

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Anthony PAVIA

le : jeudi 19 avril 2012

Titre :

Études fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie Spark Plasma Sintering.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Institut Carnot - CIRIMAT

Directeur(s) de Thèse :

Claude ESTOURNÈS, Directeur de Recherche CNRS

Alain PEIGNEY, Professeur Université Toulouse III

Rapporteurs :

Yann LEPETITCORPS, Professeur Université Bordeaux I

Jacques NOUDEM, Professeur Université Caen

Membre(s) du jury :

Alexandre MAITRE, Professeur Université Limoges (Examineur)

Jean-Philippe MONCHOUX, Chargé de Recherche CNRS (Examineur)

Lise DURAND, Maître de Conférences Université Paul Sabatier (Invitée)

Vincent BLEY, Maître de Conférences Université Paul Sabatier (Invité)

Remerciements

Je tiens à remercier les Directeurs du laboratoire CIRIMAT, Francis MAURY et Philippe TAILHADES pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans leur établissement.

Je tiens ensuite à remercier tout particulièrement mes Directeurs de thèse, Claude ESTOURNES, Directeur de recherche CNRS, et Alain PEIGNEY, Professeur à l'université Paul Sabatier Toulouse III, pour leur encadrement et leurs conseils pendant ma thèse.

Je souhaite remercier Yann LEPETITCORPS, Professeur à l'université Bordeaux I, et Jacques NOUDEM, Professeur à l'université de Caen, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier également Alexandre MAITRE, Professeur de l'université de Limoges, d'avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie Jean-Philippe MONCHOUX, chargé de recherche CNRS, d'avoir participé comme examinateur à mon jury de thèse.

Je remercie également Lise DURAND du laboratoire CEMES, Maître de conférences à l'université Paul Sabatier Toulouse III, pour son aide sur la modélisation aux éléments finis, ainsi que Vincent BLEY du laboratoire LAPLACE, Maître de conférences à l'université Paul Sabatier Toulouse III pour le développement de l'instrumentation de la machine de « Spark Plasma Sintering » de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2/CNRS)

Je souhaite aussi remercier Christophe LAURENT, Professeur de l'université Paul Sabatier Toulouse III, et Alicia WEIBEL, Maître de conférences à l'université Paul Sabatier Toulouse III, pour leur grande aide sur mes différentes thématiques.

Je tiens à remercier tous les partenaires du Projet ANR Mat&Pro 2009 : « Impulsé » pour les longues discussions autour du SPS auxquelles j'ai pu prendre part, ainsi que la société la Société des Céramiques Techniques (SCT) de Bazet pour nous avoir fourni plusieurs lots de poudre d'alumine pour nos manipulations. Je veux aussi remercier la PNF2/CNRS pour m'avoir permis de réaliser l'ensemble de mes manipulations sur la machine SPS.

Je tiens maintenant à saluer Christophe GUIDERDONI pour sa disponibilité et son humour pendant ces années de thèse, ainsi que Geoffroy CHEVALLIER pour son accompagnement dans les manipulations de la machine SPS et Adrien ROUCHET pour sa participation sur l'instrumentation du SPS. Je salue également tous les thésards de l'équipe NNC et du laboratoire. Je remercie Abdé, Marjorie, Sophie, Vincent et Katia pour tous les moments passés ensemble dans les soirées toulousaines.

Pour finir, je souhaite remercier mes parents, Janine et Yves PAVIA, et ma famille pour soutien pendant toutes ces années d'études supérieures, sans qui cela n'aurait pas été possible.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I. : Introduction	7
---	----------

I.1 Le procédé de frittage flash	11
---	-----------

<i>I.1.1 Contextes</i>	<i>11</i>
------------------------------	-----------

<i>I.1.2 Descriptif de la machine SPS</i>	<i>14</i>
---	-----------

<i>I.1.3 Exemples d'applications du frittage SPS</i>	<i>16</i>
--	-----------

I.2 Principaux mécanismes de frittage	18
--	-----------

<i>I.2.1 Définition du frittage</i>	<i>18</i>
---	-----------

<i>I.2.2 Le frittage naturel</i>	<i>19</i>
--	-----------

<i>I.2.3 Frittage sous charge et frittage flash</i>	<i>21</i>
---	-----------

<i>I.2.4 Interrogation sur les phénomènes mis en jeu lors du frittage flash</i>	<i>25</i>
---	-----------

I.3 Instrumentations électriques et thermiques	28
---	-----------

I.4 Modélisation numérique	39
---	-----------

<i>I.4.1 Estimation de la distribution du courant</i>	<i>41</i>
---	-----------

<i>I.4.2 Estimation de la température</i>	<i>46</i>
---	-----------

I.5 Conclusions	51
------------------------------	-----------

II.1	Introduction	63
II.2	Etudes de la densification de poudres d'alumine.....	64
II.2.1	<i>Introduction bibliographique</i>	64
II.2.2	<i>Poudres d'alumine.....</i>	69
II.2.3	<i>Etudes de densification.....</i>	72
II.2.4	<i>Etudes des mécanismes de densification.....</i>	76
II.2.5	<i>Influence de la valeur de densité relative du cru d_{r0}.....</i>	87
II.2.6	<i>Conclusions</i>	90
II.3	Etudes de la densification d'une poudre de manganèse.....	93
II.3.1	<i>Poudre de manganèse</i>	94
II.3.2	<i>Densification</i>	95
II.3.3	<i>Caractérisations.....</i>	99
II.3.4	<i>Conclusions</i>	103
II.4	Etudes du frittage réactif de poudres de $CoAl_2O_4$.....	104
II.4.1	<i>Introduction.....</i>	104
II.4.2	<i>Poudres de $CoAl_2O_4$.....</i>	104
II.4.3	<i>Frittage réactif.....</i>	106
II.4.4	<i>Essais de dureté et tribologiques</i>	124
II.4.5	<i>Conclusions</i>	128

Chapitre III. : Etudes thermiques et électriques de la machine SPS..... 135

III.1 Introduction 139

III.2 Instrumentation thermique et électrique 140

III.2.1 Choix des capteurs et modification de la machine..... 141

III.2.2 Programme d'acquisition de l'instrumentation..... 148

III.2.3 Conclusions sur l'instrumentation thermique et électrique..... 154

III.3 Etudes thermiques 155

III.3.1 Observations par caméra infrarouge..... 155

III.3.2 Mesures par thermocouples 163

III.3.3 Conclusions de l'instrumentation thermique..... 169

III.4 Etudes électriques 170

III.4.1 Etudes des impulsions 172

III.4.2 Autres études électriques..... 191

III.4.3 Conclusions sur les études électriques du SPS 199

III.5 Conclusions..... 200

Chapitre IV. : Modélisations thermiques et électriques du dispositif SPS 205

IV.1 Introduction 209

IV.2	Modèle numérique électrique et thermique	210
IV.2.1	<i>Données générales sur l'outil Eléments Finis</i>	210
IV.2.2	<i>Géométrie du dispositif</i>	211
IV.2.3	<i>Physiques employées dans les modèles</i>	212
IV.2.4	<i>Conditions aux limites</i>	213
IV.2.5	<i>Propriétés des matériaux</i>	214
IV.2.6	<i>Hypothèses complémentaires</i>	215
IV.3	Notre modèle	215
IV.3.1	<i>Problèmes des conditions limites : tension efficace</i>	215
IV.3.2	<i>Expériences pour la modélisation</i>	216
IV.3.3	<i>Particularités de l'étude</i>	216
IV.4	Présentation des résultats expérimentaux	218
IV.4.1	<i>Etude du graphite seul</i>	218
IV.4.2	<i>Etude pour un échantillon conducteur : le manganèse</i>	219
IV.4.3	<i>Etude pour un échantillon isolant : l'alumine</i>	221
IV.4.4	<i>Comparatif des enregistrements pour les différentes manipulations</i>	225
IV.5	Modélisation des expériences	227
IV.5.1	<i>Etude du graphite seul</i>	227
IV.5.2	<i>Etude d'un échantillon conducteur : le manganèse</i>	232
IV.5.3	<i>Etude d'un matériau isolant</i>	237
IV.5.4	<i>Comparaison des résultats de la modélisation</i>	246
IV.5.5	<i>Modélisation avec la température de l'enceinte pour l'alumine</i>	251
IV.5.6	<i>Modélisation avec de nouvelles propriétés de graphite pour l'alumine</i>	256
IV.6	Conclusions	264
	Conclusion générale	269

Introduction générale

Depuis quelques dizaines d'années, la technologie de frittage flash ou "Spark Plasma Sintering" (SPS) séduit autant les mondes scientifique qu'industriel pour ses performances dans la mise en forme de tous types de matériaux, tels que des métaux et alliages, des céramiques, des polymères et des nanocomposites. La machine SPS se rapproche d'une presse à chaud (Hot-Pressing, HP) avec cependant comme différence essentielle la source de chaleur. Si dans le cas du HP, elle est obtenue de manière classique avec des résistors extérieurs, par contre dans le cas du SPS elle est constituée par l'effet Joule issu du passage d'un courant pulsé à travers la cellule de pressage, voire éventuellement à travers l'échantillon, selon sa conductivité électrique. Cette technologie permet d'accroître les cinétiques de frittage et d'obtenir ainsi des densifications totales en préservant des granulométries nanométriques. De plus, la très faible inertie thermique de l'appareil permet la réalisation de cycles de frittage extrêmement rapides. L'intérêt de cette technique est donc lié principalement au développement des matériaux nanostructurés mais aussi à la possibilité de produire des pièces frittées sous charge à une cadence considérablement augmentée. Cette technique permet également d'associer des matériaux tout en limitant leur inter-diffusion ou leur réaction et ainsi de créer des multi-matériaux avec des interfaces très bien définies.

Sur la dernière décennie, cette technologie de frittage s'est implantée dans de nombreux laboratoires de par le monde. Fin 2004, sous l'impulsion de chercheurs du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) et du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT), le CNRS se dote d'une première machine qu'il implante à l'Université Paul Sabatier à Toulouse et crée la Plate-forme Nationale de Frittage Flash (PNF²). Aujourd'hui on recense une quinzaine d'équipements en France et une cinquantaine en Europe.

A ce jour, de nombreux questionnements sur les phénomènes électriques et thermiques mis en jeu dans la technologie SPS restent sans réponses. Ces interrogations portent principalement sur la présence des arcs électriques et de plasma mais également sur les conditions réelles de températures subies par les échantillons. Pour les différentes machines SPS, les impulsions de courant ont été peu décrites et peu d'informations sont disponibles sur leur impact réel sur le frittage des matériaux. Des phénomènes électro-thermiques ont été envisagés mais n'ont toujours pas été confirmés scientifiquement. Les phénomènes et mécanismes présents lors du frittage des matériaux par la technique SPS font donc actuellement l'objet de nombreux travaux.

Cette thèse se concentre donc sur la problématique de la détermination des mécanismes de densification des matériaux ainsi que sur les conditions électriques et thermiques subies par les échantillons au cours du cycle de frittage.

Dans le Chapitre I, nous faisons un état de l'art sur la technologie SPS. Après avoir décrit le procédé et la machine, nous situons cette méthode par rapport au frittage naturel et sous charge et aux mécanismes qui leur sont associés. Après avoir rapporté les discussions sur les phénomènes spécifiques à cette technique, nous décrivons les quelques travaux menés sur l'instrumentation électrique de dispositifs SPS. Puis, les modélisations numériques destinées à déterminer la distribution du courant électrique et à estimer la température aux différents endroits des pièces et des matrices sont rapportées et discutées. Enfin les marges de progrès sont identifiées en liaison avec les objectifs de la thèse.

Dans le chapitre II, nous étudions le frittage de trois types de poudres : des poudres céramiques submicroniques, isolantes électriques (alumine- α), une poudre métallique, conductrice électrique (manganèse) et une poudre oxyde réactive (aluminate de cobalt). Nous cherchons à identifier les mécanismes de densification de trois poudres d'alumine en nous basant sur un modèle basé sur des frittages isothermes, couramment utilisé pour le frittage sous charge. La diversité des résultats obtenus en fonction des conditions de calcul et des choix paramétriques opérés nous amènent à discuter de la validité de ce modèle pour le SPS. Ensuite, les conditions paramétriques de la densification du manganèse sont identifiées et une dépendance de la température de l'échantillon à sa compaction est révélée. Enfin, la réalisation *in-situ* d'une couche composite Co-Al₂O₃ sur un noyau oxyde par frittage réactif du composé CoAl₂O₄ est étudiée.

En chapitre III, une instrumentation thermique et électrique est développée sur la machine SPS 2080 de la PNF² afin de mieux connaître les gradients thermiques (entre le cœur de l'échantillon et la surface de la matrice en graphite ainsi que le long de la colonne etc...) et les paramètres électriques (séquences d'impulsion, intensité maximale, durée des impulsions et des temps mort) pendant les cycles SPS. La tension et l'intensité instantanées ont été mesurées respectivement aux bornes l'outillage et sur le circuit tout le long des cycles thermiques. L'instrumentation ainsi développée a permis, à partir d'expériences tests sur des échantillons de différentes natures électriques, de mieux appréhender l'influence des paramètres SPS (P pression, T température et I courant) sur l'ensemble de notre montage et sur le frittage de ces matériaux.

L'acquisition des différentes données ($V(t)$, $I(t)$ et $T(t)$...) lors de ces essais permet de définir des conditions d'entrées et/ou limites pour un modèle électro-thermique par éléments finis du système SPS, qui est développé au Chapitre IV. La modélisation numérique SPS couplée à des mesures expérimentales nous ont permis de modéliser le comportement électro-thermique du dispositif lors du cycle SPS. Les résultats des simulations sont comparés aux mesures thermiques et électriques expérimentales. Des différences de température sont mises en avant sur l'ensemble du dispositif. Nous avons cherché à limiter les approximations pour affiner le modèle et ainsi rapprocher au mieux les résultats de la modélisation à ceux de l'expérimentation.

Pour atteindre les objectifs des chapitres III et IV, nous avons choisi de compléter l'apport scientifique de l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone (NNC) du CIRIMAT par des compétences complémentaires disponibles sur le campus scientifique : Dr Vincent Bley, Laboratoire PLASMA et Conversion d'Energie (LAPLACE), pour l'instrumentation électrique et thermique et Dr Lise Durand, CEMES, pour la modélisation numérique.

Chapitre I. : Introduction

Sommaire

Chapitre I. : Introduction.....	7
I.1 Le procédé de frittage flash	11
I.1.1 Contextes.....	11
I.1.2 Descriptif de la machine SPS.....	14
I.1.3 Exemples d'applications du frittage SPS.....	16
I.2 Principaux mécanismes de frittage	18
I.2.1 Définition du frittage.....	18
I.2.2 Le frittage naturel.....	19
I.2.3 Frittage sous charge et frittage flash	21
I.2.4 Interrogation sur les phénomènes mis en jeu lors du frittage flash.....	25
I.3 Instrumentations électriques et thermiques.....	28
I.4 Modélisation numérique	39
I.4.1 Estimation de la distribution du courant	41
I.4.2 Estimation de la température	46
I.5 Conclusions	51

I.1 Le procédé de frittage flash

I.1.1 Contextes

Depuis quelques décennies, le procédé de frittage flash ou "Spark Plasma Sintering" (et que nous appellerons par la suite SPS) intéresse autant les scientifiques que les industriels pour sa capacité à mettre en forme une multitude de nanomatériaux, tels que des métaux et alliages, des céramiques, des polymères, et des nanocomposites. Cette nouvelle technologie permet également de densifier des matériaux réfractaires qui ne le sont que difficilement par les technologies traditionnelles.

Cet intérêt est principalement lié à l'essor grandissant des matériaux nanostructurés. Cette technologie permet d'augmenter les cinétiques de frittage et d'obtenir ainsi des densifications proches des 100% en conservant des grains de tailles nanométriques, donc évitant de dégrader les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, thermodynamiques, catalytiques et chimiques particulières qui peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de poudres nanométriques. Le procédé SPS fait également face aux nouveaux challenges des industriels, comme la réalisation d'assemblages de matériaux, la réalisation de matériaux à gradients ou multifonctionnels, ainsi que la synthèse de matériaux pendant le frittage [1].

Les premiers travaux sur un tel procédé remontent à 1906 avec deux brevets de Bloxam [2,3], sur la réalisation de filaments d'ampoules à l'aide d'un courant continu traversant la poudre de tungstène. En 1920, Duval d'Adrian [4] conçoit des montages similaires pour augmenter par effet Joule la température d'un matériau céramique pulvérulent. Hoyt *et al.* [5] proposent, en 1927, d'ajouter l'application d'une pression uniaxiale afin de densifier le cermet WC/Co. L'utilisation d'un champ électrique pour l'activation des procédés de frittage apparaît dans les années 1930-40 [6,7].

Plus d'une cinquantaine de techniques pouvant être classé dans cette catégorie de procédé a été dénombrée par Orrù *et al.* [8]. Il les a différenciées en deux grandes familles en choisissant le temps de mise en œuvre comme référence : l'une rapide, pour des temps supérieurs au dixième de seconde, et l'autre ultrarapide, pour des temps inférieurs au dixième de seconde [9]. Selon le temps de fonctionnement, le courant électrique injecté dans les systèmes varie beaucoup : plus le temps d'utilisation est court, plus l'énergie mise en jeu est importante.

En 1966, Inoue [10,11,12] introduit des courants pulsés dans l'objectif de produire des arcs électriques ou des décharges de plasma entre les grains [13,14]. Dans cette approche, (Figure I.1), il est considéré qu'au début du traitement, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge permet de nettoyer la surface des grains de toutes substances adsorbées. La surface des grains fond et permet la vaporisation des particules ionisées. La surface des grains étant rendue fortement active, une augmentation de la diffusion aux joints de grains est attendue. La forte élévation de la température due au plasma favoriserait le changement de phase (solide→liquide→gaz) localement et ainsi augmenterait le transfert de matière et les cinétiques de densification et de grossissement de grains [15]. Cette théorie n'a cependant toujours pas été confirmée scientifiquement, et laisse place à de nombreuses interrogations sur les phénomènes et mécanismes présents lors du frittage des matériaux par la technique SPS.

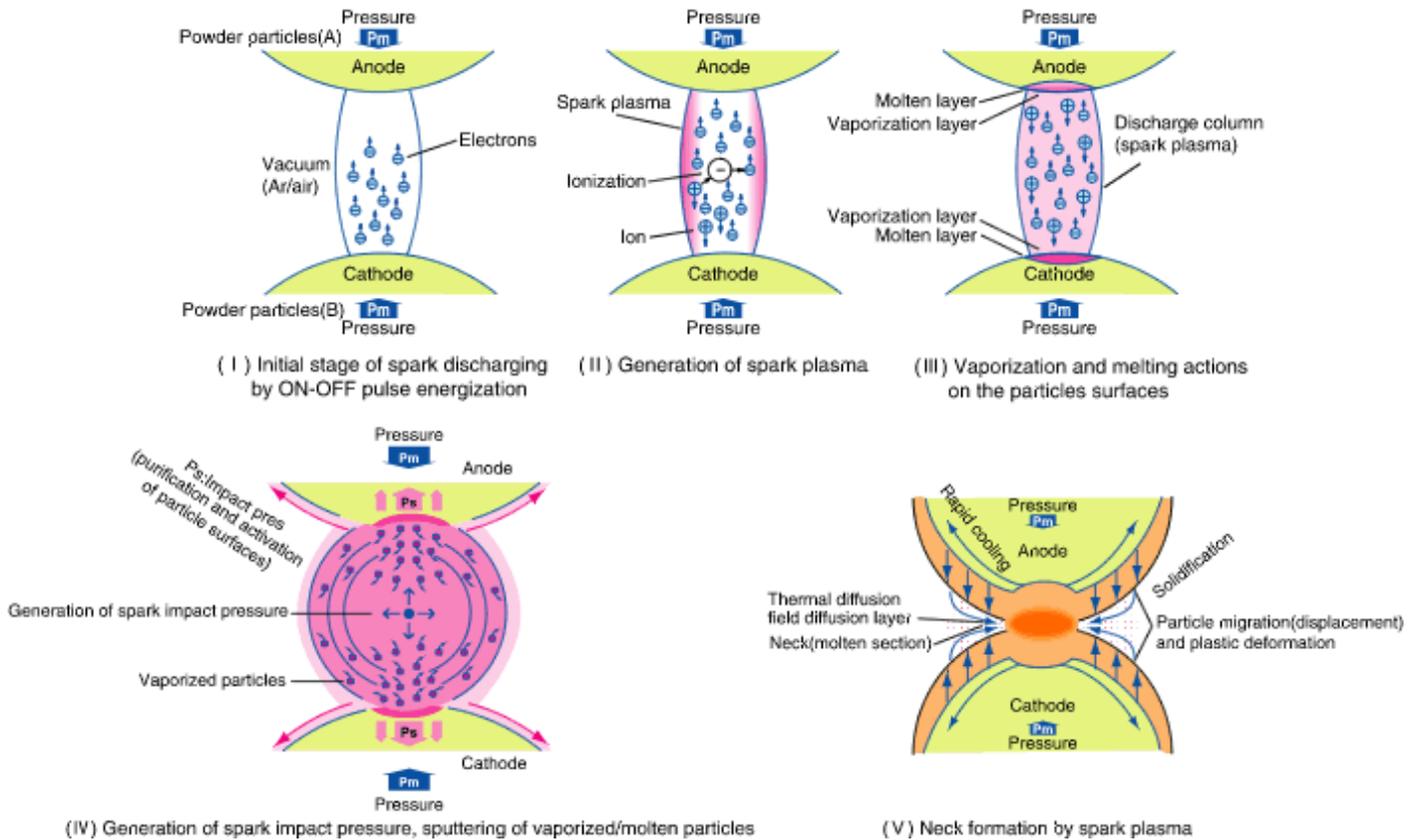


Figure I.1 : Schéma de principe des phénomènes de production d'un arc et d'une décharge plasma proposé par la société SPS SYNTEX INC [16]

Il faut noter que cette méthode de frittage a connu plusieurs appellations selon les attentes de ses créateurs ; « Plasma-Assisted Sintering » (PAS) [17], « Pulsed Electric Current Sintering » (PECS) [18], « Electro-consolidation » ou « Electric Pulse Assisted Consolidation » (EPAC) [19] et « Spark Plasma Sintering » (SPS) [13]. Mises au point et

commercialisées dans les années 90 par les sociétés japonaises Sumitomo Coal Mining Co, Ltd. et Sojitz Corporation (collaboration amenant à la création de la société SPS Syntex Inc. en 2005) [20], les machines SPS furent principalement employées au Japon et en Chine ces dernières décennies. Depuis ce récent engouement scientifique et industriel, d'autres sociétés ont construit leurs propres machines, comme Izumi [18,21], FCT [22] et Thermal Technology [23].

Sur la dernière décennie, cette technologie de frittage s'est implantée dans de nombreux laboratoires de par le monde. Les activités de recherche ont permis d'améliorer des résultats obtenus auparavant par frittage naturel, montrant l'étendue des possibilités du SPS. Depuis 1990, les recherches sur le procédé SPS, ou sur les matériaux en utilisant cette technique, connaissent une forte augmentation, ce qui se manifeste par l'augmentation du nombre d'articles publiés chaque année (Figure I.2).

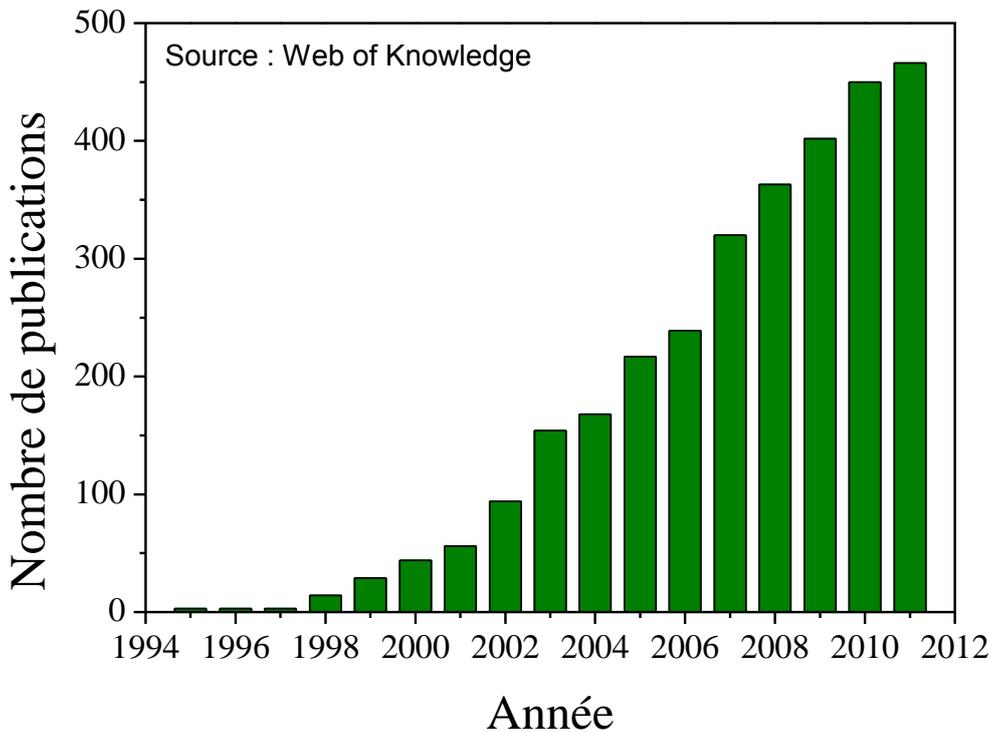


Figure I.2 : Nombre de publications relatives au procédé SPS parues chaque année depuis 1994 (relevé en janvier 2012)

Fin 2004, la première machine SPS fût installée en France à Toulouse, à l'Université Paul Sabatier, pour constituer la Plate-forme Nationale CNRS de Frittage Flash (PNF²) [24]. Elle fût la quatrième machine installée en Europe, alors qu'on pouvait en compter seulement deux aux Etats Unis. Cependant il y avait déjà plus de deux cent machines en Asie, dont un tiers dans l'industrie. Aujourd'hui nous pouvons compter plus d'une douzaine de machine à travers l'hexagone, dont deux dans l'industrie.

I.1.2 Descriptif de la machine SPS

La machine SPS peut être apparentée à une presse à chaud (Hot-Pressing, HP) ayant comme source de chaleur l'effet Joule issue du passage du courant à travers la cellule de pressage, voire éventuellement à travers l'échantillon selon sa conductivité électrique (Figure I.3). L'un des avantages de la technologie réside dans la rapidité de ses cycles de frittage, ceci grâce à la faible inertie thermique du système qui permet d'atteindre de grandes vitesses de montée en température, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de degrés par minute.

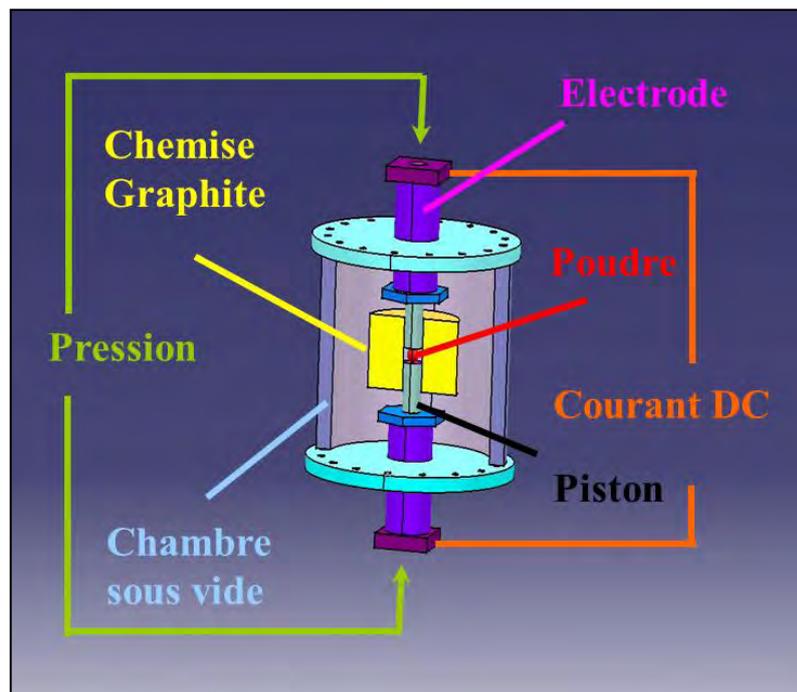


Figure I.3 : Schéma de principe du SPS [1]

La machine SPS est déclinée en plusieurs modèles en fonction de la puissance électrique et de la force applicable sur l'enceinte de pressage. La machine décrite dans ce paragraphe est celle dont est équipée la PNF2 : modèle Dr. Sinter 2080, de la société SPS Syntex Inc., qui peut délivrer un courant pulsé d'intensité maximale 8000 A et une tension maximale de 15 V. Dans la majorité des cas, les cycles thermiques sont réalisés sous un vide primaire poussé (quelques Pascal), mais dans certains cas ils peuvent également se dérouler en atmosphère neutre (argon, azote), réductrice (hydrogène) voire oxydante. [1]

L'échantillon pulvérulent à fritter est placé dans une cellule de pressage dite flottante, couramment constitué d'une matrice et de pistons en graphite. Elle peut également être en acier ou cermet (de type WC-Co). L'usage des matrices en graphite permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C et une pression allant jusqu'à 160 MPa. Les matrices en

acier ou cermet se limitent respectivement à 500°C et 700°C, mais pour des pressions supérieures pouvant aller jusqu'à 1 GPa.

Sur le schéma des entrées et des sorties du procédé SPS (Figure I.4) [25], nous avons la description de l'automate régulant les cycles programmés en entrée (INPUTS) par l'utilisateur. Les cycles de température et de pression sont définis par des vitesses de montée (et potentiellement de descente), ainsi que des durées de maintien en palier. L'utilisateur détermine chaque étape du cycle en fonction du matériau traité et de la microstructure souhaitée.

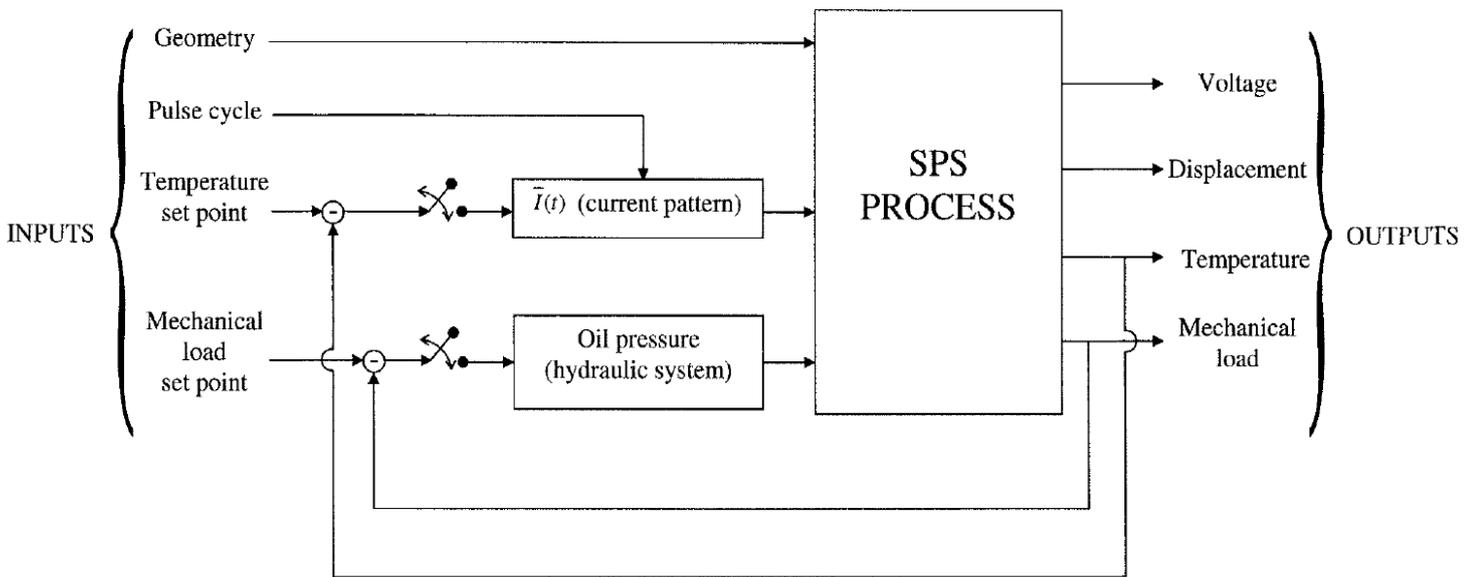


Figure I.4 : Schéma des entrées et sorties du procédé SPS [25]

L'utilisateur a accès également aux réglages du courant pulsé par deux paramètres : l'intensité maximale délivrée par le générateur de courant et la séquence d'impulsions. Le pourcentage d'intensité est un pourcentage de la valeur maximale d'intensité que peut délivrer la machine pendant la manipulation. La séquence d'impulsions (pulse pattern) est reliée à la forme et la fréquence du courant. La séquence d'impulsions la plus souvent employée et recommandée par le constructeur est 12-2, ce qui correspond à 12 impulsions de courant (ON) et deux impulsions sans courant (OFF). La durée théorique de chaque impulsion est de 3,3 ms. L'utilisateur peut choisir des réglages de 0 à 99 pour les impulsions ON, et de 0 à 9 pour les impulsions OFF.

Pendant le cycle de frittage, plusieurs capteurs permettent à l'automate de respecter le cycle en suivant les consignes. Les mesures sont représentées par les variables en sortie (OUTPUTS). La température est relevée par un thermocouple aux basses températures

(jusqu'à 1200°C), ou par un pyromètre optique aux hautes températures (de 600°C à 2000°C). Les capteurs de pression et de déplacement sont placés dans l'axe des électrodes. L'automate mesure la valeur de tension à la sortie du circuit générateur de courant pulsé.

L'automate doit ensuite adapter les valeurs de courant sur l'ensemble de la séquence d'impulsions pour suivre le cycle de température programmé. On dit que le SPS est en mode de contrôle par la température, car l'intensité du courant est adaptée en fonction de la demande en énergie du dispositif (matrice de pressage + échantillon) pour atteindre la température de consigne. L'automate est piloté par un régulateur Proportionnel Intégral Dérivé (PID). Ce module permet d'effectuer une régulation en boucle fermée.

Sur la machine SPS, un logiciel d'acquisition permet d'enregistrer dans des fichiers les données des différentes instrumentations sur toute la durée du cycle de frittage. Les paramètres suivants y sont collectés : la température (en °C), la force exercée (en kN), le courant (en A), la tension (en V), le déplacement de l'électrode inférieure (en mm), et le niveau de vide (pression gazeuse résiduelle dans l'enceinte en Pa). Il est important de connaître comment ces paramètres sont mesurés afin de mieux déterminer ce qu'ils peuvent représenter physiquement (Chapitre III). Ces enregistrements permettent ensuite d'étudier la densification des matériaux frittés ainsi que de constituer une base de données, couplée à une caractérisation microstructurale des échantillons, nécessaire à la détermination des mécanismes de densification de la technologie SPS.

I.1.3 Exemples d'applications du frittage SPS

La technique SPS a permis d'améliorer le frittage de nombreux matériaux difficiles à densifier avec les techniques conventionnelles. A titre d'exemples, la technologie SPS a montré sa capacité à densifier totalement des céramiques pures, sans ajout de frittage, comme le carbure de tungstène [14], l'alumine [26] et la zircone [27]. Les principaux avantages résident dans l'élimination de la porosité rendue possible à basse température ce qui permet un contrôle de la taille de grains, dans l'objectif d'atteindre de plus hautes propriétés mécaniques. La densification de céramiques nanométriques a été obtenue par SPS. Pour ZnO, ZrO₂ et Al₂O₃, les courbes de taux de densification montrent des maxima pour respectivement 700°C, 1100°C et 1150°C [15] plus faibles que pour les techniques conventionnelles. Des zircons frittés avec des tailles de grains inférieures à 100 nm et de microstructures homogènes ont été obtenues à partir d'une poudre ayant une taille moyenne de grains de 60 nm [28].

La technique SPS a aussi permis de consolider des matériaux qui se prêtent mal à la densification. Des nanotubes de carbone (NTC) double-parois ont pu être consolidés par SPS à une température de 1100°C et 100 MPa sans dégradation [29]. Les objets obtenus conservent une grande surface spécifique (482 m²/g), une des spécificités associée aux NTC et présentent une taille moyenne de pores inférieure à 6 nm. Les nanocomposites NTC-céramique sont difficiles à densifier par frittage sous charge et cette difficulté s'accroît lorsque la teneur en NTC est augmentée [30]. La technique SPS permet d'obtenir de meilleures densifications et, dans la mesure où le frittage est plus rapide et les températures souvent plus faibles, de généralement diminuer l'endommagement des NTC. Certains auteurs revendiquent l'obtention d'une densification totale, sans endommagement, d'échantillons nanotubes mono-parois/alumine à 5 % volumique en NTC à une température maximale de 1300°C.

Le frittage SPS de poudres nanométriques de BaTiO₃ a permis d'obtenir des massifs denses à 97% par un cycle rapide (3 min à 1000°C) en conservant la taille de grains. Les propriétés diélectriques ont été doublées (constantes diélectriques à température ambiante de 3500 et supérieure à 6000 à la température de Curie ferroélectrique) La résistance électrique des joints de grains est diminuée lors du frittage SPS, ce qui a pour effet de réduire l'influence des joints de grains dans la permittivité et la résistance des céramiques de BaTiO₃ [31,32].

Des poudres nanométriques de MgO ont été densifiées par Chaim *et al.* [33]. Les matériaux obtenus présentent des transparences égales à 40% ou 60% (respectivement pour $\lambda = 550$ nm et $\lambda = 700$ nm) de celle d'un monocristal de MgO. Ces objets densifiés possèdent en effet des grains et des porosités de tailles nanométriques, inférieures aux longueurs d'ondes utilisées. Xiong *et al.* [34] ont cherché à densifier du nitrure d'aluminium. Une compacité de 98,6% a été obtenue, mais elle reste insuffisante pour atteindre la transparence. Ils ont montré que l'ajout de quelques pourcents massiques de CaF₂ a permis une densification totale et l'obtention d'échantillons transparents.

La technique SPS permet également de réaliser des pastilles multimatériaux, avec des microstructures à gradient de composition [35], de type sandwich [35,36] ou cœur/écorce [37]. Ceci est dû de la rapidité du traitement de mise en forme qui permet de contrôler l'interdiffusion et/ou la réaction entre les matériaux adjacents. TiN et Al₂O₃, matériaux de nature et de propriétés différentes, ont pu être co-frittés [38], et des interfaces bien définies ont été obtenues. La technique SPS est donc une méthode éprouvée pour préparer des objets multifonctionnels.

I.2 Principaux mécanismes de frittage

I.2.1 Définition du frittage

Le frittage est un processus faisant évoluer, lors d'un traitement thermique, la microstructure d'un système constitué de particules individuelles empilées (ou d'un aggloméré poreux), soit sans application de pression externe (frittage naturel) ou en appliquant simultanément une pression (frittage sous charge). Le système évolue spontanément dans le sens de la réduction de son énergie libre globale ce qui entraîne le plus souvent une diminution importante, voire une élimination totale, de sa porosité et donc la densification du matériau. Il en résulte une bonne consolidation et une modification importante de la plupart des propriétés du matériau. Ce processus suppose la présence permanente d'au moins une phase solide de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimensions au système considéré [39].

Frittage naturel et frittage sous charge peuvent eux-mêmes être divisés en deux modes, le frittage en phase solide et le frittage avec phase liquide (Figure I.5). Il est également possible de distinguer le frittage non réactif ($A \rightarrow A$), c'est à dire sans aucune réaction chimique, du frittage réactif ($A + B \rightarrow C$) [40].

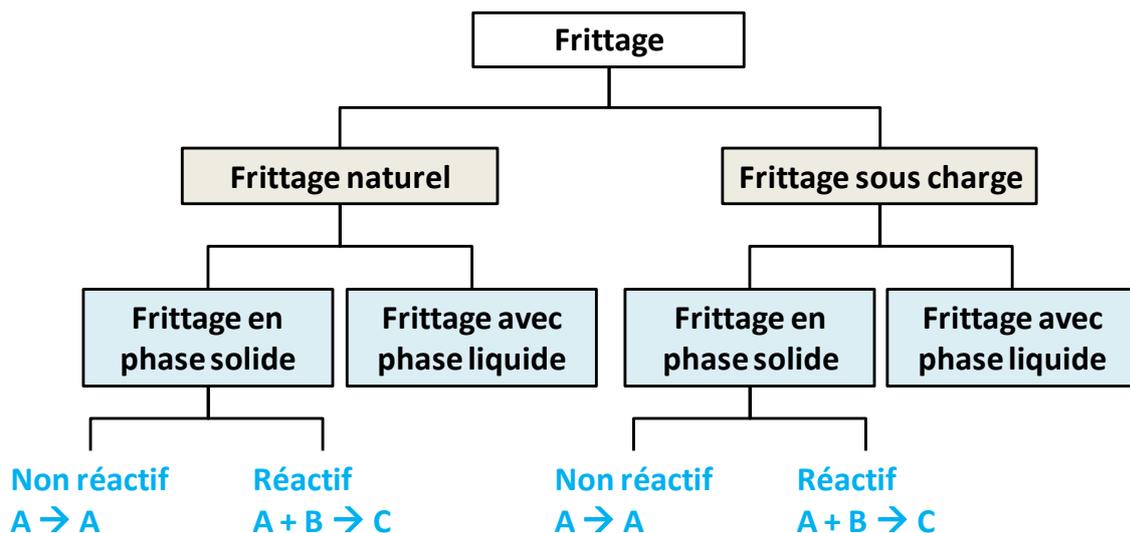


Figure I.5 : Les différents types de frittage [40]

I.2.2 Le frittage naturel

Le chauffage du matériau jusqu'à une température suffisante a pour but d'activer les cinétiques des mécanismes de frittage mis en jeu. A une température donnée, il existe un (des) mécanisme(s) prédominant(s) et donc une évolution particulière du matériau (taille de grains, porosité, ...) qui dépend de sa microstructure initiale et de sa composition.

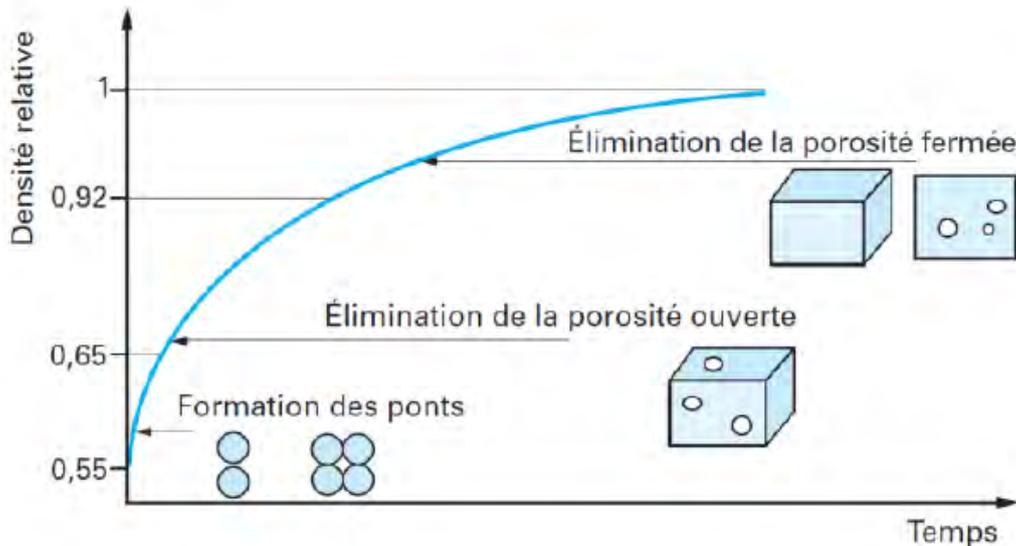


Figure I.6 : Evolution de la densité relative au cours du frittage [40]

Pour un matériau donné, si on considère un traitement isotherme à la température adéquate pour le densifier totalement, la densification suit l'évolution en fonction du temps représentée sur la Figure I.6. A l'instant initial, la densité relative du matériau (rapport entre la masse volumique du corps à l'instant t et la masse théorique du corps complètement dense) est entre 0,5 et 0,6. La formation de ponts (joints de grains) se réalise rapidement, lui procurant une résistance mécanique tout en augmentant faiblement sa densité relative. La construction des joints de grains se termine pour une densité relative d'environ 0,65. A cet instant, les pores sont de forme tubulaire et communiquent entre eux et/ou avec l'extérieur (porosité ouverte). Par la suite, la régression de la porosité conduit à des pores de forme quasi-sphérique (porosité fermée). Cette transition entre porosité ouverte et porosité fermée est située vers une densité relative de 0,92 [40]. Les gaz piégés dans ces pores isolés peuvent rendre difficile leur élimination ultérieure.

Pour un solide, si on appelle P_i la pression à l'intérieur (sous la surface) et P_∞ la pression de vapeur au-dessus d'une surface plane, ces deux pressions ne sont égales que si le solide est plan. Pour un grain sphérique de rayon r , la pression P_i est donnée par la relation de Laplace ci-dessous (I.1) :

$$P_i = P_\infty + \frac{2\gamma_{sg}}{r} \quad (\text{I.1})$$

γ_{sg} étant la tension interfaciale solide-gaz.

Sous la surface sphérique (convexe) du grain, la pression P_i est donc supérieure à la pression de vapeur P_∞ , ce qui révèle l'existence de forces de compression à la surface du grain. Si le grain présente une surface concave, par exemple au niveau d'un pore fermé, le rayon r est négatif et P_i est donc inférieur à P_∞ , ce qui traduit l'existence de forces de tension à la surface du grain. Cette démarche est étendue à des surfaces courbes mais non sphériques et aux grains séparés par des joints de grains non plans. Ces deux types de contraintes (compression ou tension), qui peuvent aussi s'interpréter en termes d'excès ou de défaut de matière, sont à l'origine des transferts de matière qui s'effectuent lors du frittage. Elles sont considérées comme les forces motrices du frittage naturel. Différents mécanismes ont été admis pour décrire le processus de frittage naturel (Tableau I.1, [40]).

Tableau I.1 : Tableau des mécanismes contrôlant le processus de frittage naturel [40]

Mécanisme	Nature du transfert	Source de matière	Puits de matière
1	Transport gazeux	Surface des grains	Pont
2	Diffusion superficielle	Surface des grains	Pont
3	Diffusion en volume	Surface des grains	Pont
4	Diffusion en volume	Joints de grains	Pont
5	Diffusion aux joints de grains	Joints de grains	Pont
6	Déformation plastique	Volume	Pont

Si la source de matière est à la surface des grains, le transfert peut se réaliser en phase solide ou en phase gazeuse. Le transfert par la phase gazeuse (transport gazeux, mécanisme 1, Tableau I.1) comprend la sublimation au niveau de la surface convexe, un transfert à l'état gazeux vers les zones concaves puis une condensation à l'état solide sur la surface convexe.

Dans le cas où le flux se propage par la phase solide, deux chemins de diffusion sont possibles :

- à la surface des grains ; on parle de diffusion superficielle (mécanisme 2, Tableau I.1)
- à l'intérieur des grains ; on parle de diffusion dans le volume (mécanisme 3, Tableau I.1)

Dans le cas où le centre des joints de grains est la source de matière, deux chemins de diffusion sont encore envisageables :

- Dans le volume des grains ; diffusion en volume (mécanisme 4, Tableau I.1)
- Aux joints de grains ; diffusion aux joints de grains (mécanisme 5, Tableau I.1)

Enfin, il existe la possibilité de transferts de matière mettant en jeu les dislocations (déformation plastique par glissement des dislocations, et aussi quelque fois fluage par montée de dislocations), particulièrement pour les métaux ou certaines céramiques lorsqu'elles sont frittées sous contrainte importante (mécanisme 6, Tableau I.1) [40].

I.2.3 Frittage sous charge et frittage flash

Les intérêts d'employer une contrainte mécanique pendant le frittage sont d'augmenter la cinétique de densification, d'améliorer la densification des céramiques et de densifier à des températures plus basses en limitant la croissance des grains [41]. La machine de frittage sous charge est la combinaison d'une presse uniaxiale et d'un four. La poudre à fritter est placée dans une matrice, où pénètrent deux pistons qui permettent de transmettre la force appliquée. Ce dispositif est chauffé dans un four, maintenu sous vide ou sous atmosphère inerte, selon la nature de la résistance et de la matrice.

Il a été démontré que l'application de la pression à basse température permet la réorganisation des grains par glissement et la fracture de certains agglomérats, ceci permettant de faciliter ensuite la densification [42].

Lors du frittage sous charge, les mécanismes du frittage naturel sont incontestablement présents, mais ne sont pas les plus influents, et surtout ne permettent pas de justifier l'augmentation des vitesses de densification. Une nouvelle équation de cinétique de densification a été proposée, en prenant en considération l'influence de la pression [43] :

$$\frac{dd_r}{dt} = \frac{kP^n}{r^m} \quad (I.2)$$

Avec d_r : densité relative

t : temps

k : constante

P : pression appliquée

n : exposant de la pression

r : taille de grains

m : exposant de la granulométrie

Chaque régime cinétique est défini par des valeurs particulières du couple d'exposants (n , m), indiquées dans le Tableau I.2. Il a été envisagé de nouveaux mécanismes de densification tenant compte du fluage, dû à l'application de la pression.

Tableau I.2 : Valeurs des exposants de pression (n) et de granulométrie (m) pour les différents mécanismes de densification sous charge [41, 43]

Mécanisme de densification sous charge uniaxiale	Exposant de la pression (n)	Exposant de la granulométrie (m)
Fluage par diffusion en volume (Nabarro-Herring) [44, 45]	1	2
Fluage par diffusion aux joints de grains (Coble) [46]	1	3
Fluage par glissement aux joints de grains	1 ou 2	1
Réaction d'interface	2	1
Ecoulement visqueux	1	0
Fluage par montée des dislocations	>3	0
Déformation plastique par glissement des dislocations	>4,5	0

Pour la majorité des céramiques densifiées par frittage sous charge (sous pression modérée : 10-50 MPa), les valeurs de l'exposant de la pression ont été déterminées à $n = 1$ ce qui suppose que leur densification se réalise par un mécanisme de fluage par diffusion [47]. Il a cependant été reporté des valeurs plus élevées de n ($n > 3$), correspondant à un mécanisme de fluage par montée de dislocations, pour des céramiques telles que la zircone ou la magnésie [48].

Nous avons vu que la machine SPS est similaire à une presse à chaud, et nous verrons par la suite qu'elle permet également d'augmenter fortement les cinétiques de densification. Nous pouvons considérer en première approximation que les mécanismes du frittage sous charge peuvent être pris en compte pour la technologie SPS. Il est également envisagé que de nouveaux mécanismes peuvent se rajouter à ceux du frittage sous charge. De nombreux auteurs considèrent les équations cinétiques suivantes pour la détermination des mécanismes de densification [49,50,51,52] :

$$\frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} = \frac{B\Phi\mu_{eff}^b}{kT} \left(\frac{b}{D}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (I.3)$$

où d_r est la densité relative instantanée, t le temps, B une constante, Φ le coefficient de diffusion, b la norme du vecteur de Burgers, k la constante de Boltzmann, D la taille des grains, σ_{eff} la contrainte effective sur la poudre et μ_{eff} le module de cisaillement au temps t , m et n les exposants de la taille des grains et de la contrainte.

Selon Helle *et al.* [53], certains termes de la relation (I.3) peuvent être calculés grâce aux relations suivantes :

$$\sigma_{eff} = \frac{1 - d_{r0}}{d_r^2(d_r - d_{r0})} \sigma_{mac} \quad (I.4)$$

Avec σ_{mac} : pression de compaction macroscopique (GPa)

d_{r0} : densité relative à cru

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}(d_r - d_{r0})}{2(1 + \nu_{eff})(1 - d_{r0})} \quad (I.5)$$

Avec E_{th} : module d'Young théorique (GPa)

ν_{eff} : coefficient de Poisson

Bernard-Granger *et al.* [51] ont démontré que la relation (I.3) peut être ré-écrite pour un domaine de température et de temps où la croissance des grains est très faible voire nulle :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} = K_0 \frac{e^{\frac{-Q_d}{RT}}}{T} \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)^n \quad (I.6)$$

Avec K_0 : constante

Q_d : énergie d'activation du mécanisme de densification prédominant

Pour déterminer l'exposant n, on transforme la relation (I.6) de la façon suivante :

$$\ln \left[\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right] = n \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) + K_1 \quad (I.7)$$

Avec K_1 : constante pour un palier isotherme

L'exposant n, coefficient relatif à la contrainte appliquée, est déterminé par la pente de la droite :

$$\ln \left[\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right] = f \left[\ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) \right]. \quad (I.8)$$

En utilisant la valeur de n obtenue, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de densification Q_d par l'équation suivante :

$$\ln \left[\frac{T}{\mu_{eff}} \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}} \right)^n \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right] = -\frac{Q_d}{RT} + K_2 \quad (I.9)$$

Avec K_2 : constante

La pente de la droite d'équation $\ln \left[\frac{T}{\mu_{eff}} \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}} \right)^n \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right] = f \left(\frac{1}{T} \right)$ nous donne : $-\frac{Q_d}{R}$.

Il est important de noter que la valeur de l'énergie d'activation est très sensible à la valeur de l'exposant n . Toute variation ou approximation relative à n provoque un changement important de la valeur de l'énergie d'activation.

I.2.4 Interrogation sur les phénomènes mis en jeu lors du frittage flash

Le fonctionnement du SPS fait toujours l'objet de nombreux débats. Beaucoup considèrent uniquement la présence du frittage par effet Joule (Resistance Sintering, RS), alors que d'autres l'associent au frittage par décharges électriques (Electric Discharge Sintering, EDS) [8]. Pour trancher entre ces deux interprétations, il faudrait savoir si l'échantillon peut réellement se trouver dans les conditions favorables à la création d'arcs électriques, voir même d'un plasma. Sur l'aspect théorique du procédé SPS, beaucoup d'interprétations tournent autour de l'influence du courant lors du frittage SPS. Le nom de ce procédé, Spark Plasma Sintering, laisse entendre, la présence d'arc électrique permettant d'obtenir un plasma, accélérant le frittage (Figure I.7) [8].

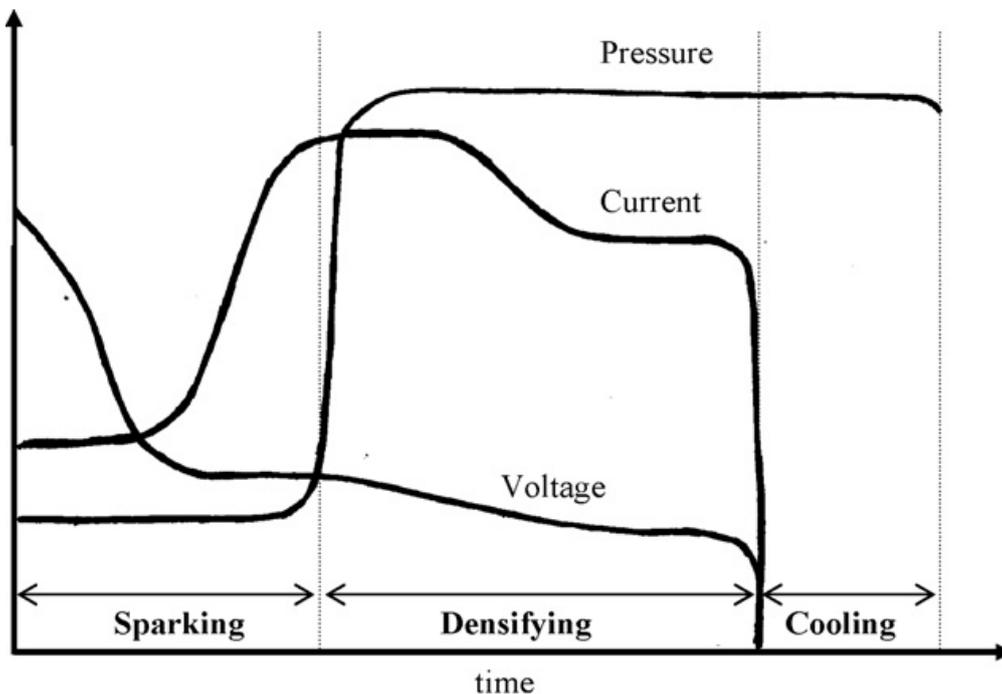


Figure I.7 : Cycle du procédé de frittage par arcs électriques [8]

Certains auteurs considèrent que ces phénomènes pourraient être présents [54]. Cependant cette hypothèse n'a toujours pas été démontrée expérimentalement, ce qui laisse place aux interrogations. Des phénomènes de diffusion ont été étudiés par Munir *et al.* [55] pour différentes architectures de matériaux, Mo/Si/Mo réalisés avec des feuillards de Mo sur wafer de Si, et Al/Au/Al à partir de poudres d'Aluminium et d'Or. Les résultats

expérimentaux montrent qu'il n'y a pas d'influence du sens du courant, mais la présence du courant dans l'échantillon permettrait l'augmentation de la formation du composé intermétallique (Figure I.8) [56, 57].

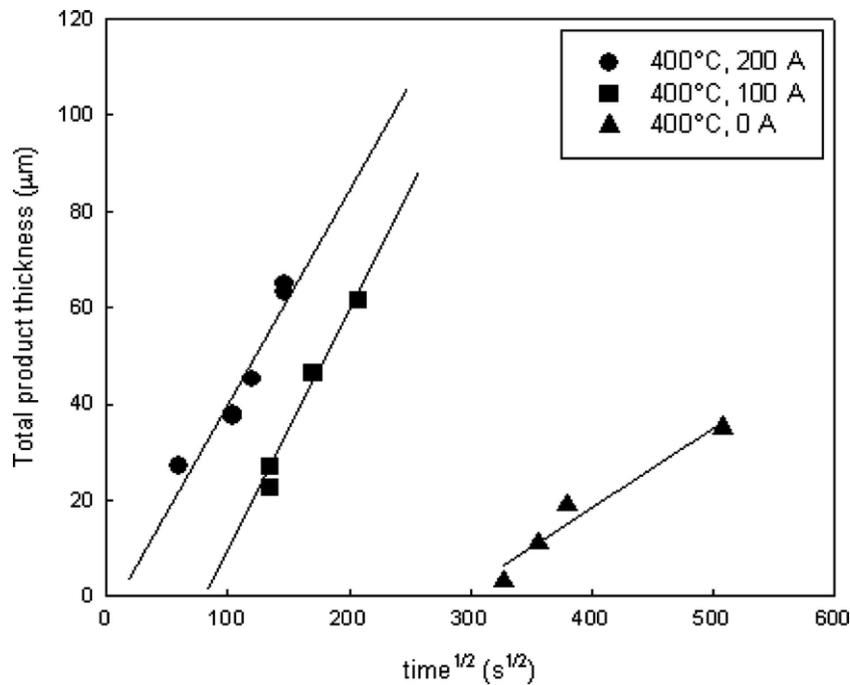


Figure I.8 : Effet du courant sur la formation de l'intermétallique entre des couches Al et Au [55]

Selon les essais de Chaim *et al.* [54] avec de la poudre de magnésie nanométrique, et les calculs qu'il réalise dans cet article, des charges électriques pourraient s'accumuler dans les compacts sous les tensions de 6 à 20V. La décharge par arc pourrait alors être présente pour des tailles critiques de grains qui dépendent des propriétés du matériau. Les plus grandes probabilités d'existence d'arc seraient réunies pour des particules fines, de 10 à 100 nm, et cette taille critique augmenterait avec l'élévation de la température. Le courant pulsé serait essentiel pour conserver ou générer une accumulation de charges à la surface des grains. La décharge ioniserait le gaz avoisinant les particules et permettrait la formation d'un plasma. Ceci aurait pour conséquence d'augmenter significativement la température locale et par là même les mécanismes de diffusion. Shen *et al.* [58] arrivent à des conclusions identiques, et stipulent que les décharges provoqueraient la désorption de différentes espèces de la surface des particules, telles que H₂O, CO₂ et OH⁻. L'énergie dissipée pourrait également favoriser la formation de divers défauts de surface (comme par exemple sur la surface d'un polymère, Figure I.9 [59]) et ainsi que la diffusion aux joints de grains lors d'étapes ultérieures de la densification.

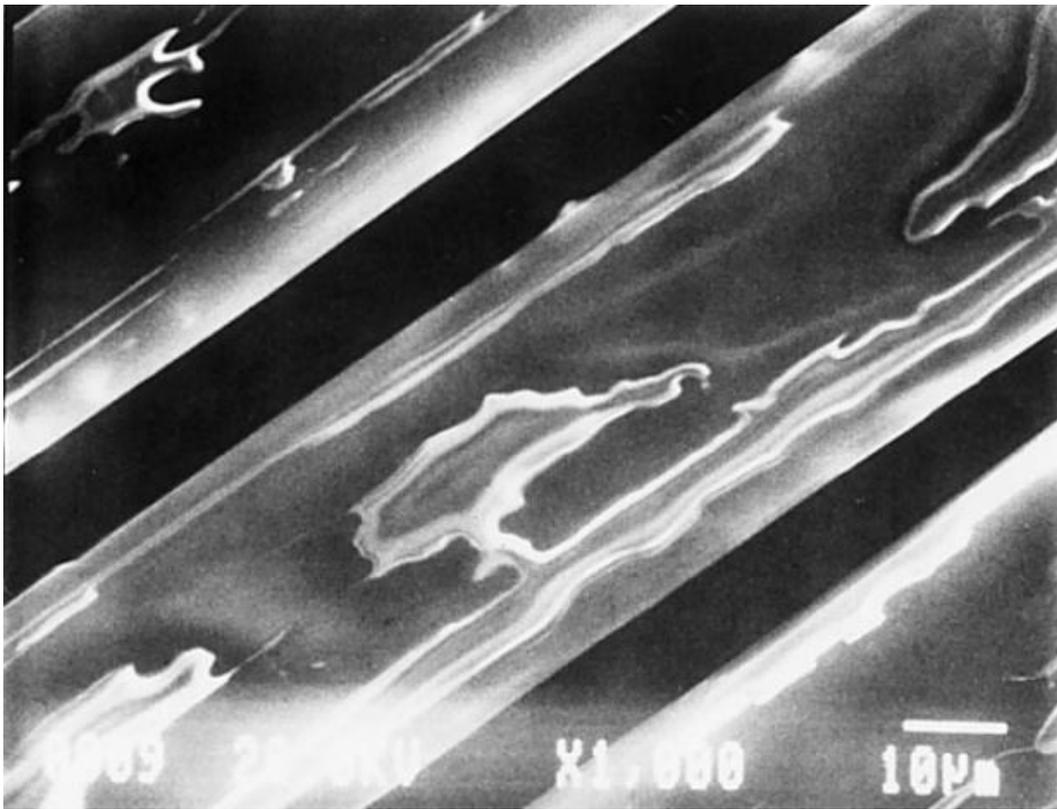


Figure I.9 : Micrographie de fibres polyéthylène exposées à des décharges électriques dans l'air [59]

Ces dernières hypothèses et conclusions ont été rejetées par Hulbert *et al.* [60,61], car leurs résultats expérimentaux, basés sur de la spectroscopie atomique in-situ et des mesures in-situ ultrarapides de tension, n'ont pas mis en évidence de formation de plasma. D'autres travaux menés par Munir et Schmalzried [62] indiquent que la présence d'arc, et/ou de décharge plasma n'a pas été clairement prouvée, et ils proposent que seul le champ électrique serait à l'origine de densifications plus rapides. Carney et Mah [63] ont fritté de l'alumine par SPS dans les conditions normales et en intercalant des couches de nitrure de bore. Ils n'ont constaté aucune différence de microstructure ou de densification entre les deux céramiques. Ils ont donc conclu que le courant pulsé ne joue pas un rôle spécifique lors de la densification des matériaux isolants.

Pour d'autres chercheurs [64,65] la technique SPS n'a pas de spécificité particulière par rapport aux autres méthodes de frittage. Ils considèrent que l'accroissement de la cinétique de densification peut s'expliquer par une pression appliquée supérieure et/ou par une température mal déterminée au niveau de l'échantillon. En effet, le chauffage est le plus souvent très rapide et le contrôle de température pendant le cycle de frittage se réalisant par thermocouple ou par pyromètre optique à la surface de la matrice en graphite, ne permet pas de connaître précisément le cycle thermique subi par l'échantillon. Bernard-Granger *et al.* [66] montrent que les résultats obtenus en termes de tailles de grain et de densification pour le frittage de la

zircones sont identiques entre le SPS et le frittage sous charge HP (mis à part la durée du cycle).

La technique SPS a permis d'améliorer le frittage de nombreux matériaux difficiles à densifier par des techniques conventionnelles. Elle reste cependant source de nombreuses interrogations sur les mécanismes de densifications. Il est important de noter que les conditions thermo-électriques rencontrées par les échantillons pendant leur cycle de frittage ne sont pas complètement caractérisées, ceci ne permettant pas de conclure correctement sur les mécanismes mis en jeu et sur l'influence du courant sur le frittage des matériaux. La mise en place d'une instrumentation thermique et électrique doit nous permettre de mieux appréhender les conditions thermo-électriques du dispositif SPS pendant le frittage des matériaux. De plus, ces données nous permettront d'affiner les résultats des modèles numériques nous permettant d'atteindre des informations difficilement accessibles expérimentalement.

I.3 Instrumentations électriques et thermiques

La connaissance des conditions électriques et thermiques rencontrées par les échantillons frittés dans la machine SPS est un élément d'analyse nécessaire à la détermination des mécanismes de densification et aux phénomènes (arc-électrique et plasma) présents pendant les cycles. Le courant électrique délivré par ce procédé provoque, par effet joule, le chauffage des outillages et, selon les cas, du matériau permettant ainsi le frittage de ce dernier. Il est néanmoins important de noter que la présence du courant à travers la poudre conductrice influence probablement leur densification.

Pour déterminer les conditions électriques et thermiques des échantillons, il est important de connaître les propriétés des éléments du dispositif de frittage SPS. Les propriétés électriques et thermiques des matériaux massifs sont caractérisées en fonction de la température. Ces propriétés sont disponibles dans les tableaux des propriétés des matériaux massifs [67] ou données par les fournisseurs, par exemple pour les éléments en graphite, par la société Mersen [68]. Seules les propriétés électriques et thermiques des contacts entre les éléments sont peu reportées dans la littérature en fonction de la température. Les contacts dépendent fortement de la dilatation des matériaux, de l'état de surface des contacts et de la pression appliquée.

La mesure et la caractérisation des signaux électriques en fonction de la température du dispositif est une des étapes de la définition du procédé SPS. Nous focaliserons la bibliographie de l'instrumentation SPS sur quelques études concernant les variations de contact du dispositif et les instrumentations électriques. Dans un premier temps, nous chercherons à déterminer les conditions expérimentales nécessaires afin de minimiser l'influence des résistances de contact. Dans un second temps, nous ferons un état des lieux des instrumentations électriques du SPS afin de mettre en avant différents types de caractérisation déjà employés et de définir les limites et les avantages de ces méthodologies. Cette approche nous permettra ensuite de définir, dans cette thèse, le montage instrumental adéquat (capteurs, système d'acquisition, traitement de données) à mettre en place pour pouvoir réaliser la caractérisation thermo-électrique de notre machine SPS.

Différentes équipes ont cherché à déterminer les caractéristiques du courant électrique pendant le frittage SPS. Les principales interrogations tournent autour de la répartition du courant dans l'enceinte de pressage, et notamment sur la fraction de celui-ci présent au sein des différents types d'échantillons pendant leur frittage. La détermination des valeurs d'intensité délivrées par la machine SPS a été réalisée de manière indirecte par la mise en place de mesures impliquant des calculs utilisant la loi d'ohm, ou de manière directe par des mesures d'intensité de courant total.

Les propriétés électriques de chaque élément du dispositif en fonction de la température sont reportées dans des bases de données matériaux. Seule la caractérisation électrique et thermique des contacts semble rester un problème difficile à résoudre. Les travaux de Grasso *et al.* [69] ont cependant été focalisés sur l'influence des contacts entre les différents éléments constituant les matrices en graphite pour le frittage SPS. Les contacts horizontaux sont considérés comme influant très peu sur la répartition de température, car les pressions exercées pendant les cycles minimisent les défauts de contact entre les pièces en graphite [25,70,71]. Seules les résistances des contacts verticaux seraient à l'origine de variations de température dans le système chauffant. De plus, Grasso *et al.* considèrent que le jeu présent entre les pistons et la matrice augmente avec le vieillissement et l'utilisation répétée de cet outillage en graphite. Les manipulations ont été réalisées sur la machine SPS 1050 de la société SPS Syntex Inc., pouvant délivrer un courant maximum de 5000 A et une tension maximum de 10 V. Leurs expériences se focalisent sur l'influence des espaces entre les pistons et la chemise en graphite sur les gradients de température. La matrice en graphite (GS-203 fourni par Syntex Inc.) est de diamètre intérieur 20 mm, de diamètre extérieur 50 mm et de hauteur de 40 mm. L'échantillon pour cette expérience est un disque en graphite

(même graphite que pour la matrice) de diamètre 20 mm et 8 mm d'épaisseur. Ils ont fait varier la dimension du diamètre des pistons par rapport au diamètre nominal de 20 mm (Figure I.10) : 19,80 mm, 19,90 mm, 19,95 mm et 19,98 mm ce qui correspond respectivement à des écarts verticaux entre la matrice et le piston de 0,2 mm, 0,1 mm, 0,05 mm et 0,02 mm. Dans cette étude, la feuille de graphite (Papyex[®]) n'est pas employée pour les contacts verticaux. La machine SPS est contrôlée pour un courant constant de 1900 A et pour une pression de 40 MPa.

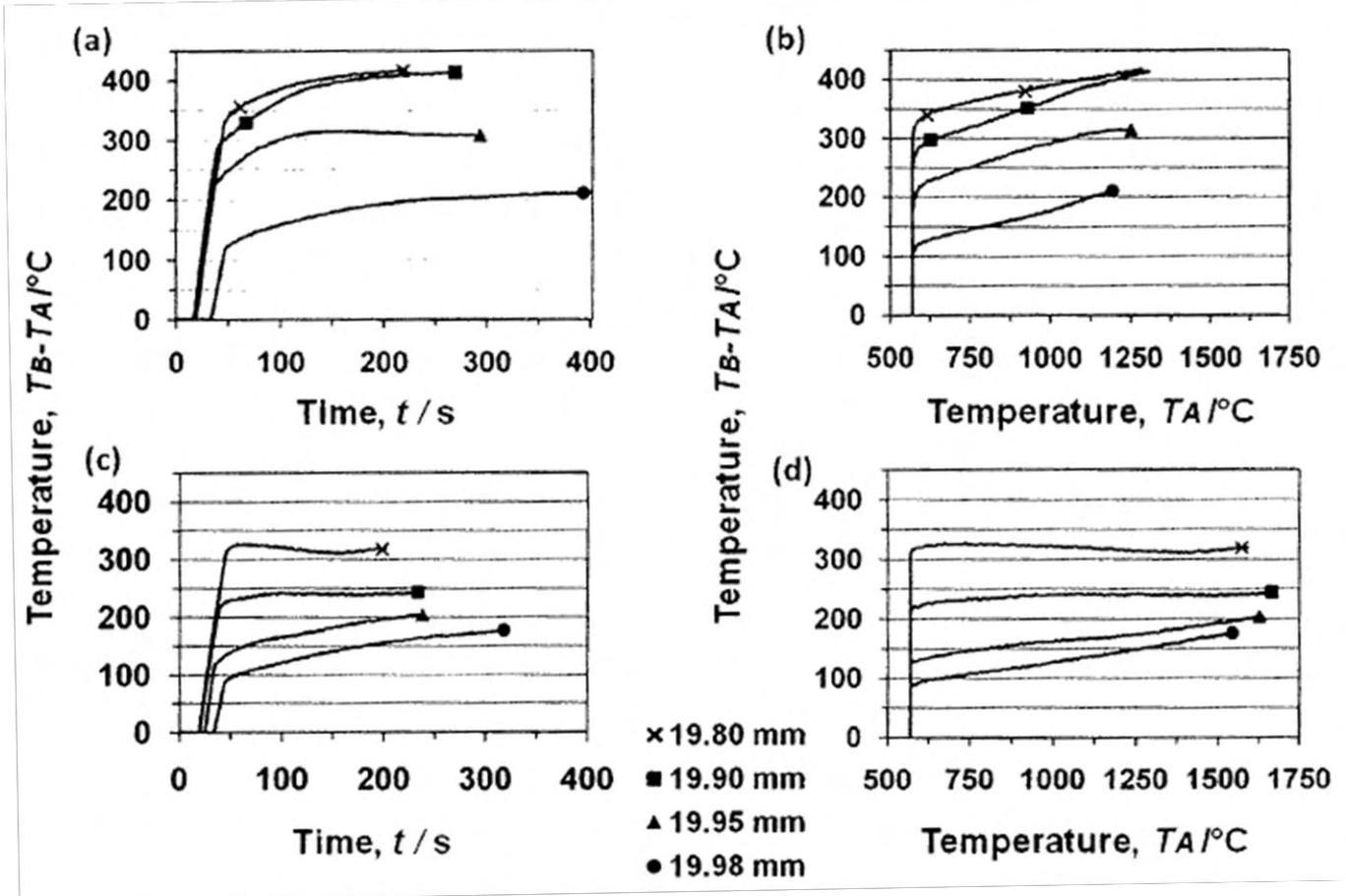


Figure I.10 : Différences de température entre le bord de l'échantillon (T_B) et la surface de la matrice (T_A) pour différents diamètres de pistons ; (a) et (b) sans le feutre isolant de carbone, (c) et (d) avec le feutre isolant de carbone [69].

Dans cette étude de Grasso *et al* [69], nous pouvons constater logiquement que plus l'espace entre les éléments est important (ce qui représente un mauvais contact), plus ces contacts ont une influence sur le chauffage de la matrice par effet Joule. Le gradient de température entre l'échantillon et la surface de la matrice augmente avec l'augmentation de l'espace entre les pièces de la matrice. Les résistances électriques et thermiques de contact sont fortement influencées par la valeur du jeu fonctionnel ménagé entre les pistons et la matrice. Cela a pour effet de modifier les gradients de température ainsi que la résistance

globale du dispositif SPS. L'utilisation du feutre isolant en carbone sur la matrice permet de diminuer l'écart de température entre le centre de l'échantillon et la surface de la matrice. Ces résultats montrent qu'il y a de forts écarts de température entre l'échantillon conducteur et la température de contrôle en surface de matrice. Pour une matrice de diamètre intérieur 20 mm et un jeu de 0,02 mm, un écart de température de 100°C est rapidement atteint et peut atteindre 400°C pour un jeu de 0,2 mm.

Dans notre cas, lors des manipulations de caractérisation thermo-électrique du dispositif, il sera très important de se placer dans des conditions où les contacts pourront être considérés comme parfaits. A la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF²), le jeu entre les pistons et le diamètre interne des chemises en graphite est de 0,4 mm, et une feuille en graphite (Papyex[®]) de 0,2 mm d'épaisseur enroulée autour des pistons permet de limiter les défauts des contacts verticaux en remplissant le jeu entre les pistons et la matrice. Cette feuille facilite également le démoulage des échantillons. Les travaux fondamentaux sur la modélisation de la distribution du courant et de la température d'Anselmi-Tamburini *et al.* [72] sont réalisés dans des conditions de pression élevée pour des échantillons denses, afin de réduire les défauts de contact horizontaux entre les éléments du dispositif SPS. Nous devons nous placer dans ces conditions pour limiter l'influence des contacts pendant notre étude thermo-électrique du dispositif SPS.

Des études du courant pulsé ont été réalisées par Chen *et al.* [56] sur une machine SPS 1050 (SPS Syntex Inc.) qui peut produire une intensité maximale de 5000 A et une tension maximale de 10 V. Les valeurs des impulsions de courant ont été déterminées par la mesure de la tension aux bornes d'un cylindre en graphite de 19 mm de diamètre et 25 mm de long, dont la résistivité électrique totale était de $1,3 \times 10^{-3} \Omega$. Bien que non spécifié dans l'article, on peut supposer que c'est l'utilisation de la loi d'ohm qui a permis de calculer les valeurs d'intensité instantanée et de déterminer ensuite trois valeurs caractéristiques du courant (Figure I.11 c) : I_{average} , I_{RMS} et I_{peak} .

La valeur efficace (I_{RMS}) du courant correspond à l'intensité utilisée pour chauffer par effet Joule et obtenir une température donnée. Elle est indépendante de la séquence d'impulsions ce qui signifie que pour une température donnée quelque soit la séquence d'impulsions programmée elle reste constante. En revanche, la valeur d'intensité de crête (I_{peak}) augmente et la valeur moyenne (I_{average}) diminue, lorsque le nombre d'impulsions ON diminue.

Chen *et al.* montrent également qu'il y a des anomalies dans le nombre d'impulsions. Ainsi sur la Figure I.11 (a), pour les différentes séquences ; il y a 3 impulsions ON pour une séquence d'impulsions programmée à 2 ON et 8 OFF (2-8), 5 impulsions ON pour la séquence 4-6, 7 ON pour la séquence 6-4. Il semble que les séquences d'impulsions délivrées par la machine ne soient pas constantes le long des cycles étudiés. De plus, la durée théorique des impulsions de 3 ms annoncée par le constructeur ne semble également pas être respectée (Figure I.11 b).

Dans cette étude, nous pouvons mettre en question la validité des valeurs d'intensité, car elles sont obtenues de manière indirecte à partir de la mesure de la tension aux bornes du cylindre de graphite et du calcul par la loi d'ohm en utilisant la résistivité du graphite. Dans cette publication, nous ne savons pas si la valeur de $1,3 \times 10^{-3} \Omega$ correspond à la résistivité du graphite à la température de l'étude de 1270°C . La résistivité électrique du graphite diminuant avec l'augmentation de la température, cette méthodologie de détermination de l'intensité délivrée par la machine ne nous permet pas d'être sûrs des valeurs calculées et surtout de connaître précisément les valeurs d'intensité à différentes températures, c'est à dire tout le long d'un cycle de frittage.

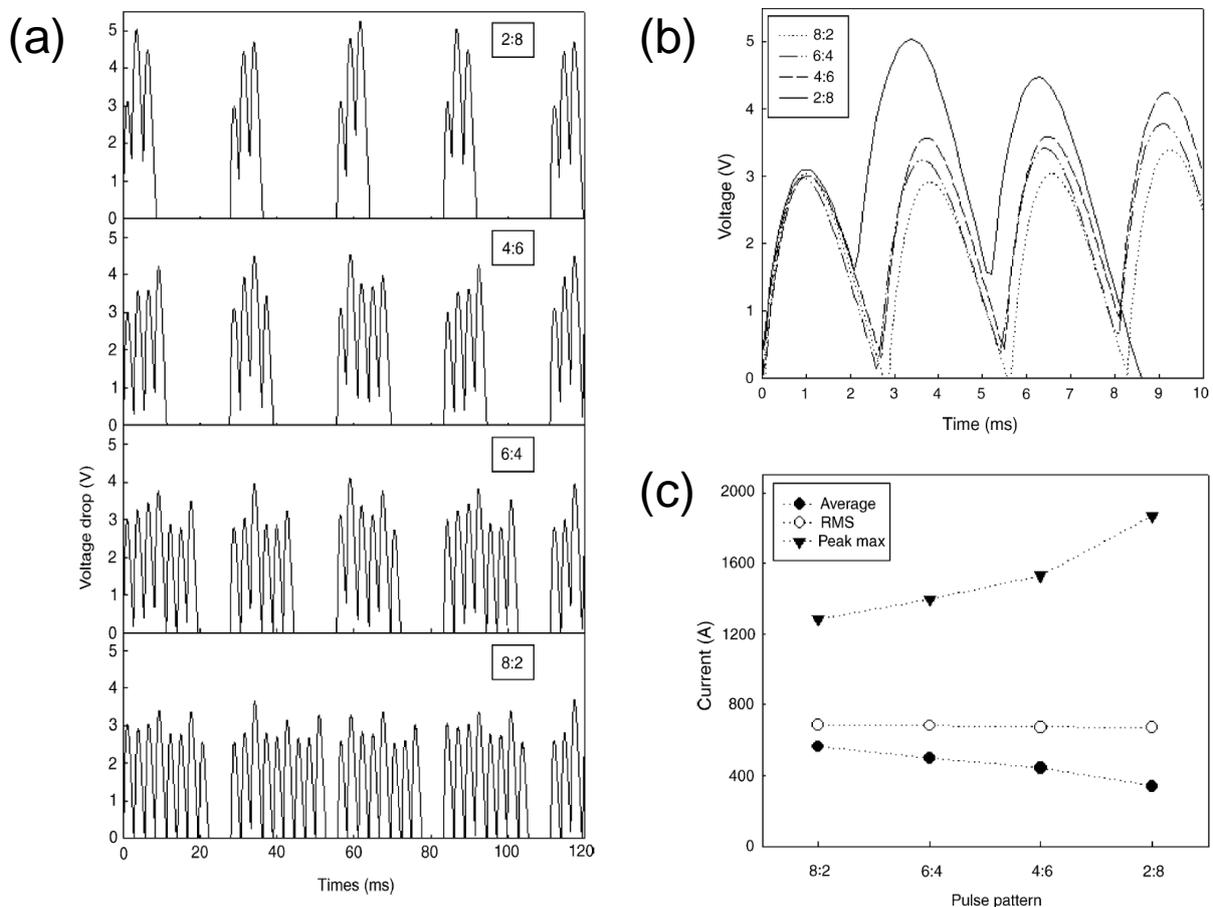


Figure I.11 : (a) Différentes séquences d'impulsions dans le SPS, (b) Changement d'amplitude de la tension en fonction de la séquence d'impulsions, (c) Dépendance de I_{moy} , I_{RMS} et I_{peak} avec la séquence d'impulsions [56]

Misawa *et al.* ont présenté une instrumentation électrique d'une matrice SPS pour mesurer l'évolution du courant durant le cycle de frittage d'un échantillon de ZnO [73]. Cette étude vise à déterminer la fraction du courant passant dans l'enceinte de pressage, et ainsi à déterminer celle circulant dans l'échantillon. Les manipulations ont été réalisées sur la machine SPS-3.20 MK-IV (SPS Syntex Inc.) avec une matrice en graphite de 30 mm de diamètre intérieur, 70 mm de diamètre externe et 60 mm de hauteur.

Plusieurs paramètres doivent être préalablement mesurés pour évaluer le flux de courant pendant le cycle SPS. Il est important de prendre en compte l'évolution du comportement électrique du système matrice/poudre en fonction de la température et de la pression. Les grandeurs électriques de chaque matériau pulvérulent sont dépendantes de la température. Il est important de noter que ces propriétés peuvent également évoluer avec la densification de la poudre et la modification de sa microstructure.

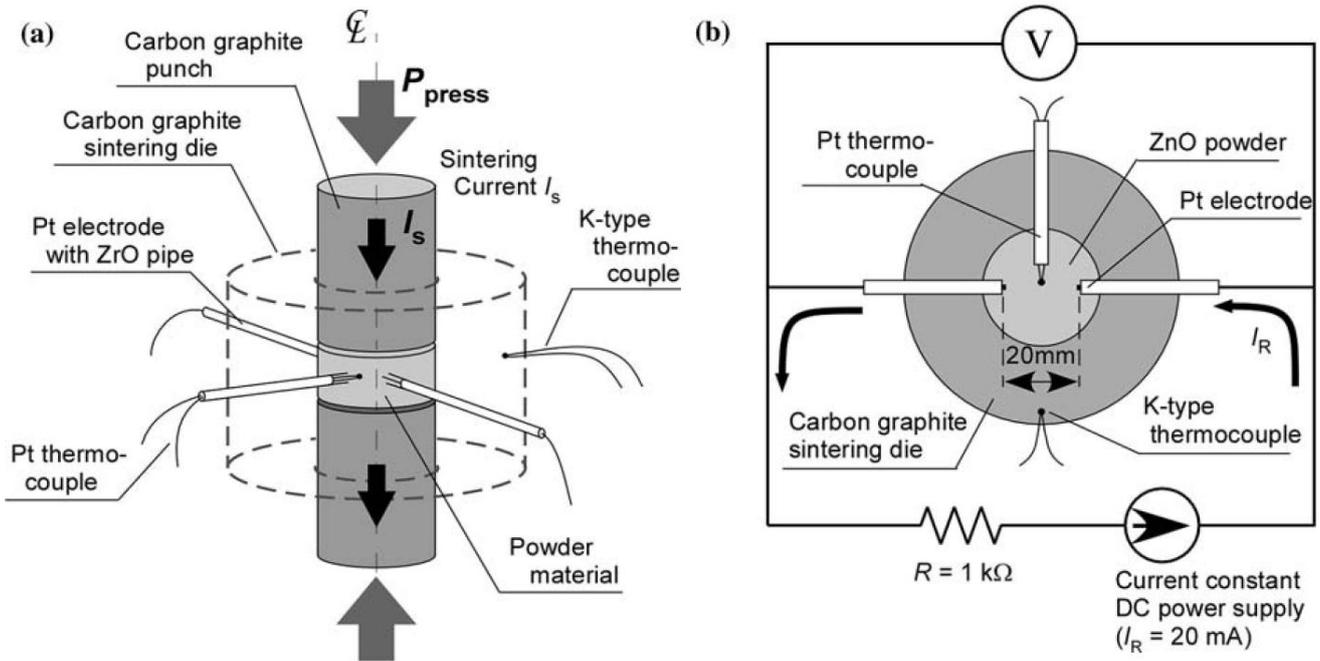


Figure I.12 : (a) enceinte de frittage et électrodes de platine, (b) systèmes de mesures de température et de résistance électrique de l'échantillon de ZnO [73]

Le système utilisé par Misawa *et al.*, pour mesurer in-situ l'évolution de la résistivité de l'échantillon en fonction de la température est représenté en Figure I.12(a), il est composé d'un thermocouple en platine et de deux électrodes permettant la mesure de résistivité de la poudre de ZnO. Le montage électrique (Figure I.12(b)) est composé d'un générateur de courant de 20 mA, et d'une résistance de 1 k Ω en série avec la résistance de l'échantillon. Un voltmètre est branché aux bornes en platine placées de chaque côté de l'échantillon [73].

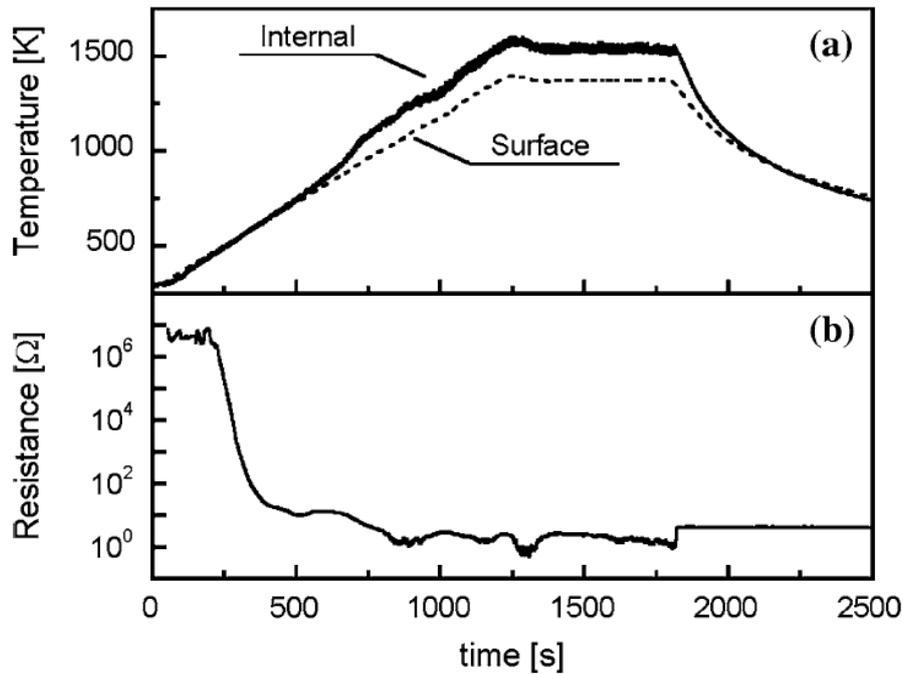


Figure I.13 : Evolutions de la température et de la résistivité électrique de l'échantillon de ZnO pendant le frittage : (a) température de l'échantillon, (b) résistance électrique [73]

Les mesures de la résistivité électrique en fonction de la température mettent en évidence une diminution de cinq ordres de grandeur de la résistance de l'échantillon ZnO (Figure I.13 (a) et (b)). Cette chute est observée dès le début de la rampe en température, dans le domaine de 450 K – 550 K, pendant la densification de l'échantillon. La diminution de la résistivité de l'échantillon ZnO est associée à sa densification.

Un capteur de courant (Figure I.14(a)), a ensuite été utilisé pour évaluer la densité de courant dans l'enceinte de pressage. Ce capteur est une sonde magnétique qui permet de mesurer le champ magnétique induit par le passage de courant. Différentes mesures ont été effectuées en la déplaçant radialement (r) au niveau de l'échantillon (Figure I.14(b)).

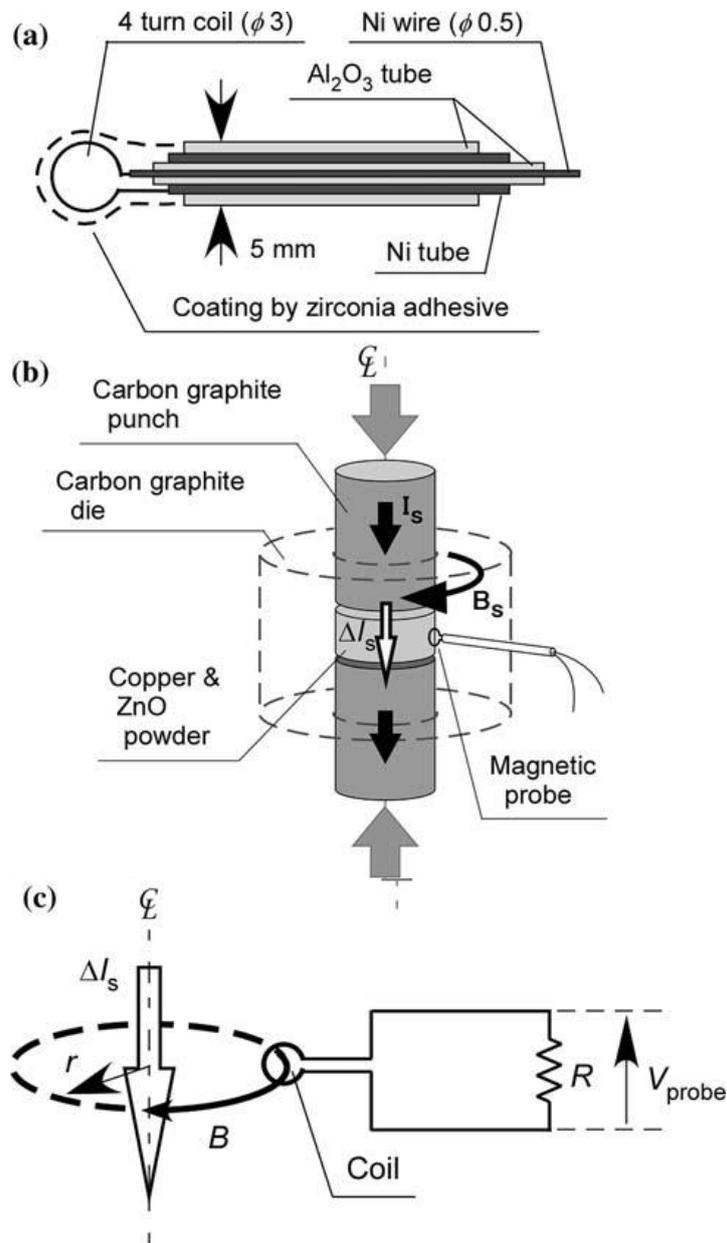


Figure I.14 : (a) coupe transversale de la sonde magnétique, (b) position relative de la sonde magnétique par rapport à l'échantillon fritté, (c) circuit de mesure [73]

Le courant pulsé (I_s) délivré par la machine SPS induit un champ magnétique B , ce dernier induit à son tour un courant dans le circuit de la sonde (Figure I.14(c)). Les variations du champ magnétique sont extraites sous forme d'une variation de la tension aux bornes d'une résistance R de valeur connue. Pour interpréter les signaux (mV) délivrés par cette sonde, il est nécessaire au préalable d'en réaliser une calibration. Pour cela, l'étude de la matrice cylindrique vide a été effectuée. Les auteurs ont considéré que le courant est homogène dans la matrice en graphite. La sonde est seulement capable de capter le champ magnétique situé à l'intérieur du cercle de rayon r (Figure I.14(c)). La calibration de la sonde permet de convertir la valeur de tension mesurée (en mV) en une valeur estimée de l'intensité du courant traversant la matrice (en kA). La mesure a été réalisée sur le cycle de frittage qui est effectué

sous vide moyen de 5 Pa, une pression de 2,5 MPa et une montée en température de 1 K/s jusqu'à $T_{\max} = 773 \text{ K}$ (500°C). Sur la Figure I.15, nous pouvons observer l'estimation du courant pour la matrice sans échantillon pour la séquence d'impulsions 12-2. La sonde magnétique est placée dans ce cas à $r = 25 \text{ mm}$. Sur la Figure I.15a, la mesure de la sonde en mV qui correspond seulement aux variations de courant, sans la prise en compte de la valeur continu du courant. La Figure I.15 b correspond au courant calculé par une intégration numérique des valeurs de la sonde. Cette estimation du courant interne est ensuite comparée au courant total estimé (Figure I.15 c). Les impulsions de courant à l'intérieur de la matrice ont une amplitude moyenne de 800 A, alors que les impulsions du courant total délivré par la machine ont une amplitude moyenne de 2500 A. Les séquences d'impulsion entre les deux enregistrements ont une durée de 33 ms pour les 12 impulsions et 5,6 ms pour le temps mort. Les auteurs indiquent que le signal du courant interne (Figure I.15 b) est fortement bruité à cause de l'amplification du signal de la sonde ou aux variations lente de la tension dues à la force thermoélectrique (effet Seebeck).

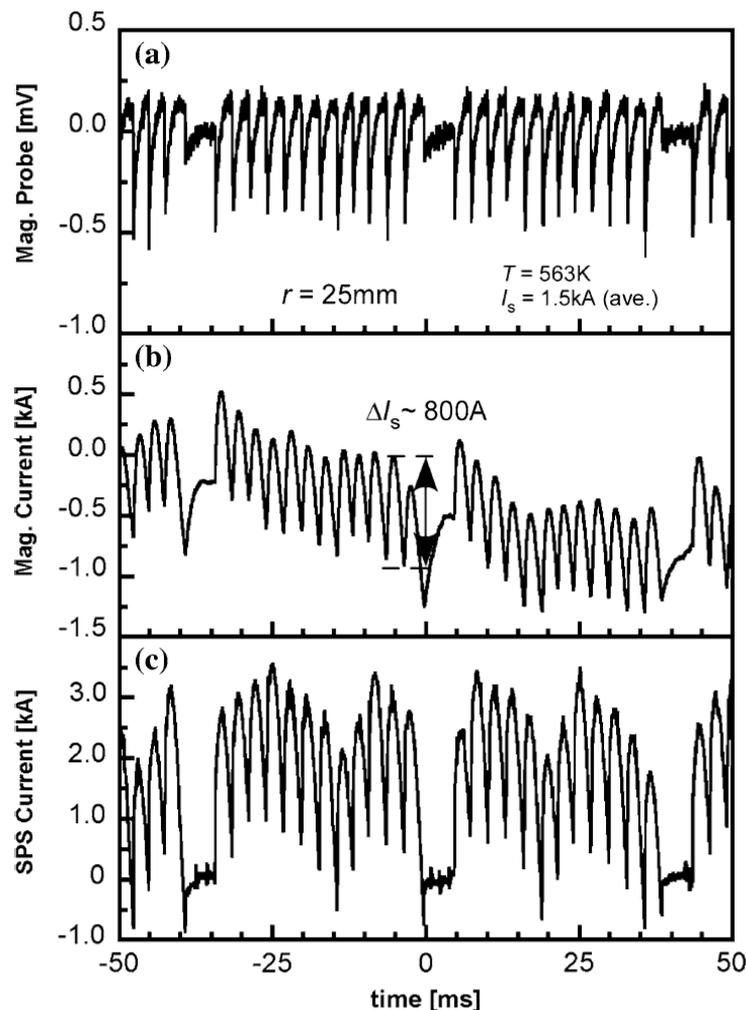


Figure I.15 : Estimation des résultats du courant interne par la sonde magnétique : (a) Données brutes de la sonde magnétique, (b) estimation du courant interne, (c) courant total du frittage [73]

Des mesures de courant similaires ont été opérées sur une poudre de Cu, et sur une poudre de ZnO avec une légère addition d'Al₂O₃, TiO₂ et CoO. Dans les deux cas, une forte diminution de la résistivité est observée à basse température avant le début de la densification. Le courant aurait, selon les auteurs, une influence sur le comportement et la progression du frittage SPS. A la fin de la densification de ces deux échantillons, la proportion du courant total dans l'échantillon serait proche des 6% pour ZnO dopé, et 30% pour le cuivre.

Dans ces conditions, cette instrumentation de l'enceinte de frittage a donc permis de mesurer les 12 impulsions de courant de la séquence d'impulsions programmée (12-2), et d'en estimer les valeurs crête de l'intensité. La position de la sonde de courant à proximité de la poudre peut permettre d'estimer le courant la traversant, en occultant la proportion de courant dans le graphite. Ce dispositif de mesures du courant pulsé est cependant soumis à de nombreuses approximations dues à la calibration, aux calculs de l'intensité en fonction de la résistivité de l'échantillon et aux traitements des signaux à la sortie de sonde. Les mesures effectuées sont fortement bruitées par le courant pulsé de la machine, et les variations de la position de la sonde peuvent également modifier les valeurs d'intensité calculées. Il est donc difficile de connaître exactement les valeurs d'intensité délivrées par la machine SPS.

Cincotti *et al.* [25] ont constaté que l'instrumentation de leur machine SPS 515S (Sumitomo Heavy Industries Ltd. - 1500A et 10V) permettait seulement d'avoir des valeurs moyennes de la tension et du courant. Ils ont choisi d'installer une nouvelle instrumentation afin de réaliser des mesures instantanées de tension et de courant à hautes fréquences et d'en calculer les valeurs efficaces, utiles pour le calcul du chauffage par effet joule. Un capteur de courant de type LEM, à boucle ouverte à effet Hall (HAX 2500-S, 5500A maximum, fréquence 25kHz) suivi d'un amplificateur de tension Dataforth Corp. (DSCA41-09, fréquence 3kHz, -40 à +40V) a été placé sur le circuit en cuivre de la machine SPS. Il permet de mesurer à hautes fréquences les variations d'intensité du courant délivré par le générateur de la machine SPS. La tension du dispositif est mesurée aux extrémités de la colonne en graphite. Toutes ces mesures sont directement collectées par un boîtier d'acquisition National Instruments (200kS/s, 12 bit, 16 entrées) et transférées sur un PC où un programme LABVIEW (National Instruments) a été conçu pour calculer instantanément les valeurs efficaces (RMS) et moyennes des mesures toutes les 0,5 secondes.

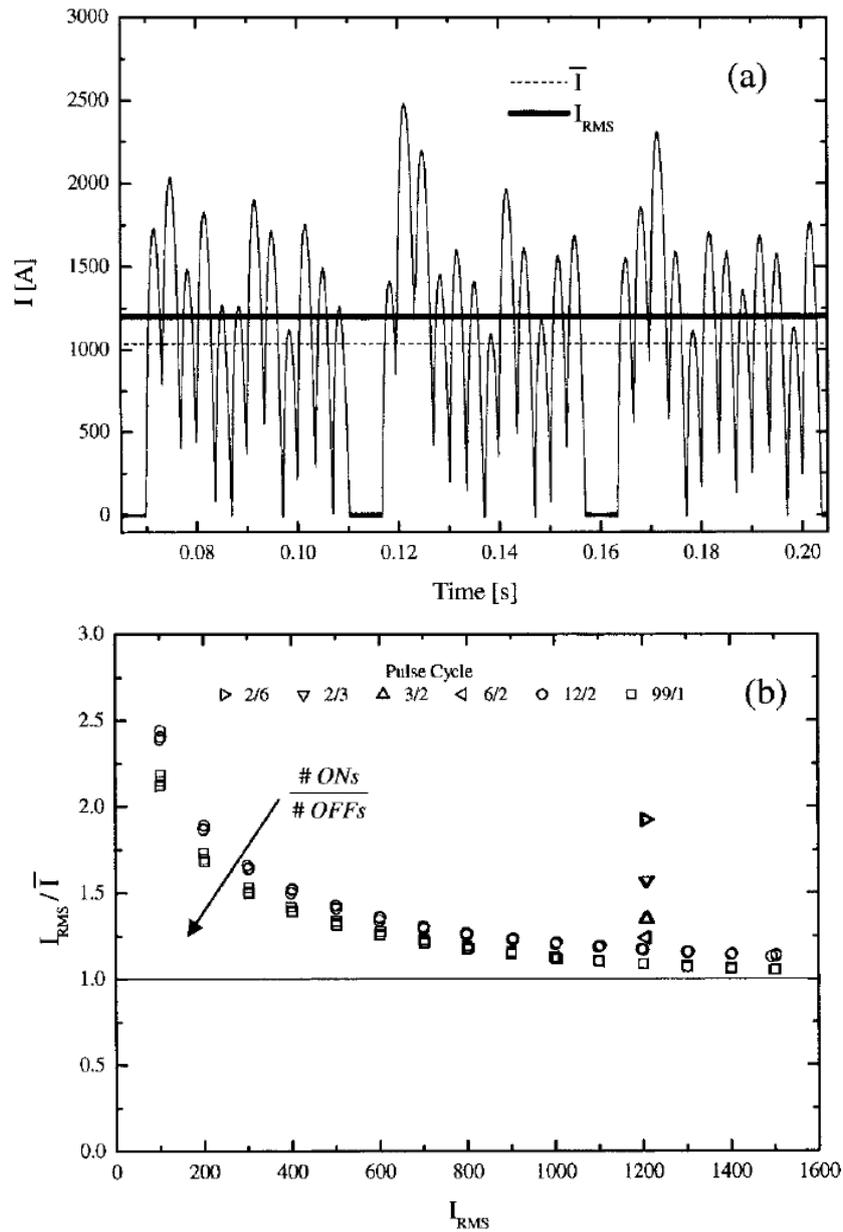


Figure I.16 : (a) Profils électriques instantanés, moyen et RMS pour une séquence d'impulsions 12-2, (b) Effets de la séquence d'impulsions sur I_{RMS}/I_{moy} en fonction de I_{RMS} [25]

Sur la Figure I.16 (a) les mesures du courant sur un échantillon de graphite montrent la forme des impulsions de la séquence 12-2, et leur permettent de calculer la valeur efficace I_{RMS} . Ils observent que certains pics ont tendance à se chevaucher. Sur la Figure I.14 (b), le rapport entre la valeur efficace et la valeur moyenne indique que le courant efficace est toujours supérieur au courant moyen, mais pour des intensités efficaces élevées le rapport tend vers 1. Les auteurs indiquent que plus le rapport entre le nombre d'impulsions ON et le nombre d'impulsions OFF augmente, plus le rapport entre le courant efficace et le courant moyen diminue ainsi l'intensité crête des impulsions.

Cette instrumentation permet de mesurer et de calculer les valeurs efficaces d'intensité et de tension indépendamment de la température. L'ensemble de l'instrumentation (capteurs/système d'acquisition/traitements des données sur PC) est autonome par rapport au dispositif étudié, et permet de réaliser des mesures quelle que soit la température du dispositif. La mise en place d'une telle instrumentation selon cette méthodologie devrait nous permettre de mieux connaître les valeurs électriques mises en jeu et de les lier à des conditions thermiques du dispositif SPS. Cela nous permettra d'établir les conditions thermo-électriques du dispositif et de mieux appréhender celles soumises aux échantillons. L'utilisation de ces données instrumentales nous permettra également d'affiner et de valider les résultats obtenus par des modélisations numériques du dispositif de la machine SPS.

I.4 Modélisation numérique

La simulation et la modélisation sont aujourd'hui de plus en plus des aides indispensables à la compréhension et à l'anticipation de nombreux phénomènes. Le développement de l'informatique permet de réaliser de plus en plus rapidement de nombreux calculs pour vérifier les raisonnements scientifiques. La modélisation est un complément nécessaire au décryptage des conditions thermo-électriques présentes au niveau des échantillons dans le dispositif SPS. L'application d'un courant pulsé aux bornes de l'outillage de frittage pose de gros problèmes de compréhension des phénomènes mis en jeu dans le frittage SPS. La répartition du courant dans l'outillage et dans l'échantillon est à l'origine des gradients de température par effet Joule. Nous n'allons nous intéresser dans ce paragraphe qu'au problème de répartition de courant et de température dans l'outillage et l'échantillon, et laisser de côté les interrogations sur les mécanismes de frittage mis en jeu, et les études mécaniques du dispositif.

L'utilisation des simulations analytiques et numériques ne sont cependant pas choses simples. Malgré des performances de plus en plus importantes en termes de capacité de calculs, il est obligatoire de bien définir un environnement avec son échelle, ses différents paramètres et les règles qui le régissent. Les notions théoriques doivent être sélectionnées afin d'obtenir des modèles simples se rapprochant des résultats recherchés. L'emploi de la simulation informatique nécessite une orientation de l'étude. Les modèles théoriques sont souvent sélectionnés selon le phénomène attendu. Les représentations sont ensuite confrontées et validées par des résultats expérimentaux. [74].

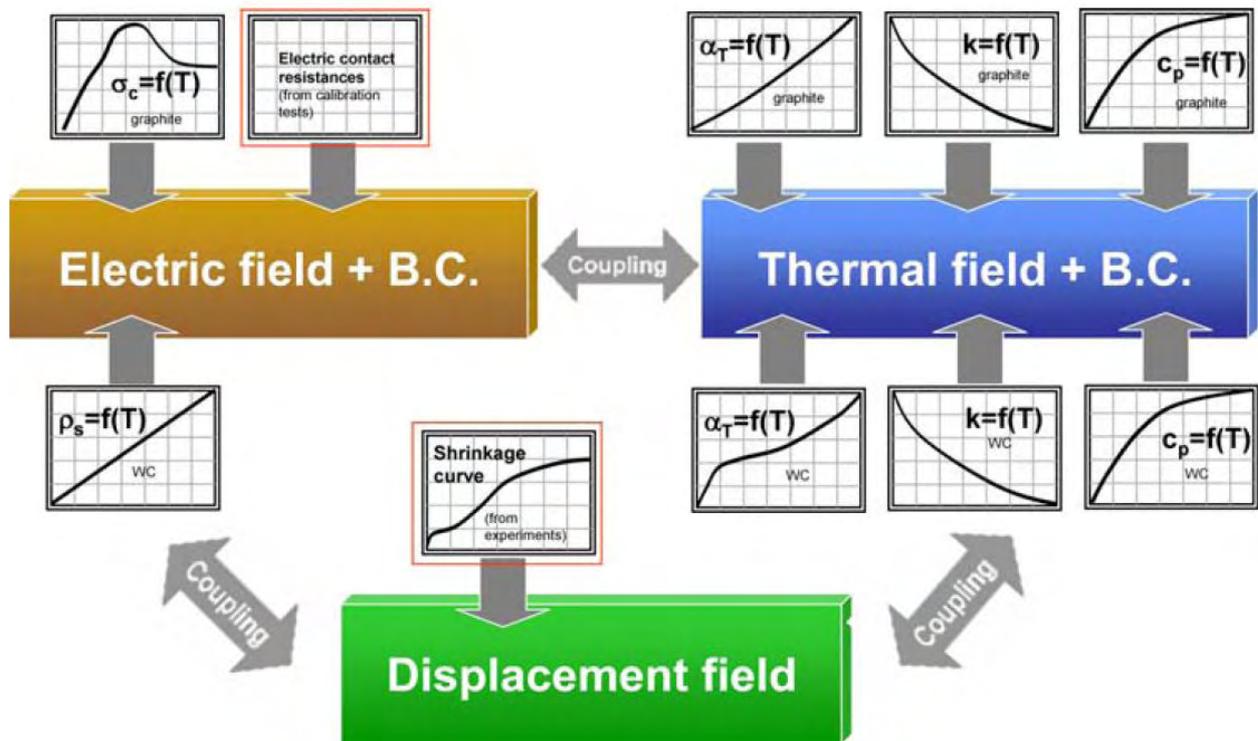


Figure I.17 : Schéma des domaines de couplages du SPS [75]

Les modélisations numériques font appel à des logiciels de calculs tels que les logiciels CFD, ABAQUS, COMSOL Multiphysics. Ces outils sont devenus assez faciles d'utilisation et font désormais partie des techniques d'études de nombreuses industries. La simulation numérique peut prendre en compte plusieurs paramètres (température, courant, tension, pression...) pour différentes physiques mises en jeu (chauffage par effet Joule, conduction thermique, compression, densification...). Le couplage entre les différents domaines théoriques est possible (Figure I.17) [75] et permet la résolution de problèmes complexes. Les modélisations sont réalisées sur des géométries en 2D ou en 3D représentant l'objet de l'étude. Ce dernier est ensuite divisé en plusieurs éléments (le maillage) sous la forme de triangles, quadrangles, tétraèdres ou cubes dont les sommets forment les nœuds du maillage. La méthode des éléments finis (MEF) [76] permet de résoudre de manière discrète, en chaque point du maillage de la géométrie, les équations aux dérivés partielles (EDP) des physiques mises en jeu dans le système étudié. Les résultats sont des valeurs approchées de la réalité et dépendent fortement des conditions limites (température initiale, évolution du courant ou de la tension, force appliquée...) et des propriétés des matériaux (conductivité thermique et électrique, module d'Young...).

Bien qu'il existe de nombreux logiciels exploitant cette méthode et permettant de « résoudre » des problèmes dans divers domaines, il est important que l'utilisateur ait une bonne idée, notamment quant au choix des physiques mises en jeu dans le système étudié, conditions limites, et du type d'éléments du maillage qui doivent être adaptés au problème posé : aucun logiciel ne fera tout pour l'utilisateur, et il faut toujours garder un œil critique vis-à-vis des hypothèses choisies et des solutions approchées.

Wang *et al.* [77] ont positionné quatre thermocouples au cœur d'un échantillon de nitrure de bore (matériau isolant électrique et thermique) et en périphérie de celui-ci. Il a été observé que plus la vitesse de montée en température est importante, plus la différence de température entre les bords de l'échantillon et le centre de ce dernier est importante. Ils ont également indiqué que la température du centre de l'échantillon est contrôlée par la température des pistons. Le positionnement des thermocouples dans l'échantillon a cependant l'inconvénient de modifier le dispositif et les températures peuvent en être faussées. A partir de cette réflexion et pour proposer des solutions à ces interrogations de répartition de courant et de température, la modélisation par éléments finis a commencé à être utilisée. Dans le même principe que pour l'analyse de la déformation structurale des matériaux, la MEF peut permettre de modéliser un système électrique chauffant et ainsi appréhender les problèmes de répartition du courant et/ou de température

Dans cette étude bibliographique, nous porterons principalement notre attention sur la répartition de la densité de courant et les gradients thermiques dans le dispositif SPS. A travers ces publications, nous chercherons à déterminer comment les conditions thermo-électriques modélisées seront liées avec les expérimentations pour la validation des modèles.

I.4.1 Estimation de la distribution du courant

Les modélisations thermiques et électriques de l'outillage SPS ont comme principales physiques mises en jeu dans le système étudié : le chauffage par effet Joule et la conduction thermique. Les propriétés des matériaux et les conditions limites de l'étude sont les paramètres qui varient entre deux modélisations et qui ont une forte influence sur la répartition du courant. Yoneya *et al.* [78] sont les premiers à introduire les pertes radiatives de chaleur comme condition limite afin de calculer les distributions de densité de courant dans l'échantillon. Cette étude a été menée pour des échantillons de graphite et de cuivre, et conduit à cette observation : les plus fortes densités de courant se situent au niveau des pistons.

La simulation de la densité de courant a été étudiée pour deux natures différentes de matériaux denses, l'alumine qui est un isolant électrique, et le cuivre qui est un bon conducteur électrique par Anselmi-Tamburini *et al.* [72]. Ils ont réalisé une étude de modélisation aux éléments finis sur le logiciel CFD-ACE (CFD Research Corporation) pour une machine SPS 1050 (SPS Syntex Inc.). Comme pour toutes les simulations, des hypothèses sur les physiques mises en jeu dans le système étudié mises en jeu ont été établies afin de définir l'environnement étudié. La comparaison de deux natures de matériaux met en évidence l'influence de la conductivité électrique de l'échantillon sur la densité de courant dans le dispositif. La matrice en graphite a un diamètre intérieur de 19 mm, un diamètre extérieur de 45 mm et une hauteur de 38 mm, et les pistons font 25 mm de long.

Dans cette modélisation, la densification n'est pas étudiée. Les échantillons sont denses, ce qui a également pour objectif d'éviter toute variation des contacts entre les pistons et la matrice lors du retrait des échantillons pendant leur densification. Les résistances de contact des différentes interfaces sont négligées à fortes pressions (> 50 MPa), ainsi que la déperdition thermique de la matrice en graphite par convection et conduction. Pour les pertes par radiation du dispositif, l'émissivité des faces verticales a été fixée à 1. Les échantillons et les éléments en graphite sont considérés comme possédant des propriétés thermiques et électriques, en fonction de la température, homogènes sur l'ensemble de leur volume. La tension et le courant ont été considérés comme constants. La modélisation a pour condition limite électrique une tension fixée à 4V ou 5V.

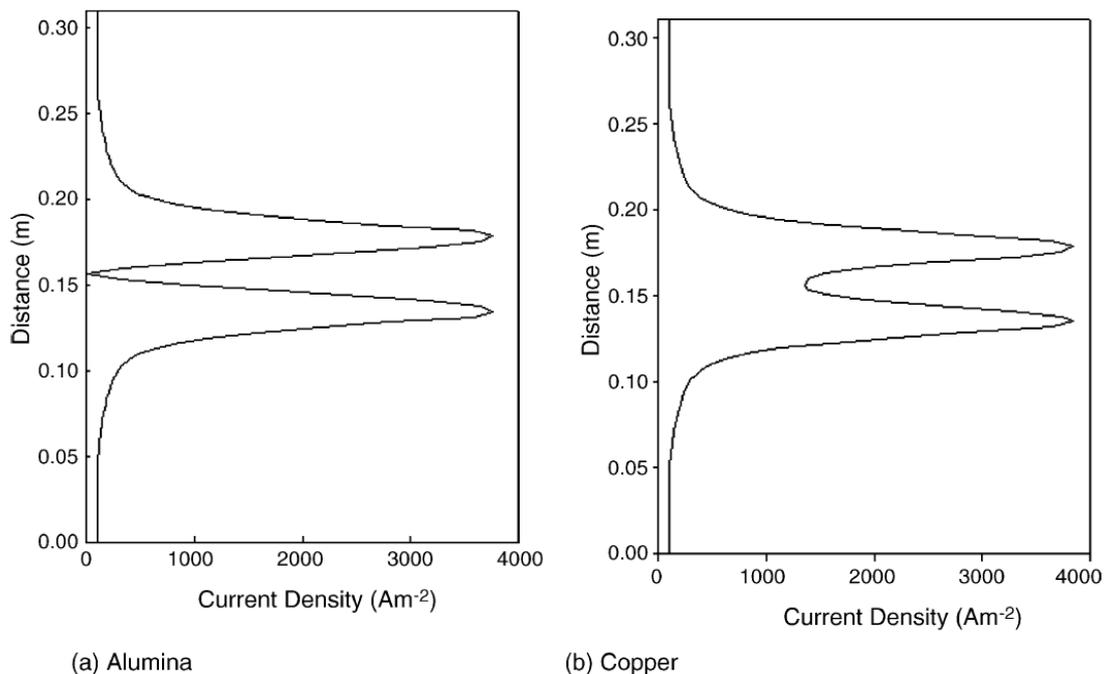


Figure I.18 : Distribution verticale de la densité de courant au centre de l'échantillon non-conducteur d'alumine (a) et dans l'échantillon conducteur de cuivre (b), pour une tension appliquée de 5V [72]

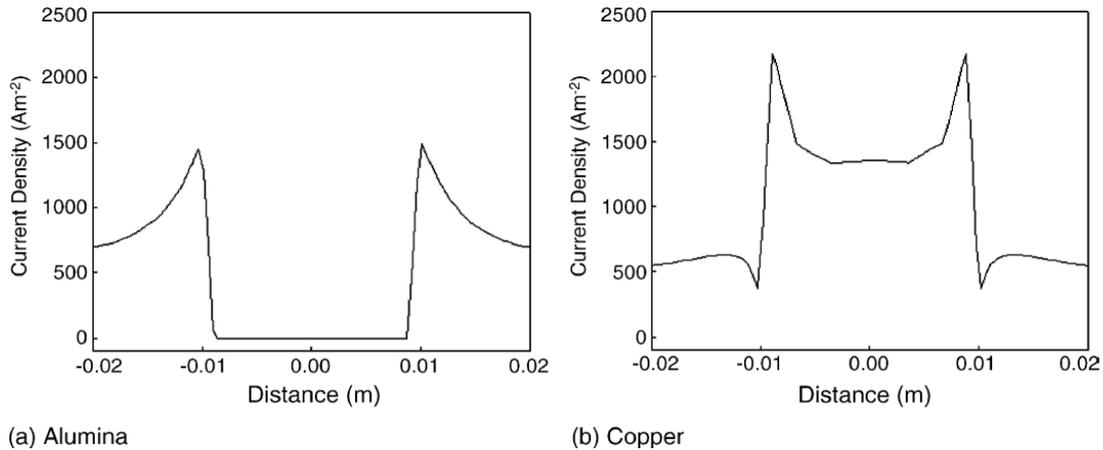


Figure I.19 : Distribution radiale de la densité de courant dans l'échantillon non-conducteur d'alumine (a) et dans l'échantillon conducteur de cuivre (b), pour une tension appliquée de 5V [72]

Sur la Figure I.18 et la Figure I.19, les graphiques représentent les distributions verticales et radiales du courant dans des échantillons d'alumine (a) et de cuivre (b) [72]. Pour les distributions verticales Figure I.18, la mi-hauteur des échantillons se situe à 16 mm, et les maxima de densité de courant correspondent aux pistons en graphite. Le chauffage par effet Joule est donc plus important au niveau des pistons qui correspondent aux plus faibles sections. La densité de courant dans l'échantillon de cuivre est de 1500 A.m^{-2} et elle est nulle pour l'alumine. Pour la distribution radiale de courant (Figure I.19), le centre de l'échantillon se situe à la distance 0 mm. Dans le cas de l'échantillon isolant (alumine), la plus forte densité de courant radiale se situe dans la matrice au plus proche de l'échantillon, alors qu'elle est nulle dans l'échantillon. En revanche, la distribution de la densité de courant dans l'échantillon conducteur (cuivre) est plus complexe. Elle est constante pour le centre de l'échantillon, puis augmente fortement vers sa périphérie. La densité de courant diminue ensuite brutalement dans la matrice en graphite pour atteindre sa valeur minimale et augmente à nouveau dans l'épaisseur de la matrice pour atteindre une valeur constante, inférieure à la valeur de l'échantillon. La distribution de la densité de courant dans l'échantillon conducteur n'est pas constante sur le rayon, ce qui implique la présence d'un gradient thermique plus important dans l'échantillon conducteur que dans celui isolant. La densité de courant varie fortement aux interfaces pour les deux échantillons. Anselmi-Tamburini *et al.* ont pris comme valeur de résistivité électrique à 20°C ; $1 \times 10^8 \Omega.m$ pour l'alumine, $1,66 \times 10^{-8} \Omega.m$ pour le cuivre et $13,77 \Omega.m$ pour le graphite (alors que dans les bases de donnée matériaux, la résistivité électrique du graphite est de l'ordre de $10^{-5} \Omega.m$ à cette température). Les différences de résistivité électrique entre le graphite et les échantillons sont d'un facteur 10^7 pour l'alumine

et d'un facteur 10^9 pour le cuivre. Ces écarts de résistivité électrique sont à l'origine des fortes variations de densité de courant aux interfaces entre l'échantillon et la matrice en graphite.

Dans les modélisations numériques du frittage SPS, la distribution des flux de courant dans la matrice a été estimée pour un échantillon dense d'alumine et pour un échantillon dense de cuivre (Figure I.20). La géométrie de la modélisation a été réalisée en deux dimensions, car l'outillage SPS présente un axe de symétrie vertical. La modélisation en 2D permet également de réduire le temps de calcul par rapport à la symétrie 3D en diminuant le nombre de nœuds du maillage. Nous retrouvons les mêmes résultats que précédemment avec la plus forte densité de courant au niveau des pistons, et l'absence de courant dans l'échantillon isolant (alumine).

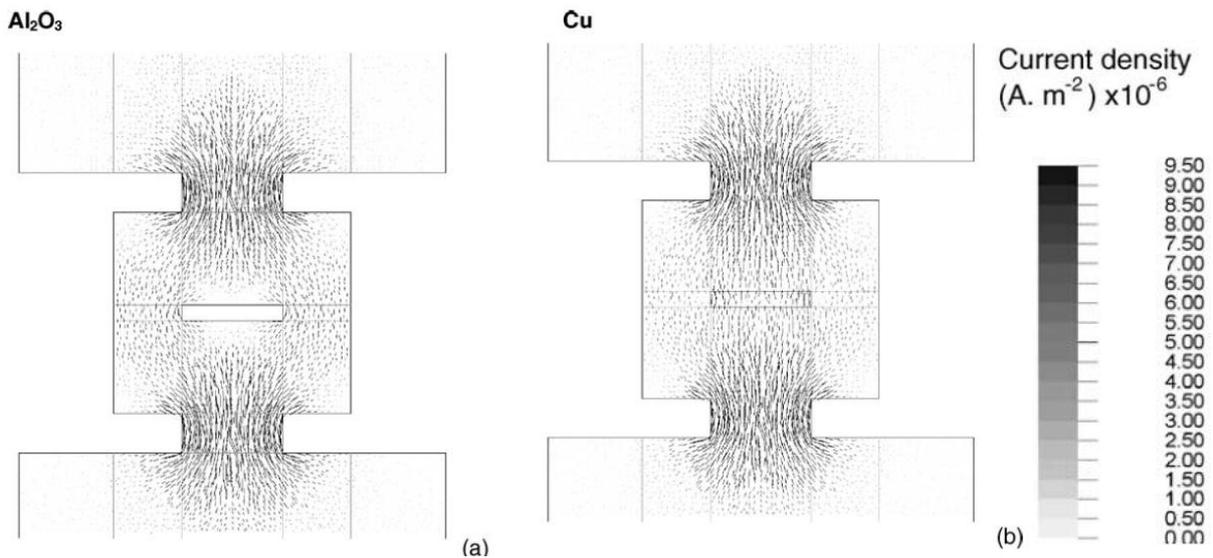


Figure I.20 : Distributions de la densité de courant dans l'enceinte de frittage pour l'échantillon d'alumine (a) et celui de cuivre (b) [72]

Ces résultats ont été ensuite liés à la distribution de la température pour un échantillon d'alumine de 3 mm (Figure I.21). Les représentations montrent la répartition de la température après 9 s et après 150 s. Les zones possédant la plus forte densité de courant correspondent aux zones les plus chaudes, dès le début du cycle SPS. La distribution de température devient ensuite homogène avec le maintien de la tension [72].

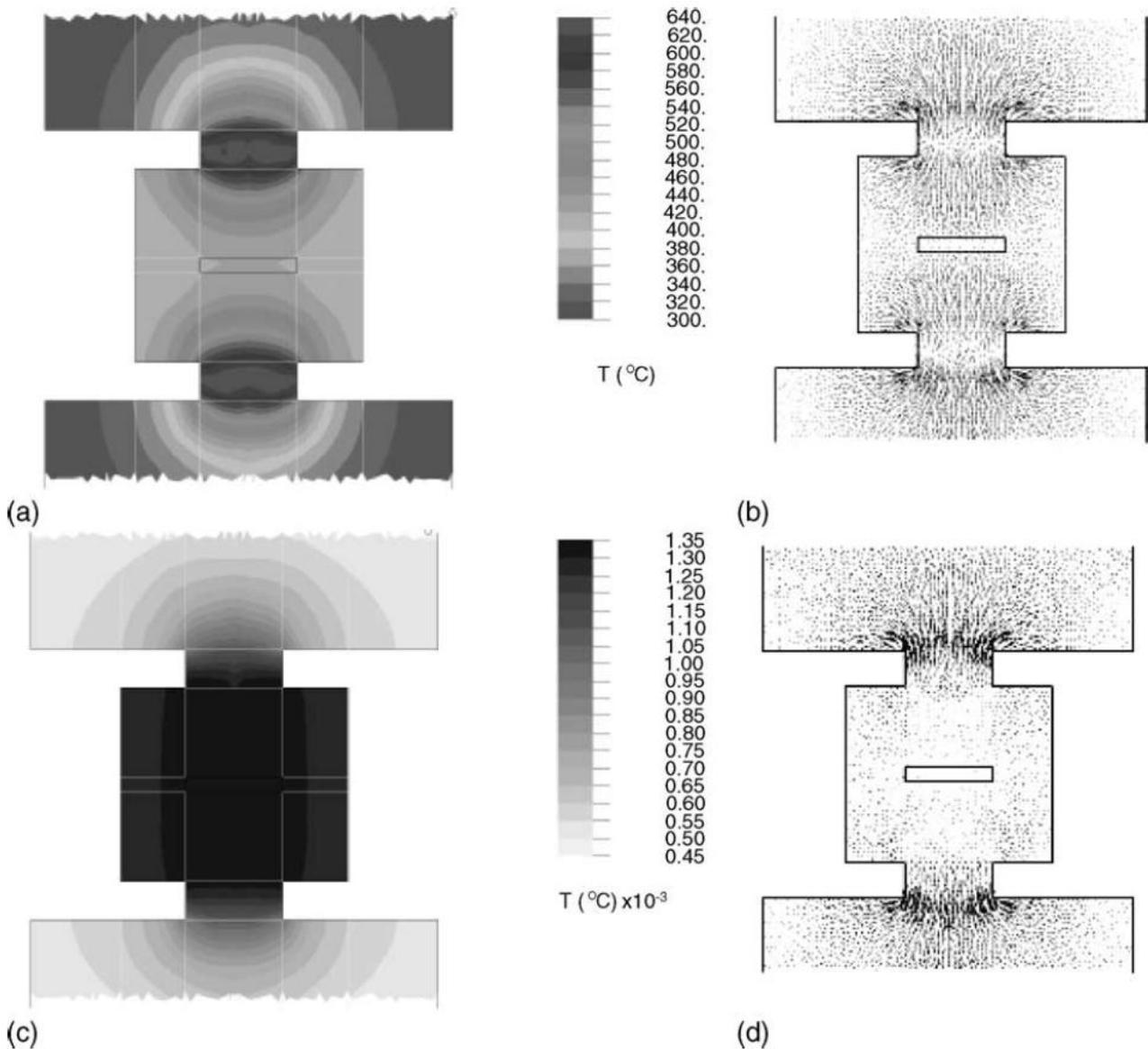


Figure I.21 : Modélisation de la distribution de température (a et c) et de la distribution du flux de courant (b et d) pour un échantillon d'alumine de 3 mm d'épaisseur, voltage appliqué 4V ; (a) et (b) après 9 s et (c) et (d) après 150 s. [72]

La détermination de la proportion du courant et sa distribution sur l'ensemble de l'échantillon doivent aider à la réflexion sur l'influence du courant sur le chauffage par SPS. Nous avons cependant des interrogations sur le lien entre ces densités de courant et les températures modélisées du dispositif. Dans cette modélisation, la tension et le courant sont constants pendant toute la simulation, ce qui est sûrement le cas pour la représentation des distributions de courant pendant toute l'étude. Dans ce cas, nous ne pouvons pas associer directement ces valeurs de densité de courant à une température.

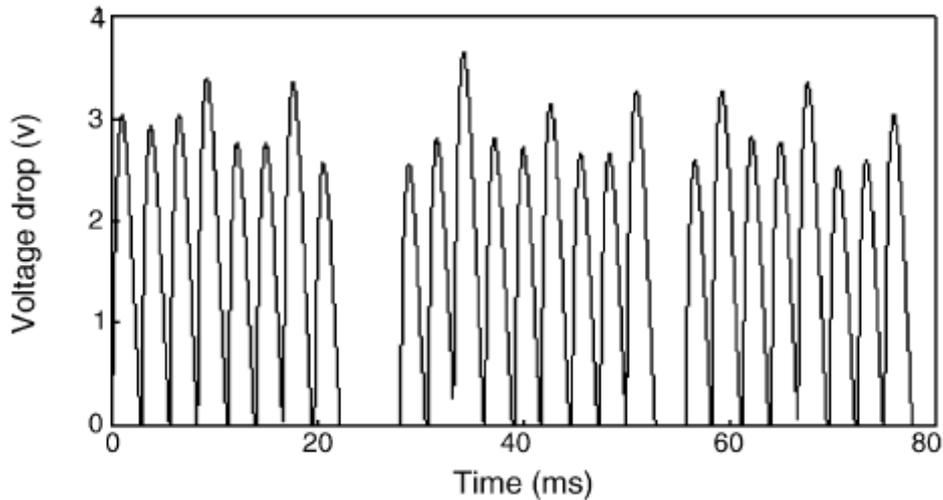


Figure I.22 : Séquence d'impulsions 8-2 [72]

Enfin, nous avons également des interrogations sur les valeurs des conditions limites électriques choisies pour l'étude : tensions de 4V et 5V. Pour les paramètres électriques de la machine SPS, la séquence d'impulsions 8-2 est présentée dans la publication (Figure I.22), et les valeurs de tension n'atteignent pas 4V. Le choix de la tension de la modélisation ne correspond pas aux données de tension présentées. Les valeurs de tension sont surement surestimées, et ne correspondent pas aux valeurs efficaces utiles aux calculs du chauffage par effet Joule. Les valeurs calculées des densités de courant sont donc discutables, ce qui laisse penser que les conditions électriques qui sont soumises aux échantillons n'ont pas été estimées correctement. Cependant, dans cette étude, les formes des distributions verticales et radiales du courant pour des échantillons conducteur ou isolant semblent être valables.

I.4.2 Estimation de la température

Différentes modélisations du dispositif SPS ont mis en évidence la présence de gradients thermiques dans la matrice et dans les échantillons. En 2002, Yucheng *et al.* [79] rapportent un gradient thermique important dans un échantillon composite massif de TiB_2/BN fritté avec la machine 1050 SPS de Syntex Inc.. Pour une température de 1250°C en consigne (surface de matrice), la température du cœur de l'échantillon de diamètre 40 mm est plus chaude de 450°C. Ces résultats de modélisation correspondent aux mesures expérimentales présentées, mais pour cette étude nous n'avons pas les conditions limites électriques employées pour résoudre la modélisation.

Les équipes de Zavaliangos *et al.* [70] et Vanmeensel *et al.* [71] ont mis en place des modélisations en intégrant les feuilles de graphite (horizontales et verticales) et les résistances de contact électriques et thermiques entre les éléments en graphite.

Pour la première équipe [70], la modélisation sous le logiciel ABAQUS se réalise pour une matrice en graphite de 19,1 mm de diamètre intérieur, 44,6 mm de diamètre extérieur et 38,1 mm de hauteur avec une machine SPS 1050 de la société Syntex Inc.. Les propriétés électriques et thermiques des contacts ont été choisies constantes en fonction de la température. Ils ont intégré dans leur simulation le contrôle de la température en surface à l'aide d'un module Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID), comme pour l'automate de régulation PID de la machine SPS. Cela a pour effet de calculer les valeurs électriques injectées (tension et courant) dans le dispositif de la modélisation afin de suivre la consigne en température en surface de matrice.

Pour la seconde équipe [71], ils ont cherché à utiliser dans leur modélisation sous le logiciel ANSYS des résistances de contacts électriques en fonction de la température qui ont été déterminées par plusieurs expériences sur une machine Type HP D25/1 de la société FCT. La matrice en graphite a un diamètre intérieur de 40 mm et un échantillon de 4,25 mm d'épaisseur. Les valeurs de tensions ont été déterminées à partir de mesures instantanées à différentes positions sur la colonne. Ces mesures leur ont permis de déterminer les résistances électriques des contacts. Pour obtenir ces valeurs, ils ont fait le rapport de la tension et de l'intensité du courant, calculées pour différentes géométries (Figure I.23).

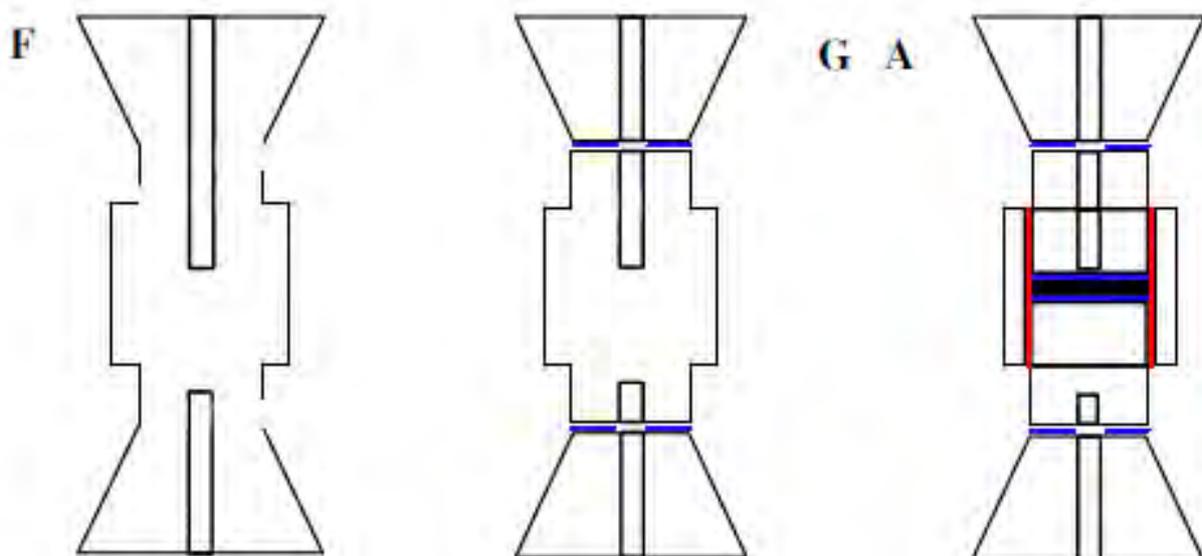


Figure I.23 : Différentes géométries étudiées avec (A) et sans contact (F, G), lignes bleues correspondent aux feuilles de graphite horizontales et celle en rouge à la feuille de graphite verticale [71]

Les mesures de courant instantanés ont été effectuées avec un capteur de courant à enroulement Rogowski (Type 1112, Rocoil Ltd). Les valeurs de courant pulsé ont été enregistrées sur un oscilloscope pour différents types d'échantillon : graphite (matrice), TiN (conducteur) et ZrO₂ (isolant). Leur signal est composé d'un temps mort de 5 ms à 0 A et d'un créneau de 10 ms de courant pulsé continu. L'intensité efficace employée dans leur modèle est déterminée à partir du calcul de la valeur efficace d'un signal en créneau (I.10).

$$I_c = I_p \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (I.10)$$

avec I_p : valeur de crête du signal carré

Le courant pulsé de leur machine FCT est différent des machines de la société SPS Syntex Inc. Le signal de la machine FCT peut être apparenté à un signal créneau pulsé (Figure I.24), alors que le signal des machines SPS Syntex Inc. est un signal pulsé comme nous pouvons l'observer sur les enregistrements Figure I.16 de Cincotti *et al.* [22] et Figure I.11 de Chen *et al.* [56]. Le calcul employé pour déterminer la valeur du courant efficace par Vanmeensel *et al.* [71] ne peut donc pas être utilisé pour la détermination des valeurs efficaces des courants de la machine SPS Syntex Inc..

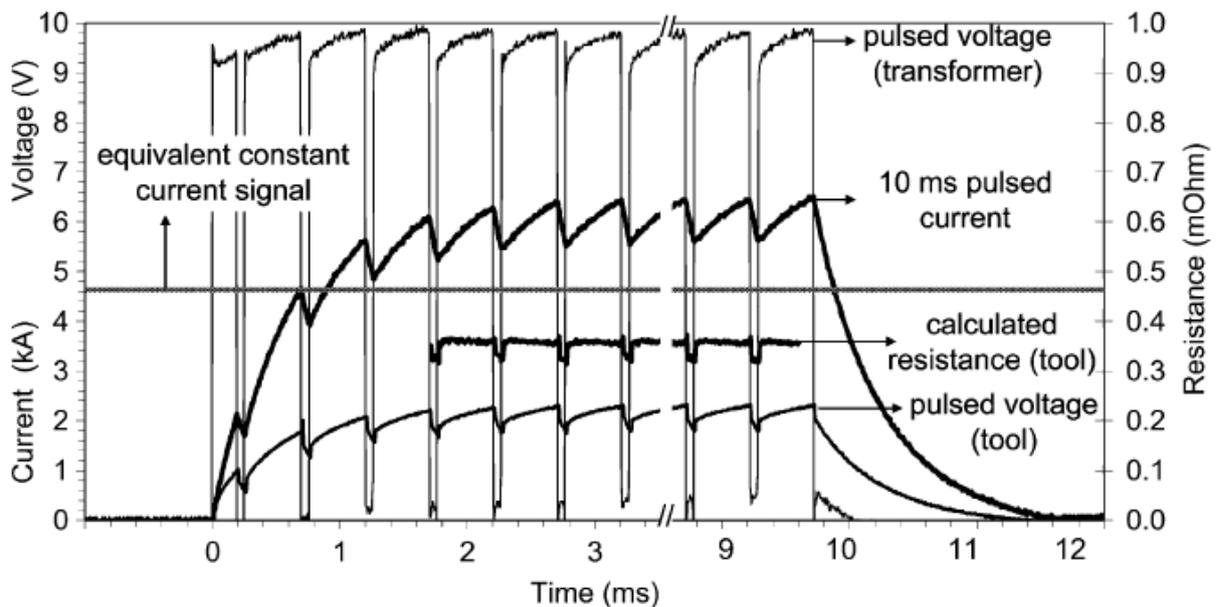


Figure I.24 : Signaux pulsés de la machine FCT

Les deux équipes de recherches trouvent des températures modélisées proches des valeurs expérimentales, et mettent en avant l'influence de ces contacts sur la détermination des gradients thermiques. Il est cependant important de noter que ces résultats sont obtenus grâce à des approximations des conditions limites électriques.

Plusieurs équipes ont également cherché à déterminer les propriétés de contact en couplant des mesures et des résultats de modélisations [75,80,81]. Les valeurs de résistances de contact semblent être du même ordre de grandeur entre les études, $10^{-6} \Omega.m^{-2}$ verticalement et $10^{-7} \Omega.m^{-2}$ horizontalement, mais restent dépendantes des hypothèses du montage et de la densification de l'échantillon étudiés. Beaucoup de ces modélisations emploient des modules PID afin de réguler leur modèle par la température de surface de matrice (consignes d'entrée dans le modèle) [70,81,82]. Les écarts de température entre la surface de la matrice et l'échantillon dans les modélisations sont souvent proches de la réalité, mais il est important dans ce cas, pour valider le modèle, de vérifier que les données électriques modélisées correspondent bien aux valeurs expérimentales. Cela n'est malheureusement pas toujours vérifié dans ces modélisations. Wang *et al.* [81] comparent les valeurs d'intensité calculées avec des valeurs de courant réel, mais ils n'indiquent pas comment est mesuré le courant dans leur expérimentation. Nous ne savons pas ce que représente réellement la valeur d'intensité mesurée (moyenne, efficace).

La prise en compte des résistances de contact dans les modélisations provoque de nombreuses incertitudes sur les valeurs électriques, intensité et tension, ainsi que sur les gradients de température. Les travaux de l'équipe Anselmi-Tamburini *et al.* [72] apportent des simplifications aux modèles préalablement présentés. Ils ont démontré que les résistances de contact peuvent être négligées dans le cas d'un traitement thermique sous forte pression (100 MPa), mais cette pression pouvait être à l'origine de modifications des propriétés intrinsèques des matériaux denses. Antou *et al.* [83] ont, lors d'une étude du frittage SPS de carbures et d'oxycarbures de zirconium, réalisé un modèle du frittage par éléments finis avec le logiciel COMSOL. La matrice en graphite a un diamètre intérieur de 20 mm, un diamètre extérieur de 50 mm et une hauteur de 40 mm. Une feutrine en carbone de 3 mm d'épaisseur a été placée sur la matrice, afin de limiter les pertes thermiques en surface de matrice. Leur modèle a été couplé à des essais de frittage sous 100 MPa. Ils ont choisi de réaliser leur modélisation en fonction du temps, afin de reproduire la rampe de température. Ils utilisent la pente du courant à partir des enregistrements du logiciel de la machine SPS Dr Sinter 2080 (SPS Syntex Inc) comme condition limite électrique de leur modèle. Leur échantillon étant conducteur, une majeure partie du courant électrique le traverse et la densité de courant est 2 à

4 fois plus forte dans l'échantillon que dans la matrice. D'après leurs calculs, un gradient de température de l'intérieur de l'échantillon (plus chaud) vers l'extérieur (plus froid) est de 130°C pour 1950°C en surface de matrice. Ils notent également pour cette température que les pistons ont une température proche de 2740°C. Nous avons cependant des interrogations sur les résultats thermiques aux niveaux des pistons. A cette température, les éléments en graphite devraient subir un fluage significatif sous une pression de 100 MPa. De plus, les valeurs d'intensité choisies ne correspondent pas au courant utile au chauffage par effet Joule (courant efficace).

Molénat *et al.* [84], du laboratoire CEMES, ont réalisé des frittages SPS (Dr Sinter 2080, SPS Syntex Inc.) d'alliages à base de TiAl et ont utilisé la transition de phase de ce composé intermétallique pour estimer la température réelle de l'échantillon, et ont comparé ces résultats avec des études de modélisation. La matrice en graphite employée à un diamètre intérieur de 36 mm, un diamètre extérieur de 70 mm et une hauteur de 60 mm. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel COMSOL, en ignorant les résistances de contact, ne prenant pas en compte la contribution du Papyex[®] et en imposant dans un premier temps une valeur de tension constante dès le début de l'essai. Les pertes thermiques se résument aux pertes radiatives sur les surfaces verticales avec un coefficient d'émission de 0,8. Leur calcul a été réalisé en mode stationnaire, c'est-à-dire opéré jusqu'à obtenir une stabilisation thermique du système, pour une tension de 4,2V et pour une tension de 2,85V. Ils ont choisi la tension de 4,2V, car elle correspond à la valeur de tension mesurée par le logiciel de la machine en fin de leur cycle. Ils montrent qu'une valeur de tension de 2,85V est suffisante pour obtenir, en régime stationnaire, la température de surface de 1190°C mesurée pendant l'expérience.

Pour le calcul avec 4,2V appliqué aux bornes de l'ensemble du dispositif, la température stationnaire atteinte est 1581°C à la surface de la matrice. Cette valeur est 391°C supérieure à la valeur obtenue expérimentalement (1190°C). Pour retrouver les conditions de température de 1190°C en surface de matrice, un pas de temps a été sélectionné avant le régime stationnaire. Les températures calculées sur le rayon de la matrice sont exploitées en partant du centre de la pastille vers l'extérieur de la matrice. Pour une température de surface de 1190°C, la température calculée pour le cœur est de l'ordre de 1330°C, valeur qui est ensuite confirmée expérimentalement par le changement de phase de TiAl au cœur de l'échantillon (changement de phase à 1330°C). Pour la modélisation avec 2,85 V, la température stationnaire atteinte en surface de la matrice est 1190°C, mais la température au cœur de l'échantillon n'atteint pas 1330°C. Sur cette partie de leur étude, les premières observations

indiqueraient que le dispositif SPS n'atteindrait pas l'équilibre thermique pendant la durée du cycle SPS.

Pour compléter leur étude de modélisation, Molénat *et al.* ont choisi de soumettre à un échantillon isolant (alumine) et un échantillon semi-conducteur (carbure de silicium) une évolution de la tension par 5 paliers successifs. La comparaison des résultats de leurs modélisations avec leurs différentes mesures thermiques indique un écart de température de 5% sur l'ensemble du cycle étudié.

Dans le cadre du chapitre IV de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser ce modèle numérique comme base de travail. Nous y associerons les valeurs électriques et thermiques qui seront mesurées grâce à l'instrumentation qui, dans cette thèse, a également été développée sur notre machine SPS et décrite au chapitre III sur un échantillon isolant (alumine) et un échantillon conducteur (manganèse).

I.5 Conclusions

Le procédé de frittage « Spark Plasma Sintering » connaît un intérêt grandissant de la communauté scientifique ainsi que de nombreux industriels pour ses performances dans la densification de nanomatériaux. Cette technique a également permis d'améliorer les propriétés de nombreux matériaux déjà existants ainsi que de leurs composites, mais peut également permettre la synthèse et l'assemblage de nouveaux matériaux. Son utilisation dans l'industrie, notamment au Japon, démontre son intérêt technologique et innovateur pour des domaines très variés du monde socio-économique, tels que l'électronique de puissance, les matériaux de structure, le stockage de l'énergie, les biomatériaux, l'aéronautique et l'aérospatiale.

A ce jour, de nombreuses hypothèses sont proposées pour la compréhension des cinétiques et mécanismes de densification qui conduisent notamment à une maîtrise de la microstructure des objets densifiés par le procédé SPS. Le courant traversant la cellule de pressage pour le chauffage par effet Joule amène des interrogations sur son rôle dans la densification et sur les phénomènes physico-chimiques potentiellement présents pendant les cycles de frittage SPS. Les équations permettant la détermination des mécanismes de densification de la technologie SPS sont pour le moment assimilées à ceux du frittage sous charge. Les travaux scientifiques se portent aujourd'hui sur l'accumulation de données expérimentales de frittage, mais également sur des caractérisations thermiques et électriques du dispositif.

Depuis 2004, le laboratoire du CIRIMAT a accès à une machine SPS de la société Syntex Inc. qui est installée dans les locaux de l'Université Paul Sabatier, dans le cadre de la plateforme Nationale CNRS de frittage flash (PNF²). L'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone (NNC) a une bonne connaissance des céramiques et des composites métal-céramique. Pour compléter les travaux de recherches sur le frittage SPS, nous avons conduit des études (qui seront présentées dans le chapitre II) sur des matériaux de natures différentes : un isolant (alumine), un conducteur (manganèse) et un matériau réactif (aluminat de cobalt). L'étude de densification de différentes poudres d'alumine permettra de compléter l'étude des mécanismes réalisée par l'équipe sur la poudre nanométrique commerciale Taimei. Nous observerons si nous avons des résultats similaires pour des granulométries différentes, et avec la présence d'un dopant (MgO). De nombreux métaux ont été frittés par SPS, le cuivre en est le principal pour sa bonne conductivité électrique. Il possède une conductivité électrique supérieure de trois ordres de grandeur comparée à celle du graphite. Nous avons cherché à étudier un métal ayant une plus forte résistivité pour se rapprocher des valeurs du graphite (un ordre de grandeur entre le manganèse et le graphite). L'étude de la densification du manganèse sera réalisée afin d'obtenir des échantillons denses. Nous étudierons également la réactivité de l'aluminat de cobalt pendant son frittage, afin d'apporter des informations visant expliquer les influences potentielles des paramètres du SPS.

Dans le procédé SPS, le courant électrique présent dans la matrice et éventuellement dans l'échantillon, suggère plusieurs interrogations. La distribution du courant, sa forme pulsée et son intensité sont aussi des paramètres qui rentrent en compte dans le chauffage par effet Joule du dispositif SPS. La mise en place d'une instrumentation thermique et électrique (qui sera décrite dans le chapitre III) doit nous permettre de connaître plus en détails les gradients thermiques de notre dispositif, ainsi que les valeurs caractéristiques du courant pulsé délivré par le SPS. Ces études nous permettront de mieux décrire le chauffage de notre dispositif et le courant pulsé de la machine, afin de comparer les conditions thermo-électriques entre un matériau isolant (alumine) et un conducteur (manganèse).

De nombreuses simulations et modélisations ont déjà été effectuées afin de mieux connaître les conditions thermiques et électriques lors du frittage par SPS. La conception d'un modèle nécessite une simplification du procédé réel, mais ne doit pas négliger la validité des valeurs d'entrées, telles que les conditions aux limites réelles ainsi que les propriétés intrinsèques des matériaux en fonction de la température, et les équations thermiques et électriques décrivant les phénomènes d'effet Joule et de transferts thermiques. La validation de ces modèles se doit de passer par des vérifications expérimentales, telles que des mesures

de températures, de courant et de tension. Cependant, une modélisation ne peut être parfaite car il est difficile de tout prendre en compte comme notamment tous les phénomènes physiques mis en jeu. Néanmoins, des mesures thermoélectriques pendant les frittages SPS peuvent surement amener un peu plus de justesse dans les conditions limites imposées aux calculateurs, ainsi que de valider les résultats obtenus en sortie. Les modélisations qui seront présentées dans cette thèse (chapitre IV) seront également limitées par le nombre d'hypothèses établies. Cependant de nouvelles données expérimentales, comme les valeurs efficaces de la tension seront employées en valeurs d'entrée. La critique et la validation des modèles présentés seront réalisées par des mesures thermiques et électriques.

Références bibliographiques

- 1 Estournès C., Mise en forme de matériaux par frittage flash, Techniques de l'Ingénieur, IN56 (2006) 1–7
- 2 Bloxam A.G., Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof, Brevet GB 27002 (1906)
- 3 Bloxam A.G., Improved manufacture of filaments of tungsten or molybdenum for electric incandescence lamps, Brevet GB 9020 (1906)
- 4 Duval d'Adrian A.L., Article of fused metallic oxide and process of producing the same, Brevet US1430724A (1922)
- 5 Hoyt S.L., Hard metal composition and method of making the same, Brevet US1843768 G.E. (1932)
- 6 Taylor G.F., Brevet US1896854 (1933)
- 7 Cremer G.D., Brevet US2355954 (1944)
- 8 Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A. and Cao G., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering: R, 63 (2009) 127-287
- 9 Grasso S., Sakka Y. and Maizza G., Electric current activated /assisted sintering (ECAS) : a review of patents 1906-2008, Science and technology of Advanced Materials, 10 (2009) 053001
- 10 Inoue K., Method of producing semiconductors and semiconductor elements utilizing electric spark discharge, Brevet US3061712 (1962)
- 11 Inoue K., Apparatus for electrically sintering discrete bodies, Brevet US3250892 (1966)
- 12 Inoue K., Electric-discharge Sintering, Brevet US3241956 (1966)
- 13 Tokita M. Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering, Materials Science Forum, 83 (1999) 308-311
- 14 Omori M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), Materials Science Engineering: A, 287 (2000) 183-188
- 15 Nygren M., Shen Z., On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, Solid State Science, 5 (2003) 125-131
- 16 <http://www.scm-sps.com>
- 17 Shon I.J., Munir Z.A., Synthesis of $\text{MoSi}_2\text{-xNb}$ and $\text{MoSi}_2\text{-yZrO}_2$ composites by the field-activated combustion method, Materials Science and Engineering: A, 202 (1995) 256-261
- 18 Xie G., Ohashi O., Chiba K., Yamaguchi N., Song M., Furuya K. Noda T., Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder, Materials Science Engineering: A, 359 (2003) 102-106
- 19 Goldberger W.M., Merkle B., Boss D., Making dense near net shaped parts by electroconsolidation, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 6 (1994) 91-102

- 20 <http://www.scm-sps.com>
- 21 Xie G., Ohashi O., Wada K., Ogawa T., Song M., Furuya K., Interface microstructure of aluminium die-casting alloy joints bonded by pulse electric-current bonding process, *Materials Science and Engineering*, A428 (2006) 12-17
- 22 <http://www.fct-keramik.de>
- 23 <http://www.thermaltechnologyinc.com>
- 24 <http://pnf2.dr14.cnrs.fr>
- 25 Cincotti A., Locci A.M., Orrù R., Cao G., Modeling of SPS Apparatus : Temperature, Current and Strain Distribution with No powder, *AICHE Journal*, 53 (2007) 703-719
- 26 Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M., Spark plasma sintering of alumina, *Journal of American Ceramic Society*, 85 (2002) 1921-1927
- 27 Bernard-Granger G., Monchalin N., Guizard Ch., Comparaison of grain size-density trajectory during spark plasma sintering and hot-pressing of zirconia, *Materials Letters*, 62 (2008) 4555-4558
- 28 Muroi M., Trotter G., McCormick P.G., Kawahara M., Tokita M., Preparation of nano-grained zirconia ceramics by low-temperature, low pressure spark plasma sintering, *Journal of Material Science*, 43 (2008) 6376-6384
- 29 Laurent Ch., Chevallier G., Weibel A., Peigney A., Estournès C., Spark plasma sintering of double-walled carbon nanotubes, *Carbone*, 46 (2008) 1812-1816
- 30 Peigney A., Rul S., Lefèvre-Schlick F., Laurent Ch., Densification during hot-pressing of carbon nanotube-metal-ceramic composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 2183-2193
- 31 Takeuchi T., Bétourné E., Tabuchi M., Kageyama H., Kobayashi Y., Coats A., Morrison F., Sinclair D.C., West A.R., Dielectric properties of spark-plasma-sintered BaTiO₃, *Journal of Material Science*, 34 (1999) 917-924
- 32 Takeuchi T., Suyama Y., Sinclair D.C., Kageyama H., Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by sol-crystal method, *Journal of Material Science*, 36 (2001) 2329-2334
- 33 Chaim R., Shen Z., Nygren M., Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering, *Journal of Material Research*, 19 (2004) 2527-2531
- 34 Xiong Y., Fu Z.Y., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J., Microstructure and IR transmittance of spark plasma sintering translucent AlN ceramics with CaF₂ additive, *Material Science and Engineering*, B123 (2005) 57-62
- 35 Wu Y.J., Uekawa N., Kakegawa K., Sandwiched BaNd₂Ti₄O₁₂/Bi₄Ti₃O₁₂/BaNd₂Ti₄O₁₂ ceramics prepared by spark plasma sintering, *Materials Letters*, 57 (2003) 4088-4092
- 36 Elissalde C., Maglione M., Estournès C., Tailoring dielectric properties of multilayer composites using spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 973-976
- 37 Chung A.C., Elissalde C., Mornet S., Maglione M., Estournès C., Controlling internal barrier in low loss BaTiO₃ supercapacitors, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 072903

- 38 Shen Z., Johnsson M., Nygren M., TiN/Al₂O₃ composites and graded laminates thereof consolidated by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1061-1068
- 39 Cizeron G., *Le frittage sous son aspect physico-chimique. Extrait de l'industrie céramique*, (1968)
- 40 Bernache-Assolant D., Bonnet J.P., *Frittage : aspect physico-chimique, Partie I : Frittage en phase solide*, *Techniques de l'ingénieur AF 6 621* (2005)
- 41 Rahaman M.N., *Sintering of ceramics*, CRC press, Taylor et Francis group, (2008)
- 42 German R.M., *Sintering theory and practice*, Wiley interscience, (1996)
- 43 Bernache-Assolant D., *Chimie Physique du Frittage*, Edition Hermès Paris, (1993)
- 44 Nabarro F.R.N., *Deformation of crystals by motion of single ions*, *Proceeding of the Physical Society of London*, (1948) 75-90
- 45 Herring C., *Diffusional viscosity of a polycrystalline solid*, *Journal of Applied Physics*, 21 (1950) 437-445
- 46 Coble R.L., Ellis J. S., *Hot-Pressing alumina- mechanism of material*, *Journal of American Ceramic Society*, 46 (1963) 438-441
- 47 Harmer M.P., Brooks R.J., *The effect of MgO additions on the kinetics of Hot-Pressing in Al₂O₃*, *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 3017-3024
- 48 Vieira J.M., Brook R.J., *Kinetics of Hot-pressing : The semi-logarithmic law*, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (1984) 245-247
- 49 Mukherjee A.K., Bird J.E., Dorn J.E., *Experimental Correlations for High-Temperature Creep*, *Transactions of the ASM*, 62 (1969) 155-160
- 50 Bordia R.K., Scherer G.W., *On constrained sintering II. Comparison of constitutive models*, *Acta metallurgica*, 36 (1988) 2399-2409
- 51 Bernard-Granger G., Guizard C., *Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification*, *Acta Materialia*, 55 (2007) 3493-3504
- 52 Gurt Santanach J., Weibel A., Estournès C., Yang Q., Laurent Ch., Peigney A., *Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth*, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1400-1408
- 53 Helle A.S., Easterling K.E., Ashby M.F., *Hot-isostatic pressing diagrams: New developments*, *Acta Metallurgica*, 33 (1985) 2163-2168
- 54 Chaim R., *Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics*, *Materials Science and Engineering*, A443 (2007) 25-32
- 55 Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : a review of the spark plasma sintering method*, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 763-777

- 56 Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., Munir Z.A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. effect of dc pulsing on reactivity, *Materials Science and Engineering*, A394 (2005) 132-138
- 57 Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Munir Z.A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. current effect on reactivity, *Materials Science and Engineering*, A407 (2005) 24-30
- 58 Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M., Spark plasma sintering of alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 1921-1927
- 59 M. Omori, *Materials Science and Engineering*, A287 (2000) 183-188
- 60 Hulbert D.M., Anders A., Dudina D.V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E.J., Mukherjee A.K., The absence of plasma in "spark plasma sintering", *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 033305
- 61 Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K., A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 60 (2009) 835-838
- 62 Munir Z.A., Schmarlzried H., The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1 (1993) 3-16
- 63 Carney C.M., Mah T.I., Current isolation in spark plasma sintering of conductive and non conductive ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 3448-3450
- 64 Dobedoe R.S., West G.D., Lewis M.H., Spark plasma sintering of ceramics, *Bulletin Ecers*, 2 (2004)
- 65 Krell A., Van Bruggen M.P.B., Spark plasma sintering of ceramics, *Bulletin Ecers*, 1 (2003)
- 66 Bernard-Granger G., Monchalain N., Guizard Ch., Comparaison of grain size-density trajectory during spark plasma sintering and hot-pressing of zirconia, *Materials Letters*, 62 (2008) 4555-4558
- 67 Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st Edition edited, *Journal of Medicinal Chemistry*, (2010)
- 68 www.mersen.com
- 69 Grasso S., Sakka Y., Maizza G., Effects of initial punch-die clearance in spark plasma sintering process, *Materials Transactions*, 49 (2008) 2899-2906
- 70 Zavaliangos A., Zhang J., Krammer M., Groza J.R., Temperature evolution during field activated sintering, *Materials Sciences and Engineering*, A379 (2004) 218-228
- 71 Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J., Van der Biest O., Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering, *Acta Materialia*, 53 (2005) 4379-4388
- 72 Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., Munir Z.A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. modeling of current and temperature distributions, *Materials Science and Engineering*, A394 (2005) 139-148

- 73 Misawa T., Shikatani N., Kawakami Y., Enjoji T., Ohtsu Y., Fujita H., Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 1641-1651
- 74 Chaix J.M., Bouvard D., Initiation aux modélisations. *Science et Technologies Céramiques*, publication du GFC, 1 (2009)
- 75 Maizza G., Grasso S., Sakka Y., Moving finite-element mesh model for aiding spark plasma sintering in current control mode of pure ultrafine wc powder, *Journal of Materials and Sciences*, 44 (2009) 1219-1236
- 76 Gallagher R.H., *Introduction aux éléments finis*, Pluralis, (1977)
- 77 Wang Y.C., Fu Z.Y., Wang W.M., Zhu H.X., Temperature field distribution in spark plasma sintering of BN, *Journal of Wuhan University of Technology*, 17 (2002) 19-21
- 78 Yoneya M., Ikeshoji T., A numerical calculation method advantageous for complex boundary problems An application to the pulse discharge sintering process, *Materials Transactions*, 42 (2001) 2165-2171
- 79 Yucheng W., Zhengyi F., Study of temperature field in spark plasma sintering, *Material Science and Engineering*, B90 (2002) 34-37
- 80 Tiwari D., Basu B., Biswas K.. Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, *Ceramics International*, 35 (2009) 699-708
- 81 Wang C., Cheng L., Zhao Z., FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering : Modelling and experimental validation, *Computational Materials Science*, 49 (2010) 351-362
- 82 Munoz S., Anselmi-Tamburini U., Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering process, *Journal of Materials Science*, 45 (2010) 6528-6539
- 83 Antou G., Gendre M., Troiliard G., Maitre A., SPS of zirconium carbide and oxycarbide : Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions, *Journal of Materials Research*, 24 (2009) 404-412
- 84 Molénat G., Durand L., Galy J., Couret A., Temperature control in Spark Plasma sintering: an FEM approach, *Journal of metallurgy*, (2010)

Chapitre II. :
Etudes du frittage SPS
de différents matériaux

Sommaire

Chapitre II. : Etudes du frittage SPS de différents matériaux	59
II.1 Introduction	63
II.2 Etudes de la densification de poudres d'alumine.....	64
II.2.1 Introduction bibliographique	64
II.2.2 Poudres d'alumine.....	69
II.2.3 Etudes de densification.....	72
II.2.4 Etudes des mécanismes de densification.....	76
II.2.5 Influence de la valeur de densité relative du cru d_{r0}	87
II.2.6 Conclusions	90
II.3 Etudes de la densification d'une poudre de manganèse.....	93
II.3.1 Poudre de manganèse	94
II.3.2 Densification.....	95
II.3.3 Caractérisations	99
II.3.4 Conclusions	103
II.4 Etudes du frittage réactif de poudres de $CoAl_2O_4$.....	104
II.4.1 Introduction	104
II.4.2 Poudres de $CoAl_2O_4$	104
II.4.3 Frittage réactif	106
II.4.4 Essais de dureté et tribologiques	124
II.4.5 Conclusions	128

II.1 Introduction

Pour mieux connaître les origines des performances du procédé SPS pour la densification et le contrôle de la microstructure des matériaux, nous avons étudié le frittage de trois types de poudres : une poudre isolante électrique (céramique oxyde), une poudre conductrice électrique (métallique) et une poudre réactive (oxyde mixte).

L'alumine est le matériau isolant électrique modèle que nous avons sélectionné pour l'étude de mécanismes de densification. Le frittage de cette céramique est bien connu, et les propriétés optiques et mécaniques de pastilles frittées par SPS ont été caractérisées par quelques auteurs. Dans la bibliographie sur le frittage SPS d'alumine- α (structure corindon), des études ont notamment été menées sur une poudre industrielle (Taimei, TM-DAR 99,99%) et ont conduit selon les auteurs à des mécanismes de densification différents entre eux. Dans ce chapitre, le traitement des données obtenues précédemment dans l'équipe sur la poudre Taimei est approfondi. Nos travaux portent ensuite sur deux autres poudres d'alumine- α industrielles, l'une pure (Baikowski) l'autre dopée avec du MgO (0,3% de MgO). Les trajectoires de frittage (densification – taille moyenne des grains) de ces poudres industrielles sont établies pour une vitesse de chauffage de 100°C/min et une pression de 100 MPa. A partir des données expérimentales, l'étude des mécanismes de densification est réalisée en utilisant les équations cinétiques du fluage employées pour le frittage HP, comme dans les études SPS précédentes menées sur ce matériau. La comparaison des méthodologies utilisées a été une base de réflexion pour notre étude. Le complément de traitement effectué sur la poudre Taimei puis les traitements effectués sur ces deux autres poudres nous ont conduits à identifier des limites dans l'utilisation des équations cinétiques du frittage HP pour le cas du SPS.

Le frittage SPS d'une poudre de manganèse, conductrice électrique, est ensuite étudié. L'influence des différents paramètres SPS (température, pression et durée de palier) est abordé avec pour objectif la densification du matériau. Les pastilles obtenues sont fragiles et leur cohésion est faible. Une grande partie d'entre elles a été caractérisée en diffraction des rayons X. Malgré les difficultés rencontrées lors de la manipulation et de la préparation des échantillons, quelques-uns ont pu être observés en microscopie électronique à balayage afin de chercher à identifier les grains ainsi que les porosités.

Enfin, l'étude du frittage réactif d'un composé oxyde défini, l'aluminate de cobalt, est menée afin d'identifier le rôle des paramètres SPS dans le contrôle de la réactivité. La comparaison du frittage réactif de trois poudres de CoAl_2O_4 nous a permis de choisir celle qui permet d'obtenir *in-situ* en surface une couche composite métal-céramique bien définie. L'influence des différents paramètres SPS (vitesse de chauffage, instant d'application de la pression, durée de palier, séquence de pulses et compaction initiale de la poudre) sur la progression des réactions jusqu'au cœur de l'échantillon est analysée.

II.2 Etudes de la densification de poudres d'alumine

II.2.1 Introduction bibliographique

Le sesquioxyde d'aluminium également appelé alumine, de formule chimique Al_2O_3 , existe sous plusieurs formes cristallines et sa seule forme stable est l'alumine- α (corindon). En plus de son faible coût, elle présente des caractéristiques et des propriétés intéressantes : par exemple, sa tenue mécanique satisfaisante à haute température (au vu de son coût) ou sa dureté (c'est l'un des matériaux les plus durs après le diamant). L'alumine peut être utilisée sous forme de poudre, de matériau dense ou à porosité contrôlée. Elle est aussi bien employée dans des applications courantes (billes de broyage, pièces de robinetterie, fours de laboratoire ou industriels hautes températures...) que dans des domaines beaucoup plus pointus (électronique, biomédical, filtration...). La densification des poudres d'alumine nanométriques a fait l'objet de nombreuses études, ce qui fait de ce matériau un candidat intéressant pour identifier les mécanismes de densification associés au procédé SPS.

Les études du frittage SPS de l'alumine, ont dans la majorité des cas, pour objectifs d'améliorer les performances des propriétés mécaniques et/ou optiques de ce matériau. Le frittage SPS a pour avantage de permettre un meilleur contrôle de la microstructure, et en particulier de conserver des échelles microniques voire sub-microniques grâce aux températures et aux temps de frittage plus faibles qu'avec les procédés conventionnels. Le frittage de l'alumine par SPS permet d'obtenir des hautes valeurs de densification en limitant le grossissement des grains ce qui peut être bénéfique pour ses propriétés mécaniques. Ainsi la ténacité évolue de $3,29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ à $4,77 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour des tailles moyennes de grains réduits de $70 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ [1]. La charge à rupture évolue également de 180 MPa à 650 MPa pour des tailles de grains passant de $60 \mu\text{m}$ à $2,5 \mu\text{m}$ [2]. Shen *et al.* [3] ont étudié l'influence des différents paramètres lors du frittage SPS d'une poudre d'alumine- α submicronique de

400 nm. Ils ont comparé l'évolution de la dureté et de la ténacité en faisant varier le temps de palier, la température et la pression. Des duretés Vickers de 21 à 22 GPa ont été obtenues pour des échantillons massifs à grains submicroniques. Palmero *et al.* [4] ont comparé l'influence du type de frittage, naturel ou SPS, et de la composition de la poudre (pourcentage de phase α), sur la microstructure des échantillons massifs. Pour le frittage SPS d'une poudre d'alumine α pure, ils obtiennent des échantillons complètement denses avec une taille de grains de l'ordre de 350 nm pour des températures comprises entre 1150°C et 1250°C, pour une pression de 50 MPa et quelques minutes de palier. Des résultats similaires ont été obtenus par Makino *et al.* [5].

La réalisation d'objets polycristallins transparents dans le visible ou dans l'infrarouge a également été étudiée par frittage SPS. Dans ces études, il est nécessaire d'atteindre un volume poreux inférieur à 0,05 % pour obtenir une bonne transmission de la lumière. Les performances du SPS permettant d'obtenir de hautes densifications avec de faibles tailles de grains de poudre pure conviennent pour la réalisation d'alumines transparentes. En effet, Kim *et al.* [6] ont obtenu des objets en alumine transparents dans le visible par frittage SPS. Leurs matériaux comportent une porosité résiduelle de l'ordre de 0,03% et une taille de grains submicroniques pour une vitesse de montée en température de 8°C/min, une température de 1150°C et une pression de 80 MPa. Dans une autre étude, ils ont étudié l'influence de la vitesse de montée en température, et concluent qu'elle avait une forte influence sur la porosité résiduelle. Ils ont obtenu leur meilleur résultat (porosité résiduelle de l'ordre de 0,002%) pour une vitesse de montée en température de 2°C/min [7]. Jiang *et al.* [8] ont réalisé des alumines transparentes dans l'infrarouge, pour des longueurs d'onde comprise entre 2 μm à 6 μm , avec des vitesses de montée en température beaucoup plus rapides, 170°C/min et 340°C/min. La transmission optique maximale atteinte est supérieure à 80%.

Les résultats décrits précédemment montrent les avantages de la technique SPS. L'application de la pression, en particulier lors d'un frittage sous charge classique (HP), est déjà connue pour être à l'origine de mécanismes de densification différents de ceux impliqués dans le frittage naturel. De nouveaux mécanismes peuvent cependant être envisagés pour expliquer les résultats obtenus en frittage SPS. L'influence du courant électrique a été développée par Jiang *et al.* [9], en considérant qu'elle pourrait participer à la densification, ainsi qu'à la croissance des grains via un phénomène d'électromigration ionique lors du frittage. Il a été proposé par Conrad *et al.* [10] que des charges électriques pouvaient se produire à la surface des grains participant activement lors du frittage SPS de ce matériau comme l'ont suggéré les inventeurs du procédé. De mêmes hypothèses ont été suggérées par

Chaim [11] lors du frittage SPS des grains d'oxyde de MgO. Certains auteurs [3, 11] proposent que l'accumulation de charges électriques conduirait à la formation d'une étincelle entre les grains et/ou favoriserait la formation de plasma participant au frittage SPS. Chaim met en avant un ramollissement et une fusion locale à la surface des grains d'oxyde (MgO ou YAG). La présence d'une couche liquide en surface des grains conduirait à leur réarrangement par rotation [12] ce qui augmenterait la vitesse de densification.

Le frittage SPS ayant de nombreuses similitudes avec le frittage sous charge (HP), les équations des cinétiques développées pour le fluage utilisée pour l'analyse des mécanismes de frittage HP [13,14,15] (présentée dans le Chapitre I) ont également été employées pour essayer de déterminer les mécanismes de densification présents dans le frittage SPS. Bernard-Granger *et al.* [16] ont été les premiers à utiliser ces équations dans un domaine de température et de temps où la croissance des grains est très faible voire nulle afin d'étudier la densification de poudres de zircone. Les mécanismes de densification d'une poudre de ZrO₂ frittée sous une pression de 20 MPa avec la machine SPS sont identiques à ceux obtenus par HP.

Des études des mécanismes de densification pour des poudres d'alumine ont également été réalisées avec ces équations. Langer *et al.* [17] ont étudié les mécanismes de densification d'une poudre commerciale d'alumine- α de haute pureté 99,99%, ayant une taille moyenne de grains de 150 nm (TM-DAR, Taimei Chemicals). Les frittages ont été réalisés sur une machine FAST HP D 25/1 de la société FCT et sur une machine HP, à des températures de 1100°C, 1150°C et 1200°C pour différentes pressions comprises entre 15 MPa et 50 MPa. Les conditions du traitement thermique ont été fixées avec une vitesse de montée en température de 10°C/min et un palier de 2h, afin de réaliser les mêmes expérimentations en HP et en SPS. En utilisant les modèles de Montes *et al.* [18], et Helle *et al.* [19], ils n'ont pas observé de différences significatives entre les mécanismes mis en jeu pour ces deux procédés. Les coefficients de la contrainte n calculés sont approximativement égaux à 1, ce qui peut correspondre à de la diffusion en volume, de la diffusion aux joints de grains et un écoulement visqueux. Lors de la caractérisation de leurs échantillons, aucune phase visqueuse n'a été observée, ce qui rejette l'hypothèse de l'écoulement visqueux. La diffusion en volume semble être également écartée parce qu'elle n'a été observée que pour des températures supérieures à 1400°C [20]. L'énergie d'activation obtenue à partir de ces coefficients de la contrainte n est égale à $440 \pm 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui confirme l'hypothèse de diffusion aux joints de grains. Gurt Santanach *et al.* [21] ont également étudié les mécanismes de densification de cette même poudre d'alumine Taimei (TM-DAR, 99,99%). Les frittages ont été réalisés sur une machine

SPS Dr. Sinter 2080 (SPS Syntex Inc., Japon). Ils ont calculé l'exposant de la contrainte n pour des températures de 900°C, 950°C et 1000°C pour une pression appliquée de 100 MPa et également à 1000°C pour une pression de 25 MPa. La vitesse de montée en température est fixée à 100°C/min, et la durée du palier à 15 min. Pour une pression de 100 MPa, les exposants n obtenus sont supérieurs à 3 pour 900°C et 950°C, et supérieur à 4,5 pour 1000°C, ce qui correspond habituellement à des mécanismes de fluage par montée des dislocations ou de déformation plastique, mécanismes peu probables pour l'alumine à ces températures [21]. L'énergie d'activation obtenue, en prenant en compte des valeurs élevées des exposants n , est de 644 kJ.mol⁻¹, valeur qui est proche de celles obtenues dans la littérature pour des poudres d'alumine (Tableau II.1)

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des énergies d'activation déterminées pour l'alumine

Auteurs	Energies d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Tailles des grains (µm)	Réf
Johnson <i>et al.</i>	593 à 627	0,3 et 0,6	[22]
Sato <i>et al.</i>	617 et 653	0,3	[23]
Shiau <i>et al.</i>	667	0,3	[24]
Opfermann <i>et al.</i>	660	1	[25]

Ces énergies d'activation de densification correspondent à la diffusion de Al³⁺ aux joints de grains. Gurt Santanach *et al.* [21] ont donc noté que les mécanismes correspondant aux indices n calculés n'étaient pas en accord avec le mécanisme correspondant à l'énergie d'activation pour une pression de 100 MPa. En revanche le mécanisme de densification pour l'échantillon à 25 MPa correspond au fluage par glissements aux joints de grains.

Les études des mécanismes de densification de Langer *et al.* [17] et de Gurt Santanach *et al.* [21] ont été réalisées sur la même poudre d'alumine- α , mais les mécanismes obtenus sont complètement différents. Dans les premiers travaux cités ci-dessus, les expérimentations SPS ont été réalisées à une vitesse de montée en température égale à 10°C/min, pour des basses pressions (maximum 50 MPa) et pour des températures de palier supérieures ou égales à 1100°C. Pour les seconds travaux, les manipulations ont été réalisées avec une vitesse de 100°C/min, pour des pressions de 25 MPa et 100 MPa et des températures de palier

inférieures ou égales à 1000°C. Ces différences expérimentales peuvent dans un premier temps expliquer la différence existante pour les mécanismes de densification. En observant plus précisément les équations de cinétiques de ces deux publications, nous nous apercevons que les méthodologies employées pour déterminer les mécanismes de densification sont également différentes. Langer *et al.* déterminent les coefficients de la contrainte n en faisant varier la pression appliquée pour des densifications relatives fixes, alors que Gurt Santanach *et al.* déterminent leur coefficient n en étudiant les variations des densifications relatives pour une pression fixe, de façon similaire à Bernard-Granger *et al.* lors de leur étude sur le frittage SPS de la zircone [16]. Compte tenu des différences expérimentales et méthodologiques pour le frittage SPS d'une même poudre d'alumine- α (Taimei, TM-DAR, 99,99%), aucun mécanisme de densification spécifique ne peut clairement être associé au procédé SPS. De plus, la détermination des mécanismes avec les équations cinétiques de densification nécessite un traitement mathématique des données expérimentales, ce qui peut laisser place à des approximations ou hypothèses de calculs non négligeables.

Si les mécanismes de densification de l'alumine- α sont bien connus pour les procédés conventionnels, des interrogations persistent donc pour le frittage SPS. Les équations de cinétiques de densification par fluage restent employées pour déterminer les mécanismes SPS. Nous avons étudié le frittage de trois poudres industrielles d'alumine dans des conditions expérimentales similaires de vitesse de montée en température, de pression et de durée de palier. La détermination des mécanismes de densification de chacune de ces poudres a été réalisée avec la même méthodologie que celle employée par Bernard-Granger *et al.* [16] et Gurt Santanach *et al.* [21]. Cela consiste à étudier les variations de densification relative lors de paliers isothermes pour une pression fixe, dans un domaine de température où aucun grossissement de grains n'intervient. Les traitements mathématiques des données expérimentales amènent cependant à quelques interrogations sur les limites d'utilisation de ces équations cinétiques. Quelles sont les hypothèses expérimentales à prendre en compte dans les équations cinétiques de densification ? Quels sont les pas de temps et les durées (fenêtre de temps) à étudier sur les courbes de densification ? Nous cherchons dans ce chapitre à déterminer certaines limites d'utilisation de ces équations.

II.2.2 Poudres d'alumine

Nous cherchons à compléter les travaux de Gurt Santanach *et al.* [21] d'une part en étudiant le frittage SPS de deux autres poudres commerciales d'alumine- α (Baikowski 99,99%, et Baikowski dopée à 0,3% mass. de MgO), couramment employées dans l'industrie, d'autre part en cherchant à approfondir l'analyse mathématique des résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus sur la poudre Taimei. Le Tableau II.2 rassemble les principales caractéristiques de ces 3 poudres.

Tableau II.2 : Caractéristiques des trois poudres d'alumine- α

Poudre	Pureté	Dopant	Taille moyenne (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Baikowski	99,99%	-	189 (\pm 62)	6
Baikowski dopée MgO	99,7%	0,3% mass. de MgO	306 (\pm 114)	4
Taimei TM-DAR	99,99%	-	140 (\pm 38)	13

Les tailles de grains ont été déterminées par des mesures de diamètres (chaque valeur correspondant approximativement au diamètre de Féret moyen) pour une centaine de grains sur des micrographies MEB (Figure II.1) et ont permis de construire les histogrammes de la Figure II.2 qui révèlent des distributions de tailles de grains très différentes. Pour la poudre Baikowski la distribution de tailles de grains est large, avec 75% des grains compris entre 125 nm et 225 nm. La distribution de tailles de grains de la poudre Baikowski dopée en MgO est étalée principalement entre 150 nm et 400 nm (environ 80%), et un peu moins de 10% des grains ont une taille supérieure à 500 nm. La poudre Taimei a une distribution plus étroite, avec 70% des grains compris entre 100 nm et 175 nm. Par rapport à la poudre Taimei, les deux poudres Baikowski ont donc une taille moyenne de grains supérieurs et une distribution plus large. De plus, la morphologie de la poudre Taimei semble plus sphérique.

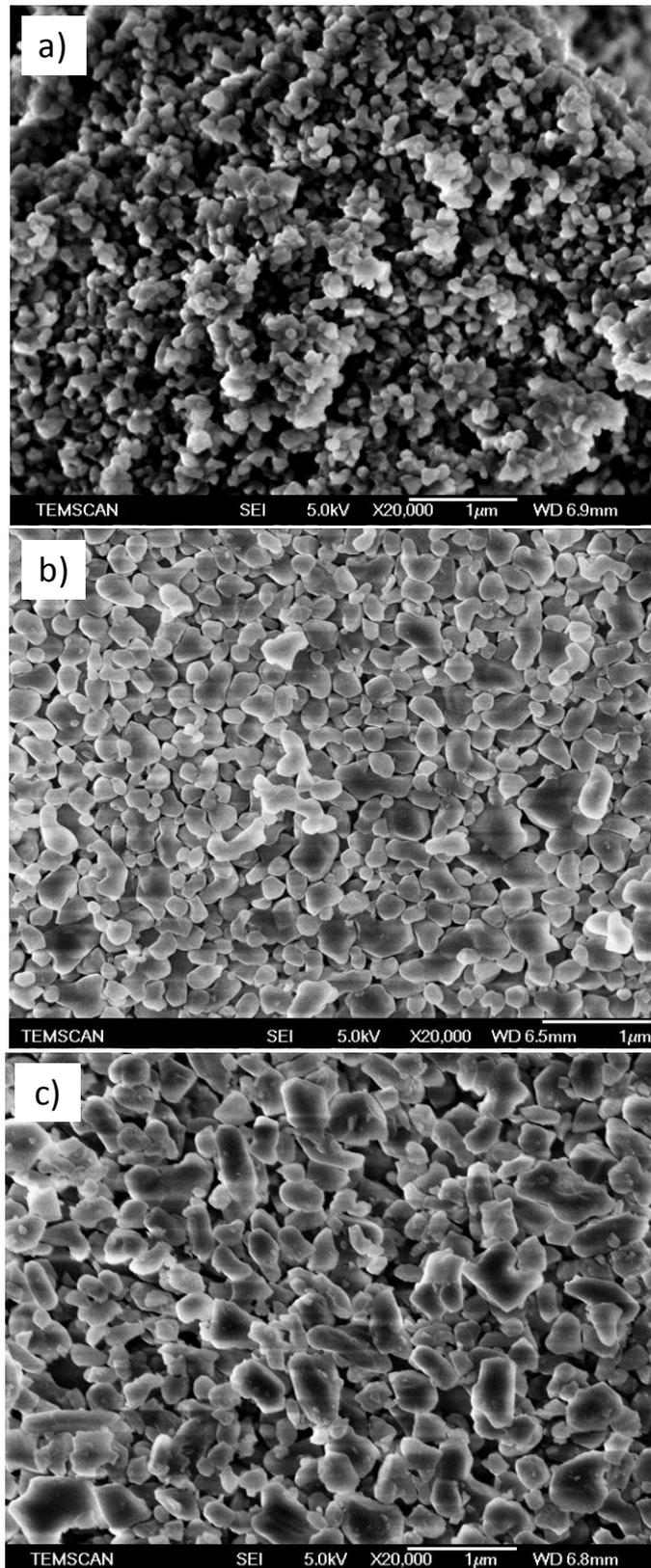


Figure II.1 : Micrographies MEB des poudres d'alumine- α : a) Taimei b) Baikowski et c) Baikowski dopée MgO

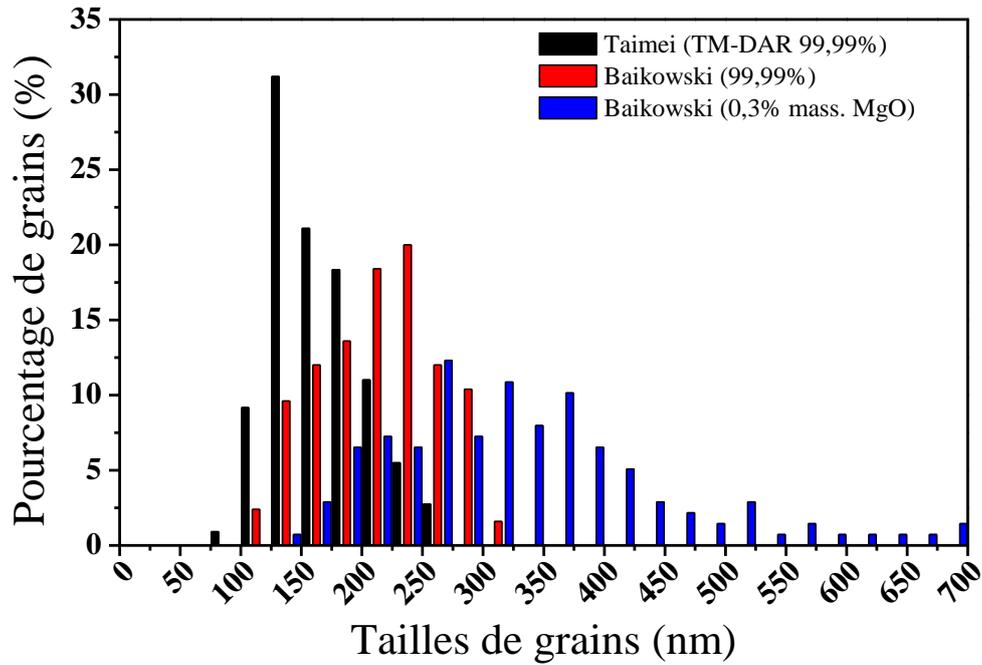


Figure II.2 : Distribution des tailles de grains (% en nombres de grains) pour les poudres d'alumine- α

Les trois poudres d'alumine- α présentent des diffractogrammes des rayons X similaires (Cu K_{α} radiation, Bruker D4 Endeavor). Ils présentent les pics caractéristiques de la phase corindon d' Al_2O_3 et aucune phase minoritaire n'est décelable quelle que soit la poudre (Figure II.3). Les surfaces spécifiques des poudres ont été mesurées par la méthode BET (Micrometrics Flow Sorb II 2300). La masse volumique théorique de l'alumine- α est $3,97 \text{ g/cm}^3$.

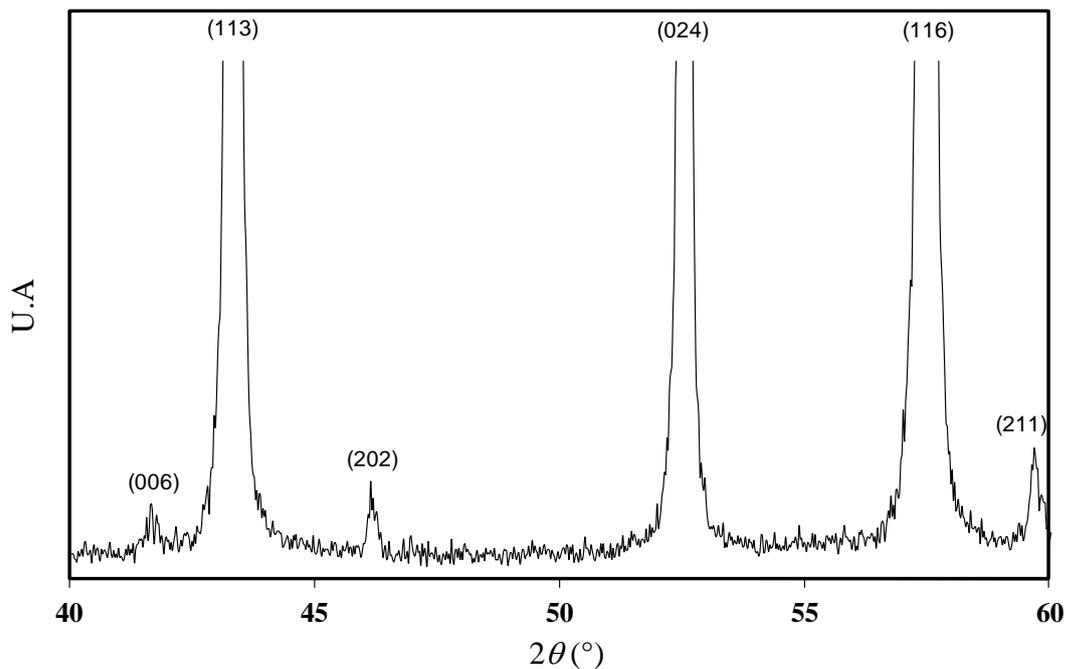


Figure II.3 : Diffractogramme X de la poudre d'alumine Baikowski dopée MgO

II.2.3 Etudes de densification

Pour compléter les recherches sur les mécanismes de densification, nous souhaitons étudier la densification des deux poudres sélectionnées dans des conditions de vitesse de montée en température et de pression identiques à celles de la publication de Gurt Santanach *et al.* [21] (Figure II.4). Les résultats sont ensuite comparés aux résultats obtenus pour la poudre Taimei. La température du palier (T_{palier}) est la seule variable. Une pression de 100 MPa est appliquée en trois minutes pendant la montée et la stabilisation de la température à 600°C. La pression est ensuite maintenue jusqu'à la fin du palier de température. La montée en température a été fixée à une vitesse de 100°C/min à partir de 600°C jusqu'à la température de palier. La durée du palier en température est de 5 minutes. La descente en température a été fixée à 100°C/min, et la pression est relâchée progressivement pendant le refroidissement. L'échantillon fritté est sous la forme d'un disque de 8 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur pour une masse de 0,4 g.

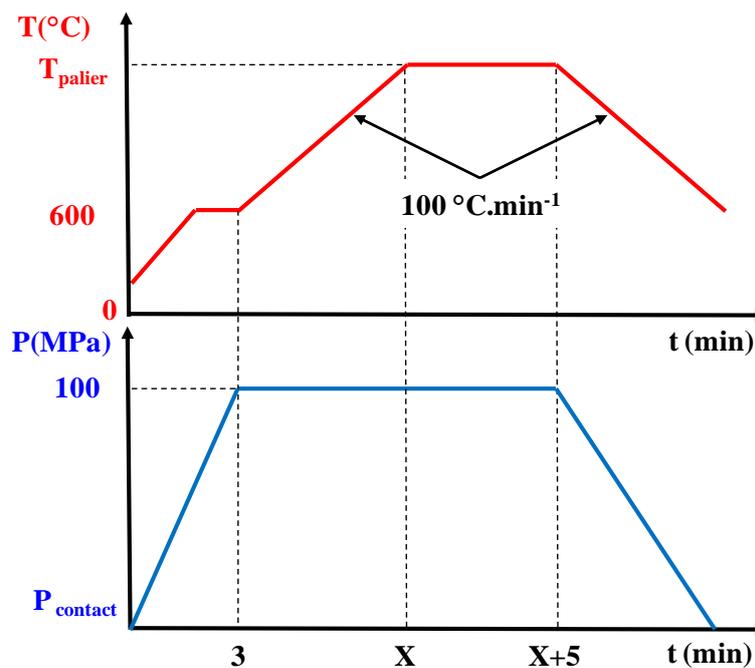


Figure II.4 : Cycle de frittage SPS en température et en pression

Les différentes températures de palier étudiées sont comprises entre 1000°C et 1500°C. Les résultats en densification et de tailles de grains sont reportées pour les deux poudres en fonction de la température. Les cartes de frittage nous permettent de définir les domaines de température pour lesquels les études des mécanismes de densification sont possibles. Les tailles moyennes des grains sont déterminées par la mesure d'une centaine de grains sur les micrographies MEB.

II.2.3.1 Trajectoire de frittage de la poudre Baikowski

Les densités relatives et les tailles moyennes de grains ont été reportées, en fonction de la température, sur la Figure II.5a. Pour des températures entre 1000°C et 1300°C, la densité relative augmente sans grossissement notable des grains. Pour des températures de 1300°C, 1400°C et 1500°C, les densités relatives obtenues sont respectivement de 99%, 100% et 99% et la taille moyenne de grains augmente jusqu'à atteindre environ 1,3 µm pour 1500°C. La trajectoire de frittage SPS (Figure II.5 b) indique l'évolution de la densité relative en fonction de la taille des grains. Pour les températures inférieures à 1300°C, les échantillons restent poreux avec une taille de grains qui varie très peu. Pour les cycles jusqu'à 1400°C et 1500°C, le grossissement de grains est clairement présent. Pour procéder à l'étude des mécanismes de densification de la poudre Baikowski indépendamment de la croissance des grains, nous devons donc effectuer des manipulations en isotherme pour des températures inférieures à 1300°C et vérifier l'évolution de la taille des grains pour des paliers plus longs que 5 minutes.

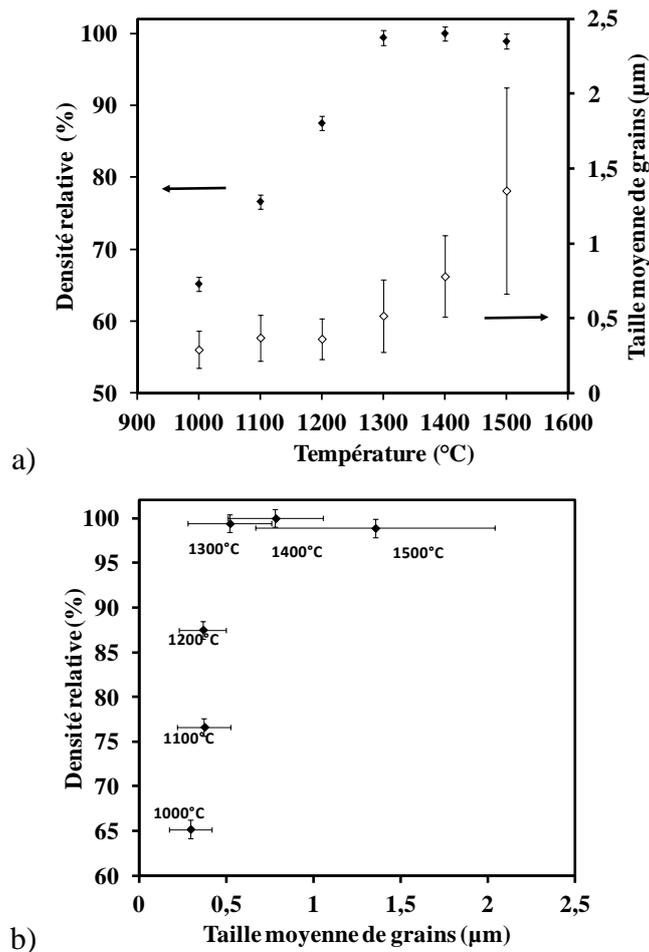


Figure II.5 : Influence de la température de palier (durée 5 min) sur le frittage SPS de la poudre Baikowski ; a) densité relative et taille de grains en fonction de la température et b) trajectoire de frittage (barres d'erreurs : incertitudes sur la densité relative, écart type des mesures de la taille de grain)

II.2.3.2 Trajectoire de frittage de la poudre Baikowski dopée MgO

Les densités relatives et les tailles de grains en fonction de la température ont été reportées sur la Figure II.6a. Il faut noter que la poudre Baikowski dopée MgO ne se consolide pas lors du cycle thermique (palier de 5 min) à 1000°C sous une pression de 100 MPa, la tenue mécanique de la pastille obtenue n'étant pas suffisante pour permettre sa manipulation, ce qui explique que nous n'avons pas reporté de points expérimentaux pour cette température. Pour les cycles jusqu'à une température inférieure ou égale à 1350°C, la densité relative augmente avec un léger grossissement de grains. Pour des cycles aux températures de 1350°C, 1400°C et 1500°C, les densités relatives obtenues sont respectivement de 97%, 99% et 100%. Pour ces températures, la taille de grains augmente jusqu'à atteindre environ 2,4 µm pour 1500°C. La trajectoire de frittage SPS (Figure II.5 b) indique l'évolution de la densité relative en fonction de la taille des grains. Pour des températures inférieures à 1300°C, les échantillons restent poreux pour une taille moyenne de grains qui varie très peu. Le contrôle de la porosité peut donc être réalisé sur ce domaine de température, à taille de grains constante. Pour les cycles effectués jusqu'à une température supérieure à 1350°C, le grossissement de grains est présent. Pour l'étude des mécanismes de densification de la poudre Baikowski dopée MgO, nous devons effectuer des manipulations en isotherme pour des températures inférieures à 1300°C et vérifier qu'il n'y ait pas de grossissement de grains pour des paliers de plus de 5 minutes.

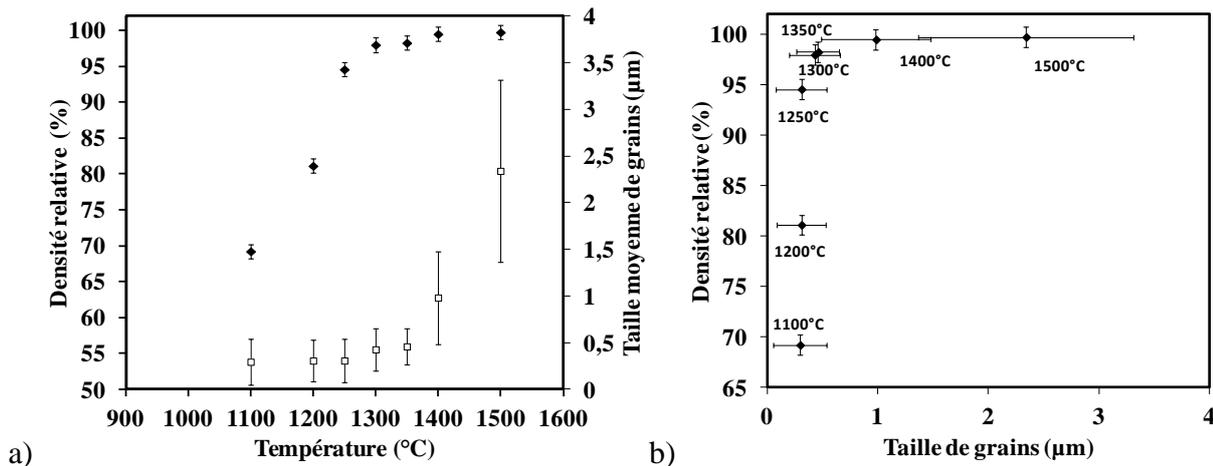


Figure II.6 : Influence de la température de palier sur le frittage de la poudre Baikowski dopée MgO
a) densité relative et taille de grains en fonction de la température et b) trajectoire de frittage SPS (barres d'erreurs : incertitudes sur la densité relative, écart type des mesures de la taille de grain)

II.2.3.3 Trajectoire de frittage de la poudre Taimei (Gurt *et al.* [21])

Nous souhaitons, dans cette partie, comparer les trajectoires de frittage des poudres Baikowski avec celle obtenue pour la poudre Taimei par Gurt Santanach *et al.* [21]. Les densités relatives et les tailles des grains en fonction de la température ont été reportées sur la Figure II.7 a). Pour les températures de 1000°C à 1100°C, la densité relative augmente sans grossissement des grains. Pour des températures supérieures, les densités relatives obtenues sont de 98,5%, 99% et 99% pour respectivement 1200°C, 1300°C et 1500°C. A partir de 1200°C, la taille des grains augmente rapidement jusqu'à atteindre environ 7,5 µm pour une température de 1500°C. La trajectoire de frittage SPS (Figure II.7 b) indique l'évolution de la densité relative en fonction de la taille des grains. Pour les températures inférieures à 1200°C, les échantillons restent poreux et la taille de grains ne varie pas. Un contrôle de la porosité peut donc être effectué pour ce domaine de température. Les températures entre 1000°C et 1200°C permettent donc d'augmenter la densification sans avoir d'évolution significative de la taille de grains. Pour des températures inférieures à 1200°C, les mécanismes de frittage sont donc principalement densifiants alors qu'au-delà, le grossissement des grains est présent.

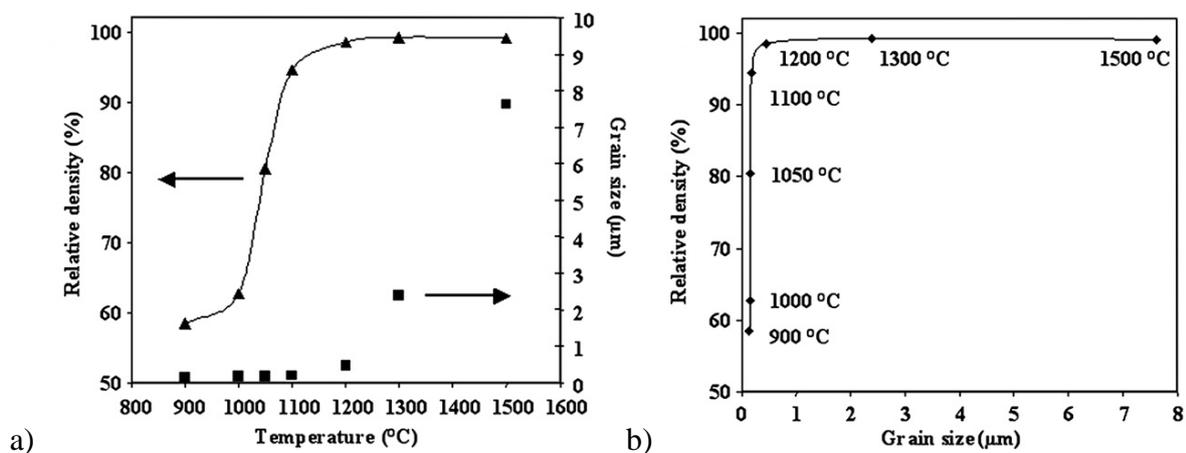


Figure II.7 : Influence de la température de palier sur le frittage de la poudre Taimei : a) densité relative et taille de grains en fonction de la température et b) carte de frittage SPS [21]

La poudre Taimei commence à se densifier à plus basse température (900°C) que la poudre Baikowski (respectivement 900°C et 1000°C -Figure II.8), et l'écart est encore plus marqué avec la poudre Baikowski dopée MgO (densification à partir de 1100°C). La poudre Taimei est également presque totalement densifiée à plus basse température (1200°C) que les poudres Baikowski (1300°C). Pour les trois poudres, un grossissement significatif de la taille

des grains n'apparaît que lorsque la densification est proche de 100%. Les mécanismes de densification peuvent donc bien être identifiés séparément des mécanismes de grossissement de grains.

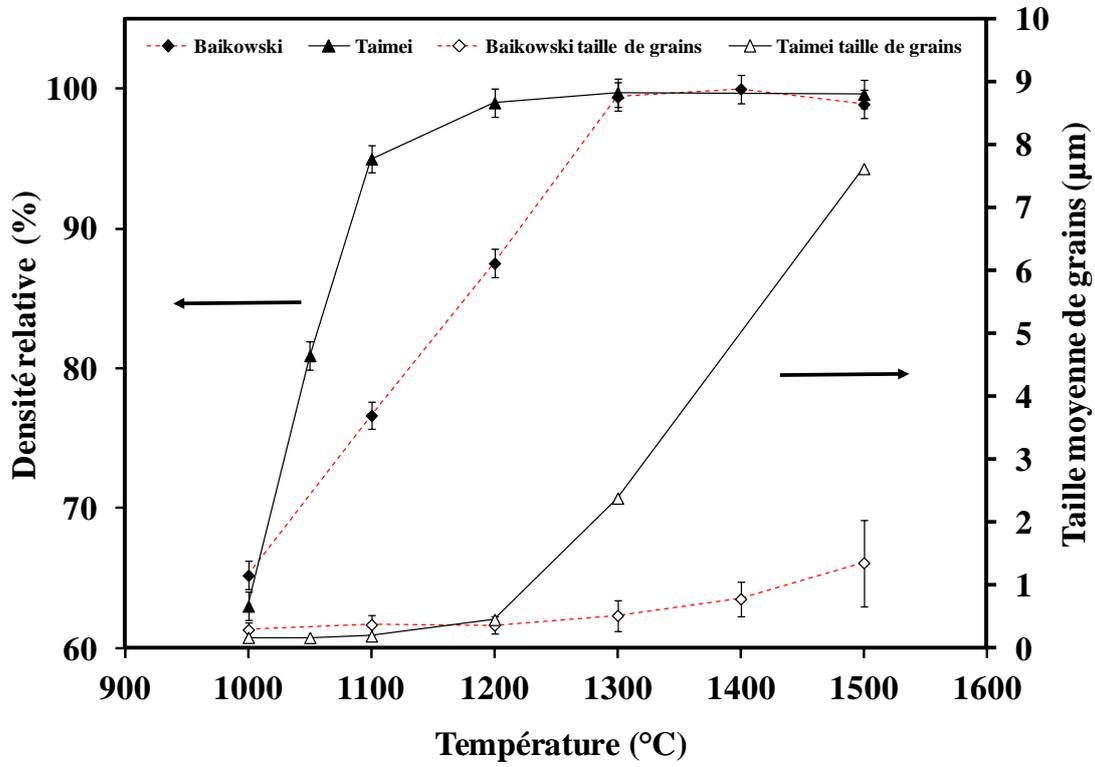


Figure II.8 : Comparaison des évolutions de densités relatives et tailles moyennes de grains en fonction de la température pour deux poudres d'alumine-α pure : Taimei (noir) et Baikowski (rouge)

II.2.4 Etudes des mécanismes de densification

Puisque le procédé SPS présente des similarités avec le frittage sous charge (HP), nous pouvons considérer, en première approximation, que les mécanismes restent du même type. Il pourrait être également envisagé que de nouveaux mécanismes se rajoutent ou se substituent à ceux du frittage sous charge. Nous allons considérer l'équation cinétique du fluage suivante, communément utilisée pour déterminer les mécanismes de densification pour les essais sous charge à haute température [14,15,16,21] :

$$\frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} = \frac{B\Phi\mu_{eff}b}{kT} \left(\frac{b}{D}\right)^m \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (II.1)$$

Dans cette partie de l'étude de densification des trois poudres d'alumine, nous cherchons à déterminer les températures d'isotherme pour lesquelles aucun grossissement de grains n'est constaté, quelle que soit la durée du palier. Nous essaierons de déterminer ensuite l'exposant n de la contrainte à partir des courbes de densification sur les paliers en isotherme. L'objectif est de faire de premières hypothèses sur les mécanismes de densification prédominants pour chaque poudre d'alumine.

Lors des traitements mathématiques des équations cinétiques, la contrainte effective sur le lit de poudre σ_{eff} et le module de cisaillement μ_{eff} au temps t sont calculés (équations II.2 et II.3 - chapitre I, I.4 et I.5 [19]) en utilisant la densité à cru des échantillons (d_{r0}). Le module d'Young théorique E_{th} a été fixé à 400 GPa et le coefficient de poisson ν_{eff} à 0,25 [26].

$$\sigma_{eff} = \frac{1 - d_{r0}}{d_r^2 (d_r - d_{r0})} \sigma_{mac} \quad (II.2)$$

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th} (d_r - d_{r0})}{2(1 + \nu_{eff})(1 - d_{r0})} \quad (II.3)$$

II.2.4.1 Etudes des mécanismes de densification (poudre Taimei)

L'étude des mécanismes de densification de la poudre Taimei publiée par Gurt Santanach *et al.* [21] met en évidence des incohérences entre les mécanismes déduits de la valeur de l'exposant de contrainte (n) et ceux qui correspondraient à l'énergie d'activation de la densification (Q_d). Dans ces travaux, la fenêtre d'étude des mécanismes correspondait aux cinq premières minutes du palier en isotherme, avec un relevé de données expérimentales toutes les minutes. Ce sont donc seulement cinq points qui ont été utilisés alors que les fluctuations propres au capteur entraînent des incertitudes non négligeables autant sur les valeurs de d_r retenues que sur les vitesses de densification $d(d_r)/dt$ pour chaque point retenu. De plus la première minute est ainsi mal prise en compte alors qu'elle correspond à la vitesse de densification la plus importante et à la moitié du gain en densité. Nous avons cherché à améliorer le traitement des données en considérant un pas de temps de seulement une seconde. Pour ce faire, les évolutions de la densification lors des isothermes à 900°C, 950°C et 1000°C pour les cinq premières minutes ont été lissées mathématiquement afin de soustraire les bruits de fond (fluctuations des indications du capteur de déplacement) des données expérimentales et d'obtenir ainsi des courbes monotones, bien représentatives de

l'évolution de la densification. Sur la Figure II.9, qui correspond aux cinq premières minutes des paliers à 900, 950 et 1000°C pour la poudre Taimei (pression uniaxiale de 100 MPa), toutes les valeurs expérimentales de densification relative ont été reportées. Notons que ces valeurs ont été déterminées à partir des indications du capteur de déplacement de l'appareil, après avoir soustrait un essai « à blanc » (manipulation avec le graphite seul) et en tenant compte des densités effectives mesurées sur des échantillons frittés sans palier ou avec différents temps de palier. Pour les trois températures, il apparaît sur la figure II.9 que les courbes lissées sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La détermination des valeurs de n nécessite de tracer le graphe logarithmique correspondant à l'équation suivante :

$$\ln \left[\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right] = n \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) + K_1. \quad (II.4)$$

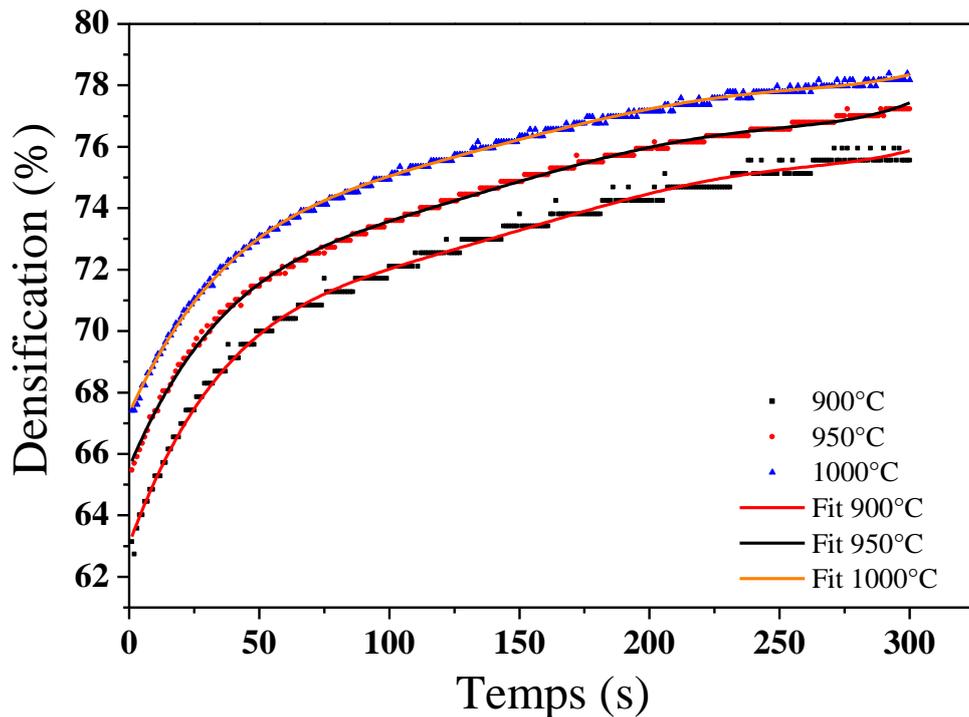


Figure II.9 : Courbes de densification à 900°C, 950°C et 1000°C : courbes expérimentales et courbes lissées

Nous avons donc relevé les valeurs de d_r toutes les secondes en utilisant les courbes lissées et calculé les pentes $d(d_r)/dt$ sur un intervalle de plus ou moins une seconde autour de chaque valeur de d_r (Figure II.10). Les résultats obtenus sur les cinq premières minutes de palier (qui correspondent à la plus grande partie de la densification en isotherme) ne font pas

apparaître une évolution linéaire, contrairement à ce qui est prévu dans le modèle utilisé. Si nous cherchons cependant à déterminer un coefficient n (lissage linéaire) sur cette fenêtre de temps, les valeurs obtenues sont comprises entre 2,1 et 2,8, donc très inférieures à celles qui ont été obtenues par Gurt et al. ($n = 3,9$ à $4,7$) à partir des mêmes données expérimentales. Les mécanismes de densification possibles ne seraient donc pas du fluage par montée des dislocations ($n > 3$) ou de la déformation plastique ($n > 4,5$) mais du fluage par glissement aux joints de grain ($n = 1$ ou 2) ou de la réaction d'interface ($n = 2$). Il est cependant difficile d'accorder crédit à un lissage linéaire de ces résultats sur la fenêtre de 5 min.

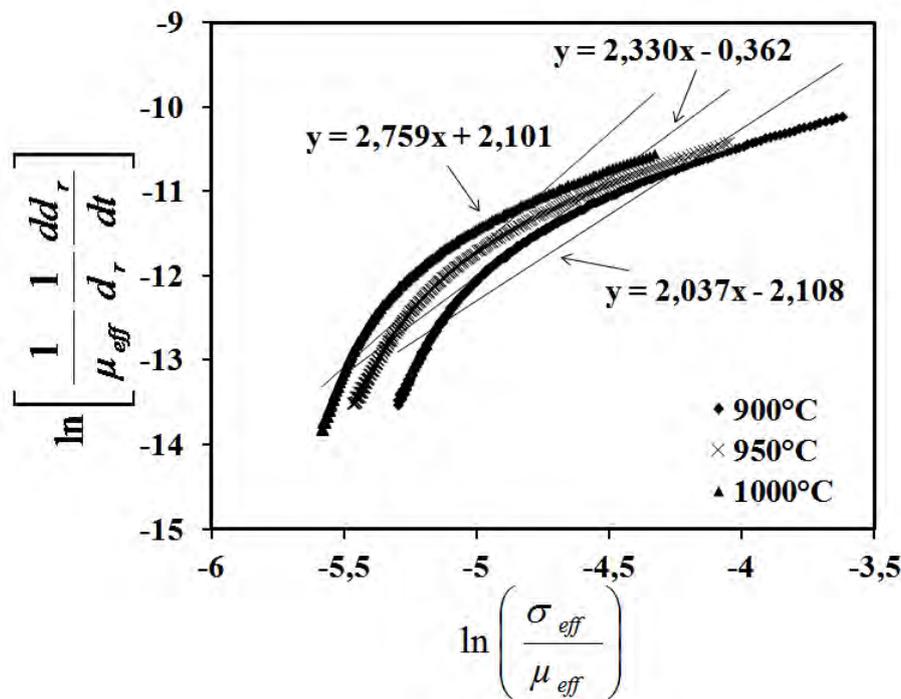


Figure II.10 : Graphe pour la détermination des exposants de la contrainte (n) pour une fenêtre de 5 min

Lorsque nous choisissons une fenêtre de temps correspondant à la première minute du palier de température, la droite de tendance est en bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux (Figure II.11). Nous constatons alors que l'exposant n tend vers 1 (entre 1,07 et 1,30), ce qui correspondrait à un mécanisme de densification par fluage avec diffusion en volume ou aux joints de grains ou par fluage avec glissement aux joints de grains.

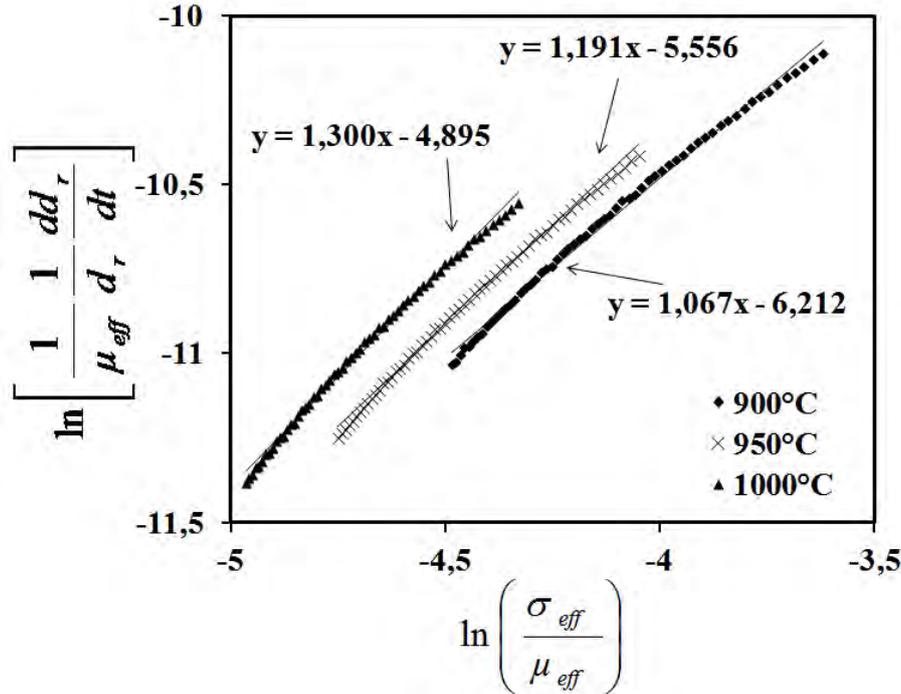


Figure II.11: Détermination des exposants de la contrainte n pour une fenêtre de 1 min

D'autres droites de tendances peuvent être tracées pour des fenêtres de 1 min positionnées successivement durant les 5 premières minutes. Ceci a été réalisé pour le palier à 900°C (Figure II.12) et conduit à des valeurs croissantes de n allant de 1,07 pour la première minute à 6,34 pour la dernière minute, valeurs qui peuvent être comparées à $n = 2,76$ obtenu par la présente méthode de calcul pour la fenêtre des 5 premières minutes, et à $n = 3,88$ obtenu par Gurt Santanach et al. [21] en utilisant 5 points relevés par les données expérimentales. Ainsi, selon la fenêtre de temps prise en considération et le traitement des données utilisé, les résultats sont extrêmement différents et conduisent à des conclusions divergentes concernant les mécanismes de densification. Il est toujours possible de se restreindre à une fenêtre suffisamment étroite afin d'obtenir un semblant d'ajustement linéaire. L'évolution importante des valeurs de n selon l'emplacement de la fenêtre traduirait un changement très rapide des mécanismes de densification (de minute en minute au cours du palier dans notre cas) ce qui paraît assez peu probable. Notons que jusqu'à maintenant, aucun des auteurs ayant travaillé sur le mécanisme de densification de la technologie SPS ne détaille l'origine des données expérimentales, leur type de traitement (lissage mathématique ou non), ni la fenêtre de temps étudiée. Il est donc permis de douter de la validité du modèle utilisé pour ce type d'étude. Nous allons cependant examiner ce que donne un tel traitement des données pour les deux autres poudres d'alumine étudiées.

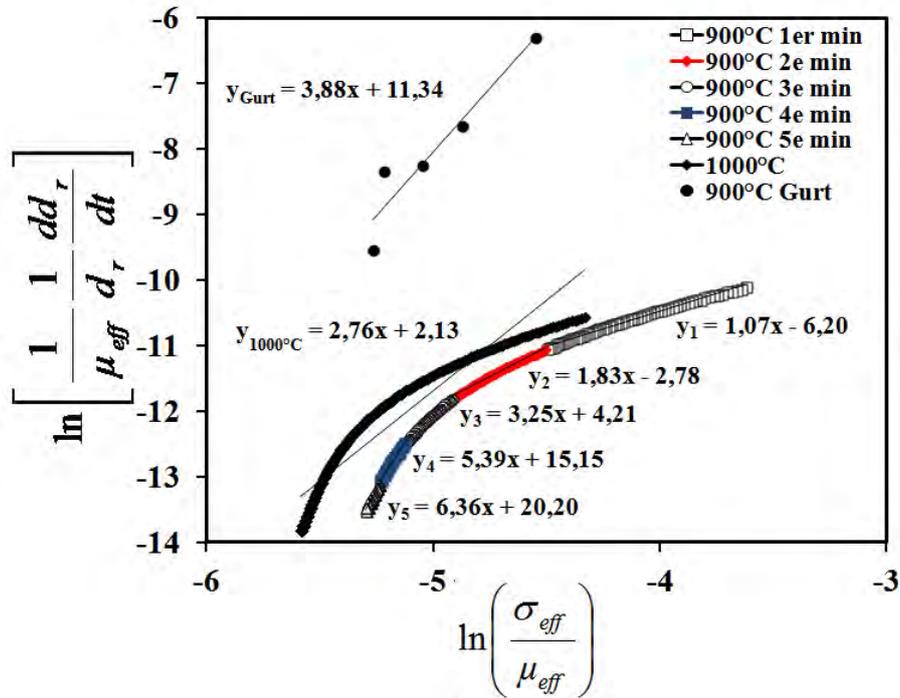


Figure II.12 : Détermination des exposants de la contrainte pour un pas de temps d'une seconde sur les 5 premières minutes de l'isotherme à 900°C.

Nous avons cherché à calculer l'énergie d'activation en nous limitant à la première minute du palier en isotherme. L'exposant de la contrainte a été fixé avec la valeur moyenne des exposants n , soit $n = 1,2$ (Figure II.13). L'énergie d'activation déterminée à l'aide de la pente $-Q_d/R$ est égale 47 kJ/mol. Cette valeur est bien inférieure aux valeurs habituellement rencontrées dans la littérature (400 à 600 kJ/mol, pour du fluage par diffusion en volume ou aux joints de grains ou fluage par glissement aux joints de grains).

Suite à cette étude sur la première minute du palier en isotherme, nous constatons que la valeur des exposants de la contrainte n que nous avons déterminée est identique à celle de l'étude de Langer et al. [17]. Nous avons cependant obtenu une énergie d'activation de densification Q_d beaucoup plus faible que celle obtenue par ces auteurs (47 kJ/mol contre 440 kJ/mol), et encore plus faible que celle qui a été déterminée par Gurt Santanach et al. (644 kJ/mol) [21].

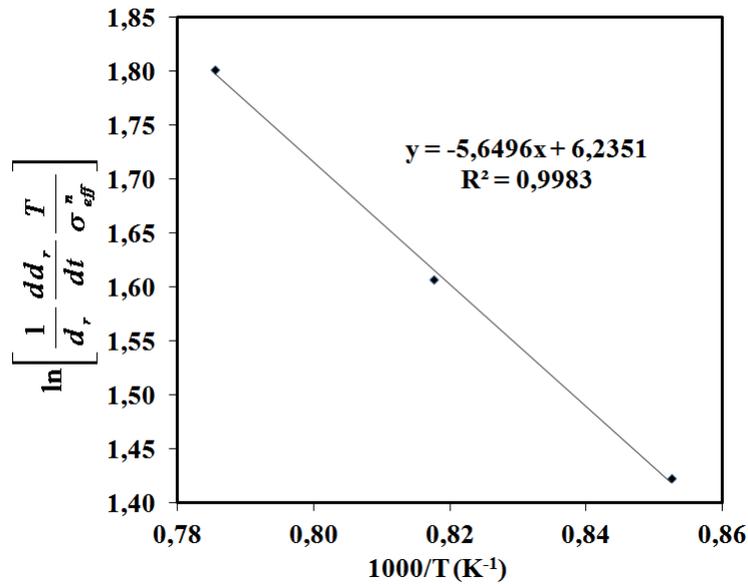


Figure II.13 : Pente pour la détermination de l'énergie d'activation pour la poudre Taimei, pour la première minute du palier et $n = 1,2$

II.2.4.2 Mécanismes de densification (poudre Baikowski, non dopée)

En nous basant sur la trajectoire de frittage (Figure II.5 b), nous avons choisi d'effectuer des traitements isothermes à 1000°C, 1050°C, 1100°C et 1200°C avec différents temps de palier : 0 min, 3 min, 5 min, 15 min et 60 min. La Figure II.14 présente les évolutions de la densité relative (mesurées sur les échantillons après frittage) et de la taille moyenne des grains en fonction du temps de palier pour différentes températures. La densité du matériau cru à 600°C, après l'application de la pression de 100 MPa, est de 56,8% (valeur moyenne de trois essais). Pour les températures de 1000°C et 1050°C, les densités relatives évoluent de façons similaires et dépassent la valeur de 75% pour un temps de palier supérieur à 15 min. Pour les températures de 1100°C et 1200°C, cette densification est déjà atteinte en début de palier. En fait, pour les températures de 1000°C et 1050°C une densité relative proche de 80% n'est obtenue qu'au bout de 60 min, alors que pour les températures de 1100°C et 1200°C, le palier de 60 min conduit à une densité relative proche de 95%. Nous constatons que nous avons un saut important de densification entre 1050°C et 1100°C, quelque soit le temps de palier. Pour les quatre températures, une partie de la densification s'effectue pendant la rampe en température, avant d'atteindre le palier.

Sur cette Figure II.14, nous observons que la taille de grains n'augmente que très peu au cours du palier pour les températures inférieures à 1100°C. Nous considérons que cette variation est suffisamment faible pour rester dans les conditions nécessaires à l'étude des mécanismes de densification (sans croissance des grains). Pour les échantillons frittés à

1200°C, la taille de grains augmente avec la durée du palier, et atteint une taille moyenne d'environ 0,65 µm au bout de 60 min. Pour l'étude des mécanismes de densification, la température de 1100°C est donc la température maximale du domaine de température sans grossissement de grains.

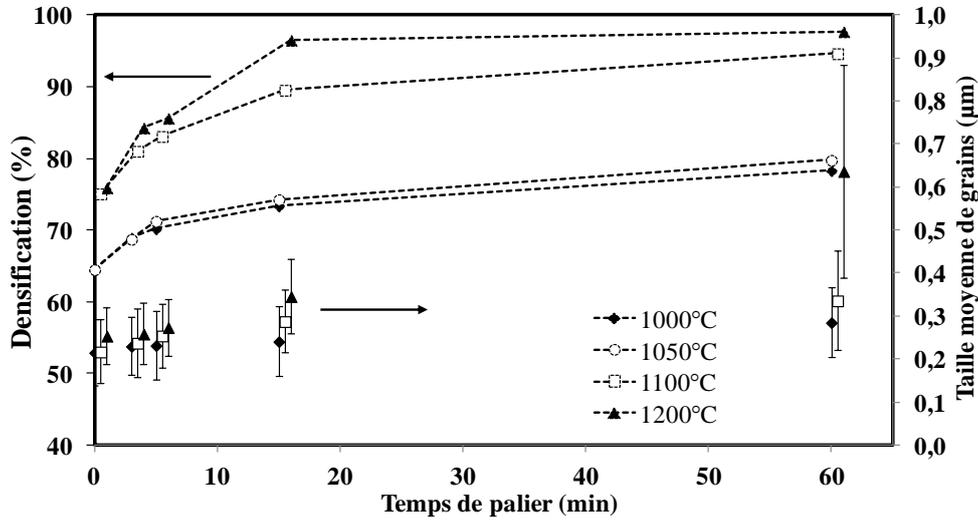


Figure II.14 : Evolutions de la densité relative et de la taille de grains en fonction du temps de palier de frittage entre 1000°C et 1200°C (Baikowski). Les points pour un même temps de palier sont légèrement décalés en abscisses les uns des autres pour plus de lisibilité.

Des manipulations en isotherme avec un palier 15 min ont été effectuées à 1000°C, 1050°C et 1100°C. Des manipulations à blanc sur les matrices en graphite ont été réalisées pour ces températures, afin de corriger les valeurs de retrait. Nous avons pu vérifier que les valeurs de densification calculées à partir des courbes de déplacement sont en bon accord avec les densifications mesurées sur les échantillons frittés pendant différents temps de palier. Pour l'isotherme à 1000°C, les valeurs expérimentales de densification, déterminées à partir du capteur de déplacement dans les mêmes conditions que précédemment pour la poudre Taimei, ont été reportées en Figure II.15. L'évolution semble se décomposer en deux parties quasiment linéaires séparées par une transition positionnée autour d'un temps d'environ 40 secondes. C'est pourquoi le lissage des points expérimentaux a été effectué sur deux fenêtres (qui représentent la plus grande partie des 5 premières minutes de palier) en utilisant deux

droites. Les droites $\ln\left[\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt}\right] = f\left[\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)\right]$ qui en sont déduites sont reportées en

Figure II.14 et concernent les cinq premières minutes du palier en température qui correspondent aux vitesses de densification les plus importantes et à la plus grande partie du gain en densification.

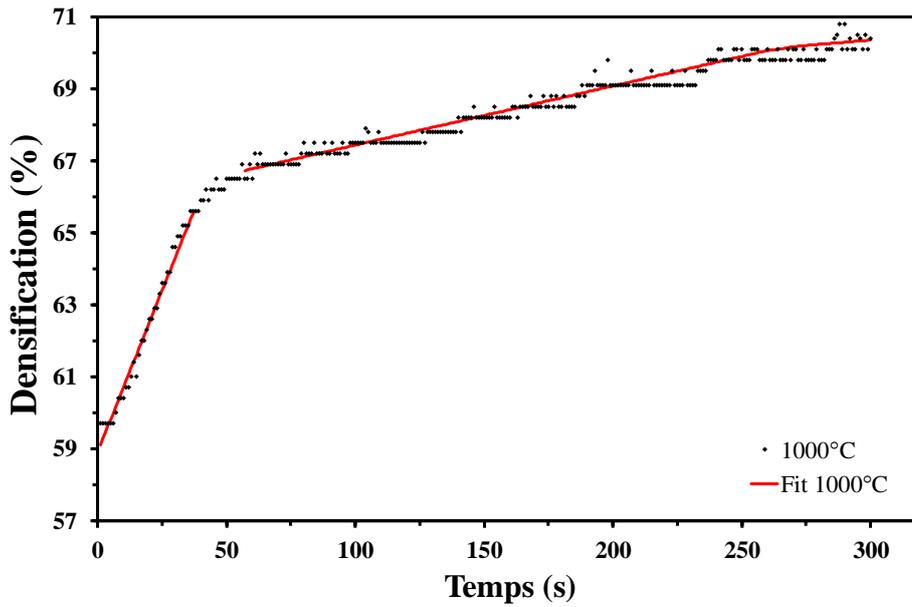


Figure II.15 : Densification pendant les paliers à 1000°C et Fit à 1000°C

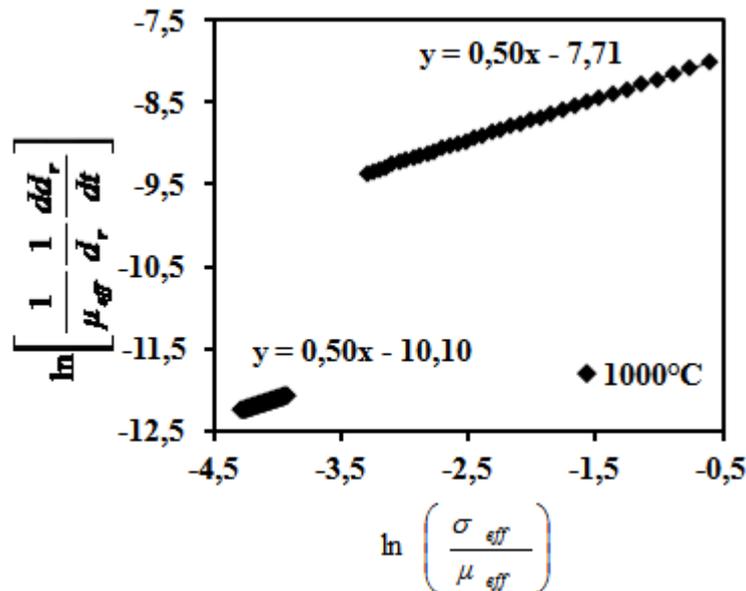


Figure II.16 : Détermination de l'exposant de la contrainte pour la poudre Baikowski à 1000°C

Pour ces deux parties qui correspondent respectivement aux fenêtres de temps de 0 s à 36 s et de 57 s à 300 s, une même pente $n = 0,5$ est déterminée. Cette valeur paraît très faible car celles qui sont prises en compte et interprétées dans le modèle utilisé sont au minimum de 1. Des difficultés similaires sont rencontrées quand on essaie d'exploiter les données de densification obtenues pour cette poudre, lors des paliers à 1050 ou 1100°C. Le lissage correct des points expérimentaux de densification pour ces deux températures nous amène également à décrire la courbe de densification par deux droites, ce qui conduit également à de très faibles valeurs de n au environ de 1.

II.2.4.3 Mécanismes de densification (base poudre Baikowski dopée MgO)

D'après la trajectoire de frittage de la poudre Baikowski dopée MgO (Figure II.6 b), des isothermes à 1100°C, 1150°C et 1200°C ont été réalisés pour différents temps de palier : 0 min, 3 min, 5 min, 15 min et 60 min. La Figure II.17 a) présente les évolutions de la densité relative en fonction du temps de palier pour les différentes températures. La densité relative du matériau cru, à 600°C après l'application de la pression de 100 MPa, est de 56,5% (valeur moyenne de trois essais). Cette valeur a augmenté jusqu'à environ 65% en début des paliers traduisant une évolution notable au cours du chauffage. Les densités relatives au bout de 60 min de palier sont de 75 % pour l'isotherme à 1100°C, de 84 % pour 1150°C et de 92 % pour 1200°C. La Figure II.17 présente également les tailles de grains des isothermes pour différents temps de palier. Nous constatons que la taille de grains ne varie pas peu au cours du palier, pour les trois températures. Pour l'étude des mécanismes de densification, la température de 1200°C reste donc utilisable car il ne s'y produit pas un grossissement significatif des grains.

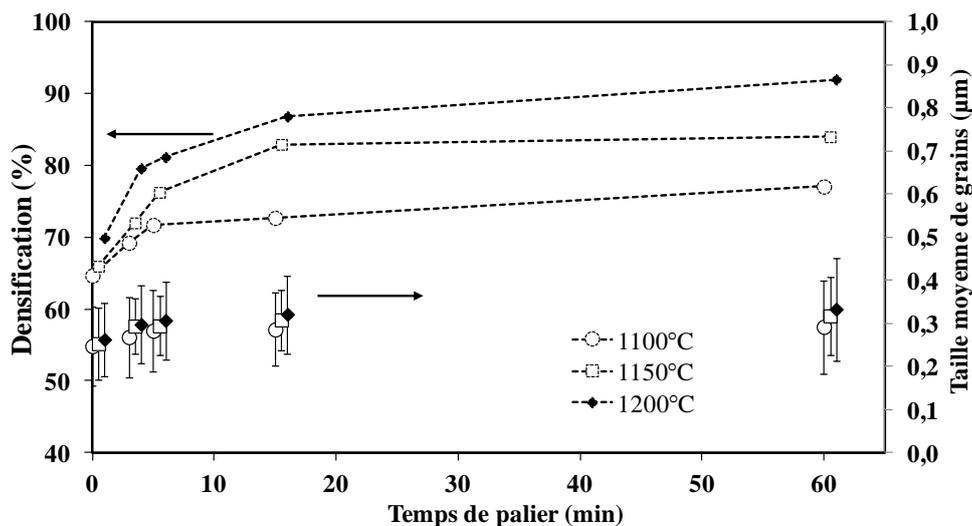


Figure II.17 : Evolutions de la densité relative et la taille de grains en fonction du temps de palier de frittage entre 1100°C et 1200°C (Baikowski dopée MgO). Les points pour un même temps de palier sont légèrement décalés en abscisses les uns des autres pour plus de lisibilité.

Comme pour la poudre Taimei TM-DAR 99,99%, nous avons choisi de mettre en avant la première minute des paliers en isotherme. Des calculs similaires (lissage de d_r , tracé du graphe en logarithme) ont été effectués. Les valeurs de l'exposant de la contrainte n sont proches de 1 pour les trois températures (Figure II.18a), ce qui correspond à des mécanismes de fluage par diffusion en volume ou aux joints de grains, ou fluage par glissement aux joints

de grains. En prenant $n = 1,3$ (valeur moyenne des 3 exposants, 1100°C, 1150°C et 1200°C), le graphe permettant le calcul de l'énergie d'activation a été tracé (Figure II.18b), et conduit à environ 280 kJ/mol. Cette valeur ne correspond pas à celles trouvées dans la littérature (environ 600 kJ/mol) pour les mécanismes suggérés par la valeur de n .

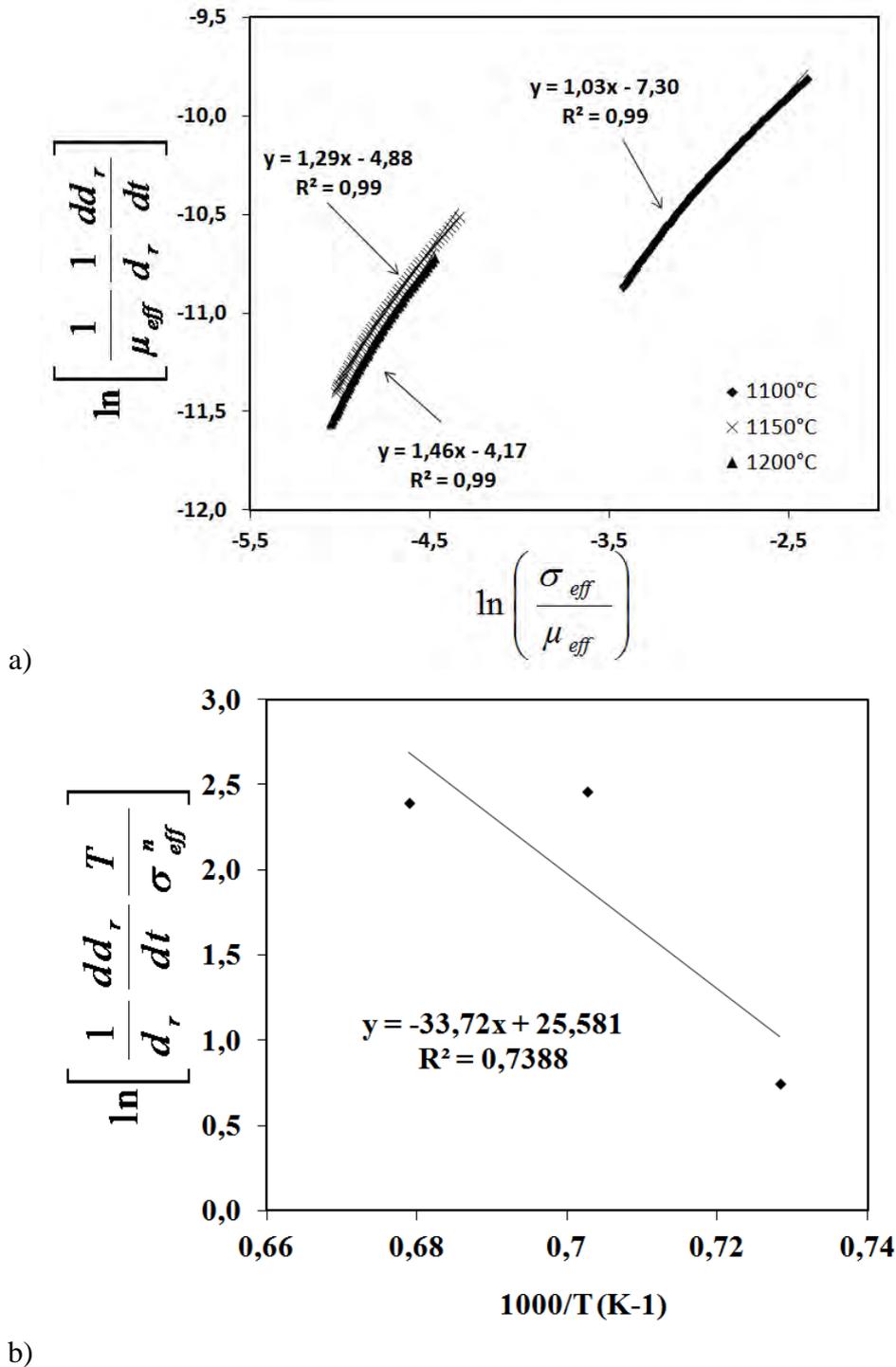


Figure II.18 : Poudre Baikowski dopée MgO : a) Détermination des coefficients de la contrainte n pour une minute et b) détermination de la pente $-Q_d/R$

II.2.5 Influence de la valeur de densité relative du cru d_{r0}

Les équations de cinétiques de densification utilisées pour le frittage HP ont été élaborées en partie par Helle *et al.* [19] en 1985, qui travaillait cependant sur pressage isostatique à chaud (HIP). Dans leur modèle théorique, ils considèrent une poudre de morphologie sphérique dont les grains sont tous identiques en forme comme en diamètre, une densité du cru d_{r0} de 0,64, ce qui correspond à la compacité d'un empilement aléatoire (désordonné) de grains sphériques de mêmes diamètres. Pour cette densité relative, la coordinence moyenne est de 7,7 et elle va progresser jusqu'à atteindre la valeur 12 à la densification complète.

Dans notre cas, il s'agit d'une part de compaction uniaxiale et d'autre part de poudres nanométriques (tailles moyennes respectives d'environ 190 nm, 300 nm et 140 nm) et la distribution des tailles est assez large (en particulier pour les poudres Baikowski) ce qui devrait contribuer à augmenter la densité à cru. Cependant, à 600°C et après application de la pression de 100 MPa, nos échantillons ont une densité à cru de seulement environ 55% qui reflète un arrangement très désordonné des grains, vraisemblablement dû à la présence d'agglomérats difficilement évitable pour des poudres nanométriques mises en forme en voie sèche, et qui plus est par compaction uniaxiale. Cette densification est notablement augmentée avant d'atteindre la température de palier (par exemple pour la poudre Baikowski de +3% à 1000°C et jusqu'à +17% à 1100°C - Tableau II.3). Cette densification entre 600°C et les températures de palier peut être expliquée par une poursuite du réarrangement des grains consécutif aux déséquilibres de l'empilement provoqués par leur dilatation et/ou à l'écrasement de certains agglomérats. Ces importantes densifications ne devraient pas être prises en compte pour les études de densification isotherme. En effet, le paramètre (d_{r0}) influe de façon très importante sur les valeurs des contraintes effectives sur le lit de poudre σ_{eff} et sur le module de cisaillement μ_{eff} , et peut donc modifier notablement les valeurs calculées pour l'exposant n (II.4 et II.5). Il est donc permis de mettre en doute la validité de l'utilisation de la densification du cru (d_{r0}) relevée à 600C après application de la pression de 100 MPa pour le traitement mathématique de l'équation de cinétique de densification. Pour chacun des calculs sur une isotherme, on serait tenté d'utiliser plutôt la densification atteinte au début de chaque palier.

$$\ln \left[\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right] = n \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right) + K_1 \quad (II.4)$$

et d'après II.2 et II.3 :

$$\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} = \frac{2(1 + \nu_{eff})(1 - d_{r0})^2}{E_{th} \cdot d_r^2 (d_r - d_{r0})^2} \cdot \sigma_{mac} \quad (II.5)$$

Tableau II.3 : Récapitulatif des valeurs des densités relatives des crus d_{r0} (cru), des densité relative en début de palier d_{r0} (palier), et les valeurs d'exposants n déduit pour d_{r0} densité relative du cru n d_{r0} (cru) et d_{r0} densité relative en début de palier pour les différentes poudres n d_{r0} (palier)

Poudre	T _{Palier} (°C)	d_{r0} (cru) (%)	d_{r0} (palier) (%)
Baikows ki	1000		59,7
	1050	56,8	62,5
	1100		74,1
Baikows ki dopée MgO	1100		62,8
	1150	56,5	67,3
	1200		68,5
Taimei TM-DAR	900		63,1
	950	54,6	65,5
	1000		67,4

Cependant, la valeur de densité du cru d_{r0} devrait être déterminée avant la formation des cous de frittage, quand le nombre moyen de coordinence des grains atteint un maximum suite au réarrangement des grains, moment où le nombre de contacts avec les grains voisins augmente tout en restant quasiment que ponctuel. Les images MEB de fractures de pastilles pour la poudre Baikowski non dopée, en début de palier à 1000°C et 1100°C sont reportées en Figure II-20 a et b. Quelques cous sont décelables pour l'échantillon fritté à 1000°C (de densité 59,7% contre 56,8% pour l'échantillon à 600°C) et ceux-ci sont beaucoup plus nombreux dans l'échantillon fritté à 1100°C (de densité 74,1%). Des mécanismes autres que le réarrangement des grains sont donc intervenus entre 600°C et les températures de palier, tout au moins dans le cas du palier à 1100°C. Une conclusion similaire peut être déduite des images MEB de fractures de pastilles pour la poudre Baikowski dopée en début de palier, à 1100°C et 1200°C (Figure II-20 c et d). En effet, si peu de cous de frittage sont relevés pour 1100°C, le frittage semble beaucoup plus prononcé à 1200°C. Il ne serait donc pas légitime d'utiliser les densifications du début des paliers comme valeur de d_{r0} dans les calculs sur les cinétiques de densification. C'est donc vraisemblablement une valeur intermédiaire entre la

densité à 600°C et la densité au palier à la température la plus faible qu'il serait légitime d'utiliser.

Les calculs suivants montrent que cette incertitude sur la valeur adéquate de d_{r0} a des conséquences très importantes sur les valeurs de l'exposant de contrainte. Nous avons déterminé les exposants de la contrainte n pour différentes valeurs de d_{r0} pour l'échantillon de Baikowski dopée MgO fritté à 1100°C et 100 MPa (Figure II.19) : la densité à cru atteint à 600°C et 100 MPa est 0,565, une densité relative intermédiaire de 0,60 et la densité relative de l'échantillon au début du palier 0,622. Nous constatons que les points étudiés sur la première minute du palier permettent d'obtenir des exposants de la contrainte inférieurs ou égaux à 1 (mécanisme de fluage par diffusion en volume ou aux joints de grains, ainsi que fluage par glissement aux joints de grains). Nous constatons également que plus l'écart de densification entre l'échantillon cru et les valeurs expérimentales est faible, plus l'exposant n de la contrainte effective diminue. Par exemple, l'exposant de la contrainte passe de $n = 0,98$ pour $d_{r0} = 0,565$ à $n = 0,54$ pour $d_{r0} = 0,622$. Une erreur sur la détermination de d_{r0} peut donc engendrer des écarts non négligeables dans les mécanismes de densification de l'alumine- α . La valeur de l'exposant de la contrainte n est très sensible de la valeur de d_{r0} .

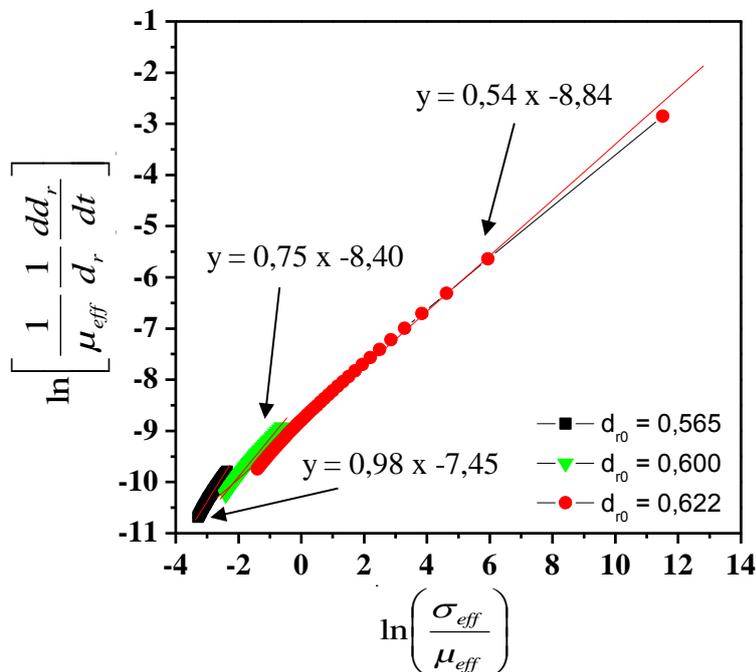


Figure II.19 : Valeurs des exposants de la contrainte n pour différentes valeurs de d_{r0} pour l'échantillon à base de Baikowski dopée MgO fritté à 1100°C

L'observation des micrographies des pastilles nous ayant indiqué que des cous sont décelés au début des paliers, la densité relative à 600°C ($d_{r0} = 0,565$) reste une valeur préférable pour l'étude. Cela est cohérent avec la valeur de l'exposant de la contrainte obtenue

qui est égal à 1, correspondant aux mécanismes de fluage par diffusion en volume ou aux joints de grains ou par glissement aux joints de grains.

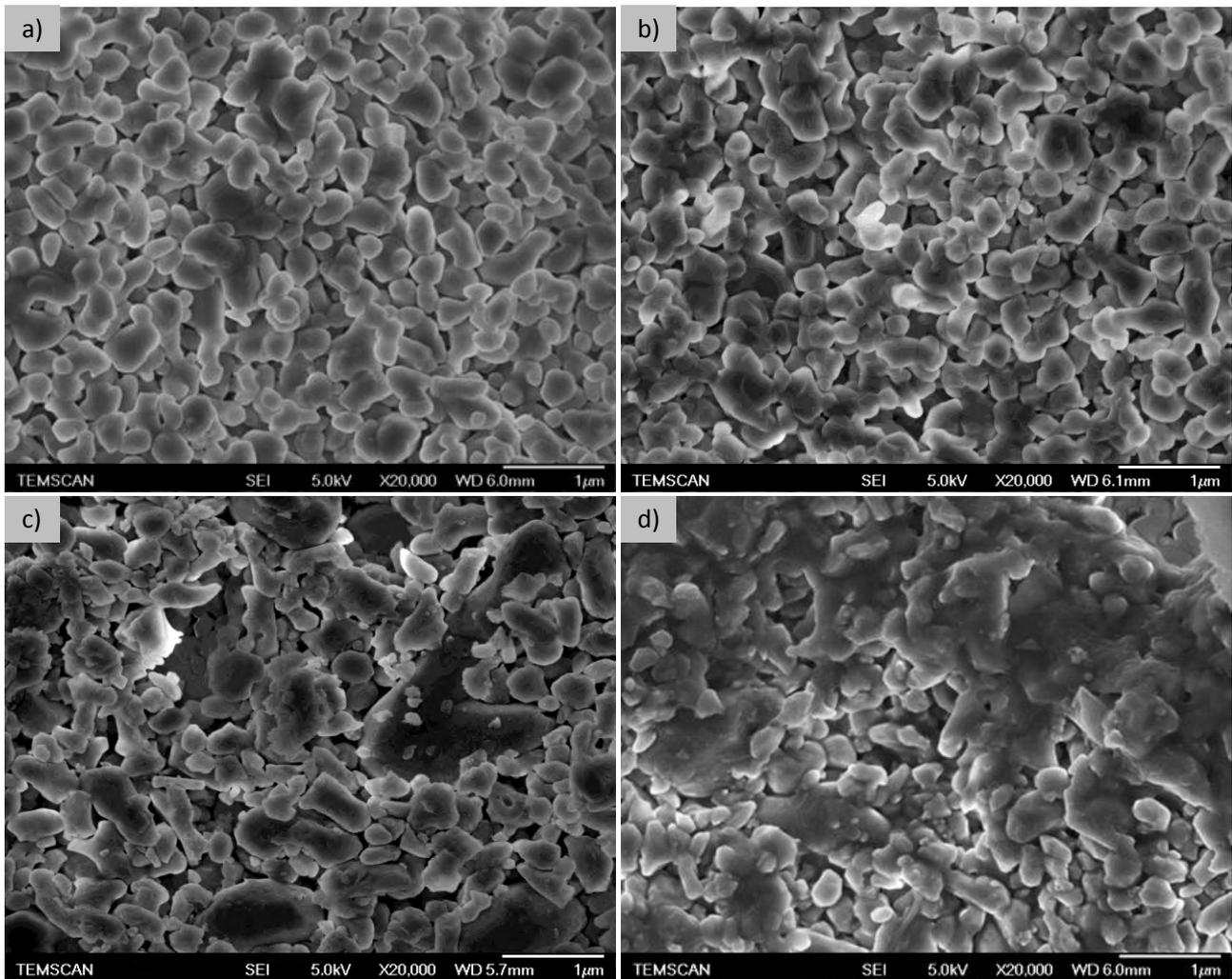


Figure II.20 : Micrographies MEB de fractures de pastilles pour la poudre Baikowski (a et b) et la poudre Baikowski dopée MgO (c et d) : a) 1000°C 100 MPa 0 min de palier, b) 1100°C 100 MPa 0 min de palier pour la poudre Baikowski, c) 1100°C 100 MPa 0 min de palier et d) 1200°C 100 MPa 0 min de palier pour la poudre Baikowski dopée MgO.

II.2.6 Conclusions

Une étude de densification par SPS a été réalisée sur deux poudres Baikowski d'alumine- α (dont une dopée à hauteur de 0,3% mass. de MgO) de taille submicronique dans les conditions suivantes : vitesse de chauffage 100°C/min, pression 100 MPa et durée de palier 5 min. Les résultats ont été comparés avec ceux qui ont été obtenus, dans les mêmes conditions, par Gurt Santanach *et al.* [21] sur une poudre commerciale (Taimei). Les trois poudres diffèrent principalement par leur tailles moyennes de grains (190, 300 et 140 nm pour respectivement les poudres Baikowski, Baikowski dopée et Taimei) et par la distribution des tailles (beaucoup plus large pour la poudre Baikowski dopée que pour les deux autres). Les

trois poudres présentent deux zones de température assez bien délimitées correspondant successivement à la densification et à la croissance des grains ce qui rendrait possible la préparation de céramiques à porosité contrôlée sans croissance notable des grains. Cependant, ces zones sont décalées vers les plus hautes températures pour les poudres les moins réactives. Il en résulte que les intervalles de température qui ont été retenus pour les études de densification sont 1000-1200°C pour la poudre Baikowski et 1100-1200°C pour la poudre Baikowski dopée, au lieu de 900-1000°C pour la poudre Taimei [21].

Dans un premier temps les résultats expérimentaux de l'étude de densification obtenus par Gurt Santanach *et al.* [21] sur la poudre Taimei pour les trois isothermes (900, 950 et 1000°C) ont été de nouveau traités. La même équation cinétique de densification en isotherme relative au frittage sous charge [14] a été utilisée et seules les cinq premières minutes des paliers, période au cours de laquelle s'effectue la plus grande partie de la densification, ont été prises en considération. Mais à la différence des traitements précédents où seulement cinq points (relevés toutes les minutes) étaient utilisés, tous les points expérimentaux (relevés toutes les secondes) ont été lissés par des équations polynomiales afin de gommer les fluctuations propres au capteur et d'effectuer les calculs avec un très grand nombre de points

des isothermes. Il est apparu que les résultats reportés dans le graphe $\ln \left[\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{d_r} \frac{dd_r}{dt} \right]$ en

fonction de $\ln \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} \right)$ ne font pas apparaître la linéarité attendue qui permet habituellement de

calculer l'exposant de contraintes (n). Un lissage linéaire a cependant été effectué et celui-ci conduit à des exposants n compris entre 2,1 et 2,8, très inférieurs à celles qui ont été obtenues précédemment (n = 3,9 à 4,7) [21], ce qui modifie complètement les conclusions quant aux mécanismes de densification. En se limitant à la première minute du palier (période de densification la plus rapide et de plus grande amplitude), un lissage linéaire est beaucoup plus acceptable et conduit à n compris entre 1,07 et 1,30, ce qui correspondrait à un mécanisme de densification par fluage par diffusion en volume ou aux joints de grains. Cependant, le calcul de l'énergie d'activation de la densification en prenant une valeur n = 1,20 et conduit à une valeur très faible de l'énergie d'activation (47 kJ.mol⁻¹). Cette valeur qui est très en deçà de celles habituellement obtenues pour la densification de l'alumine, que ce soit pour les mécanismes cités précédemment que pour les autres mécanismes possibles. La non correspondance, voire l'incohérence, entre les mécanismes possibles révélés par la valeur de n et ceux issues de l'énergie d'activation n'est donc toujours pas levée. Enfin, un lissage linéaire effectué sur chaque période de une minute dans les cinq premières minutes du palier

conduit à des valeurs de n allant de 1,07 pour la première minute à 6,34 pour la dernière minute ce qui traduirait un évolution très rapide des mécanismes de densification prédominants qui paraît assez peu probable. Il est donc permis de douter de la validité du modèle utilisé pour le frittage SPS de cette poudre d'alumine dans les conditions étudiées, en particulier une pression uniaxiale élevée (100MPa).

Les résultats obtenus sur les deux poudres Baikowski (non dopée et dopée par MgO) ont été traités par la même méthode que ceux de la poudre Taimei. Nous avons pu vérifier que les densifications mesurées sur des échantillons frittés aux différentes températures pendant divers temps paliers sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des courbes de déplacement de la colonne de l'appareil SPS. Pour l'isotherme à 1000°C, avec la poudre Baikowski non dopée, l'évolution de la densification se décompose en deux parties quasiment linéaires ce qui a nous conduit à effectuer un lissage linéaire sur deux fenêtres de temps. Le traitement habituel en coordonnées logarithmique pour chacune de ces deux fenêtres conduit à une valeur de n unique de 0,5 qui paraît très faible car le modèle utilisé ne prévoit pas de valeur inférieure à 1. Des difficultés similaires sont rencontrées quand on essaie d'exploiter les données de densification obtenues pour cette poudre, lors des paliers à 1050 ou 1100°C. Pour la poudre Baikowski dopée MgO, en se limitant à la première minute des isothermes effectués à 1100, 1150 et 1200°C, les calculs conduisent à des valeurs de n entre 1 et 1,5, ce qui correspond aux valeurs trouvées précédemment pour la poudre Taimei. Un calcul de l'énergie d'activation de la densification conduit à la valeur de 280 kJ/mol, nettement plus élevée que la valeur trouvée pour la poudre Taimei, mais cependant en deçà des résultats de la littérature.

Dans les équations de cinétiques de densification utilisées pour le frittage HP intervient le paramètre d_{r0} qui est relevé sur la céramique crue par la plupart des auteurs. Nous avons montré que la valeur de ce paramètre a une influence très importante sur les calculs de n et sur les résultats. Considéré dans le modèle comme étant de 0,64 qui correspond à la compacité d'un empilement aléatoire (désordonné) de grains sphériques de mêmes diamètres, ce sont cependant le plus souvent des valeurs comprises entre 0,50 et 0,60 qui sont utilisées. Il nous semble que d_{r0} devrait être plutôt relevé avant la formation des cous de frittage, quand le nombre moyen de coordinence des grains atteint un maximum suite au réarrangement des grains tout en gardant un contact pratiquement ponctuel. Dans cette optique, nous avons envisagé de relever la valeur en début de palier. Cependant, cette option a été écartée car la caractérisation des microstructures nous a montré que pour les isothermes effectuées aux plus hautes températures, des cous de frittage se sont déjà formés.

II.3 Etudes de la densification d'une poudre de manganèse

Lors du frittage SPS d'une poudre conductrice, le courant traverse non seulement la matrice mais aussi l'échantillon provoquant ainsi son échauffement direct par effet Joule. De nombreuses interrogations subsistent sur l'influence du courant pendant la densification de ce type de matériau, mais également sur sa température réelle par rapport à la température mesurée en surface de matrice. Désirant étudier la densification d'un métal pur, autre que le cuivre qui est déjà largement étudié [27,28,29,30], notre choix s'est porté sur le manganèse. Ce matériau possède la résistivité la plus importante parmi les métaux purs courants (Tableau II.4) [31]. Pour une même densité de courant, le chauffage par effet Joule doit donc être quasiment 100 fois plus important pour le manganèse que pour le cuivre. Le manganèse est principalement employé comme additif dans des alliages tels que aluminium-manganèse ou nickel-manganèse et c'est pourquoi, à notre connaissance, le frittage du manganèse pur n'a pas été étudié jusqu'à maintenant. L'influence de paramètres tels que : la température, la pression, l'instant d'application de la pression, la durée de palier et la pression de compaction initiale de la poudre sur la densification SPS d'une poudre commerciale de manganèse a été étudié.

Tableau II.4 : Résistivité électrique à 20°C de matériaux conducteurs

Matériau	Graphite	Mn	Fe	Ni	Al	Cu
Résistivité ($10^{-8} \Omega.m$)	5000	144	9,98	7,20	2,73	1,72

Autres caractéristiques et propriétés du manganèse :

Manganèse : Mn, cubique centré, paramagnétique, masse volumique 7,47 g/cm³

Point de fusion : 1246°C

Module d'Young : 198 GPa

Point d'ébullition : 2061°C

Module de compressibilité : 120 GPa

Conductivité thermique : 7,81 W.m⁻¹.K⁻¹

Dureté Mohs : 6,0

Dilatation thermique (25°C) : 21,7 $\mu m.m^{-1}.K^{-1}$

Dureté Brinell : 196 MPa

Propriétés mécaniques du manganèse : dur et très fragile

II.3.1 Poudre de manganèse

Nous avons choisi de travailler sur une poudre de manganèse commerciale (Sigma-Aldrich, 266132 pureté > 99%). Sa surface spécifique mesurée par la méthode BET (Micrometrics Flow Sorb II 2300) est de 0,6 m²/g. Elle est de granulométrie hétérogène, avec des grains pouvant aller de 2 µm à plusieurs dizaines de micromètres, chacun présentant des cristallites de taille entre 20 et 150 nm (Figure II.21).

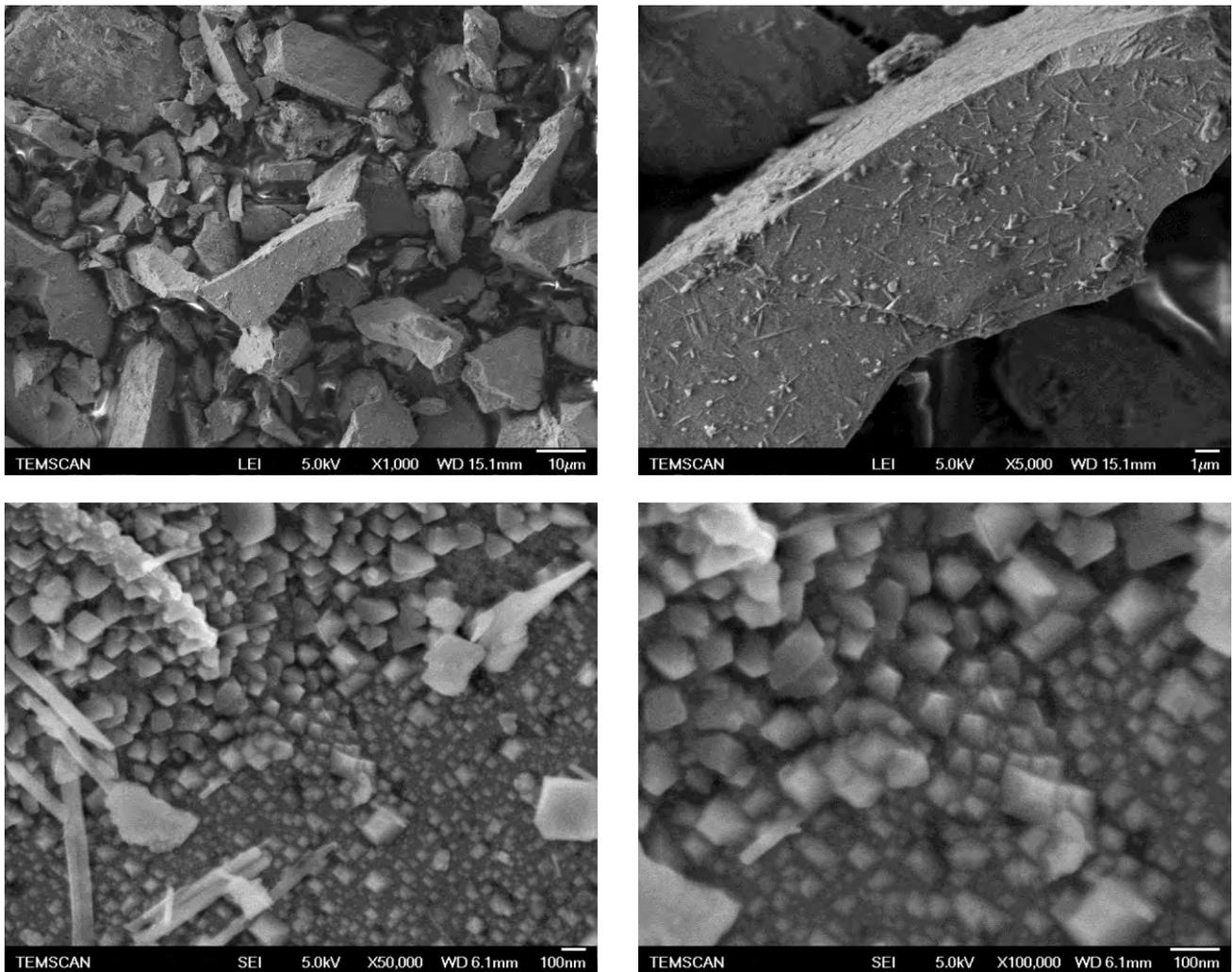


Figure II.21 : Micrographies de la poudre de manganèse à différents grossissements

L'analyse en diffraction des rayons X (Cu K_α radiation, Bruker D4 Endeavor) met en évidence la présence d'oxyde de manganèse MnO en petite quantité (Figure II.22). Nous savons que le manganèse est facilement oxydable, la formation de MnO se réalise en surface des grains de la poudre. La structure cristalline du manganèse est cubique centrée (forme α) avec transformation en β cubique simple à 742°C, et sa masse volumique théorique est de 7,47 g/cm³.

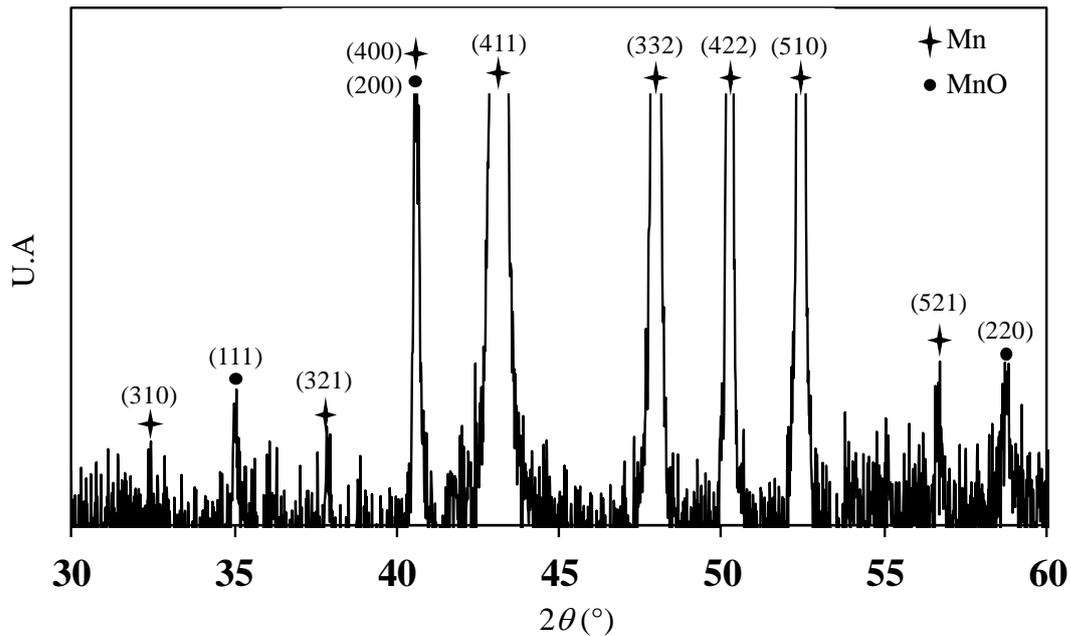


Figure II.22 : Diffractogramme X de la poudre commerciale de manganèse

II.3.2 Densification

Pour l'étude de la densification de la poudre de manganèse, nous avons réalisé toutes nos expérimentations avec une vitesse de montée en température fixe de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour une séquence d'impulsions 12 ON et 2 OFF. A la fin du palier, la température et la pression diminuent progressivement pendant 30 min à l'aide d'une rampe contrôlée. Nous avons choisi de faire varier pour nos expériences : la température de palier, la pression appliquée, la température d'application de la pression, et la durée du palier (Tableau II.5). Les pastilles obtenues sont des disques de diamètre 8 mm pour une épaisseur proche de 2 mm, ce qui représente 0,75 g de poudre de manganèse.

La majorité des échantillons de manganèse frittés par SPS sont fissurés. Ces fissurations sont constatées soit lors du démoulage soit lors du retrait du Papyex[®] ou lors du polissage. Les manipulations des échantillons en sont rendues très délicates, et ne permettent pas toujours de préparer correctement les échantillons pour les caractérisations physico-chimiques.

Dans le Tableau II.5, l'ensemble des consignes de frittage est répertorié, ainsi que les résultats de densification. Lors de ces expériences, nous avons constaté que la densité relative la plus importante est obtenue pour 900°C et 100 MPa (Mn2 et Mn8). L'augmentation de la température au-dessus de 900°C ne paraît pas utile pour améliorer la densification. L'échantillon Mn3, fritté à 1000°C pour une pression de 100 MPa appliquée sur le palier en température atteint 93% au lieu des 96% obtenu à 900°C.

Lorsque la pression est appliquée à haute température, en début de palier (Tableau II.5, Mn1, Mn2, Mn3, Mn4 et Mn5), la température à laquelle la vitesse de densification est maximum se situe entre 600°C et 650°C. Le domaine de température de densification a une amplitude supérieure à 250°C. Pour les manipulations où la pression est appliquée à basse température (Tableau II.5, Mn6, Mn7, Mn8 et Mn 9), la température à laquelle la vitesse de densification est maximum se situe environ vers 550°C - 600°C et le domaine de température de densification a une amplitude de 500°C. Nous constatons que, pour des pressions supérieures ou égales à 50 MPa, le rapport du retrait consécutif à l'application de la pression au retrait total (R_P/R_T –Tableau II.5) devient important : entre 20% pour l'échantillon Mn1 (800°C et 100 MPa) jusqu'à 61% pour l'échantillon Mn8 (900°C et 100 MPa appliquée à froid). Par contre, le retrait consécutif à l'application d'une pression de 25 MPa (Mn4, Mn6) est nul.

Pour compléter nos connaissances sur l'influence de la pression, nous avons choisi d'appliquer une pression de 100 MPa à différentes températures (Mn3 : $T = 900^\circ\text{C}$; Mn9 : $T < 100^\circ\text{C}$; Mn10 : $T = 150^\circ\text{C}$ et Mn11 : $T = 600^\circ\text{C}$), le palier étant toujours effectué à 1000°C et durant 5 min. Nous constatons que la densification de ces quatre échantillons est similaire quelque-soit la température de l'application de la pression. Nous avons également cherché à savoir si l'augmentation de la durée du palier pouvait avoir une influence sur la densification. Pour une température de palier de 1000°C pendant 15 min, on observe qu'un gain de 1 à 2 % en densification pour l'échantillon Mn12 (94%), celle-ci restant inférieure aux valeurs obtenues pour Mn2 et Mn8 (96%). Pour ces deux derniers échantillons, il faut noter que la part du retrait consécutif à l'application de la pression est plus élevée lorsque celle-ci est appliquée à basse température. Il est donc possible que les microstructures des deux échantillons soient un peu différentes.

Tableau II.5 : Récapitulatif des manipulations SPS pour le frittage de poudre de manganèse : consignes de température et pression, densification, températures de densification et influence de la pression sur le retrait

Echantillon	T _{Palier} (°C)	Pression (MPa)	T _{Pression} (°C)	Palier (min)	D _r (%)	T _{Densif. Vmax} (°C)	T _{Déb. Densif.} (°C)	T _{Fin Densif.} (°C)	ΔT _{Densif.} (°C)	R _p / R _T (%)
Mn 1	800	100	800	5	89	598	442	704	262	20
Mn 2	900	100	900	5	96	630	419	746	327	46
Mn 3	1000	100	1000	5	93	649	541	790	249	34
Mn 4	900	25	900	5	85	585 - 644	495	720	225	0
Mn 5	900	50	900	5	90	625	520	738	218	25
Mn 6	900	25	<100	5	85	598	319	659	340	0
Mn 7	900	50	<100	5	90	551	307	592	285	31
Mn 8	900	100	<100	5	96	550 - 645	312	678	366	61
Mn 9	1000	100	<100	5	92	486 - 677	446	942	496	59
Mn 10	1000	100	150	5	93	293 - 685	214	720	506	/
Mn 11	1000	100	600	5	92	703	617	805	188	/
Mn 12	1000	100	1000	15	94	661	554	772	218	50

T_{Palier} : Température de palier, D_r : densité relative, T_{Densif. Vmax} : Température de la vitesse maximum de densification, T_{Déb. Densif.} : Température du début de la densification, T_{Fin Densif.} : Température de fin de la densification, ΔT_{Densif.} : Delta de température de la densification, R_p/ R_T : Retrait dû à la pression sur le retrait total

Influence de la compaction initiale de la poudre

Nous avons constaté précédemment que l'application de la pression, si celle-ci est suffisamment élevée (minimum 50 MPa), a un fort impact sur la densification, vraisemblablement suite à un réarrangement et/ou un écrasement des grains. Pour chercher à évaluer l'influence de l'arrangement initial des grains, nous avons choisi de comparer trois échantillons n'ayant pas le même taux de compaction en début de traitement thermique. Les paramètres de température et de pression choisis pour les manipulations sont 1000°C pour un palier de 5 minutes, avec une pression de 100 MPa appliquée en début de palier (Tableau II.6). La pression est relâchée progressivement lors du refroidissement dont la durée est de 30 minutes. Les différentes compactions initiales ont été réalisées consécutivement à mise en place de la matrice dans l'enceinte SPS. En effet lors de la mise en contact de la matrice entre les électrodes, il est possible de légèrement faire varier la pression initiale de contact.

Lors des manipulations précédentes, nous avons réalisé une mise en contact que nous allons qualifier de normale (N). Cela consiste à appliquer une force de 0,4 kN (correspondant à une pression de 5 MPa) avant la mise sous vide de l'enceinte SPS. Lors de la réalisation du vide dans l'enceinte, cette force diminue légèrement. Après stabilisation du vide, un ajustement de la force appliquée sur la matrice est réalisé afin d'ajuster la force à 0,4 kN avant de réaliser le frittage SPS. Dans une seconde manipulation, nommée cru moyen contact (M), une force de contact de 0,4 kN est appliquée avant la mise sous vide de l'enceinte, mais aucun ajustement de la force n'est réalisée ensuite. Dans une dernière manipulation, nommée cru faible contact (F), le contact des électrodes avec la matrice en graphite se réalise sans application de force. La dernière manipulation est difficilement reproductible, la pression de contact n'étant pas maîtrisée.

Tableau II.6 : Récapitulatif des manipulations SPS pour le frittage de poudre de manganèse pour différentes compaction initiale (normal N, moyenne M et faible F) : consignes de température et pression, densification, températures de densification et influence de la pression sur le retrait de l'échantillon

Echantillon	T _{Palier} (°C)	Pression (Mpa)	T _{Pression} (°C)	Palier (min)	D _r (%)	T _{Densif. Vmax} (°C)	T _{Déb. Densif.} (°C)	T _{Fin Densif.} (°C)	ΔT _{Densif.} (°C)	R _p / R _T (%)
Mn 13 (N)	1000	100	1000	3	93	693	560	771	211	58
Mn 14 (M)	1000	100	1000	3	92	660	24	764	740	33
Mn 15 (F)	1000	100	1000	3	93	79 - 624	71	725	654	37

T_{Palier} : Température de palier, D_r : densité relative, T_{Densif. Vmax} : Température de la vitesse maximum de densification, T_{Déb. Densif.} : Température du début de la densification, T_{Fin Densif.} : Température de fin de la densification, ΔT_{Densif.} : Delta de température de la densification, R_p/ R_T : Retrait dû à la pression sur le retrait total

Sur la Figure II.23a, nous pouvons observer le retrait en fonction de la température pour les différentes compactations initiales (a), ainsi que la dérivée du retrait en fonction de la température (b). Nous constatons que les densifications sont proches (93-94% -Tableau II.6), alors que les écarts des retraits pendant le traitement thermique sont importants. Le capteur de déplacement est mis à zéro en début d'expérimentation. Lors de l'application de la pression, nous retrouvons des retraits similaires à ceux de l'étude précédente (Tableau II.5). En observant les différentes courbes de retrait et de dérivée du retrait (Figure II.23b), nous constatons que lorsque la compaction initiale de la poudre est plus faible, l'étape de densification intervient à plus basse température. Ayant la même poudre de manganèse pour les différentes manipulations, nous devrions avoir les mêmes températures de frittage. Cet écart pourrait être dû à des différences de température au cœur de l'échantillon, bien que les températures mesurées en surface de matrice soient identiques.

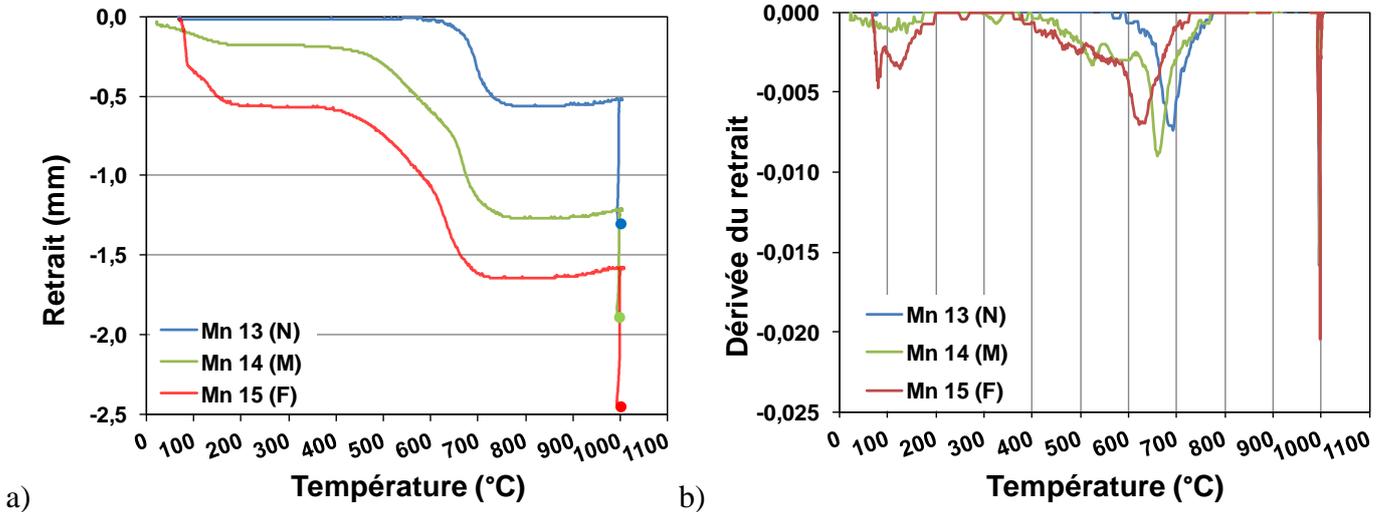


Figure II.23 : Retrait a) et dérivée du retrait b) en fonction de la température pour différentes compactions initiales de la poudre : normal (N), moyenne (M) et faible (F)

L'échantillon cru faible contact (F) dont le frittage est décalé vers une plus basse température (relevée en surface de matrice) est vraisemblablement plus chaud à cœur que les autres échantillons ayant subi une compaction plus prononcée. Moins la poudre est tassée, plus les surfaces de contacts entre grains sont faibles, plus la résistivité électrique est importante localement. Pour un tel matériau conducteur, le courant aux contacts entre grains peut entraîner des effets de pointes et donc d'importants échauffements locaux d'autant plus prononcés que les surfaces de contact entre grains sont faibles. La température de l'échantillon conducteur dépend donc vraisemblablement de la compaction de la poudre en début de manipulation.

II.3.3 Caractérisations

Les différents échantillons de manganèse obtenus après frittage SPS sont très fragiles et ont été très difficiles à préparer pour les caractérisations. La présence de ces fissures peut sûrement expliquer le fait que la densification fut limitée à 96 %. Les fissures n'ont pas permis de réaliser une caractérisation complète de tous les échantillons. Une grande partie des échantillons ont été caractérisés en diffraction des rayons X. Des micrographies MEB ont également été réalisées afin de chercher à observer la microstructure de ces pastilles de manganèse.

II.3.3.1 Diffraction des rayons X

Selon la littérature, le manganèse présente plusieurs changements de phase en fonction de la température [32]. La poudre de manganèse utilisée a une structure cubique centrée (α) à température ambiante. A 727°C une transition $\alpha \rightarrow \beta$ est observée, puis à 1095°C, cette phase β se transforme en γ (cubique face centrée) qui elle-même se transforme en δ (cubique centré) à 1133°C. Nous avons choisi de présenter le diffractogramme d'un échantillon fritté à 1000°C, afin de savoir si la structure β reste figée lors de la descente en température, d'observer si notre manganèse a changé de phase pendant le frittage et ainsi de connaître la phase du manganèse présente dans nos pastilles.

Nous avons réalisé un léger polissage afin de retirer entièrement la feuille de graphite des échantillons. La caractérisation par diffraction des rayons X sur la surface des pastilles indique la présence majoritaire de $Mn_{23}C_6$ (Figure II.24). Le manganèse est carburé par le carbone de la feuille de graphite en contact avec la poudre. Les pics de diffraction du manganèse sont également présents mais sont minoritaires. La phase du manganèse déterminée par diffraction des rayons X est cubique centrée α . Nous ne pouvons pas réellement savoir si nous avons eu ce changement de phase pendant notre manipulation car nous n'avons trouvé la phase β dans aucun de nos échantillons. La pastille a probablement changé de phase pendant le traitement thermique, mais l'absence de trempe en fin de cycle thermique a probablement permis à ces échantillons de se stabiliser en phase α au cours du refroidissement. Nous souhaitons caractériser le cœur de nos échantillons, mais nous ne pouvons pas polir leur surface sans les casser. Nous avons donc choisi de réaliser les diffractions des rayons X sur la tranche de nos pastilles pour déterminer la composition au cœur (Figure II.24 b). Le manganèse α est présent et la forme β n'est toujours pas détectée. N'ayant pas pu polir les surfaces des pastilles, nous retrouvons aussi les pics de $Mn_{23}C_6$ mais cette phase est vraisemblablement localisée en surface de la pastille.

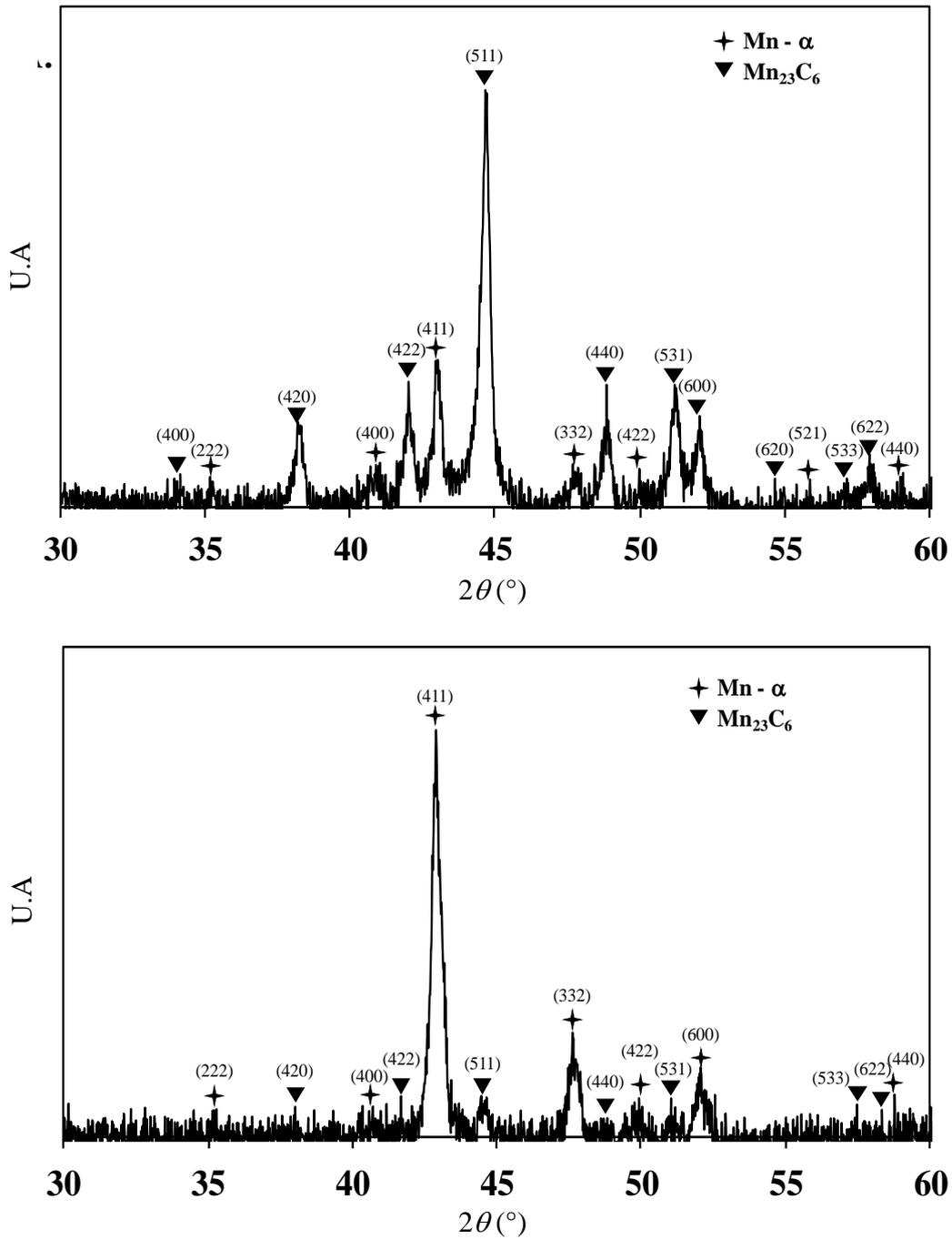


Figure II.24 : Diffractogrammes X des pastilles de Mn : a) la surface et b) la tranche

II.3.3.2 Observations MEB

Ayant cherché à observer la microstructure sur des fractures, nous avons constaté que la fracture est majoritairement transgranulaire. Il est cependant possible d'observer la porosité ainsi que les fissures présentes dans la pastille frittée à 900°C avec une pression appliquée lors du palier en température. Les deux micrographies montrent l'épaisseur de l'échantillon : a) le haut de la pastille et b) le bas de la pastille. Nous pouvons constater qu'une fissure

traverse l'échantillon sur son épaisseur. Lorsque nous observons à plus fort grossissement (Figure II.25 c, d), nous constatons que la fracture est transgranulaire. Nous ne distinguons pas les grains de manganèse, mais seulement quelques pores (flèches blanches) d'un diamètre inférieur à 1 μm .

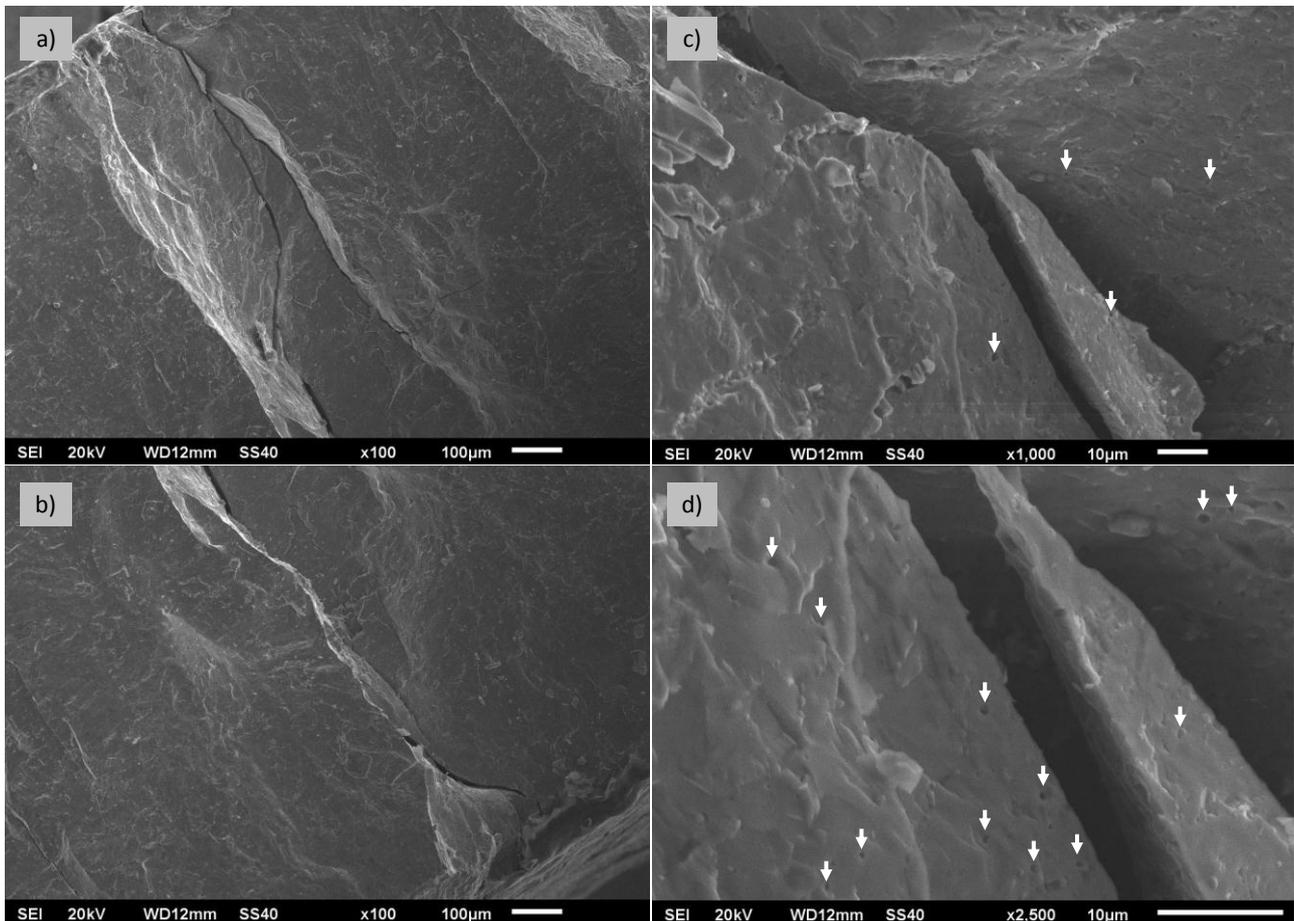


Figure II.25 : Micrographies d'une fracture d'un échantillon de manganèse : a) haut de la pastille et b) bas de la pastille et plus fort grossissement c) x 1000 et d) x 2500

Nous avons cherché à révéler les grains de manganèse. Les pastilles ont été polies et attaquées chimiquement avec du Nital (98 ml d'éthanol et 2 ml de HNO_3) pendant plus d'une minute [33]. Lors des observations par MEB, nous avons constaté que nous ne distinguons pas de joints de grains. Une seconde solution a été sélectionnée pour l'attaque chimique (100 ml acétyl-acétone et 1 ml de HNO_3) [33]. La durée de l'attaque chimique des échantillons polis a été, cette fois-ci, d'une dizaine de secondes. Les échantillons ont ensuite été nettoyés aux ultrasons avec de l'acétone pendant 18 minutes. L'attaque chimique a semblé être trop forte et l'échantillon ne semble pas avoir été attaqué de la même manière sur l'ensemble de sa surface. Nous ne sommes donc pas parvenus à obtenir des informations sur les tailles de grains des échantillons frittés.

II.3.4 Conclusions

Dans l'étude de densification d'une poudre conductrice de manganèse, nous avons constaté que les densités obtenues sont limitées à 96%. Les fissures révélées lors du polissage avant les caractérisations sont sûrement à l'origine de cette densification incomplète. Lors de l'étude de l'influence des différents paramètres SPS sur la densification d'une poudre conductrice de manganèse, nous avons constaté que, pour une même durée palier de température (5 minutes), la densification est maximale à 900°C et qu'elle diminue à 1000°C. L'augmentation de la durée de palier à une température de 1000°C ne permet pas d'atteindre les 96%. La valeur de la pression a un rôle plus important que la température dans la densification, vraisemblablement grâce à un réarrangement et/ou un écrasement des grains consécutif à son application. Une pression de 100 MPa est nécessaire pour obtenir la meilleure densification, mais l'instant d'application de la pression n'est pas déterminant. Des décalages en température de la vitesse maximale de densification ont été constatée, suite à différentes compactations initiales de la poudre. Ceux-ci pourraient provenir de températures à cœur plus élevées dans les échantillons les moins compactés, qui seraient une conséquence de plus faibles surfaces de contact entre grains et donc de résistivités locales plus élevées. Il est donc probable que le contrôle de la température en surface de matrice n'est pas suffisant pour étudier le frittage SPS des poudres conductrices.

La caractérisation des pastilles de manganèse fut particulièrement difficile, la présence de fissures ne permettant pas une manipulation sans endommagement. Les pastilles ont souvent cassé en de nombreux petits morceaux et leur repérage dans la géométrie de l'échantillon, lors des caractérisations par MEB, n'a pas toujours été aisé. Les diffractions aux rayons X révèlent la formation de carbure de manganèse en surface de pastilles. Le cœur de la pastille est constitué de manganèse de phase α , aucune phase β n'a été détectée dans les échantillons de manganèse bien que la température de frittage ait été supérieure à la température de transition de phase (727°C). Les préparations pour la révélation des joints grains ont été réalisées par polissage mais les attaques chimiques n'ont pas été concluantes. Il faudrait obtenir des pastilles qui ne se fissurent pas pour améliorer la caractérisation des pastilles. Un des paramètres qui n'a pas été étudié lors de l'étude du frittage du manganèse est la descente en température et en pression. En ralentissant la vitesse de refroidissement et en relâchant plus lentement la pression nous permettrions peut être une relaxation des contraintes à l'intérieur de la pastille.

II.4 Etudes du frittage réactif de poudres de CoAl_2O_4

II.4.1 Introduction

Les nanocomposites métal-alumine peuvent être intéressants pour des applications tribologiques [34,35,36,37,38]. La préparation de ces matériaux implique généralement tout d'abord la synthèse d'une poudre composite puis dans un second temps sa consolidation par HP ou par SPS. Toutefois, il a été démontré que des matériaux présentant une couche composite Fe- Al_2O_3 en surface peuvent être directement préparés par frittage réactif SPS d'une poudre de solution solide d'oxydes $\text{Al}_{1.86}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_3$ [39]. Gurt Santanach *et al.* [39] ont étudié l'influence des pulses de courant sur ce frittage réactif et ont démontré que le courant du SPS a un effet, notamment sur la microstructure de la couche composite de Fe- Al_2O_3 .

Nous avons choisi d'étudier le frittage réactif SPS non pas d'une solution solide d'oxydes, mais d'un composé défini, l'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 qui présente une structure de type spinelle. Dans cette étude, nous comparons d'abord la réactivité de trois poudres en vue de former un composite métal-céramique (Co- Al_2O_3). Après avoir sélectionné la poudre qui nous permet de produire une couche composite bien définie, les travaux se consacrent à l'étude de l'influence des différents paramètres SPS sur la formation de la couche composite Co- Al_2O_3 . Enfin, des mesures de dureté et des essais de tribologie nous permettent de comparer les propriétés de l'aluminate de cobalt, de la couche composite métal-oxyde et d'une alumine densifiés par SPS.

II.4.2 Poudres de CoAl_2O_4

La première poudre, que nous nommerons COM par la suite, est une poudre commerciale (Aldrich 633631 - 25g, < 50 nm, 99,9%). Les deux autres ont été synthétisées par combustion en utilisant les quantités appropriées de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ comme oxydants et de l'acide citrique ou de l'urée comme carburant dans une procédure similaire à celle décrite dans la publication de Flahaut *et al.* [40]. Notons que la combustion avec l'urée est beaucoup plus violente que celle avec l'acide citrique. Les produits de combustion ont été ensuite broyés manuellement dans un mortier en agate puis calcinés sous air (500°C, palier de 2h) pour oxyder tout résidu de carbone, potentiellement présent après la combustion. Ces deux poudres seront nommées dans ce qui suit : CA pour la poudre obtenue par combustion avec l'acide citrique et U pour celle obtenue avec l'urée.

Les résultats des diffractions des rayons X (XRD, Cu K_{α} radiation, Bruker D4 Endeavor) des trois poudres sont présentés sur la Figure II.26. L'analyse des diffractogrammes indique que seuls les pics de CoAl_2O_4 sont présents pour les trois poudres, et aucune impureté n'est détectée. La largeur des pics à mi-hauteur indique que la taille des cristallites est petite. Cette dernière a été évaluée en utilisant la relation de Scherrer, sur les trois principaux plans de diffraction (311) (220) et (400). Des tailles de cristallites de 32 ± 4 nm, 21 ± 3 nm et 34 ± 7 nm ont été déterminées pour respectivement les poudres U, CA et COM. Ces résultats sont en accord, comme nous le verrons plus tard, avec les observations MEB effectuées pour les poudres CA et COM. La surface spécifique des poudres a été mesurée par la méthode BET (Micrometrics Flow Sorb II 2300) en utilisant l'adsorption de N_2 à la température de N_2 liquide. Des valeurs de 55, 78 et 18 m^2/g ont été trouvées pour respectivement COM, CA et U.

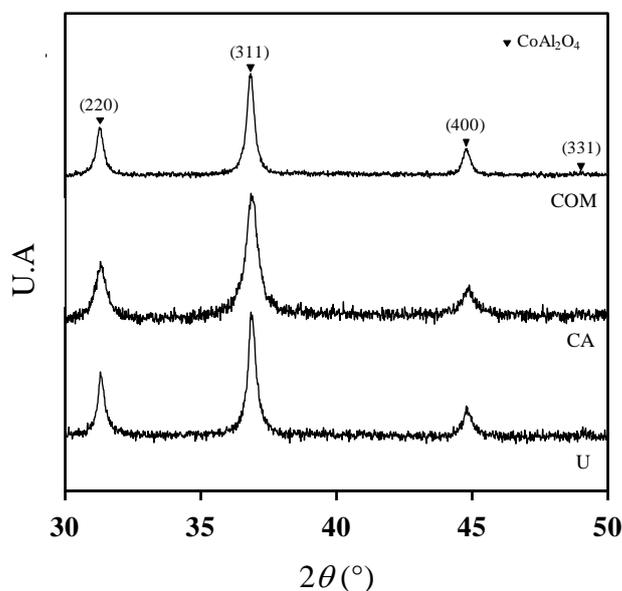


Figure II.26 : Diffractogrammes X des poudres CoAl_2O_4 : COM, CA et U

Les poudres (métallisées avec du Pt) ont été observées par microscopie électronique à balayage (FESEM, JEOL JSM 6700F). Sur les Figure II.27 a et b, la poudre COM est constituée d'agrégats aérés d'environ de 10 à 70 μm , composés eux-mêmes de grains primaires de 25 nm. La poudre CA (Figure II.27 c et d) est constituée de grains légèrement poreux d'une taille inférieure à 40 μm , eux mêmes composés de fins grains primaires d'une taille inférieure à 25 nm. En revanche, pour la poudre U (Figure II.27 e et f) les grains sont denses, formés de grains primaires frittés d'une taille moyenne de 50 nm. La poudre présente des pores qui se sont constitués à causes de la violence de la synthèse par combustion à l'urée. Ces observations sont en bonne corrélation avec les différences entre les surfaces spécifiques.

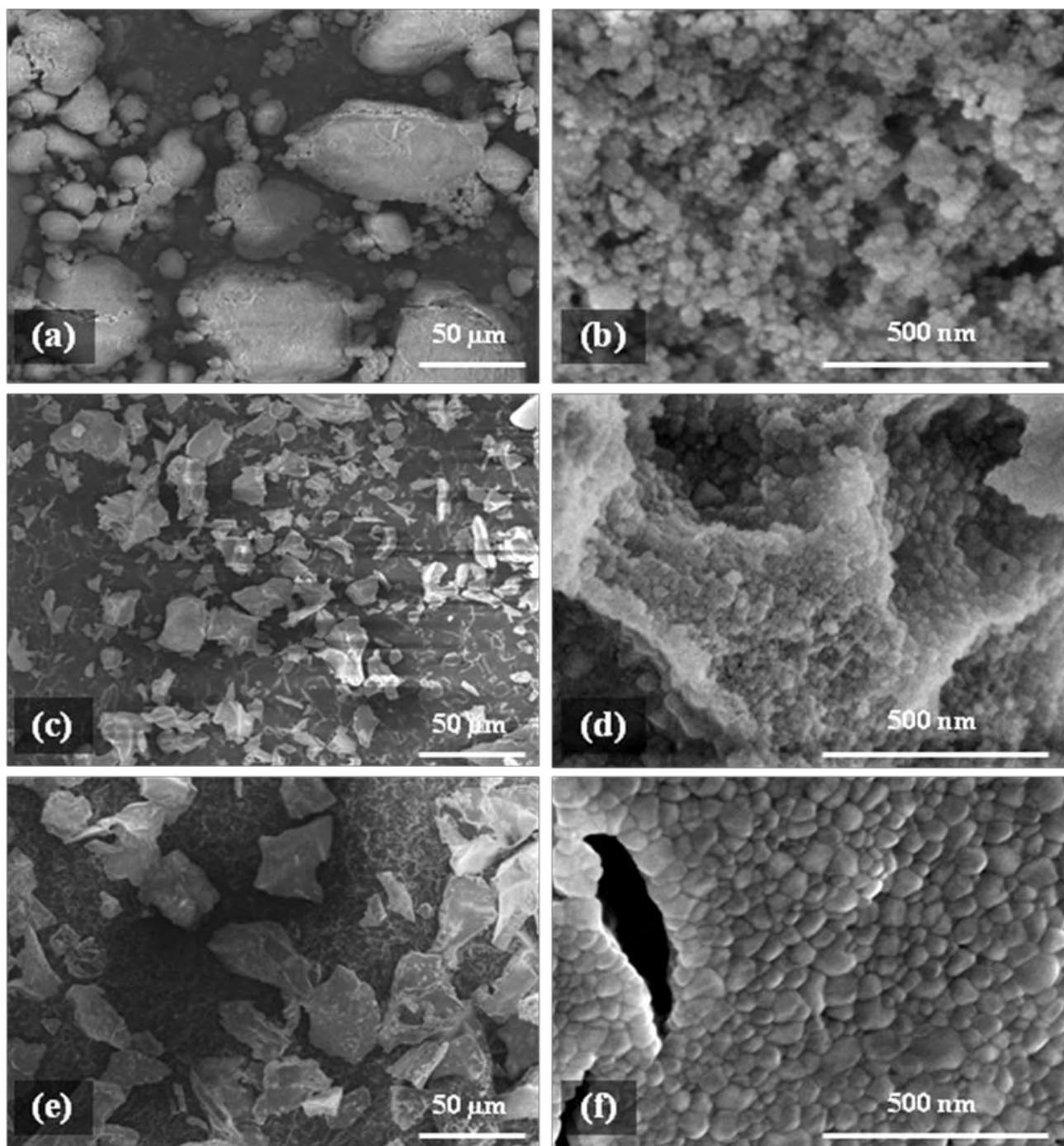


Figure II.27 : Micrographies SEI des poudres d'aluminate de cobalt : COM (a, b) CA (c, d) et U (e, f)

II.4.3 Frittage réactif

Ces trois poudres ont été frittées sur la machine Dr Sinter 2080, SPS Syntex Inc. (Japon). Les matrices en graphite utilisées ont un diamètre intérieur de 8 mm. Les poudres ont été densifiées sous vide (pression résiduelle d'environ 5 Pa). Dans une première partie, nous comparons le frittage des trois poudres. La caractérisation des pastilles sur leur coupe

transverse nous permet de sélectionner une poudre ayant permis d'obtenir des pastilles possédant une couche composite bien définie. Nous avons choisi de faire varier les différents paramètres de la machine SPS (température, vitesse de montée en température, moment d'application de la pression, durée de palier et séquence d'impulsions) afin d'identifier ceux qui ont une importance dans la formation de la couche composite.

II.4.3.1 Réactivité des poudres à hautes températures

Pour l'étude de la réactivité des poudres d'aluminate de cobalt, une vitesse de chauffage de 300°C/min a été utilisée d'une part de la température ambiante à 700°C, où une minute de palier a été appliquée, d'autre part de 700 à 1300°C. Aucun palier de température n'a été appliqué à 1300°C. Un pyromètre optique, axé sur un petit trou à la surface de la matrice a été utilisé pour mesurer la température. La vitesse de refroidissement a été de 100 °C/min. La pression uniaxiale minimale (5 MPa) a été appliquée, se limitant à la pression de contact, au cours du cycle complet. Nous sommes donc dans des conditions de frittage proches du frittage naturel, sans importante contrainte de pression. Les échantillons frittés, pastilles de 8 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur, sont désignés COMS1, CAS1 et US1 dans la suite. Les densités géométriques ont été calculées à partir du poids et des dimensions après élimination par léger polissage des résidus de la feuille Papyex[®] présents sur la surface des pastilles. Elles sont égales à 3,2, 2,6 et 3,4 g/cm³ pour respectivement COMS1, CAS1 et US1.

Les pastilles ont été coupées en deux selon leur diamètre à l'aide d'une scie diamantée. Une moitié a été polie sur sa section transverse pour des observations MEB. L'autre moitié a été utilisée pour des analyses DRX à différentes profondeurs. Les résultats DRX (Figure II.28 a) de la surface de chacun des trois échantillons montrent des pics de Co et α -Al₂O₃, ce qui révèle la formation d'une couche composite métal-oxyde en surface (notée SCL). Les trois pastilles ont été polies pour enlever cette couche, et des analyses DRX ont été réalisées au cœur (Figure II.28 b). Pour CAS1, des pics de Co et de α -Al₂O₃ sont détectés (de façon similaire à la couche composite). Pour COMS1, les pics du spinelle sont détectés avec des pics très faibles de Co et de α -Al₂O₃, alors que pour US1 les pics de l'aluminate de cobalt sont détectés avec seulement de très faibles pics de Co.

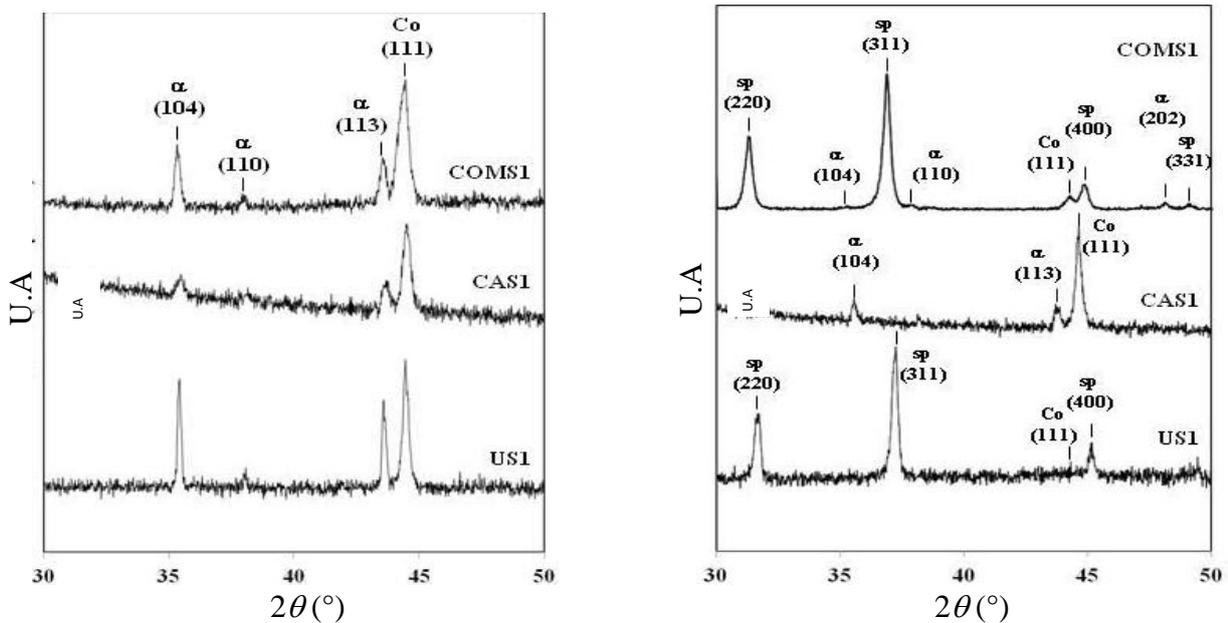


Figure II.28 : Diffractogrammes X des pastilles US1, CAS1 et COMS1 : a) surface et b) cœur des pastilles

Les coupes transverses ont été observées par microscopie électronique à balayage (FESEM, JEOL JSM 6700F). Les résultats présentés sur la Figure II.28 correspondent à la face supérieure des pastilles, à proximité du poinçon, mais il a été vérifié que les faces inférieures des échantillons présentent les mêmes caractéristiques que leurs faces supérieures. Sur les micrographies MEB (électrons rétrodiffusés, mode contraste chimique), les particules de Co apparaissent comme des points blancs, bien que les deux oxydes présents identifiés par DRX soient difficiles à distinguer l'un de l'autre par MEB, la phase spinelle apparaît en gris plus clair que la phase α -Al₂O₃. Le diamètre moyen des particules de Co (d_{Co} - Tableau II.7) a été évalué sur une centaine de particules. Pour COMS1 (Figure II.29 a), la transition entre la SCL et le cœur de la pastille est mal définie, parce que ce dernier contient également Co et α -Al₂O₃. La SCL (Figure II.29 b) est constituée de deux types de zones contenant respectivement des particules de Co de tailles nettement différentes (0,03 μ m et 0,5-1,0 μ m). Pour CAS1 (Figure II.29 c, d), l'échantillon est très poreux et homogène, des particules de Co de tailles comprises entre 0,45 à 0,60 μ m sont observées un peu partout, en accord avec les données DRX. Pour US1 (Figure II.29 e), la transition entre la SCL (240 μ m d'épaisseur) et le cœur de la pastille est clairement définie. La microstructure de la couche composite (Figure II.29 f) ressemble à celle de COMS1 mais avec des particules de Co plus grosses en deux populations de taille (0,80 à 1,0 μ m et 2,0 à 3,5 μ m).

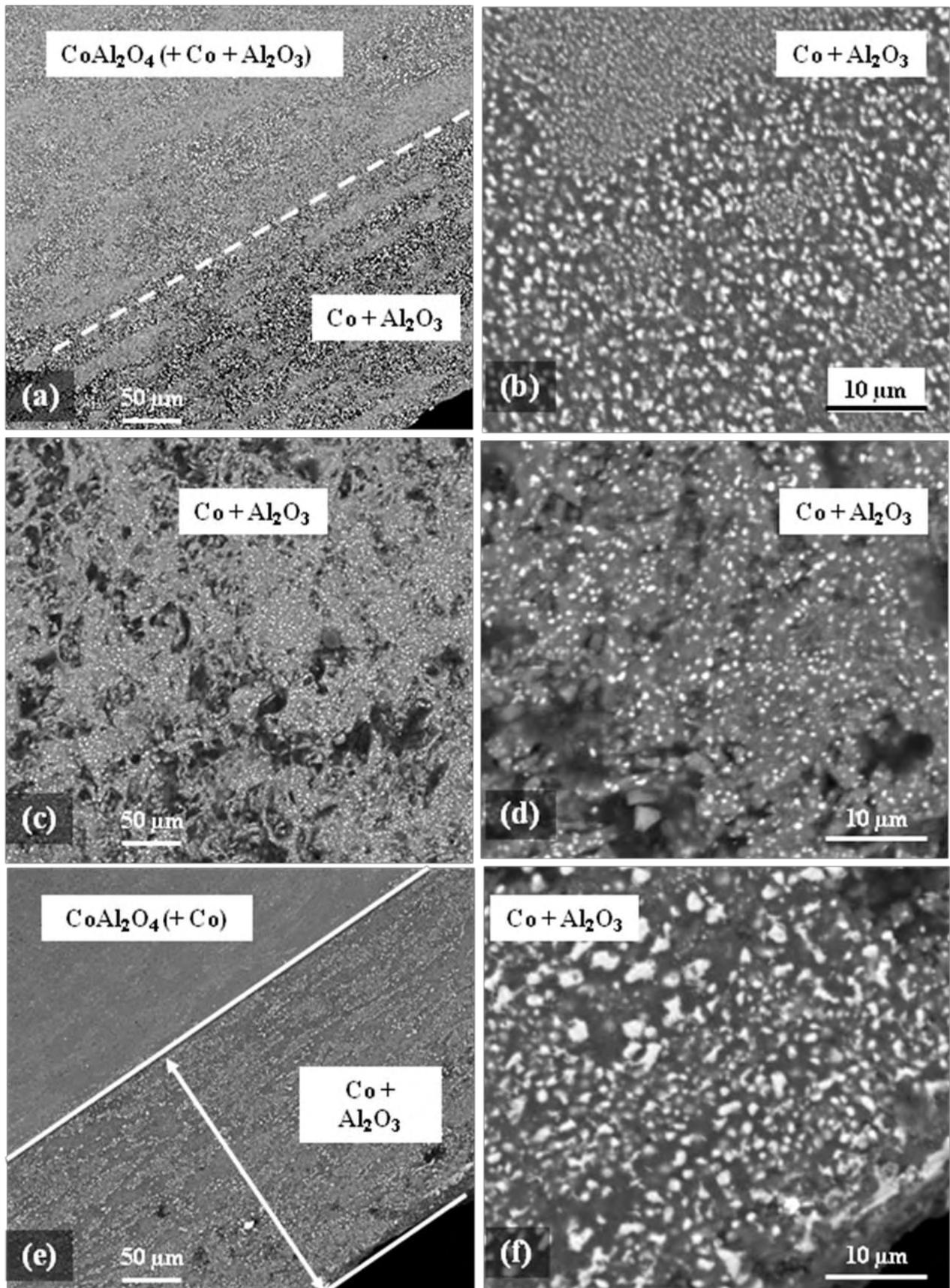
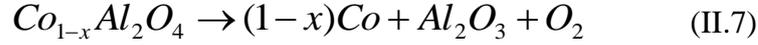
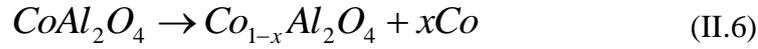
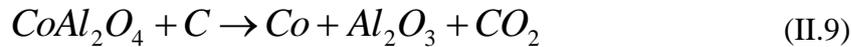
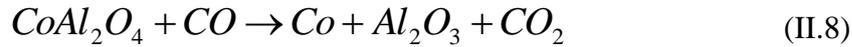


Figure II.29 : Micrographies BSE de la tranche des pastilles : COMS1 (a, b), CAS1 (c, d) et US1 (e, f)

A partir des résultats ci-dessus, résumés dans le Tableau II.7, il est proposé que pendant le cycle SPS les particules de cobalt précipitent, comme décrit par les réactions (II.6) et (II.7), en raison de l'action conjointe de la haute température et de la faible pression partielle d'O₂ :



Dans la réaction (1), la précipitation de Co n'est pas totale et un spinelle riche en aluminium est formé. A la surface des pastilles, ou même dans la majeure partie de l'échantillon pour la poudre plus réactive (CA), le spinelle riche en aluminium devient instable et produit à son tour par précipitation du Co dans une matrice de α -Al₂O₃ (Tableau II.7). Notons que les processus de réduction tels que ceux décrits par les réactions (II.8) et (II.9) ci-dessous ne peuvent pas être exclus, même si la réaction (II.9) est considérée comme assez peu probable, sauf pour l'extrême surface qui est en contact avec le papier graphite :



Ainsi, une plus grande surface spécifique de la poudre CoAl₂O₄, comme celle de CA (78 m²/g) favorise l'évacuation des gaz (O₂, CO₂) de l'échantillon et donc la transformation du spinelle en un composite de Co-Al₂O₃ peut progresser plus profondément dans le cœur. Toutefois, ces processus se superposent à ceux associés à la densification : le processus de précipitation / réduction se produit avec la formation de différentes zones de tailles de particules de Co. Dans les régions denses, les particules de Co sont de petites tailles, et dans les zones moins denses, les particules de Co sont plus grosses aux endroits où la coalescence de surface est toujours possible. Toutefois, tel que révélé par les densités mesurées (Tableau II.7), la transformation entrave la densification, ce qui peut expliquer que la poudre la moins réactive (U), permet d'obtenir une transition nette SCL / noyau. Cette dernière a été sélectionnée pour des études ultérieures. La couche composite et le cœur des pastilles ont ensuite été étudiés en micro-dureté et en essais tribologiques.

Tableau II.7 : Surface spécifique de la poudre de départ (S_w), conditions expérimentales SPS : température maximale (T), pression uniaxiale (P), t la durée du palier, ρ la densité, la composition du cœur et de la surface des pastilles, (d_s) épaisseur de la couche, et d_{Co} la taille des particules de Co. sp = spinelle, Co = particules de Co et $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Echantillon	S_w (m^2/g)	T ($^\circ\text{C}$)	P (MPa)	t (min)	ρ (g/m^3)	Composition cœur	Composition surface	d_s (μm)	d_{Co} (μm)
COMS1	55	1300	5	0	3,2	sp (+ Co + α)	Co + α	mal-définie	0.03 / 0.5-1.0
CAS1	78	1300	5	0	2,6	Co + α	Co + α	non	0.45-0.60
US1	18	1300	5	0	3,4	sp (+ Co)	Co + α	240	0.8-1.0 / 2.0-3.5

II.4.3.2 Influence de la température

La poudre synthétisée par combustion à l'urée a été sélectionnée pour la suite de l'étude. Afin de déterminer les étapes de la formation de la couche composite, une étude en température a été réalisée tous les 100°C entre 900°C et 1300°C . La vitesse de chauffage est toujours de $300^\circ\text{C}/\text{min}$ (comme précédemment), et aucun palier en température n'est effectué. La séquence d'impulsions est fixée à 12-2. Tout comme pour les essais précédents une pression minimale (5 MPa) est appliquée afin de favoriser la réduction. La densité des pastilles obtenues est de 1,9 / 2,1 / 2,5 et 2,8 g/cm^3 pour respectivement 900°C , 1000°C , 1100°C et 1200°C . Pour rappel l'échantillon fritté à 1300°C présentait une densité de 3,4 g/cm^3 .

Sur la Figure II.30, nous avons reporté les diffractogrammes de la surface des pastilles en fonction de la température et ceux-ci indiquent que l'aluminate de cobalt reste stable jusqu'à une température de 1100°C . A partir de 1200°C , les pics de fortes intensités du Co et de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apparaissent, et des pics peu intenses d'aluminate de cobalt sont encore visibles. Il est important de noter que des pics de faible intensité sont également présents pour une structure pouvant être apparentée à l'alumine- γ (Figure II.31). Cela peut correspondre à l'étape de précipitation de Co, pendant laquelle la structure du spinelle est encore présente bien que le composé soit très riche en aluminium. En effet, la structure du spinelle étant proche de celle de l'alumine- γ , les pics détectés correspondent vraisemblablement au spinelle en sous-stœchiométrie de Co avant sa transformation en alumine- α . La structure de l'alumine- γ est souvent décrite comme un défaut de la structure spinelle (cubique faces centrées) avec des lacunes des cations en site tétraédrique. Ces pics mettent en évidence l'étape intermédiaire existant avant la formation du composite Co- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, ce qui confirme l'hypothèse des équations de précipitation (II.8) et (II.9) précédentes. Pour une température de 1300°C , seuls les pics de Co et d'alumine- α sont détectés, ce qui montre qu'en surface, le spinelle

d'aluminate de cobalt est complètement transformé en composite. Pour la suite de l'étude, la température de 1300°C est conservée pour étudier l'influence des paramètres SPS sur la réactivité de l'aluminate de cobalt qui conduit à la formation de la couche composite de surface.

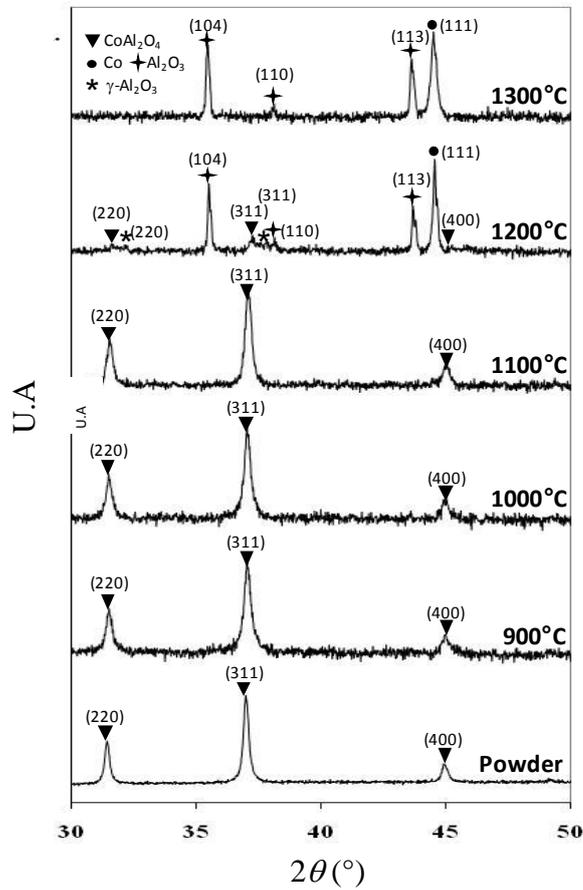


Figure II.30 : Diffractogrammes X de la surface des pastilles pour différentes température de frittage

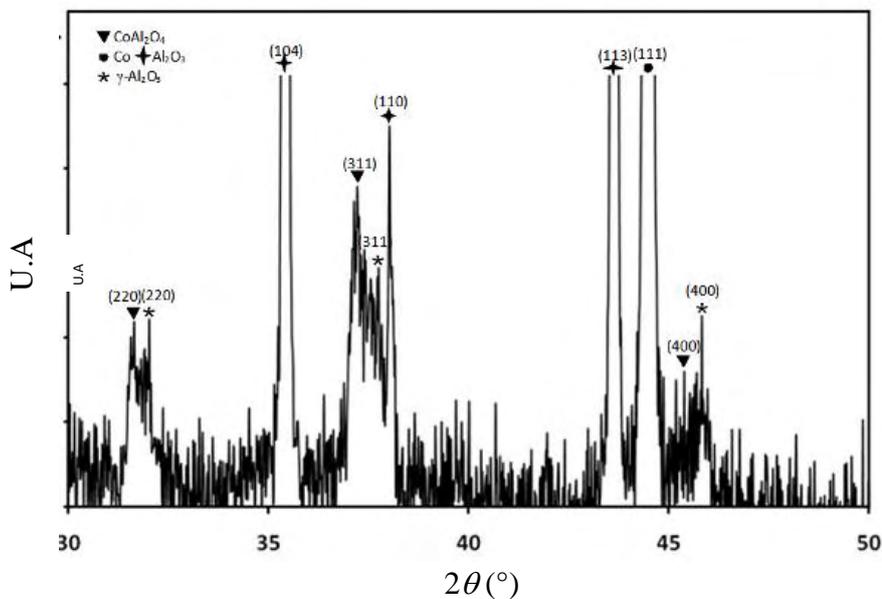


Figure II.31 : Diffractogramme X de la surface de la pastille à 1200°C

II.4.3.3 Influence de la vitesse de chauffe

Dans cette partie de l'étude, nous avons choisi de comparer les épaisseurs de la couche composite de surface obtenues pour différentes vitesses de chauffage : 50, 100, 200 et 300°C/min. La température maximum est de 1300°C avec un palier de température de 3 minutes. Comme précédemment, une pression minimale de 5 MPa appliquée jusqu'au début du palier où une pression de 100 MPa est appliquée pour fermer la porosité observée sur les précédentes pastilles. Cela permet par la suite d'avoir des pastilles denses afin d'en étudier les propriétés tribologiques. La séquence d'impulsions est toujours de 12-2. Le refroidissement se déroule avec une vitesse de 100°C/min. Les pastilles obtenues sont coupées en deux au niveau du diamètre. La section transversale d'une des moitiés est polie et observée au MEB (non montré). Les épaisseurs des couches composites de surface Co- α Al₂O₃ ont été mesurées, et il a été vérifié que, pour chaque pastille, les épaisseurs en haut et en bas sont identiques. Les résultats des épaisseurs sont reportés sur la Figure II.32.

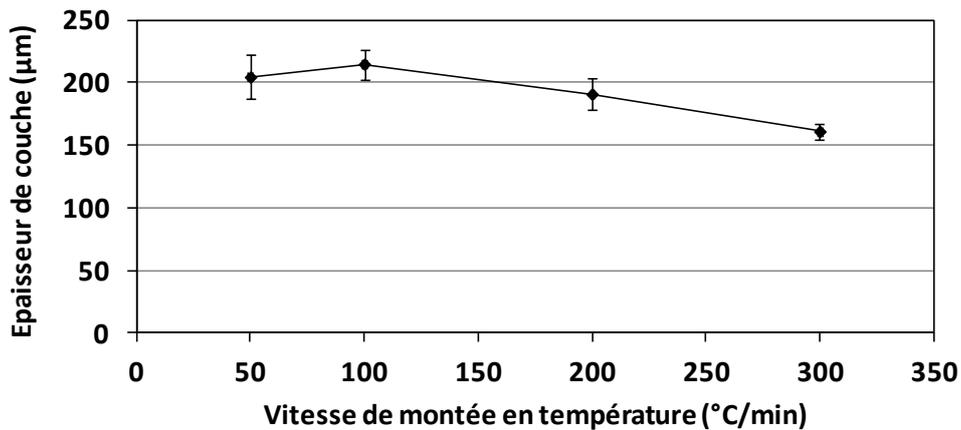


Figure II.32: Epaisseur de la couche composite pour différentes vitesses de montée en T

Les densités des pastilles sont de 3,9 / 4,1 / 4,0 et 3,9 g/cm³ pour respectivement 50, 100, 200 et 300°C/min. Les épaisseurs de la couche composite formée en surface sont identiques pour les trois premières vitesses de chauffage, et seule une légère diminution est constatée pour 300°C/min. La vitesse de chauffe n'a donc pas d'influence importante sur la formation de la couche composite de surface. La vitesse de 300°C/min est conservée pour la suite de l'étude de réactivité de l'aluminate de cobalt.

II.4.3.4 Influence du moment d'application de la pression

Pour l'étude de l'influence de la pression sur la formation de la couche composite en surface, la vitesse de chauffage est de 300°C/min pour une température de palier de 1300°. La séquence d'impulsions est 12-2. Le temps de palier pour chaque manipulation est de 3 minutes. Le moment d'application de la pression est la variable de cette étude. Une pression de 100 MPa est appliquée à différents moments du traitement thermique afin d'observer le lien possible entre la densification et la formation de la couche composite. Les pastilles sont coupées en deux, et la section transversale est polie pour des observations au MEB.

La pression de 100 MPa est appliquée de plus en plus tôt pendant le traitement thermique : sur la dernière minute du palier (US2), en début de palier en température (US3), pendant la rampe en température à 700°C (US4) et en début de rampe de température (US5). Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec l'échantillon préparé sous la faible pression de 5 MPa, nommé (US1). Sur la Figure II.33, les épaisseurs de la couche composite $\text{Co-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ sont reportées en fonction de la densité des échantillons. Nous constatons premièrement que plus la haute pression (100 MPa) est appliquée tôt dans le cycle (c'est-à-dire de US1 à US5), plus la densité est importante. Nous constatons également que plus la densité augmente, plus la couche composite est fine. L'épaisseur de la couche peut donc être contrôlée en modifiant le moment d'application de la pression.

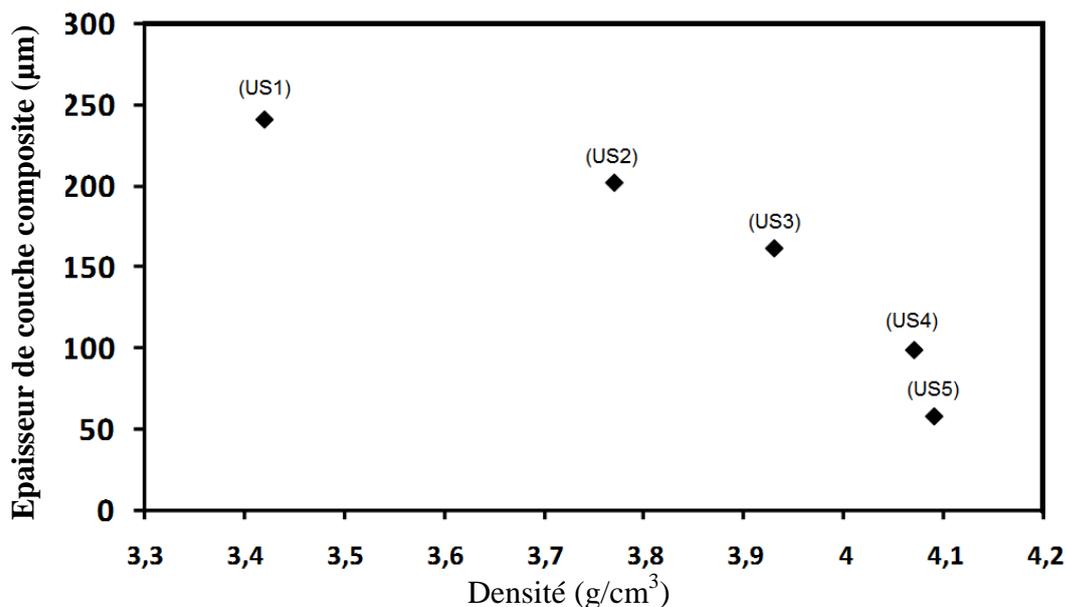


Figure II.33 : L'épaisseur de la couche composite en fonction de la densité

Ces résultats peuvent refléter le rôle de la porosité ouverte dans le processus de formation de la couche composite. Appliquer la pression à basse température (US4) et (US5) favorise la fermeture de la porosité avant la précipitation des particules de Co, ce qui est défavorable au départ des gaz (O_2 et/ou CO_2) de l'échantillon. Il peut en résulter une zone de réaction plus mince et donc une couche composite $Co-\alpha Al_2O_3$ également plus mince.

La densité des échantillons varie, en fonction de l'application de la pression, de $3,42 \text{ g/cm}^3$ (US1) à $4,09 \text{ g/cm}^3$ (US5). Toutefois, il est important de noter que la couche composite et le cœur ont des densités théoriques différentes et des porosités différentes. La densité théorique de la couche composite, en supposant que la totalité du cobalt contenu dans la spinelle a précipité, et qu'aucune migration de Co à partir des autres zones n'est intervenue, est de $5,6 \text{ g/cm}^3$ alors que la densité théorique de l'aluminate de cobalt est $4,4 \text{ g/cm}^3$. Les observations MEB ont permis de constater que la couche composite est dans la majorité des cas plus poreuse que le cœur en aluminate de cobalt. Cependant la densité relative des échantillons varie à l'inverse de ce qui est attendu : elle devrait être plus élevée quand la couche composite est plus épaisse. La seule explication possible est que les échantillons comportant des couches plus épaisses sont plus poreux.

Dans cette partie de l'étude, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la profondeur de la zone de réactivité de l'aluminate de cobalt et donc l'épaisseur de la couche composite par le moment d'application de la pression. Toutefois les échantillons obtenus ne sont pas complètement densifiés.

II.4.3.5 Influence du temps de palier

Pour la suite de l'étude, nous souhaitons observer l'influence du temps de palier, et ce avec ou sans pression. Nous avons choisi de reprendre les conditions expérimentales de température et de pression des échantillons US2 et US3, et d'augmenter la durée de palier jusqu'à 9 minutes. Les échantillons ont été coupés en deux, et la section transversale a été polie pour des observations au MEB. Les épaisseurs des couches composites ont été mesurées et comparées aux résultats obtenus pour des paliers de 3 minutes. Sur le Tableau II.8, les conditions expérimentales ont été reportées avec les densités, les compositions du cœur et de la surface et ainsi que l'épaisseur de la couche composite. Accroître le temps de palier de 3 à 9 minutes à $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ favorise la formation d'une couche plus épaisse (pour US2 et pour US3). L'effet est plus important lorsque la pression est appliquée lors de la dernière minute du palier

(US2 (3) et US2 (9)) que lorsqu'elle est appliquée en première minute du palier (US3 (3) et US3 (9)). Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche composite des expérimentations US2 se réalise au détriment de la densité de l'échantillon. La couche composite de surface et le cœur de la pastille de l'échantillon US2 (9) sont très poreux. Ceci confirme bien l'influence de la densification et de la porosité sur la réactivité thermiquement activée de la poudre d'aluminate de cobalt. L'échantillon US2 (9) est soumis à une température de 1300°C sans pression pendant une plus longue période que pour US2 (3) ce qui permet la formation de la couche composite jusqu'à une plus grande profondeur.

Tableau II.8 : Conditions expérimentales SPS : température maximale (T), pression uniaxiale (P), t la durée du palier, ρ la densité, la composition du cœur et de la surface et (d_s) épaisseur de la couche. sp = spinelle, Co = particules de Co et $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Echantillon	T (°C)	P (MPa)	t (min)	ρ (g.cm ⁻³)	Composition cœur	Composition surface	d_s (μm)
US2 (3)	1300	100 ^a	3	3,8	sp (+Co)	Co + α	202
US2 (9)	1300	100 ^a	9	3,5	sp (+Co)	Co + α	436
US3 (3)	1300	100 ^b	3	3,9	sp (+Co)	Co + α	161
US3 (9)	1300	100 ^b	9	4,1	sp (+Co)	Co + α	224

a : pression appliquée en dernière minute du palier.

b : pression appliquée en début de palier.

Nous avons des interrogations sur la différence de densification entre le cœur et la couche composite, l'échantillon US2(9) a un couche composite de 436 μm. Cette manipulation est définie par la mise en pression de 100 MPa sur la dernière minutes du palier de 9 min à 1300°C., Les images du cœur et de la couche composite pour cet échantillon dont la densité relative de 3,5 g/cm³ sont reportées en Figure II.34. Nous pouvons constater que le cœur et la couche composite sont poreux, alors que l'épaisseur de la couche composite (a) est importante (436 μm). L'épaisseur de la couche composite a augmenté avec la durée de palier, mais ceci au détriment de la densification. Dans le cas où la pression est appliquée sur la dernière minute du palier, couche composite et cœur sont poreux ce qui explique la faible densité relative de l'échantillon.

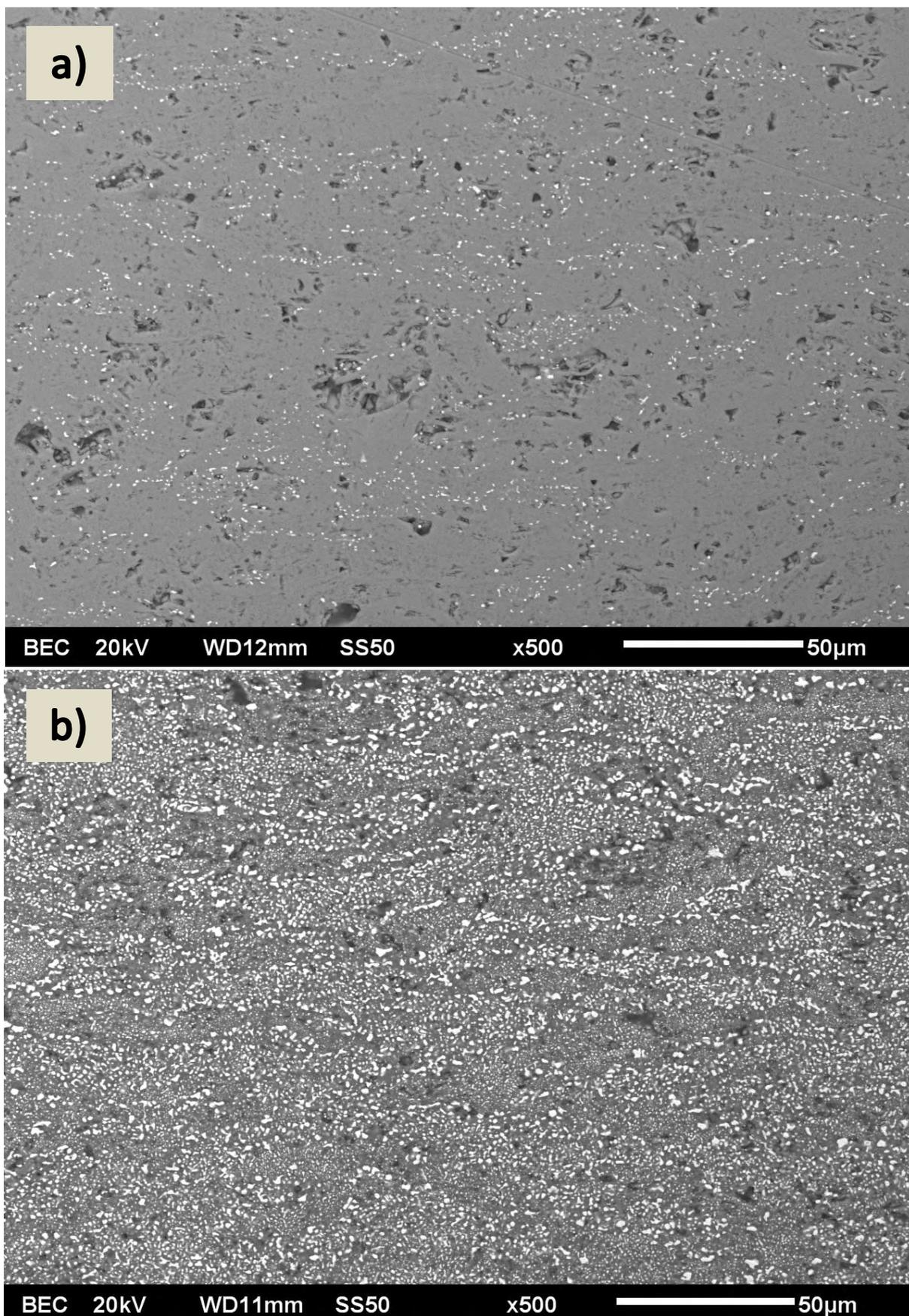


Figure II.34 : Micrographies du a) cœur et b) de la couche de l'échantillon US2 (9)

II.4.3.6 Influence de la séquence d'impulsions

Pour l'étude de l'influence de la séquence d'impulsions, nous avons choisi de reprendre les conditions expérimentales préalablement présentées avec une séquence d'impulsions de 12-2, et réaliser les mêmes expérimentations avec des séquences d'impulsions 2-6 et 99-1. En faisant varier le nombre d'impulsions par séquence, nous soumettons les échantillons à des courants d'intensités maximales différentes ce qui permet d'évaluer l'influence éventuelle du courant électrique sur la formation de la couche composite, comme cela a été constaté sur un autre matériau par Gurt Santanach *et al.* [38, 39]. Les échantillons préparés sont US2 (3) et (9), US3 (3) et (9), US4 (3) et US5 (3). Les pastilles ont été coupées en deux et polies pour observations au MEB. Les résultats des épaisseurs des différentes manipulations sont reportés sur la Figure II.35. Nous constatons que les variations des séquences d'impulsions ne semblent pas avoir d'influence sur la formation de la couche composite. Seule la manipulation US3 met en évidence un écart important des épaisseurs de couches, avec 123 μm pour une séquence 2-6, 161 μm pour une séquence 12-2 et 224 μm pour une séquence 99-1. Dans ce cas, l'épaisseur augmente avec l'augmentation du nombre d'impulsions, mais cet ordre n'est pas respecté pour les autres manipulations. Afin de déterminer l'influence du courant électrique sur la formation de la couche composite, un essai de frittage sous charge (HP) a été effectué.

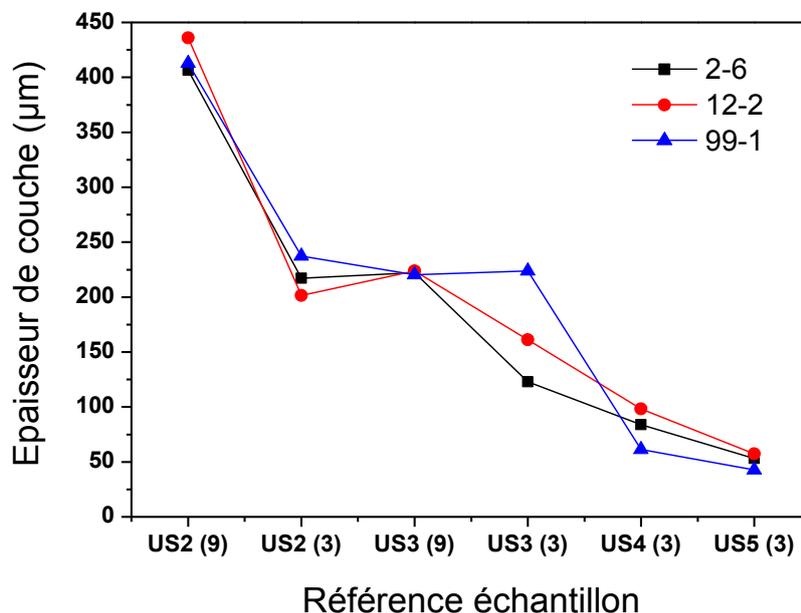


Figure II.35 : Epaisseur moyenne de la couche composite en fonction de la séquence d'impulsions pour différentes conditions expérimentales de température, moment d'application de la pression et durée du palier

II.4.3.7 Comparaison avec du frittage sous charge (HP)

Pour déterminer si le courant électrique du procédé SPS a une influence sur la formation de la couche composite, nous avons reproduit en HP une des manipulations SPS présentée précédemment. Une expérimentation a été réalisée selon les conditions expérimentales utilisées pour US3 (9), avec une température maximale de 1300°C, et une pression de 100 MPa en début de palier pour un palier de 9 min. Ces conditions ont été sélectionnées car elles permettent d'obtenir une couche composite d'environ 225 µm quelle que soit la séquence d'impulsions. Cependant, les vitesses de chauffage applicables pour le frittage HP ne sont pas les mêmes que celles du frittage SPS. Une rampe de température proche de 30°C/min a été programmée, alors qu'une vitesse de 300°C/min avait été employée pour le frittage SPS. Puisque nous avons constaté précédemment que la vitesse de chauffage n'avait pas d'influence sur la formation de la couche composite, la plus faible vitesse de chauffage en HP ne devrait donc pas modifier l'épaisseur de la couche composite. Le refroidissement du frittage HP est également différent de celui du frittage SPS. Le refroidissement de la presse à chaud dure de 4 à 5 heures, alors que pour le frittage SPS cela dure seulement une vingtaine de minutes. Sur la Figure II.36, les schémas des conditions expérimentales sont reportés pour les frittages SPS et HP. La durée du traitement thermique, sans le refroidissement, est de 14 minutes pour le SPS, alors qu'elle est de 54 minutes pour le HP, ce qui est presque quatre fois plus long.

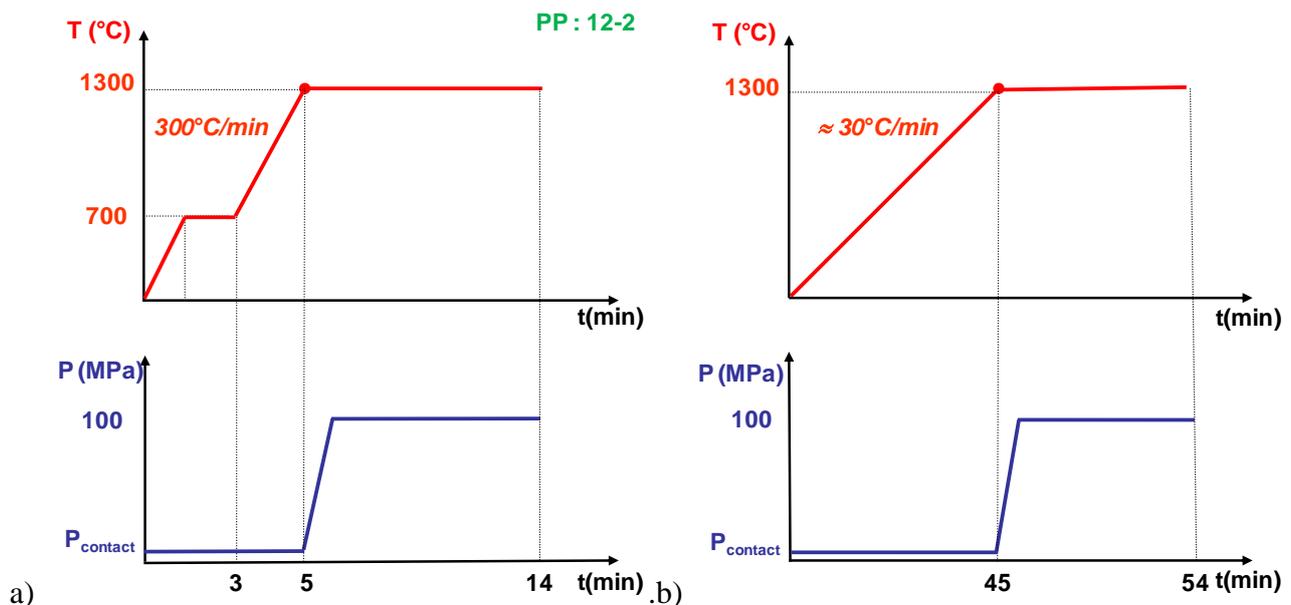


Figure II.36 : Conditions expérimentales en température et en pression pour le frittage SPS (a) et HP (b)

La pastille obtenue par frittage HP a une densité de $3,8 \text{ g/cm}^3$ contre $4,1 \text{ g/cm}^3$ pour celle obtenue par frittage SPS. L'échantillon a été coupé en deux, une moitié a été utilisée pour des analyses DRX à différentes profondeurs, l'autre a été polie sur la section transversale pour des observations MEB. Les analyses en DRX (non montrées) indiquent la présence de Co et d'alumine- α en surface de pastille, ce qui révèle que le spinelle semble être transformé en un composite métal-céramique comme dans le cas du SPS. L'analyse DRX au cœur de la pastille frittée par HP présente les pics du spinelle d'aluminate de cobalt, ainsi que de faibles pics du cobalt, cependant plus intenses que pour les échantillons obtenus par frittage SPS. Sur cette première caractérisation, la microstructure de la pastille HP est semblable à celle de la pastille US3 (9) : avec $\text{Co-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ en surface et CoAl_2O_4 (+ Co) au cœur. Sur la Figure II.37, les micrographies MEB des sections transversales des échantillons SPS (a) et HP (b) la formation de la couche composite $\text{Co-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ en surface de pastille. Sur les micrographies MEB, nous notons qu'il y a plus de particules de cobalt au cœur dans l'échantillon fritté SPS. Dans les deux cas, l'interface entre la couche et le cœur est bien définie. Il a été également vérifié que les épaisseurs des couches en haut et en bas de la pastille sont identiques. L'épaisseur de la couche composite est d'environ $280 \mu\text{m}$ pour le HP, pour $225 \mu\text{m}$ en SPS. Nous pouvons premièrement confirmer que le courant ne joue pas de rôle dans le frittage réactif de l'aluminate de cobalt, car une couche composite d'une épaisseur similaire est également formée lors du frittage HP. La couche composite obtenue par HP est un peu plus épaisse que celle par SPS. Nous avons vu précédemment que l'augmentation de la durée de palier permettait d'obtenir une couche plus profonde. La faible vitesse de refroidissement du procédé HP peut donc être à l'origine de la différence en épaisseur. Cependant, nous constatons que l'aluminate de cobalt ne semble pas avoir le même comportement sous SPS que la solution solide alumine-hématite [38]. En effet, on ne retrouve pas d'une part de zone appauvrie en Co comme cela est le cas pour Fe. D'autre part le phénomène d'inversion des couches composites n'est pas observé, nous ne pouvons pas parler de zone d'appauvrissement du spinelle et de zones Spinelle/Composite/Appauvrissement. Une explication possible serait une plus faible mobilité de Co^{2+} dans CoAl_2O_4 que celle de Fe^{2+} dans la solution solide alumine-hématite.

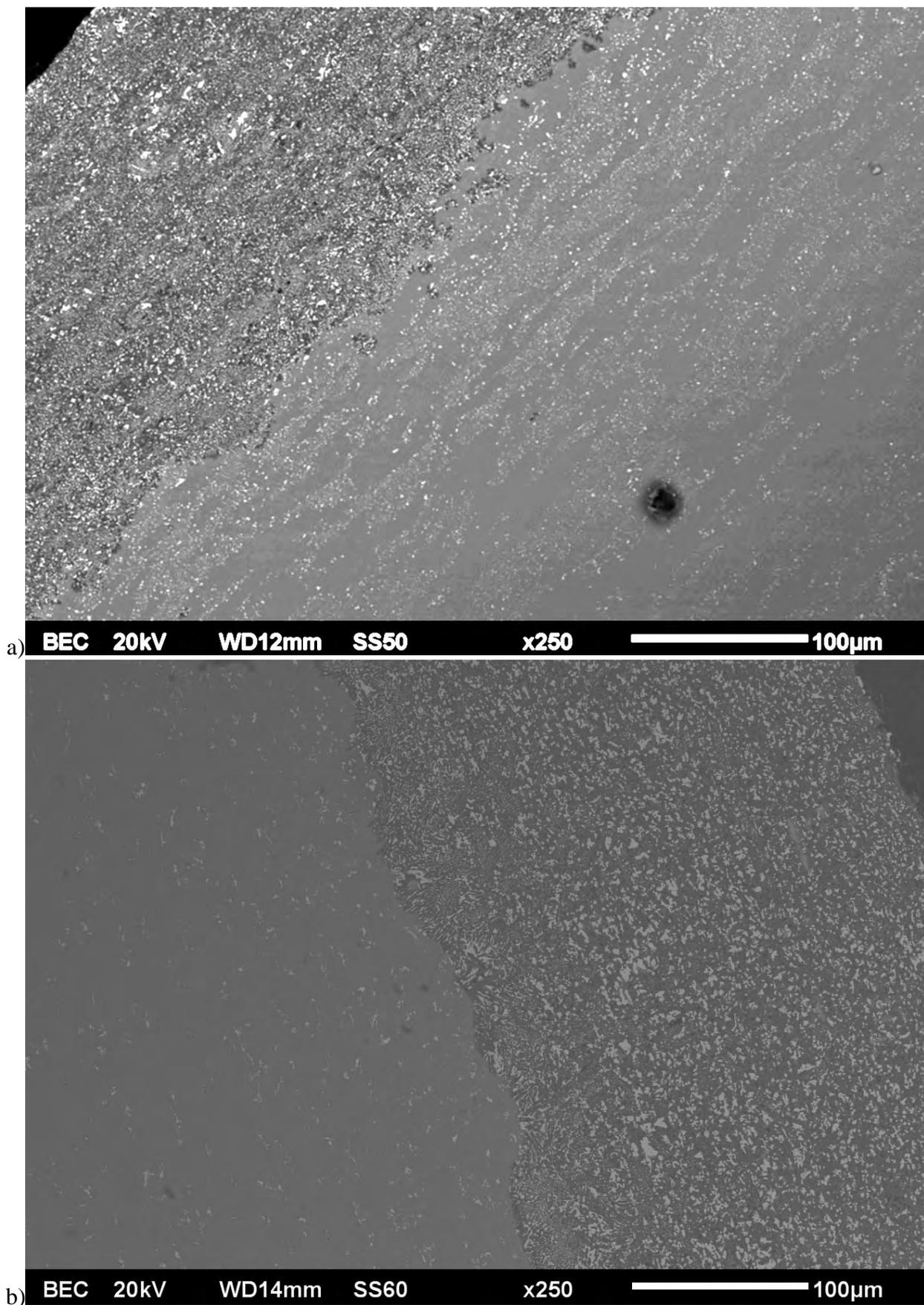


Figure II.37 : Micrographies du frittage SPS (a) et du HP (b) de la poudre U

II.4.3.8 Influence de la compaction initiale

Dans l'étude du frittage SPS du manganèse, le rôle de la compaction initiale de la poudre laisse place à des interrogations sur le rôle du courant dans la répartition de la température au sein de la poudre conductrice. Les expérimentations pour le frittage réactif de la poudre d'aluminate de cobalt présentées ci-dessus ont été réalisées avec une compaction initiale dite "forte" (avec ajustement de la force appliquée à une valeur de 0,4 kN, soit une pression de 5 MPa, avant la manipulation). Afin d'étudier l'influence de la compaction initiale du cru sur la réactivité de la poudre d'aluminate de cobalt, une manipulation avec une compaction initiale "faible" (mise en contact de l'outillage entre les électrodes sans application de force au delà de 0,4kN) a été réalisée en prenant les conditions expérimentales de la manipulation de US1 (1300°C, 5 MPa, 0 min de palier et séquence d'impulsions 12-2). L'échantillon a été coupé en deux et poli pour des observations MEB. Sur la micrographie MEB (Figure II.38), de la section transversale de la pastille, nous constatons que nous n'avons plus la même microstructure que précédemment pour les couches composites $\text{Co-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. On note l'apparition d'une dissymétrie et la formation de grosses particules de cobalt. La couche composite, comme nous l'avons définie précédemment, est encore présente pour la face supérieure de la pastille avec une épaisseur de 140 μm (Figure II.39 a et b).

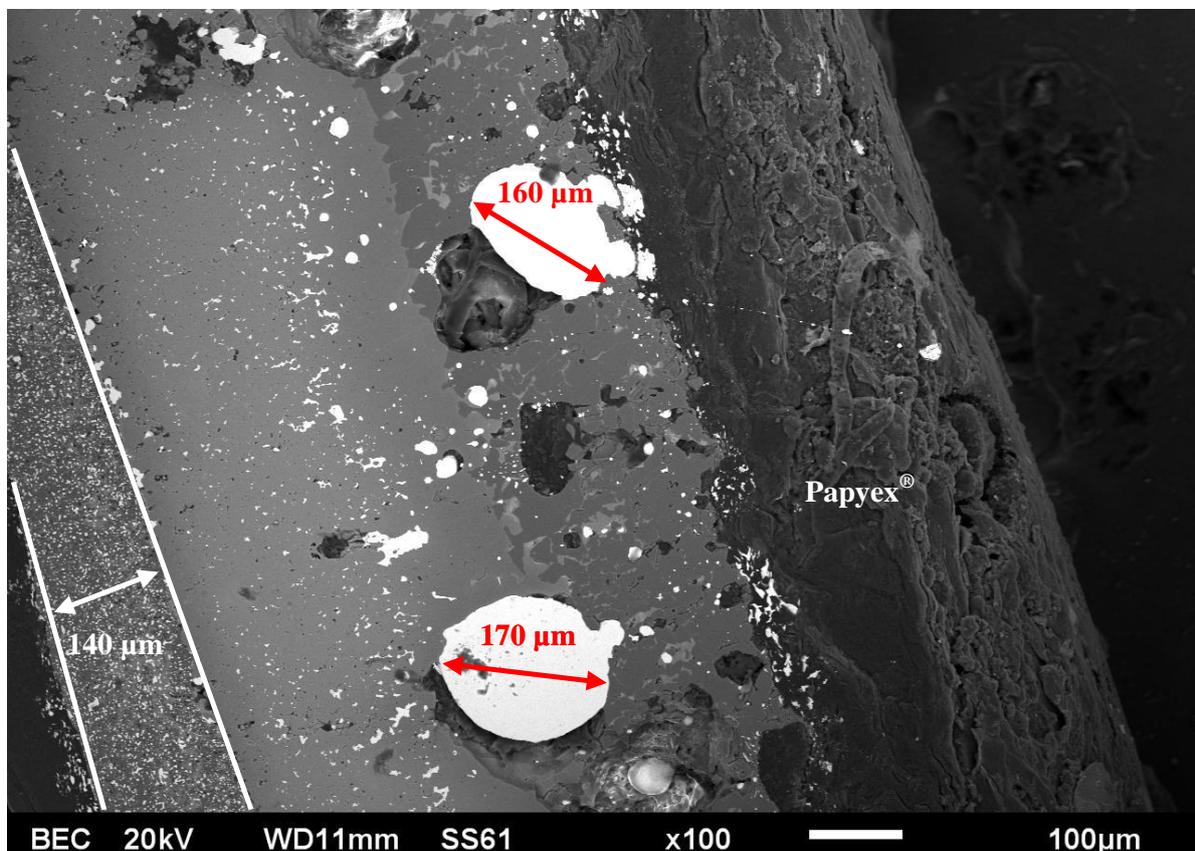


Figure II.38 : Micrographie de la section transversale de la pastille

Des particules de cobalt de plus de 10 μm se sont formées au cœur de l'échantillon, dans le spinelle d'aluminate de cobalt. Sur la face inférieure (Figure II.39 c et d), les particules de cobalt semble avoir coalescé pour atteindre des tailles supérieures à 10 μm , voire, pour quelques particules sphériques, un diamètre supérieur à 150 μm . La forme bien sphérique semble indiquer que le cobalt est passé par un état liquide pendant le traitement thermique. Nous retrouvons en surface de pastille une zone en alumine avec des particules de cobalt en faible quantité. La compaction de la poudre étant faible, la porosité pendant le traitement thermique est très importante, ce qui favorise la précipitation des particules de cobalt. La matrice du composite en alumine étant poreuse, les particules de Co coalescent jusqu'à former un chemin de conduction pour le courant électrique SPS.

La circulation du courant dans l'échantillon provoque une surchauffe locale, permettant le passage du cobalt à l'état liquide favorisant ainsi la coalescence des particules. Le cobalt fond à une température de 1495°C, ce qui signifie que le passage du courant permet d'atteindre localement une température supérieure à 1500°C, pour une température de 1300°C mesurée en surface de matrice. La compaction initiale de la poudre est donc un facteur important dans la maîtrise de la température dans un échantillon qui est ou peut devenir conducteur pendant le cycle de frittage. Dans le cas de l'aluminate de cobalt, notre échantillon devient conducteur grâce à la coalescence des particules de cobalt. Ce phénomène est ensuite amplifié par l'augmentation de la température due au passage du courant électrique. Ces évolutions ont été validées par une seconde expérience qui a conduit à des résultats similaires.

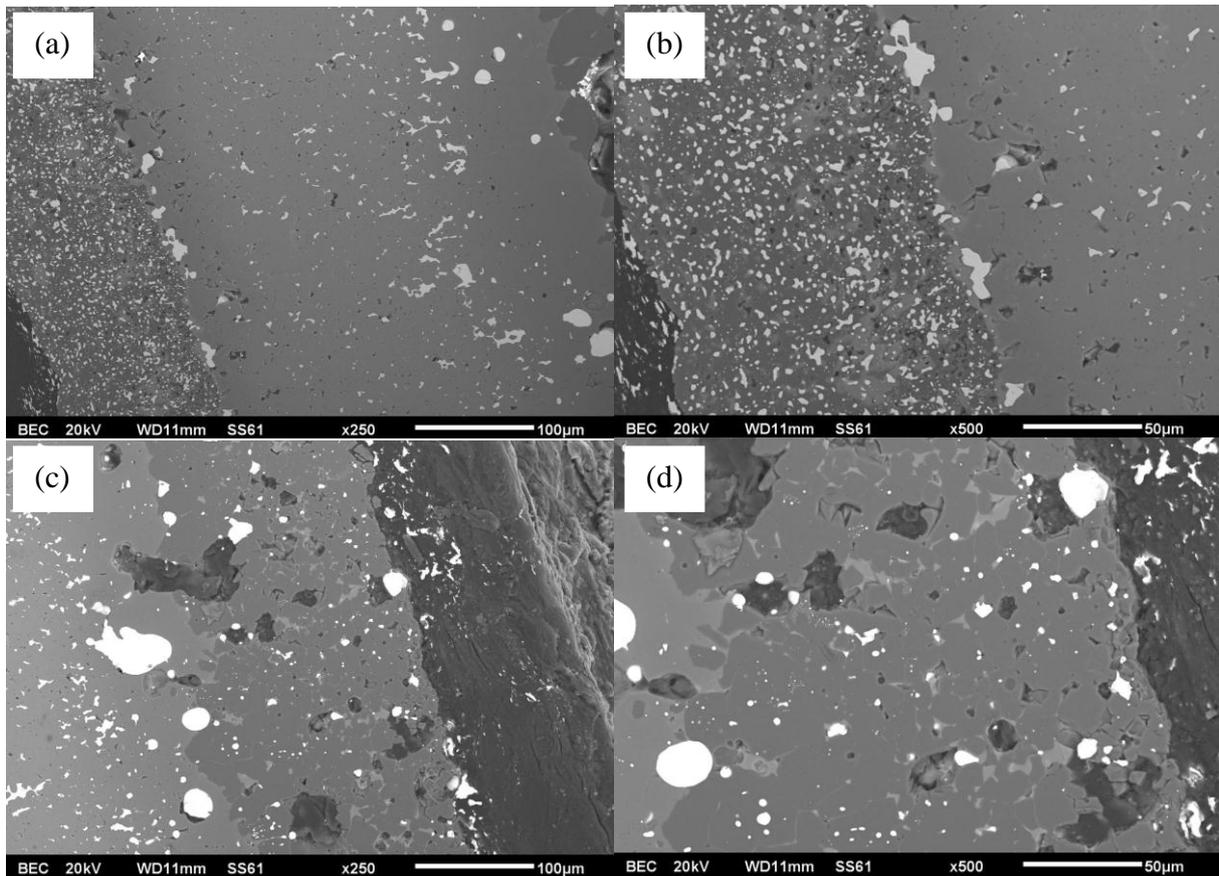


Figure II.39 : Micrographies de la section transversale de la pastille avec une compaction initiale faible : (a et b) couche supérieure et (c et d) couche inférieure

II.4.4 Essais de dureté et tribologiques

Pour la dernière partie de l'étude, trois pastilles de 20 mm de diamètre ont été préparées par SPS, deux en utilisant la poudre U et une en utilisant la poudre COM :

- Un échantillon US6, consolidé dans des conditions similaires à celles utilisées pour US2 (9), avec une densité ($3,5 \text{ g.cm}^{-3}$) et une épaisseur de SCL ($420 \mu\text{m}$) similaires aux valeurs mesurées pour US2 (9) (Tableau II.9).
- Un échantillon US7, consolidé dans des conditions similaires à celles utilisées pour US4 (3), sauf que le temps de palier a été doublé (6 min). La densité ($3,9 \text{ g.cm}^{-3}$) et l'épaisseur de la SCL ($145 \mu\text{m}$) sont différentes des valeurs mesurées pour US4 (3) (Tableau II.9), parce que, comme il a été vu lors de l'étude de l'influence du temps de palier, un temps de palier plus long permet l'augmentation de l'épaisseur de la SCL, et ceci au détriment de la densité.

- L'échantillon COMS2, consolidé dans des conditions similaires à celles utilisées pour US7, qui montre une SCL bien définis (65 μm d'épaisseur), contrairement à l'échantillon COMS1 préparé avec la pression de contact de 5 MPa (Tableau II.9).

Tableau II.9 : Pression uniaxiale (P), durée du palier (t), densité (ρ), épaisseur de la couche composite (d_s), taille des particules de cobalt (d_{Co}), pourcentage de la surface occupée par les particules de Co (S_{Co}), les microduretés Vickers du cœur ($HV_{cœur}$) et de la surface (HV_{surf}), les coefficients de friction moyens du cœur ($\mu_{cœur}$) et de la surface (μ_{surf}) pour des charges appliquées de 5 N et 10 N, pour des échantillons préparés par SPS à une température de 1300°C

Echantillon	P	t	ρ	d_s	d_{Co}	S_{Co}	$HV_{cœur}$	HV_{surf}	$\mu_{cœur}$		μ_{surf}	
									5 N	10 N	5 N	10 N
	(MPa)	(min)	($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	(μm)	(μm)	(%)	(GPa)	(GPa)				
US6	100 ^a	9	3.5	420	0.3/3.0	23	15.5	9.6	0.28	0.31	0.27	0.51
US7	100 ^b	6	3.9	145	0.3/1.5	24	14.9	8.3	0.30	0.30	0.61	0.58
COMS2	100 ^b	6	4.1	65	0.3-1.0	17	15.9	13.6	0.31	0.34	0.23	0.31

a : pression appliquée sur la dernière minute du palier

b : pression appliquée pendant la rampe de température, à 700°C

L'observation des micrographies MEB des surfaces polies de US6 (Figure II.40 a, b) montrent deux types de zones, chacune contenant des particules de Co de tailles spécifiques (d_{Co} - Tableau II.9), comme observé précédemment pour COMS1 et US1. Le spécimen US7 (Figure II.40 c) est beaucoup plus homogène, avec cependant deux populations de particules de Co, et la porosité résiduelle semble y être sensiblement plus élevée. En revanche, il n'existe qu'une seule population de particules (environ 0,3 μm) pour COMS2 (Figure II.40 d), avec quelques coalescences aux jonctions de grains (particules proches de 1 μm). Le pourcentage de surface occupée par les particules métalliques, déterminée par analyse des micrographies MEB, est égale à environ 23, 24 et 17% pour respectivement US6, US7 et COMS2 (S_{Co} - Tableau II.9). Nous avons vérifié que le cœur des trois échantillons est constitué de CoAl_2O_4 avec une très faible proportion de particules de Co.

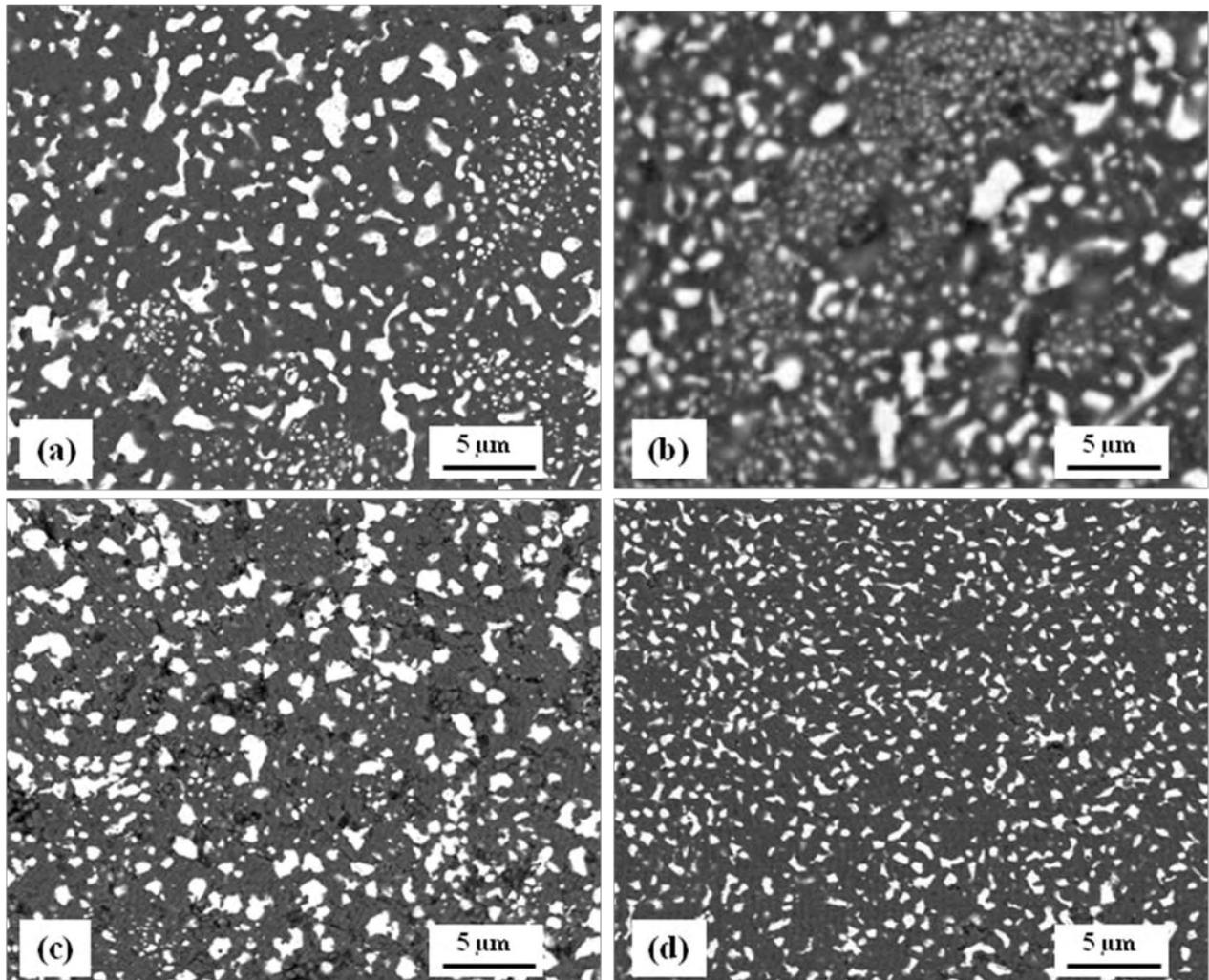


Figure II.40 : Micrographies MEB des surfaces polies pour les échantillons US6 (a, b), US7 (c) et COMS2 (d)

Des essais d'indentation (10 N pendant 10 s dans l'air à température ambiante) ont été réalisés sur la surface polie des échantillons par le chargement avec un pénétrateur Vickers (Shimadzu HMV, 2000), d'une part à proximité de la surface initiale (donc sur la couche composite, SCL), d'autre part au niveau du cœur (CoAl_2O_4 avec une très faible proportion de particules de Co donc sur l'aluminate de cobalt). Les valeurs de microdureté reportées sont la moyenne de 10 mesures. Pour le cœur en aluminate de cobalt ($\text{HV}_{\text{cœur}}$ - Tableau II.9) les duretés sont similaires pour les trois échantillons, dans la gamme 14,9 à 15,9 GPa. En revanche, les duretés de la SCL (HV_{surf} - Tableau II.9) sont beaucoup plus faibles pour US6 et US7 que pour COMS2. Ceci pourrait être dû à la fraction volumique plus élevée de phase métallique à la surface et à la présence de particules de Co plus grosses.

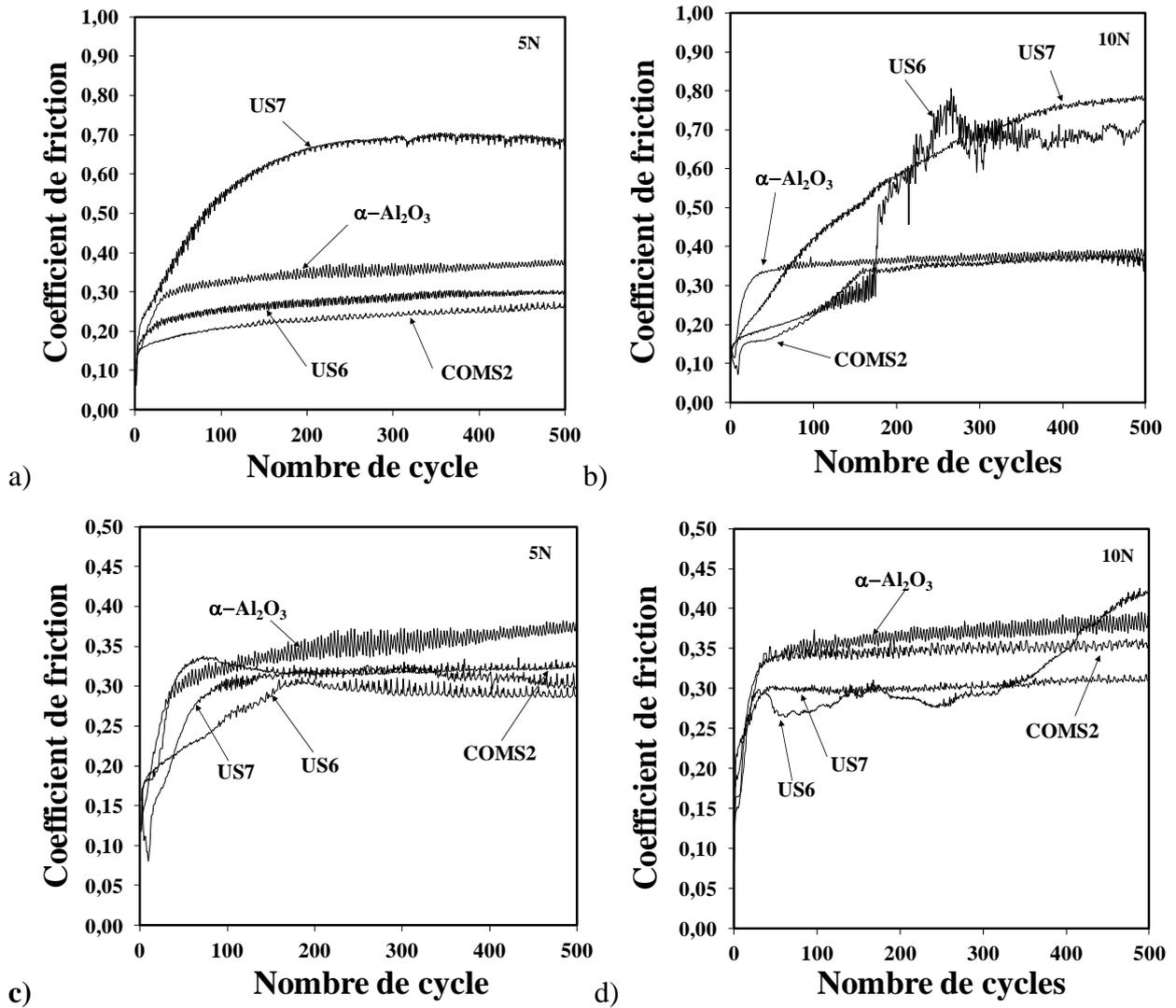


Figure II.41 : Coefficient de friction de la couche composite Co- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (a et b) et coefficient de frottement du cœur (c et b) en fonction du nombre de cycles pour des charges appliquées de 5 N (a,c) et 10 N (b,d)

Des essais tribologiques ont été effectués en utilisant comme contre-face une bille d'alumine (TCP-C-AA-0063, CSM, Suisse) de 6 mm de diamètre en contact avec une surface plane de l'échantillon. Les charges normales sont fixées à 5 et 10 N et la vitesse de glissement a été fixée à $5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. La course du frottement est de 20 mm et le test a été réalisé sur 500 cycles. La force de friction transférée dans une cellule de charge a été enregistrée pendant les essais. Pour le noyau des trois échantillons, les coefficients de frottement moyens ($\mu_{\text{cœur}}$ - Tableau II.9) sont similaires, dans la gamme 0,28 au 0,31 pour une charge de 5 N et dans la gamme 0,30 à 0,34 pour une charge de 10 N. Ces valeurs sont inférieures à celle obtenue pour un échantillon Al_2O_3 préparé par SPS qui a été précédemment étudié [39]. En revanche, il existe des différences marquées entre les échantillons concernant le comportement tribologique des couches composites Co- Al_2O_3 (μ_{surf} - Tableau II.9 et Figure II.41). Pour US6,

μ_{surf} est toujours inférieur à celui d' Al_2O_3 avec une charge de 5 N. Toutefois, avec une charge de 10 N, il est d'abord beaucoup plus faible qu' Al_2O_3 , mais la courbe devient progressivement plus bruitée à partir d'environ 100 cycles et on constate une augmentation très importante à 180 cycles, révélant un changement majeur dans le contact, probablement à cause de l'arrachement et de l'oxydation possibles des particules de cobalt. Pour US7, μ_{surf} est toujours plus élevé que pour Al_2O_3 et la stabilisation du coefficient de frottement est plus lente pour 10 N que pour 5 N. Ceci pourrait refléter une surface de contact trop importante entre le composite et la bille en alumine en raison d'un arrachement continu de particules de Co et de grains de Al_2O_3 , dus à la porosité élevée et une faible microdureté (8,3 GPa). Pour COMS2, μ_{surf} est inférieur à celui Al_2O_3 et US6 pour une charge de 5 N. Pour 10 N, il est d'abord beaucoup plus faible que pour Al_2O_3 (comme pour US6) et il y a également un changement de comportement, plus doux que d'US6, à environ 160 cycles, après quoi μ_{surf} est similaire que pour Al_2O_3 . La valeur plus faible au début de l'épreuve pourrait refléter le rôle de lubrifiant des particules Co. Les bons résultats de friction pour l'échantillon COMS2 sont dus à la combinaison d'une densité plus élevée ($4,1 \text{ g.cm}^{-3}$), d'une microdureté supérieure (13,6 GPa) et d'une dispersion homogène de petites particules de Co. Cependant, les comportements en friction de Al_2O_3 [41,42,43,44], du matériau biphasé spinelle- Al_2O_3 [45] et des composites métal- Al_2O_3 [34,35,36,37,38] dépendent fortement des conditions de test et une analyse plus détaillée, en particulier relative à l'usure, est nécessaire pour compléter cette étude préliminaire.

II.4.5 Conclusions

Des pastilles comportant une couche composite superficielle composite Co- Al_2O_3 sur un noyau oxyde CoAl_2O_4 ont été préparées par frittage réactif SPS de poudres de CoAl_2O_4 . La comparaison du frittage réactif de trois poudres d'aluminate de cobalt nous a conduits à sélectionner la poudre synthétisée par combustion à l'urée car elle permet d'obtenir une couche composite comportant une interface nette avec le cœur de la pastille.

La formation de la couche composite se produit entre 1200°C et 1300°C lorsque les particules de cobalt précipitent dans une matrice alumine grâce de l'action conjointe de la haute température et de la faible pression partielle d' O_2 . A 1200°C , de l'aluminate de cobalt résiduel est détecté par DRX, vraisemblablement en sous-stœchiométrie de cobalt, ainsi que des traces d'alumine- γ . La température de 1300°C , à laquelle l'aluminate de cobalt a disparu, a

été retenue pour l'étude de l'influence des autres paramètres SPS. Avec un palier de trois minutes à cette température, la variation de la vitesse de chauffage (de 50 à 300°C/min) n'a pas de conséquences importantes, ni sur l'épaisseur de la couche composite, ni sur la densité des pastilles.

L'étude de l'influence du moment d'application de la pression a mis en évidence que la couche composite est d'autant plus épaisse que le matériau est plus poreux au moment de la précipitation de Co. Cependant, les pastilles comportant les couches composites les plus épaisses (plus de 200 μm) sont également les moins denses, bien que leur densité théorique (calculée à porosité nulle) soit plus élevée. Le fait que les couches composites soient nettement plus poreuses que le cœur explique en partie ces différences de densités. Un temps de palier plus long permet d'augmenter notablement l'épaisseur de la couche composite, et cet effet est plus marqué (épaisseur approximativement doublée, de 200 à plus de 400 μm) lorsque la pression est appliquée en fin de palier afin de maintenir une porosité importante pendant la précipitation de Co. Cela s'effectue cependant au détriment de la densification de la pastille, autant au niveau de la couche composite que du cœur.

L'étude de l'influence de la séquence d'impulsions (qui revient à l'influence des intensités maximales du courant électrique) n'a pas montré d'effet notable. Une manipulation effectuée en frittage sous charge a permis de mettre en évidence la formation des couches composites, de façon similaire à ce qui se produit en SPS, ce qui montre que ce phénomène n'est pas provoqué par le courant électrique. Les quelques différences constatées entre HP et SPS ont été interprétées comme la conséquence des vitesses de chauffage et de refroidissement beaucoup plus faibles dans le cas du HP.

Il a été montré que lorsque la compaction initiale de la poudre est très faible, de grosses particules de cobalt ($>150 \mu\text{m}$) de géométrie sphéroïdale sont formées, vraisemblablement suite à un passage par l'état liquide. Il est donc probable que localement, la température ait pu dépasser la température de fusion du cobalt (1495°C) ce qui traduit une surchauffe locale d'environ 200°C. La constitution d'un chemin conducteur de Co percolant dans l'échantillon très poreux peut expliquer cette importante surchauffe locale.

La dureté du cœur des pastilles est supérieure à celle des couches composites, ce qui dû à la présence des particules de cobalt et à la porosité de ces couches. Le coefficient de frottement du cœur des pastilles (i.e. CoAl_2O_4) contre une bille en alumine est inférieur à celui mesuré pour une alumine (Al_2O_3) frittée SPS dans des conditions similaires. Celui de la couche composite $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ formée en surface des pastilles dépend fortement de sa microstructure et de sa porosité résiduelle. Lorsque les particules de Co sont maintenues dans la fourchette de taille de 0,3 à 1 μm , le coefficient de frottement est plus faible que pour CoAl_2O_4 et Al_2O_3 , au moins pour les faibles déplacements, ce qui pourrait révéler un rôle de lubrifiant de la part des particules submicroniques de Co.

Références Bibliographiques

- 1 Hayashi K., Gotoh K., Nishikawa T., Grain size dependence of fracture toughness in polycrystalline alumina, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99 (1991) 604-608
- 2 Chantikul P., Bennison S.J., Lawn B.R., Role of grain size in the strength and R-curve properties of alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 2419-2427
- 3 Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M., Spark Plasma Sintering of alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (2002) 1921-1927
- 4 Palmero P., Locci A., Tulliani J.M., Orrù R., Gao G., Montanaro L., Conventional and SPS sintering of nanocrystalline alumina: a comparative study, *Advances in Science and Technology*, 45 (2006) 957-962
- 5 Makino Y., Sakaguchi M., Terada J., Akamatsu K., Consolidation of ultrafine alumina powder with SPS method, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 54 (2006) 219-225
- 6 Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H., Spark plasma sintering of transparent alumina, *Scripta Materialia*, 57 (2007) 607-610
- 7 Kim B.N., Hiraga K., Morita K., Yoshida H., Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark plasma sintered alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 323-327
- 8 Jiang D., Hulbert D.M., Anselmi-Tamburini U., Ng T., Land D., Mukherjee A.K., Optically transparent polycrystalline Al_2O_3 produced by spark plasma sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 151-154
- 9 Jiang D., Hulbert D.M., Kuntz J.D., Anselmi-Tamburini U., Mukherjee A.K., Spark plasma sintering : A high strain rate low temperature forming tool for ceramics, *Materials Science and Engineering: A*, 463 (2007) 89-93
- 10 Conrad H., Jung K., Effects of an electric field and current on phase transformations in metals and ceramics, *Materials and Manufacturing Processes*, 19 (2004) 573-585
- 11 Chaim R., Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 7862-7871
- 12 Chaim R., Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics, *Materials Science and Engineering: A*, 43 (2007) 25-32.
- 13 He Z., Ma J., Grain-growth rate constant of hot-pressed alumina ceramics, *Materials Letters*, 44 (2000) 14-18
- 14 Mukherjee A.K., Bird J.E., Dorn J.E., Experimental Correlations for High-Temperature Creep, *Transactions of the ASM*, 62 (1969) 155-160
- 15 Bordia R.K., Scherer G.W., On constrained sintering II : Comparison of constitutive models, *Acta Metallurgica*, 36 (1988) 2399-2409

- 16 Bernard-Granger G., Guizard C., Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification, *Acta Materialia*, 55 (2007) 3493-3504
- 17 Langer J., Hoffmann M.J., Guillon O., Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina, *Acta Materialia*, 57, (2009), 5454-5465
- 18 Montes J.M., Cuevas F.G., Cintas J., A new expression for the effective pressure on powders under compression, *Computational Materials Science*, 36, 3, (2006), 329-337
- 19 Helle A. S., Easterling K. E., Ashby M. F., Hot-isostatic pressing diagrams: New developments, *Acta Metallurgica*, 33 (1985) 2163-2168
- 20 Zuo R., Aulbach E., Rödel J., Experimental determination of sintering stresses and sintering viscosities, *Acta Materialia*, 51 (2003) 4563-4574
- 21 Gurt Santanach J., Weibel A., Estournès C., Yang Q., Laurent Ch., Peigney A., Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth, *Acta Materialia*, 59, 2011
- 22 Johnson D.L., Cuttler I.B., Diffusion sintering: II, initial sintering kinetics of alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 46 (1963) 545-550
- 23 Sato E., Carry C., Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained -alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (1995) 9-16.
- 24 Shiao F. H., Fang T. T., Leu T. H., Effect of milling and particules size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in the sintering powder compacts, *Materials Chemistry and Physics*, 57 (1998) 33-40
- 25 Opfermann J., Blumm J., Emmerich W-D., Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis, *Thermochimica Acta* (1998), 318(1-2), 213-220
- 26 Bernache-Assolant D., Bonnet J.P., Frittage : aspect physico-chimique, Partie I : Frittage en phase solide, *Techniques de l'ingénieur AF 6 621*, 2005
- 27 Sharma A.S., Biswas K., Basu B., Chakravarty D., Spark Plasma Sintering of Nanocrystalline Cu and Cu-10 Wt Pct Pb alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42 A (2011) 2072-2084
- 28 Zhang Z.H., Wang F.C., Lee S.K., Liu Y., Cheng J.W., Liang Y., Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process, *Materials Science and Engineering A*, 523 (2009) 134-138
- 29 Zhang Z.H., Wang F.C., Wang L., Li S.K., Shen M.W., Osamu S., Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper, *Materials characterization*, 59 (2008) 329-333
- 30 Zhang Z., Wang F. Wang L. Li S., Osamu S., Sintering mechanism of large-scale ultrafine-grained copper prepared by SPS method, *Materials Letters*, 62 (2008) 3987-3990
- 31 Lide D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, (2009), edition 90, 2804
- 32 Vander Voort G. F., *Metallography and Microstructures*, ASM Handbook, (2004) volume 9

- 33 Vander Voort G.F. Metallography : Principes and Practice, Asm International (1999)
- 34 A.K. Dutta, A.B. Chattopadhyaya, K.K. Ray, Wear, 261 (2006) 885
- 35 S.T. Oh, S.J. Yoon, Y.H. Choa, Y.K. Jeong, K. Niihara, Key Eng. Mater., 317-318 (2006) 369
- 36 G. de Portu, S. Guicciardi, C. Melandri, F. Monteverde, Wear, 262 (2007) 1346
- 37 P. Stempflé, F. Pollet, L. Carpentier, Tribology Inter., 41 (2008) 1009
- 38 Santanach, J.G.; Estournès C., Weibel A., Peigney A., Chevallier G., Laurent C., Mechanical and tribological properties of Fe/Cr FeAl₂O₄-Al₂O₃ nano/micro hybrid composites prepared by spark plasma sintering, Scripta Materialia, 64 (2011) 777-780
- 39 Gurt Santanach J., Estournes C., Weibel A., Peigney A., Chevallier G., Laurent Ch., Spark plasma sintering as a reactive sintering tool for the preparation of surface-tailored Fe-FeAl₂O₄-Al₂O₃ nanocomposites, Scripta Materialia, 60 (2009) 195-198.
- 40 Flahaut E., Laurent Ch., Peigney A., Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation, Carbon, 43 (2005) 375
- 41 H. Hong, W.O. Winer, Friction of Ti/Al₂O₃ in pin on disc experiments, Journal of Tribology, 111 (1989) 504-509
- 42 Y.S. Zhou, M. Ohashi, K. Ikeuchi, Start up and steady state friction of alumina against alumina, Wear, 210 (1997) 112-119
- 43 J.D.O Barceinas-Sanchez, W.M. Rainforth, On the role of plastic deformation during the mild wear of alumina, Acta Materialia, 46 (1998) 6475-6483
- 44 Dong H., Bell T., Tribological Behaviour of Alumina Sliding Against Ti6Al4V in Unlubricated Contact, Wear, 225-229 (1999) 874-884.
- 45 Mukhopadhyay A., Todd R.I., Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ matrix nanocomposites produced by solid state precipitation, Journal of the European Ceramic Society, 30 (2010) 1359-1372

Chapitre III. :
Etudes thermiques et électriques
de la machine SPS

Sommaire

Chapitre III. : Etudes thermiques et électriques de la machine SPS	135
III.1 Introduction	139
III.2 Instrumentation thermique et électrique	140
III.2.1 Choix des capteurs et modification de la machine.....	141
III.2.2 Programme d'acquisition de l'instrumentation	148
III.2.3 Conclusions sur l'instrumentation thermique et électrique	154
III.3 Etudes thermiques	155
III.3.1 Observations par caméra infrarouge	155
III.3.2 Mesures par thermocouples.....	163
III.3.3 Conclusions de l'instrumentation thermique	169
III.4 Etudes électriques	170
III.4.1 Etudes des impulsions	172
III.4.2 Autres études électriques.....	191
III.4.3 Conclusions sur les études électriques du SPS	199
III.5 Conclusions.....	200

III.1 Introduction

A ce jour, de nombreux questionnements sur les phénomènes électriques et thermiques mis en jeu dans la technologie SPS restent sans réponses. En effet, de nombreuses interrogations persistent sur les conditions réelles de température subies par les échantillons. De même, les impulsions de courant ont été peu décrites pour les différentes machines SPS [1,2,3] et peu d'informations sont disponibles sur leur impact réel sur le frittage des matériaux. Nous avons donc souhaité développer une instrumentation spécifique de la machine SPS 2080 (Dr Syntex Inc.) dont est équipée la PNF2 afin de déterminer les conditions thermiques (gradients thermique entre le cœur de l'échantillon et la surface de la matrice en graphite ainsi que le long de la colonne etc...) et électriques (séquences d'impulsion, intensité maximale, durée des impulsions et des temps mort) pendant les cycles SPS. L'objectif de cette instrumentation que nous détaillerons dans ce chapitre III est de compléter les données fournies par la machine SPS afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux lors du frittage SPS des matériaux mais également de nourrir un modèle, qui sera développé au chapitre IV de ce mémoire, permettant de simuler les comportements électriques et thermiques des outillages lors des cycles SPS.

Les machines Spark Plasma Sintering sont généralement équipées de plusieurs capteurs et d'un programme d'acquisition permettant d'enregistrer des informations qui peuvent être utiles pour les études de frittage des matériaux. La société SPS Syntex Inc. a conçu un programme d'acquisition à partir du progiciel Labview de National Instrument. Les données enregistrées par ce système d'acquisition sont : une tension (en V), une intensité (en A), la température (en °C) lue par un thermocouple ou un pyromètre optique généralement à proximité de la surface de l'outillage, la force appliquée sur l'outillage (en kN), le déplacement de l'électrode inférieure (en mm) et la pression dans l'enceinte (en Pa). Toutes ces données sont enregistrées simultanément avec un pas de temps sélectionné par l'utilisateur, dans notre cas nous avons choisi la seconde. Dans cette étude, il nous a semblé opportun dans un premier temps de vérifier la méthodologie employée et la signification des mesures de tension et intensité fournies par la machine SPS 2080. Nous avons également développé cette instrumentation afin notamment de savoir si ces données fournies par la machine SPS sont adaptées pour le modèle électro-thermique développé. Cette

instrumentation doit également nous permettre de compléter les données thermiques sur la colonne SPS nécessaires pour la validation du modèle proposé.

Au début de Chapitre, nous détaillerons l'instrumentation en décrivant les différents capteurs sélectionnés, la méthodologie mise en place ainsi que le programme d'acquisition et de traitement sous Labview des données fournies par ces capteurs. Les températures de frittage SPS annoncées dans la plupart des articles sont souvent celles mesurées en surface de matrice. Ces valeurs servant également à l'asservissement en température des machines via des automates. Cependant, il est bien connu que cette température n'est pas celle subie par l'échantillon puisqu'un gradient thermique entre l'échantillon et la surface de la matrice est généralement observé. L'instrumentation développée nous permettra de collecter les informations fournies par plusieurs thermocouples (jusqu'à huit) qui pourront être disposés au grès de l'opérateur en différents points de la colonne. Ces mesures thermiques même si elles permettent de mieux connaître les conditions thermiques dans notre dispositif pour des échantillons de différentes natures électriques ne donneront qu'une vision ponctuelle des gradients thermiques le long de la colonne en graphite. Afin d'en avoir une vision plus globale, ces mesures ont été complétées par des mesures thermiques effectuées à l'aide d'une caméra infrarouge. La mise en place d'un dispositif de mesures électriques est nécessaire pour mieux connaître les caractéristiques des séquences d'impulsions (intensités maximales des impulsions, durées des impulsions et des temps morts) pendant le frittage des matériaux. La détermination des valeurs efficaces du courant est également indispensable pour calculer l'énergie dissipée pour le chauffage du système par effet joule. Plusieurs hypothèses et modélisations mettent en avant la présence de gradients thermiques selon la nature électrique des échantillons [4,5,6,7,8,9,]. La répartition de courant à l'origine de la source de chaleur par effet joule est un facteur important dans la répartition des températures. La mise en place d'une instrumentation électrique et thermique nous permet de déterminer les gradients de température, les caractéristiques des impulsions et les valeurs efficaces électriques.

III.2 Instrumentation thermique et électrique

Le choix des capteurs et leur positionnement sur la machine SPS sont des paramètres importants dans la conception de l'instrumentation. Du point de vue thermique, la machine dans sa configuration d'origine est dotée d'un passage pour un thermocouple (actuellement de type K : mesures de la température ambiante à 1000°C) et d'un hublot permettant la visée de

l'outillage en graphite avec un pyromètre optique (mesures de 600°C à 2000°C). L'instrumentation devra donc répondre à notre souhait de connaître les gradients thermiques sur l'ensemble de l'outillage. Pour ce faire, le dispositif devra permettre l'acquisition simultanée des données de huit thermocouples. Du point de vue électrique, la technologie des sondes électriques employées permet d'obtenir seulement des valeurs moyennes de l'intensité du courant et de la tension. L'acquisition des données thermiques et électriques (tension et intensité) sur la colonne en graphite du SPS est donc une étape cruciale dans la détermination des conditions de frittage SPS. Nous devons donc concevoir un dispositif capable de réaliser de manière synchrone l'acquisition de deux types de grandeurs : des mesures de température à l'aide de thermocouples toutes les secondes (fréquence : 1 Hz) et des mesures électriques, qui doivent être enregistrées à plus hautes fréquences (3 à 10 kHz), afin d'échantillonner suffisamment la forme des impulsions. Cette différence de fréquence d'échantillonnage entre ces différentes variables thermiques et électriques est une difficulté pour leur enregistrement de manière synchrone.

Les données des différents capteurs de l'instrumentation sont centralisées dans un boîtier d'acquisition du type « NI DAQmx » de la société National Instrument. Un programme d'acquisition a été développé sous Labview, pour réaliser l'acquisition synchronisée des données (U, I et Ts), le calcul des valeurs moyennes et efficaces des données électriques, ainsi que l'enregistrement de l'ensemble de ces données sur un fichier de format texte (*.txt).

III.2.1 Choix des capteurs et modification de la machine

Pour compléter les données thermiques de l'outillage en graphite de la machine SPS, nous avons pris l'option de rajouter plusieurs thermocouples (jusqu'à 8) à celui déjà existant qui permet la mesure en surface de matrice et la régulation de la température. Pour la tension enregistrée par la machine, les points de mesure sont situés à la sortie de l'armoire de puissance. Cette position ne permet pas d'avoir la valeur exacte de la différence de potentiel aux bornes de la matrice car les chutes de tensions liées aux connecteurs ne sont pas prises en compte. De plus, les mesures données par ce voltmètre sont des valeurs moyennes. Pour ce qui concerne le courant, la mesure est réalisée par un ampèremètre magnéto-électrique ce qui là aussi ne nous permet que d'obtenir sa valeur moyenne. Pour réaliser une étude du comportement électro-thermique du système chauffant, il est impératif de déterminer les valeurs efficaces de l'intensité du courant traversant l'outillage en graphite et de la tension à

ses bornes. Etant confronté à un courant continu pulsé, il est nécessaire d'enregistrer les grandeurs instantanées ($U(t)$ et $I(t)$) afin de calculer les valeurs efficaces. Pour ce faire un dispositif instrumental a été réalisé, les capteurs ont été sélectionnés afin d'échantillonner les signaux ($U(t)$ aux bornes de la colonne et $I(t)$ la traversant) avec une fréquence suffisamment élevée (jusqu'à 10000Hz), de manière à décrire correctement chaque impulsion.

III.2.1.1 Capteurs de température

Dans notre instrumentation, les mesures thermiques sont réalisées à l'aide de plusieurs thermocouples de type K. Afin d'accéder à ces mesures, il faut modifier la machine pour permettre le passage des capteurs dans l'enceinte sous-vide. Le hublot du pyromètre est utilisé comme voie d'accès à l'intérieur de l'enceinte. Un dispositif (Figure III.1) a été conçu permettant le passage de connecteurs pour 8 thermocouples ainsi que pour des électrodes placées aux bornes de l'outillage.

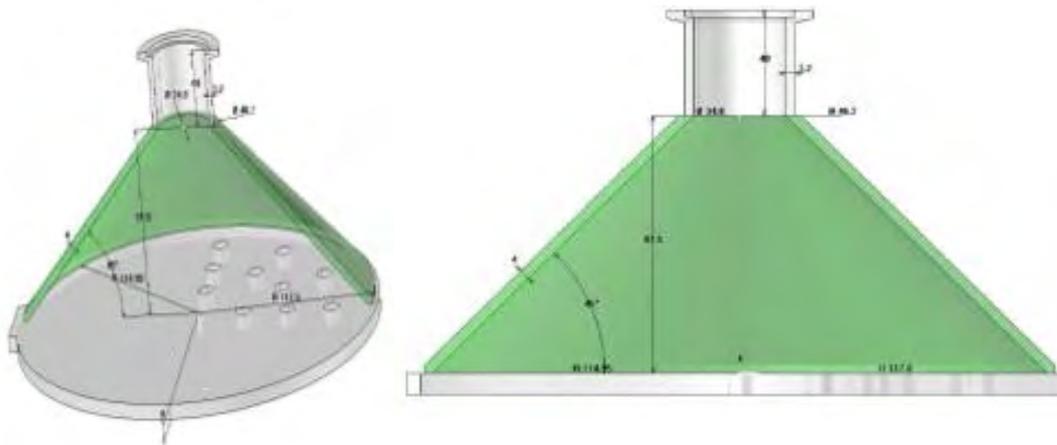


Figure III.1 : Passage étanche des capteurs

III.2.1.2 Capteurs de tension

Dans la majorité des modélisations numériques, la géométrie définie est la colonne en graphite ainsi que les pièces en inconel refroidies par le circuit d'eau. Pour obtenir les mesures de tension, il est important de placer les électrodes aux bornes de la colonne en graphite.

Electrodes en inox pour la mesure de tension

Il a été considéré que la tension est uniforme sur toute la surface de contact entre les entretoises en graphite et les pièces en inconel. Des électrodes en inox ont été conçues afin d'obtenir la tension aux bornes de la colonne en graphite. Ces électrodes sont des disques de 13 cm de diamètre et 400 μm d'épaisseur, munis d'une patte de 40 mm pour être reliés à des câbles électriques résistants à hautes températures (Figure III.2). Positionnés aux extrémités de la colonne en graphite, la mesure de la tension peut être réalisée à la sortie des câbles à l'extérieur de l'enceinte avec un oscilloscope ou un système d'acquisition de tension.

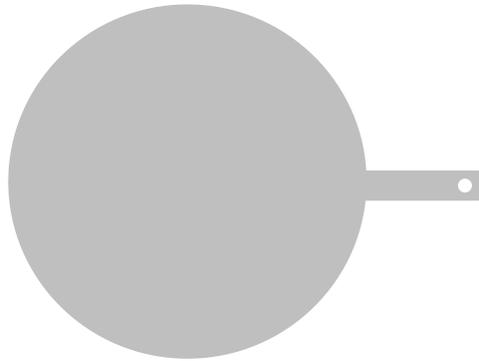


Figure III.2 : Electrode en inox de diamètre 13 cm

Le circuit en cuivre de la machine SPS peut être apparenté à une spire, le courant pulsé du générateur de courant induit un champ magnétique en son centre. Lors des premiers essais des mesures de tension, le système de mesure a été validé en vérifiant qu'il n'y avait aucune influence de ce champ magnétique sur les mesures de différences de potentiel. Les fils permettant la mesure de la tension forme également une boucle, si le champ magnétique est important au niveau de l'outillage, un courant sera induit dans les fils de l'instrumentation ce qui modifiera la valeur de la tension mesurée. Un essai de mesure de champs magnétique a été réalisé à proximité de la matrice. Une boucle a été réalisée avec le câble électrique et a été placée au plus proche de la matrice. La mesure de la différence de potentiel a été effectuée à l'extrémité des fils de la boucle lors d'une manipulation sur une matrice de 8 mm et un échantillon dense d'alumine. La tension mesurée aux extrémités du fil est nulle, ce qui signifie que le courant pulsé du SPS ne produit pas un champ magnétique suffisamment fort pour affecter la validité des mesures de tension dans l'enceinte.

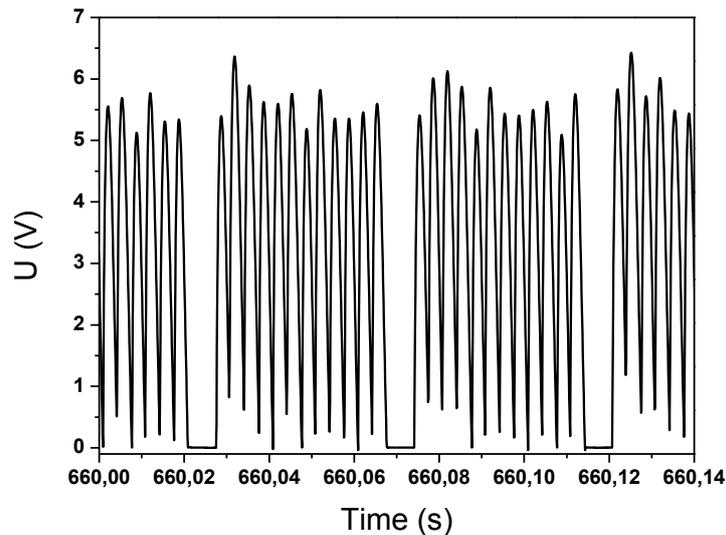


Figure III.3 : Valeurs instantanées de tension aux bornes de la colonne en graphite

L'enregistrement des impulsions de tension (Figure III.3) a été réalisé sur une séquence de 12 impulsions et 2 temps morts. Nous retrouvons, comme pour les mesures d'intensité, les 12 impulsions programmées. Nous pouvons noter que la tension des temps morts est égale à 0 V.

III.2.1.3 Capteur de courant

Le courant délivré par la machine SPS pouvant aller jusqu'à 8000 A, les conducteurs du courant sont des plaques de cuivres de plus de 30 cm de large et 2 cm d'épaisseur. Pour des questions de sécurité, il est important de faire des mesures sans contact, et ne pas modifier ce circuit de haute puissance. Pour la mesure de courant alternatif, il existe plusieurs types de sondes sans contact : sondes à courant induit, à boucle ouverte ou fermée et sondes à effet hall. Cependant ces dernières sont des boucles rigides qui ne permettent pas de s'adapter facilement à la machine SPS. Nous avons donc été amenés à utiliser un capteur souple sans contact. La société Power Electronic Measurements (PEM UK Ltd.) propose des sondes avec enroulement Rogowski, qui permettent de mesurer les variations de courant (Figure III.4).



Figure III.4 : Sonde de courant Power Electronic Measurements (Source PEM UK Ltd)

Principe de fonctionnement

Un enroulement de Rogowski (Figure III.5) est un dispositif électrotechnique permettant de mesurer le courant alternatif ou des impulsions de courant [10,11,12]. Il se compose d'un enroulement hélicoïdal de fil, positionné autour du conducteur dont on veut connaître les variations de courant. La tension induite dans l'enroulement est proportionnelle au taux de variation du courant dans le conducteur. L'enroulement de Rogowski est habituellement relié à un circuit d'intégration électrique (ou électronique) et permet de fournir un signal de sortie qui est proportionnel au courant. Ce capteur a cependant comme limite de ne pas mesurer la composante continue du courant, qui correspond à sa valeur moyenne.

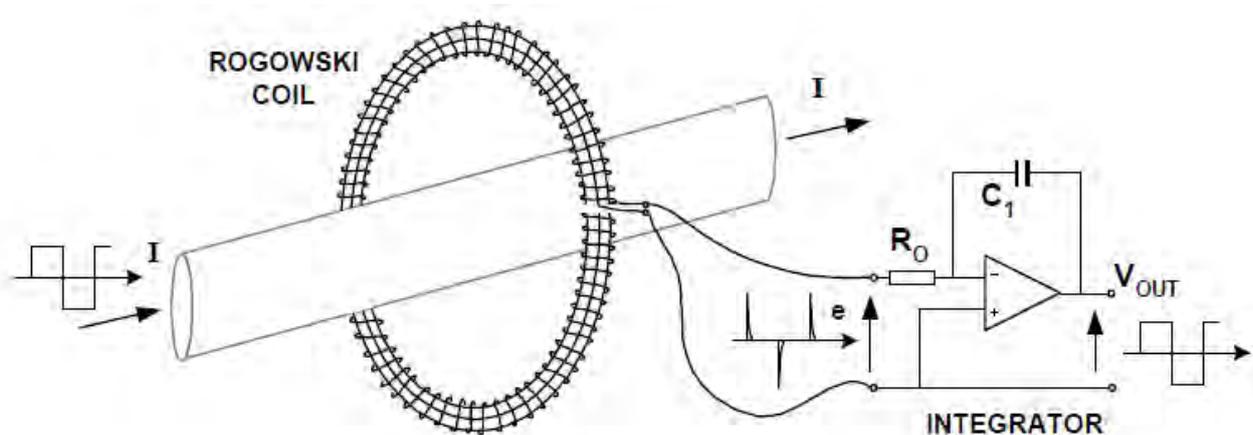


Figure III.5 : Principe de fonctionnement d'un enroulement Rogowski (Source PEM UK Ltd)

L'avantage d'un enroulement de Rogowski par rapport à d'autres types de transformateurs de courant est qu'il peut être ouvert et qu'il est très flexible, lui permettant d'être enroulé autour du conducteur de courant. Un enroulement de Rogowski a un noyau d'air plutôt qu'un noyau de fer, il n'est pas perturbé par des courants de Foucault dans le noyau et peut donc répondre aux courants à variations rapides. Un enroulement de Rogowski correctement formé, avec des spires équidistantes, est en grande partie insensible aux interférences électromagnétiques. Lorsque la bobine constitue une boucle fermée, il peut être démontré que la tension induite dans la bobine est proportionnelle à la vitesse de variation du courant I . Le capteur CWT60 sélectionné pour développer notre instrumentation a une sensibilité de 0,5 mV/A, ce qui donne un gain de 2000 pour traduire les données en mV en ampère. Nous l'avons choisi car il peut mesurer des courants jusqu'à 12 kA et n'a seulement qu'un bruit de fond 3,5 mV (soit 7 A). De plus, le déphasage de la mesure du courant du conducteur I par rapport au signal de la tension mesurée est inférieur à un degré.

Tableau III.1 : Tableau des références des sondes PEM

Type	Sensitivity (mV/A)	Peak current (kA)	Noise max (mV _{pk-pk})	Phase lead at 50Hz typ. (deg)
CWT3N	10,0	0,6	14,0	1,7
CWT6	5,0	1,2	14,0	1,7
CWT15	2,0	3,0	7,0	1,3
CWT30	1,0	6,0	5,0	0,9
CWT60	0,5	12,0	3,5	0,6
CWT150	0,2	30,0	3,0	0,3
CWT300	0,1	60,0	3,0	0,2
CWT600	0,05	120,0	3,0	0,1
CWT1500	0,02	300,0	3,0	0,06

Un enregistrement des variations de l'intensité du courant au cours des séquences de pulses a été réalisé en reliant la sortie du capteur à un oscilloscope (Figure III.6). Ces mesures d'intensité ont été réalisées pour une matrice de diamètre 8 mm contenant un échantillon d'alumine. La séquence d'impulsions programmée pour cette manipulation est 12 impulsions et 2 temps morts. Au moment de cet enregistrement, la température est de 1100°C et la pression appliquée de 100 MPa.

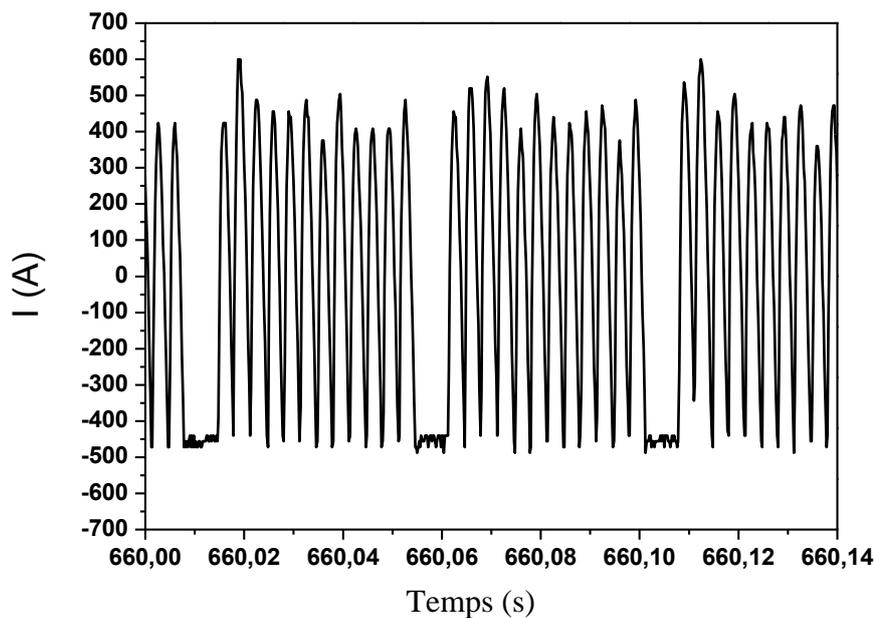


Figure III.6 : Valeurs instantanées pour l'intensité à la sortie du capteur converties en ampère

Sur cet enregistrement nous pouvons noter que nous retrouvons bien les 12 impulsions programmées pour la manipulation. Globalement, après calcul, nous observons également que la valeur moyenne du courant mesurée est nulle. Le fonctionnement de ce capteur ne permettant pas de mesurer la composante continue du courant, ces enregistrements ne représentent pas les vraies valeurs de $i(t)$. Lors de l'étude électrique, avant de calculer les valeurs moyennes et efficaces, il sera donc important de restaurer la composante continue en s'aidant des temps morts comme référence. Lors des mesures de la tension, nous avons constaté que la tension était nulle pendant les temps morts, ce qui signifie que le courant est également nul.

III.2.2 Programme d'acquisition de l'instrumentation

La plus grande difficulté dans l'instrumentation de la machine SPS est le traitement des données électriques et notamment leur synchronisation avec les données thermiques. La fréquence d'échantillonnage utile pour obtenir une acquisition correcte des impulsions est supérieure à 3 kHz. Il faut également garder à l'esprit que l'utilisation des données enregistrées pour la partie électrique exige de nombreux traitements, dont le calcul des valeurs moyennes et efficaces. L'utilisateur du programme dédié à l'instrumentation doit pouvoir sélectionner le type de mesure qu'il souhaite réaliser, ainsi que régler les différents gains attribués à chaque capteur. L'objectif final du programme est de concevoir un fichier sous le format texte (*.txt), où toutes les mesures doivent être synchronisées par unité de temps (la seconde).

III.2.2.1 Organigramme du programme

Le programme Labview construit pour l'instrumentation de la machine SPS doit pouvoir être évolutif. A l'heure actuelle, les mesures électriques et thermiques doivent être synchronisées, mais il doit être possible d'y ajouter d'autres types de mesures. Les mesures de pressions partielles en oxygène (PO_2) et oxyde de carbone (PCO/CO_2) dans la chambre SPS font partie des évolutions potentielles du système d'acquisition. Dans le développement du programme, l'acquisition de la PO_2 a d'ores et déjà été prise en compte. Les mesures de l'instrumentation possèdent plusieurs fréquences d'échantillonnage, une rapide pour les données électriques et une lente pour les valeurs thermiques et les valeurs de pression partielle en oxygène de l'enceinte.

Dans la structure du programme élaboré, plusieurs étapes importantes sont nécessaires afin d'obtenir un fichier final des mesures synchronisées (Figure III.7). Dans une première étape, l'utilisateur doit pouvoir associer chaque capteur avec une voie d'acquisition du logiciel. Il doit être en capacité de choisir la fréquence d'échantillonnage de l'acquisition des paramètres électriques (U et I), ainsi que le gain de chacun des capteurs. Le nombre de thermocouples employés dans son expérimentation doit également être sélectionnable, ainsi que l'utilisation ou non d'autres capteurs. Etant confronté à différentes fréquences d'échantillonnages (U et I : 3 kHz et T et PO_2 : 1 Hz), celles des paramètres électriques étant la plus élevée, est considérée comme prioritaire sur les autres mesures.

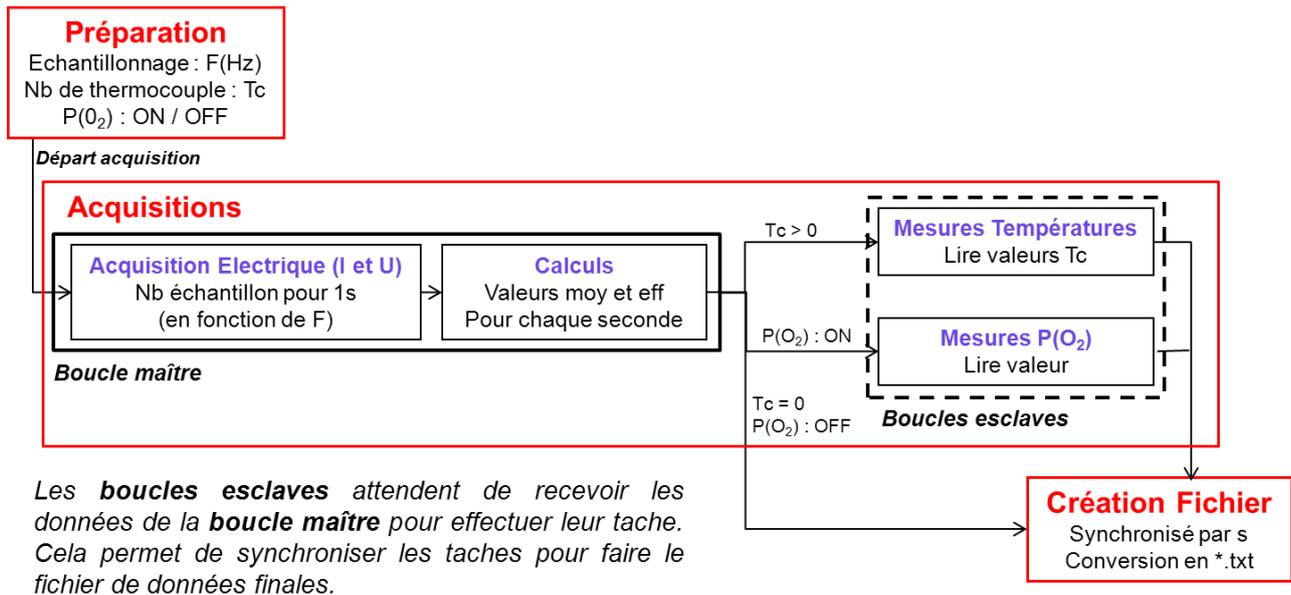


Figure III.7 : Organigramme du programme

La boucle d'acquisition électrique est considérée comme la boucle maître, contrôlant le fonctionnement des boucles d'acquisition de T et de PO₂, nommées boucles esclaves. Ces mesures ne s'effectueront que lorsque le programme a réalisé le traitement et le calcul des données de la partie électrique. Les données électriques calculées, le logiciel vient lire les données des autres capteurs. Il associe dans le fichier final toutes les données à chaque pas de temps, afin de toutes les synchroniser.

III.2.2.2 Aspects de la programmation

Pour la programmation avec le logiciel Labview, la création du code se réalise sous un aspect visuel. Les différentes fonctions ou sous-programme se manifestent par des icônes, et les données transitent par des câblages. Le rendu final du programme ressemble à un circuit électronique relativement complexe. Plusieurs parties des traitements de données se réalisent en continu dans des boucles de programmation, où les opérations se répètent continuellement jusqu'à atteindre la consigne de fin. Ces boucles sont pilotées par des conditions, ou des informations, qui déterminent leur durée d'utilisation ou leur nombre de répétition. La notion de synchronisation est importante, et sera succinctement décrite afin que ce programme puisse continuer à être développé par ses prochains utilisateurs. Le traitement des données électriques sera également développé pour décrire la méthodologie employée.

La synchronisation par notification

La synchronisation est réalisée à l'aide de notification. L'avantage de la notification est que les données sont transmises de la boucle maître vers les boucles esclaves (Figure III.8). Dans le principe, les boucles esclaves attendent la réception d'une ou plusieurs informations venant de la boucle maître, nommées notifications, pour effectuer la tâche. Dans le programme de l'instrumentation, la boucle maître est la boucle qui comprend l'acquisition des milliers de points de mesures électriques et les calculs de valeurs moyennes et efficaces par seconde. Les boucles esclaves sont les mesures de températures et la mesure de pression partielle en oxygène. Dès les valeurs moyennes et efficaces calculées, elles sont transmises aux boucles esclaves à l'aide de notification.

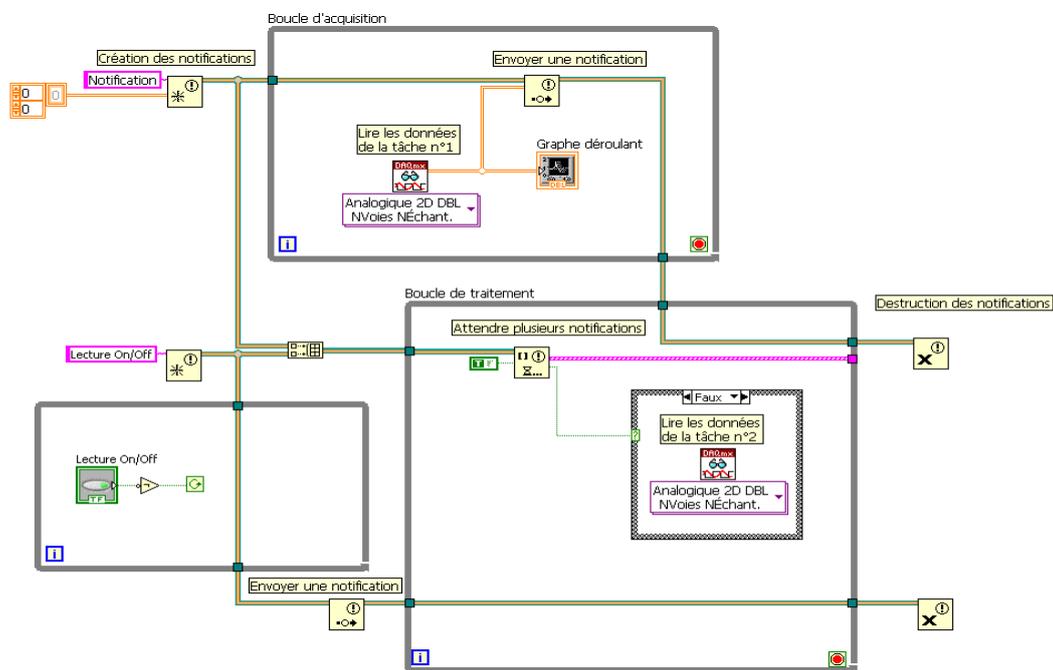


Figure III.8 : Exemple de synchronisation avec notification

III.2.2.3 Acquisition des mesures électriques et traitement de données

L'acquisition des données électriques est réalisée via un module National Instrument possédant 4 voies BNC à haute fréquence d'échantillonnage. Les connections sont réalisées à l'aide de câbles coaxiaux qui permettent une isolation galvanique, ce qui prévient toute éventuelle interférence entre les voies mesurées. Dans le programme d'instrumentation, il faut créer une voie physique qui sera associé à une tâche d'acquisition. La Figure III.9 montre comment créer la tâche permettant de faire les mesures électriques. La fréquence et le type d'échantillonnage sont paramétrés à ce niveau du programme, ainsi que le type de données

que le module devra traiter. Pour les cas des données électriques, toutes les données reçues par le module sont en volt.

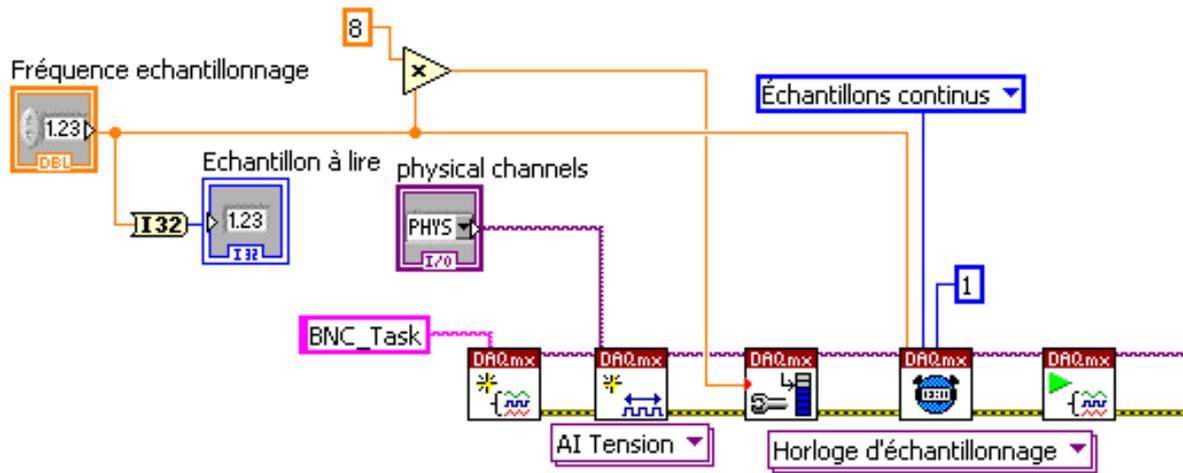


Figure III.9 : Création de la tâche DAQmx pour les mesures électriques

La tâche concernant les mesures électriques paramétrée, les données collectées sont ensuite traitées dans différentes boucles. Dans une première (Figure III.10), les données des voies du courant et de la tension sont multipliées par le gain associé pour chaque capteur. La tension a un gain égal à 1, car les mesures sont réalisées à l'aide de deux électrodes et ne nécessite pas l'utilisation d'un système électronique de conversion. Pour le courant, le capteur donne une information en millivolt, avec 0,5mV/A. Le gain pour cette voie est de 2000, afin d'obtenir les valeurs réelles du courant en ampère.

Pour la voie du courant, le traitement des données doit également être complété par le décalage des valeurs. Le capteur ne prenant pas en compte la valeur continue du courant, les données mesurées sont centrées sur la valeur moyenne. Lors des mesures de tension, il a été vérifié que les temps morts sont à 0 V. L'hypothèse que le courant revient à 0 A pendant les temps morts a donc été confirmée. La méthodologie pour le redressement du courant qui est effectuée sur le programme est de prendre la valeur minimum du signal pendant une seconde, et d'ajouter cette valeur à toutes les valeurs mesurées sur cette même seconde.

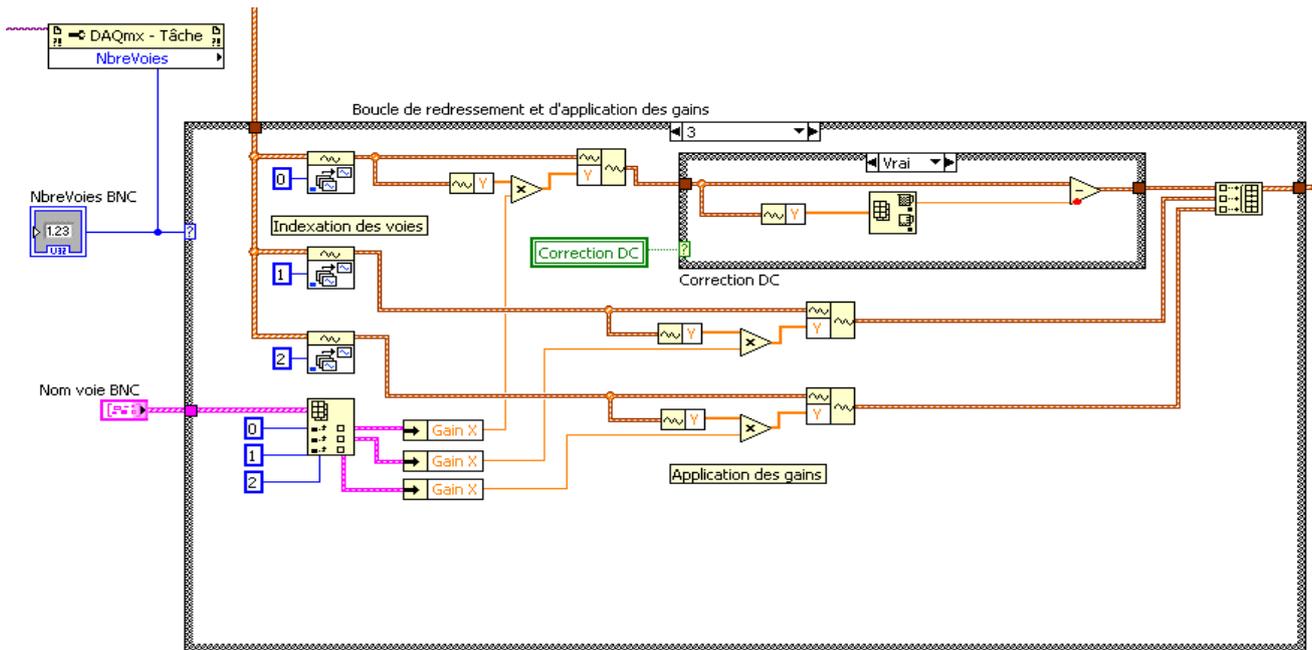


Figure III.10 : Boucle de traitements des données électroniques : gains et redressement du courant

A la sortie de la première boucle de redressement et de gains, les données mesurées en continu entre dans une seconde boucle, où les valeurs moyennes et les valeurs efficaces sont calculées pour la seconde qui vient d'être traitée. Ces valeurs sont ensuite transférées comme notifications aux autres tâches d'acquisition qui sont les mesures de température et de pression partielle en oxygène. A la fin de chacune des boucles présentées, des graphiques permettent une visualisation sur l'interface utilisateur.

III.2.2.4 Interface utilisateur

La programmation réalisée sous Labview a pour spécificité d'avoir une interface graphique pour son utilisation. Elle permet dans le cas du programme d'instrumentation de faire les réglages d'acquisition pour chaque type de mesure sur l'onglet des paramètres d'acquisition. Quatre autres onglets ont été conçus pour la visualisation des mesures : les onglets "Voies BNC 0-1" et "Voies BNC 2-3" pour les valeurs électriques, ainsi que un onglet Température et un onglet Pression partielle oxygène (Figure III.11).

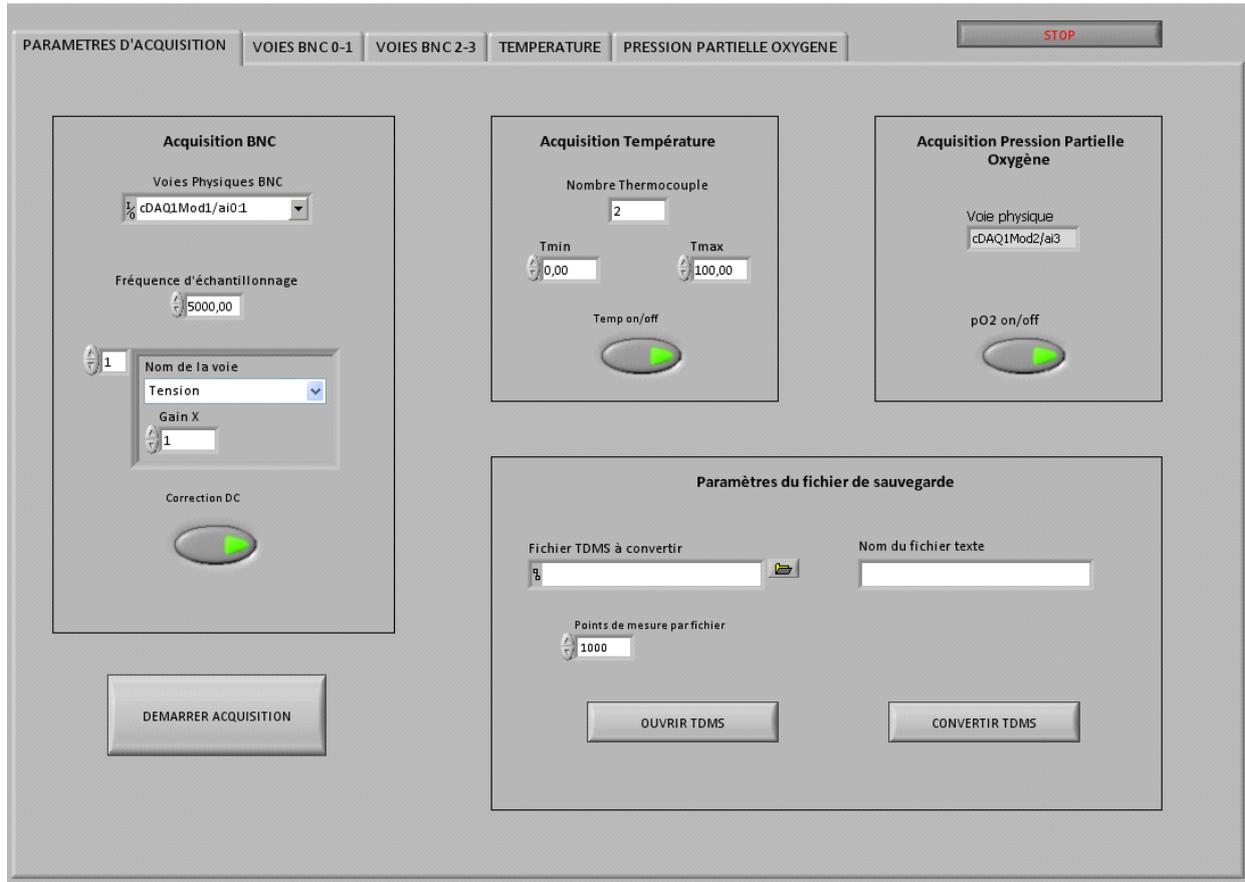


Figure III.11 : Interface graphique du programme d'instrumentation

Dans chaque onglet, différents graphiques déroulants affichent les évolutions de chaque mesure en fonction du temps. Ces graphiques permettent le contrôle du bon déroulement de l'acquisition des données (Figure III.12).

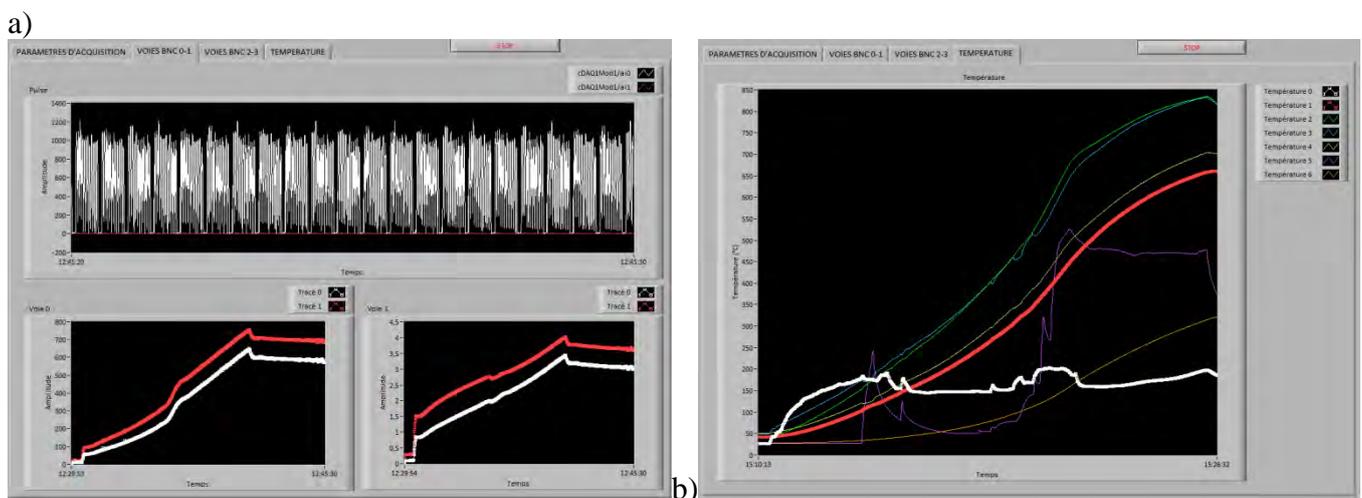


Figure III.12 : Onglets de visualisation des enregistrements des données (a) électriques et (b) thermiques

A la fin de la manipulation, l'utilisateur arrête l'enregistrement des valeurs à l'aide du bouton STOP. Il peut ensuite convertir le fichier enregistré au format texte pour une exploitation par des logiciels de traitements de données, comme Origin, Excel, etc. Ce type de fichier convient également pour les logiciels de modélisation, afin d'utiliser les valeurs efficaces de la tension et de l'intensité comme valeurs d'entrée aux simulations électro-thermiques. Les fichiers de mesures synchronisées se présentent sous forme d'un tableau de données par seconde.

III.2.3 Conclusions sur l'instrumentation thermique et électrique

Nous avons choisi de compléter l'instrumentation thermique et électrique de la machine qui ne convient pas à une étude correcte du chauffage par effet joule. Le thermocouple en surface de matrice n'est pas suffisant pour bien connaître la distribution en température sur l'ensemble de notre outillage en graphite. L'ajout de 8 thermocouples de type K nous permet de mesurer la température en plusieurs points simultanément. L'installation de la sonde de courant, ainsi que les électrodes, nous permet d'échantillonner à une fréquence de plusieurs milliers de hertz le courant continu pulsé afin d'en déduire les valeurs efficaces utiles pour la simulation électro-thermique du chauffage par effet joule de l'ensemble de la colonne SPS.

Le programme d'instrumentation permet de centraliser les différentes mesures électriques et thermiques, et surtout l'enregistrement des valeurs utiles des différentes mesures sur un fichier unique. Les valeurs calculées, efficaces et moyennes, de courant et de tension sont associées aux valeurs de températures à chaque pas de temps d'une seconde.

Le programme d'acquisition Labview permet également d'étudier les différentes valeurs moyennes et efficaces de la tension et de l'intensité du courant, et de les relier à la température. Ceci permet de faire des études électriques et thermiques plus poussées qu'il n'était possible de faire jusqu'à aujourd'hui avec les enregistrements du logiciel de la machine SPS.

III.3 Etudes thermiques

Nos études thermiques ont pour objectif d'établir des cartographies de l'ensemble de la colonne SPS (outillage + entretoises) et d'identifier les potentielles sources de gradients de température. Ceci a pour intérêt de mieux connaître les conditions thermiques rencontrées par les échantillons pendant leur frittage. Dans ce chapitre, des observations infrarouges et des mesures thermiques effectuées à l'aide de plusieurs thermocouples sont exposées afin de déterminer les écarts présents en différents points de notre dispositif. Les mesures infrarouges permettent d'identifier les sources chaudes ou des surchauffes dans de nombreuses autres applications, par exemple : utilisation militaire pour la vision nocturne et le guidage des missiles, utilisation dans le bâtiment pour les bilans énergétiques des constructions, utilisations industrielles pour la maintenance préventive et suivi de production, utilisation pour la détection de gaz, utilisation en astrophysique dans les études cosmologiques. L'observation par une caméra infrarouge nous permet de mettre en évidence rapidement les gradients de températures à la surface d'un objet. Cette technologie est peu employée dans l'étude thermique du SPS puisque seuls Cabouro *et al.* ont cherché à observer par infrarouge la propagation du frittage SHS de MoSi_2 [13]. Dans notre cas de figure, la réalisation d'une surface plane tangente sur les matrices nous permet de mettre en évidence les différences de gradients thermiques dans les matrices en graphite pour un matériau conducteur et pour un matériau isolant. Cette étude thermique par infrarouge (IR) amène le changement du hublot du SPS pour un hublot ayant une transmittance linéaire sur le domaine des longueurs d'ondes des infrarouges. Ces modifications ont été réalisées sur les équipements présents pour atteindre nos objectifs de cartographie thermique. A l'aide des thermocouples, la comparaison de la température au cœur de la poudre et en surface de matrice est réalisée pour un matériau conducteur. Les résultats des mesures thermiques le long de la colonne en graphite sont principalement employés au Chapitre IV pour valider les résultats de nos modèles numériques à l'aide de données expérimentales.

III.3.1 Observations par caméra infrarouge

Des observations par caméra infrarouge des outillages en graphite ont été mises en place en collaboration avec Vincent BLEY, maître de conférences au laboratoire LAPLACE de Toulouse. Les grandes vitesses de montée en température de la machine SPS ne permettent d'atteindre l'équilibre thermique qu'après plusieurs minutes de palier. Nous étudions la rampe en température de notre système, afin de connaître les températures des premières zones

chauffées. Ce système de mesure a l'avantage d'identifier les répartitions de températures sur de grandes surfaces, et ainsi de pouvoir mettre en évidence dans notre étude, les gradients thermiques pour le cas d'un échantillon conducteur et pour celui d'un isolant.

III.3.1.1 Observations infrarouges

La caméra infrarouge employée pour cette étude, est une caméra de la société FLIR SYSTEMS, société spécialisée dans les appareillages d'observation thermique par infrarouge. Le modèle qui nous a été prêté par le laboratoire LAPLACE, est le modèle SC6000 (Figure III.13) dédié à des études de recherches et développements. La gamme d'utilisation s'étend sur le domaine spectral de 3 à 5 μm qui correspond à des températures allant d'une centaine de degrés jusqu'à environ 2500°C.



Figure III.13 : Caméra FLIR SYSTEMS SC6000 (Source Flir System)

La caméra est employée avec le logiciel ThermoCAM Reseacher qui permet de la piloter et de convertir les intensités lumineuses mesurées par le capteur CCD en valeurs thermiques. D'après la documentation fournie avec cet appareillage (Figure III.14), l'intensité reçue par la caméra dépend de nombreux paramètres physiques, tels que l'émissivité de l'objet observé et les transmissions de chaque atmosphère et fenêtre traversées par le rayonnement.

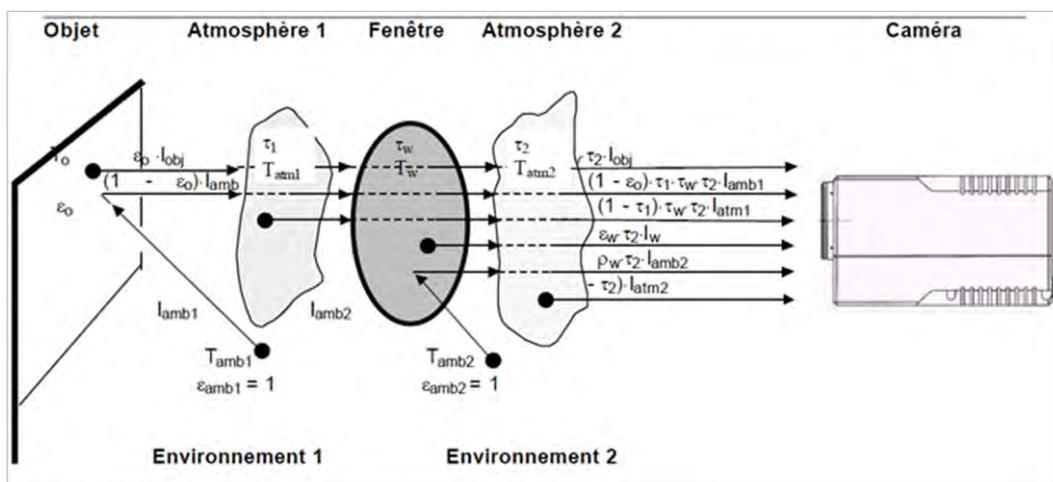


Figure III.14 : Schéma du montage et les paramètres à connaître pour l'exploitation des images infrarouges (T_o : température de l'objet, T_w : température de la fenêtre, T_{atm1} : température atmosphérique interne en °C, T_{atm2} : température atmosphérique externe en °C, T_{amb1} : température d'environnement interne en °C, T_{amb2} : température d'environnement externe en °C) Source FLIR SYSTEMS

L'équation (III.1) de l'intensité totale observée (en candela, cd) par la caméra IR peut être écrite sous la forme [14] :

$$I_{tot} = \varepsilon_0 \cdot \tau_1 \cdot \tau_w \cdot \tau_2 \cdot I_{obj} + (1 - \varepsilon_0) \cdot \tau_1 \cdot \tau_w \cdot \tau_2 \cdot I_{amb1} + (1 - \tau_1) \cdot \tau_w \cdot \tau_2 \cdot I_{atm1} + \varepsilon_w \cdot \tau_2 \cdot I_w + \rho_w \cdot \tau_2 \cdot I_{amb2} + (1 - \tau_2) \cdot I_{atm2} \quad (III.1)$$

avec I_{obj} : intensité lumineuse de l'objet observé (cd)

I_{amb1} : intensité lumineuse de l'environnement interne, entre l'objet et la fenêtre susceptible de se réfléchir sur l'objet (cd)

I_{atm1} : intensité lumineuse atmosphérique interne entre l'objet et la fenêtre (cd)

I_{amb2} : intensité lumineuse de l'environnement externe, entre la fenêtre et la caméra IR susceptible de se réfléchir dans la fenêtre (cd)

I_{atm2} : intensité lumineuse atmosphérique externe entre la fenêtre et la caméra IR (cd)

ε_0 : émissivité de l'objet (sans unité)

τ_1 : transmission interne de l'atmosphère entre l'objet et la fenêtre (sans unité)

τ_2 : transmission externe de l'atmosphère entre la fenêtre et la caméra (sans unité)

τ_w : transmission de la fenêtre (sans unité)

ε_w : émissivité de la fenêtre (sans unité)

ρ_w : réflectivité de la fenêtre = $1 - \varepsilon_w - \tau_w$ (sans unité)

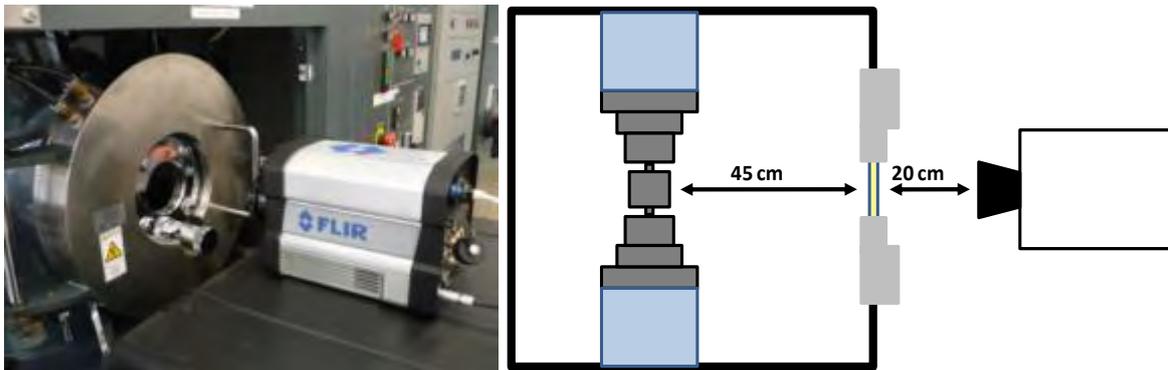


Figure III.15 : Montage expérimental

Le montage de notre étude est présenté en Figure III.15, la caméra infrarouge est placée à 20 cm du hublot et l'objet observé, la matrice en graphite, est à 45 cm du hublot. Il reste maintenant à savoir si nous pouvons déterminer toutes les variables citées ci-dessus. L'émissivité ε_0 de notre objet est connue, le graphite possède une émissivité à 20°C environ égale à 0,9 [15]. Toutes les variables concernant l'extérieur de l'enceinte de la machine SPS peuvent également être définies. Il reste cependant de nombreuses inconnues en ce qui

concerne la fenêtre et les variables reliées à l'atmosphère interne de la chambre. Le frittage SPS se réalise dans une enceinte sous vide moyen (une dizaine de Pascal) ou sous gaz neutre. La température interne (définie par la température du gaz et des températures de l'environnement de la manipulation susceptibles de se réfléchir dans l'objet) ne peut pas être considérée comme constante pendant les cycles de frittage à haute température. Le hublot de 10 mm d'épaisseur placé dans la porte de l'enceinte est généralement en verre de silice. Ce matériau a une transmission non linéaire sur le domaine de longueur d'ondes exploité par la caméra infrarouge et qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de cette fenêtre (Figure III.16) [16]. Pour limiter cette perturbation, un autre matériau doit être sélectionné pour sa linéarité de transmission.

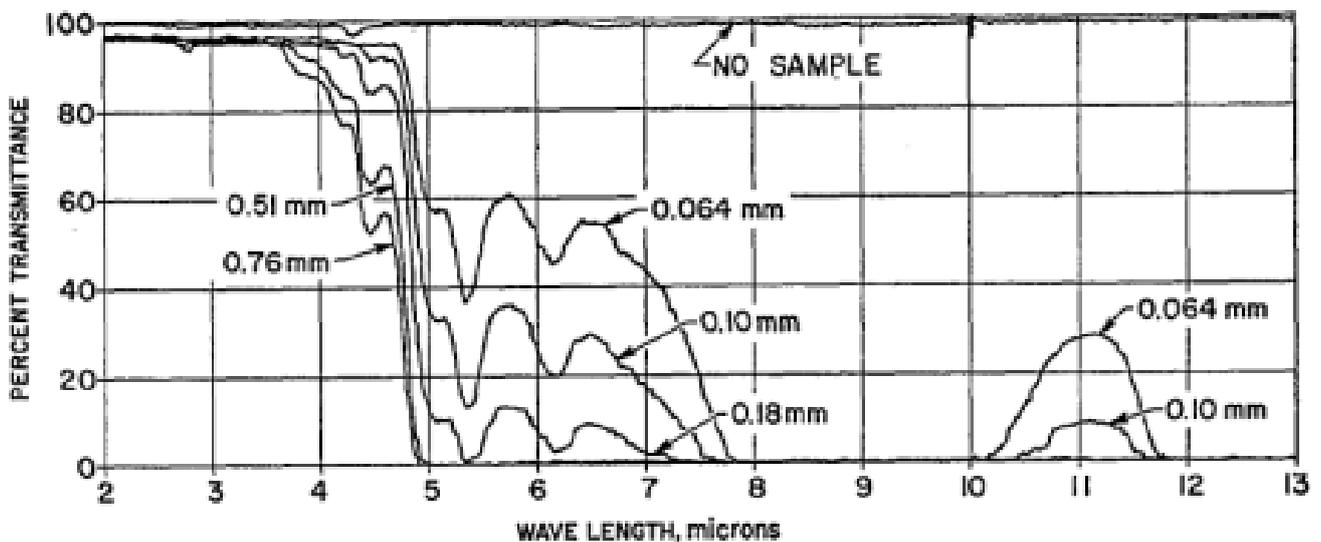


Figure III.16 : Transmission de la silice vitreuse pure à température ambiante pour différentes épaisseurs [16]

Différents matériaux sont régulièrement utilisés comme fenêtre dans des dispositifs d'observations en infrarouge : le saphir, le fluorure de calcium, le fluorure de baryum, le séléniure de zinc et le sulfure de zinc. Leur domaine de transmission est linéaire sur la gamme de longueurs d'ondes utiles de la caméra infrarouge (Figure III.17), excepté pour le saphir dont le seuil d'absorption se trouve à une longueur d'onde de 5 μ m. Le choix du matériau pour la conception d'un nouveau hublot doit également se porter sur sa tenue en température et surtout sur sa tenue mécanique. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte peut être à l'origine d'importants efforts mécaniques en flexion sur le matériau provoquant la fissuration et l'endommagement du nouveau hublot. Les matériaux à base de fluorure sont peu résistants aux chocs mécaniques le choix s'est donc tourné vers le séléniure de zinc, qui possède une linéarité de transmission plus large que pour le sulfure de zinc [17]. Sa transmission dans le domaine de longueur d'ondes étudié est de 70 % pour une épaisseur de 6 mm. Cette donnée sera intégrée dans les réglages de la caméra lors des observations.

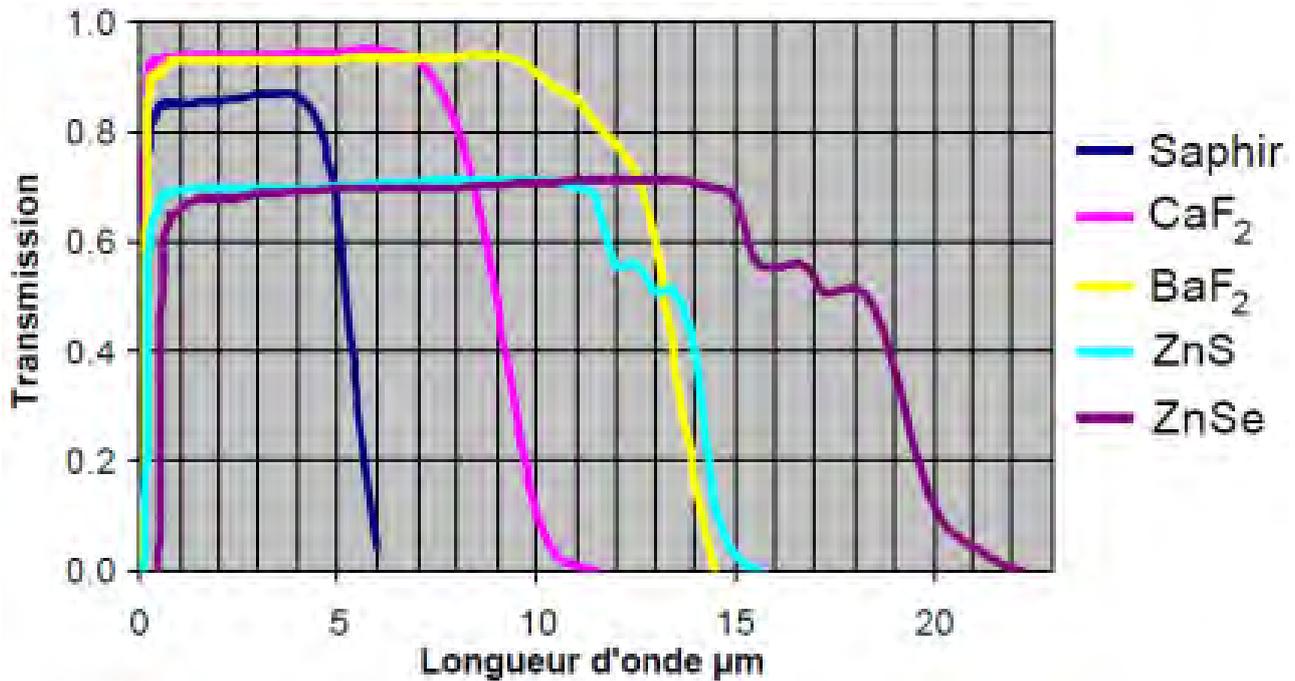


Figure III.17 : Transmission en fonction de la longueur d'onde de différents matériaux utilisés en infrarouge pour une épaisseur de 6 mm (Source Flir System)

III.3.1.2 Observations par infrarouge

Le rayonnement électromagnétique étant hémisphérique, lors de mesures en infrarouge, la forme de l'objet peut avoir une influence sur les rayonnements perçus par la caméra [15]. Les surfaces ayant un fort rayon de courbure, ainsi que les bords des objets, ne permettent pas d'obtenir un rayonnement uniforme. La caméra IR ne peut capter qu'une partie du rayonnement totale de l'objet, et l'intensité lumineuse perçue ne correspond pas à la température réelle de l'objet.

Afin de minimiser l'influence de leurs rayons de courbure, des matrices de diamètre intérieur 20 mm ont été modifiées afin d'avoir une surface plane pour les observations. Une découpe dans le sens de la hauteur a été réalisée de manière à faire apparaître l'empilement des deux pistons et de l'échantillon (Figure III.18). En considérant que cette modification ne perturbe pas trop le système, elle permet de connaître la répartition de la température dans les différentes pièces en graphite de la matrice. L'observation de sources chaudes au sein de la matrice en est ainsi facilitée. Il faut cependant garder à l'esprit, lors des interprétations, que les conditions thermiques observées ne sont pas exactement celles que les échantillons rencontrent pendant le cycle de frittage. La répartition du courant et les transferts thermiques, par conduction à l'intérieur et par rayonnement à l'extérieur, sont forcément modifiés.

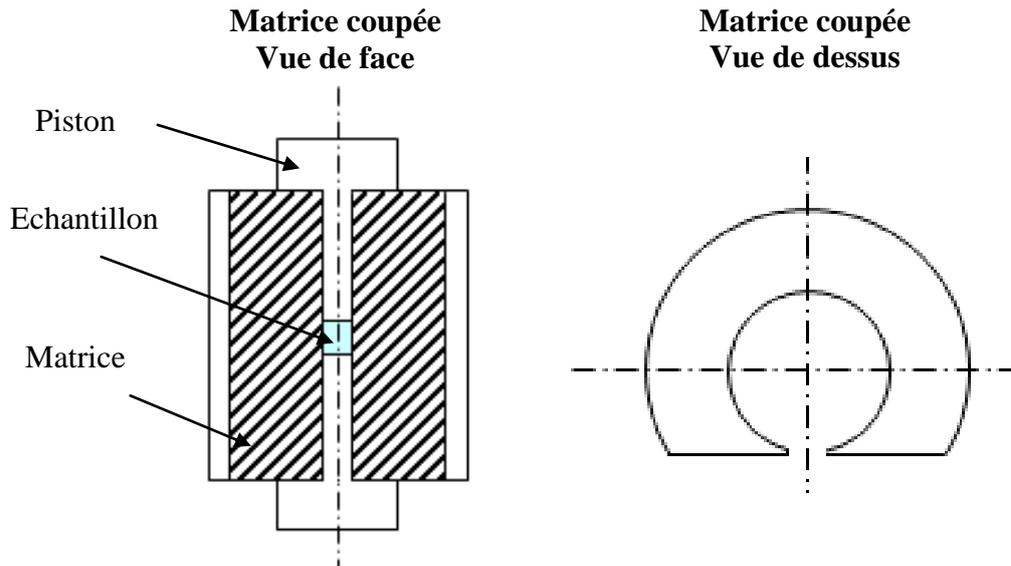


Figure III.18 : Schéma de la matrice sectionnée

D'autres hypothèses sont à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats. Dans les réglages de la caméra infrarouge, l'émissivité de l'objet observé doit être connue pour obtenir les valeurs réelles de température. Le graphite étant majoritaire, la valeur de 0,9 à 20°C est programmée. La feuille de graphite, de la société Mersen (que nous nommerons Papyex[®] par la suite) et les échantillons n'ont cependant pas la même émissivité que le graphite. Les températures affichées sur les images infrarouges ne correspondent donc pas à la réalité pour les différents matériaux composant la partie centrale de la matrice (Papyex[®] et échantillon).

L'émissivité d'un objet dépend du rapport entre le rayonnement total de l'objet observé et celui du corps noir, porté à une même température T (III.2) [18].

$$\varepsilon(T) = \frac{L_{\text{objet}}(T)}{L_{\text{corps-noir}}(T)} \quad (\text{III.2})$$

avec $\varepsilon(T)$: émissivité de l'objet (sans unité)

$L(T)$: luminance en fonction de T (W/(m².sr))

L'évolution de l'émissivité d'un objet en fonction de la température n'est pas facilement déterminable, malgré une bonne connaissance théorique de la luminance du corps noir. L'équation de Davisson and Weeks [19] a été employée pour décrire l'évolution de l'émissivité

de matériaux conducteur non ferromagnétique en fonction de la température. Elle dépend principalement de la résistivité électrique et de la température du matériau. Les émissivités calculées se rapprochent des résultats expérimentaux pour le cas du cuivre, de l'aluminium et de l'argent. L'émissivité augmente légèrement et de façon linéaire avec la température pour ces matériaux. En revanche il est important de noter l'influence de l'état de surface et de l'oxydation du matériau étudié sur les valeurs d'émissivité [20, 21]. Pour notre étude thermique par infrarouge, nous ne connaissons pas l'évolution des émissivités en fonction de la température de tous nos matériaux, et nous ne maîtrisons pas les différents états de surface de nos différents éléments étudiés. La détermination par infrarouge des températures de chacun de nos éléments ne peut rester qu'approximative. Nous avons cependant accès aux gradients thermiques présents dans les matériaux.

Dans le cas de l'observation infrarouge d'un matériau isolant, l'alumine est utilisée et son émissivité est de 0,8 à 20°C [22]. La différence d'émissivité avec le graphite est faible, l'intensité du rayonnement émis est légèrement inférieure à celle du graphite pour une même température, les images infrarouges indiquent une température plus faible pour l'alumine que pour le graphite. Dans le cas du matériau conducteur, le cuivre est sélectionné pour cette expérience en infrarouge et possède une émissivité de 0,05 à 100°C [15]. Pour une même température, l'intensité du rayonnement du cuivre est 18 fois plus faible que celle du graphite. Dans les deux différents cas étudiés, le Papyex[®] est employé dans l'assemblage des pièces de l'outillage. Son émissivité donnée par le fabricant est de 0,4 à 20°C, Hélène Cerda nous a confirmé ces valeurs par des mesures d'émissivité réalisées sur un émissiomètre AE1 (Devices and Services Compagny, modèle RD1, sur les longueurs d'onde 3 - 30 μm). Pour une même température, l'intensité du rayonnement du Papyex[®] est 8 fois supérieure à celle du cuivre, et 2 fois inférieure à celle de l'alumine et également du graphite (Tableau III.2).

Tableau III.2: Emissivité des matériaux étudiés

Matériau	Emissivité	Température
Graphite	0,9	20°C
Alumine	0,8	20°C
Papyex	0,4	20°C
Cuivre	0,05	100°C

Pour les observations en infrarouge, l'étude a été concentrée sur la rampe en température pour connaître les gradients thermiques que peuvent subir les échantillons en début de cycle. L'objectif principal est d'identifier les gradients de température au sein de la matrice en graphite pour un matériau conducteur et pour un matériau isolant. Pour les essais, la vitesse de montée en température employée est 100°C/min jusqu' à 600°C. Au-dessus de cette température de 600°C, l'installation du filtre ND3 sur la caméra est obligatoire pour éviter de saturer le capteur CCD. Dans les deux cas étudiés, les échantillons ont préalablement été densifiés. Le Papyex[®] qui permet le contact entre les pistons et la matrice en graphite a été découpé tout le long de la partie de la matrice soustraite afin de pouvoir mesurer les rayonnements émis par les pistons et l'échantillon.

Les images infrarouges présentées sur la Figure III.19 ont été extraites des séquences enregistrées respectivement avec les échantillons de cuivre et d'alumine, la température de surface des matrices étant dans les deux cas de 350°C. En comparant les deux images, on peut aisément observer de nombreuses différences de comportement thermique entre les deux échantillons. Pour l'échantillon de cuivre (Figure III.19 a), la température de surface mesurée est largement inférieure à celle de l'échantillon. Les pistons en graphite sont les principaux collecteurs de courant, le chauffage résistif par effet joule se réalise par la voie piston-échantillon-piston pour un conducteur. A cet instant du cycle, la différence de température entre la surface de la matrice et l'échantillon est proche de 200°C. La matrice en graphite est donc principalement chauffée par conduction thermique depuis les pistons et l'échantillon. Dans le cas de l'alumine (Figure III.19 b), le Papyex[®] a un rayonnement très important par rapport à l'ensemble du graphite. Pour une température de surface de 350°C, sachant que l'émissivité du Papyex[®] est moins importante que celle du graphite, sa température est supérieure à la température de surface. Le courant qui traverse les pistons, ne pouvant pas passer par l'échantillon isolant, se dirige principalement vers le Papyex[®]. Il semble donc que les contacts verticaux contenant le Papyex[®] soient la principale source de chaleur à l'origine du chauffage de l'échantillon isolant et de la matrice en graphite.

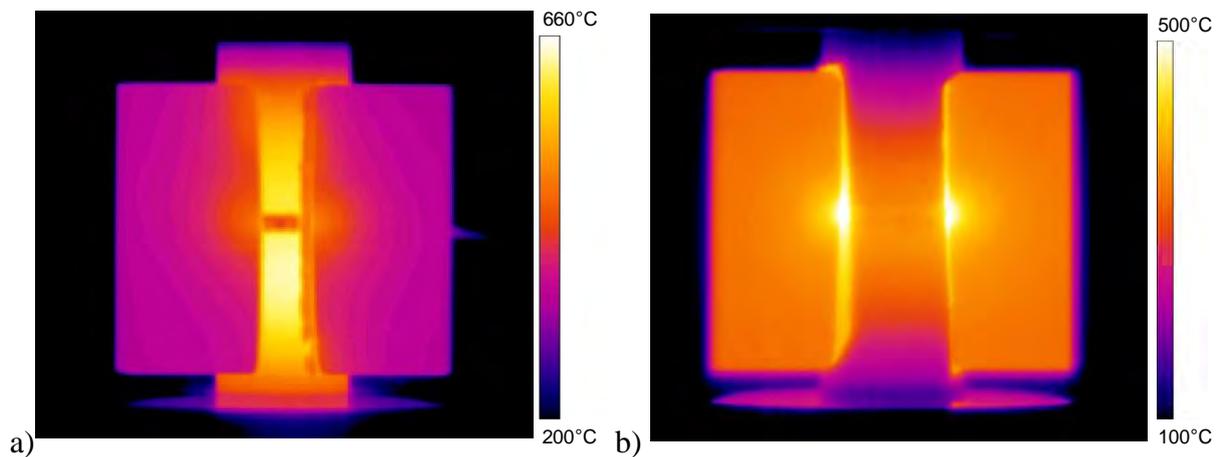


Figure III.19 : Images infrarouges pour un échantillon conducteur (a : Cu) et un échantillon isolant (b : Al₂O₃)

Ces essais ont confirmé l'écart de température entre la température de mesures en surface de matrice et les températures rencontrées par les échantillons pendant la rampe de température. Ces observations par infrarouge ont permis également d'identifier les premiers éléments chauffants dans les matrices en graphite. Pour les échantillons isolants, le rôle du Papyex[®] ne peut plus être négligé, sa contribution dans la conduction du courant et dans l'échauffement du système doivent absolument rentrer en compte dans les études électriques et thermiques du système. Comme on pouvait le penser, les échantillons conducteurs sont directement chauffés par effet joule. La température du piston sous l'échantillon est de 369°C pour l'alumine et de 620°C pour le cuivre, ce qui fait un écart de température avec la température de surface de 19°C pour l'alumine et 270°C pour le cuivre. L'écart de température située au niveau de la paroi du moule en graphite ne permet pas de considérer que la température de surface de matrice correspond à la température de l'échantillon pendant la rampe de température. Ces premiers essais d'études thermiques mettent en avant la différence de source de chauffage par effet joule entre les échantillons conducteurs et isolants.

III.3.2 Mesures par thermocouples

Suite aux premiers résultats obtenus par infrarouge, la différence de température existante entre la surface de la matrice et le cœur de l'échantillon ne peut donc être négligée. Afin d'obtenir plus d'informations thermiques pour les échantillons conducteurs, des mesures de température à plusieurs thermocouples ont été réalisées pour différentes tailles de matrice et pour une vitesse de montée en température de 100°C/min.

La plateforme nationale de frittage flash de Toulouse offre la possibilité d'utiliser, pour les manipulations, différentes tailles de matrice en graphite. Les dimensions des matrices sont répertoriées dans le Tableau III.3. Des matrices de diamètre intérieur de : 8, 15, 20, 30, 36 et 50 millimètres sont disponibles.

Tableau III.3: Dimensions des différentes matrices en graphite

Nom de la matrice	Diamètre interne	Diamètre externe	Epaisseur de paroi	Hauteur matrice	Rayon extérieur / Rayon intérieur
Matrice de 8	8	25	8,5	30	3,13
Matrice de 15	15	40	12,5	75	2,67
Matrice de 20	20	50	15	40	2,50
Matrice de 30	30	70	20	60	2,33
Matrice de 36	36	70	17	60	1,94
Matrice de 50	50	90	20	100	1,80

Selon le récapitulatif des dimensions des matrices, les rapports entre le rayon extérieur et le rayon intérieur indiquent que le facteur d'échelle de chaque matrice est spécifique, c'est à dire que les matrices ne sont pas homothétiques. Les épaisseurs de paroi en graphite vont de 8,5 mm pour la matrice de 8 jusqu'à 20 mm pour les matrices de 30 et 50. La paroi de la matrice de 50 est la plus fine par rapport au diamètre de l'échantillon fritté. Les matrices choisies pour les études thermiques aux thermocouples sont : 8, 20, 30 et 50 millimètres.

Le matériau choisi pour l'étude thermique est le manganèse, car c'est le métal pur ayant la plus forte résistivité électrique à température ambiante [23]. Il est employé sous forme de poudre afin de pouvoir placer un thermocouple en son milieu. Une pression de 25 MPa est appliquée avant le cycle thermique. La température maximum de l'étude se limite à 400°C pour ne pas fritter le matériau, et ainsi éviter de piéger et d'endommager le capteur. Dans cette partie de l'instrumentation thermique, la température de surface de matrice sera comparée à la température au milieu de la poudre. Les thermocouples utilisés sont des thermocouples de type K, qui ont une linéarité de -250°C jusqu'à 1372°C.

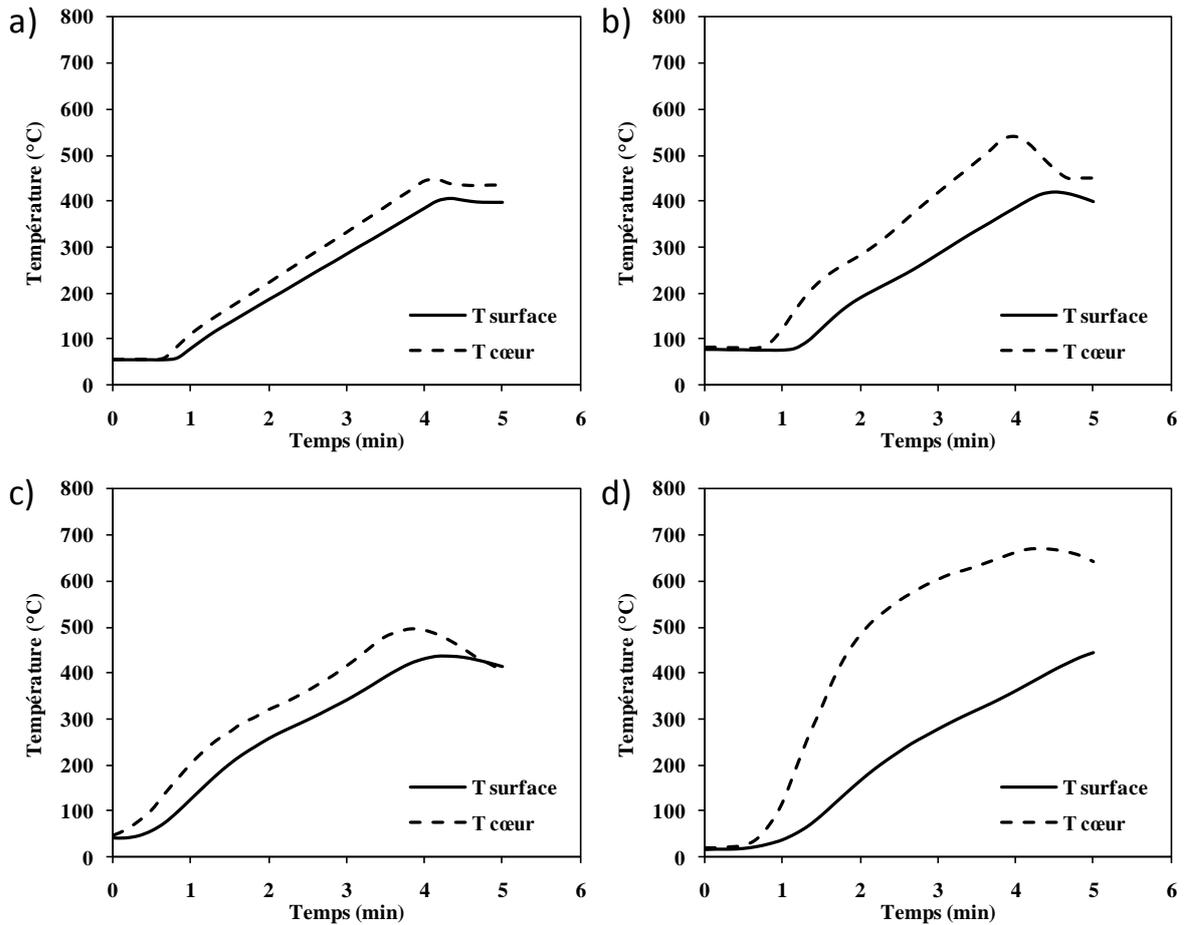


Figure III.20 : Températures mesurées en surface et au cœur pour différentes tailles de matrice : a) 8mm, b) 20mm, c) 30mm et d) 50mm

Suite aux résultats de mesures de température à la surface de matrice et celle au cœur d'une poudre conductrice (Figure III.20), il est possible de constater que l'échantillon conducteur chauffe plus rapidement que la matrice, et les écarts de température ne peuvent pas être négligés pour les diamètres 20 mm et 50 mm. Cela confirme les résultats obtenus pour les observations infrarouges. Les résultats obtenus pour une matrice de diamètre 8 sont cependant beaucoup plus faibles (écart de 56°C). Cette matrice possède le plus fort rapport entre le rayon extérieur et le rayon intérieur, mais elle possède également la plus fine paroi de toutes les matrices. Le comportement thermique de la matrice de 50 est également surprenant, la température de l'échantillon conducteur dépasse de plus de 300°C la température de surface. Il existe une inertie thermique de la matrice en graphite pour ce diamètre qui n'a pas été observée pour les autres dimensions. Dans le cas de matériaux conducteurs, la concentration des lignes de courant à travers des échantillons de diamètre 50 mm provoque sûrement une élévation rapide de sa température. De plus, sa masse devient non négligeable pour cette taille de pastille en représentant plus de 10% de la masse de la matrice. Nous

pouvons conclure, pour un matériau conducteur de manganèse, que plus l'échantillon est gros, plus la concentration du courant est importante, ce qui implique un chauffage par effet joule plus fort, et au vu de sa masse une inertie thermique notable. Dans notre cas, le comportement thermique ne dépend pas de la taille de matrice utilisée.

Pour chercher à comprendre les transferts thermiques mis en jeu entre l'échantillon et la matrice en graphite, nous allons considérer, dans un premier temps, le système en régime stationnaire. Cela permet de simplifier les équations de chaleur en admettant que la température à l'intérieur de la matrice est constante, et pas de variation de flux de chaleur. Dans le cas de la matrice en graphite, l'équation de différence de température entre l'intérieur et l'extérieur peut s'exprimer sous la forme (III.3) [24] :

$$T_i - T_e = \frac{\Phi}{2\pi\lambda L} \ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right) \quad (\text{III.3})$$

avec T_i : température intérieure de la matrice (K)

T_e : température extérieure de la matrice (K)

Φ : flux thermique (W)

λ : conductivité thermique de la matrice ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

L : longueur de la matrice (m)

R_e : rayon extérieur de la matrice (m)

R_i : rayon intérieur de la matrice (m)

Selon cette équation, plus le rapport entre le rayon extérieur et le rayon intérieur est faible, plus la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur est petite. Dans ce cas de figure, la différence de température pour la matrice de 50 devrait être la plus faible, ce qui n'est pas le cas. La conception de matrices homothétiques sur le modèle de la matrice de 50 va permettre de vérifier si nous retrouvons le même comportement thermique pour les matrices de plus petit diamètre. Des matrices de diamètre 8, 20 et 30 ont été réalisées avec le même facteur d'échelle que la matrice de 50, soit un rapport de 2 entre le diamètre et la hauteur, et 1,8 entre le diamètre intérieur et le diamètre extérieur (Tableau III.2).

Tableau III.4 : Dimensions des matrices homothétiques sur le format de la matrice 50

Nom de la matrice	Diamètre interne	Diamètre externe	Epaisseur de paroi	Hauteur matrice	Rayon extérieur / Rayon intérieur
Matrice de 8	8	14,4	3,2	16	1,80
Matrice de 20	20	36,0	8	40	1,80
Matrice de 30	30	54,0	12	60	1,80
Matrice de 50	50	90,0	20	100	1,80

Les mesures de températures en surface de matrice et au cœur de l'échantillon ont été réalisées dans les mêmes conditions pour les matrices homothétiques que pour les matrices classiques (Figure III.21). Seule la matrice homothétique de diamètre 8 mm possède un emplacement pour le thermocouple moins profond que les matrices classiques (1 mm au lieu de 3 mm). Les valeurs de température au cœur sont encore supérieures à la température de surface, mais également aux températures au cœur mesurées pour les matrices classiques. Le fort écart thermique observé pour la matrice de 50 mm a également été retrouvé pour ses matrices homothétiques de plus petit diamètre.

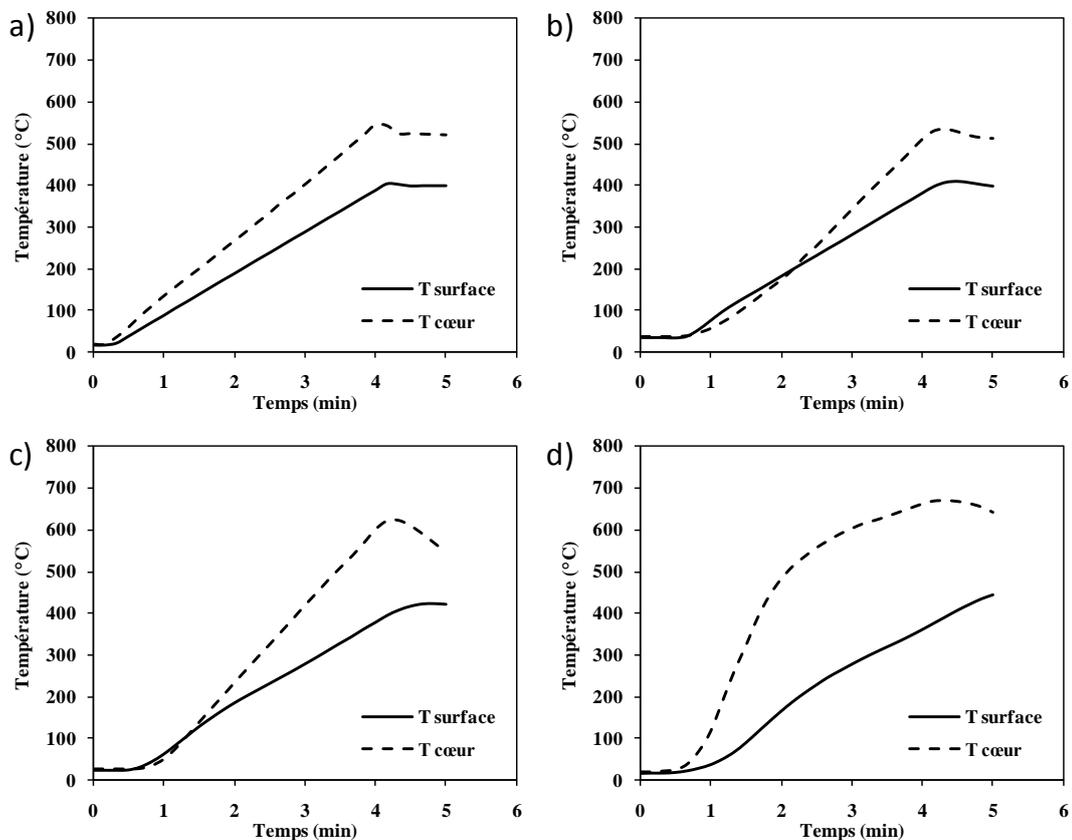


Figure III.21 : Températures mesurées en surface de matrice et au cœur de l'échantillon pour les matrices homothétiques : a) 8 mm, b) 20 mm, c) 30 mm et d) 50 mm

Dans le cadre de la compréhension des phénomènes thermiques mis en jeu, les premières hypothèses (flux thermique constant, pas de résistance de contact entre les éléments), prise en compte dans l'outillage pour diminuer l'écart de température entre le cœur et la surface de matrice ne sont pas valides. D'une part, le système n'est pas à l'équilibre thermique, et les mesures sont réalisées en dynamique.

D'autre part, la température de l'échantillon conducteur a été supposé homogène sur le diamètre or dans la littérature il a été montré pour les objets de grandes tailles que les gradients thermiques latéraux présents entraînent des variations de microstructure dans les spécimens. De plus le contact entre l'échantillon et la matrice n'est pas direct, il faut également envisager une discontinuité de température, entre l'échantillon et la surface interne de la matrice, due au Papyex[®] et aux résistances thermiques de contact (Figure III.22) [24].

Lors d'un transfert thermique à l'interface de deux solides pour un contact imparfait, la discontinuité des températures est définie par l'équation suivante (III.4) :

$$T_1 - T_2 = R_c \Phi \quad (\text{III.4})$$

avec T_1 : température du solide 1 (K)

T_2 : température du solide 2 (K)

R_c : résistance thermique de contact entre les solides 1 et 2 (K.W^{-1})

Φ : flux thermique (W)

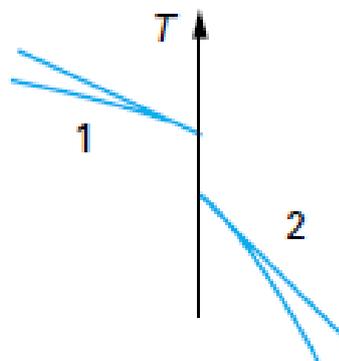


Figure III.22 : Discontinuité thermique entre deux solides due à la résistance thermiques de contact

Les propriétés de conduction thermique du Papyex[®] sont fortement anisotropes du fait de sa structure en feuillets. Selon la fiche technique du produit, la conduction thermique est plus élevée dans le plan des feuillets (a) que perpendiculairement (c) (Figure III.23). La résistance thermique du Papyex[®] peut également expliquer le fort écart de température présent entre l'échantillon et la surface de la matrice.

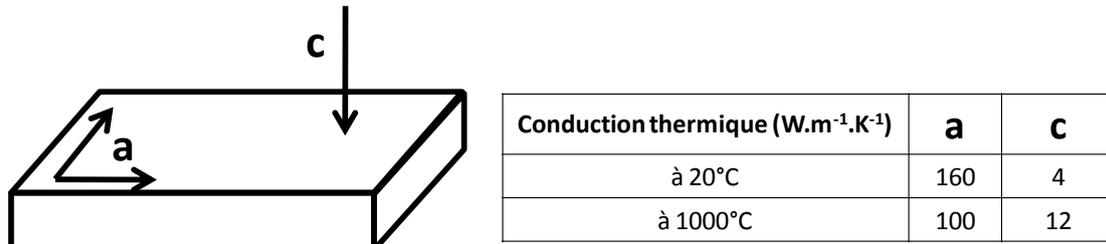


Figure III.23 : Schéma des orientations dans le Papyex[®] et ses valeurs de conduction thermique

Pour l'étude thermique d'un matériau conducteur, le flux de chaleur venant de l'échantillon chauffé par effet joule est soumis aux influences combinées des résistances thermiques et électriques du Papyex[®] et des contacts (entre l'échantillon et le Papyex[®], et entre le Papyex[®] et le moule en graphite). Ces valeurs de résistance de contact étant inconnues et très difficile à déterminer à hautes températures.

III.3.3 Conclusions de l'instrumentation thermique

Dans une première partie, les observations infrarouges des matrices "ouvertes" mettent en évidence une différence de chauffage entre des échantillons isolant et conducteur. Les observations montrent que le Papyex[®] a une forte influence lors du chauffage d'un échantillon isolant. Sa température ne peut pas être négligée par rapport à la température de l'ensemble de système chauffant. Le courant semble circuler à travers la matrice, mais principalement dans le Papyex[®], ce qui implique une forte élévation de la température du Papyex[®]. L'échantillon en alumine est chauffé par conduction, transfert de chaleur du Papyex[®] et de la matrice. Dans le cas d'un conducteur, les pistons et l'échantillon sont les principales sources de chaleur. La température mesurée en surface de matrice ne correspond pas à la température de l'échantillon. L'écart de température entre l'échantillon et la surface de matrice est beaucoup plus important pour un matériau conducteur que pour un isolant.

Dans une seconde partie, l'étude des températures au cœur et en surface de matrice pour un matériau conducteur permet de constater que la température d'un échantillon conducteur

est toujours supérieure à la température de surface de matrice quelles que soient les dimensions de la matrice, et en particulier l'épaisseur de sa paroi. Les résistances thermiques de contact et du Papyex[®] sont sûrement des barrières aux flux de chaleur dirigés vers la surface intérieure de la matrice. Ces différentes résistances thermiques ont une influence sur l'écart de température mesuré entre le cœur de l'échantillon et la surface de la matrice. Il ne faut pas oublier que ses mesures de température.

Le comportement électrique de l'échantillon modifie la zone de chauffage par effet Joule. Les isolants sont chauffés par leur périphérie en début de cycle, alors que les conducteurs sont chauffés par l'intérieur avec le passage du courant. Le contrôle de la température en surface de matrice en graphite ne permet pas de connaître exactement la température de l'échantillon. L'abaissement apparent de la température de frittage de la poudre de manganèse (Chapitre II) par la technologie SPS semble donc être dû en partie au manque de maîtrise de la température réelle de l'échantillon. Des mesures de températures en plusieurs points ont été également réalisées sur des matrices de diamètre 36 mm pour une épaisseur d'échantillon de 6 mm. Les valeurs des mesures thermiques pour l'alumine et le manganèse sont reportées dans la partie modélisation (Chapitre IV) afin de comparer les résultats de nos simulations avec les résultats expérimentaux.

III.4 Etudes électriques

La connaissance des caractéristiques et formes des ondes délivrées par le générateur de courant de la machine SPS est essentielle pour une bonne maîtrise du procédé. Il est donc crucial d'instrumenter ce dispositif du point de vue électrique pour mieux connaître les impulsions de courant délivrées, mais aussi pour déterminer le courant efficace utile pour le chauffage. La détermination des valeurs efficaces (V_{eff} et I_{eff}) de l'onde appliquée aux bornes de l'outillage nous permettra ainsi de calculer la puissance injectée pour son chauffage par effet Joule. Ce dernier est la manifestation thermique de la résistance électrique d'un matériau conducteur en réponse au passage d'un courant électrique. Les charges électriques sont freinées par les atomes constituant le matériau traversé. Une partie de la puissance du courant injecté est dissipée lors du choc des charges avec les atomes, et cela se traduit par l'augmentation de l'énergie interne sous la forme d'énergie thermique.

La puissance électrique P (W) dissipée dans un élément chauffant de résistance R (Ω) et transformée en chaleur s'exprime par la loi de Joule (III.5) [25] :

$$P = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t u(\tau)i(\tau)d\tau = \frac{R}{T} \int_{t-T}^t i^2(\tau)d\tau \quad (\text{III.5})$$

avec $u(\tau)$: valeur efficace de la tension en volt (V)

$i(\tau)$: valeur efficace du courant en ampère (A)

Cette relation est valable pour les tensions et les courants continus, mais aussi lorsque ces grandeurs sont alternatives à conditions que $u(\tau)$ et $i(\tau)$ représentent les valeurs efficaces. D'autre part, la portion de circuit étudiée ne doit pas comporter de composante réactive et le dipôle considéré doit être purement résistif. Dans le cas de la machine SPS, le courant n'est ni un courant continu constant ni un courant alternatif, mais peut être considéré comme quasi-périodique, avec 12 impulsions de courant et 2 temps morts. Pour permettre la modulation en puissance, le courant utilisé dans la machine est un courant unipolaire pulsé issu du courant du secteur après un redressement en double alternance, les caractéristiques des impulsions sont variables en fonction de la puissance à délivrer. Le courant n'étant pas sinusoïdal, il faut calculer la valeur efficace du courant et de la tension par un multiple entier de période. La formule permettant d'obtenir les valeurs efficaces a pour forme (III.6) [26] :

$$U_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_{t-T}^t u^2(\tau)d\tau} \quad (\text{III.6})$$

avec $u(\tau)$ la valeur instantanée de la tension

T la période

D'origine, la machine est pourvue de sondes de courant et de tension, qui indiquent les valeurs continues (moyennes) qui ne sont pas des grandeurs utiles pour en déduire des valeurs précises de la puissance délivrée par la machine pour chauffer l'outillage. L'étude électrique de la machine SPS nécessite l'installation de capteurs complémentaires. La mise en place d'un passage de capteur au niveau de l'enceinte sous vide permet l'introduction d'électrodes pour les mesures de tension aux bornes de l'outillage, mais aussi l'ajout de huit thermocouples (de type K dans notre cas). Les mesures instantanées du courant et de la tension permettent de visualiser la forme de ces signaux, et ainsi de mieux appréhender les différentes séquences d'impulsions de courant. Les valeurs maximales de courant, la durée des impulsions sont des

paramètres qui caractérisent la puissance injectée pour le chauffage par effet Joule. La comparaison des différentes intensités avec les valeurs enregistrées par le logiciel de la machine SPS permet d'identifier la pertinence des données mesurées par le constructeur. En parallèle à l'étude du courant, l'enregistrement des valeurs réelles de la tension permet d'observer s'il y a un déphasage induit par un potentiel effet inductif ou capacitif du système. La mesure de tension aux bords de la matrice permet de compléter les informations nécessaires aux calculs de puissance.

III.4.1 Etudes des impulsions

III.4.1.1 Etudes des séquences d'impulsions 12-2 pour deux tailles de matrices

Dans la première étude de séquences d'impulsions, il a été choisi de comparer le comportement électrique pour deux tailles de matrices en graphite, une matrice de diamètre 8 (d8) et une de diamètre 36 (d36). Les échantillons placés à l'intérieur des matrices sont des alumines polycristallines denses obtenues par traitement SPS préalable d'une poudre d'alumine. Le programme thermique imposé pour cette étude est $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1100°C (Figure III.24 a), une pression de 100 MPa est appliquée avant le traitement en température. La séquence d'impulsions a été fixée à 12 impulsions et 2 temps morts.

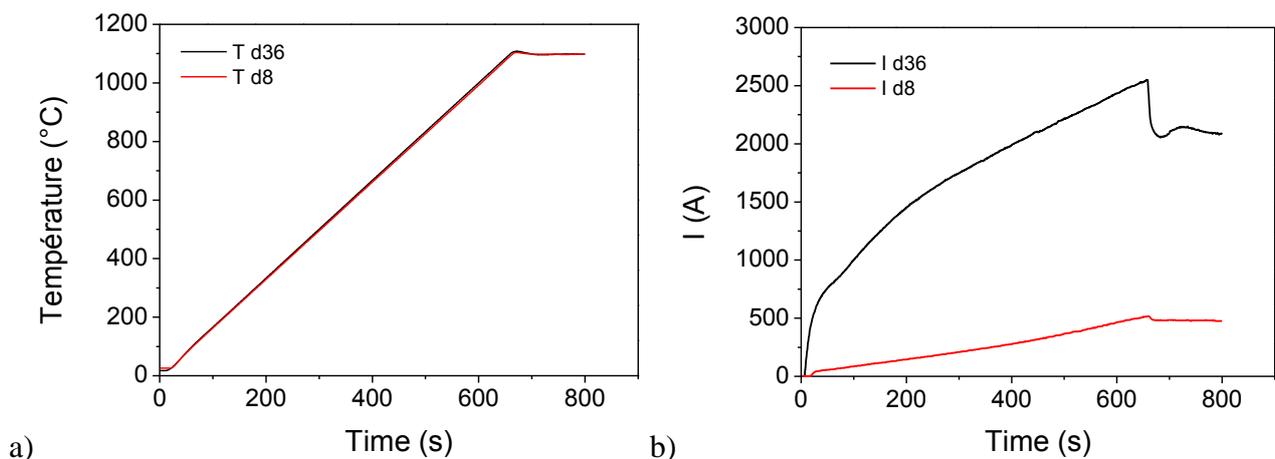


Figure III.24 : Graphiques de température (a) et d'intensité (b) enregistrés par le logiciel du SPS pour des matrices de diamètre 8 (d8) et diamètre 36 (d36)

Lorsqu'on observe l'évolution de l'intensité enregistrée par le logiciel de la machine SPS, on peut constater qu'il existe un rapport 5 entre les intensités mises en jeu pour un diamètre 8 mm et un diamètre 36 mm (Figure III.24 b). Pour rappel les matrices ne sont pas homothétiques, ceci implique que le rapport des sections de la matrice et de l'échantillon ne sont pas identiques. Si on calcule la densité de courant pour les sections des moules des deux matrices à partir de ces intensités enregistrées, on peut s'apercevoir que les densités de courant sont du même ordre de grandeur (Figure III.25). Il y a cependant une différence dans l'aspect général des deux courbes. La densité de courant de la matrice de diamètre 8 augmente continuellement jusqu'au palier de température, alors que la densité de courant de la matrice de diamètre 36 semble augmenter de moins en moins vite.

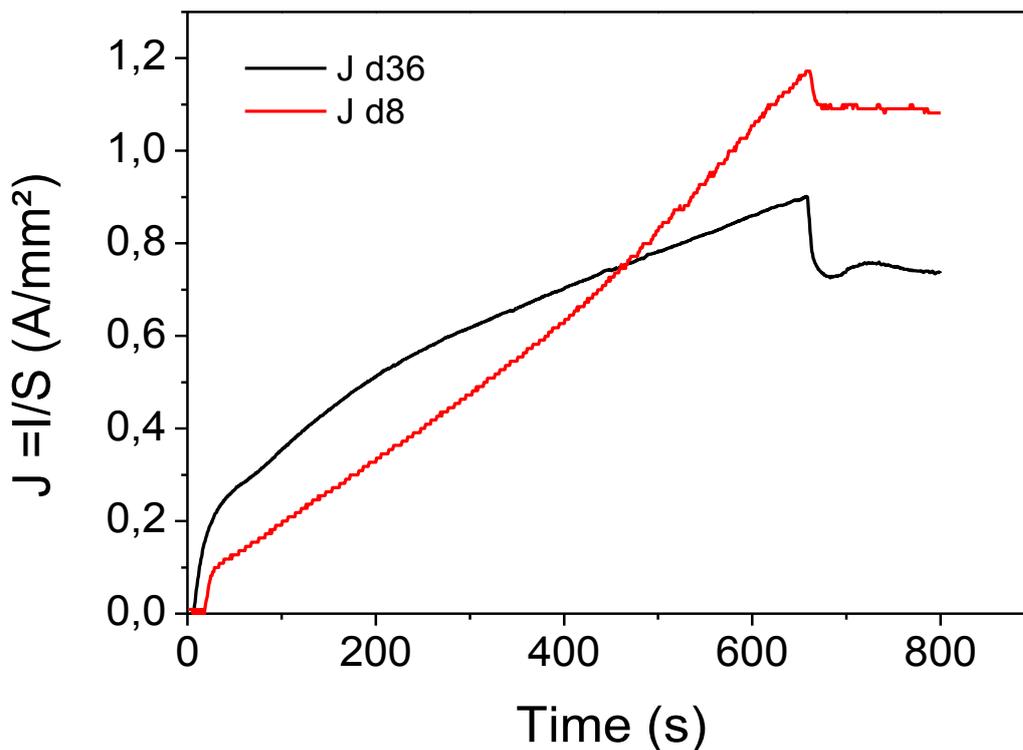


Figure III.25 : Densité de courant calculée pour une matrice des diamètres de 8 mm (d8) et de 36 mm (d36)

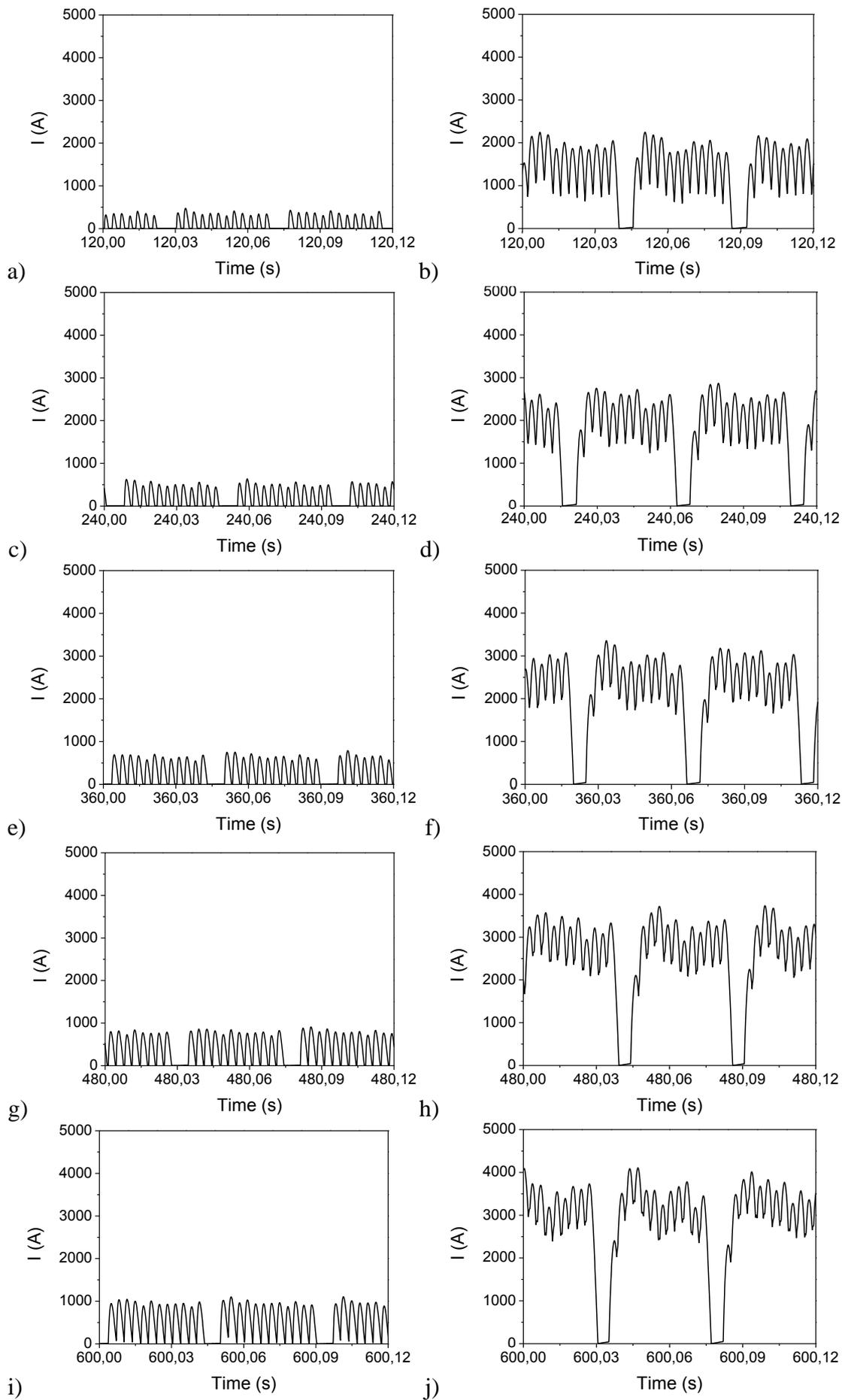


Figure III.26 : Séquences d'impulsions pour différentes températures pour le d8 (a, c, e, g, i) et d36 (b, d, f, h, j) : 200°C (a, b), 400°C (c, d) 600°C (e, f) 800°C (g, h) 1000°C (i, j)

Lorsque nous observons les enregistrements des séquences d'impulsions réalisés pour les deux diamètres de matrice en graphite (Figure III.26), nous pouvons constater que les séquences ressemblent à celles enregistrées par Cincotti *et al.* [3] également sur une machine SPS Dr. Syntex Inc. Pour les deux diamètres, nous retrouvons les 12 impulsions et les deux temps morts programmés, ainsi que le facteur 5 présent sur les intensités moyennes enregistrées par le logiciel de la machine SPS. Les valeurs d'intensités instantanées sont cependant supérieures aux valeurs fournies par le logiciel de la machine SPS. La différence de forme des séquences d'impulsions est importante entre le diamètre 8 et le diamètre 36. L'amplitude des impulsions pour la matrice de diamètre 8 augmente régulièrement avec la hausse de la température (Figure III.26 a, c, e, g, et i). Alors que les séquences d'impulsions pour le diamètre 36 mm semblent se rapprocher d'un signal en créneau, pour lequel l'intensité revient à 0 A que pour les temps morts (Figure III.26 b, d, f, h et j). Les matériaux ne sont donc pas soumis à des impulsions identiques selon la taille de matrice employée. L'étude des effets des impulsions de courant sur les matériaux peut seulement être réalisée sur des petits diamètres, tel que le diamètre 8. Dès que les intensités maximales délivrées dépassent les 1000A, le courant ne revient plus à zéro ampère, ce qui ne permet plus d'étudier l'influence des impulsions de courant.

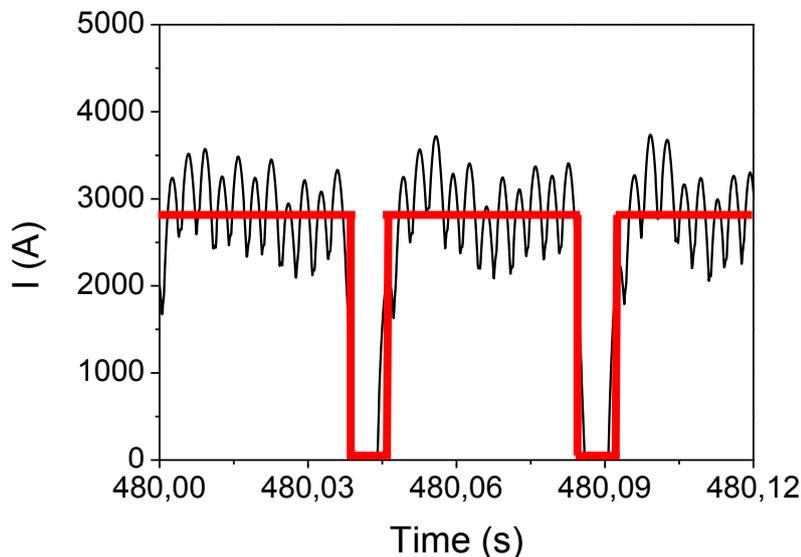


Figure III.27 : Illustration du signal crête (en rouge) : Séquence d'impulsions 12-2 pour la matrice de diamètre 36 à 800°C

Il est intéressant de noter que la forme des séquences d'impulsions pour le diamètre 36 ressemble à un signal en créneau sur lequel il serait ajouté des impulsions d'environ 1000A d'amplitude (DC + DC pulsé) (Figure III.27). Seule l'amplitude du signal crête augmente avec la température, l'amplitude des impulsions reste constante quelle que soit la température (Figure III.26 b, d, f, h et j). Les mesures des valeurs moyennes d'intensité, réalisées par

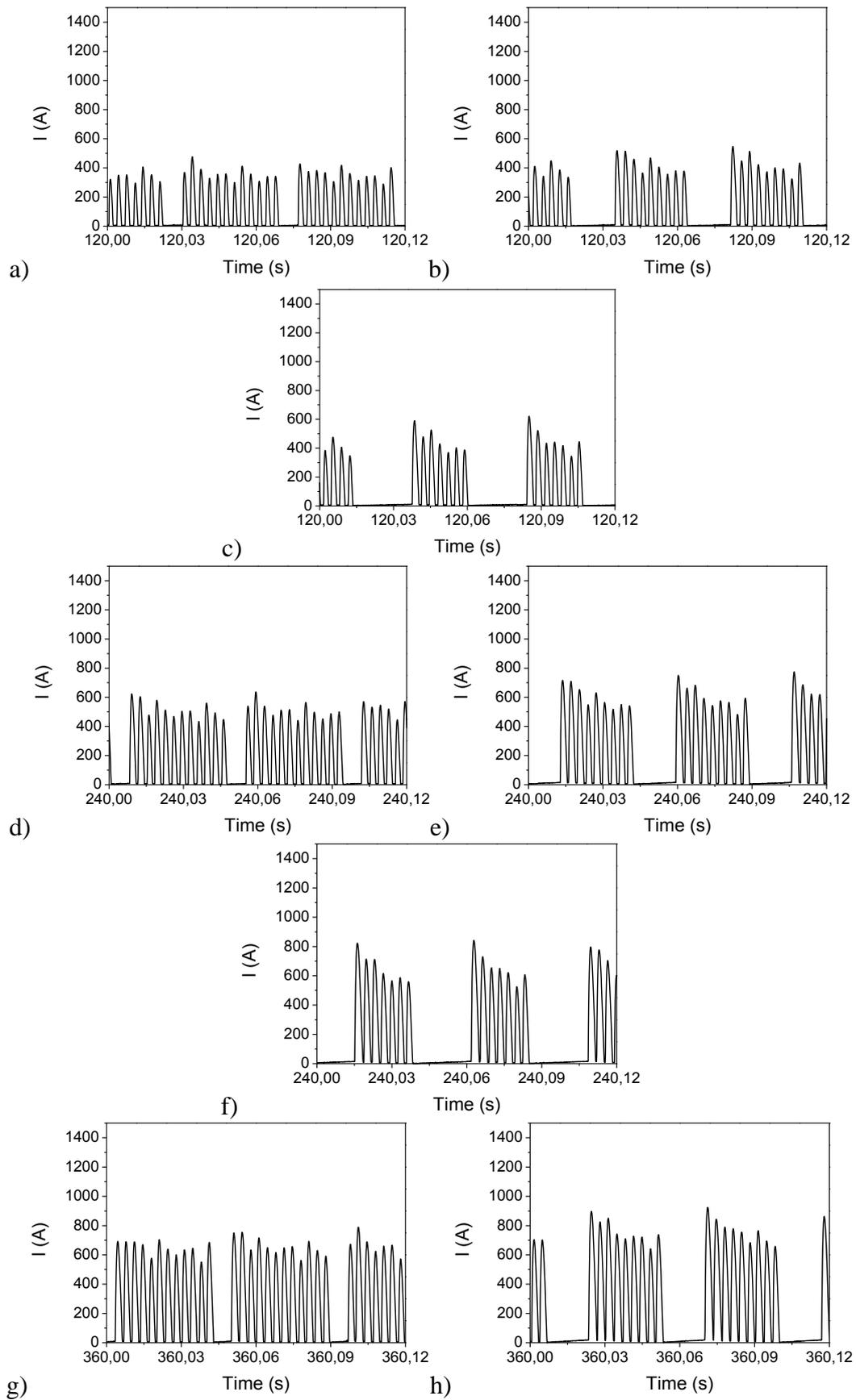
l'ampèremètre de la machine SPS, pour les diamètres 8 mm et 36 mm ne sont pas influencées de la même manière par la séquence d'impulsions 12-2. La valeur moyenne pour le diamètre 8 mm dépend de l'amplitude des impulsions, alors que la valeur moyenne de l'intensité du diamètre 36 mm dépend principalement de l'amplitude du signal créneau. Avec l'augmentation de la température, les amplitudes des impulsions pour le diamètre 36 mm ont de moins en moins d'influence sur la valeur moyenne du signal mesurée. Cette différence de forme des séquences d'impulsions entre les deux diamètres peut donc expliquer la différence d'aspect des courbes de densités de courant (Figure III.25)

III.4.1.2 Etude de l'influence de la séquence d'impulsions

La séquence d'impulsions préconisée par le fabricant est 12 impulsions et 2 temps morts, ce qui fait une période de 14 impulsions. En gardant cette durée, nous avons choisi de faire varier la séquence d'impulsions : 12-2, 9-5, 7-7 et 5-9. Les matrices en graphite employées sont des matrices de diamètre 8 mm. Lors des manipulations nous avons également cherché à comparer les impulsions pour un matériau isolant, l'alumine, et un conducteur, le manganèse. L'épaisseur des échantillons a été fixée à 2 mm, ce qui représente 0,4 g de poudre d'alumine et 0,75 g de poudre de manganèse. Le cycle thermique étudié est 100°C/min jusqu'à 1000°C pour le manganèse et 1100°C pour l'alumine, et une pression de 100 MPa est appliqué avant le cycle thermique.

Dans cette étude, nous avons rencontré des difficultés de régulation pour la séquence d'impulsions 5-9, et ceci pour les deux matériaux. Nous nous sommes donc limités aux séquences d'impulsions 12-2, 9-5 et 7-7, qui ont permis de respecter les consignes en température. Nous étudierons sur ces séquences, les durées des impulsions et les durées des temps morts, ainsi que les intensités maximales et les intensités mesurées par l'ampèremètre du SPS pour différentes température : 200°C, 400°C, 600°C, 800°C et 1000°C.

Dans une première partie, les enregistrements des séquences d'impulsions pour le matériau isolant, l'alumine, nous permettent de constater que nous obtenons bien le nombre d'impulsions programmé pour chaque séquence choisie (Figure III.28).



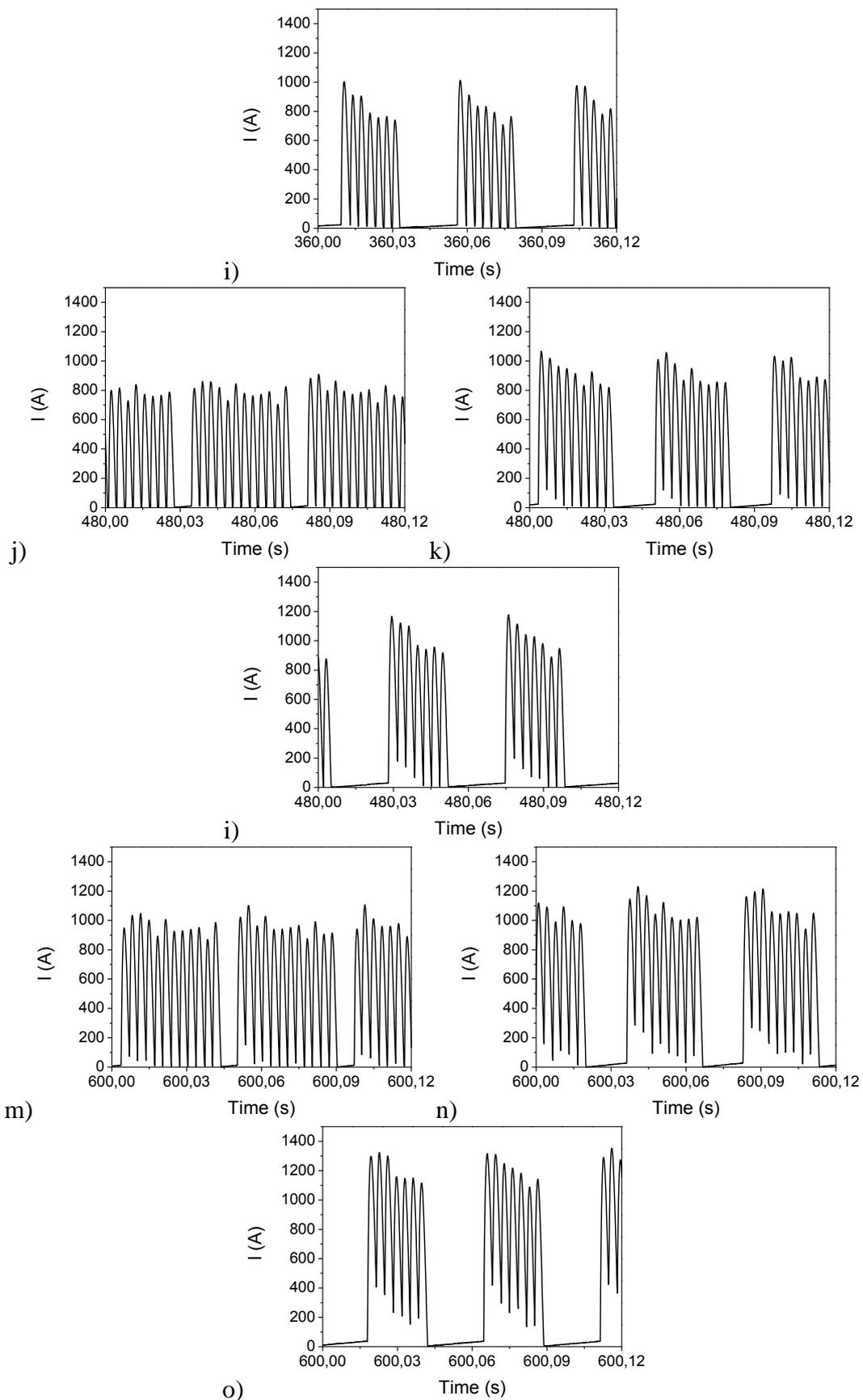


Figure III.28 : Enregistrements des séquences d'impulsions de 12-2 (a, d, g, j et m) 9-5 (b, e, h, k et n) 7-7 (c, f, i, l et o) : pour différentes températures 200°C (a, b et c) 400°C (d, e et f) 600°C (g, h et i) 800°C (j, k et l) et 1000°C (m, n et o)

Lorsque nous observons l'évolution des différentes séquences d'impulsions en fonction de la température, nous constatons, en accord avec Chen *et al.* [1], que moins il y a d'impulsions, plus leur intensité maximale est importante. En revanche, contrairement à ce que Chen mentionne dans son article le nombre de pulses est ici systématiquement respecté par rapport à la consigne. L'énergie nécessaire au chauffage d'un même système est identique quelque-soit le nombre d'impulsions 12 ou 9 ou 7. L'automate de la machine SPS respecte la consigne sur le nombre d'impulsions et adapte leur intensité en fonction du besoin énergétique du système. La forme des séquences d'impulsions 9-5 et 7-7 se modifie au fur et à mesure que la température augmente (Figure III.28 k, l n et o), à partir 800°C les trains d'impulsions commencent à ne plus revenir à 0 A. Cela se manifeste d'abord par le non retour à 0 A de la première impulsion, et ensuite avec l'augmentation de la température, l'ensemble du train d'impulsions ne revient plus à 0 A. Nous constatons que la valeur d'intensité à laquelle les impulsions ne reviennent plus à 0 A est proche des 1000 A. Nous retrouvons la même valeur d'intensité que pour la comparaison des deux tailles de matrice.

Quand nous comparons les intensités SPS maximales mesurées avec différentes séquences d'impulsions pour des échantillons d'alumine et de manganèse, nous constatons que ces valeurs ne diffèrent que très peu entre les deux types d'échantillons (Figure III.29) bien que comme nous l'avons montré leur mode de chauffage différent. Cela peut s'expliquer par la faible masse des échantillons par rapport à l'ensemble du système en graphite qui est chauffé par effet joule. Les échantillons représentent au plus 2% de la masse de la matrice (1% pour l'alumine et 2% pour le manganèse) et moins de 0,05% de la masse de la colonne en graphite (0,02% pour l'alumine et 0,03% pour le manganèse). Dans cette expérimentation, les échantillons sont soumis à des impulsions maximales d'intensité de 500 A à 650 A pour une température de 200°C et des impulsions supérieures à 1000A pour une température de 1000°C.

L'augmentation de la température est induite par une augmentation de l'intensité du courant pulsé. Nous avons précédemment vu qu'à période de signal constante l'intensité crête des impulsions est plus importante lorsque le nombre de pulses diminue dans la séquence (Figure III.29 : a, b et c). A l'inverse, il est intéressant de noter que pour les intensités mesurées par l'ampèremètre de la machine SPS, moins il y a d'impulsions, plus la valeur mesurée est faible (Figure III.29 : d, e et f, et Figure III.30).

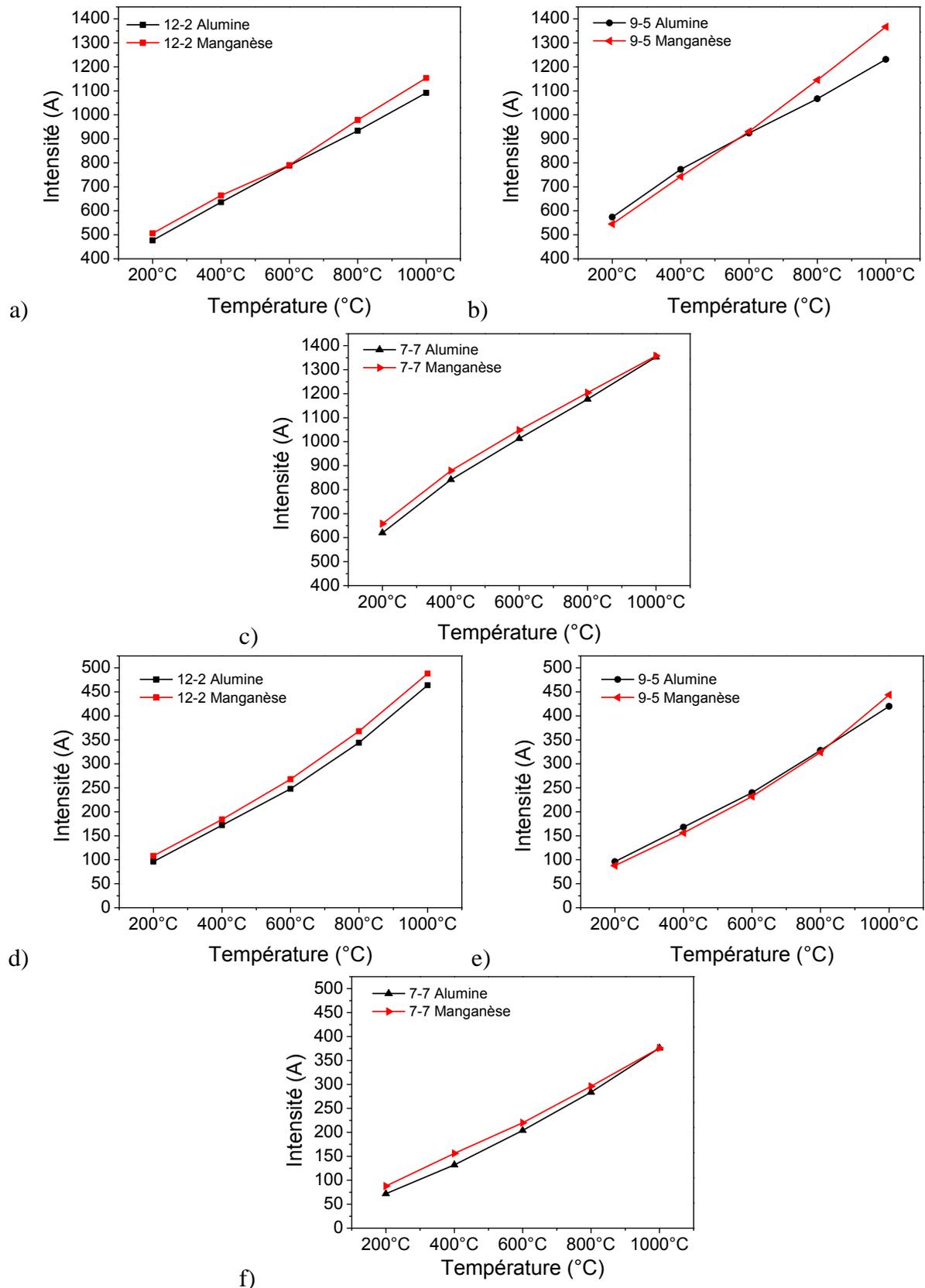


Figure III.29 : Intensités maximales des impulsions (a, b et c) mesurée par la boucle Rogowski et intensités indiquées par la machine SPS (d, e et f) pour des échantillons d'alumine et de manganèse pour différentes température et différentes séquences d'impulsions 12-2 (a et d) 9-5 (b et e) 7-7 (c et f)

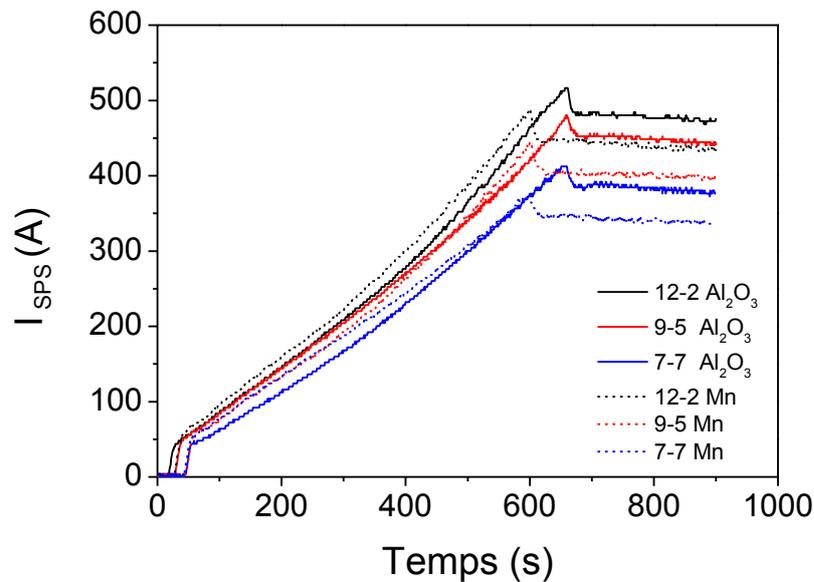


Figure III.30 : Valeurs d'intensité mesurées par l'ampèremètre du SPS pour l'alumine ($T_{palier} = 1100^{\circ}C$) et pour le manganèse ($T_{palier} = 1000^{\circ}C$)

Il peut être difficile de comprendre pourquoi l'intensité moyenne (indiquée par la machine) diminue avec la diminution du nombre d'impulsions, alors même que l'intensité de ces impulsions augmente. Dans cette étude, nous avons choisi de fixer la période de la séquence à 14 impulsions. Même si la valeur maximum d'intensité des impulsions augmente avec la diminution du nombre d'impulsions, le calcul de la valeur moyenne sur la période est fortement influencé par la durée du temps mort. Pour la séquence 7-7, la durée du temps ($7 \times 3.3ms$) mort est égale à la durée du train d'impulsions, alors même que pour la séquence 12-2, la durée du temps mort est égale ($2 \times 3.3ms$) à un sixième de la durée du train d'impulsions.

Sur la Figure III.31, les impulsions de courant pour une séquence 12-2 d'un échantillon d'alumine pour les différentes températures de surface n'ont pas la même durée selon la température. Nous observons pour la première fois à notre connaissance que la durée du pulse augmente avec la hausse de la température, soit avec le besoin en énergie de la machine. Dans l'étude des différentes séquences d'impulsions 12-2, 9-5 et 7-7, la durée moyenne des impulsions augmente avec la température (Figure III.32, a, b et c). Il y a peu de différences de durée des impulsions entre l'échantillon d'alumine et de manganèse. La durée théorique d'une impulsion est de 3,3 ms, mais elle peut varier de 2 ms à 3,6 ms selon le besoin en énergie de la machine SPS. Lorsque les impulsions ne reviennent plus à 0 A, leur durée moyenne est de 3,4 ms. La variation de la durée des impulsions est plus importante pour la séquence 12-2, la durée d'impulsions varie de 2 ms à 3,6 ms (Figure III.32a), alors qu'elle varie de 2,2 ms à

3,4 ms pour la séquence 9-5 (Figure III.32b) et de 2,4 ms à 3,4 ms pour la séquence 7-7 (Figure III.32c).

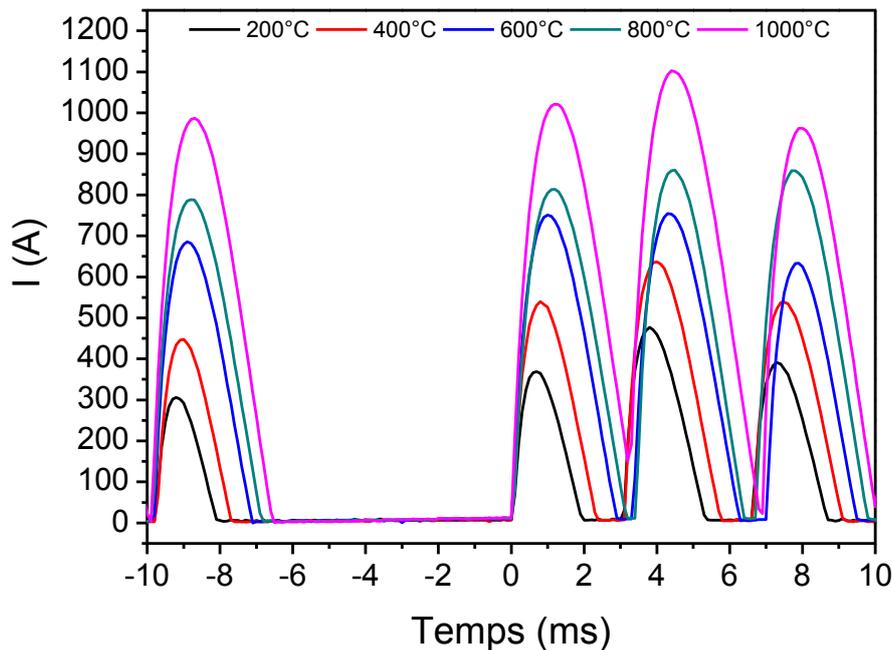


Figure III.31 : Séquence d'impulsions 12-2 pour un échantillon d'alumine à différentes températures : 200°C, 400°C, 600°C, 800°C et 1000°C

Les intensités maximales sont les plus importantes pour la séquence d'impulsions 7-7 dès 200°C, ce qui se retrouve pour les durées d'impulsions qui sont les plus importantes à cette même température. Il est cependant difficile de faire un lien entre la durée des impulsions et leur valeur d'intensité. La durée d'un temps mort est déterminée par la division de la durée totale du temps mort par le nombre d'impulsions programmé (Figure III.32 d, e et f). La durée moyenne des temps morts diminue avec l'augmentation de la température. La plus forte variation de la durée de ces temps morts est encore une fois pour la séquence d'impulsions 12-2, de 3,9 ms à 3,2 ms (Figure III.32d). Alors que les durées des temps morts varient de 3,5 ms à 3,2 ms pour la séquence 9-5 (Figure III.32e), et de 3,4 ms à 3,2 ms pour la séquence 7-7 (Figure III.32f). Plus la température augmente, plus l'intensité délivrée par la machine est importante, et plus la durée des impulsions s'allonge et la durée des temps morts se raccourcit, à durée totale constante pour le cycle à 14 impulsions. En effet, nous avons vérifié que la durée de la période de 14 impulsions est bien respectée pour chaque séquence et chaque température étudiées. Les séquences d'impulsions de la machine SPS ne sont pas figées, les durées des impulsions et la durée des temps morts sont adaptées selon le besoin en énergie électrique du système.

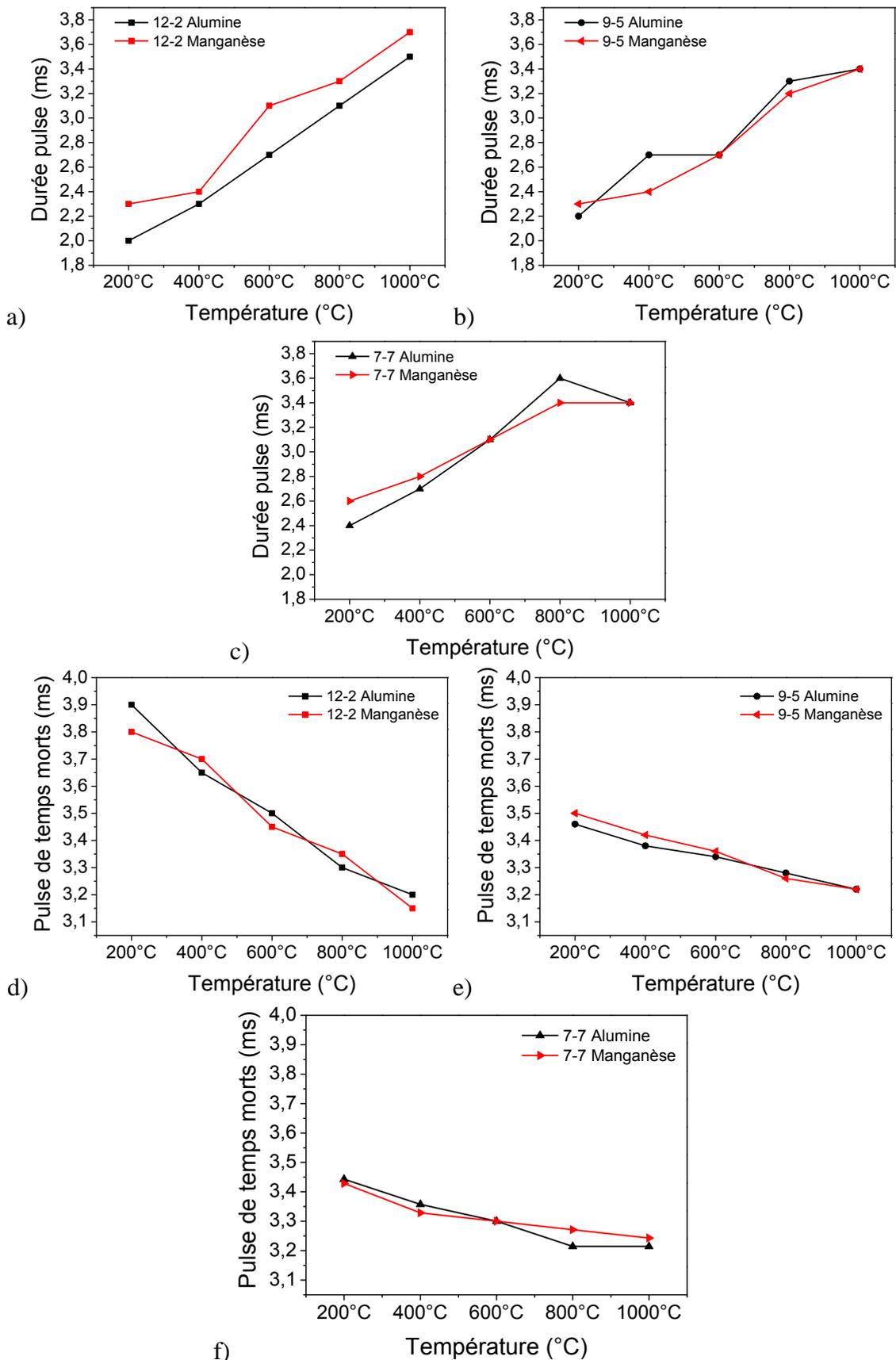


Figure III.32 : Durées des impulsions (a, b et c) et durée des temps morts (d, e et f) pour des échantillons d'alumine et de manganèse pour différentes températures et différentes séquences d'impulsions 12-2 (a et d) 9-5 (b et e) 7-7 (c et f)

La comparaison des différentes séquences d'impulsions pour les deux types d'échantillon, alumine et manganèse, montre tout d'abord que la nature électrique de l'échantillon n'a pas d'influence sur la forme et sur les valeurs des impulsions en fonction de la température, du moins pour des échantillons de faible diamètre 8 mm. Les mesures des intensités crêtes confirment les premières études menées par Chen *et al.*, à savoir que l'intensité maximum augmente avec la diminution du nombre d'impulsions et la diminution de la valeur moyenne. Comme pour la comparaison des impulsions pour les deux tailles de matrice, nous avons retrouvé que les impulsions de plus de 1000 A ne reviennent pas à 0 A. Les mesures des durées d'impulsions et des temps morts nous a permis de caractériser la forme du signal électrique SPS en fonction du besoin en énergie. Il est aussi important de noter que la séquence d'impulsions 5-9 ne nous a pas permis de réguler en température jusqu'à 1000°C.

III.4.1.3 Etude des impulsions pour 9 temps morts

L'étude de des séquences d'impulsions a montré que les formes des ondes fournies par la machine SPS sont modifiées en fonction du besoin en puissance. Suite aux difficultés de stabilisation pour la séquence 5-9, et pour étudier l'influence du plus long temps mort programmable, un cycle de température jusqu'à 600°C (avec 100°C/min) a été réalisé sur une matrice de diamètre 8 mm avec 0,4 g de poudre d'alumine. Les séquences d'impulsions utilisées sont : 1-9, 3-9, 5-9, 7-9 et 9-9. Le temps mort a été fixé à sa valeur maximale (durée de 9 impulsions) augmentant ainsi la puissance devant être injectée par la machine dans les impulsions pour suivre la consigne en température. Une pression de 100 MPa est appliquée en une minute au début du cycle. Cette pression est ensuite maintenue pendant 7 min, jusqu'à la fin du palier de température de 2 min à 600°C.

Toutes les valeurs électriques et thermiques étudiées sont relevées lors du palier de température à 600°C, afin de rester dans un domaine de température où la séquence d'impulsions 5-9 peut permettre la régulation du cycle de température. L'intensité des impulsions ne devrait pas dépasser les 1000 A, le courant devrait donc systématiquement revenir à 0 A entre deux impulsions. Ceci a permis de mesurer plus facilement les différentes caractéristiques des impulsions de courant. Les valeurs d'intensité mesurées par le logiciel de la machine ont été comparées avec les valeurs d'intensité maximum mesurées par la sonde de courant, ainsi que la valeur moyenne du courant calculée sur les enregistrements des impulsions de courant.

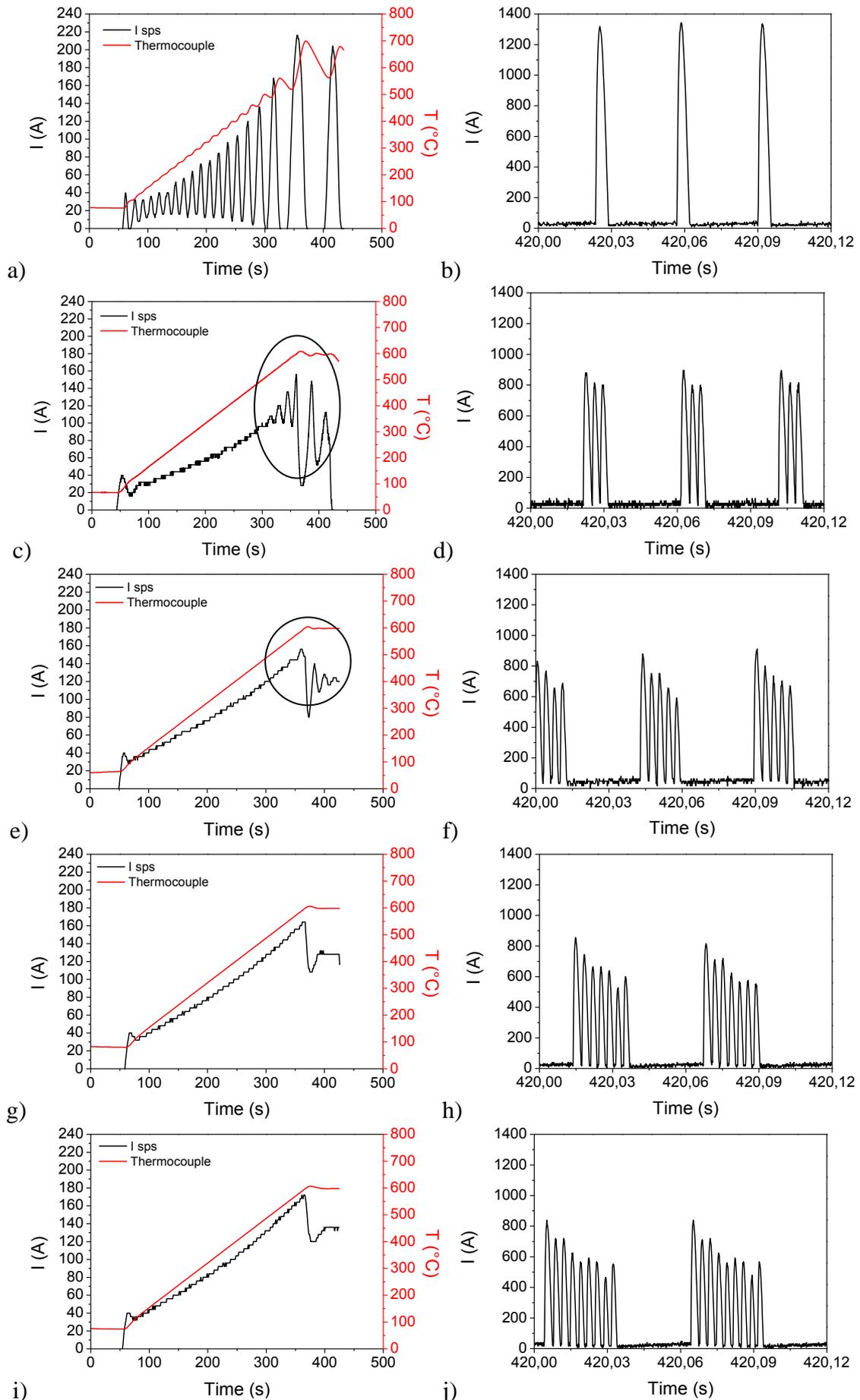


Figure III.33 : Enregistrements du logiciel SPS en $T(^{\circ}C)$ et $I(A)$ pour différentes séquences d'impulsions (a, c, e, g et i) et enregistrements des intensités instantanées (b, d, f, h et j) : 1-9 (a, b), 3-9 (c, d), 5-9 (e, f), 7-9 (g, h) et 9-9 (i, j)

Nous avons choisi d'associer les enregistrements de courant et de température réalisés par le logiciel SPS avec les enregistrements du courant instantané pour chaque séquence d'impulsions (Figure III.33). Nous avons constaté que la régulation de la température n'est pas correctement réalisée pour la séquence 1-9 (Figure III.33a). La température de palier n'est pas contrôlée, ce qui peut s'expliquer par les oscillations du courant présentes dès le début du cycle et qui s'amplifient avec l'augmentation de la température. Nous sommes face à une instabilité de la régulation de l'automate de la machine, liée probablement à des paramètres PID non adaptés (Proportionnel, Dérivé et Intégrale). La consigne en température jusqu'à 600°C pour les autres séquences est respectée, en palier la température est également bien respectée. Cependant, lorsque nous contrôlons les enregistrements du courant, nous nous apercevons qu'à l'approche du palier l'intensité du courant pour les séquences 3-9 et 5-9 devient oscillante et les valeurs en température ne se stabilisent pas au niveau du thermocouple en surface de matrice (Figure III.33 c et e). Pour la séquence 3-9, les oscillations du courant commencent avant le palier de température, et semblent s'atténuer lentement au cours du palier. Dans notre cas, le palier n'est pas suffisamment long pour observer la stabilisation. Pour la séquence 5-9, les oscillations apparaissent au début du palier et s'atténuent rapidement. Pour les séquences 7-9 et 9-9 (Figure III.33 g et i), il n'y a aucune oscillation du courant pendant le cycle. Le courant injecté par unité de temps semble convenir pour le chauffage du système.

La présence d'oscillations du courant est due à l'automate de la machine SPS qui cherche à respecter les consignes de température. Pour les séquences d'impulsions 1-9, 3-9 et 5-9, le courant injecté par unité de temps n'est pas suffisant pour suivre correctement la consigne de température. Cela se remarque facilement sur l'enregistrement en température de la séquence 1-9 (Figure III.33 a). Lorsque nous observons les enregistrements des séquences d'impulsions (Figure III.33 b, d, f, h et j), contrairement à ce qu'avait dit Chen *et al.* [1] nous pouvons constater que le nombre d'impulsions programmé est respecté pour chaque cycle. Comme pour l'étude des séquences d'une période de 14 impulsions, la valeur d'intensité et la durée des impulsions sont modifiées en fonction de la séquence choisie. Dans cette étude avec une durée de 9 impulsions de temps mort, nous avons constaté pour les séquences 5-9, 7-9 et 9-9 que la première impulsion de chaque séquence est la plus intense, et l'intensité des impulsions suivantes décroît fortement. La programmation de 9 temps mort impose une longue durée sans courant ce qui perturbe fortement le chauffage en limitant l'énergie injectée par unité de temps. L'automate doit donc compenser cette longue durée sans courant en injectant rapidement l'énergie pour le chauffage, et cela se produit principalement sur la première impulsion. Nous avons donc intérêt à ce que le temps mort soit le plus court possible

afin d'améliorer la régulation en température, d'où les préconisations du fabricant pour un temps mort équivalent à 2 impulsions.

Les valeurs maximales d'intensités mesurées sur les impulsions de courant sont plus de 5 fois supérieures aux valeurs moyennes mesurées par l'ampèremètre de la machine SPS (Figure III.34 a). Dans cette étude avec 9 temps mort, la période totale des séquences augmente avec l'augmentation du nombre des impulsions. Le calcul de la valeur moyenne est encore fortement influencé par le rapport entre la durée des impulsions et la durée des temps morts. Lorsque nous comparons la valeur moyenne mesurée par l'ampèremètre de la machine SPS avec le calcul de la valeur moyenne sur l'enregistrement des impulsions, nous constatons que les valeurs de l'ampèremètre sont inférieures à la valeur moyenne du signal enregistré. La durée des impulsions est également modifiée selon le nombre d'impulsions (Figure III.34 b). Lors de la séquence 1-9, l'impulsion est plus intense et plus longue, 5 ms au lieu de 3,3 ms, et les temps morts sont plus courts, 3,2 ms au lieu de 3,3 ms. Au contraire, pour la séquence 9-9, les impulsions sont moins intenses et plus courtes, 3,2 ms au lieu de 3,3 ms, et les temps morts sont plus longs, 3,4 ms au lieu de 3,3 ms. Comme pour l'étude des impulsions des séquences d'une période de 14 impulsions, la forme et les valeurs des séquences sont adaptées pour répondre aux besoins en énergie. La forme théorique du courant pulsé donné par le constructeur n'est pas respectée par la machine SPS. L'intensité du courant ne revient pas à zéro entre deux impulsions, et la forme des séquences d'impulsions change de format lorsque les intensités impliquées sont supérieures à 1000 A.

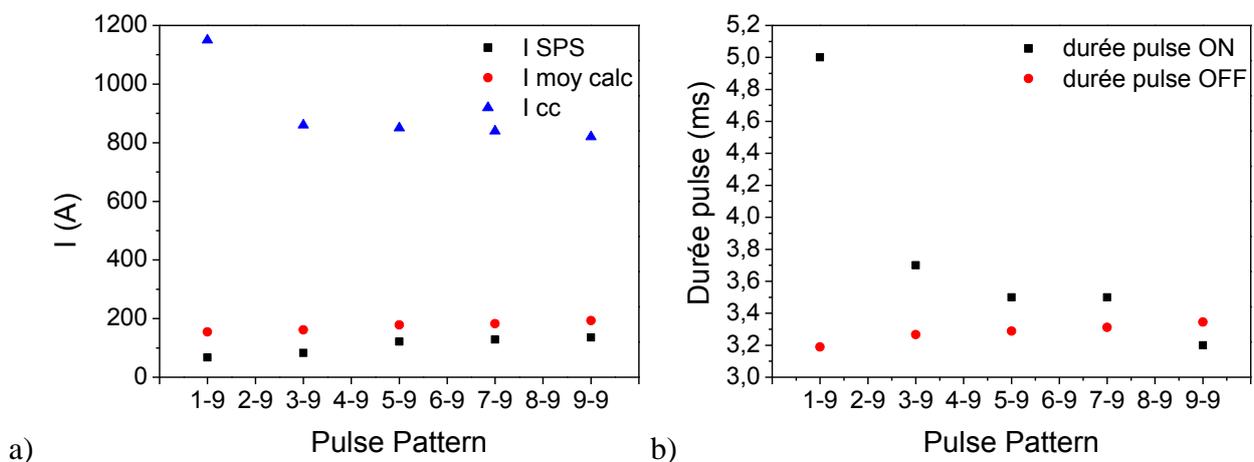


Figure III.34 : Etudes de différentes séquences d'impulsions au palier de température de 600°C : (a) Valeurs d'intensité moyenne SPS (I SPS), intensité moyenne calculée (I moy calc) et intensité maximum mesurée (Icc) et (b) Durées des impulsions ON et des impulsions OFF

III.4.1.4 Etudes des intensités en fonction de la température de palier

Pour compléter les études précédentes sur les impulsions, la mesure des intensités pour différentes températures a été réalisée sur une matrice de diamètre 8 avec 0,4 g de poudre d'alumine. Une pression de 100 MPa est appliquée en 3 min, et maintenue jusqu'à la fin du traitement thermique. La consigne en température est composée d'un palier de 3 min à 600°C, pour la détection du pyromètre, d'une rampe en température de 100°C/min de 600°C jusqu'à la température de palier, et d'un palier de 5 min à cette température (Figure III.35). La séquence d'impulsions a été fixée au réglage préconisé par le constructeur soit 12-2. A partir de 1400°C, le constructeur préconise l'utilisation de feutrine isolante en carbone. Les manipulations ont été réalisées avec et sans la feutrine de graphite. Comme pour l'étude des différentes séquences d'impulsions, les valeurs ont été relevées au cours du palier en température.

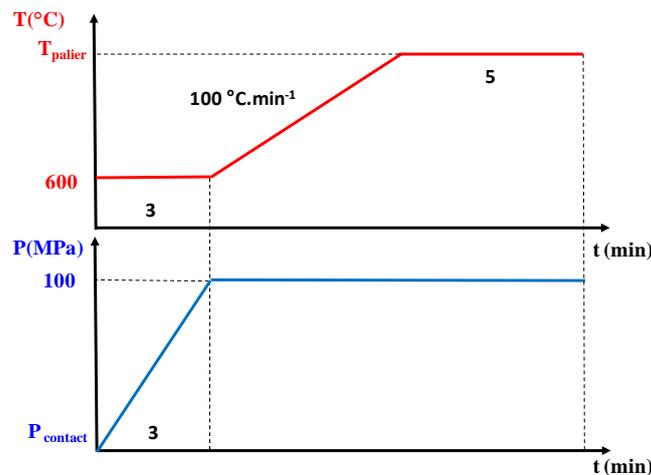


Figure III.35 : Consignes du cycle SPS en température et en pression

Les valeurs maximales d'intensité et les valeurs d'intensité SPS augmentent régulièrement avec la température de palier (Figure III.36). Il est cependant intéressant d'observer la diminution de ces valeurs avec l'utilisation de la feutrine. Cette dernière permet de réduire les déperditions thermiques au niveau des parois, ce qui a pour conséquence de nécessiter moins de courant pour atteindre et maintenir la température du système.

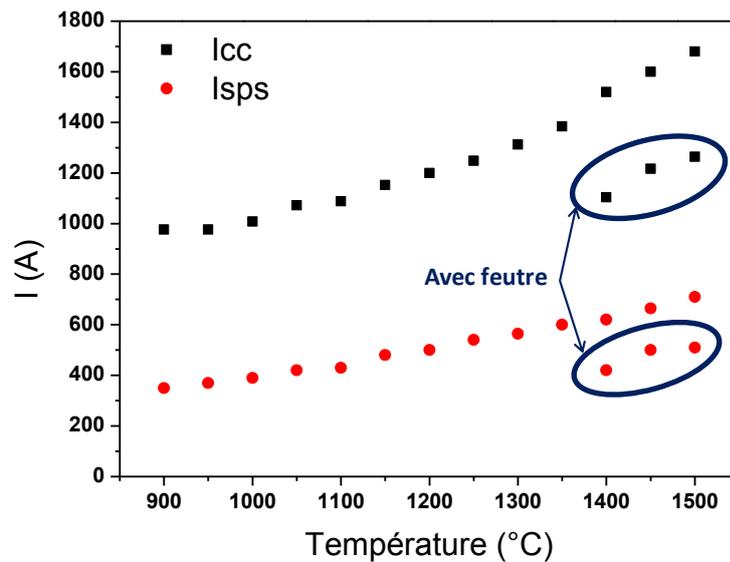


Figure III.36 : Valeurs d'intensité SPS et valeurs maximales d'intensité mesurées en fonction de la température de palier

Les températures 1400°C, 1450°C et 1500°C en surface de matrice, programmées et obtenues, avec et sans feutrine sont identiques, mais une différence de microstructure entre les échantillons a été constatée. Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des fractures des pastilles d'alumine, où nous observons les différences tailles de grains en fonction de la température et de l'utilisation de la feutrine en carbone (Figure III.37). Les grains sont plus gros pour les manipulations sans feutrine de carbone (Figure III.37 a) 1400°C, c) 1450°C et e) 1500°C).

Vanmeensel *et al.* [27] ont montré que le gradient thermique dans la matrice avec feutrine est plus faible que le gradient thermique dans une matrice sans feutrine, respectivement 30°C et 140°C pour une température de consignes en surface de matrice de 1300°C. La matrice en graphite de diamètre intérieur de 40 mm. Pour une même température de surface, la température de l'échantillon est donc plus élevée pour le montage sans feutrine. Cela a pour effet d'augmenter les cinétiques de frittage et le grossissement des grains des échantillons frittés sans feutrine. Nous avons vu dans le Chapitre II que pour le domaine de température de 1400°C / 1500°C, les pastilles d'alumine obtenues (quelque soit la poudre, Taimei, Baikowski et Baikowski dopée MgO) sont totalement denses. Les mécanismes de grossissement de grains sont donc prédominant à ces températures. Le grossissement de grain observé pour l'échantillon à 1500°C sans feutrine peut donc s'expliquer par une température réelle de l'échantillon supérieure de 50°C à 100°C pour une matrice en graphite de diamètre 8 mm.

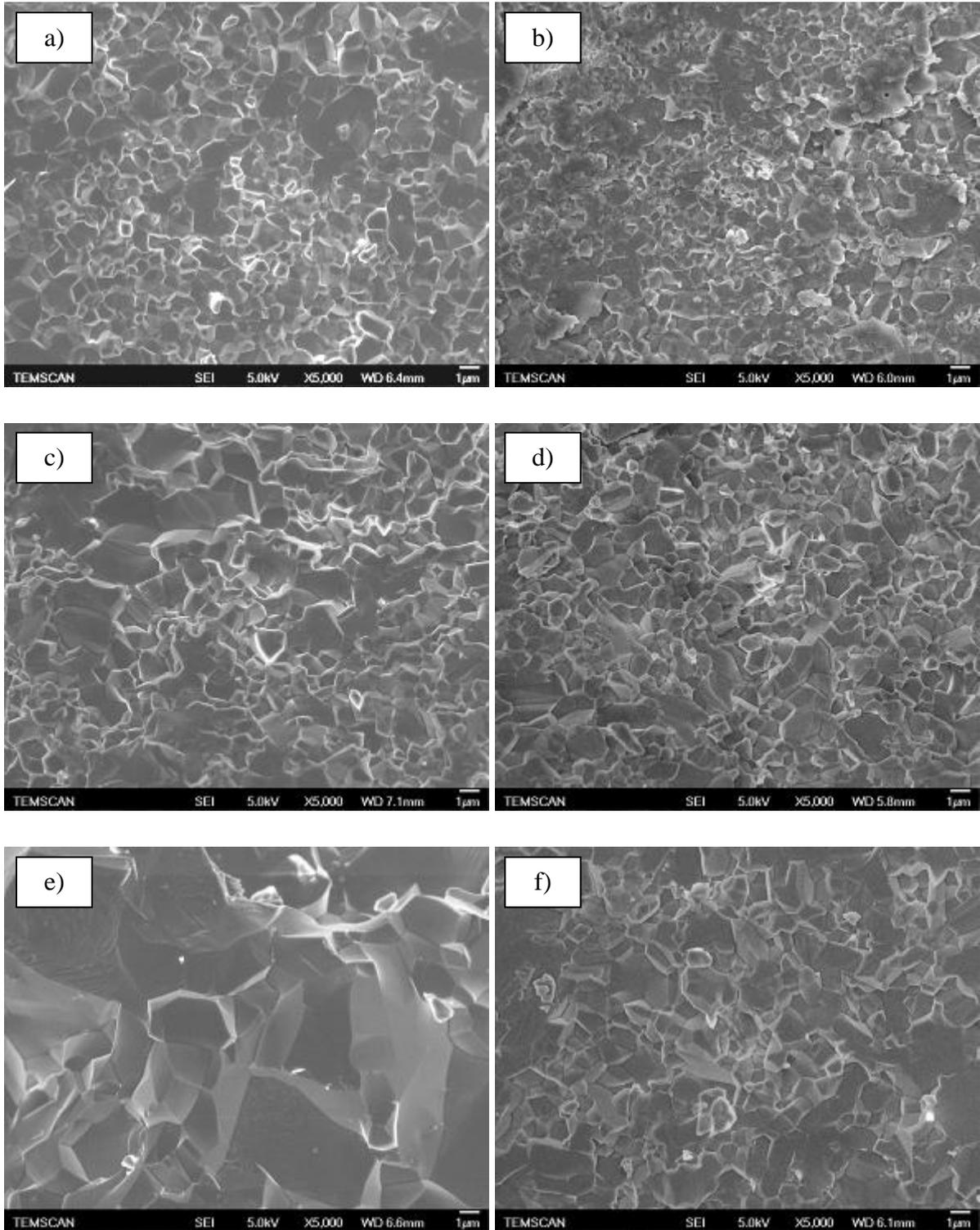


Figure III.37 : Images MEB : Fractures des pastilles d'alumine sans feutrine (a, c et e) et avec feutrine carbone (b, d et f) pour différentes températures : 1400°C (a et b) 1450°C (c et d) et 1500°C (e et f)

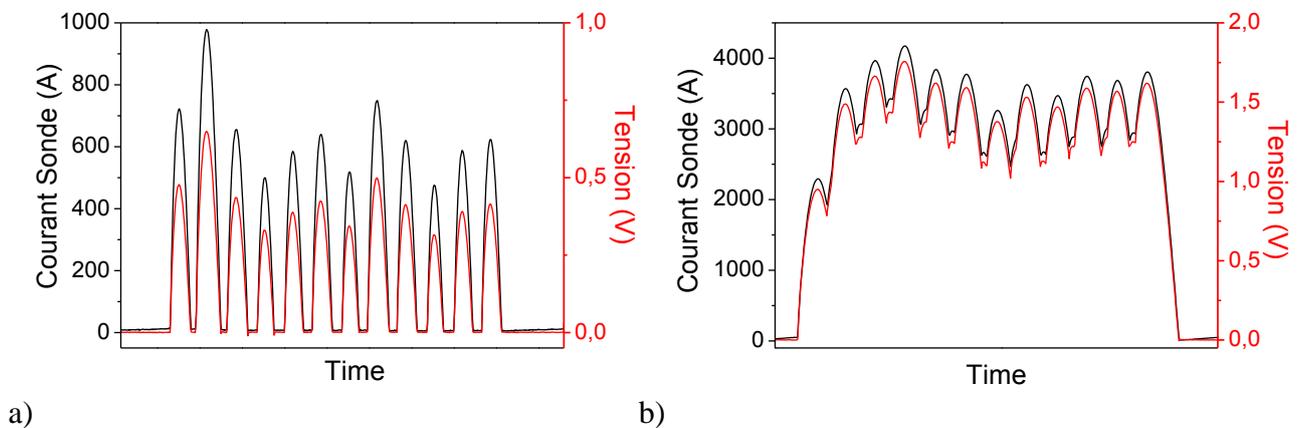
III.4.2 Autres études électriques

III.4.2.1 Décalage entre les signaux de courant et de tension

Pour compléter l'étude électrique de la machine SPS, nous avons cherché à savoir si les impulsions de courant pouvaient avoir un effet capacitif ou inductif. Si nous trouvons un décalage entre les enregistrements de la tension et de l'intensité, nous pourrions considérer l'outillage de la machine SPS du point de vue électrique autrement que par une résistance pure. Dans le cas où le signal de la tension aurait du retard sur le signal du courant, le système correspondrait à un circuit capacitif, représenté par une résistance et un condensateur. Dans le cas contraire, le système correspondrait à un circuit inductif, représenté par une résistance et une bobine. Selon les suppositions d'Orrù et al. [28] sur les phénomènes électriques mis en jeu pendant le frittage SPS (équation 4), la tension efficace aux bornes du dispositif $u(t)$ serait composée de la tension correspondant au chauffage par effet joule $u_R(t)$ à laquelle il serait ajouté la tension de l'inductance $u_L(t)$ du système, due aux rapides variations des pulses d'intensité :

$$u(t) = u_R(t) + u_L(t) = Ri(t) + L \frac{di(t)}{dt} \quad (III.7)$$

Nous avons enregistré la tension aux bornes de la matrice en graphite et l'intensité du courant sur le circuit en plaque de cuivre avec une fréquence d'échantillonnage de 10000 Hz. L'échantillon employé était un échantillon d'alumine dans une matrice de diamètre 36 mm. Nous avons choisi d'observer des signaux en début et en fin de cycle pour voir si nous avons le même comportement électrique tout le long du cycle de température.



Lorsque nous observons les enregistrements du courant et de la tension (Figure III.38), nous constatons que nous avons la même forme de signal, sans présence de décalage. Les impulsions de courant et de tension ont des durées similaires en début de cycle et en fin de cycle. Comme il n'y a aucun décalage entre le courant et la tension donc il n'y a aucun effet inductif ou capacitif au sein de la colonne de graphite. D'un point vu électrique, le système en graphite doit donc être considéré comme une résistance pure. Le calcul de puissance peut donc bien s'écrire $P = UI$, avec les valeurs efficaces de la tension et du courant.

III.4.2.2 Comparaison des valeurs électriques entre matériaux conducteur et isolant

Dans cette étude du comportement électrique de la machine SPS, nous cherchons à comparer les mesures de tension et d'intensité de courant entre un matériau isolant, l'alumine, et un conducteur, le manganèse. Lors de la première comparaison électrique entre ces deux types d'échantillon, nous avons utilisé des moules de diamètre 8 mm et une épaisseur d'échantillon 2 mm. Précédemment, nous avons constaté pour des rapports faibles de masse entre l'échantillon et le graphite de la colonne que la contribution électrique de l'échantillon est négligeable. Nous avons constaté qu'il n'y avait pas de différences sur les signaux de courant entre les deux échantillons.

Pour cette nouvelle étude, nous avons choisi des moules en graphite de diamètre 36 mm et une épaisseur d'échantillon de 6 mm, ce qui représente 25 g de poudre d'alumine et 45 g de poudre de manganèse. Le traitement thermique imposé est une rampe de température de 100°C/min jusqu'à 900°C avec 5 min de palier. Une pression de 100 MPa est appliquée à froid, avant le cycle de température et maintenue pendant tout le cycle. A partir des enregistrements de la tension et de l'intensité de courant instantanés réalisés avec le dispositif de mesures installé, les calculs de valeurs moyennes et de valeurs efficaces sont effectués. Ces valeurs sont comparées avec les mesures de tension et d'intensité réalisées par le logiciel de la machine SPS.

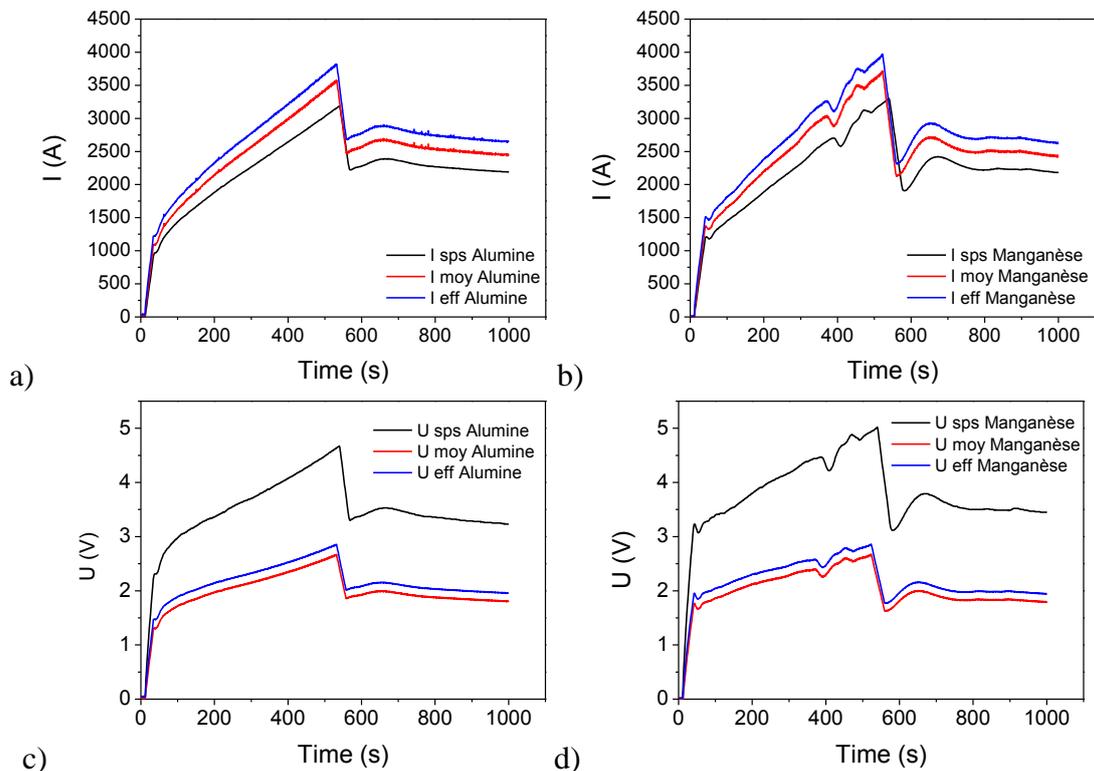


Figure III.39 : Mesures des intensités (a b) et de tensions (c d) pour l'alumine (a c) et le manganèse (b d) : les valeurs du SPS sont nommées I_{sps} et U_{sps} , les valeurs moyennes I_{moy} et U_{moy} et les valeurs efficaces I_{eff} et U_{eff}

Ces mesures électriques mettent en évidence de forts écarts entre les valeurs données par le logiciel de la machine SPS et les valeurs calculées à partir des enregistrements (Figure III.39). Les formes des signaux sont identiques, mais les valeurs d'intensité de courant sont sous-estimées par l'ampèremètre de la machine (Figure III.39 a b), et celles de la tension sont surestimées par le voltmètre (Figure III.39 c d). Cela pourrait être dû aux positions des capteurs de la machine par rapport à notre dispositif, et à l'étalonnage du logiciel d'acquisition de la machine SPS. Pour la mesure de tension, le capteur sur la machine est situé à la sortie de l'armoire de puissance, loin des bornes de la colonne en graphite alors qu'avec notre dispositif les bornes de mesures de la tension sont situées aux extrémités de la colonne SPS. La mesure de tension donnée par la machine SPS ne tient pas compte des conducteurs en cuivre entre la source électrique et la colonne, ainsi que les pertes électriques qu'ils peuvent engendrer. Par cette mesure, le constructeur néglige la résistance de ces conducteurs et la chute de tension associée.

Ces mesures de tension et de courant sont utilisées comme données expérimentales dans le Chapitre IV pour la comparaison des résultats de modélisation numérique électrique et thermique de l'outillage en graphite. Dans notre étude de modélisation numérique de l'outillage de la machine SPS, nous étudions les manipulations de l'échantillon isolant d'alumine et l'échantillon conducteur de manganèse. Ces graphiques ne sont donc pas représentés dans le chapitre IV.

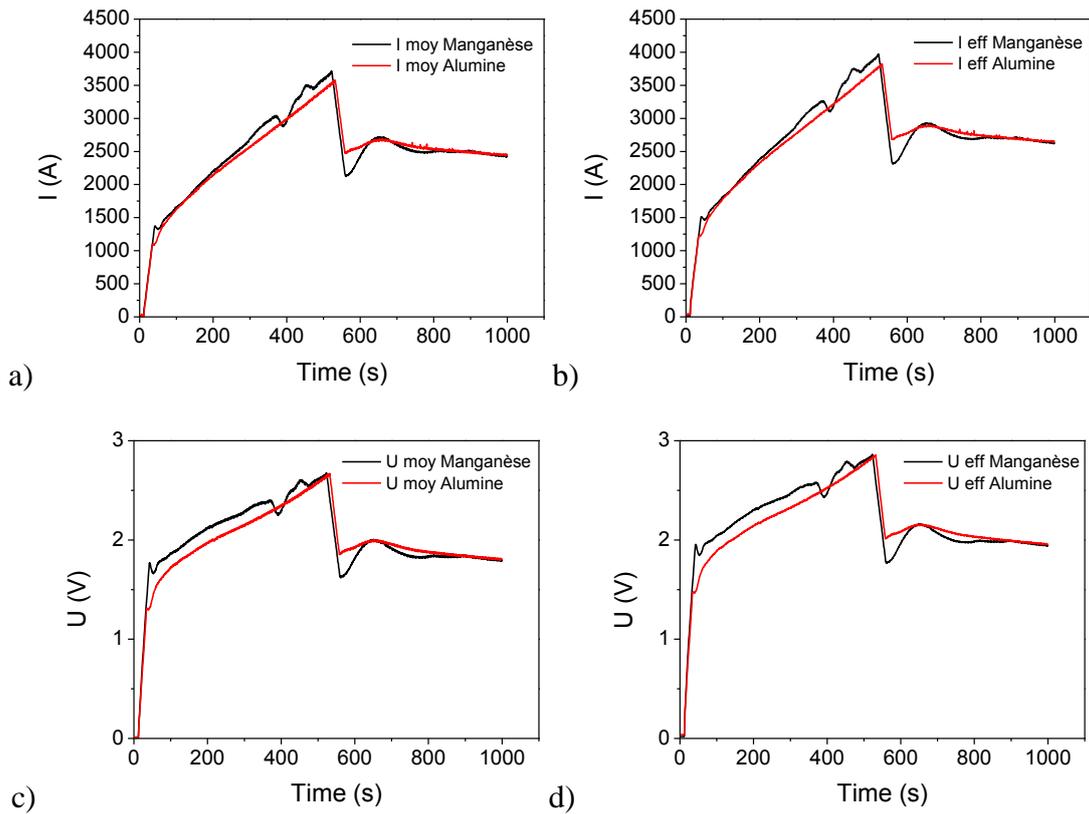


Figure III.40 : Superposition des valeurs calculées pour les intensités moyennes I_{moy} (a) et efficaces I_{eff} (b) et pour les tensions moyennes U_{moy} (c) et efficaces U_{eff} (d) pour les échantillons d'alumine et de manganèse

Lorsque nous superposons les valeurs moyennes et efficaces de la tension et de l'intensité pour les deux échantillons, alumine et manganèse, nous nous apercevons que les valeurs sont similaires. Les puissances injectées pour chauffer notre dispositif pour un matériau isolant et pour un matériau conducteur sont identiques. Nous retrouvons les mêmes conclusions que pour l'étude des impulsions pour un diamètre de matrice de 8 mm. D'après l'équation de l'énergie utile à la chauffe W_u d'un système : $W_u = mC_{mp}(T_f - T_i)$ (avec m la masse en kg et C_{mp} la capacité calorifique massique en $W \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) nous pouvons considérer que les quantités de matière employées pour les échantillons sont négligeables par rapport à la masse de graphite de la colonne (6% de la masse de la matrice pour l'alumine et 10% pour le manganèse, et 1% de la masse de colonne en graphite pour l'alumine et 1,7% pour le manganèse) La conductivité électrique de la poudre n'a pas d'influence notable sur les valeurs de tension et d'intensité mesurées.

III.4.2.3 Vérification des mesures de tension de la machine SPS

Dans l'étude précédente, les mesures de la tension ont mis en avant un écart important entre les valeurs de tension aux bornes de la colonne en graphite et celles acquises par le logiciel du SPS. Afin de vérifier cette différence de tension, nous avons choisi de refaire la

manipulation à 900°C pour l'échantillon en alumine et de mesurer les tensions aux bornes de la colonne en graphite et aux bornes du voltmètre de la machine SPS. Ces mesures sont comparées avec les données d'acquisition du logiciel SPS. Sur la Figure III.41, les tensions efficaces et moyennes aux bornes de la colonne en graphite (rouge et noir) et du voltmètre (vert et bleu) sont reportées avec la tension du logiciel SPS (Tension SPS, courbe rose).

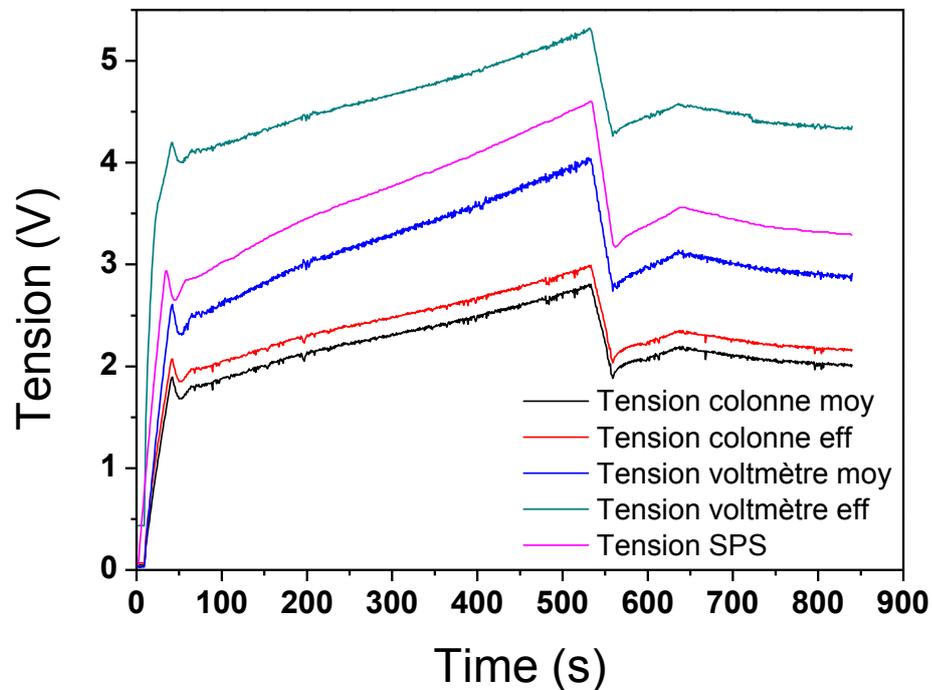


Figure III.41 : Mesures de la tension à différents positions sur le circuit SPS : bornes de la colonne en graphite, en parallèle du voltmètre et avec le logiciel d'acquisition SPS

Les tensions efficaces et moyennes aux bornes de la colonne en graphite sont inférieures aux tensions du voltmètre. L'écart de tension présenté dans l'étude précédente est encore présent dans nos mesures. La mesure de la tension de la machine SPS se réalise à la sortie de l'armoire de puissance électrique. Nos mesures de la tension réalisées en parallèle du voltmètre de la machine présentent un signal pulsé avec la séquence d'impulsions 12-2. Les valeurs efficaces et moyennes de cette tension encadrent les valeurs acquises par le logiciel SPS. Pendant la manipulation, nous avons constaté que la tension indiquée sur le voltmètre de la machine ne correspond pas exactement à la tension enregistrée dans le logiciel d'acquisition SPS. Une différence d'environ 0,5V est présente sur le palier en température. La comparaison des enregistrements des tensions indique un écart équivalent entre la tension du logiciel et la tension moyenne mesurée aux bornes du voltmètre. Le voltmètre mesure une tension moyenne du signal pulsé, le logiciel d'acquisition du SPS n'enregistrent pas la valeur exacte de la tension du voltmètre. Cette manipulation nous confirme que la tension aux bornes de la

colonne en graphite est inférieure à la tension du logiciel d'acquisition SPS. La mesure de la tension SPS se réalise loin des éléments chauffants et ne prend pas en compte la chute de tension associée aux plaques en cuivre. Le logiciel d'acquisition n'enregistre pas exactement la valeur du voltmètre, une vérification de l'étalonnage du logiciel d'acquisition SPS est sûrement à prévoir. La tension enregistrée par le logiciel SPS ne peut pas permettre le calcul du chauffage par effet joule de la colonne en graphite.

III.4.2.4 Résistance électrique de la colonne en fonction de l'application de la pression

A l'aide des calculs des valeurs efficaces sur les différents enregistrements du dispositif de mesures électriques, il est possible de déterminer la résistance du système. Nous avons choisi d'étudier l'influence de la pression sur la résistance électrique globale de la matrice et de la colonne en graphite pendant un programme thermique de référence. La matrice en graphite étudiée est de diamètre 36 mm avec à l'intérieur un échantillon dense d'alumine de 25 g. Le matériau choisi est un isolant, ce qui nous permet de s'affranchir de l'influence électrique de l'échantillon. Nous évitons aussi un contact direct des pistons en graphite ce qui modifie la répartition du courant dans la matrice. Ce montage expérimental nous permet de nous concentrer principalement sur les résistances électriques de contact. Dans cette étude, le Papyex[®] est assimilé aux différents contacts. Le programme thermique de référence est 100°C/min jusqu'à 1100°C, et un palier de 4 min. Nous faisons varier l'instant d'application de la pression pendant ce traitement thermique. La comparaison des résistances est réalisée à partir du début de la rampe en température, soit après le palier de 2 min en début de cycle. La résistance du dispositif SPS est étudiée sur 15 min.

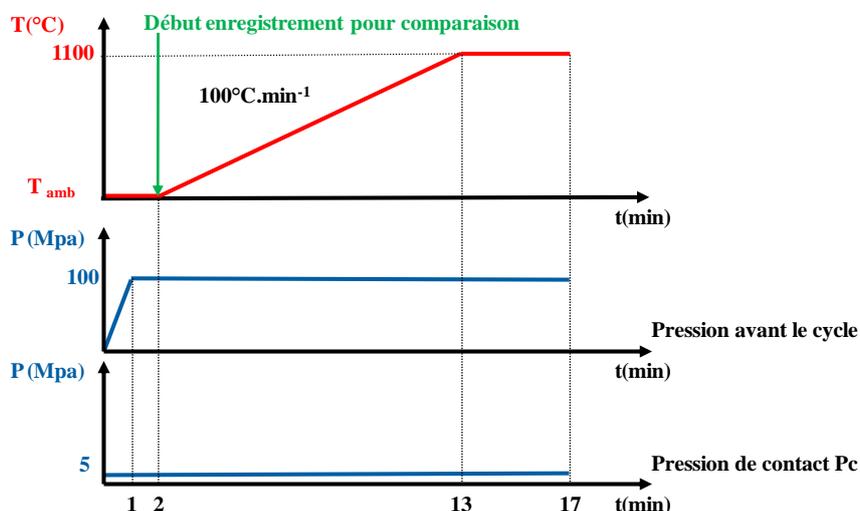


Figure III.42 : Deux programmes de pression pour le traitement thermique de référence

Dans un premier temps, nous étudions l'évolution de la résistance (calcul $R = U_{\text{eff}}/I_{\text{eff}}$) de la colonne en graphite pour deux programmes de pression ; une pression de 100 MPa appliquée à froid et une pression de contact de 5 MPa permettant la continuité électrique pour le passage du courant pulsé (Figure III.42).

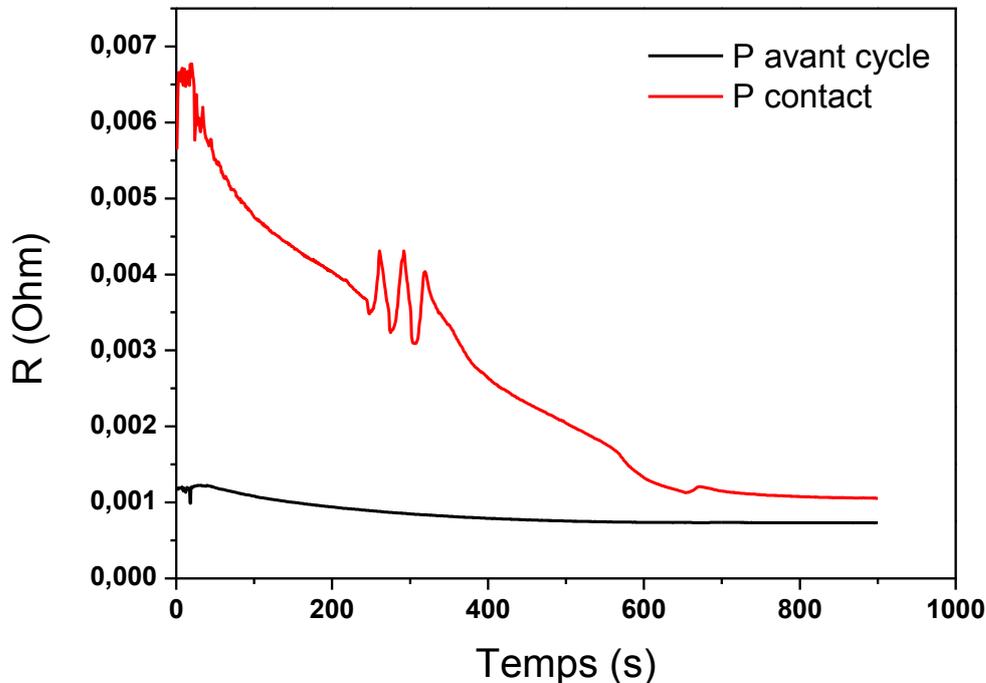


Figure III.43 : Résistances électriques efficaces pour la pression avant le cycle et pour une pression de contact

Lorsque nous comparons l'évolution de la résistance de notre système de ces deux cas (Figure III.43), nous constatons que pour le cycle avec la pression de 5 MPa, la résistance diminue lentement pendant la rampe de température. Cette diminution est due à la dilatation des différents éléments qui améliorent les contacts entre les différentes pièces en graphite. L'instabilité mesurée entre 250 s et 350 s pour l'échantillon avec une pression de 5 MPa est due à la perte des contacts lors de la densification. Les oscillations présentes au cours de la diminution de la résistance sont dues à une perte momentanée du contact. Pour l'évolution de la résistance avec la pression de 100 MPa appliquée avant le cycle de température, nous remarquons qu'elle ne diminue que très légèrement pendant le cycle de température. Nous pouvons considérer que la résistance électrique graphite diminue avec l'augmentation de la température. Pour la résistance avec la pression de 5 MPa, la valeur finale est de 10,6 mΩ, la résistance de la colonne diminue grâce à dilatation thermique du graphite en fonction de la température qui améliore les contacts (diminution de la résistance de contact). Alors que pour une pression de 100 MPa, la résistance atteint sa valeur minimale très rapidement de 7,3 mΩ.

Dans un second temps, nous étudions l'influence de différents instants d'application de la pression sur la résistance de la colonne en graphite. Nous choisissons d'appliquer une pression de 100 MPa à différents instants dans le programme en température (Figure III.44). Nous comparons les valeurs de résistance comme précédemment, à partir du début de la rampe en température.

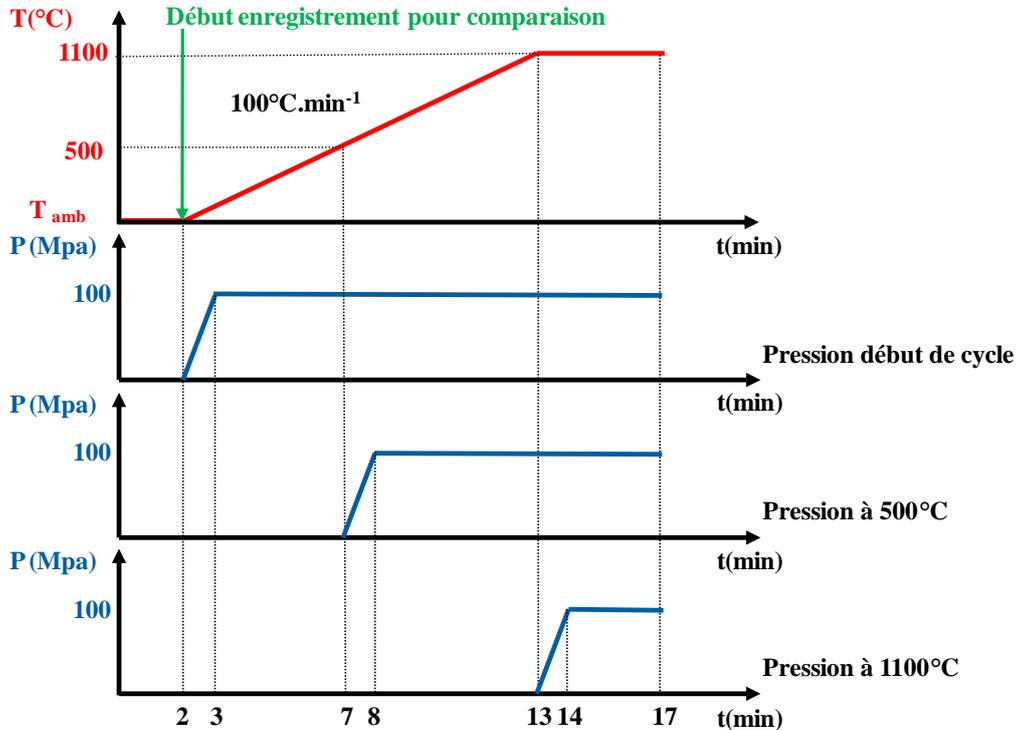


Figure III.44 : Différents instants d'application de la pression pour le programme thermique de référence

Lorsque nous comparons les évolutions de la résistance de la colonne en fonction du temps (ou de la température), nous constatons de rapides diminutions des résistances dès l'instant de l'application de la pression (Figure III.45). Les valeurs de résistance après application de la pression tendent toutes vers la même valeur de 7,3 mΩ. La résistance atteinte après application de la pression semble correspondre à la résistance de l'ensemble de la colonne en graphite. Les contacts entre les éléments en graphite sont améliorés, ils peuvent être considérés comme parfaits. En revanche pour de faibles pressions, les contacts entre les éléments en graphite ne peuvent pas être considérés comme parfaits. Ces différences de résistance en fonction de la pression montrent que les mauvais contacts entre les éléments en graphite peuvent plus que doubler la résistance du système. La valeur des résistances de contact est supérieure à la résistance de la colonne en graphite. Les contacts ont une forte influence sur la répartition des résistances électriques dans le dispositif et donc sur les

gradients de température. Le chauffage résistif des matrices en graphite est fortement influencé par la pression et la qualité des contacts.

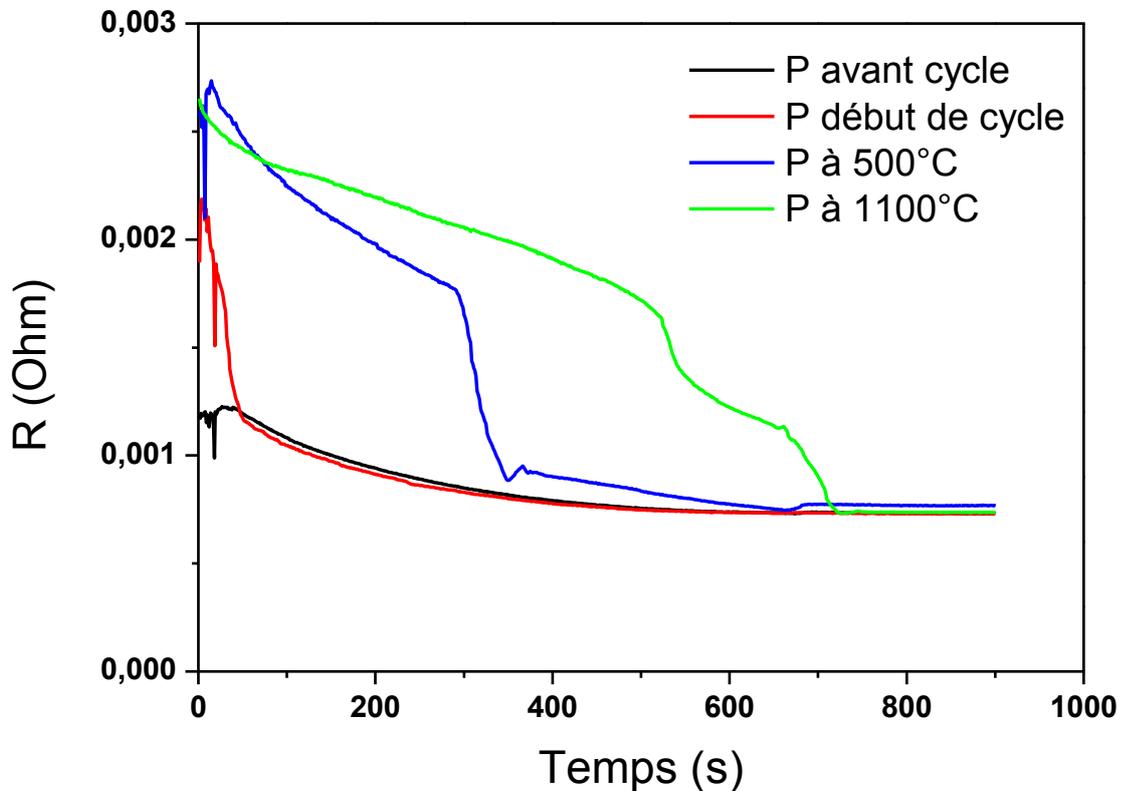


Figure III.45 : Résistances en fonction des différents cycles de pression

III.4.3 Conclusions sur les études électriques du SPS

Dans cette étude sur les impulsions, il est important de constater que la forme des pulses n'est pas figée. L'intensité ne revient pas forcément à zéro ampère entre deux impulsions, mais les temps morts sont bien à 0 A. Nous avons constaté que lorsque les impulsions dépassaient 1000 A, ils ne revenaient plus à 0 A. Lors d'un fort besoin en puissance, les séquences se rapprochent d'un signal en créneau, les impulsions de courant disparaissent, et laissent place à un courant que l'on peut considérer comme continu pendant des durées de plusieurs dizaines de millisecondes. Le générateur de courant électrique de la machine SPS « adapte » les formes des séquences au cours des cycles en fonction du besoin en puissance électrique. Ceci résulte de la stratégie de conception de contrôle du courant par la société SPS Syntex Inc. Il est donc important de garder à l'esprit que les matériaux frittés ne sont pas toujours soumis aux mêmes formes de courants pulsés. La durée des impulsions et des temps morts varient également rapidement selon le besoin du système. La forme théorique des impulsions donnée

par le constructeur n'est pas respectée, et on ne peut plus considérer être en présence d'un courant pulsé dès que les besoins en puissance est trop important.

L'étude électrique a également permis de mettre en avant que la nature électrique des échantillons n'avait pas d'influence, pour un rapport de masse échantillon et masse graphite très bas, sur les formes et les valeurs des signaux électriques. La comparaison entre échantillons d'alumine et de manganèse a montré que, pour un même cycle thermique, les intensités de courant sont identiques.

En cherchant à déterminer l'influence du courant sur le frittage, nous avons constaté que pour une même température de surface de matrice, l'intensité injectée par le système pour une matrice sans feutrine en carbone est supérieure. Nous avons constaté un grossissement des grains d'alumine pour l'échantillon fritté sans feutrine qui peut être expliqué par un gradient de température plus important. L'intensité injectée pour une matrice sans feutrine de carbone est supérieure à celle pour une matrice avec feutrine. Sans feutrine, le courant injecté pour le chauffage est plus important pour compenser les pertes radiatives des parois verticales de la matrice. Cela confirme que les gradients thermiques dans une matrice sans feutrine sont plus importants.

L'étude des impulsions de tension et d'intensité ont mis en avant que l'ensemble colonne en graphite + outillage pouvait être considéré comme un système purement résistif du point de vue électrique car aucun décalage de phase n'est observé. Lors de l'étude de la résistance de la colonne en graphite, nous avons pu mettre en évidence l'importance des valeurs des résistances de contact. Ces dernières peuvent doubler la résistance globale du système. L'application d'une pression de 100 MPa permet d'atteindre une résistance minimale avec des contacts qui peuvent être considérés comme presque parfaits. Pour de faibles pressions, la résistance électrique des contacts a sûrement une forte influence sur la répartition du chauffage par effet joule.

III.5 Conclusions

A travers les travaux de ce chapitre, nous pouvons maintenant mieux appréhender les performances de l'instrumentation intégrée à la machine SPS. Nous avons constitué une instrumentation contenant tout l'équipement nécessaire pour faire une caractérisation électrique et thermique complémentaire du Spark Plasma Sintering. L'utilisation d'un système d'acquisition et d'une sonde Rogowski nous permet de mieux caractériser les pulses de courant et ainsi d'en déterminer les valeurs moyennes et efficaces. Le programme de l'instrumentation nous permet également d'associer des valeurs électriques à des températures

à chaque pas de temps ce qui nous est utile dans la modélisation numérique des manipulations SPS (Chapitre IV).

La détermination des conditions thermiques et électriques de la machine SPS est une étape importante dans la compréhension des mécanismes de densification des matériaux. La cartographie infrarouge de la matrice en graphite nous a permis de prendre conscience de l'importance des gradients thermiques. Le courant utile pour le chauffage d'un échantillon isolant (alumine) semble passer principalement par la matrice et par le Papyex[®] alors que pour un échantillon conducteur, il passe par les pistons et l'échantillon. Nous avons noté que l'échantillon conducteur électrique est largement plus chaud que la surface de la matrice en graphite. Nous avons également constaté lors des mesures aux thermocouples de la poudre de manganèse, que pour des grandes dimensions d'échantillon, la température au cœur de l'échantillon est très difficilement contrôlable.

Lors de la caractérisation électrique de la machine SPS, nous avons étudié les impulsions, les séquences d'impulsions, et les valeurs efficaces de la tension et du courant. La durée et la forme générale des impulsions sont régulées par le générateur de courant, afin de permettre à l'automate de respecter les consignes programmées par l'utilisateur. Nous avons découvert les différentes formes de trains d'impulsions et mis en évidence les variations des durées d'impulsions en fonction de la température. Nous avons également testé électriquement la résistance dans la colonne en graphite.

Les valeurs enregistrées par l'instrumentation de la machine SPS nous permettent maintenant la réalisation de modèles numériques d'échantillon d'alumine et de manganèse.

Références bibliographiques

- 1 Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R., and Munir Z.A., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. effect of dc pulsing on reactivity. *Materials Science and Engineering A*, 394 (2005) 132-138
- 2 Misawa T., Shikatani N., Kawakami Y., Enjoji T., Ohtsu Y., and Fujita H.. Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 1641-1651
- 3 Cincotti A, Locci A.M., Orrù R., Cao G., Modeling of SPS Apparatus : Temperature, Current and Strain Distribution with No powder, *AIChE Journal*, 53 (2007) 703-719
- 4 Wang Y. C., Fu Z. Y., Wang W. M., Zhu H. X., Temperature field distribution in spark plasma sintering of BN, *Journal of Wuhan University of Technology*, 17 (2002) 19-21
- 5 Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J.E., and Munir Z.A.. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering A*, 394 (2005) 139-148
- 6 Yucheng W., Zhengyi F., Study of temperature field in spark plasma sintering, *Material Science and Engineering B*, 90 (2005) 34-37
- 7 Tiwari D., Basu B., and Biswas K.. Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. *Ceramics International*, 35 (2009) 699-708
- 8 Wang C., Cheng L., Zhao Z., FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation, *Computational Materials Science*, 49 (2010) 351-362
- 9 Munoz S., Anselmi-Tamburini U., Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering process, *Journal of Materials Science*, 45, 2010, 6528-6539
- 10 Costa F., Poulichet P., Sondes pour la mesure de courant en électronique de puissance, *Techniques de l'ingénieur*, D3085
- 11 Ray W.F., 1999. A 4000Arms Highly Stable Calibration Current Source, *EPE 99 Proceedings of the 16th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Lausanne, Sept. 1999
- 12 Ray W.F., Davis R.M., 1999. High Frequency Improvements in Wide Bandwidth Rogowski Current Transducers, *EPE 99 Proceedings of the 16th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Lausanne, Sept 1999
- 13 Cabouro G., Reinfried N., Gaffet E., Grin Y., Chevalier S., Bernard F., Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures : Processing parameters and properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 465 (2008) 344-355
- 14 Documentation technique FLIR SYSTEM ; R&D, Fenêtres

- 15 Pajani D., Thermographie : Principes et mesure, Techniques de l'ingénieur, R2740
- 16 Wentink T., Planet W.G. , Infrared emission spectra of quartz, Journal of the Optical Society of America, vol. 51 (1961) 595-600
- 17 Klein C.A., diBenedetto B., Pappis J., ZnS, ZnSe, and ZnS/ZnSe windows : their impact on FLIR system performance, Optical Engineering 25 (1986) 519-531
- 18 Hervé P., Mesure de l'émissivité thermique, Techniques de l'Ingénieur, R2737
- 19 Ramanathan K.G., Yen S.H., Estalote E.A., Total hemispherical emissivities of copper, aluminum, and silver, Applied Optics, 16 (1977) 2810-2817
- 20 Roger C.R., Yen S.H., Ramanathan K.G., Temperature variation of total hemispherical emissivity of stainless steel AISI 304, Journal of Optical Society of America, 69 (1979) 1384-1390
- 21 Martin C., Fauchais P., Mesure par thermographie infrarouge de l'émissivité de matériaux bons conducteurs de la chaleur. Influence de l'état de surface, de l'oxydation et de la température, Revue de Physique Appliquée, 15 (1980) 1469-1478
- 22 http://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html
- 23 David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., Relié, 2804 p
- 24 Degiovanni A., Transmission de l'énergie thermique : Conduction, Techniques de l'ingénieur, BE8200
- 25 Heurtin J., Mazoyer J.L., Electrothermie : Chauffage par effet Joule, Techniques de l'ingénieur, D824
- 26 Manceau J., Mesures et tests électroniques : Mesures des tensions alternatives, Techniques de l'ingénieur, R995
- 27 K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels, Field assisted sintering of electroconductive ZrO₂-based composites, Journal of the European Ceramic Society, 27 [2-3], 2007, 979-985
- 28 Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G., Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering R, 2009 (63) 127 - 287

Chapitre IV. : **Modélisations thermiques et** **électriques du dispositif SPS**

Sommaire

Chapitre IV. : Modélisations thermiques et électriques du dispositif SPS	205
IV.1 Introduction	209
IV.2 Modèle numérique électrique et thermique	210
IV.2.1 Données générales sur l'outil Eléments Finis	210
IV.2.2 Géométrie du dispositif.....	211
IV.2.3 Physiques employées dans les modèles	212
IV.2.4 Conditions aux limites	213
IV.2.5 Propriétés des matériaux	214
IV.2.6 Hypothèses complémentaires.....	215
IV.3 Notre modèle	215
IV.3.1 Problèmes des conditions limites : tension efficace	215
IV.3.2 Expériences pour la modélisation	216
IV.3.3 Particularités de l'étude	216
IV.4 Présentation des résultats expérimentaux.....	218
IV.4.1 Etude du graphite seul.....	218
IV.4.2 Etude pour un échantillon conducteur : le manganèse.....	219
IV.4.3 Etude pour un échantillon isolant : l'alumine.....	221
IV.4.4 Comparatif des enregistrements pour les différentes manipulations	225
IV.5 Modélisation des expériences.....	227
IV.5.1 Etude du graphite seul.....	227
IV.5.2 Etude d'un échantillon conducteur : le manganèse	232
IV.5.3 Etude d'un matériau isolant.....	237
IV.5.4 Comparaison des résultats de la modélisation	246
IV.5.5 Modélisation avec la température de l'enceinte pour l'alumine	251
IV.5.6 Modélisation avec de nouvelles propriétés de graphite pour l'alumine	256
IV.6 Conclusions.....	264

IV.1 Introduction

Pour l'étude du procédé SPS, nous venons de voir qu'une instrumentation (thermique et électrique) a été développée sur la machine SPS2080 de la PNF² afin de mieux connaître les différentes variables. La tension et l'intensité ont été mesurées respectivement aux bornes l'outillage et sur le circuit à tout instant du cycle thermique. La réalisation d'expériences tests sur des échantillons de différentes natures électriques nous a permis d'appréhender l'influence qu'ils avaient sur l'ensemble de notre montage. L'acquisition des différentes données ($V(t)$, $I(t)$ et $T(t)$...) lors de ces essais permet de définir des conditions d'entrées et/ou limites pour un modèle thermo-électrique par éléments finis du système SPS. Ceci a été développé afin d'approfondir les connaissances sur le comportement des outillages (température réelle de l'échantillon, gradients thermiques etc...) lors des cycles SPS.

Pour développer cette modélisation, nous avons choisi de mettre en relation différentes compétences sur le domaine universitaire toulousain ; celles de Mme Lise Durand (Maître de Conférences au CEMES) sur les modélisations numériques par éléments finis, et celles de l'équipe NNC, CIRIMAT, qui comme nous venons de le voir a développé une instrumentation permettant d'acquérir des données expérimentales sur le comportement électrique et thermique des outillages SPS. La modélisation numérique SPS couplée à des mesures expérimentales nous ont permis de simuler le comportement thermo-électrique du dispositif lors du cycle SPS.

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes inspirés des travaux antérieurs du CEMES [1] pour définir la géométrie du dispositif sur l'outil numérique utilisé (COMSOL Multiphysics), l'optimisation du maillage et les physiques opérantes, notamment les différentes lois et constantes physiques correspondantes.

Dans un deuxième temps, nous avons défini et réalisé des expériences standards sur des échantillons isolant (alumine) et conducteur (manganèse) dans le but d'étudier et simuler le comportement de la colonne SPS tout en limitant au maximum les approximations nécessaires pour sa modélisation. Les mesures de tensions lors du frittage de ces deux types échantillons dans une matrice de diamètre intérieur égal à 36 mm ont été présentées au Chapitre III et sont employés comme valeurs de conditions limites électriques dans notre modèle.

Dans une troisième partie, pour valider le modèle, les résultats des simulations sont comparés aux mesures thermiques et électriques expérimentales. Des différences notables de température sont mises en avant sur l'ensemble du dispositif. Nous avons cherché à limiter les approximations afin d'affiner le modèle permettant de rapprocher au mieux la modélisation avec l'expérimentation.

IV.2 Modèle numérique électrique et thermique

IV.2.1 Données générales sur l'outil Eléments Finis

Le concept d'éléments finis a été créé en 1956, mais il n'a été appliqué à la méthode 3D que récemment pour l'étude et la modélisation du comportement mécanique des structures. Notons que l'élasticité, avec le développement des ordinateurs, a été le premier domaine de la physique à mettre en œuvre la méthode aux éléments finis (MEF). Celle-ci permet de résoudre numériquement des problèmes comportant des équations aux dérivées partielles grâce à une approximation simple de champs inconnus [2,3,4]. Pour résoudre ces problèmes complexes on utilise un code de calcul (par exemple COMSOL). La première étape de la modélisation est de transformer ce problème continu en un modèle discret et de bien définir les conditions aux limites car elles peuvent fortement influencer les résultats obtenus. Jusqu'à nos jours, de nombreux logiciels de calcul ont été conçus pour permettre de modéliser les comportements mécaniques. Le logiciel commercial MEF COMSOL Multiphysics que nous allons utiliser pour développer notre modélisation a également été conçu de manière à étudier l'interaction de plusieurs physiques entre elles puisque leurs différentes lois y ont été implantées.

Les bases théoriques de la MEF en élasticité se fondent d'une part sur la formulation énergétique du problème et d'autre part sur les méthodes d'approximation. L'analyse physique d'un ensemble de phénomènes conduit à modéliser le problème sous forme d'équations locales aux dérivées partielles. L'espace physique étudié est divisé en zones élémentaires, nommées éléments, ayant plusieurs nœuds sur lesquels les variables du problème sont définies (température, intensité, tension...) Sur chaque élément, des fonctions d'interpolations réalisent des approximations des champs scalaires ou vectoriels. La MEF a donc pour premier objectif de décomposer le domaine spatial étudié en plusieurs éléments, de forme et de taille arbitraires. Le logiciel de calcul COMSOL permet de choisir différents type d'éléments, qui peuvent être de la forme d'un triangle, d'un quadrangle, de tétraèdre ou de cube. Ces éléments sont également définis par interpolation linéaire ou quadratique. Les nœuds établis servent à construire les approximations des fonctions étudiées sur tout le domaine en suivant la technique d'interpolation et à calculer la valeur des fonctions ou champs inconnus du problème en chacun des points du dispositif.

Dans les calculs d'élasticité par MEF, une étape importante effectuée par le code MEF est le calcul des matrices de rigidité. A l'échelle mésoscopique, pour d'autres physiques régies par

des équations aux dérivés partielles du second ordre, des calculs équivalents peuvent également être effectués.

Dans les modélisations MEF en élasticité, les points de Gauss, (analyse numérique, méthodes de quadrature de Gauss), servent à réaliser une intégration numérique et donc approchée de l'énergie ; c'est aux points de Gauss que les valeurs des diverses variables sont les plus représentatives du dispositif non discrétisé.

La réalisation d'un maillage exige une grande attention car le choix de la forme et de la taille des éléments est essentiel à la justesse des résultats obtenus. Une fois la géométrie définie, il est important de bien répartir le maillage selon les contraintes de forme de l'espace étudié. Plus les contraintes de formes sont élevées, plus le maillage doit être fin. L'estimation de l'erreur de calcul permet de raffiner la définition des différents éléments finis et du maillage de l'espace étudié. Il est possible d'utiliser un mailleur automatique ; dans notre cas nous avons utilisé un maillage tétraèdre, moins performant que le quadratique, mais plus simple d'utilisation. Dans la publication précédemment citée [1], les auteurs ont déterminé une taille optimale des éléments du maillage pour ce type de dispositif permettant d'assurer une erreur minimale lors des calculs.

Les outils numériques de type COMSOL disposent d'une fonctionnalité post-traitement qui permet aux utilisateurs d'effectuer des représentations graphiques des différentes variables étudiées. Cela peut se traduire par le tracé à un instant donné des valeurs des variables calculées, par la visualisation de leurs évolutions sur un sous-domaine ou sur une frontière en fonction du temps, par des intégrations de valeurs, etc..... En résumé, dans notre problème, une fois le calcul terminé, toutes les constantes et toutes les variables sont accessibles en tout point du dispositif et à tout instant, pour les deux physiques concernées par l'effet Joule (chauffage et électricité).

IV.2.2 Géométrie du dispositif

Pour la modélisation numérique MEF de la colonne SPS, nous considérons que la géométrie à étudier est composée de pièces en Inconel et de la colonne en graphite composée des différentes entretoises, d'un outillage composé d'une matrice de diamètre intérieure de 36 mm et de pistons et contenant un échantillon dense de 6 mm d'épaisseur. Les dimensions de chaque élément sont définies sur la Figure IV.1. L'ensemble des éléments du dispositif SPS est considéré en union, ce qui signifie que nous admettons une continuité thermique et électrique entre chaque

élément : nous négligeons toutes les résistances de contact. Molénat *et al.* [1] ont considérés que dans un premier temps ces dernières pouvaient être négligées. Anselmi-Tamburini *et al.* [5] ont également montré que pour une pression appliquée supérieure à 50 MPa, l'influence de ces contacts est minime sur les gradients de température dans l'ensemble échantillon/matrice. C'est pourquoi nous nous mettrons dans les mêmes conditions que cette étude.

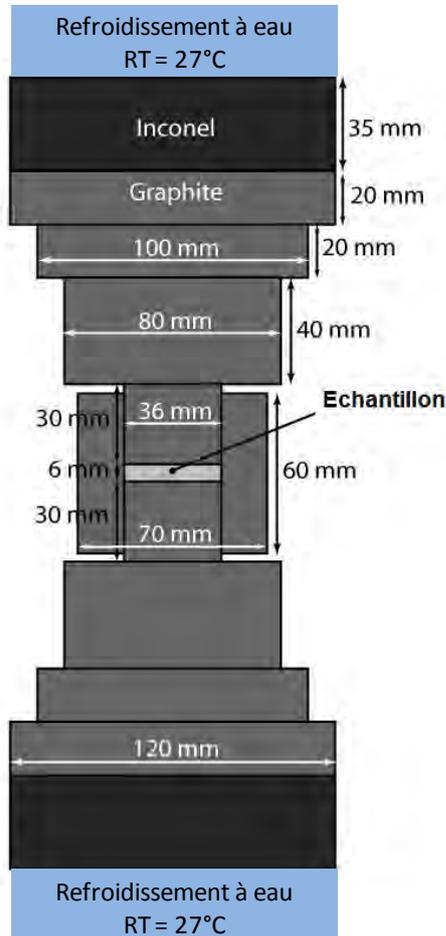


Figure IV.1 : Schéma de la géométrie étudiée avec les dimensions de chaque élément

IV.2.3 Physiques employées dans les modèles

Pendant le processus de frittage SPS, le couplage thermo-électrique résulte du chauffage par effet Joule. Les lois employées dans cette étude concernent la conservation de l'énergie thermique (transfert de chaleur par conduction, etc.) et de l'énergie électrique. Les équations couplées de conservation utilisées en chaque point des solides et à chaque pas de temps t sont l'équation électrique de l'effet Joule (IV.1) et l'équation de la chaleur (IV.2). De plus il est nécessaire de considérer la dépendance avec la température des propriétés physiques des matériaux constituant la colonne, tels que la conductivité électrique, la conductivité thermique et la capacité calorifique.

$$\nabla \cdot (\nabla V) = 0 \quad (\text{IV.1})$$

$$\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) + \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \sigma (\nabla V)^2 \quad (\text{IV.2})$$

avec V : potentiel électrique (V)

T : température (K)

λ : conductivité thermique du matériau (W/m.K)

ρ : masse volumique du matériau (kg/m³)

C_p : capacité calorifique du matériau (J/kg.K)

σ : conductivité électrique du matériau (S/m)

Maintenant il nous faut définir des conditions limites tant électriques que thermiques pour la modélisation de notre dispositif SPS.

IV.2.4 Conditions aux limites

IV.2.4.1 Conditions thermiques

La plupart des manipulations SPS étant réalisées sous vide primaire, les pertes thermiques correspondant aux surfaces latérales du dispositif sont considérées uniquement comme radiatives ce qui simplifiera le modèle. Elles s'expriment par la formule du flux de chaleur Φ_r (IV.3) :

$$\Phi_r = \sigma_s \cdot \varepsilon \cdot (T_e^4 - T_a^4) \quad (\text{IV.3})$$

avec σ_s : constante de Stefan-Boltzmann (5,6704 x 10⁻⁸ W.m⁻².K⁻⁴)

ε : émissivité du matériau, dans notre cas $\varepsilon = 0,8$ pour le graphite

T_e : température en surface de la matrice en graphite (K)

T_a : température de l'enceinte (K)

Un système de refroidissement par eau permet d'évacuer la chaleur au niveau des électrodes. L'équation du flux de chaleur conducto-convectif Φ_c a pour expression (IV.4) :

$$\Phi_c = h_c (T_i - T_w) \quad (\text{IV.4})$$

avec h_c : coefficient conducto-convectif (W.m⁻².K⁻¹)

T_i : température de l'eau (K)

T_w : température de la paroi en contact avec l'eau (K)

Selon les travaux de Vanmeensel et al. [6] ; cités par Molénat et al. [1] le coefficient h_c est égal à 880 W/m².K.

IV.2.4.2 Conditions électriques :

Les surfaces latérales de la matrice en graphite sont isolées électriquement. Molénat et al. ont dans leurs travaux considérés le bas du dispositif comme étant à la terre et qu'un potentiel constant est imposé sur le haut du dispositif. Nous avons dans ce qui suit essayé de modéliser de façon plus réaliste l'expérience de frittage flash en tenant compte des variations de potentiel pendant le traitement thermique. Ce qui correspond à l'utilisation des données électriques de l'instrumentation présentées au Chapitre III.

IV.2.5 Propriétés des matériaux

Deux principaux matériaux composent l'appareillage SPS, l'Inconel et le graphite. Les différentes propriétés de chacun de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Propriétés de l'Inconel et du graphite (avec T en Kelvin)

	Unité	Inconel 600	Graphite [6]
Capacité calorifique	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	$344 + 2,50.10^{-1} T$ [7]	$34,27 + 2,72 T - 9,6.10^{-4} T^2$
Conductivité thermique	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$10,09 + 1,57.10^{-2} T$ [8,9]	$82,85 - 0,06 T + 2,58.10^{-5} T^2$
Résistivité électrique	ρ_e (Ω.m)	$9,82.10^{-7} + 1,6.10^{-10} T$ [8,9]	$2,14.10^{-5} - 1,34.10^{-8} T$ $+ 4,42.10^{-12} T^2$
Masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	8430 [9]	1904 – 0,01414.T

Les modélisations numériques du SPS ont été réalisées sur deux échantillons de propriétés électriques différentes, un isolant l'alumine et un conducteur le manganèse [10], (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Propriétés des échantillons : alumine et manganèse (avec T en Kelvin)

	Unité	Alumine	Manganèse [10]
Capacité calorifique	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	850 [11]	480
Conductivité thermique	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$39\ 500 T^{-1.26}$ [11]	$7,68 + 0,0056.T$
Résistivité électrique	ρ_e (Ω.m)	$8,7\ 10^{19} T^{-4.82}$	$1,43.10^{-6} + 4.10^{-10} T$ $- 3.10^{-13} T^2$
Masse volumique	ρ (kg.m ⁻³)	3899	7440

IV.2.6 Hypothèses complémentaires

Plusieurs hypothèses complémentaires sont nécessaires pour mener à bien ces modélisations

- Les différents éléments de la géométrie sont supposés constitués de milieux isotropes.
- La pression appliquée est considérée constante sur la durée du cycle et l'échantillon est dense, par conséquent les variations de géométrie au cours de la modélisation sont supposées nulles. L'étude des contraintes mécaniques n'est pas réalisée dans ce modèle.
- La feuille de graphite (Papyex[®]) qui est normalement placée sur la paroi interne de la matrice n'est pas prise en considération dans les éléments de la géométrie et est assimilée au bloc graphite adjacent.
- Ayant une symétrie horizontale au niveau de l'échantillon, il a été supposé que les pertes par rayonnement sur faces horizontales sont absorbées par les faces en opposition. Les pertes thermiques par radiation sont donc considérées seulement sur les parois verticales.
- Le refroidissement par le circuit d'eau est réalisé sur l'ensemble des surfaces de l'Inconel avec une température de l'eau à 300K, alors que dans le montage expérimental, le refroidissement des pièces en Inconel est réalisé par une pièce en acier contenant le circuit de refroidissement.

IV.3 Notre modèle

IV.3.1 Problèmes des conditions limites : tension efficace

Il faut tout d'abord préciser que dans COMSOL l'équation utilisée pour la résolution du chauffage par effet joule est dépendante du potentiel V ; l'intensité (i.e. la densité) du courant est définie par la loi d'Ohm à partir du gradient de V . C'est pourquoi nous avons choisi des conditions de potentiel comme conditions aux limites.

Nous avons constaté que les données électriques fournies par le logiciel de la machine SPS ne permettent pas d'obtenir des températures modélisées cohérentes avec les mesures expérimentales. Dans le Chapitre III, nous avons montré que ces valeurs électriques ne

correspondaient pas aux valeurs efficaces du signal continu pulsé. Afin de simuler numériquement le cycle thermique SPS, les valeurs fournies par l'instrumentation ont donc été utilisées comme données d'entrée pour la modélisation. Les valeurs efficaces de la tension ont donc été calculées et servent de conditions limites dans le modèle.

IV.3.2 Expériences pour la modélisation

Des enregistrements électriques et thermiques ont été réalisés à l'aide du dispositif de mesures développé dans le chapitre précédent. Des manipulations SPS ont été réalisées sur des matrices de diamètre intérieur de 36 mm pour des échantillons de 6 mm d'alumine et de manganèse préalablement densifiés. En effet cela nous permet de nous abstraire ainsi des variations de volume de l'échantillon qui n'étaient pas prises en compte dans la modélisation précédente. Une pression de 100 MPa est appliquée à froid avant le cycle en température afin de minimiser les résistances de contact. Le cycle de température étudié est 100°C/min jusqu'à 900°C et 5 min de palier.

Les valeurs électriques efficaces calculées pour la tension et le courant vont nous permettre d'alimenter et contrôler la validité de nos modèles numériques. De plus des enregistrements thermiques nous permettront d'établir la présence, ou non, d'écarts de température à différents points de notre système entre le modèle et les mesures expérimentales. Dans un premier temps des thermocouples sont placés sur différents éléments de la colonne en graphite pour les deux échantillons. Dans un second temps, pour l'échantillon en alumine plusieurs thermocouples sont placés sur la matrice à différentes profondeurs dans la paroi en graphite et sur les pistons.

IV.3.3 Particularités de l'étude

Dans le chapitre III, l'évolution de la résistivité du dispositif pour un échantillon dense d'alumine a été étudiée en fonction de l'instant d'application de la pression. Nous avons pu constater que cette valeur de résistance globale diminuait avec l'application d'une pression de 100 MPa, et tendait toujours vers une même valeur quelque-soit l'instant d'application de la pression. Nous en avons conclu que les contacts pouvaient être considérés comme parfaits lorsque nous appliquons une pression de 100 MPa, ce qui est en accord avec la publication de l'équipe Anselmi-Tamburini et al. [5]. Aussi, afin de s'affranchir des résistances de contact, pour les enregistrements des valeurs électriques la pression est appliquée avant le cycle en température.

De plus, nous avons constaté que les enregistrements thermiques et électriques sur des échantillons non densifiés étaient soumis à de nombreuses variations. Elles sont dues en partie à une modification de la géométrie du système pendant la densification de l'échantillon : du fait de sa variation de volume, la surface de contact entre les pistons et la matrice augmente, ce qui a pour conséquence de modifier la résistance globale du système.

Notons également que les manipulations sur des échantillons denses nous permettent de réduire le nombre de variables dans notre modélisation. En effet, la porosité ayant une forte influence sur ces propriétés des matériaux, choisir un matériau dense nous permet de nous affranchir de l'influence de cette variable pour la modélisation. De plus, nous considérerons que les variations de la géométrie dues à la dilation thermique du système peuvent être négligées.

Compte tenu des particularités des physiques sous-jacentes (effet Joule) et donc du calcul MEF, les conditions thermiques et électriques dans la modélisation doivent s'appliquer sur les mêmes surfaces du dispositif. Or les conditions limites du point de vue thermique peuvent être seulement modélisées aux bords du dispositif au niveau de l'interface Ram Cover/circuit de refroidissement. Les valeurs de tension efficace doivent donc être introduites comme conditions limites à la surface des pièces en Inconel, mais les électrodes pour les mesures de tension ne peuvent être positionnées qu'entre les pièces en Inconel et les grandes entretoises en graphite. Aussi, un facteur correctif devra être appliqué aux tensions mesurées. Des modélisations successives ont été effectuées en incrémentant la valeur de ce coefficient correctif jusqu'à ce que la valeur de tension obtenue soit égale à la valeur mesurée. Ainsi pour les modélisations futures un coefficient de 1.01 sera appliqué aux valeurs de tensions efficaces issues des mesures expérimentales. A posteriori, pour toutes nos modélisations (alumine, manganèse, etc.) nous avons bien vérifié que les mesures de tension efficace expérimentales et les tensions calculées dans la modélisation à la même position (frontière Inconel/graphite) étaient en bon accord, ce qui justifie notre choix de tension efficace corrigée comme condition limite dans la modélisation.

Il est également important de noter que nous avons réparti dans le modèle la tension uniformément aux bornes du dispositif. Et nous avons vérifié qu'à l'interface entre les pièces en Inconel et les grandes entretoises (position des électrodes) les variations de tension modélisée n'étaient que d'un mV entre le centre et l'extérieur de la surface.

Cette répartition uniforme de la tension ne rend bien sûr pas compte d'un éventuel effet de peau. Des modélisations avec effet de peau sont facilement envisageables, tant pour la tension aux bornes du dispositif, que pour tout le dispositif. Mais les travaux d'Anselmi-Tamburini et al. [5,12] montrent que compte tenu de la faible fréquence du courant (300Hz), un effet de peau peut être négligé par rapport aux dimensions de la géométrie étudiée.

IV.4 Présentation des résultats expérimentaux

Comme il est indiqué précédemment dans le manuscrit, les mesures électriques réalisées sur les matrices de diamètre 36 mm ont été présentées dans le Chapitre III (cf. III.4.2.2). En revanche, nous avons choisi de présenter les mesures de températures sur les matrices de diamètre 36 mm dans ce chapitre afin de pouvoir comparer notre modèle avec le réel.

IV.4.1 Etude du graphite seul

Dans cette première expérience, nous avons choisi de réaliser la manipulation avec les pistons en contact direct pour obtenir les valeurs électriques de notre dispositif sans échantillon. Il faut cependant garder à l'esprit que la répartition des lignes de courant sera modifiée en l'absence d'échantillon, le chauffage du dispositif ne se situe pas au même niveau.

Sur l'enregistrement thermique de la manipulation (Figure IV.2) réalisé par le logiciel du SPS, nous pouvons remarquer que la température initiale de la surface de matrice est de 90°C. Cela a un impact direct sur le démarrage du chauffage de la machine. Nous pouvons constater que la tension n'est appliquée qu'après une minute (Figure IV.3), le temps que la consigne de température atteigne la température réelle de la matrice.

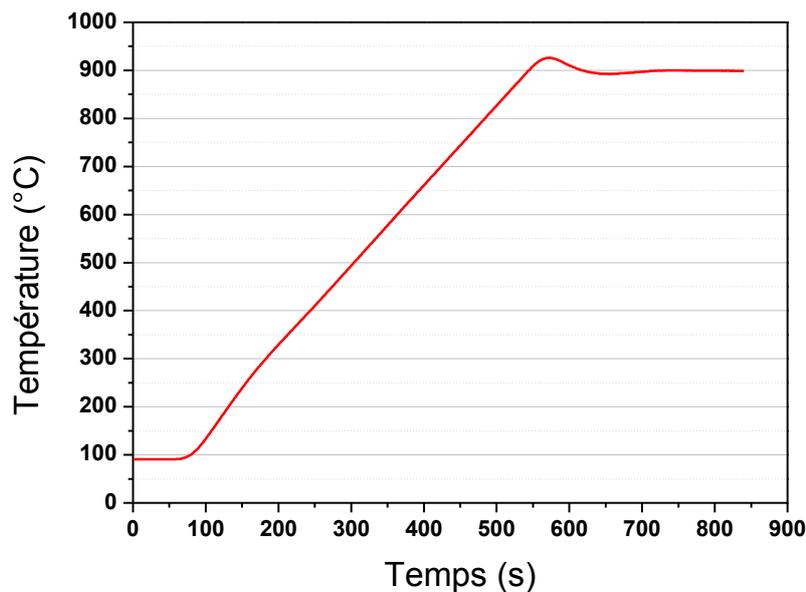


Figure IV.2 : Température du thermocouple mesurée à 3 mm de la surface

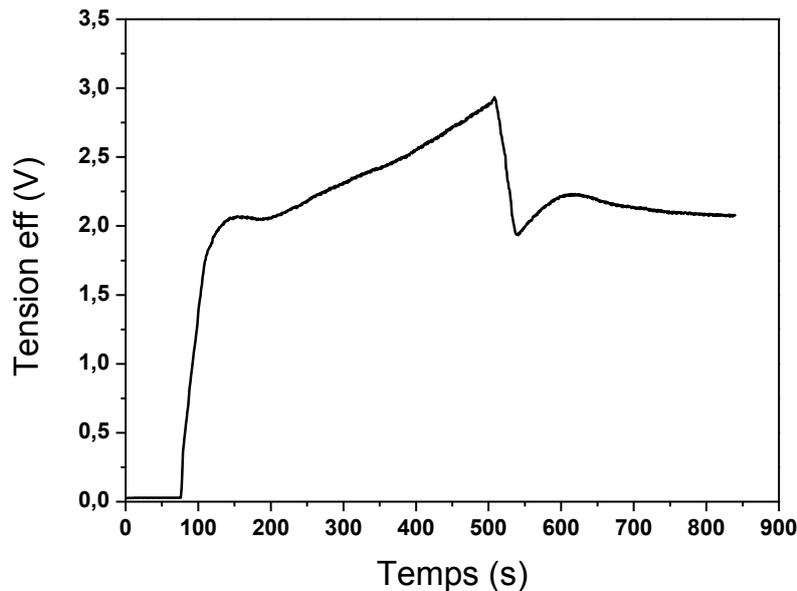


Figure IV.3 : Valeurs efficaces de la tension mesurée

Pendant la rampe en température, nous remarquons que la tension efficace possède deux pentes distinctes. La première pente, 0 V - 2 V en 45 secondes, correspond à la mise sous tension du dispositif. La seconde pente correspond au chauffage progressif pendant la rampe en température.

Sur l'enregistrement électrique, la tension chute brutalement de 2,9 V à 1,9 V en 30 secondes peu de temps avant l'arrivée sur le palier, à $t = 510$ s. Dans notre cas, cela a pour conséquence de stopper la rampe en température. En début de palier ($t = 540$ s), la température ne dépasse que légèrement la température de consigne (925°C), et se stabilise rapidement à 900°C . Le réglage des paramètres d'asservissement de l'automate de la machine (PID) permet de réguler au mieux la consigne en température. A $t = 540$ s, la tension augmente de nouveau afin de stabiliser la température de palier, et diminue ensuite légèrement sur la fin du palier.

IV.4.2 Etude pour un échantillon conducteur : le manganèse

Dans le cas de l'étude de l'échantillon de manganèse, nous avons réalisé les mêmes enregistrements que pour l'expérience sans échantillon ; température de surface de matrice (enregistrement SPS), et valeurs efficaces électriques. Les formes générales de ces courbes sont identiques à l'expérience sans échantillon pour les évolutions de température et de tensions efficaces.

En revanche, nous avons rajouté quatre thermocouples de manière symétrique par rapport à la matrice pour cette expérimentation, où est réalisée la mesure en surface de matrice (T1). Ceci

nous permet de mesurer la répartition de la température sur la colonne en graphite. Nous avons choisi de placer des thermocouples à mi-hauteur des petites entretoises (T2 et T3) en graphite situées à chaque extrémité de la matrice ainsi que à mi-hauteur des grandes entretoises (T4 et T5) qui sont en contact avec les pièces en Inconel (Figure IV.4). Ces thermocouples sont situés à 3 mm de profondeur des surfaces verticales de ces différentes pièces en graphite.

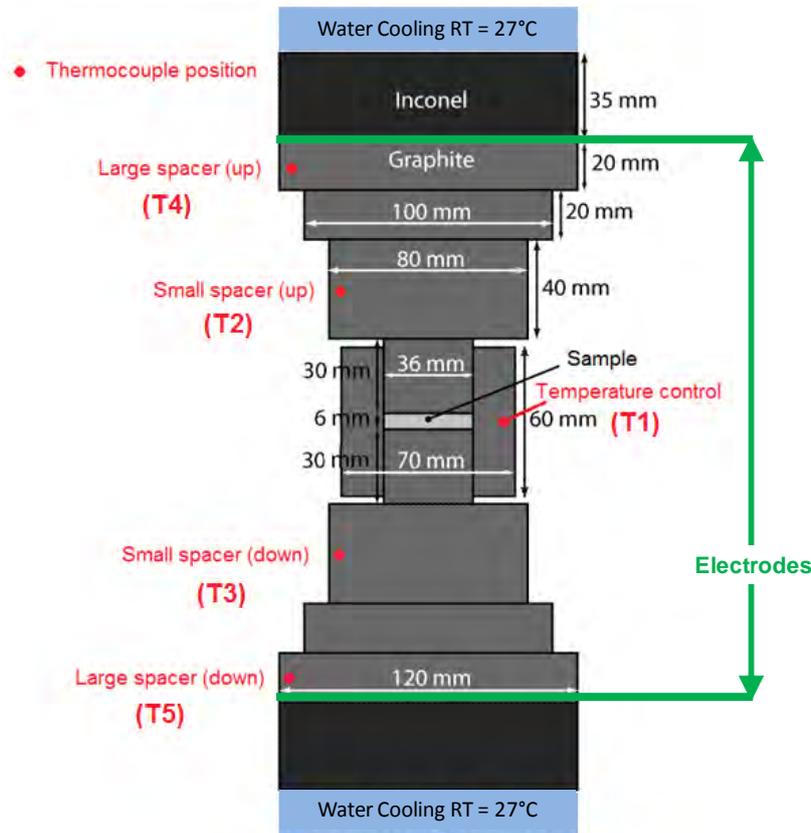


Figure IV.4 : Positions des thermocouples sur la colonne en graphite (T1 en surface de matrice, T2 et T3 sur les petites entretoises, T4 et T5 sur les grandes entretoises)

Sur la Figure IV.5, nous pouvons observer les évolutions des différentes températures mesurées. La température Matrice (SPS) correspond au thermocouple qui permet la régulation à 3 mm de la surface de la matrice. Nous pouvons constater que la température de consigne est respectée, seul un léger dépassement de la température de consigne apparaît en début de palier (922°C, comportement similaire à l'expérience sans échantillon). Les températures des entretoises augmentent tout du long du cycle ce qui semble indiquer que l'équilibre thermique de la colonne en graphite ne peut pas être atteint à la fin de la manipulation. Nous pouvons également observer deux phases dans les évolutions de ces températures. Nous pouvons considérer que nous avons deux vitesses de chauffage de ces différentes pièces en graphite, l'une pendant la rampe en température suivie par la matrice, et l'autre pendant le palier. Les grandes entretoises atteignent une température de 604°C et 641°C au bout des 5 min de palier

respectivement pour les grandes entretoises supérieure et inférieure, alors que les températures des petites entretoises sont supérieures : 736°C et 765°C pour les entretoises supérieures et inférieures. Lorsque nous comparons les mesures de température des entretoises, nous constatons que les pièces en graphite situées au-dessous de la matrice sont plus chaudes que les pièces situées en-dessus. L'écart de température entre le haut et le bas est d'environ de 50°C pour les grandes entretoises, et de 40°C pour les petites entretoises. Le montage expérimental n'est donc pas symétrique du point de vue des transferts de chaleur. Ceci est peut-être dû à la non-symétrie des pertes de chaleur par radiation, mais plus probablement à la non-symétrie des pertes de chaleur par conducto-convection au niveau des pièces en Inconel. Le transfert de chaleur du dispositif vers le circuit de refroidissement est relativement faible par rapport au chauffage de l'ensemble du dispositif.

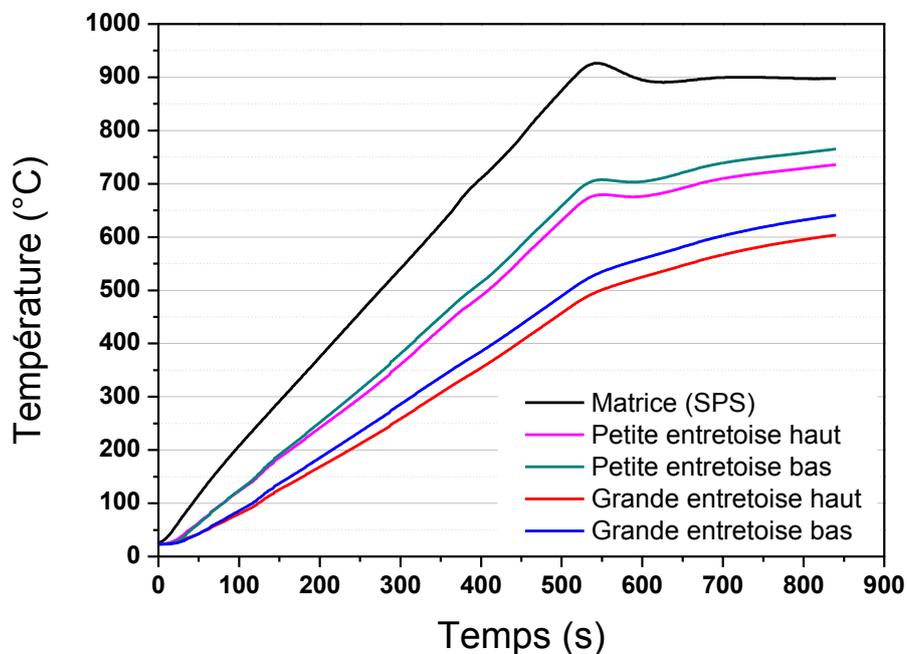


Figure IV.5 : Températures mesurées sur la colonne en graphite pour l'échantillon de Mn

IV.4.3 Etude pour un échantillon isolant : l'alumine

Comme pour l'expérience avec le manganèse, les enregistrements des valeurs électriques et de températures ont été réalisés sur l'ensemble de la colonne en graphite (Figure IV.6). La température mesurée au niveau du thermocouple en début de palier dépasse légèrement la température de consigne de 900°C (926°C) et se stabilise rapidement à 900°C. Les températures des différentes entretoises au bout des 5 min de palier sont plus faibles que pour le cas du manganèse. Les grandes entretoises atteignent une température de 524 et 574°C respectivement

pour les entretoises supérieure et inférieure, alors que les températures des petites entretoises sont de 668 et 705°C pour les entretoises supérieures et inférieures.

Nous constatons que dans cette expérience nous retrouvons des températures plus faibles pour les pièces en graphite situées au dessous de la matrice, un écart d'environ 50°C pour les grandes entretoises et 40°C pour les petites entretoises. Comme précédemment, les pertes de chaleur entre le haut et le bas du dispositif ne sont pas les mêmes.

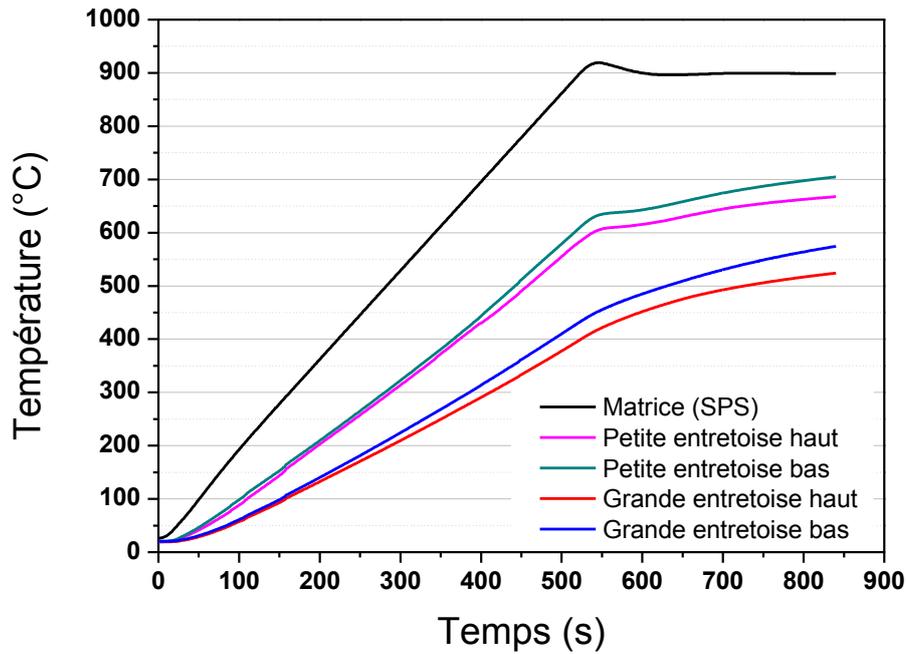


Figure IV.6 : Températures mesurées sur la colonne en graphite pour l'échantillon de Al_2O_3

Nous avons également placé 6 thermocouples supplémentaires sur la matrice en graphite afin de mieux connaître les gradients de température pour le cas d'un échantillon en alumine. Les différents thermocouples sont disposés comme l'indique la Figure IV.7.

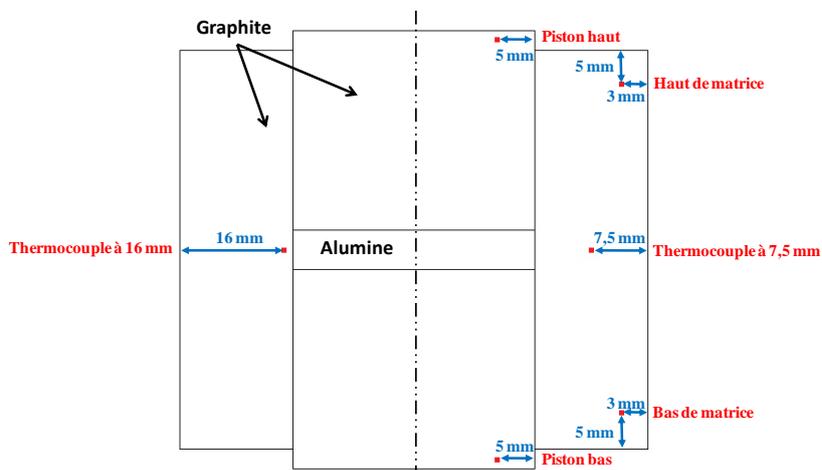


Figure IV.7 : Positions des thermocouples sur la matrice

Sur les enregistrements à différentes profondeurs (Figure IV.8), nous pouvons constater que des écarts de température se forment progressivement pendant la rampe en température entre les différents thermocouples. La température au cœur de la matrice est plus importante que la température en surface de matrice. Sur le palier à 900°C, nous avons des écarts de température constants, environ 55 °C entre le thermocouple situé 3 mm et celui à 16 mm de profondeur, et 30°C entre celui à 7,5 mm et celui à 16 mm.

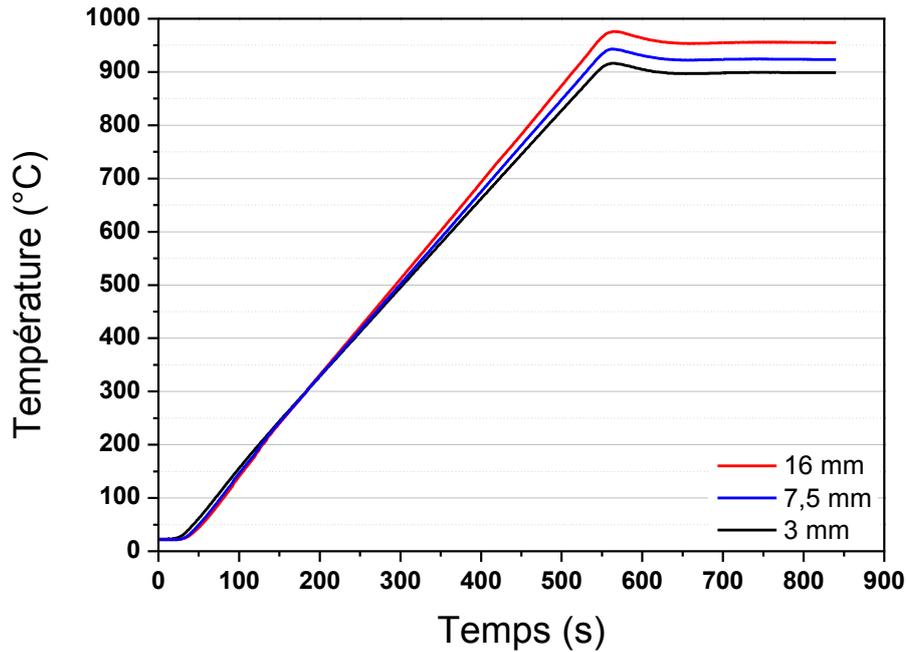
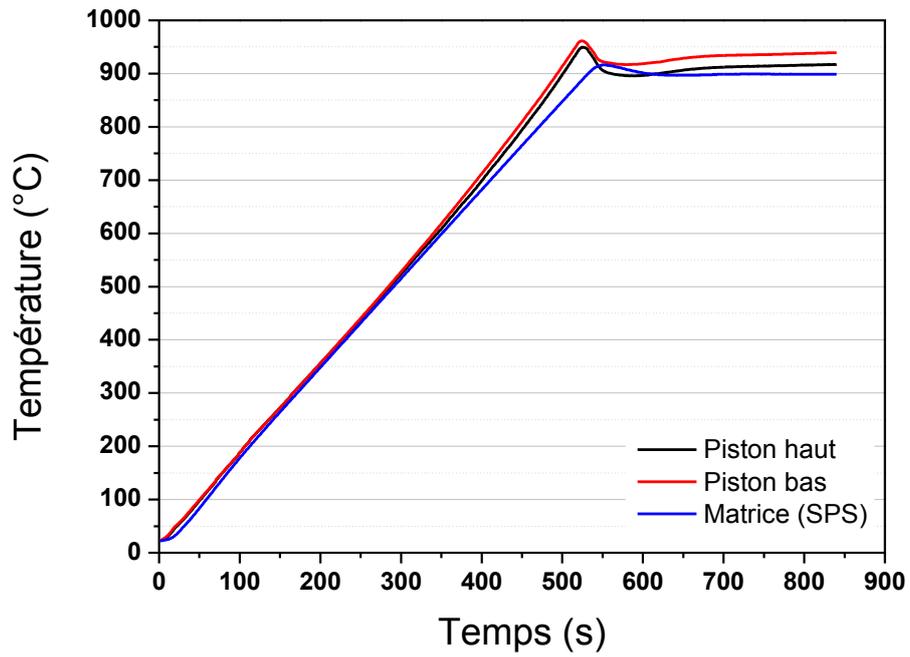
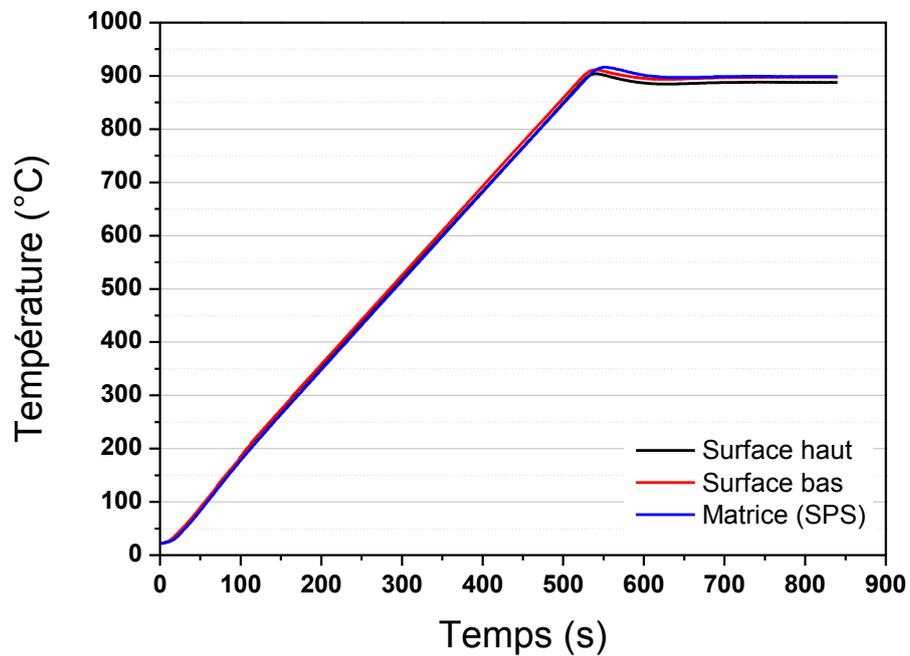


Figure IV.8 : Températures mesurées au niveau de l'échantillon à différentes profondeurs

Lorsque nous observons les températures des pistons (Figure IV.9 a), nous constatons encore une fois que la partie inférieure de notre dispositif est plus chaude que la supérieure. L'examen des courbes nous montre que la température maximale des pistons correspond à la valeur maximale électrique ($t = 510$ s), mais ne correspond pas au début du palier en température $t = 540$ s. Les températures de surface haut et bas sont quasi équivalentes à la température de la matrice SPS, il y a moins de 10°C d'écart sur le palier (Figure IV.9 b). Le thermocouple de surface bas est encore plus chaud que celui du haut, mais seulement de quelques degrés.



a)



b)

Figure IV.9 : Températures mesurées sur a) les pistons et b) en surface de matrice

IV.4.4 Comparatif des enregistrements pour les différentes manipulations

Lorsque nous comparons les mesures thermiques de nos trois expériences (Figure IV.10), nous nous apercevons que la régulation a exactement le même comportement. Au début du palier, il y a un dépassement d'une vingtaine de degrés. Nous avons seulement la température initiale qui diffère entre les différentes manipulations, 363 K pour la manipulation sans échantillon et 300 K pour les manipulations avec échantillon. Nous pouvons cependant souligner la bonne reproductibilité des cycles thermiques en surface de matrice quelque-soit la nature électrique de l'échantillon

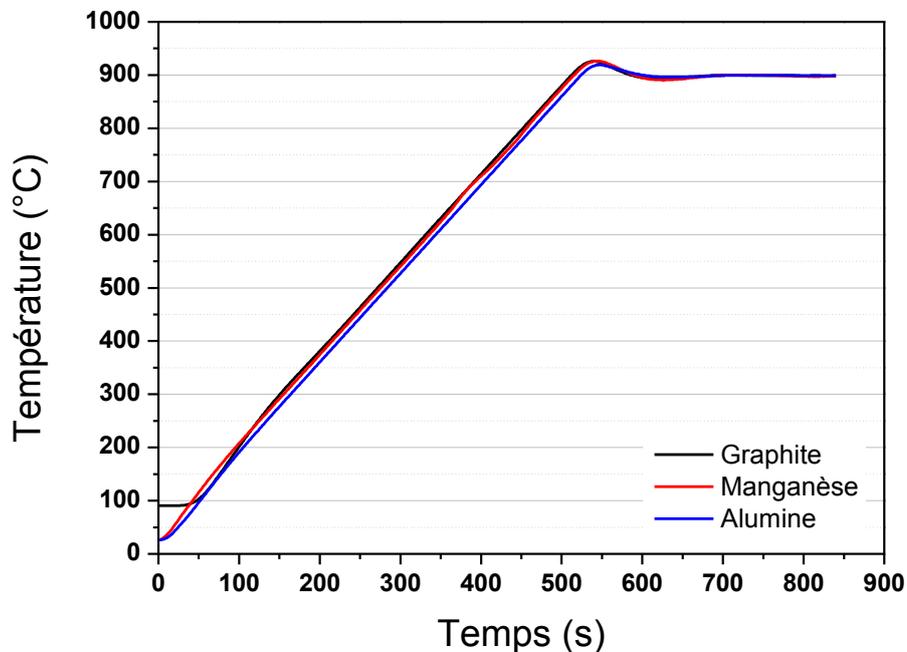
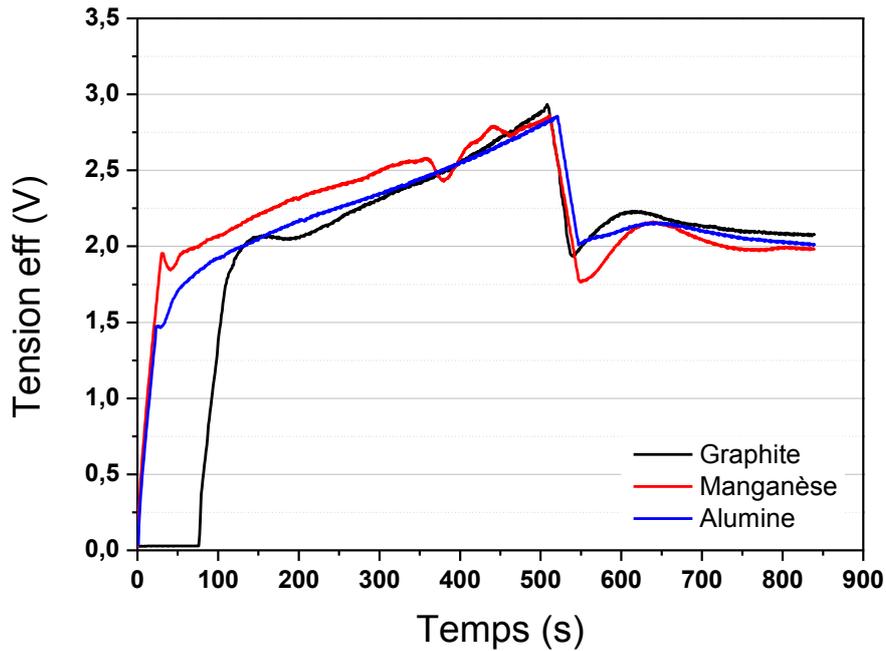


Figure IV.10 : Températures mesurées par le thermocouple SPS : graphite, Mn et Al_2O_3

Pour les tensions efficaces, les évolutions des signaux en fonction du temps semblent similaires quelque-soit la nature de l'échantillon (Figure IV.11). Les valeurs maximales sont quasiment les mêmes (de 2,85 V à 2,90 V), et il n'y a que très peu de différences de tension en fin de palier (2 V à 2,08 V). Une partie du signal correspondent à la rampe en température (jusqu'à $t = 540$ s), et le reste correspond au palier en température. La rupture de pente avec une chute de la tension à $t = 510$ s est retrouvée pour les trois enregistrements. Les tensions ne sont pas constantes sur le palier de température, elles ont tendance à diminuer de manière monotone.

Figure IV.11 : Tensions efficaces : graphite, Mn et Al_2O_3

Lorsque nous comparons les températures au niveau des entretoises pour les cas du manganèse et de l'alumine (Figure IV.12), nous nous apercevons que le dispositif est plus chaud que pour le cas du manganèse, alors que nous avons des températures de matrice identiques. Nous avons vu dans le chapitre précédent (cf. III.4.2.2) que les valeurs mesurées en tension et en intensité de courant sont quasiment identiques entre les échantillons d'alumine et de manganèse. Pour les petites entretoises (Figure IV.12 a), nous avons des températures comprises entre 677°C et 706°C pour le manganèse, et entre 600°C et 628°C pour l'alumine en début de palier (à $t = 540$ s), et entre 736°C et 765°C pour le manganèse et 668°C et 705°C pour l'alumine en fin de palier. Pour les grandes entretoises (Figure IV.12 b), nous avons des températures comprises entre 495°C et 528°C pour le manganèse et 413°C et 447°C pour l'alumine en début de palier, et entre 604°C et 641°C pour le manganèse et 524°C et 574°C pour l'alumine en fin de palier. Comme nous avons pu constater dans le chapitre III, la température de l'échantillon conducteur, et plus particulièrement celle du manganèse, est largement supérieure à la température de surface de matrice. Les transferts thermiques par conduction sont supérieurs à ceux dus au rayonnement électromagnétique. A chaque extrémité de l'outillage en graphite, un système de refroidissement évacue la chaleur accumulé dans la matrice en graphite. Lors des observations infrarouges nous avons constaté que pour une même température de surface, la température de l'échantillon conducteur est largement au dessus de l'isolant. L'échantillon de manganèse subit comme le graphite le chauffage par effet joule, ce qui a pour effet de modifier les gradients thermiques dans l'outillage SPS.

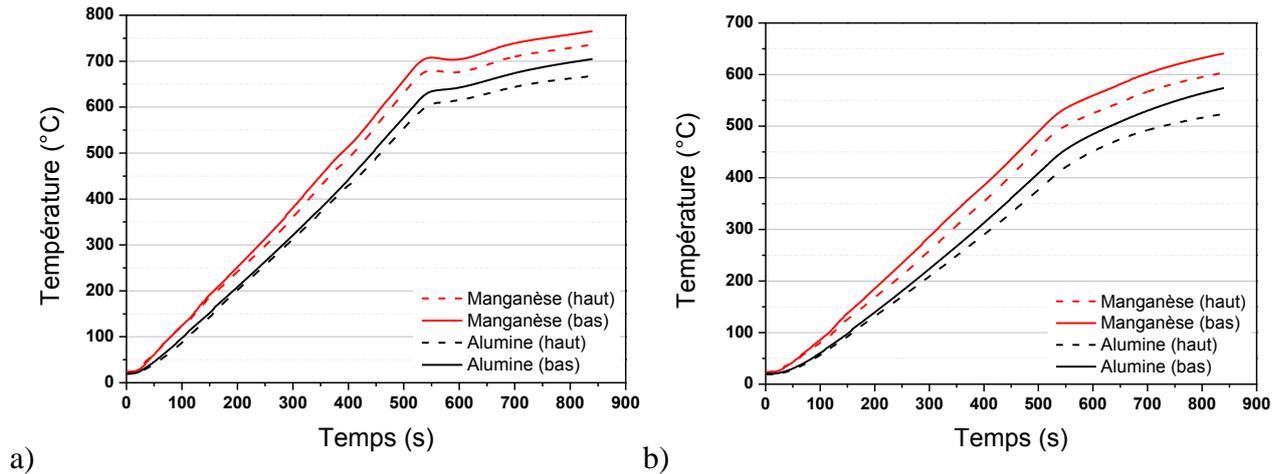


Figure IV.12 : Comparaison des températures mesurées sur les entretoises pour le manganèse et l'alumine : a) petites entretoises et b) grandes entretoises

Comme nous l'avons déjà remarqué le montage expérimental n'est pas symétrique du point de vue thermique. Les pertes de chaleur par conducto-convection entre le haut et le bas du dispositif ne sont probablement pas les mêmes.

IV.5 Modélisation des expériences

IV.5.1 Etude du graphite seul

Pour cette première étude de modélisation, nous avons cherché d'abord à comparer la température modélisée pour la position du thermocouple avec la température mesurée pendant le cycle (Figure IV.13). Nous avons choisi de modéliser notre dispositif avec la même température initiale de 90°C. Les valeurs de tension utilisées en condition limite électrique influent sur le démarrage de la chauffe du système. Nous avons un écart en température entre notre modèle et les mesures expérimentales. Nous retrouvons cependant bien la forme de notre traitement thermique, une rampe et un palier qui commence à $t = 540$ s. Nous avons même le léger dépassement en température en début de palier. Nous avons 881°C comme température dans la modélisation (T_{mo}) pour 925°C dans l'expérience (T_{ex}) à $t = 540$ s, et $T_{mo} = 865$ °C pour $T_{ex} = 900$ °C en fin de palier. Sur le palier nous observons que la température décroît légèrement alors que la consigne est stable. En fin de palier, nous avons une température au niveau du thermocouple 35°C plus faible pour la modélisation que dans la réalité.

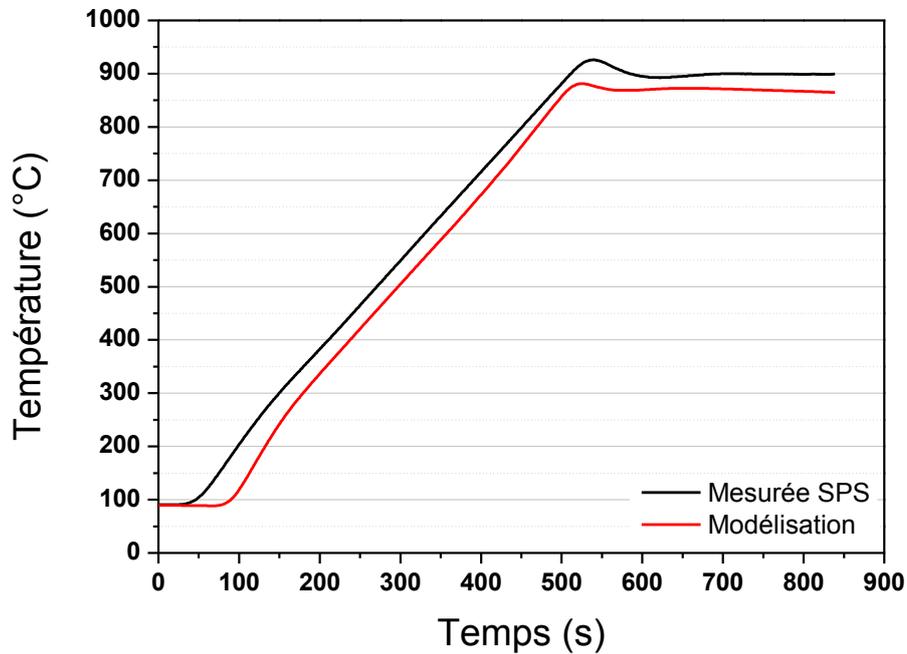


Figure IV.13 : Températures modélisées et mesurées au niveau du thermocouple SPS :

Pour la suite de l'étude de la modélisation sans échantillon, nous avons choisi d'étudier le point maximum en température thermocouple qui se trouve à $t = 540$ s, ce qui représente également le début du palier pour l'expérimentation. Lorsque nous observons les résultats en température de la modélisation sur la coupe verticale à $t = 540$ s (Figure IV.14), nous constatons que la température maximale à ce temps est de 916°C , au lieu de 881°C modélisée au niveau du thermocouple, nous observons donc un écart de près de 35°C qui peut être associé à l'absence de Papyex[®] et de résistance de contact électrique et thermique dans notre modélisation. La température minimum modélisé du dispositif est de 116°C , et se situe au niveau des pièces en Inconel. L'amplitude de température (entre la valeur minimale et maximale) à $t = 540$ s est de 800°C . Sur cette figure, nous pouvons constater que les lignes de courant se répartissent dans la matrice et passent principalement par l'interface entre les deux pistons.

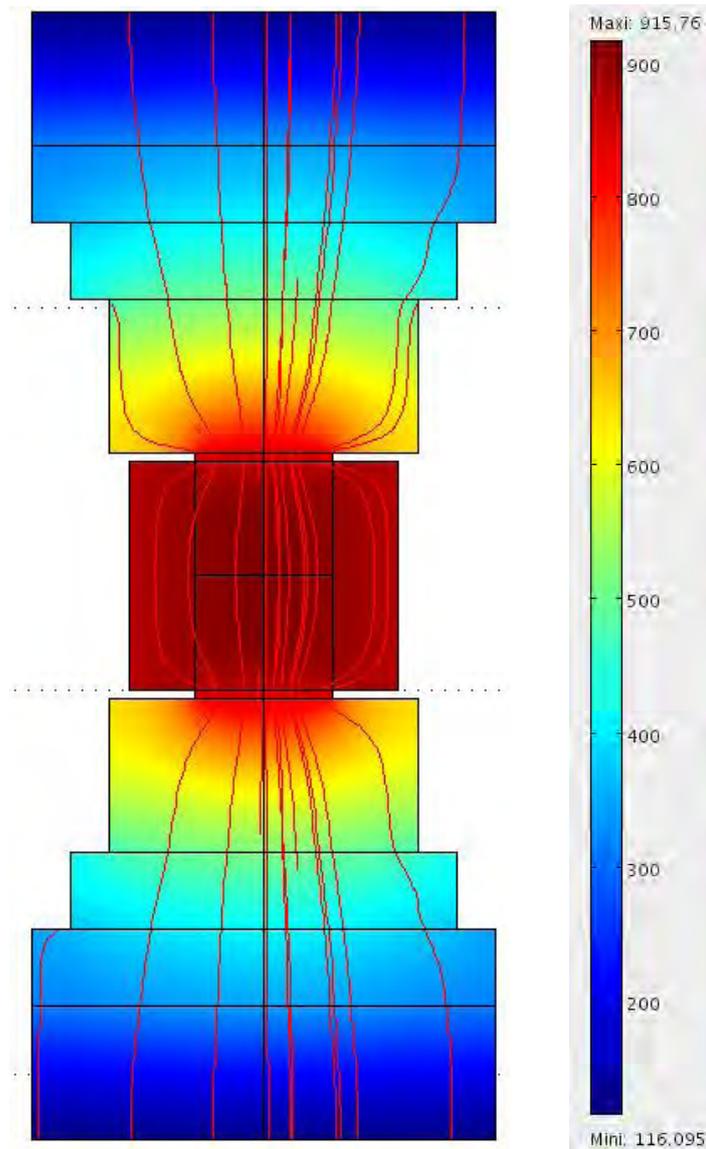


Figure IV.14 : Coupe verticale de la colonne sans échantillon à $t = 540$ s : température en $^{\circ}\text{C}$ et lignes de courant

La température maximale modélisée est 903°C à $t = 700$ s correspond à la température au centre de la matrice, au niveau de l'interface entre les pistons en graphite (Figure IV.15). La température modélisée dans la matrice varie d'environ de 36°C entre le centre à 903°C et l'extérieur de la matrice à 867°C . La température de l'interface entre les pistons et la paroi interne de la matrice est 891°C , ce qui donne une variation de 12°C entre le centre et la périphérie du piston, et 24°C entre les surfaces internes et externes de la matrice en graphite.

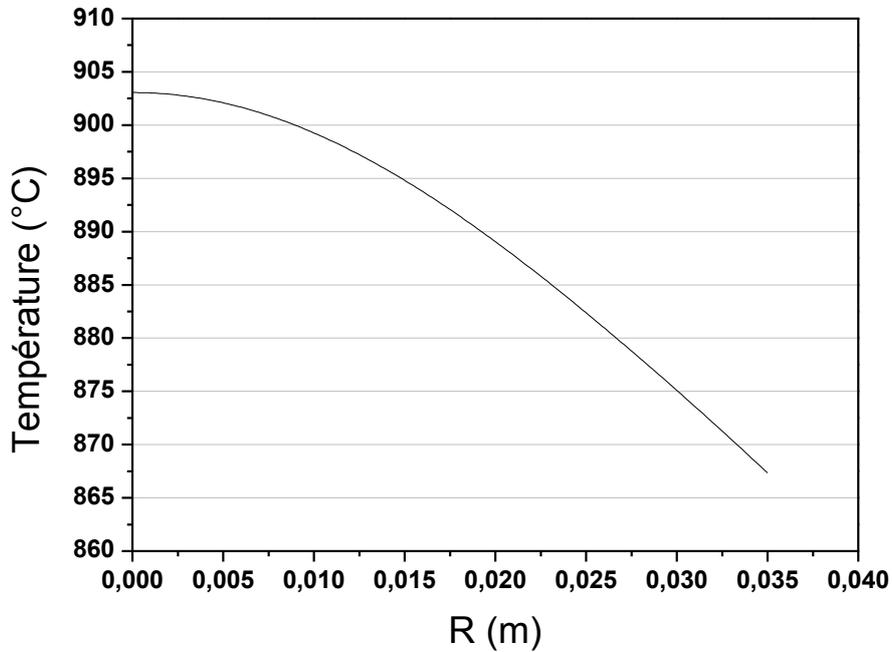


Figure IV.15 : Température modélisée selon la position radiale au niveau de l'interface entre les pistons à $t = 700$ s

Cette variation de température sur le rayon de la matrice peut s'expliquer par la répartition de la densité de courant modélisé (Figure IV.16) et par les pertes par radiation de la surface extérieure. Nous constatons que la densité de courant est plus importante au centre de la matrice à tout instant du traitement thermique, ce qui est en accord avec les observations de Anselmi-Tamburini [5]. Nous avons mis en avant deux pas de temps qui correspondent à la variation de tension permettant la rupture de la rampe en température. Le premier pas de temps est la valeur maximale de tension à $t = 510$ s et le second pas de temps correspond au début du palier à $t = 540$ s.

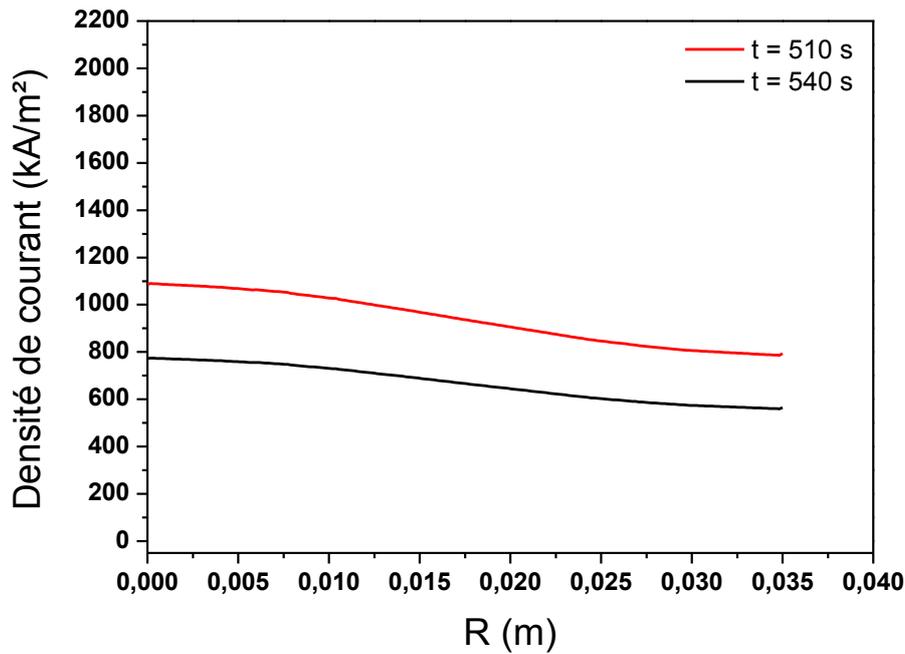


Figure IV.16 : Densité de courant modélisée selon la position radiale au niveau de l'interface entre les pistons (t = 510 s et t = 540 s)

Lorsque nous comparons l'intensité du courant efficace modélisée I_{mo} avec l'intensité du courant efficace mesurée I_{ex} (Figure IV.17), nous retrouvons bien la forme de courbe sur l'ensemble du cycle, mais les valeurs mesurées sont supérieures aux valeurs modélisées. Pour la différence ($I_{ex} - I_{mo}$), nous avons 1200 A à t = 510 s, 700 A à t = 540 s et 900 A sur le palier. Cet écart peut expliquer l'écart en température que nous avons au niveau du thermocouple sur le palier.

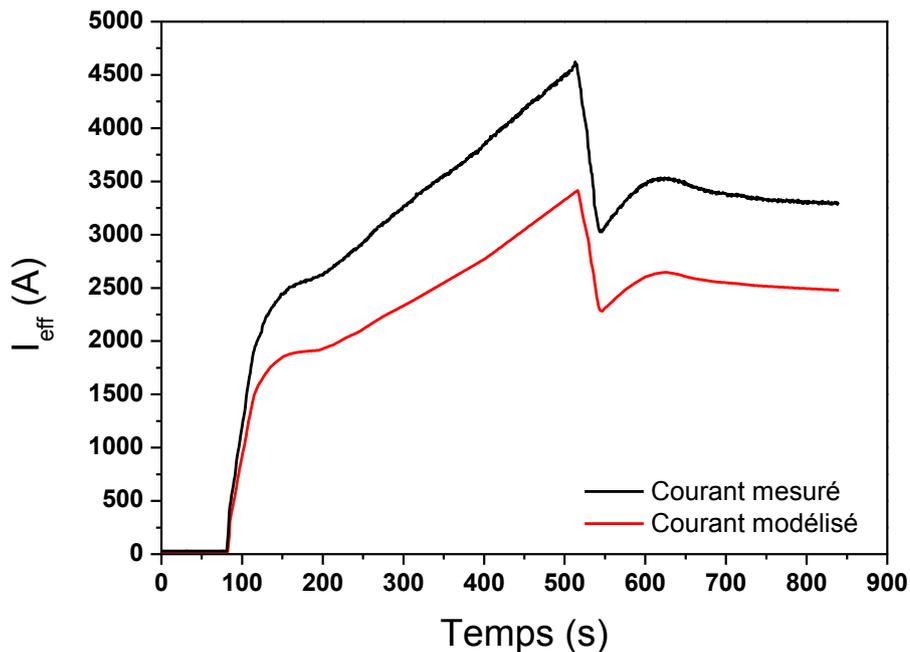


Figure IV.17 : Intensité efficace du courant modélisé et mesuré dans le dispositif :

IV.5.2 Etude d'un échantillon conducteur : le manganèse

Pour l'étude de modélisation avec l'échantillon de manganèse, nous pouvons constater que la rampe de température modélisée au niveau du thermocouple est quasiment identique avec la température expérimentale (Figure IV.18). La température de la modélisation est légèrement plus importante dans le modèle pendant la rampe, mais la température maximale modélisée en début de palier à $t = 540$ s est de $916,3^{\circ}\text{C}$ pour la modélisation alors qu'expérimentalement elle est 926°C . La température de palier de la modélisation ne reste pas stable, elle décroît lentement, nous avons $836,2^{\circ}\text{C}$ à la fin du palier de 5 min.

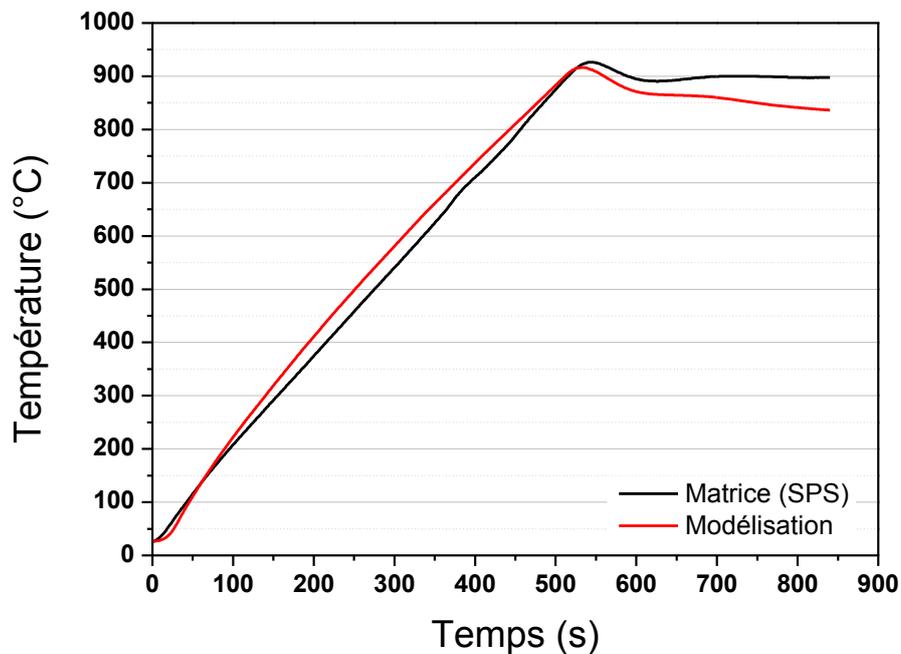


Figure IV.18 : Températures modélisées et mesurées au niveau du thermocouple SPS :

Comme pour l'étude de la modélisation sans échantillon, nous examinons notre dispositif à $t = 540$ s qui correspond à la valeur maximale de température mesurée par le thermocouple en surface de la matrice. Sur la coupe verticale des résultats de modélisation en température du dispositif (Figure IV.19), cette température maximale est de 954°C . La température modélisée au niveau du thermocouple SPS n'est pas la valeur maximale de notre dispositif à ce temps. Il y a un écart de 38°C entre la température maximale et la température au niveau du thermocouple SPS.

La température minimale modélisée pour le dispositif est 126°C, ce qui nous fait une amplitude de température de 828°C sur l'ensemble de notre dispositif à $t = 540$ s. Sur cette figure, les lignes de courant modélisées dans notre dispositif traversent l'échantillon de manganèse.

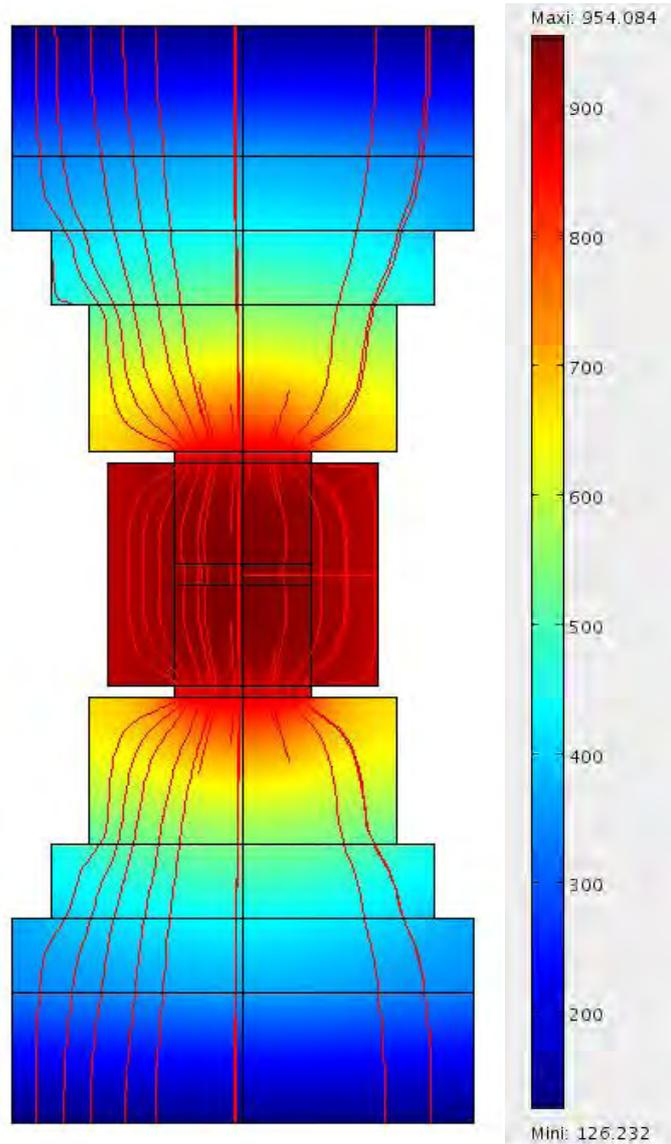


Figure IV.19 : Coupe verticale de la colonne pour un échantillon de manganèse à $t = 540$ s : température et lignes de courant

Lorsque nous observons la répartition de température selon la position radiale au niveau de l'échantillon à $t = 700$ s (Figure IV.20), nous constatons que la température maximale modélisée de 892°C se situe au centre de l'échantillon. Nous avons une différence de 15°C entre le centre et la périphérie de l'échantillon à 877°C, et 22°C entre les surfaces intérieure et extérieure de la matrice en graphite (température de surface 855°C). Nous avons un écart de température de 37°C entre le centre de l'échantillon et l'extérieur de la matrice. Sur cette figure nous pouvons distinguer l'interface entre l'échantillon et la matrice en graphite, la différence d'aspect des répartitions en température est due aux différences de propriétés entre le manganèse et le

graphite. Le centre de l'échantillon est plus chaud que sa périphérie, car il existe un flux thermique de l'échantillon vers la matrice à l'interface entre ces deux éléments. Dans notre modélisation nous n'avons pas de résistance thermique de contact entre les différents éléments, ce qui explique la continuité de la température.

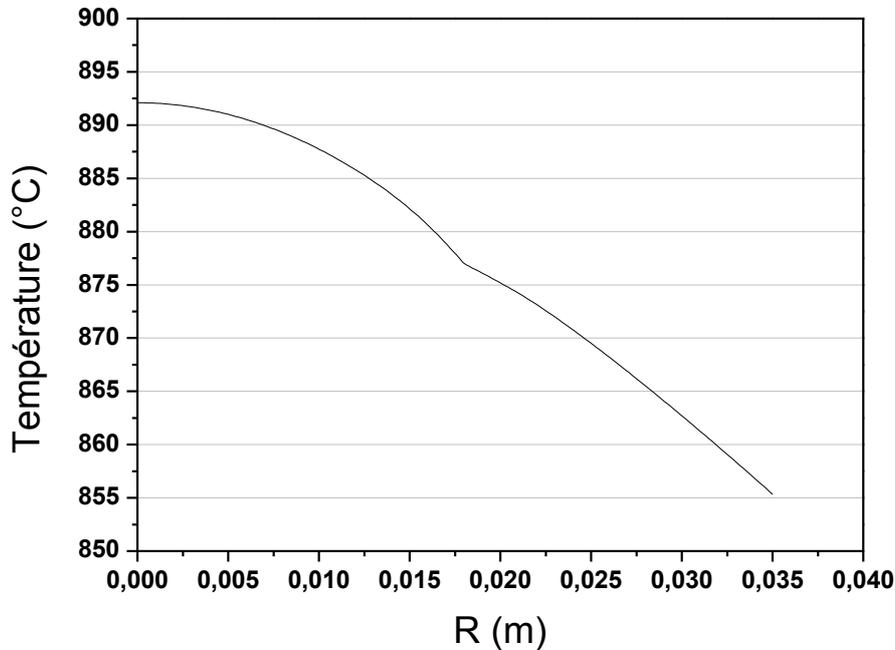


Figure IV.20 : Température modélisée selon la position radiale au niveau de l'échantillon de manganèse à $t = 700$ s

La résistivité du manganèse est plus faible que celle du graphite, ce qui implique que la densité de courant est supérieure dans l'échantillon (Figure IV.21). La répartition de la densité de courant selon la position radiale de la matrice est identique à tout instant de la modélisation, par exemple $t = 510$ s et $t = 540$ s. Il existe une forte discontinuité de la répartition de la densité de courant au niveau de l'interface échantillon/matrice. La densité de courant est plus importante à la périphérie de l'échantillon. Le changement de conductivité électrique entre l'échantillon de manganèse et la matrice en graphite induit des perturbations dans la répartition du courant dans la matrice. Loin de l'interface entre l'échantillon et la matrice, la densité de courant varie peu. Nous avons deux paliers de densité de courant, l'un au centre de l'échantillon et l'autre dans la paroi de la matrice.

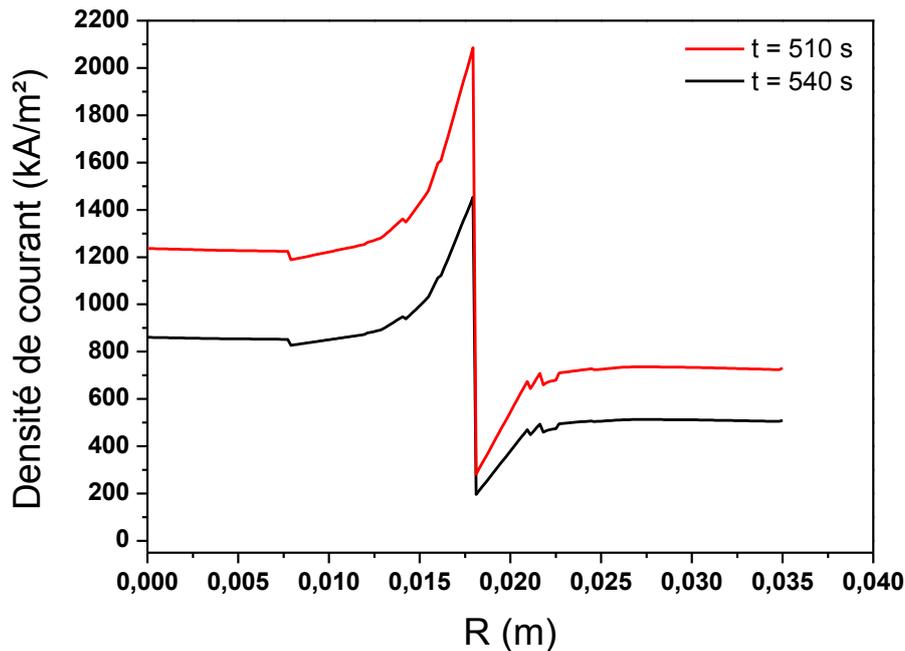


Figure IV.21 : Densité de courant modélisée selon la position radiale au niveau de l'échantillon à t = 540 s

Nous avons comparé les températures au niveau du thermocouple, et nous avons constaté que les températures modélisées étaient proches des mesures expérimentales. Nous comparons maintenant les températures des entretoises en graphite de la colonne de notre dispositif. Nous pouvons constater que la température modélisée pour les petites entretoises (Figure IV.22) possède la même rampe de température que les mesures jusqu'à environ t = 430 s. Au début du palier de température (t = 540 s), la modélisation conduit à un palier en température (600°C) de la petite entretoise alors que les mesures réalisées pendant l'expérimentation indiquent que leur température continue d'augmenter pour atteindre une valeur de 750°C en fin de palier.

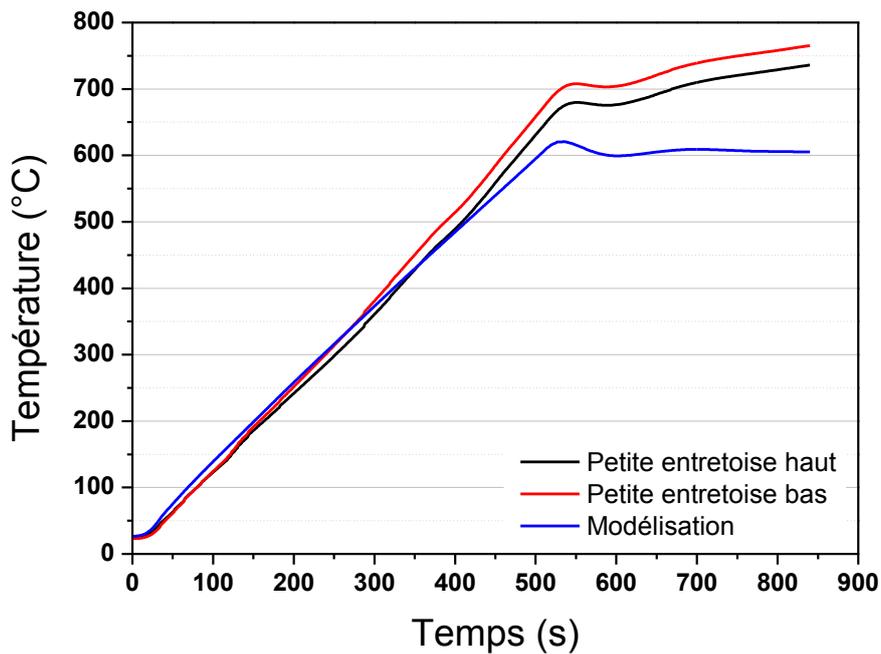


Figure IV.22 : Températures modélisées et mesurées des petites entretoises (haut et bas)

Pour les températures modélisées au niveau des grandes entretoises (Figure IV.23), nous pouvons constater que nous avons un écart important dès le début du cycle. La température modélisée atteint en fin de palier environ 400°C pour la modélisation, alors qu'elle dépasse la température 600°C dans la réalité.

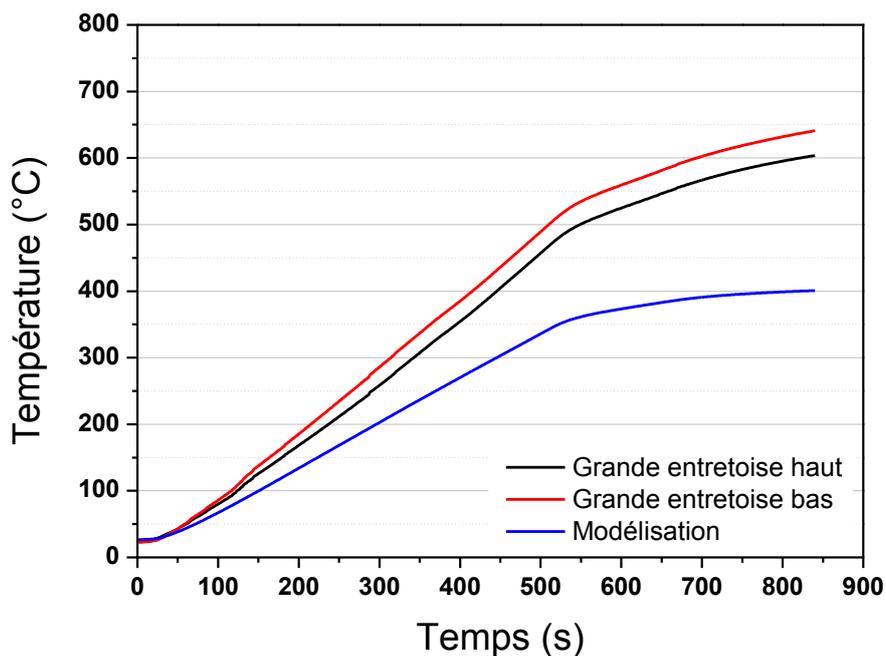


Figure IV.23 : Températures modélisées et mesurées des grandes entretoises (haut et bas)

Lorsque nous comparons l'intensité efficace modélisée avec l'intensité efficace du courant mesurée (Figure IV.24), nous constatons tout comme dans le cas de l'expérience sans échantillon qu'après 100 secondes l'intensité modélisée est plus faible que celle mesurée. Pour la différence $I_{\text{ex}} - I_{\text{mo}}$, nous avons un écart d'environ 600 A à $t = 510$ s, 230 A à $t = 540$ s et 400 A en fin de palier. L'absence de Papyex[®] dans la description de notre géométrie d'étude doit sûrement modifier la résistance globale de l'outillage SPS dans notre modélisation par rapport à la réalité ce qui a une influence sur le calcul de l'intensité. L'écart entre l'intensité calculée et mesurée augmente également avec l'avancement de la manipulation. La résistance électrique du graphite en fonction de la température choisie pour définir le graphite ne semble pas correctement convenir sur l'ensemble du domaine de température étudié.

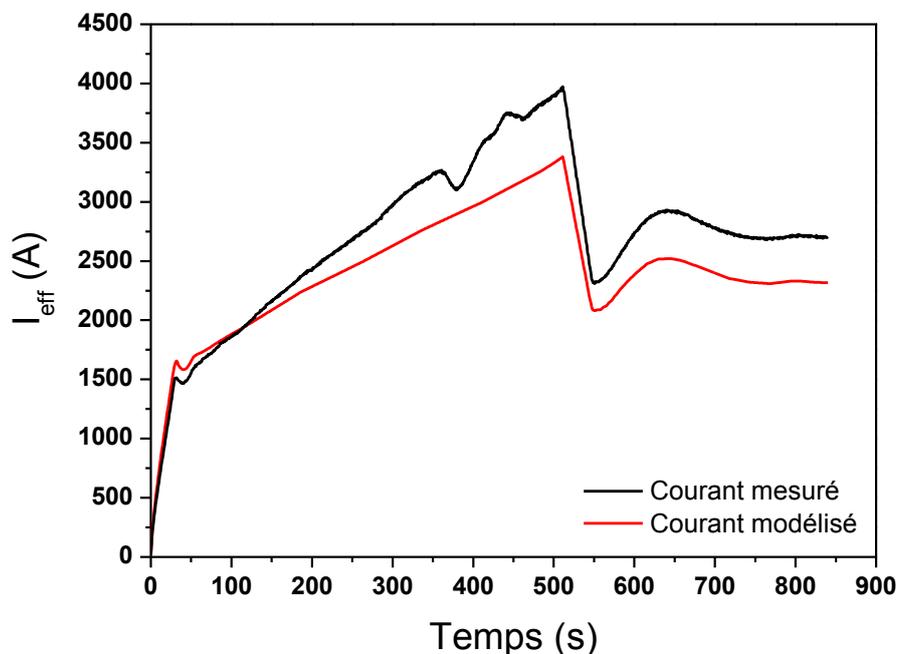


Figure IV.24 : Intensité efficace du courant modélisé et mesuré dans le dispositif :

IV.5.3 Etude d'un matériau isolant

Pour la modélisation avec l'échantillon en alumine, la température calculée au niveau du thermocouple (Figure IV.25) suit la rampe en température mesurée jusqu'au environ de $t = 270$ s. La température modélisée est ensuite plus faible, et atteint 879°C au début de palier au lieu de 918°C pour la mesure expérimentale. Comme pour les résultats du manganèse, la température du palier modélisée n'est pas constante, elle décroît et atteint une température de 837°C en fin de palier.

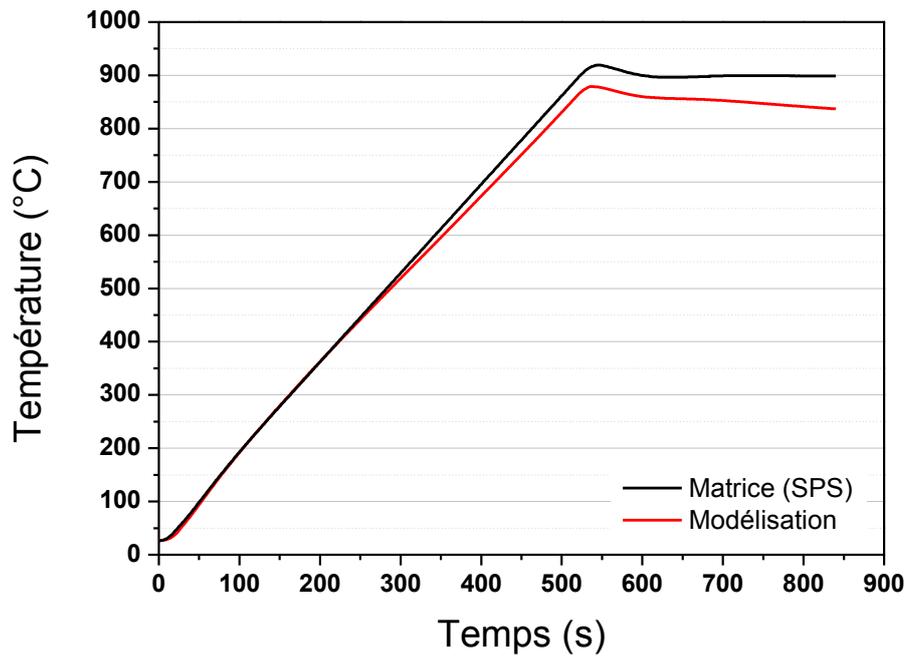
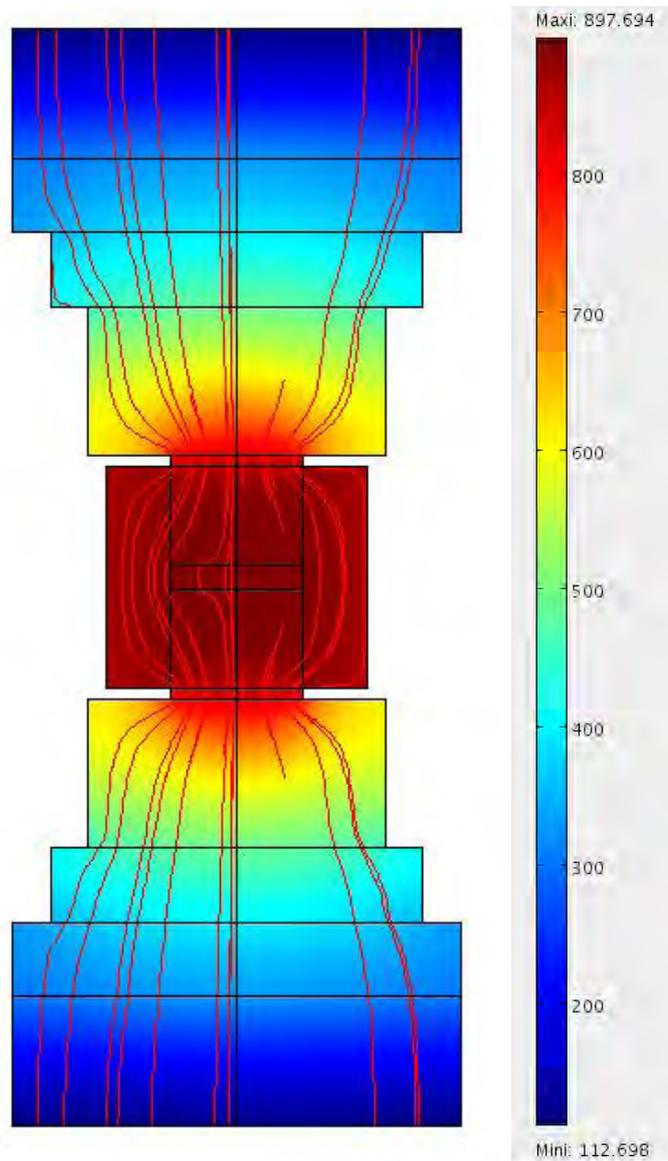


Figure IV.25 : Températures modélisées et mesurées au thermocouple SPS :

Lorsque nous observons la coupe verticale de notre dispositif à $t = 540$ s (Figure IV.26), nous constatons que la température maximale modélisée est de 898°C pour 879°C au niveau du thermocouple en surface de matrice, nous avons seulement 19°C d'écart de température. La température minimale modélisée est 113°C , soit une amplitude de 785°C sur l'ensemble du dispositif à $t = 540$ s. Sur cette figure, nous pouvons constater que les lignes de courant ne passent pas par l'échantillon, elles contournent l'échantillon en passant par la matrice.



Lorsque nous observons la répartition de la température selon la position radiale au niveau de l'échantillon à $t = 700$ s (Figure IV.27), nous pouvons constater que la température est homogène au niveau de l'échantillon. La température modélisée au centre de l'échantillon, $867,5^{\circ}\text{C}$, est légèrement plus faible qu'à la périphérie 868°C . Nous avons seulement $0,5^{\circ}\text{C}$ d'écart de température sur le rayon de l'échantillon dans notre modélisation. La température en surface extérieure de la matrice est de 848°C , soit un écart de température de 20°C avec la surface interne de la matrice.

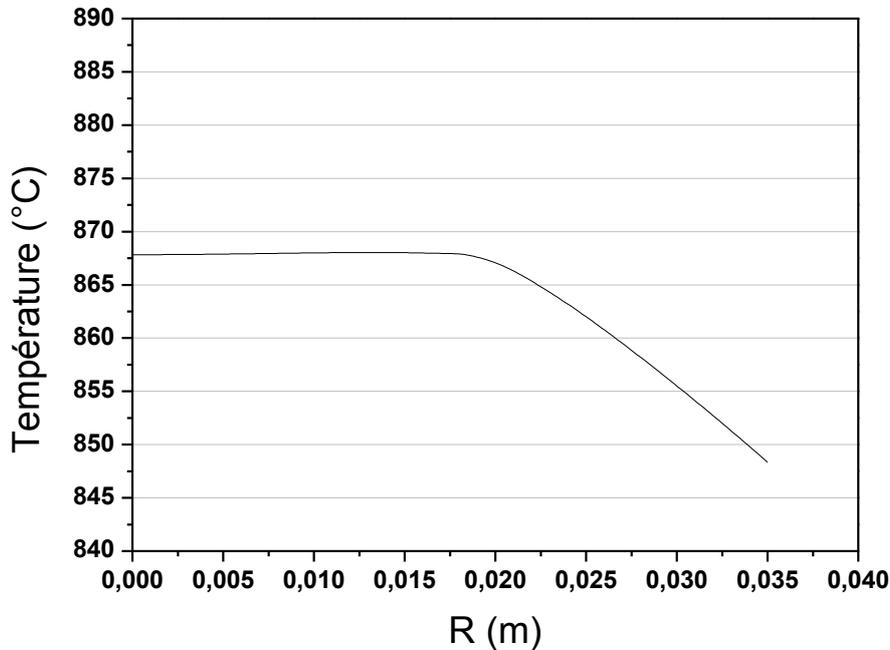


Figure IV.27 : Température modélisée selon la position radiale au niveau de l'échantillon d'alumine à $t = 700$ s

Lorsque nous observons la répartition de la densité de courant sur le rayon de la matrice (Figure IV.28), nous constatons que nous n'avons pas de courant au niveau de l'échantillon, et que la plus forte densité se situe sur la surface interne de la matrice, en contact avec l'échantillon. Le changement de conduction électrique entre la matrice en graphite et l'échantillon en alumine est fortement marqué, mais le courant provenant et sortant des pistons en contact avec les parois internes de la matrice, le courant aurait tendance à se concentrer à proximité de l'interface entre l'échantillon et la matrice. La température la plus élevée selon la position radiale se situe à l'interface entre l'échantillon et la matrice, dans la matrice. Le plus fort de l'effet joule se réalise donc à ce niveau de la matrice et l'échantillon est chauffé par conduction.

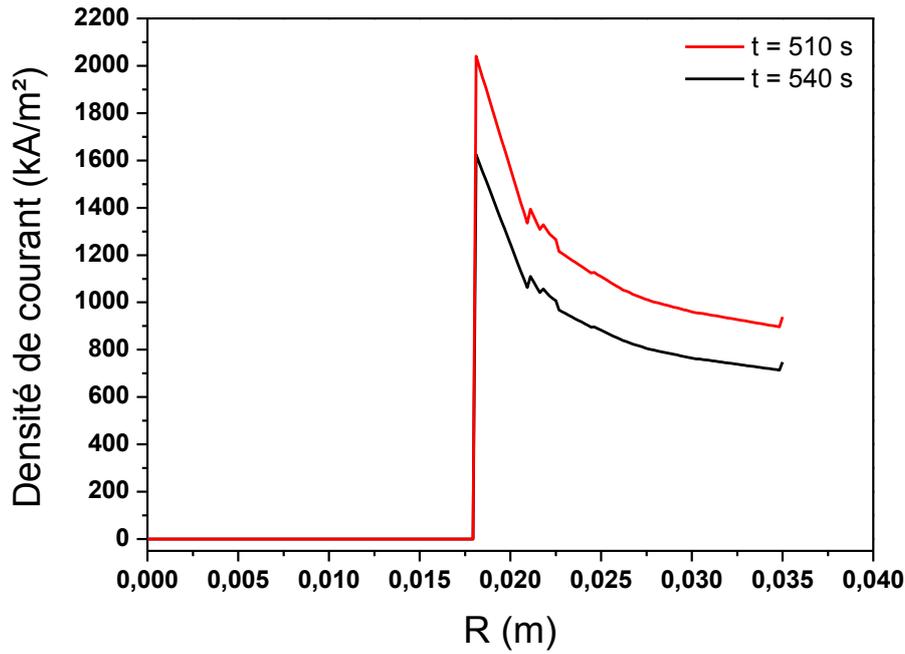


Figure IV.28 : Densité de courant modélisée selon la position radiale au niveau de l'échantillon en alumine à $t = 540$ s

Lorsque nous observons la température modélisée pour les petites entretoises (Figure IV.29), nous constatons un comportement du dispositif similaire à celui observé pour le manganèse. La température modélisée ne diverge des mesures expérimentales que vers $t = 430$ s, et la température modélisée en fin de palier est de 583°C , alors que nous avons mesuré des températures comprises entre 668°C et 705°C .

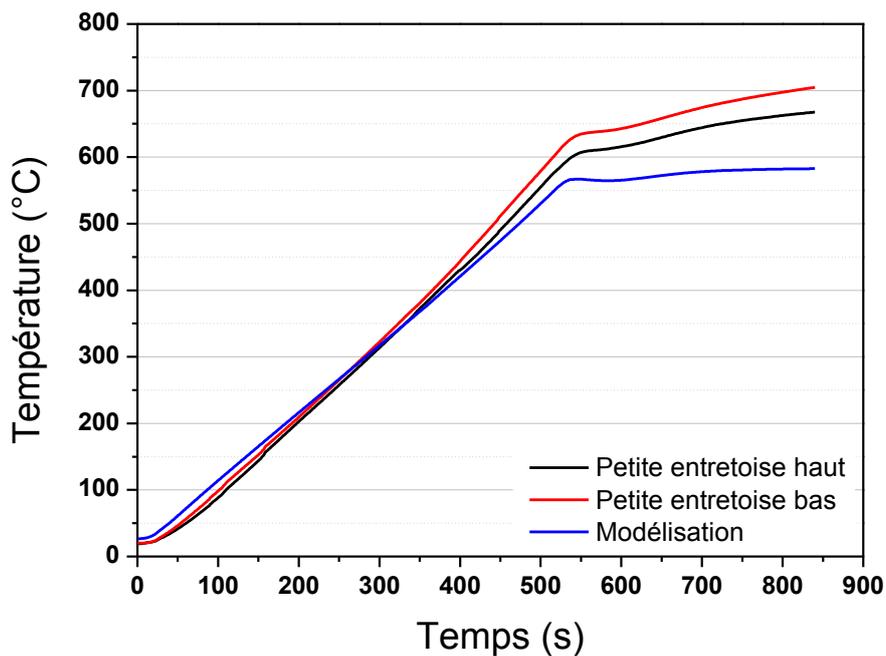


Figure IV.29 : Températures modélisées et mesurées des petites entretoises (haut et bas)

Lorsque nous observons la température des grandes entretoises (Figure IV.30), nous constatons que la température modélisée est largement inférieure à celles qui ont été mesurées. La température modélisée en fin de palier est de 382°C alors que nous avons mesuré des températures comprises entre 524°C et 574°C.

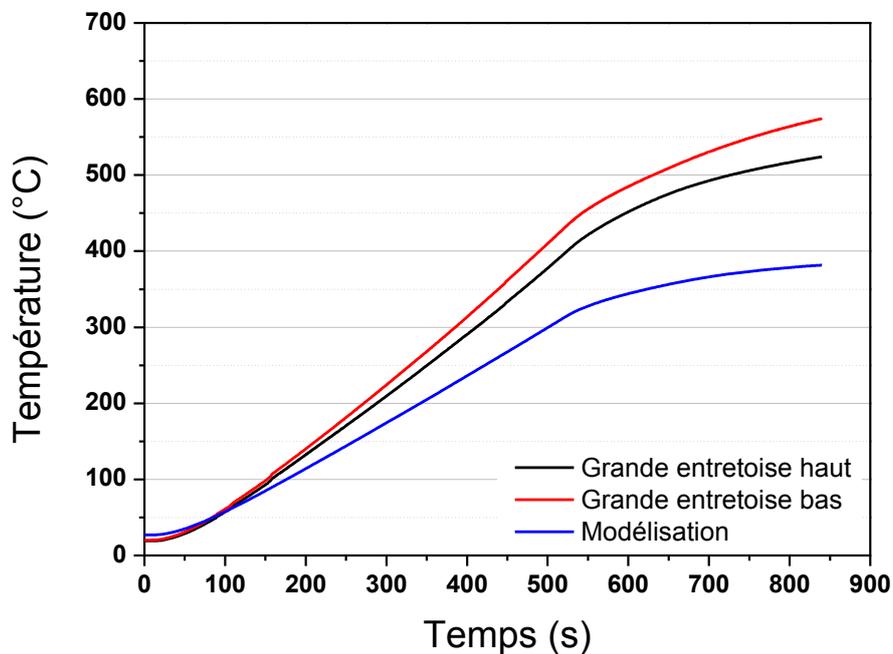


Figure IV.30 : Températures modélisées et mesurées au niveau des grandes entretoises (haut et bas)

Maintenant si nous observons les températures calculées dans notre modélisation au niveau de la matrice pour la modélisation avec l'échantillon d'alumine, nous pouvons constater que les températures à différentes profondeurs au niveau de l'échantillon (Figure IV.31) ont à $t = 540$ s un écart de seulement 18 C est observé entre les thermocouples à 3 et 16 mm en fin de palier il n'est plus que de 14 C, alors que nous avons mesuré 55°C.

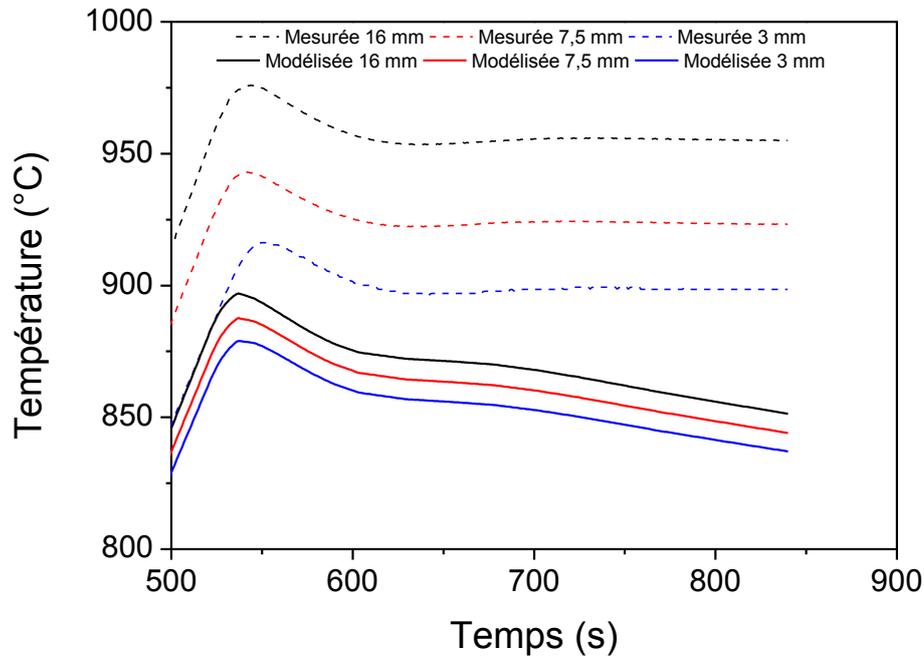


Figure IV.31 : Températures mesurées et modélisées à différentes profondeurs de la surface de la matrice

Les températures modélisées pour le thermocouple à 16 mm sont de 897 °C à $t = 540$ s pour 975 °C mesurée, et 851 °C modélisée en fin de palier pour 955 °C mesurée (Figure IV.32). Les températures modélisées à proximité de l'échantillon présentent un écart important avec les mesures expérimentales ce qui indique qu'à ce stade notre modélisation n'est pas conforme à la réalité. Nous pensons que l'absence de la feuille de graphite dans notre modélisation contribue fortement à l'écart avec la réalité. Nous avons constaté dans le chapitre précédent (chapitre instrumentation) que le Papyex[®] avait un rôle important dans le chauffage des échantillons isolants. Etant le principal collecteur de courant, il avait une température largement supérieure à l'ensemble du montage matrice/échantillon.

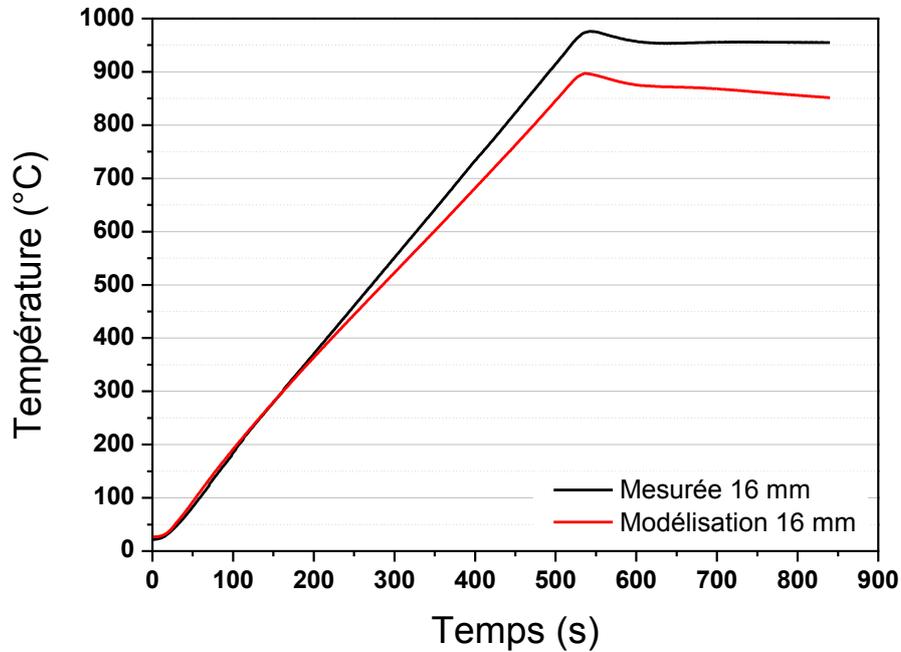


Figure IV.32 : Températures modélisées et mesurées au niveau de l'échantillon à 16 mm de la surface

Lorsque nous regardons les températures à 5 mm du bord supérieur de la matrice comme indiqué sur la Figure IV.7 (Figure IV.33), nous pouvons constater que nous retrouvons les mêmes résultats, à quelques degrés près, que pour les températures au thermocouple du SPS. Nous avons 35°C de différence entre la modélisation et la réalité à $t = 540$ s, et 70°C en fin de palier. Quand nous observons les températures au niveau des pistons (Figure IV.34), nous retrouvons le même profil de température entre la modélisation et les valeurs expérimentales. Nous avons un pic de température correspondant au maximum de tension à $t = 510$ s. Nous avons un écart de température de 75°C à $t = 510$ s, et 100°C et 120°C en fin de palier.

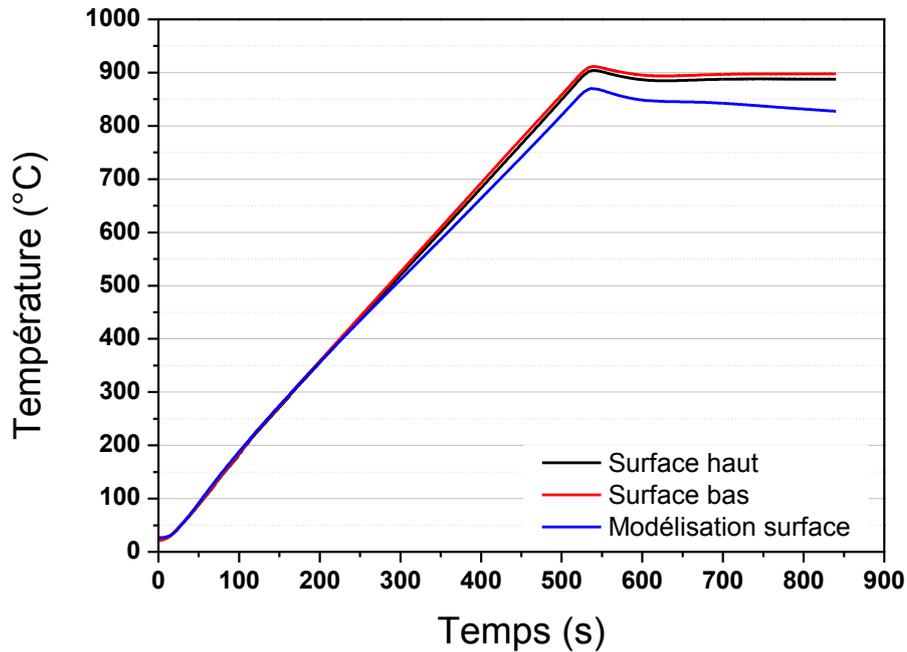


Figure IV.33 : Températures modélisées et mesurées à 5 mm des bords de la matrice (haut et bas)

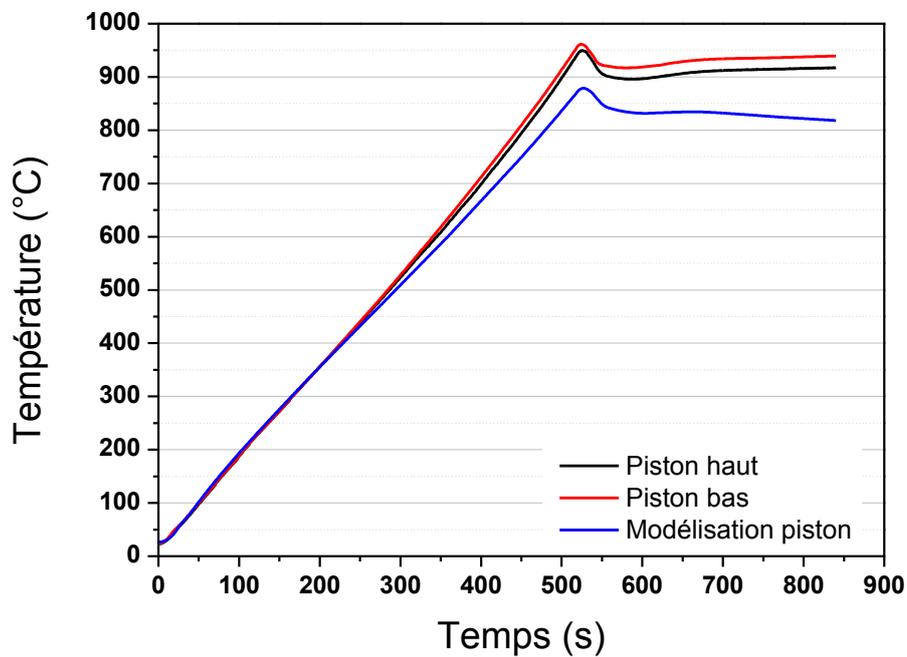


Figure IV.34 : Températures modélisées et mesurées des pistons

De manière similaire aux deux précédentes simulations (sans échantillon et manganèse) lorsque nous observons les intensités efficaces (Figure IV.35), nous constatons une nouvelle fois que l'intensité calculée dans la modélisation est inférieure à l'intensité mesurée. Nous avons un

écart de 660 A à $t = 510$ s, 440 A à $t = 540$ s et 460 A à la fin du palier. La résistance totale de l'outillage en graphite est donc encore trop élevée par rapport à la réalité. Il sera important de savoir si en modifiant les valeurs de la résistance électrique en fonction de la température, nous retrouvons dans notre modélisation les mêmes valeurs d'intensité.

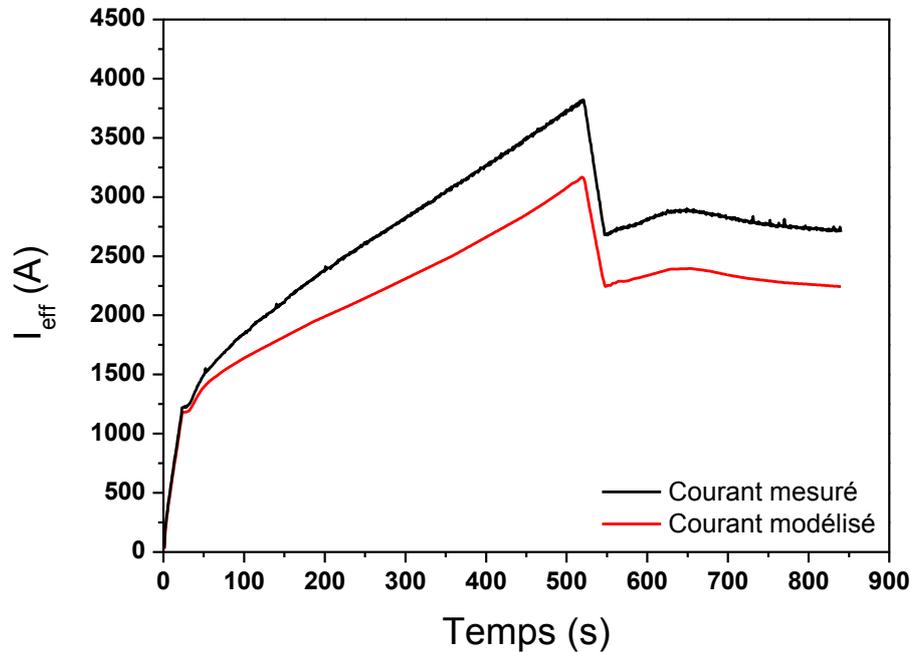
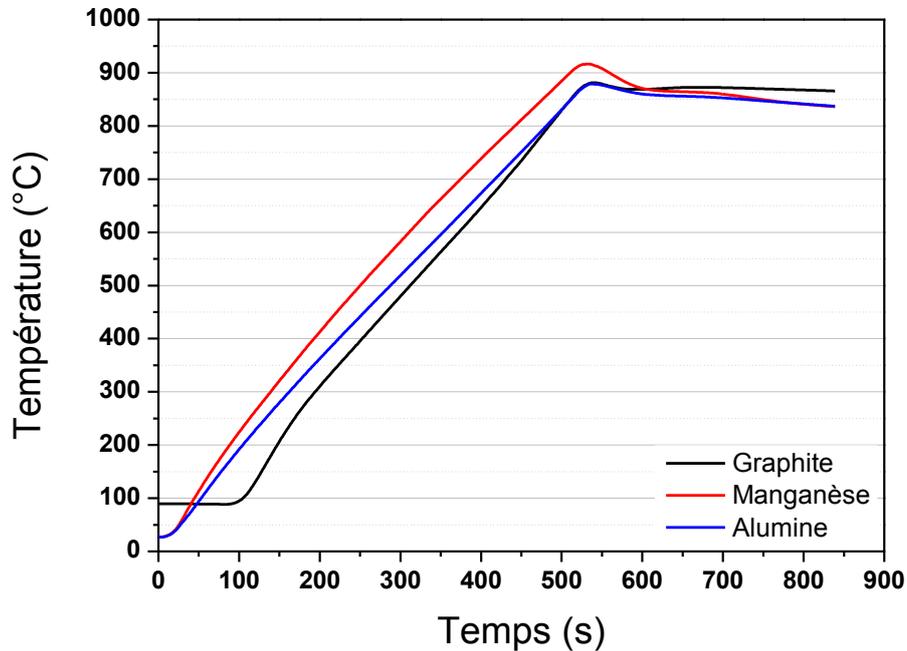


Figure IV.35 : Evolution du courant modélisé et enregistré

IV.5.4 Comparaison des résultats de la modélisation

Lorsque nous observons les profils de température modélisée au niveau du thermocouple de l'automate SPS, nous constatons que nous retrouvons bien l'allure de température programmée (Figure IV.36). Les rampes sont relativement bien respectées, les écarts entre les valeurs expérimentales et la modélisation sont en début de palier $t = 540$ s relativement modérés : environ 44°C pour le graphite (cas sans échantillon), 10°C pour le manganèse et 40°C pour l'alumine. Néanmoins il est important de noter que les températures modélisées ne sont pas constantes et diminuent tout le long du palier pour le manganèse comme l'alumine. Ces diminutions des températures modélisées sont probablement dues aux enregistrements de tensions efficaces sur le palier, car les valeurs de tension ne sont pas constantes sur le palier en température. (cf. IV.4.4).

Figure IV.36 : Températures thermocouples modélisées : graphite, Mn et Al_2O_3

Nous avons observé (cf. §) que la tension aux bornes de la colonne diminue sur le palier en température à 900°C traduisant le fait que l'appareillage SPS fournit de moins en moins d'énergie pour maintenir la température de consigne. Parallèlement aux mesures de températures sur la matrice nous avons dédié un thermocouple de l'instrumentation pour l'enregistrement de l'évolution de la température de l'enceinte pendant toute la durée du cycle thermique. Du fait du rayonnement des outillages et de la colonne SPS, la température de l'enceinte ne reste pas à 300K, elle augmente régulièrement pendant tout le cycle pour atteindre quasiment les 500°C à la fin des 5 minutes de palier (Figure IV.37). En conséquence, nous devons considérer d'une part que la perte thermique du dispositif diminue pendant l'augmentation de la température de l'enceinte, et d'autre part que l'enceinte réfléchit le rayonnement émis par le dispositif ce qui a pour influence de diminuer le besoin énergétique du dispositif pour maintenir la température de palier. Nous pourrions donc améliorer notre simulation en introduisant dans le modèle une température d'enceinte variable, et en rajouter les parois en inox autour de la colonne de notre dispositif.

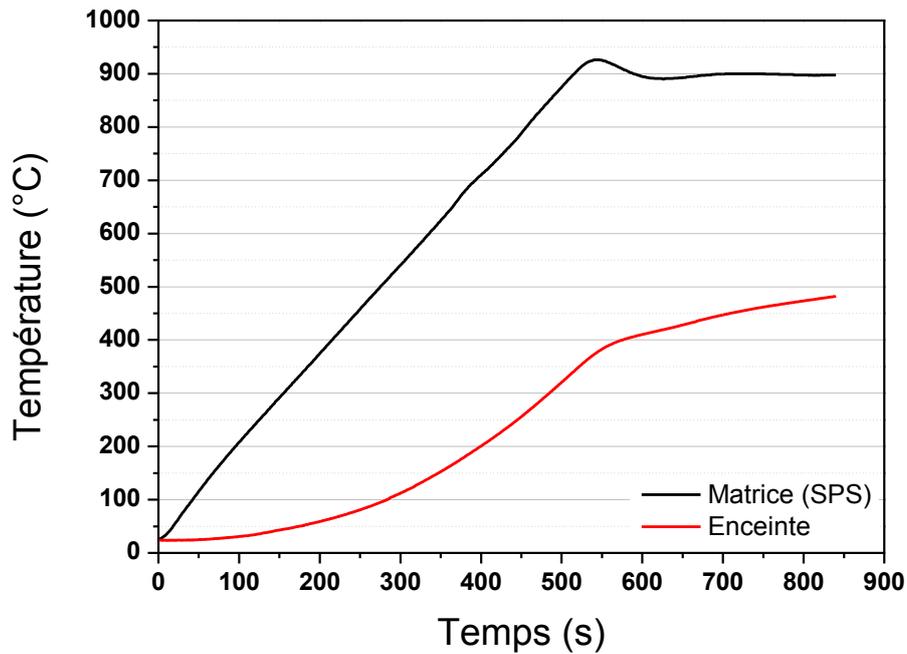


Figure IV.37 : Températures de la matrice et de l'enceinte pendant l'expérimentation du manganèse

Lorsque nous comparons les températures selon la position radiale au niveau de l'échantillon à $t = 700$ s (Figure IV.38), nous constatons que l'échantillon d'alumine a une température homogène avec une variation de $0,5^{\circ}\text{C}$, alors que l'échantillon de manganèse a un écart de température d'environ 15°C entre son centre et sa périphérie. Lorsque nous observons le gradient de température dans la matrice, nous constatons que les diminutions de température entre les surfaces interne et externe sont quasiment identiques pour les trois différentes modélisations : 24°C pour le graphite, 22°C pour le manganèse et 20°C pour l'alumine.

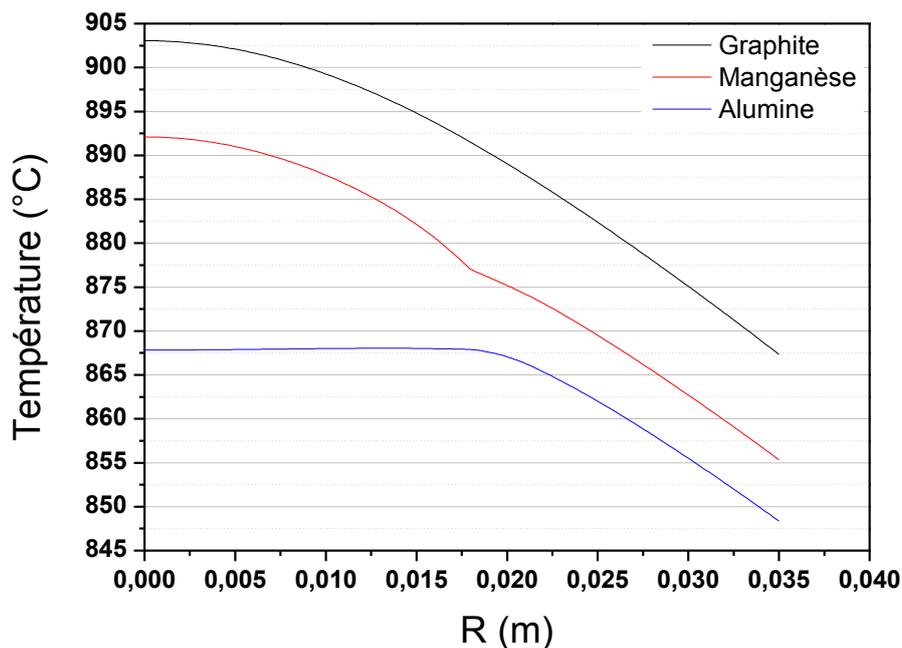


Figure IV.38 : Températures sur le rayon au niveau de l'échantillon à $t = 700$ s : Graphite, Mn et Al_2O_3

Lorsque nous comparons les températures des dispositifs avec échantillon, manganèse et alumine (Tableau IV.3), nous pouvons constater que nous avons le minimum d'écart de température au niveau des matrices. Les températures modélisées au niveau des petites entretoises possèdent une rampe en température similaire aux mesures jusqu'à $t = 430$ s, mais les températures divergent ensuite jusqu'à la fin du palier. Nous retrouvons, comme dans l'expérimentation, des températures de matrice quasi-identiques, et des températures de petites entretoises supérieures pour le cas du manganèse par rapport au cas de l'alumine. Les températures modélisées au niveau des grandes entretoises sont toujours inférieures aux mesures, et les résultats expérimentaux thermiques sont identiques. Nous constatons que plus nous nous écartons de la matrice, plus les écarts de températures entre les modélisations et les mesures expérimentales sont importants. Nous pouvons supposer que les pertes thermiques considérées dans la modélisation au niveau des pièces en Inconel sont peut être supérieures à la réalité.

Lorsque nous comparons les températures à différents instants, en début et fin de palier, nous constatons que les écarts entre les mesures et la modélisation augmentent quels que soient la nature de l'échantillon et le point du dispositif étudié. Nous pouvons penser que cela est dû à la diminution de la tension efficace mesurée utilisée comme condition limite électrique, variable de l'équation pour décrire l'effet joule. De plus nous pouvons mettre en question le rayonnement de notre dispositif vers l'enceinte, l'influence de l'enceinte et des parois en inox autour de notre dispositif à haute température n'est pas complètement prise en compte et pourrait expliquer la diminution de la température de notre dispositif.

Tableau IV.3 : Tableau des températures mesurées et modélisées pour le manganèse et l'alumine (en °C)

Point de mesure	Temps (t)	ΔT Manganèse (°C)			ΔT Alumine (°C)		
		Mesurées	Modélisées	Écarts	Mesurées	Modélisées	Écarts
		H / B	H / B	H / B	H / B	H / B	H / B
Thermocouple	$t = 540$ s	926	916	10	918	879	39
SPS	$t = 840$ s	900	836	64	900	837	63
Petites entretoises	$t = 540$ s	677/706	620	57/86	600/628	567	33/61
	$t = 840$ s	736/765	605	131/160	668/705	583	85/122
Grandes entretoises	$t = 540$ s	495/528	358	137/170	413/447	358	55/89
	$t = 840$ s	604/641	401	203/240	524/574	382	122/192

H : éléments du haut, au-dessus de la matrice

B : éléments du bas, au-dessous de la matrice

Lorsque nous observons les écarts d'intensité efficace, $I_{ex} - I_m$ (Tableau IV.4), nous constatons que les intensités modélisées sont toujours inférieures à celles mesurées. Cela est cohérent avec les différences de température que nous avons dans nos différentes modélisations. Les plus grands écarts d'intensités sont observés dans la modélisation du graphite seul – c'est pour cet échantillon que les écarts en température sont les plus grands. Pour les deux types d'échantillons (Manganèse et Alumine) les écarts sur les différences d'intensité ($I_{ex} - I_m$) sont plus faibles que pour la modélisation sans échantillon. Nous avons également moins d'écart en température au niveau de la matrice pour la modélisation avec l'échantillon en manganèse au début du palier en température (Tableau IV.3).

Ayant comme conditions limites électriques la tension efficace mesurée, nous pensions retrouver la même valeur d'intensité efficace dans le modèle. Nous avons donc des interrogations sur la résistivité du graphite introduite dans notre modèle. Pour obtenir des intensités efficaces identiques, il nous faudrait avoir une résistivité plus faible que celle utilisée dans notre modèle. De manière générale nous avons vu que les températures données par le modèle sont sous-estimées, une diminution de la résistivité du graphite devrait à tension constante entraîner une augmentation de l'intensité du courant traversant l'outillage et par conséquent sa température.

Tableau IV.4 : Différences d'intensité efficace entre les mesures et la modélisation

$I_{ex} - I_m$	Graphite	Manganèse	Alumine
t = 510 s	1200 A	600 A	660 A
t = 540 s	700 A	230 A	440 A
t = 840 s	900 A	400 A	460 A

Lorsque nous comparons la répartition de la densité de courant pour chaque cas modélisé (Figure IV.39), nous pouvons constater que nous avons 3 profils différents. Dans le cas du graphite, modélisation sans échantillon, la densité de courant est plus homogène qu'avec les échantillons. La modélisation de l'alumine nous indique qu'il n'y a pas de courant dans l'échantillon. La plus forte densité de courant se situe sur la surface interne de la matrice, ce qui est le contraire pour le cas du manganèse. Pour le manganèse, la densité de courant la plus importante se situe à la périphérie de l'échantillon.

Il faut également noter que les comparaisons entre les intensités efficaces modélisées et mesurées des différentes expérimentations, montrent que les valeurs modélisées sont toujours inférieures, et l'écart est le plus important pour le montage avec le graphite seul. Ceci nous

permet de conclure premièrement que les densités de courant à $t = 540$ s au niveau de la matrice sont sous-estimées par rapport à la réalité expérimentale, et deuxièmement que les propriétés électriques du graphite ne correspondent pas à nos expérimentations. De plus, nous ne savons pas expérimentalement si la résistance électrique du graphite est uniforme sur l'ensemble de l'outillage en graphite.

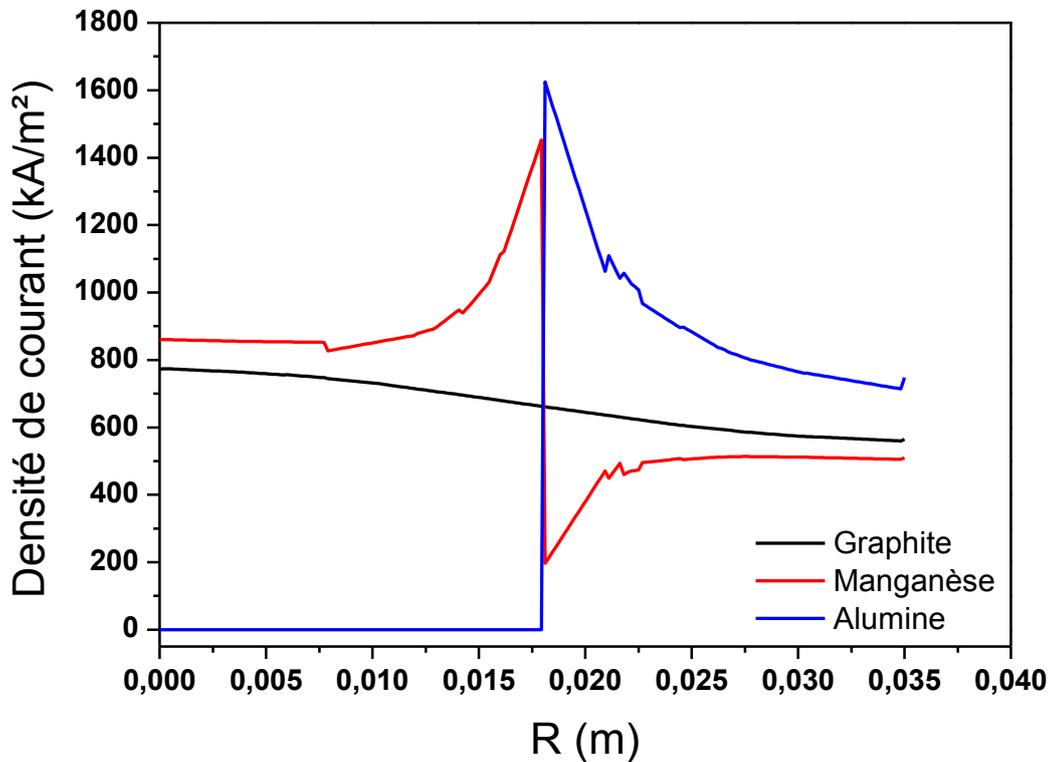


Figure IV.39 : Densités de courant modélisé au niveau de l'échantillon à $t = 540$ s : graphite, Mn et Al_2O_3

IV.5.5 Modélisation avec la température de l'enceinte pour l'alumine

Comme nous l'avons vu précédemment la température de l'enceinte varie fortement pendant le cycle thermique étudié (matrice de 36mm jusqu'à 900°C). Les mesures de l'instrumentation nous permettent de connaître la température de l'enceinte à tout instant –a titre d'exemple celle-ci atteint 269°C à $t = 540$ s, et 464°C à la fin du palier du cycle (Figure IV.40). Dans notre modèle initial, la température de l'enceinte était fixée à 300 K, ce qui ne correspond pas à la réalité expérimentale. Ainsi, afin d'améliorer notre modélisation nous avons donc choisi d'intégrer l'évolution de la température de l'enceinte comme condition limite thermique pour le rayonnement des parois verticales.

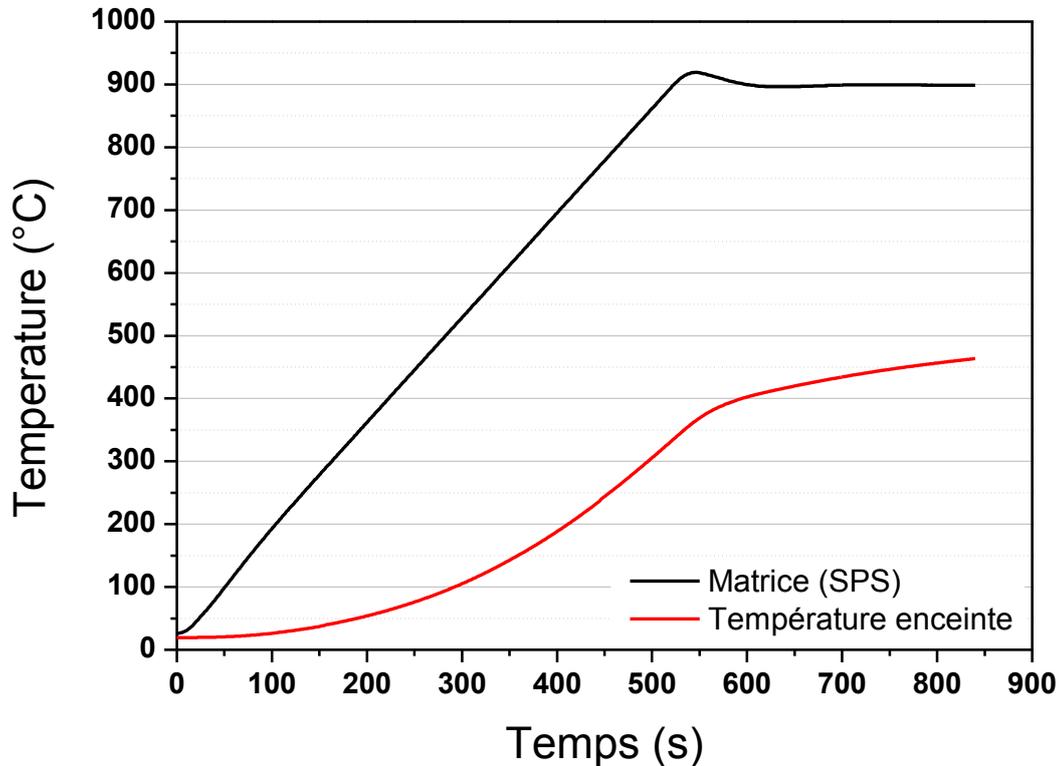


Figure IV.40 : Températures de la matrice et de l'enceinte pendant l'expérimentation sur l'alumine

La température modélisée au niveau du thermocouple SPS possède la même rampe de température que les mesures expérimentales. Nous pouvons cependant noter que le palier de température présente une différence entre nos deux modélisations. La température modélisée est plus stable sur la durée du palier (Figure IV.41) et est de 863°C en fin de cycle au niveau du thermocouple en surface de matrice. Comme l'on pouvait s'y attendre, la température de l'enceinte a donc une réelle influence dans la description thermique de notre dispositif. Nous avons donc moins de pertes thermiques au niveau des parois verticales lorsque la température de l'enceinte augmente. Nous retrouvons cependant toujours un écart de température avec la réalité expérimentale qui doit être dû à la définition des propriétés du graphite et à la non prise en compte des résistances thermiques et électriques des contacts et de la feuille de graphite (Papyex®).

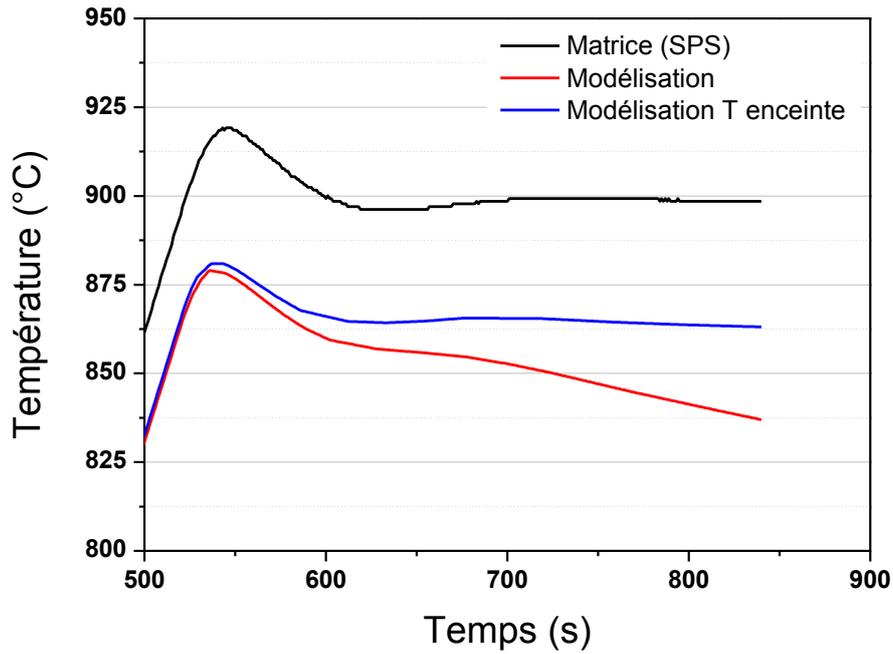


Figure IV.41 : Températures modélisées et mesurées au thermocouple SPS sur le palier

Lorsque nous observons la température des petites entretoises (Figure IV.42), nous nous apercevons que la température de l'enceinte influence également sur les valeurs de température sur le palier. Nous obtenons 610°C dans cette modélisation, alors que nous obtenions 583°C dans notre modèle initial. Nous sommes encore loin des valeurs mesurées (668°C et 705°C), mais l'aspect de la courbe de température modélisée avec la température de l'enceinte se rapproche sensiblement de celui des mesures.

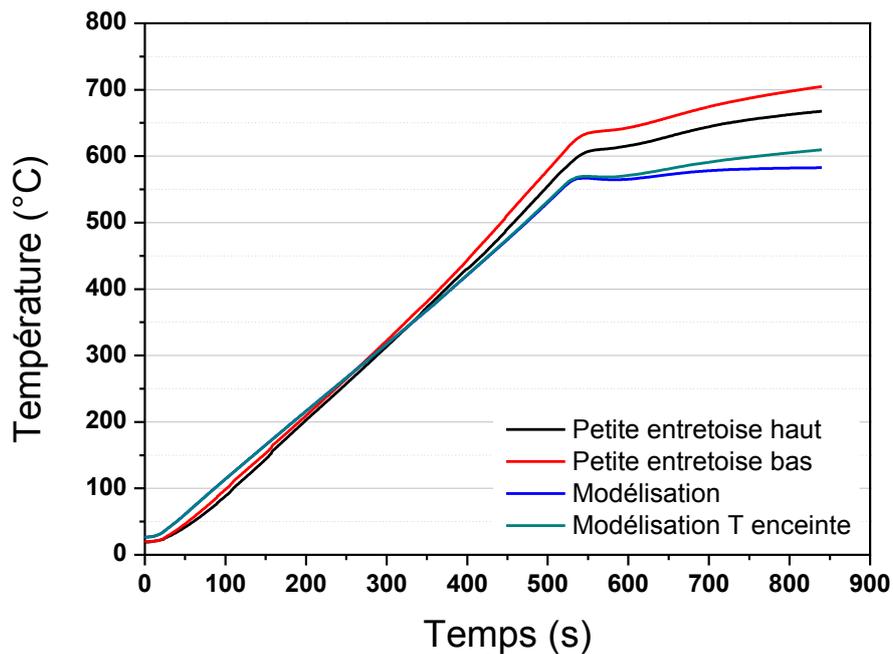


Figure IV.42 : Températures des petites entretoises : modélisées et mesurées (haut et bas)

Lorsque nous observons la température au niveau des grandes entretoises, la température de l'enceinte modifie l'évolution de la température pendant le palier de température. Nous obtenons 406°C en fin de cycle dans ce modèle, alors que nous avons 382°C dans le modèle initial (524°C et 574°C). Nous sommes loin des valeurs expérimentales, cela est probablement dû à la définition des propriétés du graphite de cette pièce, ainsi qu'à la condition limite thermique de conducto-convection au niveau de l'Inconel.

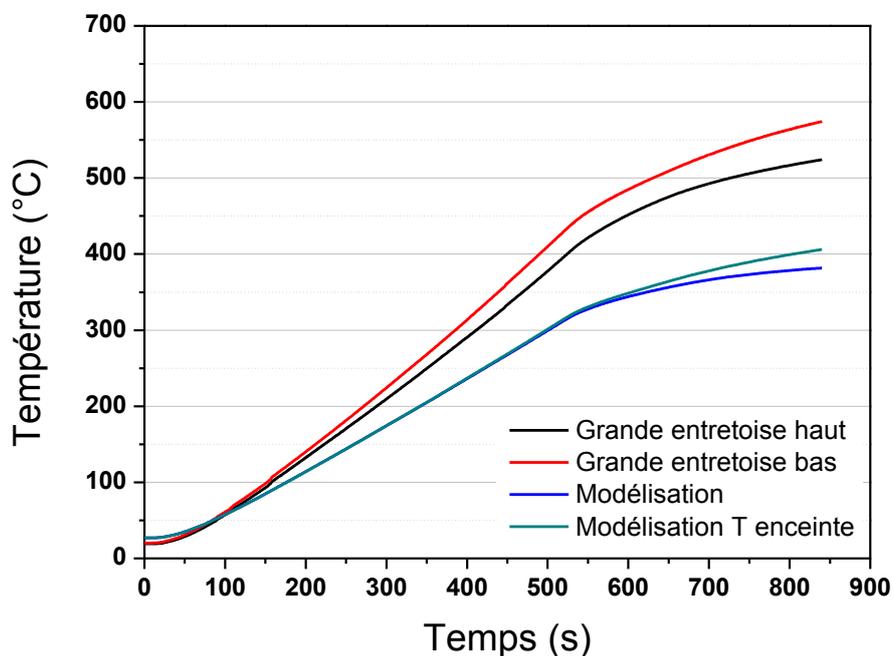


Figure IV.43 : Températures des grandes entretoises : modélisées et mesurées (haut et bas)

Lorsque nous observons la température à 16 mm de la surface de la matrice (Figure IV.44), nous retrouvons bien la stabilité de la température sur le palier que nous avons obtenu pour le thermocouple SPS. Nous obtenons une température modélisée de 876°C, alors que nous avons 851°C dans le modèle initial. Nous sommes cependant encore loin de la température de 955°C mesurée. Cette différence est probablement due, en partie, à l'absence des résistances de contact et de la feuille de graphite.

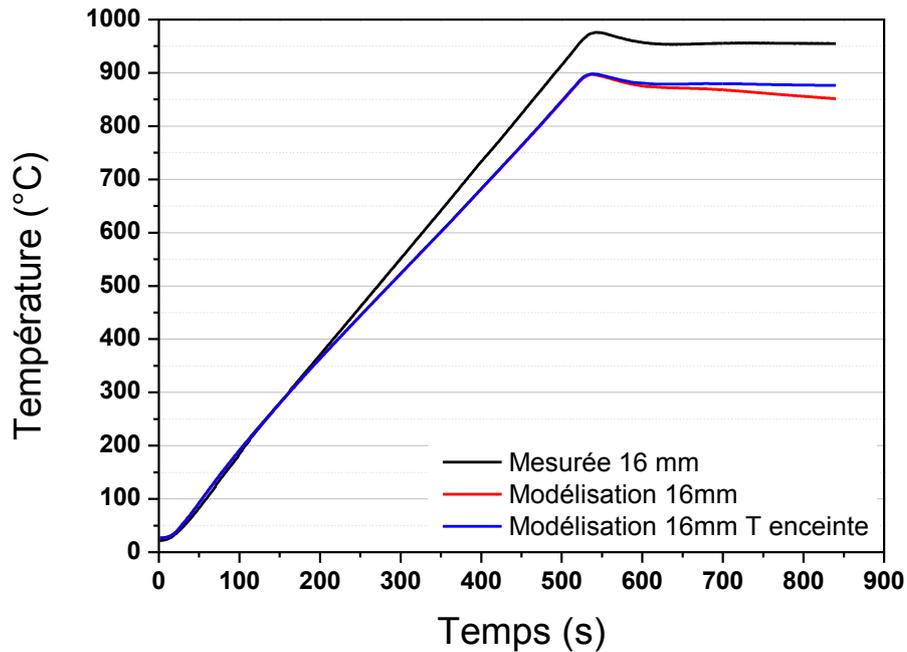


Figure IV.44 : Températures modélisées et mesurées au niveau de l'échantillon à 16 mm de la surface

Lorsque nous observons l'intensité du courant calculé dans le modèle avec la température d'enceinte, nous nous apercevons qu'il n'y a aucune différence avec notre modèle initial (Figure IV.45). La stabilité de la température pendant le palier n'influe pas sur le calcul de l'intensité de courant. Nous avons des résultats de températures modélisées plus proches des mesures expérimentales, mais les résultats en courant sont identiques entre les deux modèles. Les valeurs calculées du courant sont principalement influencées par la résistivité de l'ensemble du dispositif. Il est donc important d'étudier l'influence des propriétés du graphite sur les résultats de modélisation.

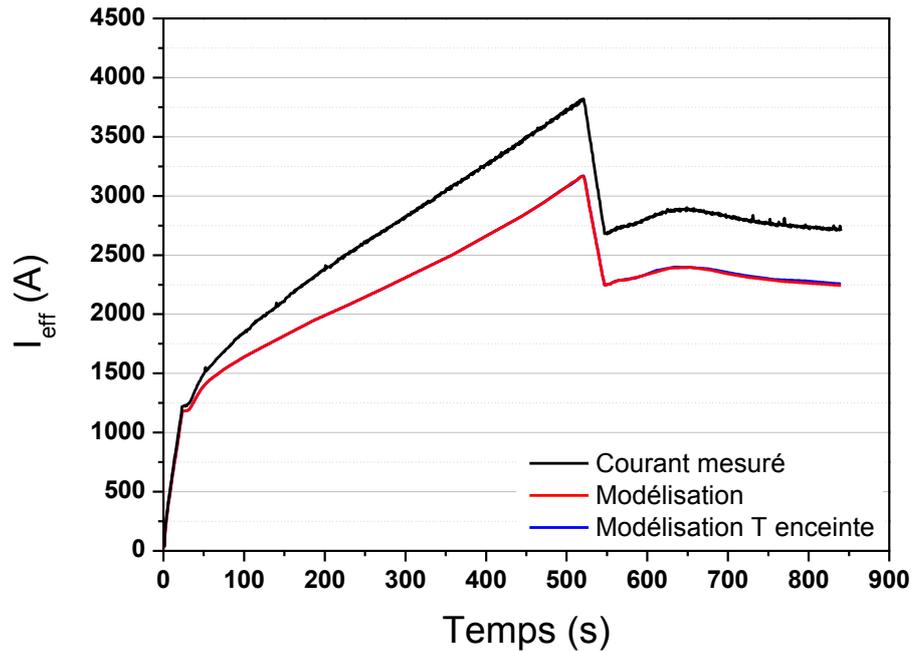


Figure IV.45 : Evolution du courant modélisés et enregistrée

IV.5.6 Modélisation avec de nouvelles propriétés de graphite pour l'alumine

Ayant constaté des différences d'intensité efficace entre les mesures et les modélisations, nous avons envisagé l'hypothèse que la résistivité du graphite issue de la littérature que nous avons utilisée dans notre modèle ne devait pas être exactement celle de notre dispositif. En conséquence, nous avons demandé à notre fournisseur de graphite (Mersen), l'évolution des propriétés de la nuance 2333 du graphite en fonction de la température. Il nous a cependant été précisé que ces valeurs sont indicatives et peuvent varier selon les lots de fabrication. Nous ne devons aussi pas oublier que les pièces en graphite dans notre dispositif sont soumises à de nombreux cycles thermiques, ce qui provoque un vieillissement des différents éléments, modifiant leurs propriétés intrinsèques. Nous avons choisi de modéliser le cas de l'échantillon d'alumine en modifiant les propriétés du graphite pour l'ensemble de la colonne de notre dispositif, la température de l'enceinte étant considérée constante et égale à 300K.

Pour la modélisation du procédé SPS, nous avons cherché à déterminer l'influence des propriétés du graphite sur les résultats de modélisation. De nouvelles valeurs de propriétés électriques et thermiques nous ont été procurées par notre fournisseur (Mersen). Nous avons cherché à déterminer l'impact de la résistance électrique et/ou de la conductivité thermique du

graphite sur les résultats de la modélisation. Nous avons comparé les résultats de modélisation obtenus avec les propriétés du fournisseur avec les résultats de nos premières modélisations.

Pour ce qui concerne la résistivité, celle fournie par Mersen est plus faible que celle utilisée pour notre modèle initiale (Figure IV.46). Le système SPS est caractérisé par la loi d'ohm $U = RI$. Pour une tension efficace donnée, si la résistance électrique diminue, alors le courant efficace doit augmenter. Nous cherchons à valider notre modèle en retrouvant les mêmes valeurs de courant efficace. L'augmentation du courant induit par la diminution de la résistivité devrait nous permettre de nous rapprocher des valeurs déterminées expérimentalement.

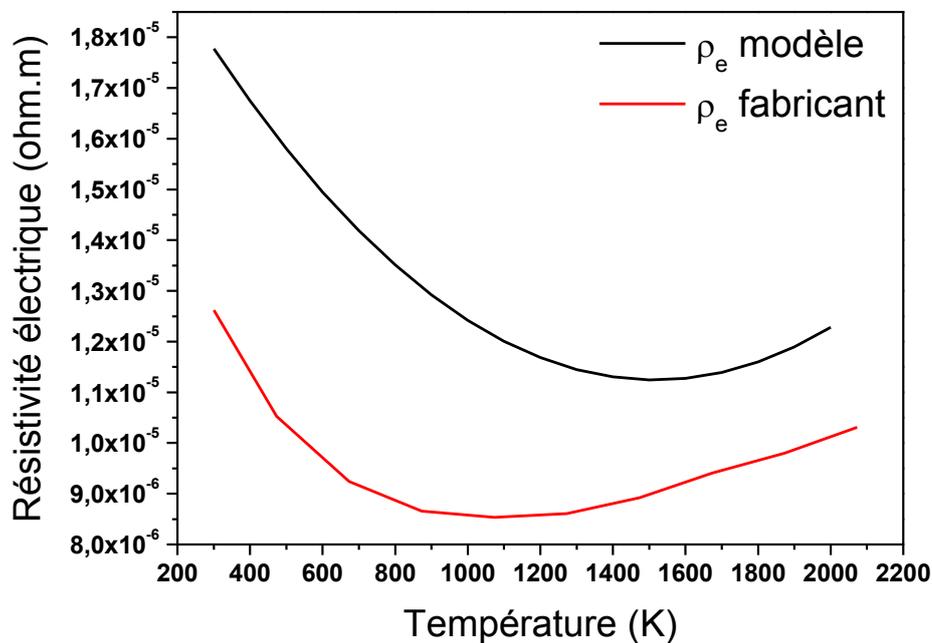


Figure IV.46 : Résistivités électriques du graphite : modèle et fabricant

Lorsque nous comparons les capacités calorifiques (Figure IV.47), nous constatons que sur le domaine de température qui nous intéresse, 300 K à 1400 K, nous n'observons que peu de différences entre les deux propriétés de graphite. Cette propriété est mise en jeu dans l'équation de la chaleur de notre modèle.

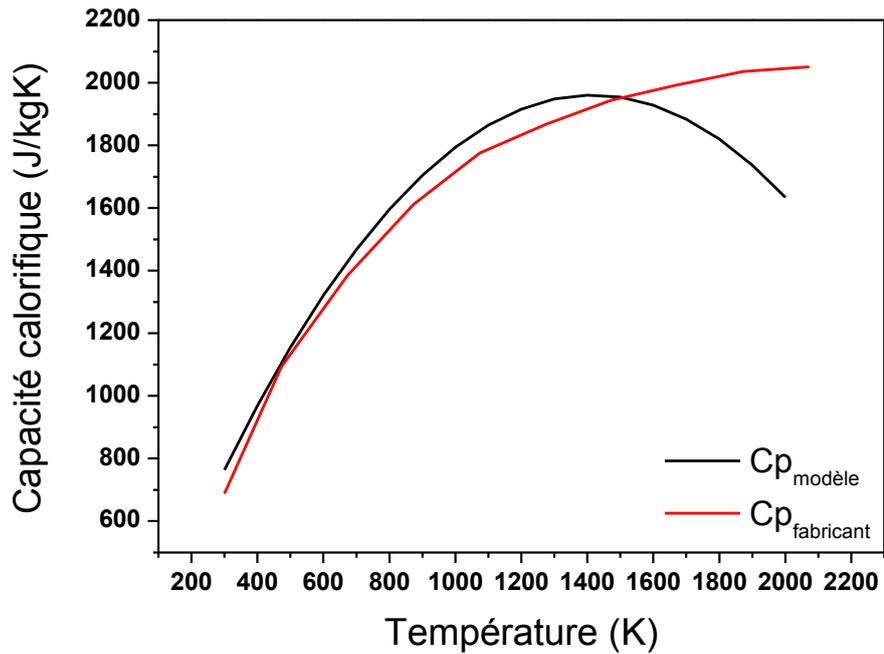


Figure IV.47 : Capacités calorifiques des graphites : modèle et fabricant

La conductivité thermique des propriétés du graphite du fabricant implique que le graphite conduit mieux la chaleur que dans notre modèle initial. Pour ce qui concerne la conductivité thermique, il semble que le graphite MERSEN conduise mieux la chaleur que celui dont nous avons pris les valeurs pour réaliser la modélisation initiale (Figure IV.48). Cela aura pour conséquence d'augmenter la conduction de la chaleur des pièces les plus chaudes vers les moins chaudes.

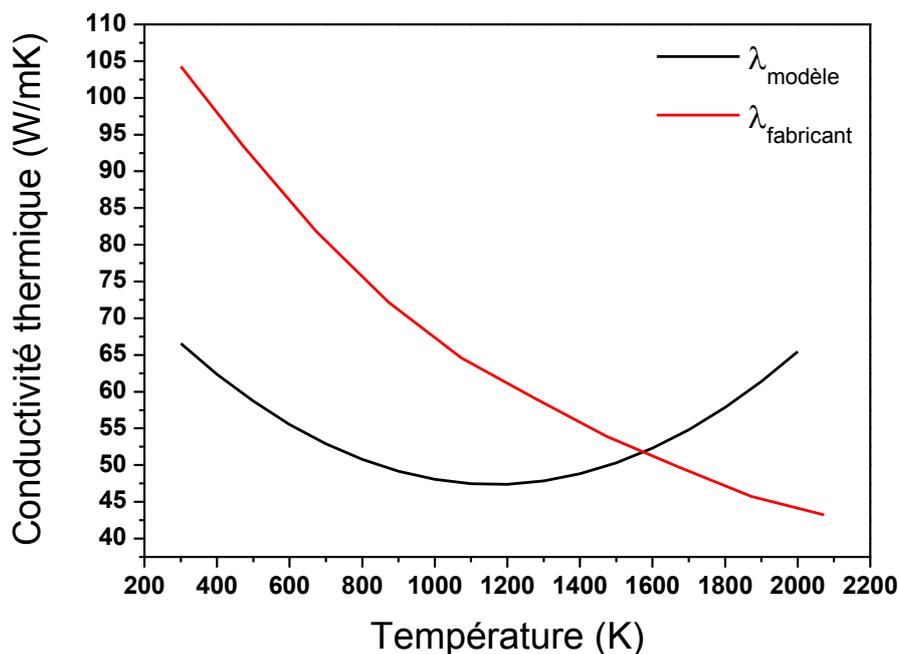


Figure IV.48 : Conductivités thermiques des graphites : modèle et fabricant

Pour poursuivre cette étude, nous avons donc modélisé le dispositif en prenant en compte les données fournies par Mersen et nous avons comparés les résultats à ceux obtenus lors de la modélisation initiale.

Lorsque nous observons la température au niveau du thermocouple SPS (Figure IV.49), nous ne trouvons pas la même rampe de température. Nous avons une vitesse supérieure à $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans notre nouveau modèle. Nous chauffons également beaucoup plus que dans l'expérimentation, plus de 1100°C modélisée au début de palier pour 918°C attendue. Nous retrouvons également la diminution de température sur le palier comme dans notre première modélisation (ce qui est normal puisque nous n'avons pas pris en compte la variation de la température de l'enceinte).

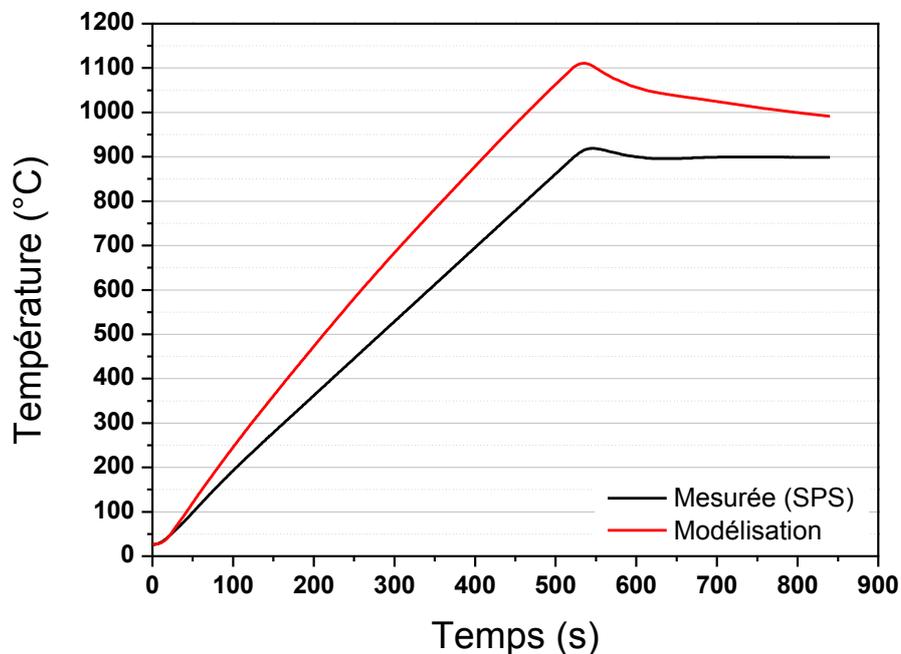


Figure IV.49: Températures au thermocouple SPS : modélisée et mesurée

De même, lorsque nous observons les températures au niveau des entretoises, nous nous apercevons que la température modélisée des petites entretoises est supérieure aux valeurs mesurées (Figure IV.50). La rampe et le palier de température modélisés sont supérieures aux mesures thermiques, seule la température de fin de palier au environ des 700°C est semblable.

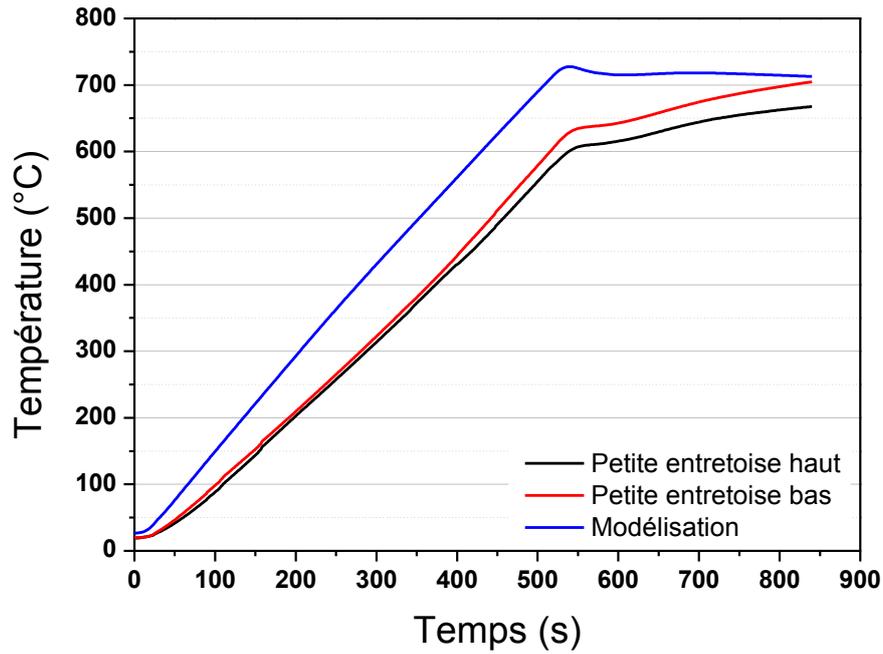


Figure IV.50 : Températures modélisées et mesurées des petites entretoises (haut et bas)

En revanche pour les grandes entretoises, nous observons la température modélisée (Figure IV.51) tout le long du cycle thermique est très proche de la valeur expérimentale. Dans ce dernier cas, nous avons moins d'écart de température qu'avec les propriétés du graphite du modèle initial, il faut cependant garder à l'esprit que l'ensemble du dispositif présente des températures simulées largement supérieures aux valeurs attendues.

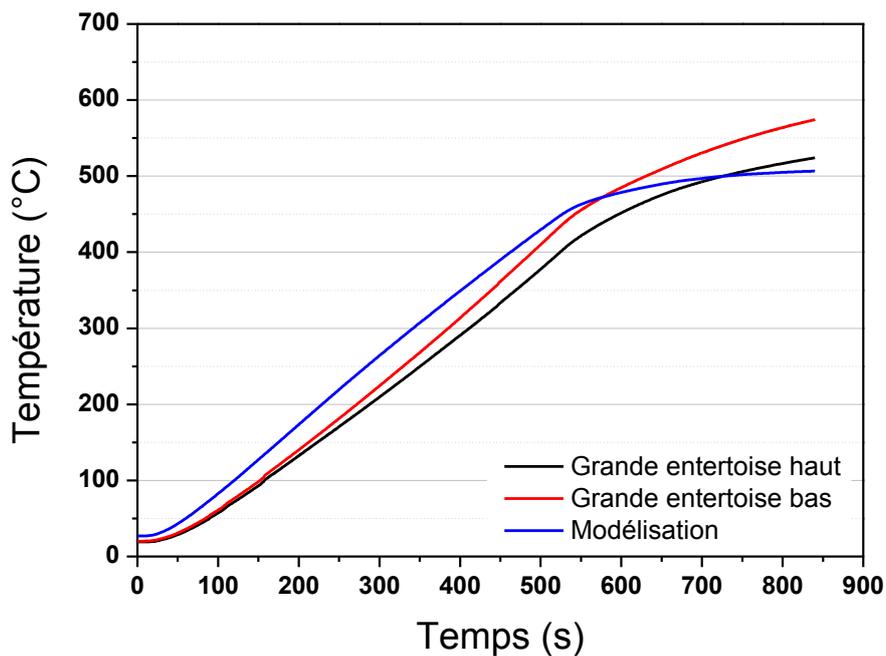


Figure IV.51 : Températures mesurées et modélisées des grandes entretoises : (haut et bas)

Afin de découpler l'influence de chaque paramètre nous avons réalisé deux modélisations :

- La 1^{ère}, dite ρ_e , concernait l'influence de la résistivité électrique du graphite : tous les paramètres physiques du matériau initial sont pris en compte et seule la résistivité électrique a été modifiée car nous avons pris celle du fabricant.
- La 2^{nde}, dite λ , concernait l'influence de la conductivité thermique du graphite : tous les paramètres physiques du matériau initial sont pris en compte et seule la conductivité thermique a été modifiée car nous avons pris celle du fabricant.

Compte tenu de la faible différence des capacités calorifiques (littérature et fabricant) sur la gamme de température explorée nous avons choisi de ne pas étudier l'influence de ce paramètre.

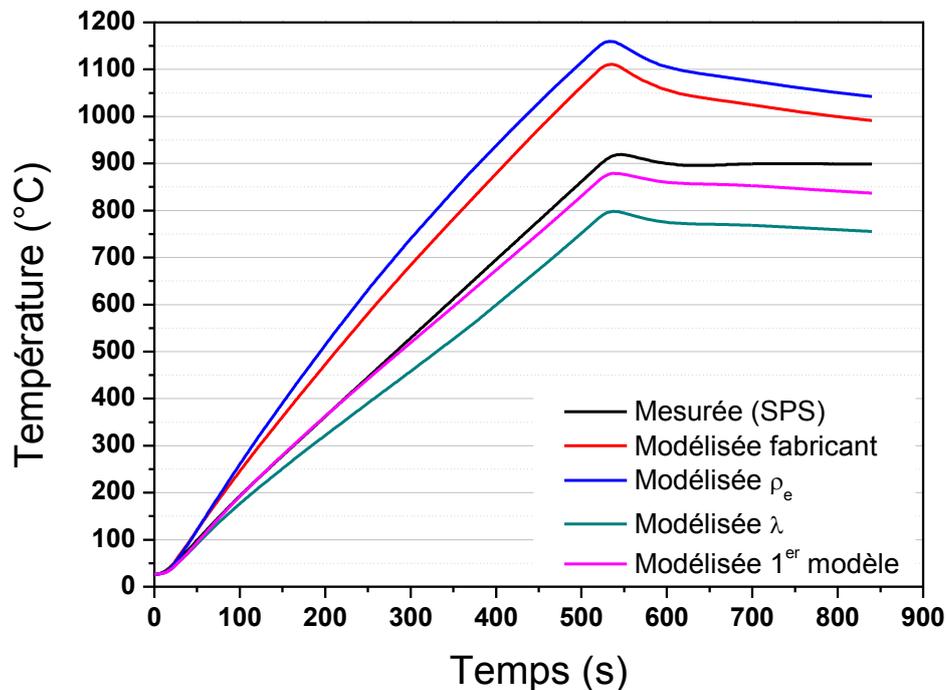
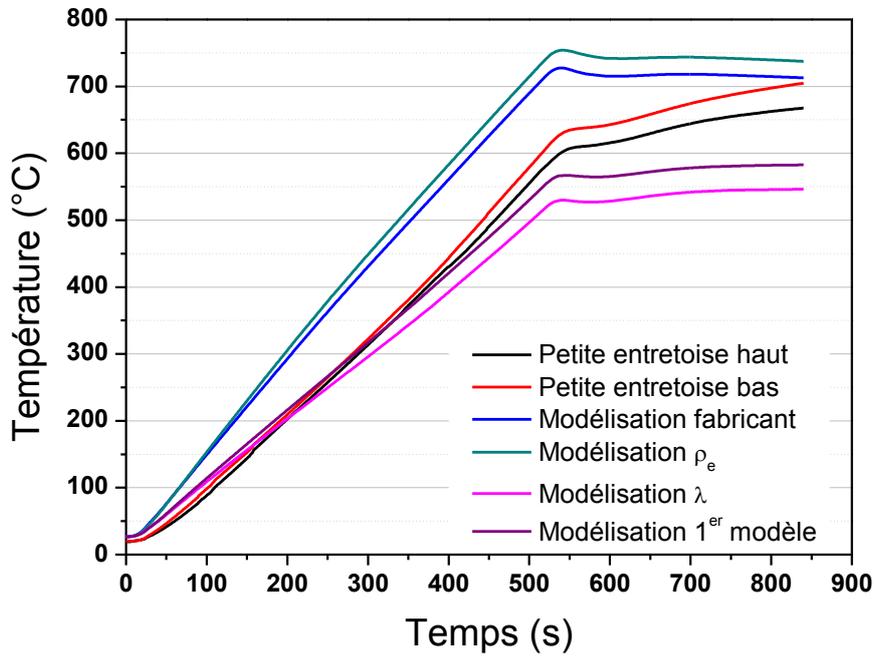


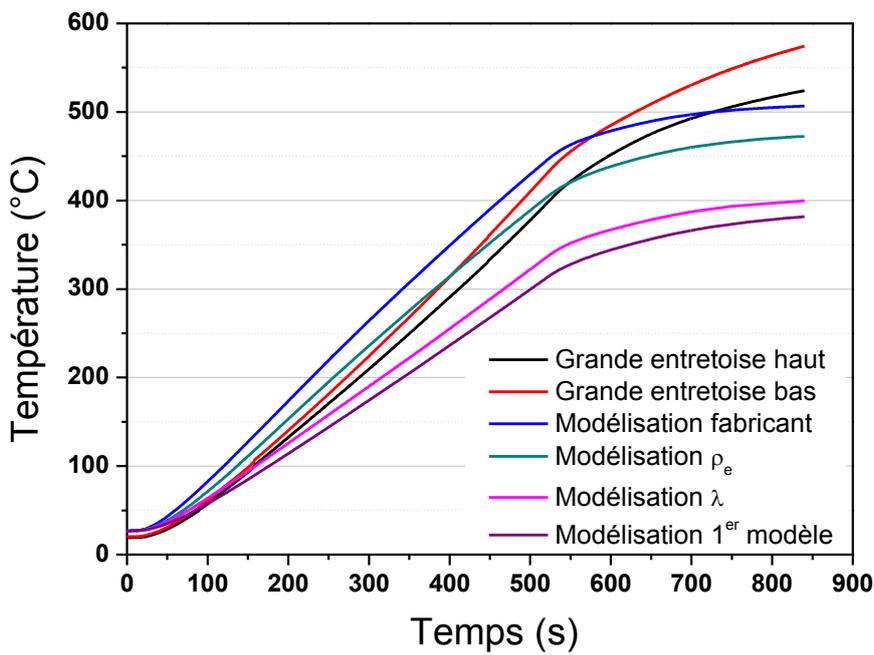
Figure IV.52 : Comparaison de la température en surface de matrice : mesurée (noir), modélisée fournisseur (rouge), modélisée ρ_e (bleu), modélisée λ (vert), premier modèle (rose)

On peut noter qu'une faible diminution de la résistance électrique du graphite augmente sensiblement la valeur de la température modélisée au niveau de la matrice comme des entretoises (Figure IV.52 et Figure IV.53). Par contre, une augmentation sensible de la conductivité thermique n'entraîne qu'une faible diminution de la température au niveau de la matrice et des petites entretoises alors qu'elle est plus élevée pour la grande entretoise. Cette

augmentation de la conductivité thermique semble donc entrainer une homogénéisation de la température de la colonne



a)



b)

Figure IV.53 : Comparaison de la température sur a) les petites entretoises et b) les grandes entretoises : mesurée (noir/rouge), modélisée fournisseur (bleue), modélisée ρ_e (vert), modélisée λ (rose), premier modèle (violet)

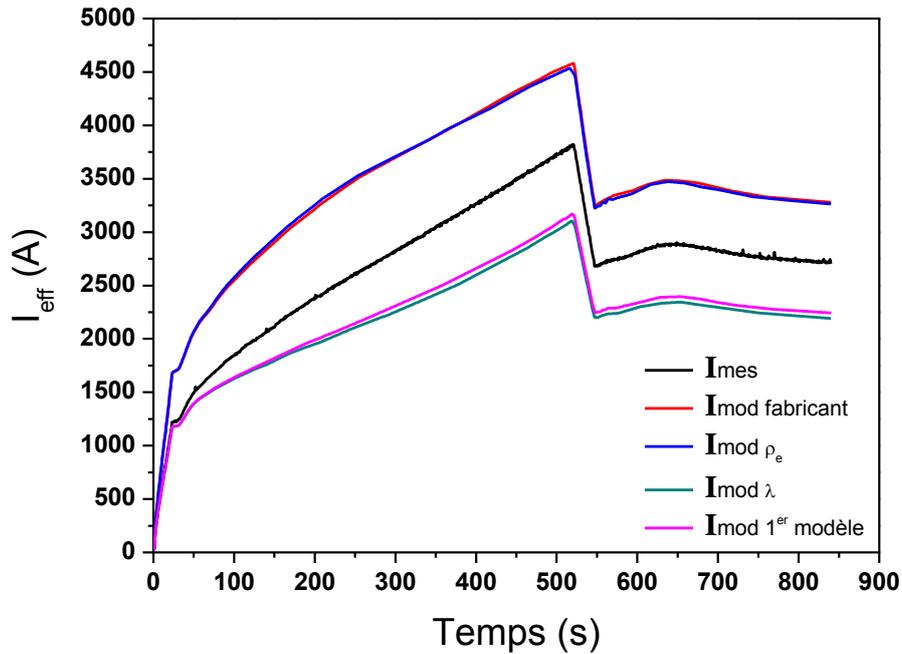


Figure IV.54 : Comparaison du courant efficace : mesuré (noir), modélisé fournisseur (rouge), modélisé ρ_e (bleu), modélisé λ (vert), premier modèle (rose)

Nous pouvons également constater sur la Figure IV.54 que l'intensité efficace modélisée pour notre premier modèle (courbe rose) est sensiblement inférieure à celle mesurée (courbe noire). Cependant lorsque l'on prend en compte les paramètres (résistivité électrique et conductivité thermique) de la nuance 2333 de Mersen, on note que cette fois l'intensité modélisée (courbe rouge) est largement supérieure à celle mesurée. Lorsque nous étudions l'influence des propriétés du graphite, nous constatons que la résistivité électrique (courbe bleue) influe plus fortement sur le courant modélisé que la conductivité thermique (courbe verte). La modification de la résistivité électrique influe sur le courant modélisé ce qui a pour conséquence de modifier la température du système par le chauffage par effet joule (le courant étant au carré dans l'équation du chauffage résistif) En revanche la modification de la conductivité thermique n'a que peu d'influence sur la valeur modélisée du courant (courbe verte); car nous retrouvons les mêmes valeurs de courant que pour notre premier modèle (courbe rose).

Les différences entre les mesures et les résultats de modélisation indiquent que les propriétés du graphite ρ_e et λ (fournisseur et de la littérature) ne semblent pas correspondre avec les propriétés de graphite dans nos expériences. Les éléments en graphite sont soumis à des cycles thermiques différents qui peuvent provoquer leur vieillissement et modifier ainsi leurs propriétés initiales. En outre, comme indiqué par Frei et al. (2007) et comme nous l'avons constaté avec la caméra thermique pour l'échantillon d'alumine (cf. Chapitre III) l'utilisation de feuilles de ® Papyex a une grande influence sur la distribution du courant circulant à travers la colonne SPS. Autre source qui peut également expliquer les différences observées entre les

valeurs calculées et mesurées ce sont les différentes résistances de contact électrique et thermique non prises en compte dans ce modèle.

Ainsi de ces différentes modélisations, considérant un système purement résistif suivant la loi d'Ohm, nous pouvons en conclure que pour des mêmes valeurs de tensions, le courant calculé est très sensible à la résistivité électrique considérée pour le matériau. Comme la colonne chauffe principalement par effet Joule ceci implique également d'importantes variations des températures au niveau de la matrice. On peut donc en conclure que des valeurs de la résistivité électrique et de la conductivité thermique intermédiaires par rapport à celles issues de la littérature et/ou du fournisseur pourraient donner des valeurs de courant et température plus réalistes. Il est donc important de mieux déterminer la résistivité de nos éléments en graphite, car cela a une forte influence dans le chauffage par effet joule. La connaissance de la conductivité thermique est également un facteur important dans l'exploitation des données expérimentales dans la modélisation. Cette propriété influe directement sur la répartition de la température de notre système et sur les propriétés associées.

IV.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons cherché à développer une modélisation électro-thermique de notre dispositif SPS afin de mieux en appréhender son comportement lors des cycles de frittage. Dans un premier temps, nous nous sommes servis de l'instrumentation développée au chapitre III pour réaliser des expériences standards (sans et avec des échantillons de manganèse ou d'alumine) puis dans un second temps nous avons simulé ces expériences avec un modèle électro-thermique développé sous COMSOL Multiphysics. Finalement, les résultats des modélisations ont été comparés aux données expérimentales afin de valider le modèle.

Les essais standards ont permis de mettre en lumière certaines particularités du dispositif SPS. Nous avons tout d'abord constaté que les valeurs de tensions efficaces entre les différents cas sont quasi-identiques. Nous avons également observé une certaine dissymétrie de notre dispositif du point de vue thermique puisque le bas de la colonne est systématiquement plus chaud que le haut. Cela est peut-être dû au circuit de refroidissement pour lequel l'eau n'a pas la même température aux deux électrodes ou au fait que les propriétés de conducto-convection entre le haut et le bas ne sont pas identiques. Pour simplifier le système nous n'avons pas tenu compte de cette dissymétrie dans les conditions thermiques aux limites pour notre modélisation. Néanmoins, dans les évolutions futures de la modélisation, il serait intéressant de déterminer des conditions thermiques limites réelles entre le haut et le bas de notre dispositif pour se rapprocher de son comportement thermique expérimental.

Pour nos simulations, il faut noter que notre modélisation se réalise sur la physique des milieux continus, ce qui représente une moyenne, à l'échelle mésoscopique, des différents phénomènes physiques (entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique). Il ne faut pas oublier que notre modélisation aux éléments finis minimise les singularités de l'ordre du microscopique par un lissage des résultats obtenus. La détermination de l'ensemble des variables est issue d'interpolations, et limite la transposition entre les différentes échelles. Nous ne pouvons donc conclure sur les résultats de nos simulations qu'à une échelle mésoscopique et éventuellement macroscopique.

La réalisation de la modélisation numérique du dispositif SPS à l'aide des données expérimentales de tension efficace nous permet d'augmenter nos connaissances des phénomènes physiques mis en jeu et de nous rapprocher de la réalité expérimentale. Nous avons vu que la température de l'enceinte avait une influence sur les pertes radiatives. L'utilisation de la température de l'enceinte a permis de stabiliser la température sur le palier. Nous avons également montré que la définition des propriétés du graphite a une forte influence sur le courant modélisé et sur les gradients de température dans la colonne. La résistivité électrique modifie sensiblement le courant modélisé et par conséquent la température de la colonne issue de son chauffage par effet joule. Nous avons également mis en évidence que la conductivité thermique du graphite joue un rôle important dans la répartition de la température. En effet, il a été montré qu'une augmentation de sa valeur entraînait une plus grande homogénéité de la température sur l'ensemble de la colonne SPS.

Nous avons mis en évidence, lors de différentes simulations, l'importance des conditions aux limites et des paramètres matériaux considérés dans le modèle. Ainsi pour des outillages de gros diamètres, nous avons constaté que pour le palier en température, l'énergie injectée par la machine diminue (baisse conjointe de la tension et de l'intensité du courant). La prise en compte de cette diminution lors de simulations entraîne une diminution de la température simulée. Cette diminution de l'énergie injectée est liée au fait que la température de l'enceinte augmente significativement (jusqu'à 500°C pour une matrice de 36mm chauffée à 900°C) du fait du rayonnement des outillages. Cette augmentation de la température de l'enceinte de frittage est à l'origine d'une diminution des pertes thermiques dans notre dispositif. Ceci impliquerait que la machine SPS diminue l'énergie injectée pendant le palier pour maintenir une température constante. Ainsi lorsque nous prenons en compte l'évolution de la température de la chambre dans nos simulations, l'évolution de la température sur le palier est plus fidèle aux données expérimentales. Nous avons également montré qu'avec le modèle considéré, les paramètres matériaux ont une grande influence sur les températures simulées. Ainsi une résistivité électrique intermédiaire entre celle issue de la littérature et celle fournie par le fabricant permet de rendre

compte des températures simulées tout en s'approchant des valeurs des courants efficaces traversant la colonne. De même une augmentation de la conductivité thermique entraîne une homogénéisation de la température sur l'ensemble de la colonne SPS.

Bien que les simulations réalisées avec le modèle développé permettent de rendre compte des mesures expérimentales réalisées, des hypothèses simplificatrices doivent être mises en question dans les prochaines modélisations. En effet, les pertes thermiques par rayonnement, notamment au niveau des pièces en Inconel, semblent surestimées dans nos modélisations par rapport à la réalité. La prise en compte des feuilles de Papyex[®] et des résistances de contacts pourra sûrement permettre d'affiner la répartition de la température dans la matrice. En effet, comme l'ont montré Frei et al. [13], l'usage des feuilles de Papyex[®] peut grandement modifier l'intensité du courant qui circule dans la colonne SPS. La connaissance des propriétés thermiques et électriques réelles de chacun de nos éléments et notamment du graphite utilisé sont des paramètres cruciaux dans la validité des simulations.

En conclusion de ce chapitre, on voit, que notre travail, compte tenu de ce couplage expérience/modélisation, donne une plutôt bonne idée du champ de température dans l'échantillon, ceci en précisant les conditions limites, les phénomènes physiques mis en jeu et en reproduisant fidèlement le cycle thermique imposé. Nous avons vu les limites de notre modèle initial, et chercher à améliorer les conditions limites. Nous avons proposé et/ou effectué des modifications à notre modélisation pilotée par la condition limite en tension : température de l'enceinte, propriétés du graphite, symétrie des conditions thermiques de conducto-convection. Cela nous permet d'introduire la définition d'un nouveau modèle pour de prochaines études du dispositif SPS.

Références bibliographiques

- 1 Molenat G., Durand L., Galy J., Couret A., Temperature control in spark plasma sintering: an FEM approach, Journal of Metallurgy, (2010) 1-9 ID 145431
- 2 Spiteri P., Introduction à la méthode des éléments finis, Techniques de l'ingénieur AF504
- 3 Spiteri P., Présentation générale de la méthode des éléments finis, Techniques de l'ingénieur AF505
- 4 Barrau J.J., Sudre M., Modélisation des structures par éléments finis, Techniques de l'ingénieur BM5015
- 5 Anselmi-Tamburini U., Gennari S., Garay J., Munir Z., Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : II Modelling of current and temperature distributions, Materials Science and Engineering A, 394 (2005) 139-148
- 6 Vanmeensel K, Laptev A, Hennicke J, Vleugels J, Van der Biest O. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering. Acta Materialia, 53 (2005) 4379-4388
- 7 Conrad H, Sprecher AF, Cao WD, Lu XP. Electroplasticity - The effect of electricity on the mechanical properties of metals, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 42 (1990) 28-33.
- 8 <http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel617data.php> 2008
- 9 <http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel600data.php> 2008
- 10 <http://www.matweb.com> 2008
- 11 <http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BA1A> 2008
- 12 Cincotti A, Locci A.M., Orrù R., Cao G., Modeling of SPS Apparatus : Temperature, Current and Strain Distribution with No powder, AIChE Journal, 53 (2007) 703-719
- 13 Frei J.M., Anselmi-Tamburini U., Munir Z.A., Journal of Applied Physics 101 (2007) 114914

Conclusion générale

Nos travaux sur le frittage flash ou "Spark Plasma Sintering" ont comporté, d'une part des études de densification et de réactivité de matériaux céramiques ou métalliques, d'autre part la mise en place d'une instrumentation et l'application d'une modélisation numérique destinées à élucider les conditions électriques et thermiques subies par les échantillons au cours du cycle de frittage.

Une étude de densification par SPS a été réalisée sur trois poudres commerciales d'alumine- α de tailles submicroniques (Taimei, Baikowski et Baikowski dopée par MgO) qui diffèrent par leurs granulométries ou par leur dopage. Pour ces trois poudres, traitées dans les mêmes conditions (100°C/min, palier de 5 min, 100 MPa) à des températures croissantes, deux domaines de températures assez bien délimités ont pu être définis. Ils correspondent successivement à la densification et à la croissance des grains et ils sont décalés vers les plus hautes températures pour les poudres les moins réactives. Les études de densification en isothermes menées précédemment par Gurt Santanach *et al.* [1] sur la première poudre ont été complétées par celles que nous avons réalisées sur les deux autres poudres. Les courbes de densification ont été lissées par des équations polynomiales afin de gommer les fluctuations propres au capteur et d'effectuer les calculs avec un très grand nombre de points. Ces données lissées ont ensuite été traitées selon l'équation cinétique de densification en isotherme relative au frittage sous charge [2] utilisée par de nombreux auteurs pour déterminer les mécanismes de densification. Pour les trois poudres, sur les cinq premières minutes des paliers, qui correspondent à la plus grande partie des densifications, l'équation cinétique n'est pas valide car la linéarité attendue qui permet habituellement de calculer l'exposant de contraintes (n) n'est pas obtenue. En se limitant à la première minute, soit à environ la moitié de la densification, la linéarité est acceptable et conduit à des exposants entre 0,5 et 1,5 ce qui correspondrait à des mécanismes de densification par fluage par diffusion en volume ou aux joints de grains, ou par glissement aux joints de grains. Cependant, les calculs d'énergie d'activation conduisent à des valeurs qui ne sont pas attribuables aux mécanismes suggérés par les valeurs de n . Enfin, une étude de l'influence du choix de la densité relative initiale (d_{r0}) en relation avec l'évolution des microstructures a révélé une certaine sensibilité des résultats (valeurs de n et mécanismes associés) au choix opéré. Ces études relativisent les résultats de la littérature obtenus en utilisant ce modèle car les paramètres et les conditions utilisés sont rarement précisés par les auteurs. Ils mettent également en évidence la nécessité de rechercher

-
- 1 Gurt Santanach J., Weibel A., Estournès C., Yang Q., Laurent Ch., Peigney A., Spark plasma sintering of alumina : Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1400-1408.
 - 2 Mukherjee A.K., Bird J.E., Dorn J.E., Experimental Correlations for High-Temperature Creep, *Transactions of the ASM*, 62 (1969) 155-160.

un modèle plus approprié pour décrire les cinétiques de densification de l'alumine par SPS, en particulier sous fortes pressions.

Des matériaux denses ont été élaborés par SPS à partir d'une poudre de manganèse, matériau conducteur électrique présentant cependant une résistivité élevée. Les multiples paramètres de frittage ont été optimisés (température de 900°C, palier de 5 min, pression de 100 MPa) ce qui a permis d'obtenir des échantillons densifiés à 96%, dont la plupart présentent cependant des fissures qui pénalisent fortement leur cohésion. Compte-tenu de la fragilité de ce matériau et de sa sensibilité aux chocs thermiques, l'étude des conditions de refroidissement serait nécessaire. Nous avons montré que la compaction initiale de la poudre influe sur la température de la vitesse de retrait maximale (mesurée en surface de matrice) ce que nous avons interprété par une surchauffe locale des échantillons les moins compacts qui serait due à des résistivités électriques locales plus élevées.

Le frittage SPS de poudres de CoAl_2O_4 a permis de préparer des matériaux comportant une couche composite superficielle $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ sur un noyau oxyde et d'étudier l'influence des paramètres SPS sur le processus réactif. Dans un premier temps, trois poudres différentes, dont deux ont été préparées par des méthodes de combustion, ont été traitées ce qui a toujours permis d'obtenir les matériaux recherchés. L'une d'entre elles a été sélectionnée car elle permet d'obtenir une couche composite comportant une interface nette avec le cœur de la pastille. L'apparition des particules de Co s'accompagne toujours d'un dégagement gazeux ce qui explique que l'épaisseur de la couche composite dépend directement de la porosité du matériau au moment de la réaction, qui est elle-même fonction des caractéristiques de la poudre et du moment d'application de la pression. Des échantillons de caractéristiques similaires ont été obtenus par frittage sous charge ce qui montre que le courant électrique ne joue pas un rôle déterminant dans les réactions mises en jeu pour ce composé oxyde, contrairement à ce qui avait été constaté par Gurt Santanach *et al.* [3] avec une solution solide oxyde. L'absence de dissymétrie dans la microstructure des échantillons conduit d'ailleurs à des conclusions similaires. Lorsque la compaction initiale est quasi-inexistante, l'apparition de grosses particules sphériques de Co, vraisemblablement issues de l'état liquide, semble due à la constitution d'un chemin conducteur percolant entre le haut et le bas de l'échantillon qui aurait provoqué une importante surchauffe locale ($T > 1500^\circ\text{C}$ au lieu de 1300°C). Les essais tribologiques ont montré que, lorsque la microstructure est favorable, les particules de Co de la couche composite jouent un rôle de lubrifiant.

3 Santanach, J.G.; Estournès C., Weibel A., Peigney A., Chevallier G., Laurent C., Mechanical and tribological properties of Fe/Cr FeAl_2O_4 - Al_2O_3 nano/micro hybrid composites prepared by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 64 (2011) 777-780

Dans une seconde partie de cette thèse nous avons développé une instrumentation de la machine SPS car les valeurs électro-thermiques fournies par celle-ci ne permettent pas de pleinement rendre compte du comportement des outillages (notamment leur chauffage par effet joule) lors des cycles de frittage. Bien que visuellement la température des matrices semble homogène, des observations préliminaires réalisées à l'aide d'une caméra infrarouge ont permis sur des matrices "ouvertes", de mettre en évidence des différences significatives dans le mode de chauffage des outillages selon qu'ils contenaient un échantillon isolant ou conducteur. Il a notamment été montré pour un échantillon isolant que compte tenu de la couleur (i.e. la température) de la feuille de Papyex tapissant la paroi interne des outillages, le courant semble y circuler principalement et plus modérément dans ses parois alors que dans le cas d'un matériau conducteur, les pistons et l'échantillon sont les principales sources de chaleur. Ces modes de chauffage différents selon la nature des matériaux à fritter génèrent des gradients thermiques bien distincts. Il a de plus été montré que quelque-soit l'épaisseur de la paroi de l'outillage, un échantillon conducteur chauffe par effet Joule tout du long du cycle de frittage et voit sa température être toujours supérieure à celle de la consigne prise en surface de l'outillage alors que pour un matériau isolant cet écart est moins marqué sur la plus grande partie du cycle.

Du point de vue électrique la sonde de courant et les électrodes mises en place ont permis d'enregistrer les séquences instantanées des pulses ($v(t)$ et $i(t)$) avec une fréquence d'échantillonnage suffisamment élevée (> 10 kHz) pour en extraire les valeurs efficaces utiles à la modélisation du dispositif. Cette étude a permis de mettre en évidence que pour un rapport de masse échantillon/graphite faible la nature électrique des échantillons n'a pas d'influence sur la forme et l'intensité du courant nécessaire pour le chauffage du dispositif. Aucun déphasage n'a été observé entre $v(t)$ et $i(t)$ signe que l'ensemble colonne en graphite/outillage/échantillon peut être considéré du point de vue électrique comme un système purement résistif. Cette analyse a également permis et ce pour la première fois à notre connaissance de mettre en évidence que la forme et la durée des pulses ne sont pas figées mais évoluent avec la demande en énergie nécessaire au chauffage des outillages. Nous avons aussi montré que lorsque l'intensité du courant crête dépasse 1000 A, celui-ci ne revient pas forcément à zéro ampère entre deux impulsions, la forme d'onde se rapprochant alors d'un signal en créneau (DC + DC pulsé). Il est donc important de garder à l'esprit que les matériaux frittés ne sont pas toujours soumis aux mêmes formes de courants pulsés. Finalement, cette étude a également permis de mettre en évidence l'importance des résistances de contact. Ces dernières peuvent aisément doubler la résistance électrique globale du système ce qui a des répercussions sur l'intensité du courant nécessaire pour chauffer à une température donnée.

Néanmoins nous avons pu mettre en évidence qu'une pression appliquée de 100 MPa permet de minimiser leur influence.

Dans la dernière partie de cette étude nous avons utilisé les grandeurs fournies par l'instrumentation pour nourrir et développer un modèle électro-thermique du dispositif SPS afin de mieux en appréhender le comportement lors des cycles de frittage. Ainsi des expériences standards (sans et avec des échantillons de manganèse ou d'alumine) ont été réalisées puis simulées avec le modèle développé sous COMSOL Multiphysics. Les essais et simulations menés ont permis de mettre en lumière certaines particularités du dispositif SPS. Pour les outillages de grand diamètre, leur rayonnement aux hautes températures entraîne une forte élévation de la température de l'enceinte ce qui a pour effet de diminuer les pertes radiatives de l'ensemble de la colonne. Nous avons également montré que la définition des propriétés du graphite notamment les conductivités électrique et thermique a une forte influence sur le courant modélisé et par conséquent respectivement sur la température et les gradients thermiques dans la colonne SPS. En particulier nous avons montré que le courant et par conséquent la température simulée, sont fortement influencés par de faibles variations de résistivité électrique liées au vieillissement des outillages mais également par les résistances de contacts électrique et thermique. De plus, nous avons montré qu'une augmentation de la conductivité thermique entraîne une plus grande homogénéité thermique de la colonne. Bien que les simulations réalisées avec le modèle développé permettent de rendre compte des mesures expérimentales réalisées, des hypothèses simplificatrices doivent être mises en question dans les prochaines modélisations. En effet, les pertes thermiques par conduction-convection, notamment au niveau des échangeurs à eau sur les électrodes semblent surestimées dans nos modélisations par rapport à la réalité. La prise en compte des feuilles de Papyex[®] et des résistances de contacts pourra sûrement permettre d'affiner la répartition de la température dans la matrice.

En perspective de cette thèse, il serait intéressant de sélectionner des matériaux modèles de natures électriques différentes, à morphologie sphérique et de taille de grains resserrée afin notamment d'étudier l'influence de la densité à cru sur les phénomènes de densification en particulier sur les premiers instants du cycle. Il serait également intéressant de modifier l'équation de cinétique de densification afin de mieux prendre en compte la contrainte et le cisaillement pour les céramiques soumises à de fortes pressions. L'instrumentation pourrait également être complétée sur le plan mécanique à l'aide de jauges de contraintes placées sur l'outillage et la colonne SPS. Les données récoltées pourraient être utilisées afin d'affiner les simulations et ainsi développer un modèle numérique électrique/thermique/ mécanique plus représentatif des comportements des outillages en situation.

Etudes fondamentales pour la compréhension des mécanismes de densification des matériaux par la technologie « Spark Plasma Sintering »

La technologie de frittage flash « Spark Plasma Sintering » (SPS) permet de consolider et de densifier des matériaux nanostructurés avec des cinétiques plus importantes que les techniques conventionnelles de frittage, mais les mécanismes mis en jeu restent cependant mal définis. L'étude a porté sur la densification et la réactivité de matériaux céramiques ou métalliques (Al_2O_3 , Mn et CoAl_2O_4). L'application de l'équation cinétique de densification en régime isotherme relative au frittage sous charge a révélé les limites d'utilisation de ce modèle et la nécessité de le modifier pour les traitements SPS. Des pistes d'améliorations ont été proposées en ce sens. La mise en place d'une instrumentation spécifique a permis de mieux connaître les conditions thermiques et électriques réelles subies par des échantillons possédant des propriétés de conductivité électrique différentes, ainsi que de définir les valeurs électriques pertinentes pour la détermination du chauffage par effet Joule. La réalisation d'un modèle numérique par éléments finis confirme les résultats obtenus expérimentalement.

Mots clés : Frittage Flash (Spark Plasma Sintering), densification, instrumentation thermique et électrique, modélisation aux éléments finis

Fundamental studies for understanding the densification mechanisms of materials by the “Spark Plasma Sintering” technology

The fast sintering technology "Spark Plasma Sintering" (SPS) allows to consolidate and densify nanostructured materials with increased kinetics compared to conventional sintering techniques, but the mechanisms involved remain unclear. The study focused on the densification and reactivity of metal or ceramic materials (Al_2O_3 , Mn and CoAl_2O_4). The application in the isothermal regime of the densification kinetic equation developed to describe hot pressing sintering revealed the limitations of this model and the need of its improvement for SPS treatments. Possible improvements have been proposed in this direction. The development of a specific instrumentation allowed to better understand the real thermal and electrical conditions undergone by samples having different electrical conductivity properties, and to define relevant electrical values for the determination of Joule heating. The realization of a finite element model confirms the results obtained experimentally.

Keywords: Spark Plasma Sintering, densification, thermal and electrical instrumentation, finite element modeling