for SPS (see above), the following experimental matrix was retained:

- Soak temperature = 740, 760 and 780 °C.
- Macroscopic applied stress = 14 MPa.
- Soak time = 1, 5, 15 and 30 min.

- Heating rate = 5 °C min⁻¹.

3.3. Sintered relative densities and microstructure investigations

The final density of each sample sintered by SPS or HP was obtained via the Archimedes method using de-ionized water as the immersion medium. To calculate the corresponding relative densities, a value of 4.791 g cm^{-3} was used for the theoretical density of a fully dense sample (it has been assumed that the density of a sample sintered by SPS or HP is equal to the theoretical one if absolutely no residual porosity is detected when checking the microstructure using SEM and TEM).

For each SPS or HP experiment, the instantaneous height variation of the powder bed, ΔL , has been continuously measured (a correction to take account of the dimension changes related to the SPS or HP equipment was done; a blind test was performed and then subtracted to the "real" test result). Therefore it was possible to have access to the instantaneous height of the powder bed, $L = L_f + \Delta L_t - \Delta L$, where L_f is the final height of the sintered compact and ΔL_t the total height variation recorded at the end of the test. Finally, it is obvious to demonstrate that the instantaneous sample height and its instantaneous relative density, *D*, are linked by the following relationship:

$$D = \left(\frac{L_f}{L}\right) D_f \tag{1}$$

where D_f is the final relative density of the sintered compact.

For several samples obtained by HP and SPS, the sintered microstructures were investigated by MPA and TEM. Then, sintered samples were sliced (in all cases slicing is performed perpendicular to the HP or SPS direction) using a diamond saw. For MPA, the resulting foils were mirror-polished, covered with a thin layer of gold and observed using a microprobe equipment (JEOL JXA 8800R, Tokyo, Japan). For TEM, the foils were mechanically polished using the Tripod[®] methodology followed by cold-stage ion-milling. The resulting thin foils were covered with a thin layer of graphite and observed on the TEM facility that is equipped with an EDS (energy dispersive spectroscopy) microanalysis system (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA, Noran system with an ultra-thin window).

3.4. Formal sintering analysis

Assuming an approach similar to Mukherjee for the creep of dense metals [20], and assuming that the driving force for pressure-assisted sintering is mainly due to the macroscopic applied pressure (the contributions from pressureless sintering and electro-migration are neglected), it has been proposed that the pressure-assisted kinetic equation can be written as [17,18,21]:

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{\frac{Q_e}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \tag{2}$$

where t is time, μ_{eff} the instantaneous shear modulus of the compact, K a constant, R the gas constant, T the absolute temperature, Q_d the apparent activation energy of the mechanism controlling densification, b the Burgers vector (close to the lattice parameter), G the grain size, σ_{eff} the instantaneous effective stress acting on the compact, n the apparent stress exponent and p the apparent grain size exponent.

It was also proposed that μ_{eff} and σ_{eff} can be written as [17,18,21]:

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1 + v_{eff})} \frac{D - D_0}{1 - D_0}$$
(3)

$$\sigma_{eff} = \frac{1 - D_0}{D^2 (D - D_0)} \sigma_{mac} \tag{4}$$

where E_{th} is the Young's modulus of the theoretically dense QC material, v_{eff} the effective Poisson's ratio, D_0 the starting green density of the powder compact and σ_{mac} the macroscopic compaction pressure.

In addition to the key parameters n, p and Q_d in Relation (2), μ_{eff} remains unknown. This parameter depends on relative density and temperature. To determine values for μ_{eff} , ultrasound measurements at room temperature (reflexion at 10 MHz, in-house development) were performed on SPSed and HPed samples exhibiting different relative densities.

At room temperature, E_{th} and v_{eff} were measured to be ~182 GPa and 0.24, respectively (it has to be emphasized

- 235 -

5122

(6)

that a constant value of 0.24 has then been assumed for v_{eff} , whatever the temperature and the relative density). The evolution of μ_{eff} vs. relative density appeared as being a straight line, and the relationship between both parameters had the following expression:

$$\mu_{eff}(\text{GPa}) = 234.14D - 159.85 \tag{5}$$

Combining Relations (3) and (5) enables us to determine D_0 to be ~67-69%. To obtain the relationship linking E_{th} to T and therefore μ_{eff} to T, we have used and fitted the experimental values of E_{th} as a function of T reported by Bresson and Gratias [22]. Then, the following expressions were used for E_{th} as a function of temperature:

$$E_{th}(\text{GPa}) = -0.1007T(^{\circ}\text{C})$$

+ 195.72 from room temperature to 600 °C

$$E_{th}(\text{GPa}) = -0.6590T(^{\circ}\text{C})$$

 $+ 527.87 \text{ from } 600 \,^{\circ}\text{C} \text{ to } 780 \,^{\circ}\text{C}$ (7)

From Eq. (2), following the procedure described elsewhere [17,18,21], Q_d , p and n can now be determined. These are the key parameters enabling the identification of the mechanisms controlling densification of the powder bed during the HP and SPS experiments.

4. Results

4.1. Densification

An example of densification curves obtained by SPS and HP are shown in Fig. 2a and b, respectively. In both cases, the applied macroscopic compaction stress was ~ 15 MPa. For the SPS experiments the soak time was limited to 60 s at maximum. In comparison, for the HP experiments, soak time was 30 min.

It is important to note that for HP all the densification curves start from the same relative density value. Indeed, macroscopic compaction stress has been applied at the beginning of soak. For SPS, the applied pressure was already 6 MPa during the heating portion (imperative to insure current flowing and heating of the system). Therefore samples exhibit different relative density values at the beginning of soaks.

Whatever the sintering method and the temperature investigated, all the curves exhibit the well-known similar behavior: accelerated densification at the beginning and stagnation densification after a certain period of time (**Fig. 2a** and b). Another common behavior is observed: the higher the temperature the higher the relative density, whatever sintering being performed by SPS or HP.

An almost fully dense sample (relative density ~99.4%, referred to as S994 in the following) was obtained by SPS for a heating rate of 100 °C min⁻¹, a macroscopic compaction stress of 22 MPa, a soak temperature of 760 °C and a soak time fixed to 10 min. Comparatively, a fully dense

sample (referred to as HP100 in the following) was obtained by HP using a heating rate of 5 $^{\circ}$ C min⁻¹, a macroscopic compaction stress of 14 MPa, a soak temperature of 780 $^{\circ}$ C and a soak time fixed to 30 min.

4.2. Phases identification and microstructure

XRD patterns recorded on S994 and HP100 are shown in Fig. 1. In comparison to the one recorded on the raw powder, the S994 sample exhibits only the peaks related to the i-AlCuFe phase. For sample HP100, most of the detected peaks are also related to the i-AlCuFe phase, but a small residual peak linked to the β -Al(Cu,Fe) phase remains.

The MPA completed on S994 and HP100 samples are shown in Fig. 3. For sample S994 two phases are detected: a major one having a composition belonging to the field of stability of the i-AlCuFe phase (Al_{61.2}Cu_{25.3}Fe_{13.5}, the content of boron is too low to be quantified) and a minor one having a needle-like shape and mainly composed of Fe and Al. In the case of sample HP100, furthermore both phases present in S994, an additional phase, with a bright contrast on the electronic image, is detected (its average surface fraction on the microprobe image is $\sim 3\%$) and homogeneously distributed through the observed surface. This third phase is mainly composed of Al and Cu, with also a non-negligible fraction of Fe (40.6 at.% Cu, 51.5 at.% Al, 7.9 at.% Fe); it is β -Al(Cu,Fe) that was detected by XRD and which is stable over a large composition domain. Outwardly, SPS seems more effective than HP in limiting the amounts of residual crystalline phases but, at that time, the origin of such a difference is not clear (heating rate effect, soak time effect, SPS intrinsic effect, etc.) and must be clarified in the future.

TEM observations were completed on sample S994 (Fig. 4). The quasi-grains are well defined (quasi-grain boundaries easily observed) and diffraction patterns in single quasi-grains exhibit a five- or ten-fold symmetry axis, characteristic of the i-AlCuFe phase. Even if marginal, it has to be pointed out that an intragranular dislocation activity exists. Nonetheless, the general microstructure is characteristic of a sample getting denser by a mechanism involving a diffusion-based contribution. For sample HP100, it has been observed that the general microstructure is very similar.

TEM investigations on samples S994 and HP100 confirm the presence of a needle-shape crystalline phase identified as being β -Al_{0.5}Fe_{0.5} (indicated by the blue arrows in Fig. 4). Additionally, another phase, which was not detected by MPA, has been observed for both samples (see yellow arrows in Fig. 4). Nano-probe EDS analyses, coupled to nano-diffraction, show that this third phase is most probably θ -CuAl₂ having the tetragonal symmetry. On the other hand, in the HP100 sample we have observed that the surface fraction of θ -CuAl₂ was more important.

At this point, it is interesting to mention that the Al–Curich phase, incorporating also a non-negligible fraction of Fe (β -Al(Cu,Fe)), has not been observed during TEM investigations completed on the HP100 sample. It signifies





Fig. 2. Densification curves obtained by SPS (a) and by HP (b) for different soak temperatures and a macroscopic compaction stress of ~15 MPa. Heating rate is fixed to 100 °C min⁻¹ and 300 °C h⁻¹ for SPS and HP, respectively.

that thin foils were prepared from areas depleted in such a phase.

Concerning the average diameter of elementary quasigrains constituting SPSed samples, a wide size distribution has been observed. Indeed, whatever the relative density after sintering (from 85% to 99.4%), areas with grains of ~1 μ m and areas with grains of ~300 nm were juxtaposed. Nonetheless, taking into account at least 150 grains, an average grain size has been calculated (line intercept method without three-dimensional correction factor). Therefore, we have observed that the average grain size is more or less constant ~500 nm for a post-sintering relative density range of 85–95%, whatever the thermal (soak time and temperature)/ stress (applied macroscopic stress) history. Above 95%, we have observed that the average grain size increases significantly to achieve 900 nm for a relative density of 99.4%. It implicitly signifies that for post-sintering relative densities below 95% the average grain size may be assumed as being constant. This behavior has been already reported for ceramic powders sintered using HP and SPS [15]. Even if it has not been scrupulously verified, it will be similarly assumed that the average grain size is constant for post-sintering relative densities below 95% after HP.

5. Discussion about possible densification mechanisms during HP and SPS

To determine the key parameters n, p and Q_d of Relation (2), we have assumed that the average grain size is constant for sintered relative density below 95%, whatever the

5124



Fig. 3. Microprobe analysis (Al, Cu and Fe elements) of S994 and HP100 samples. The redder the zone, the higher the content of the considered element in this zone.



Fig. 4. Typical microstructure observed by TEM on sample S994. Diffraction pattern is taken from the central quasi-grain (shown by the white arrow) and exhibits the characteristic ten-fold symmetry. The yellow arrows indicate the presence of the θ -CuAl₂ phase. The blue arrows show the presence of the β -Al_{0.5}Fe_{0.5} needle-shape phase. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

sintering methodology and the thermal/stress history as underlined in Section 4. Therefore the SPS kinetic Eq. (2) turns to:

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = K_0 \frac{e^{-\frac{Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \tag{8}$$

where K_0 is a constant. To have access to *n*, Relation (8) has to be transformed as follows, assuming only one constant value of Q_d :

$$Ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right) = nLn\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K_1 \tag{9}$$

where K_1 is a constant for a fixed soak temperature. Then, the slope of the straight line obtained when drawing $Ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right) = f\left[Ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)\right]$ should provide the *n* value.

Such a representation is shown in Fig. 5 in the case of SPS and an applied macroscopic stress of 16 MPa. It is obvious that n exhibits two distinct values. Whatever the temperature, n switches from 1 to 2 when the effective stress decreases. This kind of behavior has been also obtained for similar SPS temperatures and higher macroscopic compaction stresses (22 and 32 MPa).

With the same condition regarding the grain size as the one introduced above for the calculus of n and knowing the n values, Relation (2) has to be transformed as follows to be able to evaluate Q_d , assuming also a unique value for n and p for a given value of the activation energy:

$$Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^{n}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right] = -\frac{Q_{d}}{RT} + K_{2}$$
(10)

where K_2 is a constant. So, the slope of the straight line obtained when drawing $Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right] = f\left[\frac{1}{T}\right]$ corresponds to the value of $-\frac{Q_d}{R}$.

Fig. 6 shows the methodology used to calculate Q_d when the stress exponent value is 1 or 2 for an applied stress of 16 MPa. The variation of $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ as a function of D has been drawn. Then fixed values of $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt}$ were chosen in such a way that they belong to the different regimes (corresponding to different n values in Fig. 5):

$$-9.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ when } n = 1.$$

- 1.0 × 10⁻³ s⁻¹ when $n = 2$.



Fig. 5. Effective stress exponent calculated with Eq. (9) for different SPS temperatures. The stress exponent values are the slopes of the different straight lines. The heating rate is fixed to $100 \,^{\circ}\text{C} \text{min}^{-1}$. The applied macroscopic compaction pressure is fixed to $16 \,\text{MPa}$.



Fig. 6. Methodology used for the calculation of the apparent activation energy, Q_d , when the effective stress is 1 or 2 for SPS experiments. Fixed values of $\frac{1}{D}\frac{dR}{dt}$ were chosen for the different regimes of interest: $9.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ when n = 1 and $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ when n = 2. The corresponding relative density values are then accessible for the different temperatures concerned, which enables us to calculate the corresponding values of activation energy. The heating rate is fixed to 100 °C min⁻¹. The applied macroscopic compaction pressure is fixed to 16 MPa.

The corresponding relative density values are then accessible, which enables us to calculate σ_{eff} and μ_{eff} . Finally the variation of $Ln\left[\frac{T}{\mu_{eff}}\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}}\right)^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right]$ as a function of $\frac{1}{T}$ is drawn and shown in Fig. 7.

According to Relation (6), two values for Q_d are then calculated:

$$-272 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 when $n = 1$.

 $-240 \pm 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ when n = 2.

Fig. 7 also shows what is obtained, using a similar analysis, when the applied macroscopic compaction stress for SPS is 22 MPa and *n* exhibits a value of 1. Then an activation energy of 255 ± 20 kJ mol⁻¹ is calculated.

The same complete analysis has been also done for samples sintered using HP. For a macroscopic compaction stress of 14 MPa, it has been observed that the results show very similar tendencies than the ones reported for SPS, namely:

- A transition from n = 1 to n = 2 when the effective stress decreased for a given temperature.
- An apparent activation energy of $277 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $285 \pm 23 \text{ kJ mol}^{-1}$ when n = 1 or 2, respectively.



Fig. 7. Apparent activation energy for densification, Q_{d_1} when n is ~1 or 2 for SPS. The slope of the straight lines is $-Q_d/R$. The heating rate is fixed at 100 °C min⁻¹.

The apparent activation energy for the volume diffusion of iron in the i-AlCuFe phase has been measured to be $\sim 250 \text{ kJ mol}^{-1}$ [23], which is very similar to the values reported in the present paper, whatever the *n* value and the sintering method employed.

Phenomenological models were developed to describe high temperature creep behavior for ceramic polycrystals, where stress and grain size exponents have particular values and the activation energy a special character ("bulk" or "grain boundary") [17,18,21]. Such models can be transposed to the SPS problematic using Relation (2).

If the grain boundaries are perfect sources/sinks of vacancies, the n and p parameters in Relation (2) can have the following values [24]:

- -n = 1 and p = 2: in that case the densification mechanism is grain boundary sliding accommodated by volume diffusion and the apparent activation energy has a "bulk" character.
- -n = 1 and p = 3: then the densification mechanism is grain boundary sliding accommodated by grain boundary diffusion and the apparent activation energy has a "grain boundary" character.

If now the grain boundaries are not perfect sources/ sinks of vacancies, the n and p parameters in Relation (2) have the following values [25]:

- -n=2 and p=1: in that case the densification mechanism is grain boundary sliding accommodated by an in-series (interface-reaction/lattice diffusion) mechanism controlled by the interface-reaction step and the apparent activation energy has a "bulk" character
- -n=2 and p=2: then the densification mechanism is grain boundary sliding accommodated by an in-series

(interface-reaction/grain boundary diffusion) mechanism controlled by the interface-reaction step and the apparent activation energy has a "grain boundary" character.

If densification proceeds by a dislocation-climb controlled mechanism, the n and p parameters in Relation (2) have the following values [26,27]:

- -n = 4.5 and p = 0, if the dislocation source density is independent of the effective stress. The apparent activation energy has a "bulk" character.
- -n=3 and p=0, if the dislocation source density depends on the effective stress. The apparent activation energy has always a "bulk" character.

Then according to the stress exponent and activation energy values reported there (no value for the grain size exponent because the grain size is assumed constant in the relative density range of interest) and whatever sintering being performed by SPS or HP, we propose that: (1) densification in the high effective stress domain proceeds by grain boundary sliding accommodated by lattice diffusion of iron, with grain boundaries being perfect sources/ sinks of vacancies; (2) in the low effective stress regime densification proceeds by grain boundary sliding accommodated by an in-series (interface-reaction/lattice diffusion of iron) mechanism controlled by the interface-reaction step. In that case grain boundaries are switching to not perfect sources/sinks of vacancies.

6. Conclusion

Pressure-assisted sintering of a granulated AlCuFeB quasi-crystalline powder has been investigated by SPS

and HP. By coupling the analysis of a sintering law (derived from creep rate equations) and comparative microstructure observations of almost fully dense sintered samples, hypothesis about the densification mechanism(s) involved were expressed and are thought to be the same for SPS and HP. For high effective compaction stresses it is proposed that densification proceeds by grain boundary sliding accommodated by lattice diffusion of iron, the gain boundaries being perfect sources/sinks of vacancies. When the effective compaction stresses become lower it is postulated that densification proceeds by grain boundary sliding accommodated by an in-series {interface-reaction/lattice diffusion of iron} mechanism controlled by the interfacereaction step. Then it signifies that grain boundaries have switched to not perfect sources/sinks of vacancies.

Finally, the only difference between HPed and SPSed samples resides in the amount of residual crystalline phases dispersed in the sintered microstructure and this amount is clearly higher for the HPed ones. Nevertheless, at that time the origin of such a difference is not clear (heating rate effect, soak time effect, SPS intrinsic effect...) and must be clarified in the future.

References

- [1] Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn JW. Phys Rev Lett 1984;53:1951.
- Bilušic A, Smontara A, Lasjaunias JC, Ivkov J, Calvayrac Y. Mater Sci Eng 2000;294-296:711.
- [3] Smiljanić I, Bilušic A, Bihan Z, Lukatela J, Leontić B, Dolinšek J. Mater Technol 2007:41:265.

- [4] Giacometti E. Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage quasicristallin icosaédrique Al-Cu-Fe. PhD thesis nº 2088, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, CH; 1999.
- [5] Bilušic A. Pavuna D. Smontara A. Vacuum 2001:61:345.
- [6] Huttunen-Saarivirta E. J Alloy Compd 2004;363:150.
- [7] Rosas G, Perez R. Mater Lett 2001;47:225.
- [8] Bonasso N, Pigeat P. Mater Sci Eng 2003;A349:224.
- [9] Nicula R, Stir M, Turquier F, Burkel E. Mater Sci Eng 2008;A475:113.
- [10] Ding Y, Northwood DO, Alpas AT. Surf Coat Technol 1997;96:140. [11] Lee SM, Jung JH, Fleury E, Kim WT, Kim DH. Mater Sci Eng 2000;294-296:99.
- [12] Kim KT, Lee JH, Powder Technol 1993;76:291.
- [13] Xie G, Ohashi O, Chiba K, Yamaguchi N, Song M, Furuya K, et al. Mater Sci Eng A 2003;359:384.
- [14] Srinivasaro B, Oh-ishi K, Ohkubo T, Mukai T, Hono K. Scripta Mater 2008;58:759.
- [15] Bernard-Granger G, Addad A, Fantozzi G, Bonnefont G, Guizard C, Vernat D. Acta Mater 2010;58:3390.
- [16] Kim BN, Hiraga K, Morita K, Yoshida H. Scripta Mater 2007:57:607.
- [17] Bernard-Granger G, Guizard C. Acta Mater 2007;55:3493.
 [18] Bernard-Granger G, Guizard C. J Mater Res 2009;24:179.
- [19] Shen Z, Johnsson M, Zhao Z, Nygren M. J Am Ceram Soc 2002:85:1921.
- [20] Mukherjee AK, Bird JE, Dorn JE. Trans ASM 1969;62:155.
- [21] Bernard-Granger G, Benameur N, Addad A, Nygren M, Guizard C, Deville S. J Mater Res 2009;24:2011.
- [22] Bresson L, Gratias D. J Non-cryst Sol 1993;153–154:468.
- [23] Joulaud L, Bergman C, Bernardini J, Gas P, Dubois JM, Calvayrac Y. et al. J Phys IV 1996:6:C2-259.
- [24] Ashby MF, Verrall RA. Acta Metall 1973;21:149.
- [25] Burton B. Philos Mag 1983;A48:L9.
- [26] Weertman J. Trans ASM 1968;61:681.
- [27] Weertman J. High creep produced by dislocation motion. John E. Dorn memorial symposium, Cleveland, OH; 1972.