



HAL
open science

Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain

Damien Gendron

► **To cite this version:**

Damien Gendron. Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT : . tel-00010223

HAL Id: tel-00010223

<https://theses.hal.science/tel-00010223>

Submitted on 21 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Damien GENDRON**

Maître ès Sciences

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHEMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain

Thèse soutenue le 28 Septembre 2001

Après avis de MM : D. BOUVARD, Professeur Rapporteur
 J. M. CHAIX, Directeur de Recherche Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	- ICMCB -	Président
	D. BOUVARD	Professeur	- GPM2 -	Rapporteur
	J. M. CHAIX	Directeur de Recherche	- LTPCM -	Rapporteur
	D. BERNACHE - ASSOLANT	Professeur	- LSPCTS -	Examineur
	D. BERNARD	Chargé de Recherche	- ICMCB -	Examineur
	J. P. BONNET	Professeur	- ENSCI -	Examineur
	S. BORDERE	Chargée de Recherche	- ICMCB -	Examineur
	J. M. HEINTZ	Professeur	- ICMCB -	Examineur
	A. MOCELLIN	Professeur	- LSG2M -	Examineur

*A mes parents,
A mes frères.*

REMERCIEMENTS

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens donc à remercier Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** de m'y avoir accueilli durant ces trois années et d'avoir présidé le jury de cette thèse.

Je remercie Messieurs les Professeurs **D. BOUVARD**, directeur du laboratoire Génie Physique et Mécanique des Matériaux, et **J.M. CHAIX**, directeur du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je vous remercie pour la minutie avec laquelle vous avez lu ce manuscrit et pour la critique pertinente que vous en avez faite.

Mes remerciements vont également à Messieurs les Professeurs **D. BERNACHE-ASSOLANT**, **J.P. BONNET**, **A. MOCELLIN**, membres du jury et faisant référence dans le domaine des céramiques. Je les remercie pour l'intérêt et la curiosité qu'ils ont manifestés à la lecture de ce manuscrit.

J'exprime toute ma gratitude à **J.M. HEINTZ**, Professeur à l'Université de BORDEAUX I et à **S. BORDERE**, Chargée de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour avoir initié ce projet original et novateur. Je les remercie aussi pour l'autonomie qu'ils m'ont laissée au cours de ce travail, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour leurs conseils avisés.

Je tiens à remercier tout particulièrement **D. BERNARD**, Chargé de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, sans qui ce travail n'aurait pas trouvé toute son ampleur. Je le remercie pour son aide précieuse lors du développement du modèle analytique, son assistance informatique et son application à développer les outils numériques associés à la tomographie.

J'exprime toute ma reconnaissance à E. SELLIER, Ingénieur au CREMEM, pour sa patience, sa disponibilité et ses conseils avisés qui m'ont été d'un intérêt considérable pour la caractérisation de la porosité en microscopie électronique à balayage.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse apportée par les stagiaires, Franky, Julie et Fred mais aussi par Stéphane Toulin pour ses recherches bibliographique et pour l'édition de ce manuscrit.

Que tous les membres passés et présents du groupe « Céramique et Composites à Matrice Métallique » : Messieurs les Professeur Jean Claverie et Jean-Michel Quénisset, Corinne, Jean-François, Sosso, Stéphane, Sandrine (les deux), Damien R, Javier, mais aussi Van-Van et Carine trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance et de mon amitié pour avoir partagé avec moi ces années de recherche.

Je voudrais aussi remercier "Loulou" pour ses conseils techniques, sa bonne humeur et le temps qu'il a consacré à la relecture de ce manuscrit.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Bernard, Bertrand, Cédric, Christophe, Jean-Eric et Olivier pour leur soutien, leur bonne humeur et pour les moments inoubliables que nous avons passés ensemble.

Enfin, je tiens à dire un grand merci à toutes les personnes qui ont cru en ce travail et qui m'ont encouragé pendant ces trois années.

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur le frittage libre et contraint.....7

I – 1. RAPPELS SUR LE FRITTAGE	9
I – 1.1. Définition du frittage.....	9
I – 1.2. La relation de Smith.....	11
I – 1.3. Les différents types de frittage.....	11
I – 1.4. Les mécanismes de transport en phase solide.....	11
I – 2. FRITTAGE LIBRE ET FRITTAGE CONTRAINT.....	13
I – 2.1. La cinétique de densification : comparaison entre frittage libre et contraint.....	14
I – 2.2. Les différents types de défauts induits pas le frittage contraint.....	15
I – 2.3. La détermination des contraintes internes.....	15
I – 2.4. La déviation de fissure et la résistance aux chocs.....	16
I – 3. LES MODÈLES.....	17
I – 3.1. Les étapes du frittage.....	17
I – 3.2. Les modèles analytiques “classiques”.....	19
I – 3.2.1. La modélisation du frittage des céramiques.....	19
I – 3.2.2. La modélisation du frittage visqueux.....	20
I – 3.3. La modélisation numérique.....	20
I – 3.3.1. La dynamique moléculaire.....	20
I – 3.3.2. Les méthodes déterministes.....	21
I – 3.3.3. La méthode Monte Carlo.....	23
I – 4. CONCLUSION.....	24
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	25

Chapitre II : La modélisation Monte Carlo.....30

II – 1. LES DIFFERENTES ETAPES DU CALCUL	32
II – 1.1. Le maillage.....	32
II – 1.2. Définition du potentiel.....	34
II – 1.3. La minimisation du potentiel.....	34
II – 1.3.1. le déplacement aléatoire des nœuds.....	34
II – 1.3.2. Le transfert aléatoire de matière.....	36
II – 1.3.3. Le test de Métropolis.....	38
II – 1.4. Définition du temps Monte Carlo.....	38
II – 1.5. Le remaillage.....	38
II – 1.6. Un exemple de modélisation, le frittage de deux cylindres amorphes.....	39
II – 2. LA NORMALISATION.....	45
II – 2.1. Définition du terme cinétique et du terme de fluctuation, en 2D.....	45
II – 2.1.1. Le terme cinétique.....	45
II – 2.1.2. Le terme de fluctuation.....	46
II – 2.1.3. Détermination de la fonction de transfert temporel.....	46
II – 2.2. Un exemple de normalisation.....	48
II – 2.2.1. Optimisation du temps de calcul.....	49
II – 2.2.2. Evolutions morphologiques.....	50
II – 2.2.3. Cinétiques de frittage.....	52
II – 3. INFLUENCE DU TERME CINETIQUE SUR LES EVOLUTIONS MORPHOLOGIQUES.....	53
II – 4. MÉTHODOLOGIE.....	56
II – 5. CONCLUSION.....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	59

Chapitre III : Systèmes unidimensionnels.....60

III – 1. LE FRITTAGE DE DEUX CYLINDRES DE VERRE	62
III – 1.1. Approche analytique du frittage visqueux.....	62
III – 1.1.1. Principe du modèle.....	62
III – 1.1.2. Evolution morphologique.....	63
III – 1.1.3. Cinétique de frittage.....	64
III – 1.2. Etude expérimentale du frittage de deux cylindres de verre.....	65
III – 1.2.1. Evolution morphologique d'un cylindre	66
III – 1.2.2. Etude expérimentale du frittage de deux cylindres de verre.....	71
III – 1.3. Approche numérique Monte Carlo du frittage de deux cylindres de verre.....	75
III – 1.3.1. Détermination des termes de fluctuation et cinétique.....	75
III – 1.3.2. Cinétique du frittage de deux cylindres de verre, en modélisation Monte Carlo.....	77
III – 1.4. Comparaison entre les différentes approches et discussion.....	78
III – 1.5. Influence d'une interface solide/solide – cas d'une céramique	80
III – 1.6. Conclusion partielle.....	84
III – 2. LE FRITTAGE LIBRE ET CONTRAINT D'UNE CHAÎNE INFINIE DE CYLINDRES.....	85
III – 2.1. Développement en 2D du modèle thermodynamique	86
III – 2.1.1. Recherche de la surface minimum	86
III – 2.1.2. Quelques résultats et discussion	90
III – 2.2. Approche Monte Carlo.....	92
III – 2.2.1. Les conditions périodiques.....	92
III – 2.2.2. Frittage contraint	93
III – 2.2.3. Frittage libre.....	95
III 2.3. Comparaison entre les deux approches et discussion.....	97
III 2.4. Cinétique de frittage obtenue en modélisation Monte Carlo	99
III 2.5. Conclusion partielle.....	101
III – 3. CONCLUSION	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	103

Chapitre IV : Systèmes bidimensionnels.....104

IV – 1. FRITTAGE CONTRAINT SUR UN RESEAU CARRE.....	106
IV – 1.1. Principe du calcul.....	106
IV – 1.2. Etats stables pour différents rapports de tensions de surface	107
IV – 1.3. Evolution de la taille des cous.....	111
IV – 1.4. Evolution des différents termes énergétiques.....	112
IV – 1.5. Conclusion partielle	114
IV – 2. FRITTAGE LIBRE SUR UN RESEAU CARRE	115
IV – 2.1. Principe du calcul Monte Carlo.....	115
IV – 2.2. Etude Monte Carlo du frittage viscoélastique d'un verre.....	116
IV – 2.3. Etude du frittage visqueux à partir des éléments de frontière	117
IV – 2.4. Comparaison entre les deux modèles.....	118
IV – 2.5. Influence d'une interface solide/solide	120
IV – 2.5.1. Détermination analytique de l'état stable.....	120
IV – 2.5.2. Evolution de la taille du cou, de la densité et de l'énergie	121
IV – 2.5.3. Evolution normalisée des différents paramètres	124
IV – 3. COMPARAISON ENTRE FRITTAGE LIBRE ET CONTRAINT	125
IV – 4. CONCLUSION	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	130

Chapitre V : Frittage libre et frittage contraint par un substrat.....131

V – 1. A L’ECHELLE DU GRAIN	133
V – 1.1. Etude du frittage de billes de verre sodocalcique	133
V – 1.1.1. Processus expérimental	133
V – 1.1.2. Résultats expérimentaux et discussion	136
V – 1.1.3. Comparaison avec le modèle numérique	138
V – 1.2. Etude du frittage d’une céramique : l’alumine	142
V – 1.2.1. Evolutions morphologiques de pores artificiels en cours de frittage	142
V – 1.2.2. Frittage d’une poudre d’alumine sur saphir	145
V – 1.2.3. Comparaison entre simulations numériques et expériences	148
V – 1.3. Conclusion partielle.....	151
V – 2. A L’ECHELLE DE LA MICROSTRUCTURE	151
V – 2.1. Comparaison entre frittage libre et contraint de billes de verre	152
V – 2.1.1. Processus expérimental	152
V – 2.1.2. Cinétiques de densification.....	155
V – 2.1.3. Distribution de la porosité dans les échantillons contraints.....	156
V – 2.1.4. Etude numérique du frittage contraint par un substrat.....	158
V – 2.1.5. Discussion	160
V – 2.2. Frittage libre et contraint d’une céramique.....	161
V – 2.2.1. Cinétiques de densification.....	161
V – 2.2.2. Etude microscopique du frittage libre et contraint.....	162
V – 2.3. Conclusion partielle.....	169
V – 3. CONCLUSION.....	170
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	171

Chapitre VI : La microtomographie.....173

VI – 1. PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE X.....	175
VI – 1.1. La physique mise en jeu.....	175
VI – 1.1.1. Différents modes d’acquisition	175
VI – 1.1.2. La tomographie par transmission des rayons X	176
VI – 1.1.3. le coefficient d’atténuation linéaire μ	177
VI – 1.1.4. Différents dispositifs expérimentaux	178
VI – 1.1.5. Différentes sources, différentes échelles.....	179
VI – 1.2. La microtomographie associée au synchrotron de troisième génération.....	180
VI – 1.2.1. Radiation synchrotron et microtomographie.....	180
VI – 1.2.2. La ligne ID-19 de l’ESRF	182
VI – 1.3. La reconstruction en 3 dimensions.....	182
VI – 1.3.1. La méthode de reconstruction	182
VI – 1.3.2. La rétro-projection	184
VI – 1.3.3. La tomographie “locale”	185
VI – 2. ETUDE DU FRITTAGE DE BILLES DE VERRE	186
VI – 2.1. Préparation des échantillons et acquisition	186
VI – 2.2. Un exemple de reconstruction.....	187
VI – 2.3. Evolutions microstructurales à l’échelle du grain	193
VI – 2.3.1. Evolution morphologique sur quelques sections.....	193
VI – 2.3.2. Evolution morphologique sur un volume de $(200 \mu\text{m})^3$	195
VI – 2.3.3. Quelques résultats quantitatifs obtenus dans ce sous-volume	198
VI – 2.3.4. Discussion et conclusion	200
VI – 2.4. Evolution de la porosité en frittage contraint.....	201
VI – 2.4.1. Distribution de la porosité sur un échantillon contraint de 3 mm	201

VI – 2.4.2. Evolution de la porosité sur un échantillon contraint de 6 mm	205
VI – 2.5. Conclusion partielle	208
VI – 3. MICROTOMOGRAPHIE SUR DES CERAMIQUES.....	209
VI – 3.1. Une voie originale de préparation de sphères cristallisées	209
VI – 3.2. Reconstructions.....	212
VI – 4. PERSPECTIVES.....	215
V – 5. CONCLUSION.....	216
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	217
Conclusion générale.....	219

Introduction générale

Le mot céramique, qui tire son origine du grec “*keramikos*” signifiant argile, est défini par la British Ceramic Society comme étant “ *un composé solide, synthétique (excluant donc les roches naturelles) qui n’est ni un métal, ni un produit organique, et qui fait souvent appel à un traitement thermique pour l’élaborer*”. Kingery y voit l’art et la science de fabriquer et d’utiliser des produits essentiellement non métalliques et non organiques [1]. Ces deux définitions mettent en opposition les céramiques aux métaux et aux polymères. En effet, en métallurgie comme en plasturgie, la production de pièces s’effectue généralement à partir d’un mélange en fusion introduit dans un moule ayant exactement la forme de la pièce désirée. Dans le cas des céramiques, la température de fusion des constituants de départ est telle qu’il serait trop coûteux industriellement ou tout simplement impossible d’utiliser le même mode d’élaboration. Toutefois, l’homme a découvert qu’il était possible de transformer l’argile molle en un matériau solide et inaltérable bien avant de savoir exploiter les métaux. Dès lors, les techniques de fabrication des céramiques n’ont cessé de s’améliorer pour répondre à une demande de plus en plus exigeante dans les domaines utilitaires et artistiques. Ainsi, notre quotidien s’agrément de nombreux produits céramiques dans les domaines aussi variés que :

- l’art de la table (assiettes, verres, tasses, ...),
- les sanitaires (évier, lavabos, carrelage, faïence, ...)
- l’automobile (ferrites, pièces moteurs, ...),
- l’électronique (condensateurs, ferrites, ...),
- et depuis peu, le biomédical (reconstruction osseuse, dentaire).

Cependant, de nombreuses questions restent posées quant aux mécanismes de transformation du matériau “cru” vers le matériau fini. Cette opération s’effectue le plus souvent par frittage, à une température de l’ordre de quatre-vingt pour-cent de la température de fusion des constituants de départ. Au cours du cycle thermique, les grains s’agglomèrent pour donner la tenue mécanique à la pièce, ce qui se traduit, dans la plupart des cas, par un retrait macroscopique (différence de volume) par rapport au cru. Celui-ci sera ou ne sera pas homogène selon la complexité de la géométrie initiale du système (ou de la composition chimique). Un des nombreux aspects du travail des céramistes consiste donc à prévoir ce retrait afin d’effectuer un minimum de rectifications sur le matériau fritté (très coûteuses compte tenu de la dureté des céramiques). A l’heure actuelle, les méthodes industrielles sont relativement “empiriques” et consistent, par essai/erreur, à adapter la forme du cru pour obtenir un matériau final ayant une géométrie la plus proche possible de celle désirée. C’est

pourquoi, la compréhension des processus fondamentaux du frittage, contribuant à prédire le retrait, reste un axe de recherche privilégié en science des matériaux [2].

Ces recherches, basées sur l'expérience, ont pris un essor particulièrement spectaculaire depuis le milieu du vingtième siècle (soit plus de 8 000 ans après la découverte des céramiques !) et ont donné naissance à des modèles spécifiques qui dépendent de l'échelle d'observation, allant des mécanismes élémentaires du transport de matière sur deux grains, jusqu'aux lois phénoménologiques décrivant la cinétique de densification à l'échelle macroscopique [3, 4]. Une nouvelle approche, la modélisation numérique, se développe depuis une trentaine d'années pour aider à la compréhension des processus de frittage et correspond à l'utilisation de l'outil informatique en recherche. Ces modélisations numériques, à l'échelle du grain ou de la microstructure, permettent de lever une grande partie des hypothèses simplificatrices inhérentes aux modélisations analytiques et nécessaires à la résolution des équations de base relatives au frittage. Ces approches numériques contribuent donc à prédire de manière précise les cinétiques de frittage pour des mécanismes de transport donnés. La confrontation de ces cinétiques avec celles obtenues expérimentalement constitue alors une aide à l'identification des différents mécanismes mis en jeu au cours des processus réels. La progression de la recherche dans ce domaine permettra de considérer des systèmes de géométrie de plus en plus complexes pour appréhender au mieux les évolutions des systèmes réels. C'est dans cet esprit de comparaison entre simulations numériques et expériences que ce travail a été réalisé.

Dans le premier des six chapitres de ce mémoire, nous donnerons une définition plus précise du "frittage", en distinguant les différents mécanismes de transport de matière qui conduisent à la consolidation thermique d'un matériau granulaire. Deux types de frittage seront considérés selon que le retrait prenne place de manière homogène ou qu'il soit perturbé (par une contrainte interne ou externe), au cours du cycle thermique ; il s'agit du *frittage libre* et du *frittage contraint* respectivement [5]. Enfin, afin de replacer ce travail dans un contexte de modélisation, les différents modèles (analytiques, phénoménologiques et numériques) de la littérature seront aussi rappelés.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons la modélisation numérique de Monte Carlo que nous développons au laboratoire et qui sera utilisée au cours des différents chapitres. Nous montrerons ce qu'apporte cette nouvelle modélisation du frittage, qui rend compte du

transport de matière à l'intérieur des grains, par rapport aux modèles Monte Carlo classiques, basés sur le modèle de Potts [6].

Dans les chapitres suivants, nous déterminerons numériquement les évolutions morphologiques et les cinétiques de frittage de différents systèmes granulaires depuis l'état initial jusqu'à l'état d'équilibre. Ces différentes études seront présentées en augmentant graduellement la complexité du système initial et en tenant compte du caractère libre ou contraint du frittage. Pour chacun de ces systèmes, le cas des verres (pas d'interface solide/solide) ainsi que celui des composés cristallisés, pour lesquels nous tiendrons compte de différents rapports de tensions de surface, seront traités. Nous essaierons, aussi souvent que possible, de comparer ces résultats à des résultats, expérimentaux, analytiques et numériques issus de la littérature ou à ceux que nous avons obtenus. Toutefois, la plupart des travaux relatifs à l'influence d'une interface solide/solide se limitent à la détermination de la morphologie des grains à l'équilibre en fonction du rapport des tensions de surfaces solide/solide et solide/vapeur. L'influence d'une interface sur la cinétique de frittage a été abordée dans le cas des mécanismes couplés de la diffusion de surface et de la diffusion aux joints de grains mais jamais, à notre connaissance, dans le cadre de la diffusion s'établissant dans tout le volume [7]. C'est pourquoi nous avons pris comme référence de départ des différentes études le comportement cinétique d'un verre caractérisé par une loi rhéologique donnée.

Le troisième chapitre porte donc sur le cas simple du frittage de systèmes unidimensionnels. Le frittage élémentaire de deux cylindres de verre sera tout d'abord étudié expérimentalement. Les cinétiques de frittage ainsi obtenues seront comparées à celle caractéristique d'un comportement Newtonien [8] et à celle issue de la modélisation Monte Carlo. Pour cette dernière, le comportement rhéologique n'est pas imposé, à priori, mais dépend des paramètres physiques introduits dans le calcul. Puis, nous chercherons, à partir de la modélisation Monte Carlo, l'influence d'une interface solide/solide, caractéristique sur la cinétique de frittage et sur la forme d'équilibre de deux cylindres. Dans une seconde partie, nous nous emploierons à caractériser l'évolution cinétique d'une chaîne infinie de cylindres en comparant les évolutions cinétiques obtenues par la modélisation Monte Carlo à celles d'un modèle analytique que nous avons développé et qui donne accès à la configuration d'équilibre du système pour un retrait donné.

Dans le quatrième chapitre nous traiterons du frittage de systèmes bidimensionnels et plus particulièrement du cas de cylindres arrangés sur un réseau carré périodique. Le frittage contraint (pas de retrait) sera tout d'abord analysé afin de retrouver la forme stable d'un pore en fonction du rapport des tensions de surfaces et de rechercher si l'évolution cinétique dépend de ce même rapport [9]. Puis nous discuterons de la densification d'un verre, en comparant la cinétique de frittage obtenue en modélisation numérique Monte Carlo à celle caractéristique d'un comportement visqueux étudié à partir de la méthode des éléments de frontière [10]. Enfin, nous mettrons en parallèle les cinétiques de fritrages libre et de frittage contraint, pour différents rapports de tensions de surface pour montrer s'il existe ou non une influence de la contrainte, en début de frittage.

Le chapitre cinq traitera du cas particulier du frittage contraint : le frittage sur un substrat dense. Dans une première partie, nous nous attachons à mettre en évidence expérimentalement et numériquement les évolutions morphologiques de quelques grains avec un substrat dans le cas d'un verre et d'une céramique (l'alumine). Dans la seconde partie, l'étude, à l'échelle de la microstructure visera à déterminer si le substrat perturbe ou non la densification en comparant les cinétiques de densifications associées au frittage libre et au frittage contraint.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons une technique prometteuse de caractérisation des matériaux : la tomographie X. Cette technique permet, de manière non destructive d'accéder à la géométrie interne d'un matériau [11]. Nous l'avons donc utilisée pour suivre, pour la première fois en trois dimensions, les évolutions de systèmes granulaires amorphe et cristallin. Cette technique sera aussi appliquée à l'étude du frittage contraint afin de compléter l'étude du chapitre précédent.

Pour résumer, les buts principaux de ce travail sont les suivants :

- sur le verre, de comparer des modèles de la littérature donnant la cinétique de frittage relatif à un comportement visqueux à la modélisation Monte Carlo sur des systèmes équivalents, sans imposer, a priori, un comportement rhéologique,
- sur les composés cristallisés, de mettre en évidence, par la modélisation, l'influence du rapport des tensions de surface solide/solide sur les cinétiques de frittage, mais aussi de comprendre l'influence d'une contrainte (blocage du retrait) sur ces cinétiques,

- en frittage contraint par un substrat, de déterminer comment la présence du substrat perturbe la densification de la poudre,
- en tomographie : décrire pour la première fois en 3D les évolutions morphologiques de grains en cours de frittage.

Références bibliographiques :

1. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*. 1976, Chichester Sussex, UK: Wiley.
2. German, R.M., *Sintering theory and practice*. Wiley-interscience publication, ed. I. John Wiley & sons. 1996, New York: John Wiley & sons, INC.
3. Coble, R.L., *Sintering crystalline solids. II Experimental test of diffusion models in powder compacts*. J. Appl. Phys, 1961. **32**(5): p. 793-99.
4. Coble, R.L., *Sintering crystalline solids. I Intermediate and final diffusion models*. J. Appl. Phys, 1961. **32**(5): p. 787-92.
5. Letullier, P., *Conception et réalisation d'un matériau céramique endommageable : étude du frittage et du comportement à la rupture d'une céramique stratifiée à microstructure duplexe.*, in *Sciences des Matériaux*. 1994, Bordeaux I: Bordeaux. p. 151.
6. Wu, F.Y., *The Potts model*. Rev. Mod. Phys., 1982. **54**(1): p. 235-68.
7. Bouvard, D. and R.M. McMeeking, *Deformation of interparticle necks by diffusion-controlled creep*. J. Am. Ceram. Soc., 1996. **79**(3): p. 666-72.
8. Hopper, R.W., *Coalescence of two equal cylinders : exact results for creeping viscous plane flow driven by capillarity*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**: p. 262-64.
9. Cannon, R.M. and W.C. Carter, *Interplay of sintering microstructures, driving forces, and mass transport mechanisms*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(8): p. 1550-5.
10. van de Vorst, A., *Numerical simulation of viscous sintering by a periodic lattice of a representative unit cell*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(8): p. 2147-56.
11. Baruchel, J., et al., *X-ray tomography in material science*. 2000, Paris: Hermès Sciences Publications. 204.

Chapitre I

Généralités sur le frittage libre et contraint

I – 1. RAPPELS SUR LE FRITTAGE.....	9
I – 1.1. Définition du frittage	9
I – 1.2. La relation de Smith	10
I – 1.3. Les différents types de frittage	11
I – 1.4. Les mécanismes de transport en phase solide	11
I – 2. FRITTAGE LIBRE ET FRITTAGE CONTRAINT	13
I – 2.1. La cinétique de densification : comparaison entre frittage libre et contraint.....	14
I – 2.2. Les différents types de défauts induits pas le frittage contraint.....	15
I – 2.3. La détermination des contraintes internes.....	15
I – 2.4. La déviation de fissure et la résistance aux chocs.....	16
I – 3. LES MODELES	17
I – 3.1. Les étapes du frittage	17
I – 3.2. Les modèles analytiques “classiques”.....	19
I – 3.2.1. La modélisation du frittage des céramiques	19
I – 3.2.2. La modélisation du frittage visqueux	20
I – 3.3. La modélisation numérique.....	20
I – 3.3.1. La dynamique moléculaire	20
I – 3.3.2. Les méthodes déterministes.....	21
I – 3.3.3. La méthode Monte Carlo.....	23
I – 4. CONCLUSION	24
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	25

Chapitre I : Généralités sur le frittage libre et contraint

Ce chapitre introductif se compose de trois parties. La première a pour but de rappeler au lecteur les concepts sur le frittage nécessaires à la compréhension des travaux réalisés dans les chapitres suivants. Aussi, les différents types de frittage seront définis et les modes de transport en phase solide, rappelés. Dans une deuxième partie, le terme *frittage contraint*, auquel nous ferons souvent référence, sera explicité. Les différentes études théoriques sur la cinétique de densification, la détermination des contraintes internes, les mécanismes de rupture relatifs à ce type de frittage seront brièvement décrites. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous exposerons les approches classiques de la modélisation du frittage (de verres et de céramiques) ainsi que les méthodes numériques qui ont vu le jour ces dernières années. Celles-ci permettent de comprendre les mécanismes élémentaires du frittage (sur deux grains) mais aussi d'appréhender le comportement macroscopique d'un système granulaire complexe.

I – 1. Rappels sur le frittage

I – 1.1. Définition du frittage

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. C'est l'une des opérations les plus délicates et souvent la plus coûteuse lors de la préparation des céramiques. Au cours du cycle thermique, la microstructure se met en place, par transport de matière entre grains, afin de minimiser les excès d'énergies d'interface, ce qui s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité. Cette dernière se manifeste de façon macroscopique par un retrait par rapport à la pièce "cru" [1, 2].

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface, E , s'écrit en fonction de la tension de surface solide/vapeur, γ_{sv} , de la tension de surface solide/solide, γ_{ss} , et de leurs aires respectives A_{sv} et A_{ss} :

$$E = A_{sv} \cdot \gamma_{sv} + A_{ss} \cdot \gamma_{ss}$$

Prenons le cas simple d'un système de disques arrangés sur un réseau carré, où la tension de surface solide/solide est plus faible que la tension de surface solide/vapeur. Sur l'état initial (cru), les aires des interfaces solide/solide (joints de grains dans le cas d'une céramique) sont très faibles alors que les surfaces solide/vapeur sont considérables (figure I-1).

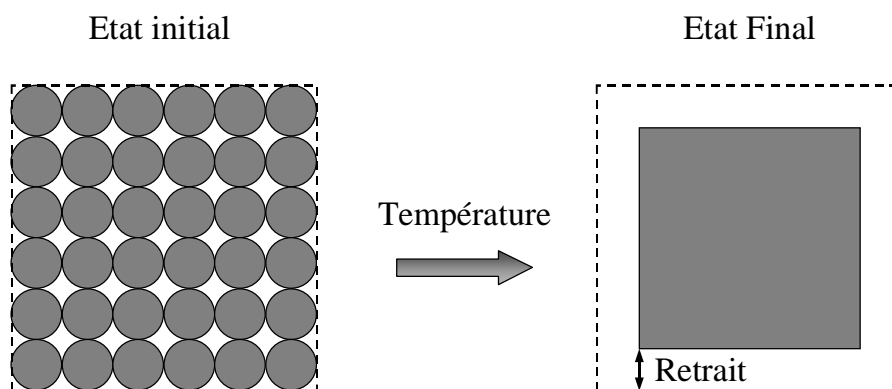


Figure I-1 : Au cours du frittage, les surfaces solide/solide augmentent et les surfaces solide/vapeur diminuent afin de minimiser l'énergie de surface du système.

Sous l'action de la température, la matière peut se déplacer. La taille des interfaces solide/solide augmente et les surfaces solide/vapeur diminuent. La diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces solide/vapeur étant plus importante que l'augmentation

de l'énergie solide/solide, l'énergie de surface totale, E , diminue. L'état final stable est atteint lorsque l'énergie de surface est minimisée (à volume constant).

I – 1.2. La relation de Smith

La minimisation de l'énergie de surface d'un système, en fin de frittage, correspond à un compromis entre l'augmentation des surfaces solide/solide et la diminution des surfaces solide/vapeur. Ce compromis se retrouve localement, au niveau des joints de grains, par l'établissement d'un angle d'équilibre, ψ_e , qui dépend directement du rapport des tensions de surface (figure I-2).

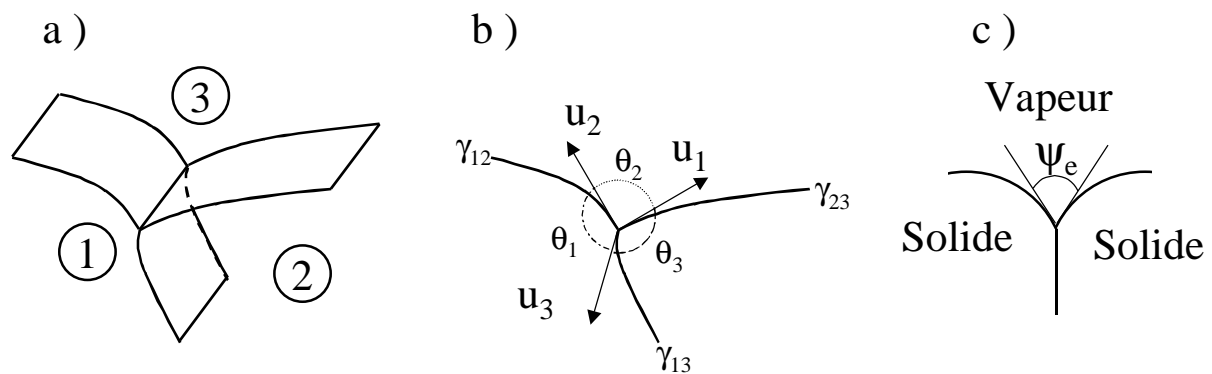


Figure I-2 : Détermination de l'angle d'équilibre ψ_e entre deux grains à partir de l'équation de mouillage.

Prenons le cas général de trois interfaces caractérisées par les tensions de surface γ_{12} , γ_{23} , γ_{13} (figure I-2-a) qui sont projetées dans le plan perpendiculaire à la ligne de contact entre celles-ci (figure I-2-b). A l'équilibre, la somme vectorielle des tensions de surface est nulle :

$$\gamma_{12} \vec{u}_3 + \gamma_{22} \vec{u}_1 + \gamma_{13} \vec{u}_2 = 0$$

En projetant sur l'axe perpendiculaire à \vec{u}_1 , nous obtenons : $\gamma_{13} \sin(\pi - \theta_3) = \gamma_{12} \sin(\pi - \theta_2)$.

Par permutation circulaire cette relation s'écrit : $\frac{\gamma_{13}}{\sin(\theta_2)} = \frac{\gamma_{12}}{\sin(\theta_3)} = \frac{\gamma_{23}}{\sin(\theta_1)}$.

Dans le cas de deux grains contigus, ne faisant intervenir que les tensions de surface solide/solide et solide/vapeur (γ_{ss} et γ_{sv} respectivement), cette relation, dite relation de Smith permet de déterminer l'angle d'équilibre ψ_e entre les grains (figure I-2-c):

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\psi_e}{2}$$

I – 1.3. Les différents types de frittage

Il existe deux types de frittage : le frittage en *phase solide* et le frittage en *phase liquide*. Le frittage en phase liquide est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de poudres ayant au moins deux constituants. L'un d'eux doit être susceptible de fondre à la température de frittage, conduisant ainsi à la présence d'une phase liquide [3, 4]. L'écoulement de cette phase, par capillarité, assure la densification du matériau. Dans le cas du frittage en phase solide, il n'y a fusion d'aucun des constituants de la poudre de départ, au cours du cycle thermique [5-8]. Le frittage des verres est inclus dans cette catégorie, dans la mesure où la mise en forme du matériau est effectuée à une température inférieure à la température de fusion. Dans le travail qui va suivre, nous allons uniquement nous intéresser au frittage en phase solide.

I – 1.4. Les mécanismes de transport en phase solide

Le transport de matière, au cours de frittage en phase solide, est directement relié aux courbures des surfaces qui génèrent des contraintes à l'intérieur des grains. Ces contraintes s'expriment au travers de la loi de Laplace. Dans le cas le plus général de deux phases 1 et 2 séparées par une surface courbe, il existe de part et d'autre de celles-ci une différence de pression ΔP :

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

Dans cette expression, r' et r'' sont les rayons de courbure principaux de l'interface en un point donné, et γ est la tension de surface de cette interface. Dans le cas où la phase 1 représente un grain et la phase 2 une phase vapeur en équilibre avec celui-ci, la différence de pression subie par la matière, sous une surface courbe, par rapport à celle qu'elle subirait sous une surface plane, P_∞ est définie par :

$$\Delta P = P_1 - P_\infty = \gamma_{sv} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right)$$

où γ_{sv} est la tension de surface solide/vapeur.

La différence de pression ΔP est positive si les centres de courbure sont dans la phase 1 (r' et r'' positif). Ainsi, comme le montre la figure I-3, la matière peut être considérée comme étant

en “compression” en dessous d’une surface concave alors qu’elle est dite en “tension” en dessous d’une surface convexe. Finalement, quel que soit le mécanisme de transport de matière, celui-ci va être orienté par le signe des rayons de courbure.

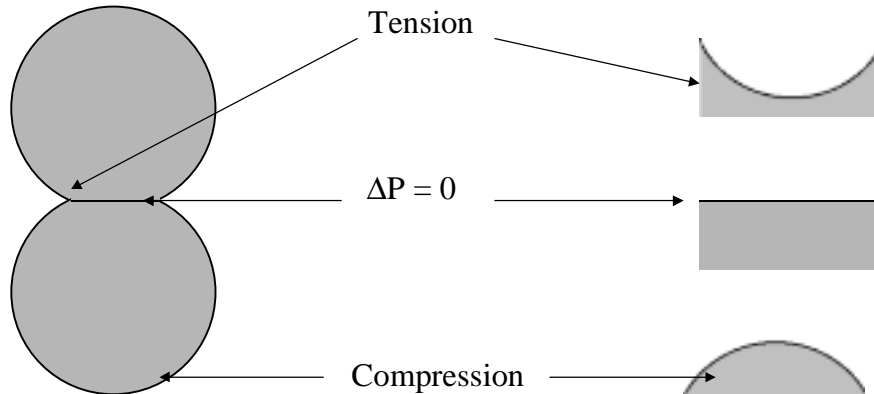


Figure I-3 : Mise en évidence des gradients de contraintes issus des gradients de courbure. Sous une surface concave, la matière est en compression, et sous une surface convexe, celle-ci est en tension. Sous une surface plane, comme au niveau de l’interface entre les grains, la différence de pression est nulle.

Ces transports de matière auront donc tendance à converger vers les surfaces du cou (pont de jonction entre les grains) qui sont en tension, soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface des grains. Différents chemins de diffusion pourront être empruntés [2] :

- à partir de la surface des grains (figure I-4-a), la matière peut diffuser par voie gazeuse ; on parle alors de *processus d’évaporation-condensation* (1) ou de *diffusion gazeuse*, suivant l’étape limitante. La matière peut aussi passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de *diffusion superficielle* (2) ou de *diffusion de surface*. Enfin la matière peut passer par l’intérieur des grains, on parle alors de *diffusion en volume* (3),
- à partir du centre du joint de grain (figure I-4-b), la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux *joints de grains* (5) ou diffusion de type Coble. La matière peut aussi passer par l’intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (6), ou diffusion de Nabarro-Herring,
- Enfin, sous l’action d’une contrainte extérieure, ou pour les matériaux amorphes, il existe un autre mécanisme : *l’écoulement visqueux*.

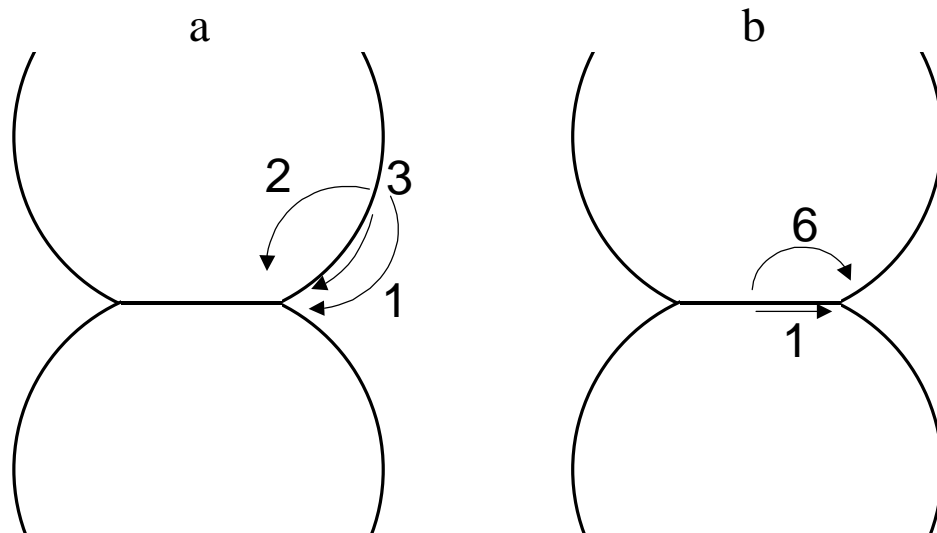


Figure I-4 : Chemins de diffusion depuis la surface des grains (a) et depuis le joint de grain (b) au cours du frittage de deux grains.

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. Deux types d'effets peuvent être obtenus suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation des joints de grains), sans changer de dimension (le centre des grains ne bouge pas), on parle alors de processus non densifiant. Les grains qui étaient tangents au départ le restent. Si, par contre, la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce implique que peu à peu les centres se rapprochent, il y a alors simultanément consolidation et retrait [2].

La mise en évidence expérimentale de ces différents mécanismes est possible en suivant, par exemple, l'évolution de la surface spécifique en fonction de la densité de l'échantillon.

I – 2. Frittage libre et frittage contraint

Le terme *frittage libre* s'emploie lorsqu'une poudre fritte naturellement sans qu'aucune sollicitation interne ou externe vienne perturber le retrait. Celui-ci s'oppose au *frittage contraint* qui fait référence à un processus durant lequel l'évolution du frittage d'un matériau est modifiée par une contrainte qu'elle soit externe au matériau, comme dans le cas du frittage sous charge, ou interne comme par la présence d'inclusions denses. D'un point de vue technologique, ce type de frittage concerne l'industrie de la micro-électronique qui utilise des composites multicouches céramique/métal pour fabriquer des diélectriques. De même, les céramiques multicouches dense/poreux commencent à être utilisées pour leurs propriétés

mécaniques, en raison de leur capacité à dévier des fissures. De nombreuses études sur le frittage contraint ont porté sur les cinétiques de densification (en comparaison avec le frittage libre), sur les différents types de défauts générés par les contraintes internes, sur la détermination de ces contraintes et sur les propriétés mécaniques de matériaux faisant référence à ce mode d'élaboration.

I – 2.1. La cinétique de densification : comparaison entre frittage libre et contraint

La comparaison des cinétiques de densification associées au frittage libre et au frittage contraint mettent en évidence l'influence d'un substrat sur l'évolution de la microstructure. Sur la figure I-5, il apparaît nettement que la cinétique de densification associée au frittage libre d'une poudre d'alumine est plus rapide que celle associée au frittage contraint de la même poudre frittée entre deux substrats denses. Pendant le frittage de la couche poreuse, le retrait se fait de façon différente dans le plan et perpendiculairement au substrat. [9-15]

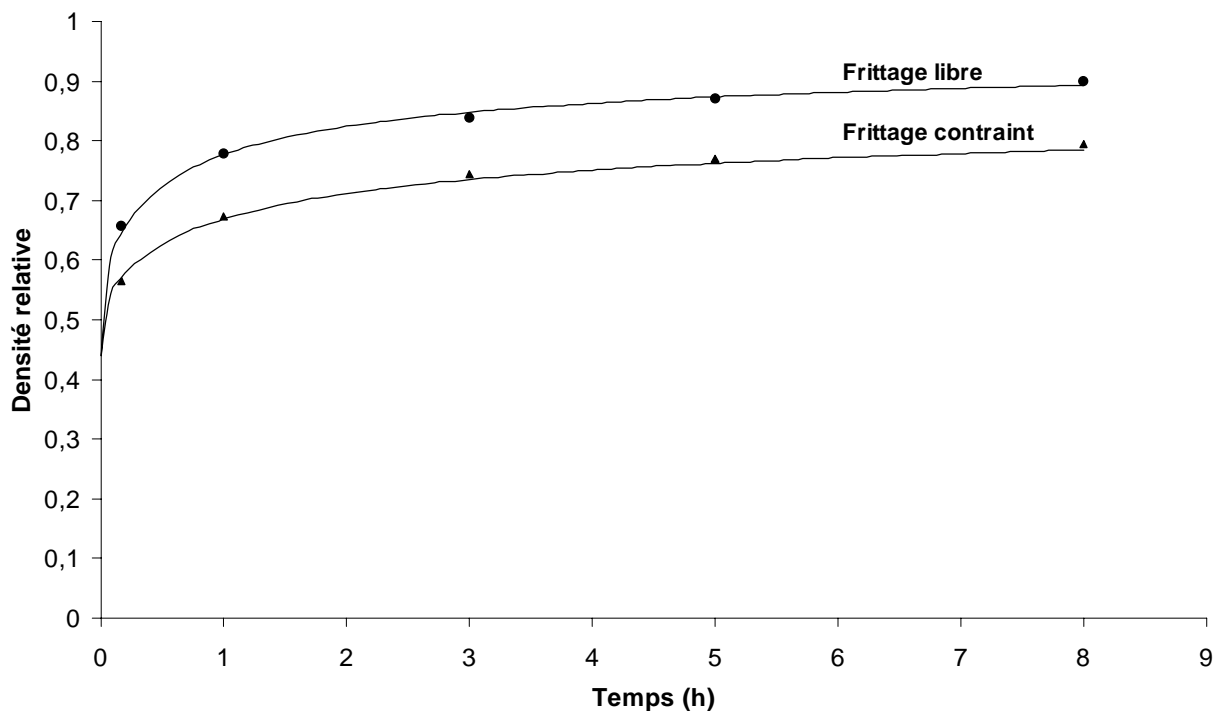


Figure I-5 : Comparaison des cinétiques de densification de l'alumine à 1400°C obtenues en frittage libre et contraint (sur un multicouche dense/poreux) [15].

I – 2.2. Les différents types de défauts induits pas le frittage contraint

Les contraintes limitant le retrait parallèlement au plan du substrat peuvent conduire à différents types de défauts et diminuer d'autant les propriétés mécaniques du matériau. La fissuration, le délaminage et la décohéation en sont les trois principales manifestations macroscopiques (figure I-6) [9-12].



Figure I-6 : Types de défauts principaux générés lors du frittage contraint : fissuration, délaminage et décohéation [16].

Ces défauts se forment au début du frittage lorsque la microstructure se met en place et s'accroissent pendant tout le cycle thermique. Il a été montré que la vitesse de montée en température, la microstructure initiale, ainsi que l'épaisseur de la couche poreuse jouent un rôle important sur la présence ou non de ces défauts [16-18].

I – 2.3. La détermination des contraintes internes

Les contraintes peuvent être déterminées à l'intérieur d'un film céramique contraint, en mesurant l'évolution de la courbure du substrat au cours du traitement thermique, à partir d'un dispositif optique (figure I-7-a). Cette méthode appliquée au frittage de billes de verre montre que les contraintes augmentent rapidement au début du frittage puis diminuent vers 90% de densité (figure I-7-b) [19, 20].

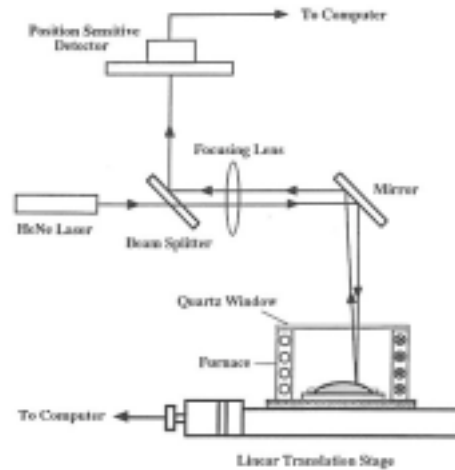


Figure I-7-a : Dispositif expérimental permettant de mesurer les contraintes au cours du frittage contraint

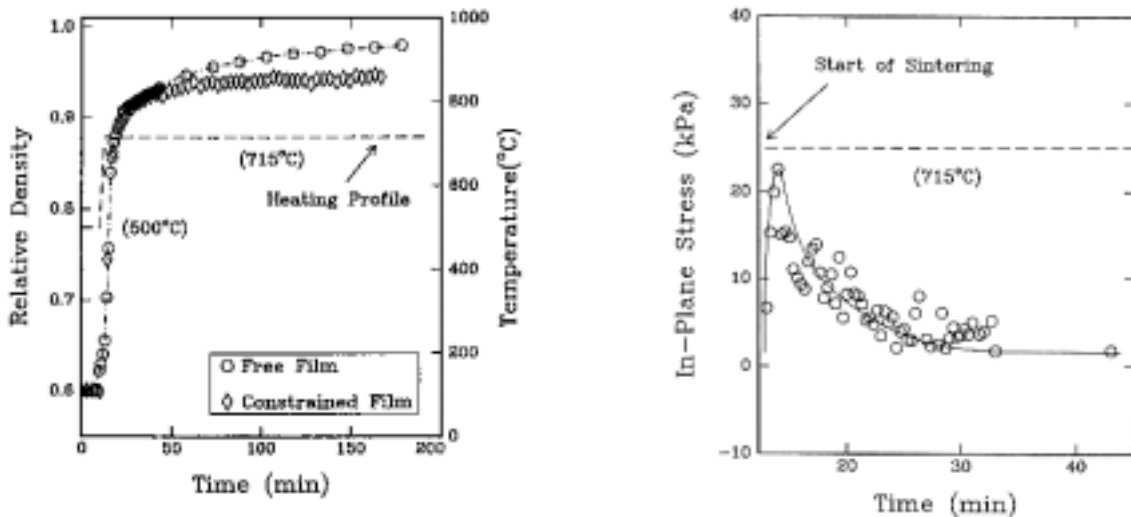


Figure I-7-b : Evolution de la densité et des contraintes à l'intérieur d'un échantillon contraint de billes de verre à partir du dispositif expérimental ci-dessus [19].

I – 2.4. La déviation de fissure et la résistance aux chocs

D'un point de vue mécanique, le comportement d'une céramique dense et d'une céramique multicouche dense/poreux, correspondant à un frittage contraint, sont différents. Par exemple, la céramique dense présente une rupture fragile en flexion 3 points, alors que une céramique multicouche a un comportement plus complexe (figure I-8). La courbe de charge montre que la rupture d'une céramique multicouche se fait en différentes étapes, par une succession de ruptures des couches denses et des couches poreuses. Ceci permet une augmentation très sensible de l'énergie à la rupture, dans les couches poreuses, par dissipation de l'énergie parallèlement au substrat [15, 21].

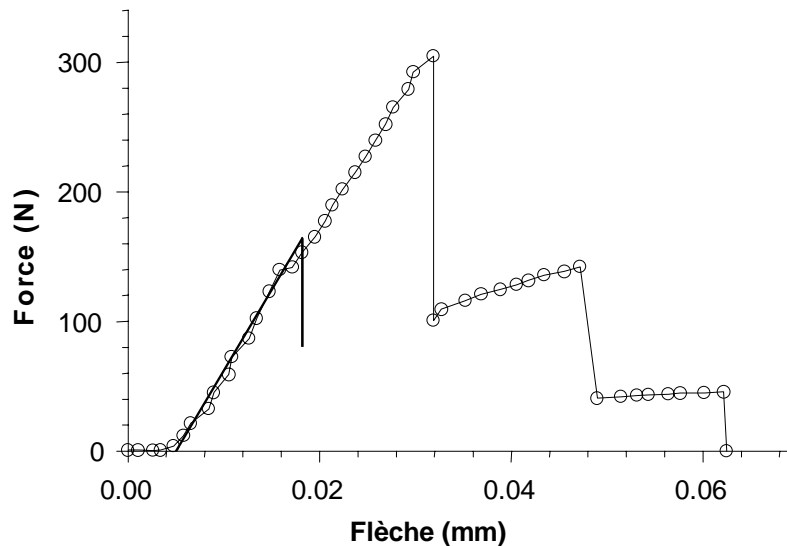


Figure I-8 : Mise en évidence des modes de rupture différents pour une céramique dense (traits pleins) et d'une céramique multicouche (cercles) [15].

I – 3. Les modèles

Depuis les années cinquante, les scientifiques ont cherché à modéliser le frittage en tentant de définir des lois analytiques décrivant la cinétique de densification tant à l'échelle du grain qu'à l'échelle macroscopique. Avec le développement des outils informatiques, les simulations numériques donnent un nouvel essor à la modélisation, en se soustrayant des hypothèses restrictives liées à la résolution analytique et abordent des aspects plus complexes et donc plus proches de la réalité physique. Aussi, dans un premier temps, nous allons redéfinir les différentes étapes du frittage, puis nous présenterons les modèles analytiques classiques, et enfin les modèles numériques.

I – 3.1. Les étapes du frittage

Les premiers travaux théoriques sur le frittage ont été développés à l'échelle du grain par Frenkel (1945) Kuczinsky (1949), Kingery (1955) et Coble (1961). Leurs travaux ont permis de le décomposer, de manière phénoménologique, en trois étapes [22-26]. La première étape décrit la transformation du "cru" (assemblage des grains compactés, de faible compacité) en un matériau qui présente une certaine tenue mécanique. Il y a création des cous entre les particules, c'est à dire, formation des premiers joints de grains, ce qui explique le début de la tenue mécanique du matériau. La densité relative de l'échantillon (compacité) et la taille des

grains évoluent peu. La deuxième étape commence pour des densités relatives voisines de 60 %. Durant cette étape, la compacité augmente de manière importante tandis que le grossissement des grains reste limité. La porosité est répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. La troisième étape prend place à partir des densités relatives de l'ordre de 94 %, lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres. La densification est ralentie alors que le grossissement des grains devient important.

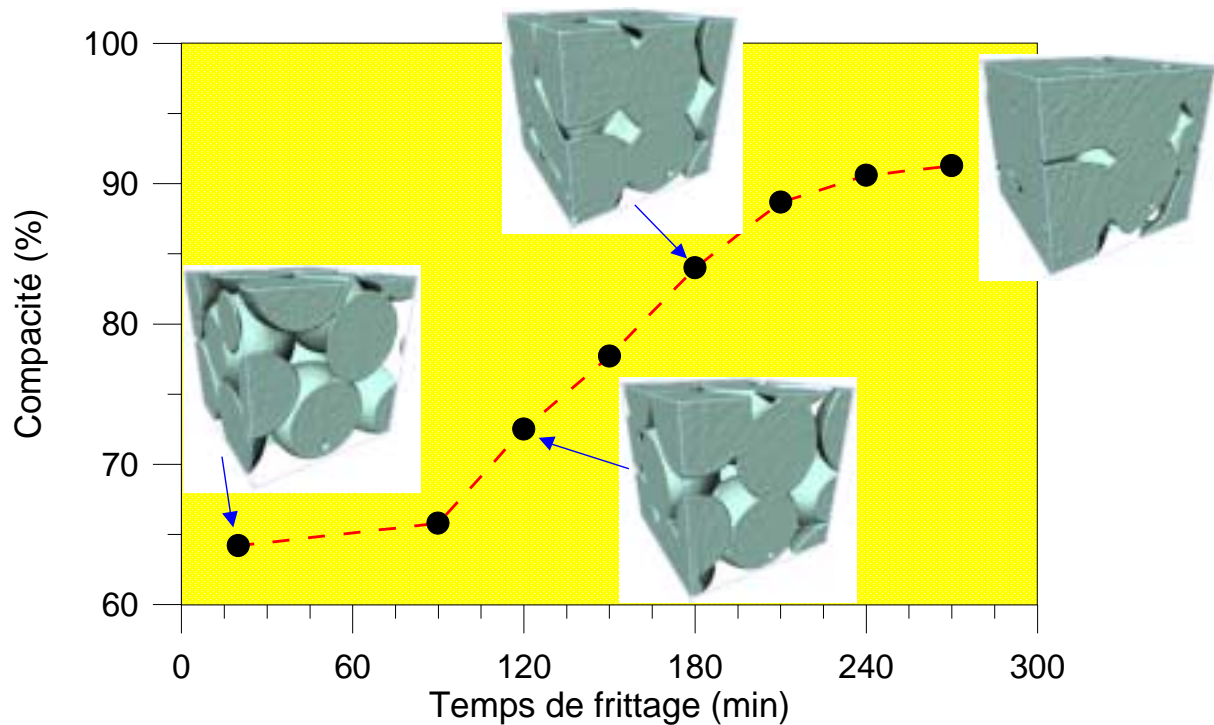


Figure I-9 : Mise en évidence des différentes étapes du frittage sur un empilement de billes de verres. Chaque étape est illustrée par une image de cet empilement obtenue en tomographie X (cf. chap. VI).

Ces différentes étapes apparaissent sur la figure I-9 donnant l'évolution de la compacité d'un empilement de billes de verre. Chaque étape est illustrée par une image de cet empilement, que nous avons obtenue en tomographie X (chap. VI).

I – 3.2. Les modèles analytiques “classiques”

I – 3.2.1. La modélisation du frittage des céramiques

La modélisation du frittage des céramiques s’attache surtout à décrire le comportement macroscopique d’une poudre qui ne peut être dissocié des caractéristiques microstructurales (taille de grain, porosité). A chaque étape du frittage, les mécanismes élémentaires responsables de la densification ou de la croissance granulaire ont été analysés et modélisés. La plupart des travaux portent sur le choix d’une géométrie idéalisée et spécifique à chacune de ces étapes [5-7, 27]. Il n’est alors pas possible de décrire les processus de frittage dans leur continuité. La recherche d’un modèle qui représente l’évolution de la densité depuis le cru jusqu’au matériau complètement dense reste d’actualité. A ce jour, un seul modèle propose une équation généralisée mais il n’apparaît pas encore très satisfaisant [28].

En pratique, le modèle le plus utilisé pour l’étape de la densification reste encore celui de Coble [25, 26]. Il s’appuie toutefois sur de nombreuses simplifications qui limitent son application : taille des grains constante au cours du temps, porosité toujours répartie de manière homogène autour des grains, un seul mécanisme de diffusion actif. Par ailleurs, des modèles récents concernant le début ou la fin du frittage ont pris en compte certaines imperfections comme le retrait lors du premier stade de densification avec deux mécanismes de diffusion [29] ou les interactions croissance granulaire/densification lors du dernier stade du frittage en faisant intervenir la variation de taille des pores [30-32]. L’interdépendance croissance granulaire/densification a aussi été analysée et formalisée du point de vue thermodynamique [33]. Il n’en reste pas moins qu’un effort est nécessaire quant à l’amélioration des modèles décrivant la cinétique du stade intermédiaire dans lequel la majorité de la densification prend place. Concernant la croissance granulaire, la validité des différents modèles semble bien établie [34-37]. Toutefois, ces approches sont développées pour des évolutions isothermes et à notre connaissance, il n’existe que peu de travaux qui prennent en compte des cinétiques de montée ou de descente en température [36, 37].

I – 3.2.2. La modélisation du frittage visqueux

Les modèles de coalescence de grains, mettant en jeu des mécanismes de transport de type visqueux, ont été développés afin de décrire le frittage de matériaux amorphes tels que les verres et les polymères.

La modélisation du frittage visqueux est initialement due à Frenkel, qui en 1945 a décrit la coalescence de deux sphères en introduisant une règle empirique qui reste encore utilisée dans la plupart des modèles mathématiques du frittage visqueux [22] : *le travail effectué par la tension de surface qui correspond à la diminution de la surface extérieure du système est égale à l'énergie totale dissipée par les flux*. En appliquant cette balance énergétique, il est possible d'accéder à l'évolution du système.

Des études à l'échelle de la microstructure ont été développées sur cette base par Kingery, Cosgrove, Exner, Mackenzie, et Scherer [24, 38-44]

I – 3.3. La modélisation numérique

Les méthodes numériques appliquées au frittage se classent en trois grandes familles : la dynamique moléculaire, les méthodes déterministes et la méthode stochastique de Monte Carlo.

I – 3.3.1. La dynamique moléculaire

L'utilisation de la dynamique moléculaire pour appréhender le frittage a vu le jour à la fin des années quatre-vingt dix avec l'arrivée des ordinateurs très rapides. Le frittage est modélisé, en deux ou trois dimensions, sur quelques grains de taille nanométrique. Chaque grain est composé de quelques milliers d'atomes qui peuvent être de nature différente. Les interactions entre atomes sont décrites par un potentiel énergétique à partir duquel les forces interatomiques sont calculées. A chaque incrément de temps, les déplacements des atomes sont obtenus par les simples lois de la mécanique classique et ceux-ci rendent ainsi compte de la diffusion au cours du processus de frittage (figure I-10) [45-51].

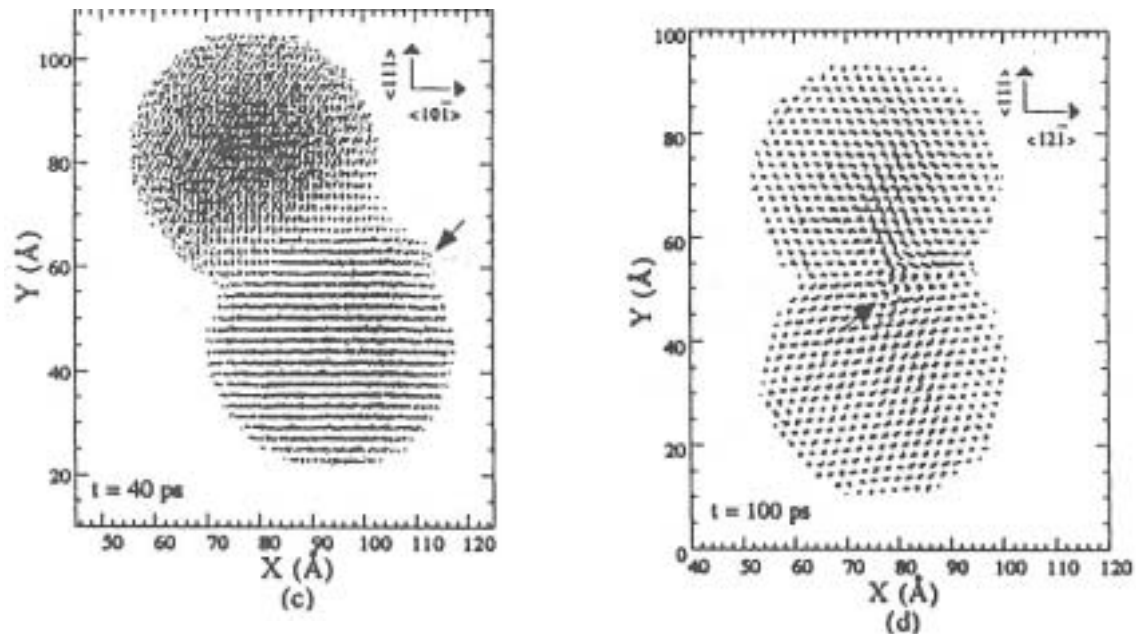


Figure I-10 : Frittage de deux sphères obtenu en dynamique moléculaire et mise en évidence de la réorientation des atomes au niveau de l'interface [50].

Ces simulations mettent en évidence la réorientation de grains monocristallins lors du frittage et le réarrangement des atomes au niveau du joint de grain, comme le montre la figure I-10.

Toutefois, l'utilisation de ce modèle se restreint à des systèmes de taille nanoscopique. Son extension à des tailles de grains micrométrique ou à des systèmes complexes (plusieurs dizaines de grains), nécessitant un grand nombre d'atomes, demanderait des temps de calcul trop longs pour la puissance des ordinateurs actuels.

I – 3.3.2. Les méthodes déterministes

Les méthodes déterministes telles que les éléments finis, les différences finies et les éléments de frontière sont fréquemment utilisées à l'échelle macroscopique pour résoudre la diffusion où l'écoulement de matière est généré par une contrainte mécanique extérieure. L'application de ces méthodes à l'étude du frittage nécessite, au préalable, le calcul de la contrainte capillaire liée à la courbure des grains pour résoudre le transport de matière : c'est le domaine de la micromécanique.

La modélisation du frittage par ces méthodes déterministes date des années soixante-dix et a permis de modéliser, en 2D, les mécanismes de diffusion de surface [52, 53]. Les mécanismes

couplés de diffusion de surface et de diffusion aux joints de grains, fréquemment observés pour les céramiques ont été modélisés par la suite [54, 55]. Ces modèles mettent en évidence la difficulté de ces méthodes à traiter de l'interface solide/solide et notamment de rendre compte de la courbure de l'interface lorsque les grains sont de tailles différentes [56].

Les simulations du frittage de particules amorphes (verres, polymères), ne faisant pas intervenir d'interface solide/solide, et dans lesquelles le transport de matière s'effectue dans tout le volume des grains sont traitées en considérant une loi de comportement rhéologique de la matière. La majorité des travaux dans ce domaine porte sur le frittage élémentaire de deux ou trois particules en considérant un écoulement de type visqueux Newtonien (figure I-11) [57-62]. Seul Jagota a modélisé un autre type de comportement, le comportement viscoélastique lors du frittage d'une sphère sur un plan [63].

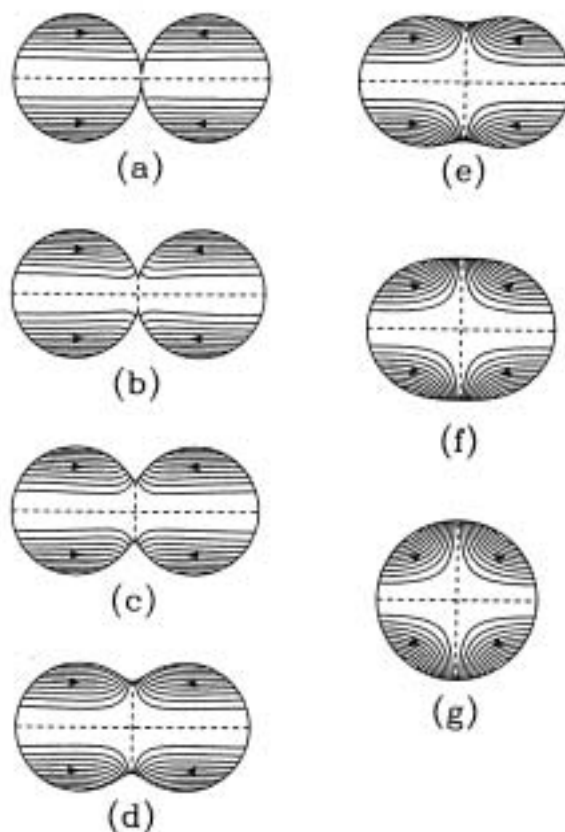


Figure I-11 : Evolution de deux sphères en cours de frittage, obtenue par la méthode des éléments finis, pour une loi de comportement visqueux [59].

I – 3.3.3. La méthode Monte Carlo

L'application de la méthode de Monte Carlo, pour décrire l'évolution d'une microstructure, a été initiée par Srolovitz dans les années quatre-vingt pour simuler les mécanismes de croissance granulaire [64]. Cette modélisation numérique est basée sur le modèle énergétique de Potts habituellement utilisé à l'échelle atomique pour décrire les interactions entre atomes [65]. L'application de ce modèle à l'échelle de la microstructure nécessite la définition d'un réseau discret de sites indexés par des indices S_i pour différencier les pores et les différents grains selon leur orientation cristalline (figure I-12). Le potentiel permet alors d'identifier les interfaces solide/vapeur et solide/solide. La minimisation de ce potentiel, donnant les évolutions morphologiques du système, est assurée par des modifications aléatoires des indices S_i de chaque site qui sont acceptées ou non en fonction d'un critère énergétique. L'élimination de la porosité s'effectue à partir d'une marche aléatoire des sites poreux au travers des grains ou le long des joints de grains, dont la localisation, en fin de test, sera gardée ou non selon le même critère énergétique.

Cette méthode a, entre autres, été appliquée à la dernière étape du frittage (élimination de la porosité interne) et au frittage élémentaire de deux grains (figure I-13). Toutefois cette modélisation Monte Carlo du frittage basée sur le modèle de Potts présente quelques inconvénients :

- aucune signification physique de la température dans l'algorithme Monte Carlo,
- angles des jonctions interfaciales imposés par la géométrie rigide du réseau,
- transport de masse (marcheurs aléatoires) décorrélé des gradients de courbure des grains.

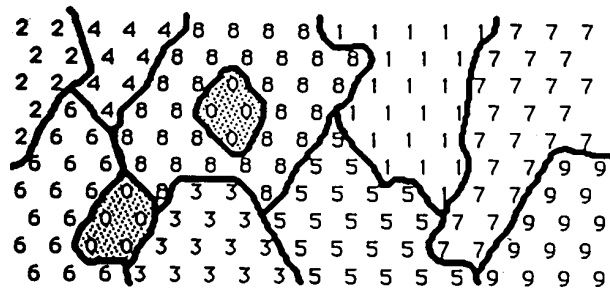


Figure I-12 : Modélisation de la croissance granulaire obtenue sur des sites d'indice S_i allant de 0 à 9 selon leur nature chimique ou orientation cristalline.

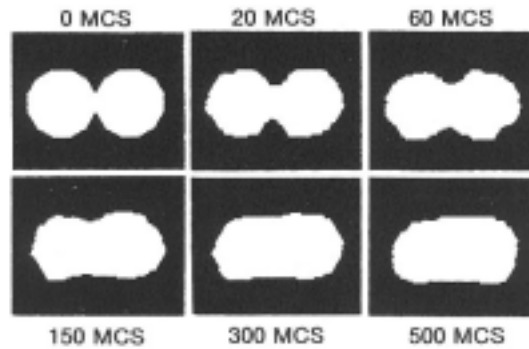


Figure I-13 : Evolution du frittage de deux cylindres [66] obtenue par modélisation Monte Carlo.

I – 4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons défini le frittage rappelant que la consolidation thermique d'un système granulaire est directement reliée à une diminution de l'énergie de surface. Nous avons aussi présenté les différents mécanismes qui sont impliqués dans les transports de matière et qui sont générés par la courbure des grains. Dans la deuxième partie, nous avons différencié le frittage libre du frittage contraint et nous avons présenté succinctement différentes études se rapportant à ce dernier. Enfin, nous avons montré qu'il existe deux approches de la modélisation du frittage. Les modèles analytiques décrivent les différentes étapes du frittage de manière phénoménologique alors que les modèles numériques rendent compte du frittage en se basant sur les mécanismes de transport de la matière. En dynamique moléculaire, les lois d'interactions entre atomes permettent de décrire les phénomènes de la diffusion mais uniquement pour des grains nanométriques. Les méthodes déterministes nécessitent d'utiliser des lois de comportement choisies à priori et rendent compte de la diffusion en volume, dans le cas des verres. Leur application à des systèmes cristallisés reste délicate compte tenu des discontinuités de la courbure au niveau des interfaces solide/solide. La modélisation de Monte Carlo, basée sur le modèle de Potts, quant à elle, ne prend pas en compte la température et les transports de matières ne sont pas décrits de manière correcte car ceux-ci sont décorrélés des gradients de contraintes. Ainsi, il nous a semblé nécessaire de développer un nouveau modèle Monte Carlo qui ne soit plus basé sur le modèle de Potts, afin de prendre en compte de manière efficace la température, mais surtout, de rendre compte de la diffusion de manière physique. De plus, ce modèle permet de décrire le frittage à partir d'un transport de matière à l'intérieur des grains, qu'il y ait ou non des interfaces solide/solide entre ceux-ci. Ce modèle fait donc l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques :

1. German, R.M., *Sintering theory and practice*. Wiley-interscience publication, ed. John Wiley & sons. 1996, New York
2. Bernache-Assollant, *Les mécanismes de densification en phase solide*, in *Chimie-physique du frittage*. 1993, Hermès: Paris. p. 165-222.
3. Chaix, J.M., *Le frittage en phase liquide*, in *Chimie-physique du frittage*. 1993, Hermès: Paris. p. 251-283.
4. German, R.M., G.L. Messing, and R.G. Cornwall I, *Sintering technology*. 1996, New York: Marcel Dekker, INC.
5. Shaw, N.J., *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. II. grain growth*. Powder Metall. Int., 1989. **21**(5): p. 31-3.
6. Shaw, N.J., *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. I. densification*. Powder Metall. Int., 1989. **21**(3): p. 16-21.
7. Shaw, N.J., *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. III. Coarsening*. Powder Metall. Int., 1989. **21**(6): p. 25-9.
8. Shaw, N.J. and R.J. Brook, *Structure of grain coarsening during the sintering of alumina*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(2): p. 107-10.
9. Bordia, R.K. and R. Raj, *Sintering behavior of ceramic films constrained by a rigid substrate*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(6): p. 287-92.
10. Bordia, R.K. and G.W. Scherer, *On constrained sintering. III. rigid inclusions*. Acta Metall., 1988. **36**(9): p. 2411-6.
11. Bordia, R.K. and G.W. Scherer, *On constrained sintering. II. Comparison of constitutive models*. Acta Metall., 1988. **36**(9): p. 2399-409.
12. Bordia, R.K. and G.W. Scherer, *On constrained sintering. I. Constitutive model for a sintering body*. Acta Metall., 1988. **36**(9): p. 2393-7.
13. Jaecheol, B. and L. Guo Quan, *Densification kinetics of glass films constrained on rigid substrates*. J. Mat. Res., 1995. **10**(5): p. 1321-6.
14. Zhao, Y. and L.R. Dharani, *Theoretical model for the analysis of a ceramic thin film sintering on a non-sintering substrate*. Thin-Solid-Films, 1994. **245**(1-2): p. 109-14.
15. Letullier, P., *Conception et réalisation d'un matériau céramique endommageante : étude du frittage et du comportement à la rupture d'une céramique stratifiée à microstructure duplexe.*, in *Sciences des Matériaux*. 1994, Bordeaux I: p. 151.

16. Cai, P.Z., D.J. Green, and G.L. Messing, *Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates. I: Experimental observations of processing defects*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(8): p. 1929-39.
17. Cai, P.Z., D.J. Green, and G.L. Messing, *Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates. II. Viscoelastic stress computation*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(8): p. 1940-8.
18. Bordia, R.K. and A. Jagota, *Crack growth and damage in constrained sintering films*. J. Am. Ceram. Soc., 1993 **76**(10): p. 2475-85.
19. Bang, J. and L. Guo Quan, *Constrained-film sintering of a borosilicate glass: in situ measurement of film stresses*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(3): p. 813-15.
20. Chandra, L., et al., *Prediction of stresses generated during sintering of a constrained thin film*. Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V). Electrochem. Soc Pennington NJ USA, 1997: p. 1396-1398.
21. Oechsner, M., C. Hillman, and F.F. Lange, *Crack bifurcation in laminar ceramic composites*. J. Am. Ceram., 1996. **79**(7): p. 1834-38.
22. Frenkel, J., *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. J. Appl. Phys, 1945. **9**(5): p. 385-391.
23. Kuczinsky, G.C., *Self diffusion in sintering of metallic particles*. Trans A.I.M.E, 1949. **185**: p. 169-78.
24. Kingery, W.D. and M. Berg, *Study of the initial stages of sintering solids by viscous Flow, evaporation-condensation, and self-diffusion*. J. Appl. Phys., 1955. **26**(10): p. 1205-12.
25. Coble, R.L., *Sintering crystalline solids. I Intermediate and final diffusion models*. J. Appl. Phys, 1961. **32**(5): p. 787-92.
26. Coble, R.L., *Sintering crystalline solids. II Experimental test of diffusion models in powder compacts*. J. Appl. Phys, 1961. **32**(5): p. 793-99.
27. Swinkels, F.B. and M.F. Ashby, *A second report on sintering diagrams*. Acta. Met., 1981. **28**: p. 259-81.
28. Hansen, J., R. Rusin, and M.H. Teng, *Combined-stage sintering model*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(5): p. 1129-35.
29. Hillman, S.H. and R.M. German, *Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina*. J. Mater. Sci, 1992. **27**: p. 2641-48.
30. Zhao, J. and M.P. Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development: I, Matrix Pores*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(2): p. 113-20.
31. Zhao, J. and M.P. Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development. II. First- and second-generation pores*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(7): p. 530-9.

32. Zhao, J. and M.P. Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development: III, Model experiments*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(4): p. 830-43.
33. Lange, F.F. and B.J. Kettel, *Thermodynamics of densification : part. II, grain growth in porous compacts and relation with densification*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **73**: p. 735-41.
34. Brook, R.J., *Controlled Grain Growth*. Treatise on Material Science and Technology, ed. A. Press. Vol. 9. 1976, New-York. 331-64.
35. Atkinson, H.V., *Theories of normal grain growth in pure single phase systems*. Acta. Met., 1988. **36**: p. 2756-60.
36. Searcy, A.W., *Theory for sintering in temperature gradients : role of long-range mass transport*. J. Am. Ceram. Soc., 1987. **70**(3): p. 61-2.
37. Beruto, D., R. Botter, and A.W. Searcy, *Influence of temperature on sintering : experimental tests of a theory*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(2): p. 232-5.
38. Cosgrove, J., J.A. Strozier, and L.L. Seigle, *An approximate analytical model for the late-stage sintering of an array of rods by viscous flow*. J. Appl. Phys., 1976. **47**(1258-64).
39. Exner, H.E. and G. Petzow, *Shrinkage and rearrangement during sintering of glass spheres*, ed. G.C. Kuczinsky. Vol. 10. 1975, New York: Plenum Press. 279-93.
40. Mackenzie, J. and R. Shuttleworth, *A Phenomenological theory of sintering*. Proc. Phys. Soc., 1949. **62**(360B): p. 833-852.
41. Scherer, G.W., *Sintering of low-density glasses: I, Theory of sintering*. J. Am. Ceram. Soc., 1977. **60**: p. 236-39.
42. Scherer, G.W., *Viscous sintering of a bimodal pore-size distribution*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**: p. 709-15.
43. Scherer, G.W., *Coarsening in a viscous matrix*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(1): p. 49-54.
44. Scherer, G.W. and T.J. Garino, *Viscous sintering on a rigid substrate*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**: p. 216-20.
45. Huilong, Z. and R.S. Averback, *Sintering processes of two nanoparticles: a study by molecular-dynamics simulations*. Phil. Mag. Let., 1996. **73**(1): p. 27-33.
46. Huilong, Z. and R.S. Averback, *Sintering of nano-particle powders: simulations and experiments*. Mat. and Manu. Proc., 1996. **11**(6): p. 905-23.
47. Matsubara, H. and R.J. Brook, *Computational modeling of sintering process in ceramics*. Key Engn. Mat., 1997. **132-1361**(3): p. 710-13.

48. Raut, J.S., R.B. Bhagat, and K.A. Fichthorn, *Sintering of aluminum nanoparticles: a molecular dynamics study*. Nanostruct. Mat., 1998. **10**(5): p. 837-51.
49. Zeng, P., et al., *Nanoparticle sintering simulations*. Mater. Sci. Engn-A, 1998. **A252**(2): p. 301-6.
50. Zhu, H. and R.S. Averback, *Molecular dynamics simulations of densification processes in nanocrystalline materials*. Mater. Sci. Engn-A, 1995. **A204**(1-2): p. 96-100.
51. Zhu, H., M. Ghaly, and R.S. Averback, *Sintering of nanoparticle assemblies: studies using molecular dynamics simulations*, in *Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials*. 1997, The Minerals, Metals and materials Society. p. 55-62.
52. Nichols, F.A. and W.W. Mullins, *Morphology changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion*. J. Appl. Phys, 1965. **36**(6): p. 1826-35.
53. German, R.M. and J.F. Lathrop, *Simulation of spherical powder sintering by surface Diffusion*. J. Mater. Sci., 1978. **13**: p. 921-29.
54. Pan, J. and A.C.F. Cocks, *A Numerical technique for the analysis of coupled surface and Grain-Boundary Diffusion*. Acta Metall. Mater., 1995. **43**(4): p. 1395-406.
55. Bouvard, D. and R.M. McMeeking, *Deformation of interparticle necks by diffusion-controlled creep*. J. Am. Ceram. Soc., 1996. **79**(3): p. 666-72.
56. Pan, J., et al., *A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion*. Acta Metall., 1998. **46**(13): p. 4671-90.
57. Hua, Z. and J.J. Derby, *Three-dimensional finite-element analysis of viscous sintering*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(3): p. 533-40.
58. Jagota, A., *Simulation of the viscous sintering of coated particles*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(8): p. 2237-9.
59. Jorge, I., J. Martinez-Herrera, and J.J. Derby, *viscous sintering of spherical particles via Finite Element Analysis*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(3): p. 645-49.
60. Shinagawa, K., *Finite element simulation of sintering process (Microscopic modeling of powder compacts and constitutive equation for sintering)*. JSME Int. J., Series A 1996. **39**(4): p. 565-72.
61. Zhou, H. and J. Derby, *Three-dimensional finite-element analysis of viscous sintering*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(3): p. 533-40.
62. van de Vorst, A., *Numerical simulation of viscous sintering by a periodic lattice of a representative unit cell*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(8): p. 2147-56.

63. Jagota, A., C. Argento, and S. Mazur, *Growth of adhesive contacts for maxwell viscoelastic spheres*. J. Appl. Phys., 1998. **83**(1): p. 250-59.
64. Anderson, M.P., et al., *Computer simulation of grain growth. I. Kinetics*. Acta Metall., 1984. **32**(5): p. 783-91.
65. Wu, F.Y., *The Potts Model*. Rev. Mod. Phys., 1982. **54**(1): p. 235-68.
66. Kunaver, U. and D. Kolar, *Three-dimensional computer simulation of anisotropic grain growth in ceramics*. Acta Mater., 1998. **46**(13): p. 4629-40.

Chapitre II

La modélisation Monte Carlo

II – 1. LES DIFFERENTES ETAPES DU CALCUL	32
II – 1.1. Le maillage	32
II – 1.2. Définition du potentiel.....	34
II – 1.3. La minimisation du potentiel	34
II – 1.3.1. le déplacement aléatoire des nœuds.....	34
II – 1.3.2. Le transfert aléatoire de matière	36
II – 1.3.3. Le test de Métropolis	38
II – 1.4. Définition du temps Monte Carlo.....	38
II – 1.5. Le remaillage	38
II – 1.6. Un exemple de modélisation, le frittage de deux cylindres amorphes.....	39
II – 2. LA NORMALISATION.....	45
II – 2.1. Définition du terme cinétique et du terme de fluctuation, en 2D.....	45
II – 2.1.1. Le terme cinétique	45
II – 2.1.2. Le terme de fluctuation	46
II – 2.1.3. Détermination de la fonction de transfert temporel	46
II – 2.2. Un exemple de normalisation.....	48
II – 2.2.1. Optimisation du temps de calcul.....	49
II – 2.2.2. Evolutions morphologiques.....	50
II – 2.2.3. Cinétiques de frittage.....	52
II – 3. INFLUENCE DU TERME CINETIQUE SUR LES EVOLUTIONS MORPHOLOGIQUES	53
II – 4. METHODOLOGIE	56
II – 5. CONCLUSION.....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	59

Chapitre II : La modélisation Monte Carlo

Les simulations Monte Carlo classiques donnant l'évolution de microstructures, dont le frittage est un cas particulier ont été initiées par Srolovitz en 1984 [1, 2]. Elles sont basées sur le modèle de Potts [3] développé à l'échelle atomique pour décrire les interactions entre atomes. Son adaptation à l'échelle mésoscopique [4, 5] garde comme support un réseau discret de sites (initialement des atomes) permettant d'identifier l'étendue des interfaces sans pour autant les mesurer et les quantifier énergétiquement, chaque site étant décorrélié d'un volume de matière. En conséquence, la fluctuation thermique (entropie) implicitement prise en compte dans la méthode de Monte Carlo perd, dans ce cas, toute sa signification. Le réseau rigide a également pour inconvénient d'imposer, de par sa structure (en général triangulaire), certains équilibres locaux entre les jonctions interfaciales ce qui perturbe inévitablement la convergence vers la microstructure d'équilibre. D'autre part, le transport de masse nécessaire au processus de frittage est représenté par des marcheurs aléatoires et reste indépendant des gradients de potentiel chimique générés par les gradients de courbure des grains. De ce fait, l'exploitation cinétique des processus qui pourrait être faite n'est pas forcément pertinente surtout en début de frittage, là où les gradients de potentiel sont les plus forts.

La modélisation du frittage développée au laboratoire par S. Bordère [6] contribue à lever les restrictions des modélisations citées précédemment. Pour cela, le modèle de Potts est abandonné pour un modèle énergétique non discret qui tient compte explicitement des énergies d'interface et d'une énergie de cohésion de la matière redonnant entre autre une signification physique à la température. Pour appliquer ce modèle au système granulaire, une discrétisation des grains par un maillage triangulaire plan remplace le réseau discret de sites permettant ainsi de quantifier réellement les volumes et les interfaces. D'autre part, la flexibilité du maillage rend la valeur des angles d'équilibre aux interfaces indépendantes de la discrétisation. Enfin, le modèle énergétique non discret permet de rendre compte du transport de masse en relation avec les gradients de contraintes générés par les différentes interfaces.

Le développement actuel des codes Monte Carlo permet de simuler le frittage de grains de géométrie cylindrique (option 2D) ou de grains sphériques (option 2D axi-symétrique) en imposant, dans ce dernier cas, un arrangement de grains préservant l'axi-symétrie. Nous nous sommes intéressés dans cette thèse uniquement à l'étude numérique du frittage de grains de géométrie cylindrique pour n'avoir aucune restriction quant à l'arrangement des grains des systèmes considérés. Dans ce cas, la discrétisation des grains est effectuée dans leur plan de section ce qui revient à représenter le frittage de cylindres sans tenir compte du transport de matière dans la direction parallèle à l'axe de symétrie.

Remarque :

Le code de calcul est écrit en Fortran 77 et en Fortran 90 et les programmes sont utilisables sur des stations de type Silicon Graphics (ICMCB-CNRS) du laboratoire et sur le CRAY J-316 (Université Bordeaux I) auquel nous avons accès via le pôle M3PEC. La visualisation des fichiers résultats se fait avec VIGIE, logiciel développé par l'INRIA.

II – 1. Les différentes étapes du calcul

La méthode numérique se décompose en plusieurs étapes. Elle nécessite, au préalable de discrétiser le système granulaire en réalisant un maillage constituant la géométrie avant frittage. Ensuite, le potentiel énergétique qui sera défini est minimisé grâce à deux types d'essais Monte Carlo consécutifs : le mouvement aléatoire des nœuds et le transfert de matière. Ceux-ci seront acceptés ou non selon un critère énergétique (test de Métropolis), générant ainsi les modifications de la configuration du système. Enfin, différents remaillages prennent place en cours de calcul afin d'assurer un maillage homogène tout au long du calcul.

II – 1.1. Le maillage

Les maillages 2D des sections des grains cylindriques sont obtenus avec deux logiciels : MODULEF [7] et EMC2 qui sont basés sur les mêmes principes de fonctionnement.

Tout d'abord, il est nécessaire de définir le contour de chaque objet en commençant par des nœuds caractéristiques puis des lignes rejoignant ces nœuds correspondant aux surfaces des grains et des interfaces. Ensuite, une tessellation de Voronoï ou de Delaunay [8] permet de

triangler le maillage aléatoirement en générant des nœuds internes aux grains. Chaque nœud est repéré par un indice selon sa position dans le maillage :

- 0 pour un nœud de volume,
- 1 pour un nœud de surface,
- 2 pour un nœud d'interface solide/solide.

Il est alors possible, à partir du maillage d'une configuration élémentaire de grains d'effectuer des symétries et des translations donnant des systèmes complexes comportant un très grand nombre de grains.

La figure II-1, montre, à titre d'exemple, le maillage de deux grains ainsi que les numéros de référence attribués aux différents nœuds. Par souci de clarté, les nœuds d'indice zéro n'ont pas été représentés.

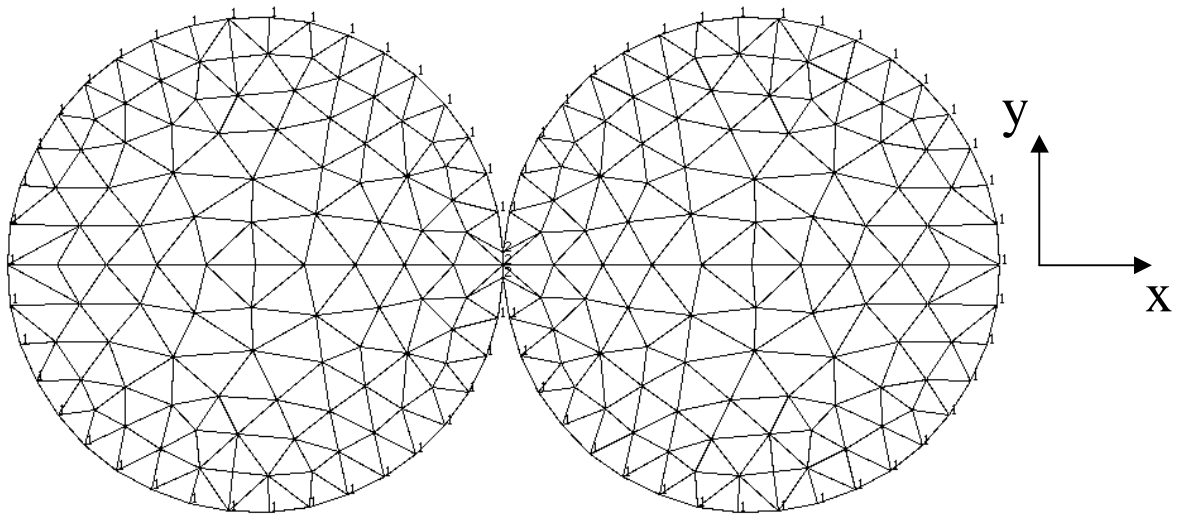


Figure II-1 : Maillage deux grains cylindriques suivant leur plan de section effectué avec le logiciel MODULEF, les nœuds d'indice 1 appartiennent à la surface solide/vapeur et les nœuds d'indice 2 à la surface solide/solide.

Remarque : L'influence du maillage sur les calculs a bien sûr été testée. Il a été mis en évidence, dans la mesure où le maillage n'est pas trop grossier, que la taille des triangles ne perturbe pas les évolutions morphologiques du système et joue uniquement sur le temps de calcul.

II – 1.2. Définition du potentiel

Le potentiel énergétique ϕ est décrit dans un système isotherme et isobare par la relation [6] :

$$\phi = \gamma_{ss} A_{ss} + \gamma_{sv} A_{sv} + E_{coh} + PV$$

où γ_{ss} , γ_{sv} sont les tensions de surface solide/solide et solide/vapeur, et A_{ss} , A_{sv} leur surface respective, V est le volume total du système et P la pression extérieure. Afin de quantifier les gradients de contrainte internes à la matière, issus des gradients de courbure des grains, le potentiel inclut une énergie de cohésion, $E_{coh} = E_0 + E_\epsilon$, où E_0 est l'énergie de cohésion du système sous une surface plane et E_ϵ est l'énergie relative à la courbure de la surface. La minimisation de ce potentiel donne accès à l'état d'équilibre du système considéré.

II – 1.3. La minimisation du potentiel

La minimisation du potentiel ϕ est effectuée par des modifications aléatoires de la configuration du système (maillage) qui seront acceptées ou non selon le critère de la fonction de probabilité de Métropolis. Les modifications sont obtenues par deux types d'essais consécutifs :

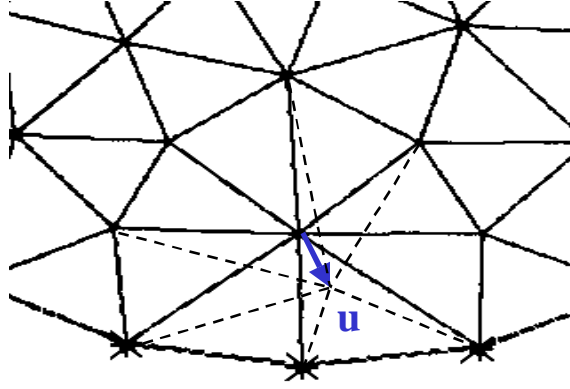
- le déplacement des nœuds,
- le transfert de matière.

II – 1.3.1. le déplacement aléatoire des nœuds

Le premier type d'essai consiste à déplacer un nœud choisi aléatoirement dans le plan de section des cylindres (déformation plane), dans une direction aléatoire. La distance de déplacement est choisie également au hasard dans un intervalle $]0, \Delta L_{max}[$ qui dépend de la moyenne des hauteurs H_m des triangles contenant ce nœud. Un coefficient constant R_1 (dont l'intérêt sera discuté dans la seconde partie du chapitre) fixe cet intervalle :

$$\Delta L_{max} = R_1 \cdot H_m$$

La variation d'énergie de cohésion des triangles affectés par le déplacement \mathbf{u} du nœud (figure II-2) est quantifiée par une variation d'énergie de déformation élastique (ΔE_ϵ). La variation du tenseur de déformation plane $\Delta \epsilon^k$ du triangle k est tout d'abord calculée à partir de \mathbf{u} .

Figure II-2 : Déplacement aléatoire \mathbf{u} d'un nœud du maillage.

La variation du tenseur de contrainte $\Delta\sigma^k$, induit par $\Delta\epsilon^k$, est ensuite calculée à partir de l'équation de Hooke :

$$\Delta\sigma_{ij}^k = 2\mu\Delta\epsilon_{ij}^k + \lambda\text{Trace}(\Delta\epsilon^k)\delta_{ij}$$

où μ et λ dépendent du module d'Young, E_y , et du coefficient de Poisson, ν , du matériau considéré :

$$\mu = \frac{E_y}{2(1+\nu)} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{E_y\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

La variation de l'énergie de cohésion liée au déplacement du nœud est alors définie en sommant les variations d'énergie élastique des N triangles affectés par ce déplacement :

$$\Delta E_{\text{coh}} = \Delta E_{\epsilon} = \sum_{k=1}^{k=N} \sum_{i,j=1}^3 \left(\left(\sigma_{ij}^k + \frac{1}{2} \Delta\sigma_{ij}^k \right) \Delta\epsilon_{ij}^k \right) V^k$$

où V^k est le volume associé au triangle de surface S^k et qui intègre une épaisseur, e , égale à la longueur du cylindre considéré, $V^k = S^k \cdot e$

Quand le nœud considéré est un nœud d'interface, la variation de l'énergie d'interface solide/solide ou d'énergie de surface solide/vapeur et du travail de la pression extérieure sont directement calculés à partir des variations ΔA_{ss} , ΔA_{sv} , et ΔV induites par le déplacement de ce nœud.

Ainsi, la variation du potentiel est définie par l'équation :

$$\Delta\phi = \Delta_{ss}L_{ss} + \Delta_{sv}L_{sv} + \Delta E_{coh} + P\Delta S$$

Il est important de noter que les essais de déplacements aléatoires des nœuds contribuent à minimiser l'énergie élastique du système et donnent ainsi accès aux gradients de contrainte issus des gradients de courbure de la surface des grains. Il est à noter que cette minimisation d'énergie est effectuée sans mesurer les gradients de courbure, contrairement aux méthodes déterministes de type éléments finis [9, 10] ou éléments de frontière [11].

II – 1.3.2. Le transfert aléatoire de matière

Les gradients de contrainte étant déterminés à l'intérieur du système, le transfert aléatoire de matière permet de calculer statistiquement les flux induits par ces gradients. Le deuxième type d'essais consiste donc en un transport d'une quantité aléatoire de matière d'un triangle k_1 choisi aléatoirement vers l'un de ses voisins k_2 . La quantité de matière transférée Δn , est choisie dans un intervalle $]-\Delta N_{max}, \Delta N_{max}[$ qui dépend de la quantité de matière totale N^{k_1} , à l'intérieur du volume $V^{k_1} = S^{k_1}e$, associé au triangle de surface S^{k_1} . La valeur constante de R_N (dont la signification sera discutée en même temps que R_l) fixe cet intervalle :

$$\Delta N_{max} = R_n \cdot N_x^{k_1}$$

La variation Δn de quantité de matière à l'intérieur des triangles k_1 et k_2 est convertie en variation d'énergie élastique. Le transfert de matière Δn de k_1 à k_2 (figure II-3) implique une variation de leurs tenseurs de déformation respectif $\Delta\epsilon^{k_1}$ et $\Delta\epsilon^{k_2}$, caractérisés par :

$$\frac{\Delta n}{N^{k_1}} = \frac{v^{k_1}}{V^{k_1}} = \text{Tr}(\Delta\epsilon^{k_1}) = T_1,$$

$$-\frac{\Delta n}{N^{k_2}} = -\frac{v^{k_2}}{V^{k_2}} = \text{Tr}(\Delta\epsilon^{k_2}) = T_2.$$

où N^{k_2} est la quantité de matière dans le volume $V^{k_2} = S^{k_2}e$.

v^{k_1} et v^{k_2} sont les volumes occupés par Δn dans l'état de contrainte et de déformation des triangles k_1 et k_2 respectivement.

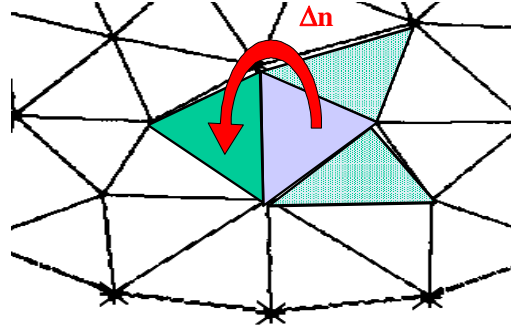


Figure II-3 : Transfert aléatoire d'une quantité Δn de matière d'un triangle vers l'un de ces trois voisins.

De plus, les énergies de cisaillement (qui sont générées lors du déplacement des nœuds) peuvent être relaxées en donnant la possibilité aux termes diagonaux des tenseurs de déformation, définis dans les axes des contraintes principales, d'être différents. Ceci est rendu possible en introduisant les coefficients d'anisotropie x_{A1} , x_{A2} , x_{B1} et x_{B2} . Les coefficients x_{A1} et x_{A2} sont choisis aléatoirement, x_{B1} et x_{B2} étant déduits des conditions $x_{A1} + x_{B1} = 1$ et $x_{A2} + x_{B2} = 1$. Les tenseurs de déformation $\Delta \epsilon^{k_1'}$ et $\Delta \epsilon^{k_1''}$ des triangles k_1 et k_2 sont définis respectivement dans les axes des contraintes principales (x', y', z) et (x'', y'', z) par :

$$\Delta \epsilon^{k_1'} = \begin{bmatrix} x_{A1} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & x_{B1} T_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \Delta \epsilon^{k_1''} = \begin{bmatrix} x_{A2} T_2 & 0 & 0 \\ 0 & x_{B2} T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La direction des axes principaux n'étant pas connue, deux angles aléatoires w' et w'' sont choisis dans l'intervalle $[0, 2\pi[$ afin d'exprimer les tenseurs $\Delta \epsilon^{k_1}$ et $\Delta \epsilon^{k_2}$ à partir de $\Delta \epsilon^{k_1'}$ et $\Delta \epsilon^{k_1''}$ dans le système d'axe des grains, (x, y, z) .

$$\Delta \epsilon^{k_1} = M_{w'} \Delta \epsilon^{k_1'} M_{w'}^{-1}, \quad \text{et} \quad \Delta \epsilon^{k_2} = M_{w''} \Delta \epsilon^{k_1''} M_{w''}^{-1},$$

où $M_{w'}$ et $M_{w''}$ sont les matrices de passage de (x', y', z) à (x, y, z) et de (x'', y'', z) à (x, y, z) respectivement.

La variation d'énergie de cohésion est calculée à partir de $\Delta \epsilon^{k_1}$ et $\Delta \epsilon^{k_2}$ de la même manière que celle définie dans l'essai de déplacement des nœuds. L'essai de transfert de matière ne fait varier que l'énergie de cohésion du système : $\Delta \phi = \Delta E_{\text{coh}}$.

II – 1.3.3. Le test de Métropolis

Chaque modification de la configuration du système, qui conduit à une variation du potentiel énergétique $\Delta\phi$, est acceptée ou non en fonction du test de Métropolis où la température est prise en compte. Voici les règles qui fixent ce test :

- si $\Delta\phi < 0$, l'essai est accepté
- si $\Delta\phi > 0$, un nombre aléatoire $\alpha \in]0, 1[$ est tiré, et un nouveau test prend place :
 - si $\alpha < \exp(-\Delta\phi/kT)$, l'essai est accepté
 - si $\alpha > \exp(-\Delta\phi/kT)$ l'essai est refusé

L'acceptation dans certains cas de variations de $\Delta\phi$ positives permet de sortir des puits de potentiels énergétiques locaux pour atteindre la convergence vers l'état stable. Néanmoins, si la barrière énergétique est trop importante, le système peut rester dans des états métastables. Seule une élévation de température augmentant les fluctuations du système peut contribuer à le faire sortir de ces états.

II – 1.4. Définition du temps Monte Carlo

Les deux types d'essais se succèdent durant la minimisation Monte Carlo. La procédure concernant le mouvement des nœuds s'effectue en premier, puis, quand le nombre de déplacements de nœuds accepté est égal au nombre total de nœuds, la procédure de transfert de matière prend place. De la même façon, la procédure de déplacement des nœuds reprend place quand le nombre d'essais concluants de transfert de matière est égal au nombre total de triangles. Une boucle Monte Carlo u_{MC} désigne le passage réussi dans ces deux procédures.

II – 1.5. Le remaillage

Au cours du calcul, le maillage subit de fortes déformations entraînant une forte distorsion de certains triangles qui peuvent devenir petits ou grands en fonction des transferts de matière. C'est par exemple le cas au niveau des cous entre grains lors de l'augmentation de la taille des interfaces. Afin de garder un maillage le plus homogène possible, indispensable à la précision des calculs mais également à la normalisation temporelle, différents remaillages sont effectués

en cours de calcul, où les triangles trop grands sont divisés et les triangles trop petits sont éliminés.

II – 1.6. Un exemple de modélisation, le frittage de deux cylindres amorphes

Ici, l'exemple du frittage de deux grains cylindriques amorphes ($\gamma_{ss} \cong 0$), initialement tangents, de rayon a , permet de montrer les différentes informations accessibles en cours de calcul. L'état initial se compose de deux grains.

Les grandeurs qui ont été introduites dans le calcul, telles que la tension de surface et le module d'Young sont très proches des valeurs expérimentales relatives au frittage d'un verre borosilicate (tableau II-1). La représentativité, et l'influence de R_n et R_l seront discutées dans la seconde partie de ce chapitre.

Rayon et longueur des cylindres (mm)	Température (K) Pression (Pa)	Tension de surface ($J.m^{-2}$)	Module d'Young (GPa) Coefficient de Poisson	Coefficient de déplacement des nœuds	Coefficient de transfert de matière
$a = 1,5$ $e = 30$	$T = 1223$ $P = 0$	$\gamma_{sv} = 0,3$	$E_y = 70$ $\nu = 0,25$	$R_l = 4.10^{-10}$	$R_n = 2.10^{-10}$

Tableau II-1 : Constantes physiques et paramètres numériques (dont la représentativité sera discutée dans la seconde partie du chapitre) utilisés pour le calcul du frittage de deux cylindres.

Pour ce calcul, le maillage est composé de 112 nœuds, 182 triangles, et il faut attendre 80 000 boucles Monte Carlo pour atteindre l'état stable. Dans le cas traité, où l'interface solide/solide n'est pas énergiquement quantifiée, cet état correspond alors à l'état d'équilibre du système.

Quelques observations et résultats significatifs concernant les évolutions morphologiques peuvent être données à partir de quelques configurations des grains (figure II-4) obtenues à différents stades du frittage, depuis l'état initial jusqu'à un état proche de l'état d'équilibre. Toutes les configurations étant à la même échelle, il est possible de visualiser le retrait induit par l'augmentation de la taille du cou entre les grains et de le relier aux flux de matière engendrés par les gradients de contrainte. L'état d'équilibre est atteint lorsque les deux cylindres n'en forment plus qu'un seul de rayon $a' = \sqrt{2} a = 2,121 \text{ mm}$.

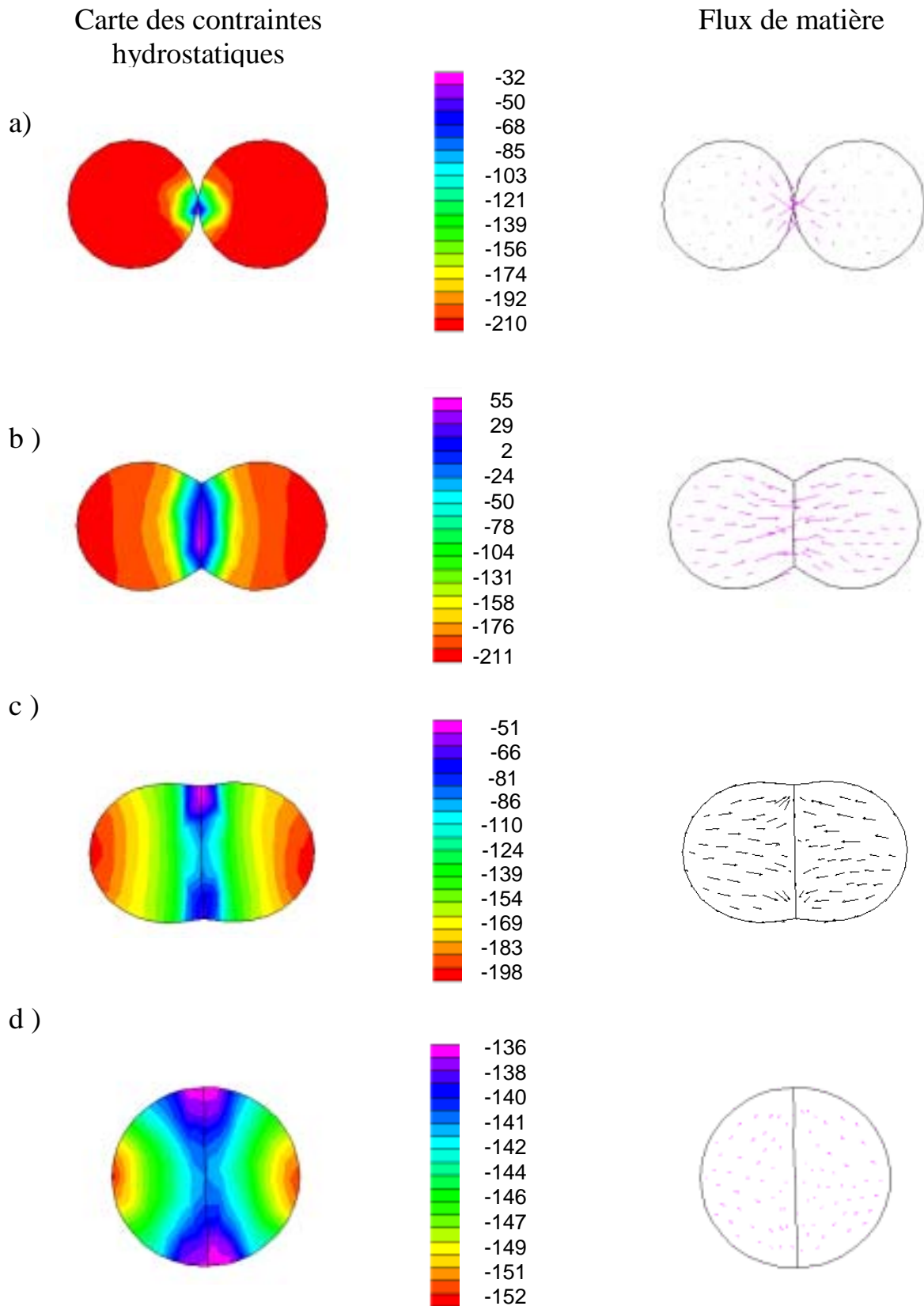


Figure II-4 : Evolutions morphologiques de deux cylindres amorphes en cours de frittage. A gauche, est représentée la carte des contraintes, les valeurs sont exprimées en Pa, et à droite, les flux de matière correspondants.

- Carte des contraintes hydrostatiques :

Les valeurs des contraintes à l'intérieur des grains, obtenues par la procédure de déplacement aléatoire des nœuds sont représentées sur la partie gauche de la figure II-4. Tout d'abord, la symétrie du problème est bien vérifiée car ces contraintes sont équivalentes de part et d'autre du cou.

Pour la configuration initiale (A) et la configuration finale (D), la loi de Laplace donnant la pression P_i sous une surface, en fonction de la tension de surface γ et du rayon de courbure r ($P_i = \frac{\gamma}{r}$, pour un cylindre) peut être calculée analytiquement pour le rayon initial des cylindres, $a = 1,5$ mm et le rayon du cylindre final $a' = \sqrt{2} a = 2,121$ mm. Ces valeurs de contraintes, respectivement $\sigma_i = 200$ Pa et $\sigma_f = 140$ Pa sont bien en accord avec les valeurs données par le modèle numérique pour la configuration initiale (A) et la configuration proche de l'équilibre (D).

Les contraintes de compression (valeurs négatives) les plus fortes sont sous la surface concave des grains (en accord avec la loi de Laplace sur la configuration A). Ces contraintes de compression diminuent dans la direction de la zone de contact caractérisée par la surface du cou convexe.

Les contraintes de tension (valeurs positives) relatives à la convexité du cou, visibles sur la figure B, n'apparaissent pas sur les configurations A et C. Ceci est dû au mode de représentation post-calcul qui nécessite des valeurs par nœud et non par triangle. Pour les nœuds au niveau du cou, la valeur de contrainte est donc calculée à partir des triangles le contenant, dont certains sont en tension et d'autres en compression, comme le montre le schéma de la figure II-5. La valeur de contrainte résultante peut donc être visualisée comme une contrainte de compression.

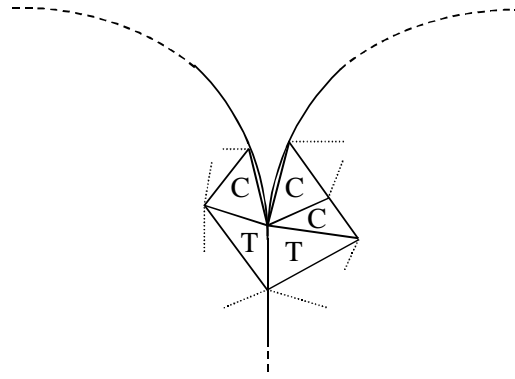


Figure II-5 : Schéma illustrant le passage au mode de visualisation de la carte des contraintes par nœud à partir des contraintes par triangles. Au niveau d'une zone en tension, le calcul de la contrainte au nœud est effectué à partir des triangles le contenant, dont certains sont en compression (C) et d'autres en tension (T). La valeur résultante peut donc être visualisée comme un point de compression.

Il est important de relever le fait que les contraintes induites par les surfaces convexes ne sont pas uniquement localisées sous le cou, mais qu'elles se répercutent dans toute la zone de contact.

Proche de l'état d'équilibre (D), lorsque les deux grains ont coalescé, les contraintes deviennent homogènes en relation avec un rayon de courbure uniforme en tout point de la surface du grain.

- Flux de matière :

Les flux sont obtenus, par moyenne sur plusieurs boucles, lors de la procédure de transfert aléatoire de matière. Ils sont représentés sur la partie droite de la figure II-4. Ces flux suivent scrupuleusement les gradients de contrainte mis en évidence précédemment. Partant des zones en compression en direction de la zone en tension, ils permettent l'augmentation de la taille du cou entre les grains et le retrait. Proche de l'état d'équilibre, les contraintes deviennent faibles ainsi que les flux de matière associés.

Evolution de la surface de la section des cylindres :

Tout au long du calcul, la surface de la section des cylindres est recalculée (figure II-6). Celle-ci est bien égale à la surface calculée analytiquement $S = 14,13 \text{ mm}^2$ et reste quasiment invariante depuis l'état initial jusqu'à l'état final.

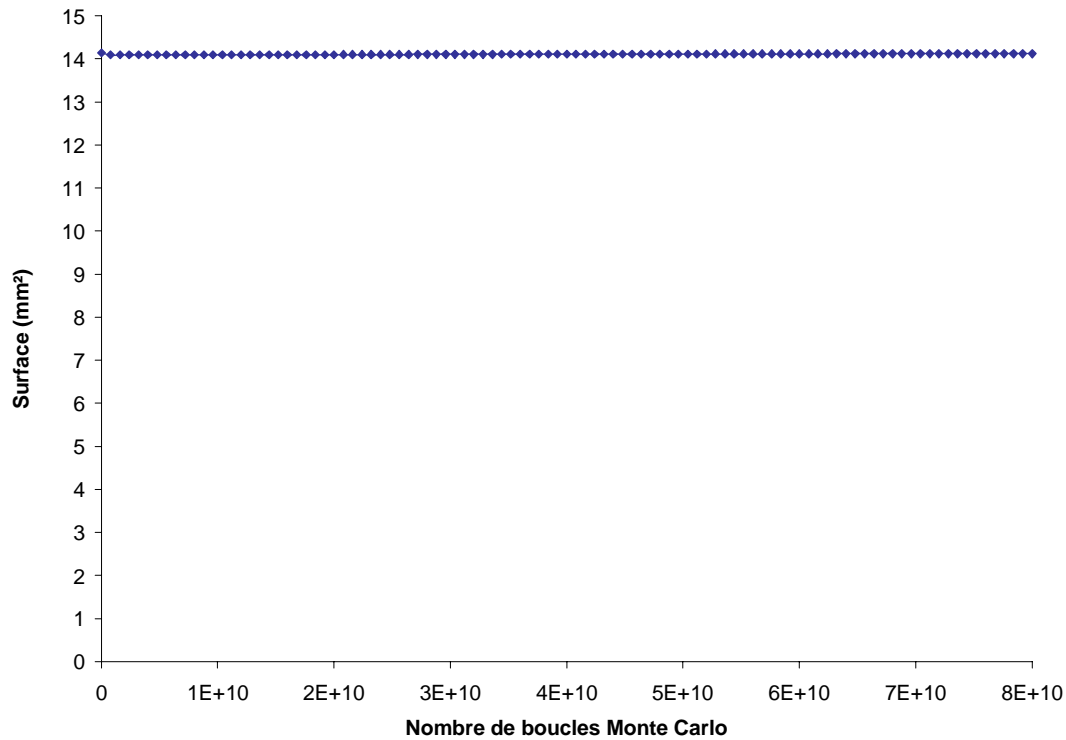


Figure II-6 : Evolution de la surface en fonction du nombre de boucles Monte Carlo. Depuis l'état initial, jusqu'à l'état final, celui-ci reste quasiment constant.

- Evolution de l'énergie du système

Sur la figure II-7, les évolutions de l'énergie de surface solide/vapeur et de l'énergie totale (qui comprend l'énergie de surface et l'énergie de cohésion) du système sont représentées. A chaque instant la valeur de l'énergie totale du système est quasiment la même que celle de l'énergie de surface, l'énergie de cohésion étant de neuf ordres de grandeur plus faible (inférieur à $5.10^{-13} \text{ J.m}^{-1}$, figure II-8).

C'est donc la variation d'énergie de surface qui est motrice dans le frittage des deux cylindres. L'état d'équilibre est atteint quand les deux cylindres ont coalescé, et correspond au minimum d'énergie du système

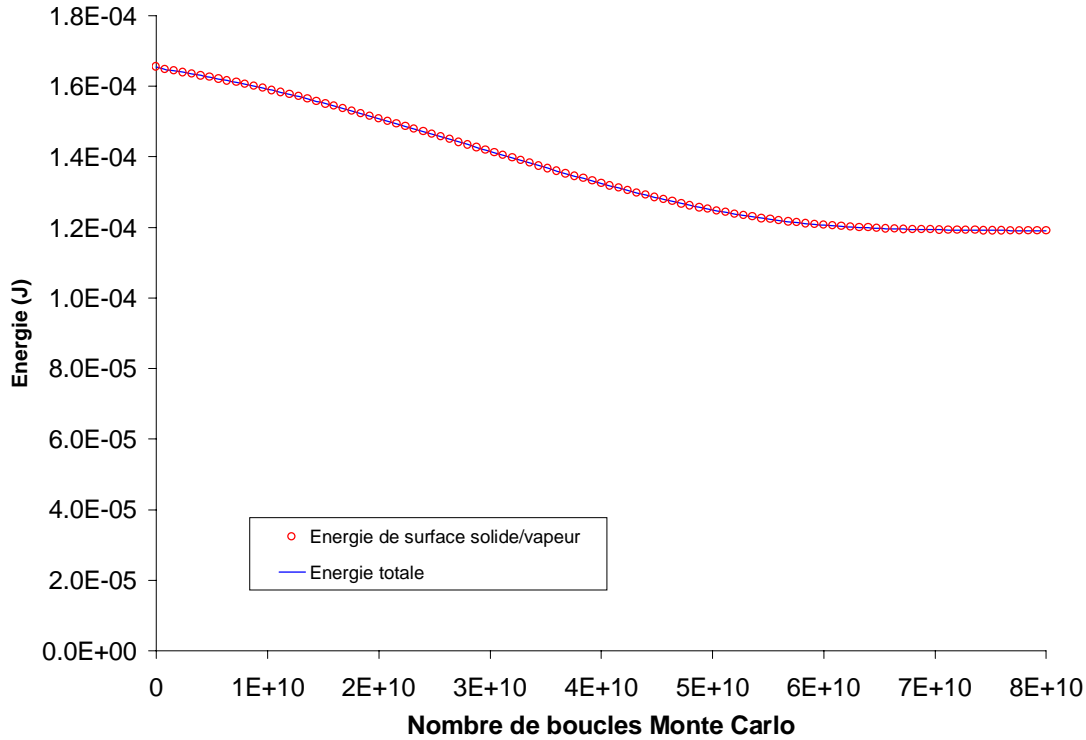


Figure II-7: Evolutions de l'énergie totale (énergie de surface + énergie de cohésion) et de l'énergie de surface, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo. Les deux courbes se superposent, le terme de cohésion étant de neuf ordres de grandeur plus faible que le terme de surface.

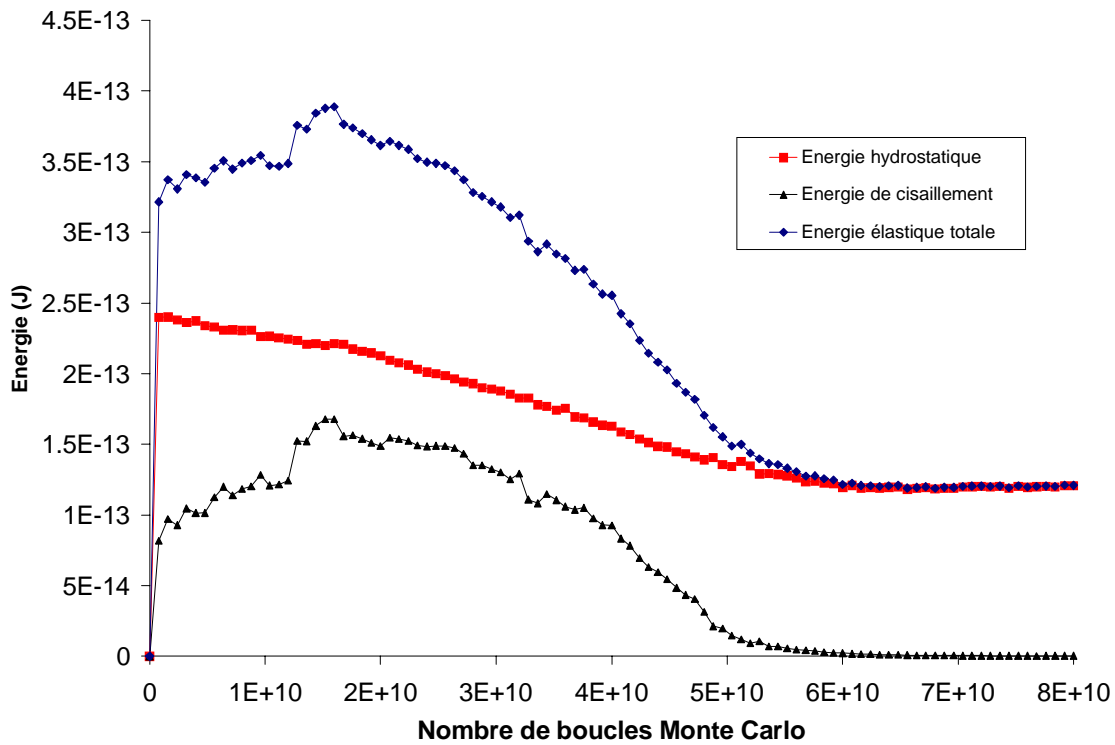


Figure II-8: Evolutions de l'énergie de cohésion, de l'énergie de déformation élastique (E_ϵ) et de ses composants, énergie hydrostatique et énergie de cisaillement, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo. L'énergie de cisaillement passe par un maximum aux environs de 2.10^{10} boucles Monte Carlo.

L'énergie de déformation élastique (E_e) se décompose en deux termes, l'énergie hydrostatique et l'énergie de cisaillement. L'évolution de ces différents termes au cours du calcul montre que l'énergie élastique totale n'est pas relaxée dès le début du frittage. Ceci est entièrement dû au terme de distorsion qui passe par un maximum alors que le terme hydrostatique décroît de façon monotone pendant tout le processus de frittage.

Avec cet exemple de simulation de frittage en modélisation de Monte Carlo, les différentes données accessibles en cours du calcul ont été rapidement montrées. En particulier, les évolutions morphologiques et énergétiques du système ont été mises en évidence ainsi que les gradients de contrainte à l'intérieur du matériau et les flux de matière associés.

II – 2. La normalisation

Dans cette partie, l'aspect cinétique de la modélisation de Monte Carlo est discuté. Une des particularités de ce modèle vient du fait que les évolutions morphologiques et les cinétiques de frittage dépendent de deux paramètres : un paramètre thermodynamique lié à la température et un terme cinétique [6].

II – 2.1. Définition du terme cinétique et du terme de fluctuation, en 2D

II – 2.1.1. Le terme cinétique

Le terme cinétique κ est défini à partir du coefficient de transfert de matière, R_n , du rayon des cylindres initiaux, a , de la tension de surface solide/vapeur, γ_{sv} , et du module d'Young, E_y , introduits dans le modèle. Celui-ci s'écrit :

$$\kappa = \frac{R_n}{\left(\frac{\gamma_{sv}}{aE_y} \right)} \quad (1)$$

Ce terme adimensionnel κ représente la limitation des transferts de matière vis-à-vis des gradients de déformation.

En effet, une différence de déformation entre deux triangles, équivalente à la déformation du cylindre par la pression capillaire $\frac{\gamma}{a}$, nécessite un transfert de matière, pour être compensée,

$$\frac{\Delta N}{N} \text{ équivalente à : } \frac{\Delta V}{V} = \text{trace}(\epsilon) \approx \frac{\gamma/a}{E_y}.$$

Toute valeur de $R_n = \frac{\Delta N}{N} \Big|_{\max}$ inférieure à $\frac{\gamma/a}{E_y}$ correspond à une limitation du transfert de matière vis-à-vis des gradients de contrainte. Le terme κ mesure donc cette limitation.

II – 2.1.2. Le terme de fluctuation

La fluctuation thermique de l'énergie de cohésion du système qui rend compte implicitement de l'entropie de la matière à l'intérieur des grains, est quantifiée à partir du terme F [6] :

$$F = \frac{k T}{\Delta E_{\text{coh}}} = \frac{k T E_y}{\left(\frac{\gamma_{sv}}{a}\right)^2 V} \quad (2)$$

où ΔE_{coh} représente la variation de l'énergie de cohésion de la matière due à la pression capillaire, E_y , le module d'Young, T , la température, k , la constante de Boltzmann et V le volume du système.

II – 2.1.3. Détermination de la fonction de transfert temporel

Il est possible, grâce à la fonction de transfert temporel de relier de manière explicite le nombre de boucles Monte Carlo à un temps en seconde.

Il est rappelé qu'une boucle Monte Carlo est achevée quand le nombre d'essais acceptés pour le déplacement des nœuds est égal au nombre de nœuds dans le système et que le nombre d'essais acceptés pour le transfert de matière est égal au nombre de triangles.

Prenons le cas de deux triangles voisins k_1 et k_2 d'épaisseur e , contenant respectivement N^{k_1} et N^{k_2} moles de matière. En moyenne, à chaque unité de temps Monte Carlo u_{MC} , ces deux triangles échangent une quantité de matière ΔN . Cette quantité est fonction de x_{moy} qui est la valeur moyenne des nombres aléatoires $x \in [0,1]$, calculée sur une centaine de boucles

environ, permettant de déterminer la quantité de matière moyenne échangée entre les deux triangles. ΔN est telle que :

$$\Delta N = \frac{2}{3} \cdot x_{\text{moy}} \cdot \Delta N_{\text{max}} = \frac{2}{3} R_n \cdot x_{\text{moy}} \cdot N^{k_1}.$$

Le facteur $\frac{2}{3}$ rend compte de la probabilité que k_1 échange avec k_2 à chaque unité de temps Monte Carlo.

Ce transfert induit un flux moyen J , à travers la surface S joignant les deux triangles d'épaisseur e , défini par la relation,

$$J \cdot u_{\text{MC}} = \frac{\Delta N}{S} \approx \frac{2}{3} R_n \frac{h}{2} \frac{x_{\text{moy}} N^{k_1}}{V^{k_1}} = \frac{R_n h}{3} \frac{x_{\text{moy}} N^{k_1}}{V^{k_1}} = \frac{R_n h}{3} x_{\text{moy}} \cdot C^{k_1} = \frac{R_n h}{3} (C^{k_1} - C^{k_2})$$

où le volume associé au triangle k_1 , $V^{k_1} = S \cdot \frac{h}{2}$ est introduit (h étant la hauteur du triangle perpendiculaire au côté commun) pour faire apparaître dans cette relation la concentration en matière du triangle k_1 , $C^{k_1} = \frac{N^{k_1}}{V^{k_1}}$. La valeur statistique $x_{\text{moy}} C^{k_1}$ représente alors la différence de concentration entre les deux triangles.

En considérant la distance l entre les centres des triangles, le flux est défini par :

$$J \cdot u_{\text{MC}} = -\frac{R_n h l}{3} \text{grad} C^{k_1} = -D \text{grad} C \cdot t_{\text{MC}},$$

ce qui permet de convertir l'unité de temps Monte Carlo u_{MC} en une unité de temps réel t_{MC} exprimé en seconde:

$$t_{\text{MC}} \cong \frac{R_n h l}{3D}$$

Un nombre de boucles N_{MC} correspond donc au temps réel : $t_{\text{réel}} = N_{\text{MCS}} \cdot t_{\text{MC}}$. Cette dernière relation de conversion nécessite donc de déterminer une hauteur moyenne de triangles du maillage, h_m , et une distance moyenne entre triangles, l_m , ce qui implique que le maillage soit le plus homogène possible. Une opération de remaillage est donc effectuée régulièrement afin de s'assurer de son homogénéité.

Et, en combinant ces deux dernières équations, la fonction de transfert temporelle s'écrit donc :

$$t_{\text{réel}} \cdot \frac{3D}{a^2} = R_n \cdot N_{\text{MCS}} \cdot \frac{h_m l_m}{a^2} \quad (3)$$

Ainsi, un terme cinétique κ et un terme de fluctuation F ont été défini, et la fonction de transfert temporel permettant de passer du temps Monte Carlo en un temps réel a été explicitée.

Remarque : pour un terme cinétique et un terme de fluctuation fixé, les évolutions morphologiques et les cinétiques de frittage se rapportent à un comportement unique, quels que soient les jeux de paramètres (γ_{sv} , E_y , a , T , R_n) numériques respectant ces deux critères. Or, à partir de l'équation (3), il faut remarquer que pour une morphologie correspondant à un temps réel donné, le nombre de boucles Monte Carlo sera d'autant plus faible que la valeur de R_n sera grande. Ainsi, en "leurrant" le système avec des paramètres donnant un R_n élevé, le temps de calcul est optimisé sans pour autant modifier l'évolution morphologique et la cinétique de frittage du système.

II – 2 .2. Un exemple de normalisation

La normalisation temporelle en 3D a été validée [6], cependant, il est important de vérifier, en deux dimensions, sur un exemple simple, que celle-ci donne une même évolution morphologique et une même cinétique de frittage pour un terme de fluctuation F et un terme cinétique κ fixés. L'exemple du frittage de deux cylindres est donc traité avec quatre jeux de paramètres différents.

Le premier jeu de paramètres numériques MC_{exp} correspond strictement à des données expérimentales relatives au frittage de cylindres en verre borosilicate, en terme de tension de surface, de module d'Young, de taille des cylindres et de température de frittage. Le terme de fluctuation F est calculé à partir de la relation (2) et de ces paramètres expérimentaux (a , γ_{ss} , E_y , T) (tableau II-2). La valeur du terme cinétique κ utilisé ici correspond aussi au frittage de cylindre de verre. Sa détermination exacte sera détaillée dans le chapitre suivant.

	a (μm)	e (μm)	γ_{ss} ($\text{J}\cdot\mu\text{m}^{-2}$)	E_y ($\text{J}\cdot\mu\text{m}^{-3}$)	T (K)	F	R_1	R_n	κ
MC _{exp}	1500	30 000	$3\cdot 10^{-13}$	$70\cdot 10^{-9}$	1223	$6,0\cdot 10^{-8}$	$4\cdot 10^{-10}$	$2\cdot 10^{-10}$	$6,67\cdot 10^{-2}$
MC-1	0,5	10	$6\cdot 10^{-12}$	$4\cdot 10^{-9}$	2457	$6,0\cdot 10^{-8}$	$4\cdot 10^{-4}$	$2\cdot 10^{-4}$	$6,67\cdot 10^{-2}$
MC-2	0,5	10	$6\cdot 10^{-12}$	$4\cdot 10^{-9}$	2457	$6,0\cdot 10^{-8}$	$1\cdot 10^{-3}$	$2\cdot 10^{-4}$	$6,67\cdot 10^{-2}$
MC-3	0,5	10	$4\cdot 10^{-6}$	10^{-3}	$4,37\cdot 10^9$	$6,0\cdot 10^{-8}$	$5,3\cdot 10^{-4}$	$1,06\cdot 10^{-3}$	$6,67\cdot 10^{-2}$

Tableau II-2 : Valeurs des quatre jeux de paramètres numériques donnant un terme de fluctuation F identique au terme de fluctuation expérimental du frittage de deux cylindres de verre borosilicate. Le terme cinétique caractéristique d'un frittage visqueux sera déterminé au chapitre III.

Les trois jeux de paramètres numériques (MC-1 à 3, tableau II-2) sont obtenus à partir de l'équation (1), pour $\kappa = 6,67\cdot 10^{-2}$, en choisissant un rayon de cylindre, a, une tension de surface γ_{sv} et un module d'Young E_y donnant une valeur de R_n plus élevée que la valeur calculée à partir des données expérimentales, afin d'optimiser le nombre de boucles Monte Carlo. Les températures numériques relatives à ces nouveaux jeux de paramètres sont calculées à partir de la relation (2), de manière à avoir un terme de fluctuation égal au terme de fluctuation expérimental. Il faut bien comprendre que la température de $4,37\cdot 10^9$ K n'a aucune signification si celle-ci n'est pas rapportée à la valeur d'un terme de fluctuation.

Les deux jeux de paramètres MC-1 et MC-2 ne diffèrent que par le coefficient de déplacement des nœuds (pour MC-1, $R_1 = 2 R_n$ et pour MC-2, $R_1 = 5 R_n$) afin de savoir si dans cette gamme, R_1 qui n'intervient pas dans les critères de normalisation, joue un rôle ou non sur la cinétique de frittage et sur la morphologie du système.

II – 2. 2.1. Optimisation du temps de calcul

Le temps de calcul dépend directement du nombre de boucles Monte Carlo à effectuer pour atteindre l'état final correspondant à une seule sphère. Or, pour un maillage identique, la relation (3) permet, pour des termes cinétique et de fluctuation donnés, de relier le nombre de boucles Monte Carlo N_{MC2} , effectué avec le coefficient R_{n2} , au nombre de boucles N_{MC1} , relatif à R_{n1} , correspondant à un stade de frittage défini :

$$N_{MC2} = \frac{R_{n1}}{R_{n2}} N_{MC1}$$

En effectuant un premier calcul avec le jeu de paramètre MC-1, l'état d'équilibre est atteint après 100 000 boucles Monte Carlo, ce qui correspond à 30 minutes de calcul sur les stations de type Silicon Graphics. Le nombre de boucles à effectuer avec le jeu de paramètres

expérimentaux est donc $\frac{2 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-10}} \approx 10^6$ fois plus grand que pour le premier jeu de paramètres.

Il faudrait donc attendre plusieurs années pour obtenir l'état d'équilibre. Avec le jeu de paramètres MC-3, où R_n est le plus élevé, le calcul est fini après 75 000 boucles, ce qui nécessite 20 minutes de calcul.

Ces exemples montrent donc tout l'intérêt de la normalisation afin d'optimiser le temps de calcul, en leurrant le système avec des paramètres donnant une valeur de R_n la plus grande possible, tout en gardant les termes de fluctuation et cinétique identiques et caractéristiques du système expérimental.

Désormais, il reste à montrer à partir des jeux de paramètres MC-1, MC-2, et MC-3 (le calcul avec MC_{exp} n'ayant pas été effectué, faute de temps...) que l'évolution morphologique et les cinétiques de frittage sont entièrement décrites par κ et F .

II – 2. 2.2. Evolutions morphologiques

Afin de comparer les évolutions morphologiques des deux cylindres en cours de frittage, les paramètres morphologiques (figure II-9) x , L et h sont définis :

- a : rayon des cylindres,
- x : demi-hauteur du cou, initialement $x \approx 0$,
- L : longueur du système, initialement $L_0 = 4a$,
- h : retrait $h = (L-L_0)/2$, initialement $h = 0$.

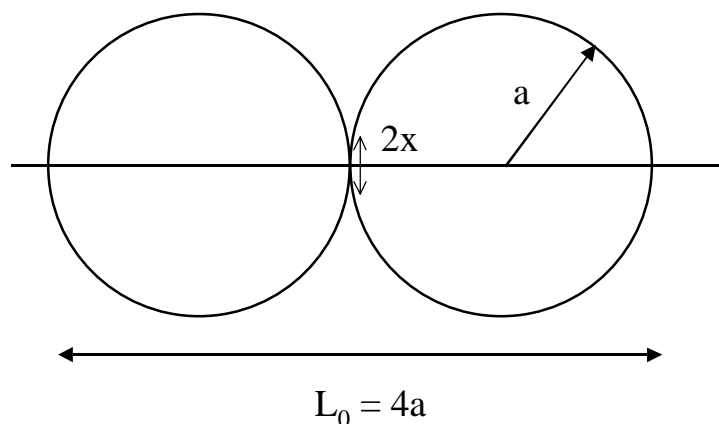


Figure II-9 : Schéma montrant les caractéristiques géométriques des cylindres : a étant le rayon initial, L_0 la longueur initiale et $2x$ la longueur totale du contact entre les cylindres

La représentation des évolutions morphologiques de grains en cours de frittage a été effectuée initialement par Exner pour des particules sphériques [12], en traçant l'évolution du retrait normalisé $\frac{h}{a}$ en fonction de la taille du cou normalisée au carré, $\frac{x^2}{a^2}$. Ce mode de représentation met en évidence la relation permettant de déterminer le retrait connaissant la taille du cou. C'est aussi ce mode de représentation qui a été retenu pour comparer les courbes morphologiques du frittage de deux grains cylindres.

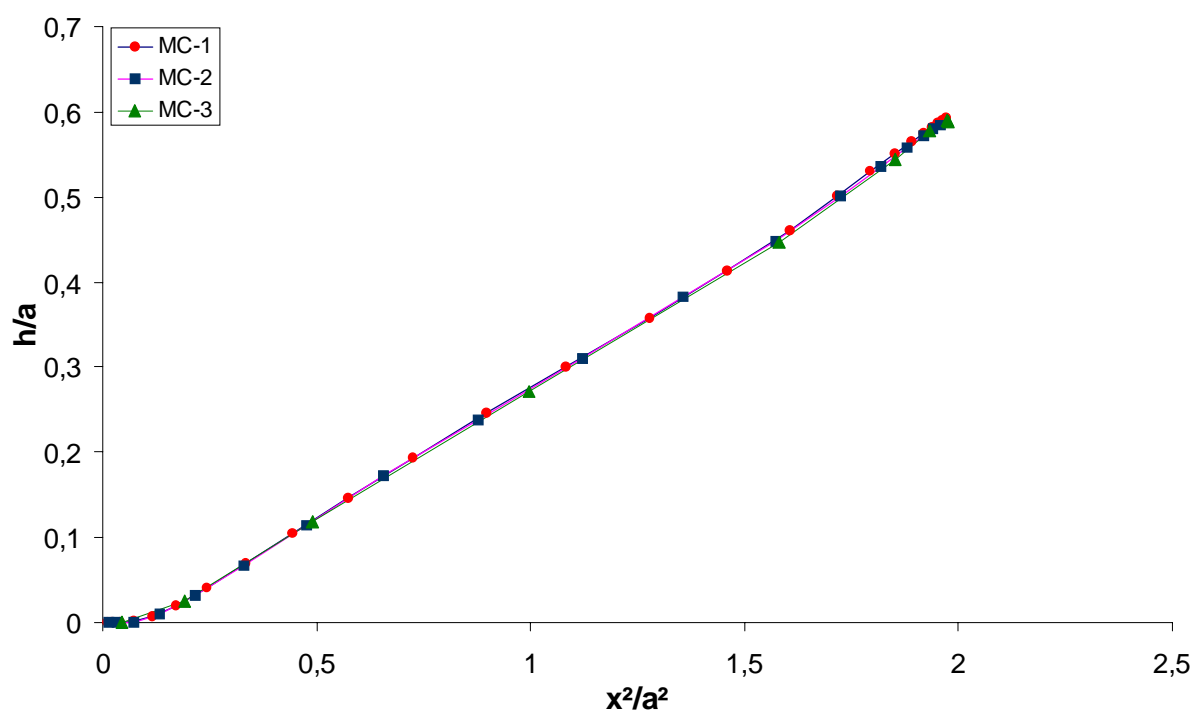


Figure II-10 : Evolution du retrait en fonction de la taille du cou au carré pour trois jeux de paramètres (tableau II-2) ayant le même terme de fluctuation et le même terme cinétique. Entre MC-1 et MC-2 seul le coefficient R_1 est différent.

Sur la figure II-10, les trois courbes sont superposées, celles-ci valident bien le fait que pour un terme de fluctuation et un terme cinétique donné, les évolutions morphologiques se résument à une courbe unique.

De plus, pour MC-1 et MC-2, correspondant respectivement à $R_1 = 2 R_n$ et $R_1 = 5 R_n$ (les autres paramètres étant égaux), les évolutions morphologiques sont identiques. Ceci montre que pour un paramètre de déplacement des nœuds R_1 entre 2 à 5 fois supérieur au paramètre de transport R_n , l'évolution morphologique dépend bien uniquement du paramètre de transport. Ceci met également en évidence que la minimisation de l'énergie de déformation élastique par l'essai de mouvement des nœuds est obtenue à chaque Boucle Monte Carlo

donnant les valeurs de contrainte à l'intérieur des grains qui correspondent bien aux gradients de courbure des grains.

II – 2. 2.3. Cinétiques de frittage

Pour comparer la cinétique de frittage des trois jeux de paramètres, l'évolution de la taille du cou normalisée, x/a , et du retrait normalisé, h/a , est tracée pour les trois jeux de paramètres, en

fonction du temps normalisé $t_{\text{réel}} \cdot \frac{3D}{a^2} = R_n \cdot N_{\text{MCS}} \cdot \frac{h_m l_m}{a^2}$.

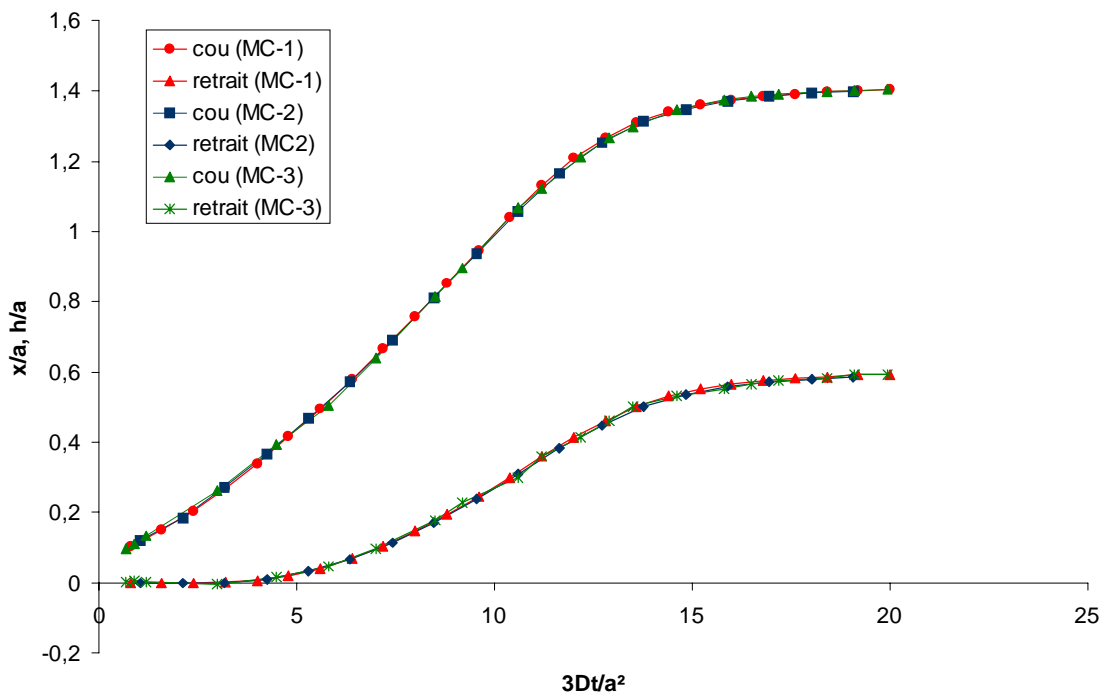


Figure II-11: Cinétique de croissance de la taille du cou x et du retrait h , normalisés par rapport au rayon des cylindres initiaux a , pour trois jeux de paramètres (tableau II-2). Entre MC-1 et MC-2 seul le coefficient R_1 est différents.

De même que pour l'évolution morphologique, les trois jeux de paramètres ne décrivent qu'une même cinétique de frittage, uniquement contrôlée par le terme de fluctuation, F , et le terme cinétique, κ .

Donc, il vient d'être illustré que quelles que soient les valeurs des différents paramètres introduits dans le calcul donnant le même terme cinétique et le même terme de fluctuation, l'évolution morphologique et la cinétique de frittage se réduisent à des courbes uniques respectivement.

De plus, dans le cas où R_1 est entre 2 et 5 fois supérieur à R_n , le processus est uniquement contrôlé par le transfert de matière. Par la suite, tous les calculs seront effectués en respectant ce critère de rapport des paramètres R_1 et R_n .

Désormais, il va être montré l'influence de la valeur du terme cinétique sur les évolutions morphologiques de deux grains cylindriques en cours de frittage. Enfin, la méthodologie permettant de déterminer le terme cinétique, κ , relatif à un comportement expérimental donné sera présentée.

II – 3. Influence du terme cinétique sur les évolutions morphologiques

Afin de tester l'influence du terme cinétique, différentes simulations du frittage de deux cylindres, ont été effectuées pour des valeurs de κ allant de $0,3 \cdot 10^{-2}$ à $18,3 \cdot 10^{-2}$ (tableau II-3), et pour un même terme de fluctuation $F = 6,0 \cdot 10^{-8}$.

κ (10^{-2})	0,3	0,6	1,3	1,7	3,3	6,6	13,3	16,3	18,3
---------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------

Tableau II-3 : Récapitulatif des termes cinétiques κ utilisés pour montrer l'influence de celui-ci sur l'évolution morphologique de deux cylindres en cours de frittage.

Sur la figure II-12 sont présentées différentes évolutions morphologiques, obtenues en fonction de la valeur de κ . Aussi, pour une même taille de cou, le retrait est d'autant plus grand que κ est faible. De plus, deux comportements limites (en pointillés sur la figure II-12) sont observés. Pour des valeurs de κ inférieures à $\kappa_{\min} = 0,6 \cdot 10^{-2}$ ou pour des valeurs supérieures à $\kappa_{\max} = 13,3 \cdot 10^{-2}$, les courbes morphologiques sont les mêmes que pour les valeurs limites. Ces différents comportements peuvent être expliqués à partir de l'évolution des contraintes à l'intérieur des grains, pour trois valeurs de κ : $\kappa \leq \kappa_{\min}$, $\kappa \geq \kappa_{\max}$ et une valeur intermédiaire, $\kappa_{\text{int}} = 6,6 \cdot 10^{-2}$ (figure II-13).

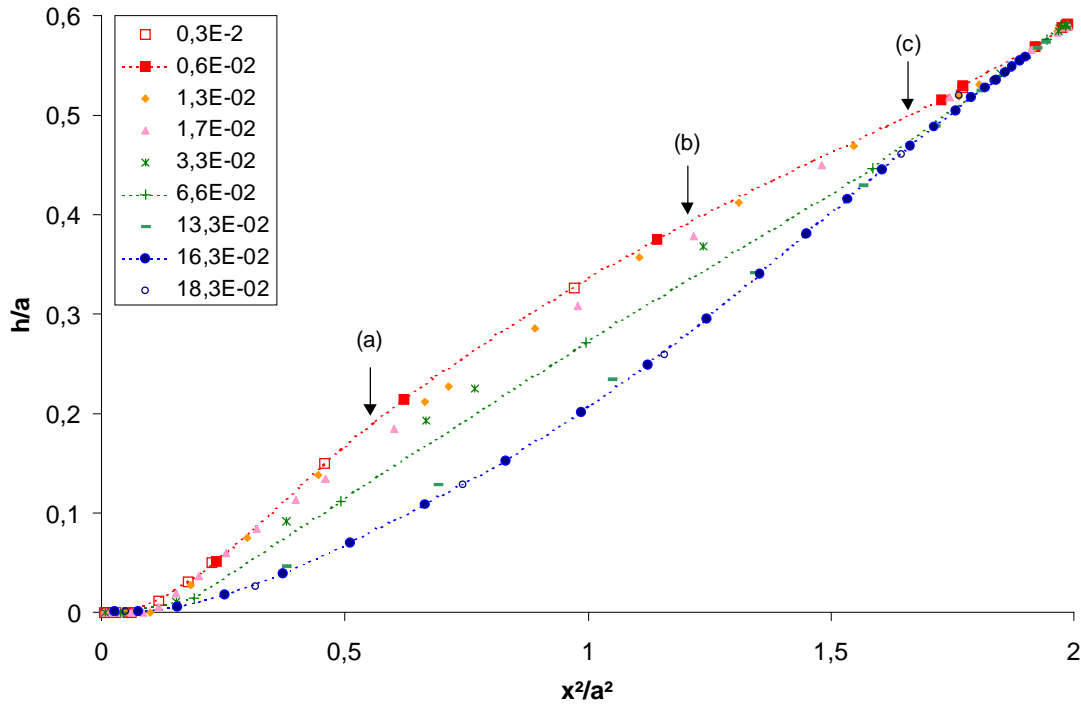


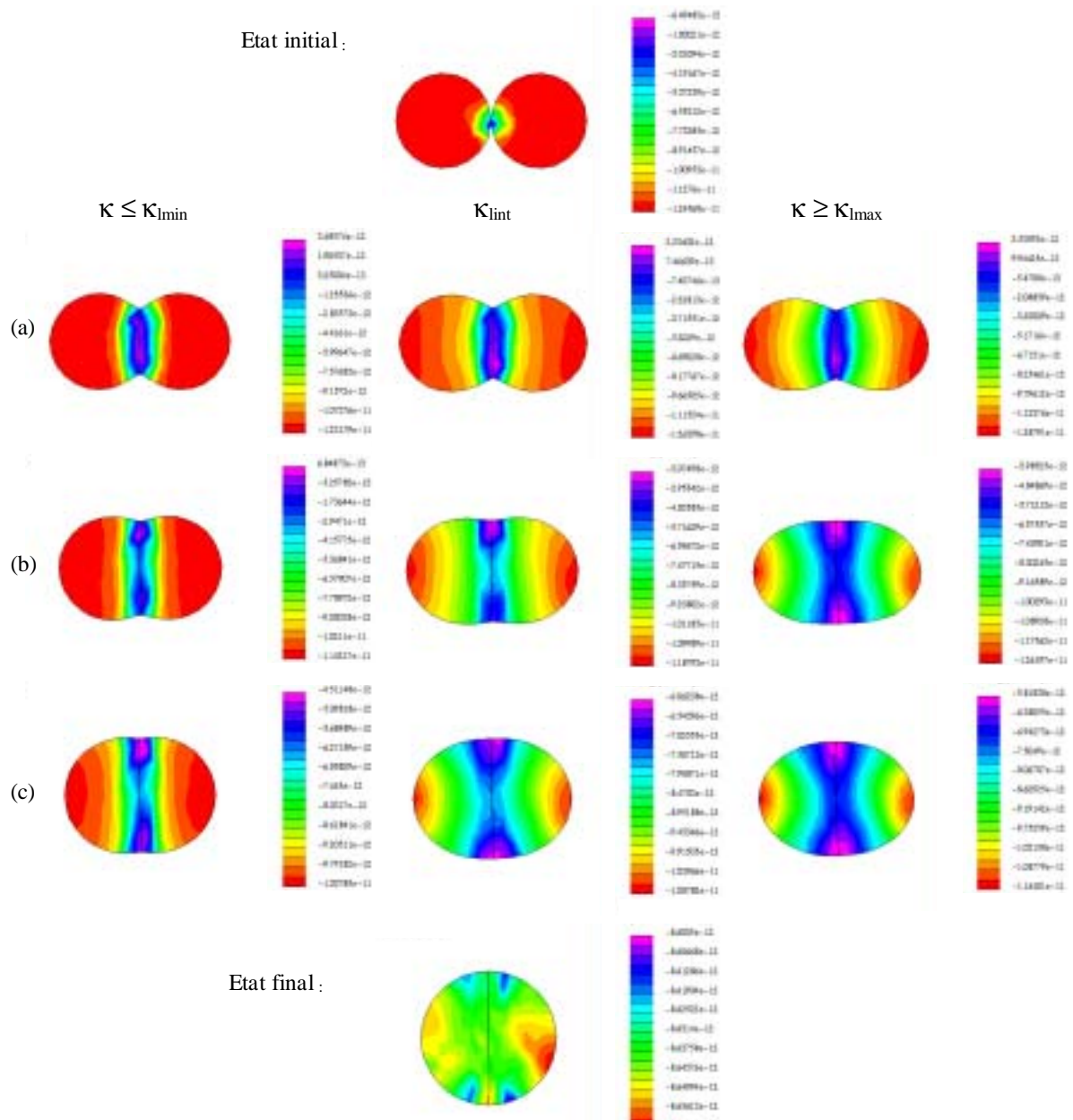
Figure II-12 : Mise en évidence de l'influence du terme cinétique sur l'évolution morphologique de deux cylindres en cours de frittage. Deux comportements limites sont observés (pour $\kappa_{\min} = 0,6 \cdot 10^{-2}$ et $\kappa_{\max} = 16,3 \cdot 10^2$) au-delà desquels la valeur de κ n'influe plus sur la morphologie. Pour les trois tailles de cou (a), (b) et (c), la forme des cylindres est donnée sur la figure II-13.

Les différentes configurations de la figure II-13, montrent que pour une taille de cou donnée, le retrait est d'autant plus fort que le terme cinétique κ est faible.

- pour $\kappa \leq \kappa_{\min}$:

Pour des valeurs du terme cinétique inférieur à κ_{\min} , les grains restent cylindriques jusqu'à un stade avancé du frittage (configuration b), en conservant une surface proche de l'équilibre, la valeur de contrainte à l'intérieur des grains étant proche de celle donnée par la loi de Laplace pour l'état initial ($1,2 \cdot 10^{-11} \text{ J} \cdot \mu\text{m}^{-3}$).

Le coefficient de transport étant très faible, les flux sont faibles à l'intérieur des grains. Au niveau du cou, les flux tendraient à être plus élevés, mais la faible valeur du coefficient de transport limite ces flux. Aussi, dans ce cas, la morphologie se rapproche des modèles de sphères sécantes ayant pour hypothèse des flux homogènes à l'intérieur des grains conservant ainsi la forme circulaire (ou sphérique en 3D) des grains en cours de frittage [13].



Figures II-13 : Evolutions morphologiques de deux cylindres en cours de frittage pour les deux valeurs de coefficients de transport limites et une valeur intermédiaire. Sur les configurations (a), (b) et (c), pour une taille de cou donnée, respectivement $x/a = 0,76$, $x/a = 1,1$, et $x/a = 1,3$, le retrait est d'autant plus fort que κ est faible. Les calculs ont été effectués à partir des paramètres MC-1 du tableau II-2. Les valeurs de contrainte sont exprimées en $J.\mu m^{-3}$.

- Pour $\kappa \geq \kappa_{max}$

Lorsque le terme cinétique dépasse la valeur limite, les grains cylindriques suivent une évolution morphologique différente du cas précédent, et rend la forme du système plus allongée. Les gradients de contrainte sont donc étendus. Ici, la croissance du cou est privilégiée vis-à-vis du retrait et les configurations s'éloignent de la configuration d'équilibre de surface. Les deux cylindres frittent donc en générant des évolutions

morphologiques dont l'énergie de surface n'est pas minimale. Compte tenu de la valeur élevée de κ les essais acceptés sont surtout localisés au niveau du cou afin de permettre l'augmentation de sa taille. Ce n'est que lorsque le cou est suffisamment grand que le retrait prend place.

- Pour $\kappa = \kappa_{\text{int}}$

Pour cette valeur du coefficient de transport, le comportement est intermédiaire entre les deux précédents. Les contraintes sont moins localisées que pour le cas où κ_{min} mais pas aussi étendues que pour κ_{max} , ce qui se traduit sur un retrait intermédiaire par rapport aux deux autres.

Ainsi, l'influence du terme cinétique sur l'évolution morphologique a bien été montrée. Désormais, la méthodologie visant à déterminer les paramètres numériques F et κ correspondant au comportement expérimental d'un matériau donné peut être décrite.

II – 4. Méthodologie

Dans les deux paragraphes précédents, il a été montré que pour un terme de fluctuation et un terme cinétique donnés, les évolutions morphologiques et les cinétiques de frittage se réduisent à des courbes uniques respectivement. Cependant, pour un terme de fluctuation donné, l'évolution morphologique dépend de la valeur de κ . Afin d'obtenir des simulations numériques représentatives des systèmes étudiés, il est donc nécessaire de mettre en place une méthodologie permettant de définir les valeurs numériques de F et de κ correspondant au comportement expérimental d'un matériau donné.

Les bases de la méthode reposent sur les trois équations précédemment citées correspondant respectivement à la détermination du terme cinétique, du terme de fluctuation et de la fonction de transfert temporel :

$$\kappa = \frac{R_n}{\left(\frac{\gamma_{sv}}{aE_y} \right)} \quad (1)$$

$$F = \frac{k T}{\Delta E_{\text{coh}}} = \frac{k T E_Y}{\left(\frac{\gamma_{sv}}{a}\right)^2 V} \quad (2)$$

$$t_{\text{réel}} \cdot \frac{3D}{a^2} = R_n \cdot N_{\text{MCS}} \cdot \frac{h_m l}{a^2} \quad (3)$$

- Tout d'abord, le terme de fluctuation est facilement déterminé expérimentalement (équation 2) à partir du rayon et du volume des cylindres, du module d'Young, de la tension de surface du matériau et de la température correspondant à l'expérience. Ensuite, un premier jeu de paramètres numériques (a , V , γ_{sv} , E_y , T) donnant le même terme de fluctuation que le terme de fluctuation expérimental est choisi.
- Puis, en faisant varier la valeur du terme cinétique (en prenant différentes valeurs de R_n), les évolutions morphologiques expérimentales et numériques doivent être comparées sur un système simple, par exemple, en suivant le frittage de deux cylindres. La valeur de κ donnant l'évolution la plus proche de l'expérience est retenue.
- Enfin, une étape d'optimisation, en terme de temps de calcul est effectuée. En effet, pour une valeur de F et de κ , un seul comportement est décrit mais le nombre de boucles Monte Carlo pour atteindre la morphologie correspondant à un temps réel donné dépend directement de R_n (équation 3). Plus celui-ci est grand et plus le nombre de boucles Monte Carlo à effectuer pour atteindre cette morphologie est petit (équation 3). Donc, connaissant la valeur de κ relative au système étudié, il suffit de déterminer un nouveau jeu de paramètre donnant la même valeur de κ , dont la valeur de R_n est plus élevée.

Ainsi, le terme de fluctuation et le terme cinétique étant connus, des simulations numériques représentatives d'un matériau donné, à une température donnée peuvent être effectuées sur des systèmes plus complexes.

Dans l'avenir, il est envisagé de mettre au point une courbe étalon permettant de déterminer la valeur de κ correspondant au coefficient de diffusion d'un matériau donné, à une température donnée. La seconde étape qui nécessite de comparer les évolutions morphologiques expérimentales et numériques sur un système simple ne serait plus nécessaire.

II – 5. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été mis en évidence les différentes étapes de la modélisation du frittage utilisant la méthode de Monte Carlo basée sur un modèle énergétique non discret. Celle-ci donne accès à l'état stable du système mais le chemin qui mène à cet état suit les règles du transport de matière générées par les contraintes induites par la courbure des grains.

Tout d'abord, il a été montré comment générer les maillages définissant l'état du système avant frittage. Puis, le potentiel énergétique composé des énergies d'interface et d'une énergie de cohésion a été explicité. Ce potentiel est minimisé par l'algorithme des Métropolis à partir d'essais aléatoires de déplacements des nœuds du système et des essais de transferts de matière.

La normalisation des cinétiques de frittage a aussi été explicitée en définissant un terme cinétique et un terme de fluctuation qui, à eux seuls définissent une cinétique de frittage unique.

En faisant varier le terme cinétique, des évolutions morphologiques différentes ont été obtenues, qui induisent un retrait plus ou moins rapide des grains. Enfin, la méthodologie permettant de déterminer le terme de fluctuation F et le terme cinétique κ a été montrée. Cette méthodologie sera appliquée dans le chapitre suivant dans le cadre de l'étude du frittage de deux cylindres de verre.

Références bibliographiques :

1. Hassold, G.N., I.W. Chen, and D.J. Srolovitz, *Computer simulation of final-stage sintering. I. Model, kinetics, and microstructure*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(10): p. 2857-64.
2. Chen, I.W., G.N. Hassold, and D.J. Srolovitz, *Computer simulation of final-stage sintering. II. Influence of initial pore size*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(10): p. 2865-72.
3. Wu, F.Y., *The Potts model*. Rev. Mod. Phys., 1982. **54**(1): p. 235-68.
4. Matsubara, H., K. Furukawa, and R.J. Brook. *Computer simulation of sintering process of solid particles*. in *Fourth Euro Ceramics*. 1995.
5. Srolovitz, D.J., et al., *Computer simulation of grain growth distribution, topology, and dynamics*. Acta Metall., 1984. **32**(5): p. 793-802.
6. Bordère, S., *An original Monte Carlo methodology devoted to the study of sintering processes*. publication soumise à J. Am. Ceram. Soc., 2001.
7. Bernardou, M., et al., *MODULEF - Une bibliothèque modulaire d'éléments finis*, ed. INRIA. 1985.
8. George, P.L., *Modulef: Génération automatique de maillages*. 1996, Rocquecourt: INRIA.
9. Martinez Herrera, J.I. and J.J. Derby, *Viscous sintering of spherical particles via finite element analysis*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(3): p. 645-9.
10. Jagota, A. and P.R. Dawson, *Simulation of the viscous sintering of two particles*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(1): p. 173-7.
11. van de Vorst, A., *Numerical simulation of viscous sintering by a periodic lattice of a representative unit cell*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(8): p. 2147-56.
12. Exner, H.E., *Principles of single phase sintering*. Rev. Powder Metall. Phys. Ceram., 1979. **1**(1-4): p. 7-251.
13. Arzt, E., *The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powder*. Acta Metall., 1982. **30**: p. 1883-90.

Chapitre III

Systèmes unidimensionnels

III – 1. LE FRITTAGE DE DEUX CYLINDRES DE VERRE.....	62
III – 1.1. Approche analytique du frittage visqueux.....	62
III – 1.1.1. Principe du modèle.....	62
III – 1.1.2. Evolution morphologique.....	63
III – 1.1.3. Cinétique de frittage.....	64
III – 1.2. Etude expérimentale du frittage de deux cylindres de verre.....	65
III – 1.2.1. Evolution morphologique d'un cylindre.....	66
III – 1.2.2. Etude expérimentale du frittage de deux cylindres de verre.....	71
III – 1.3. Approche numérique Monte Carlo du frittage de deux cylindres de verre.....	75
III – 1.3.1. Détermination des termes de fluctuation et cinétique.....	75
III – 1.3.2. Cinétique du frittage de deux cylindres de verre, en modélisation Monte Carlo.....	77
III – 1.4. Comparaison entre les différentes approches et discussion.....	78
III – 1.5. Influence d'une interface solide/solide – cas d'une céramique.....	80
III – 1.6. Conclusion partielle.....	84
 III – 2. LE FRITTAGE LIBRE ET CONTRAINT D'UNE CHAÎNE INFINIE DE CYLINDRES.....	 85
III – 2.1. Développement en 2D du modèle thermodynamique.....	86
III – 2.1.1. Recherche de la surface minimum.....	86
III – 2.1.2. Quelques résultats et discussion.....	90
III – 2.2. Approche Monte Carlo.....	92
III – 2.2.1. Les conditions périodiques.....	92
III – 2.2.2. Frittage contraint.....	93
III – 2.2.3. Frittage libre.....	95
III 2.3. Comparaison entre les deux approches et discussion.....	97
III 2.4. Cinétique de frittage obtenue en modélisation Monte Carlo.....	99
III 2.5. Conclusion partielle.....	101
 III – 3. CONCLUSION.....	 102
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	 103

Chapitre III : Systèmes unidimensionnels

Dans ce chapitre le frittage de systèmes unidimensionnels et plus précisément le frittage de deux cylindres puis d'une chaîne infinie de grains cylindriques sont étudiés. Ces différents systèmes apparaissent peut-être comme des cas d'école, mais en réalité, s'ils continuent à susciter de nombreuses études, c'est qu'ils permettent de comprendre et de modéliser le premier stade du frittage (en rendant compte, par exemple, de la cinétique de croissance du cou). C'est dans cet esprit que nous avons décidé de traiter ces problèmes, en utilisant différentes approches complémentaires.

La première partie de ce chapitre porte sur l'étude de la cinétique de frittage de deux cylindres de verre, tout d'abord abordée analytiquement grâce à un modèle développé par Hopper [1], basé sur une loi de comportement visqueux, puis expérimentalement en suivant un protocole original. Enfin, les résultats analytiques et expérimentaux seront confrontés aux résultats obtenus en simulation numérique de Monte Carlo.

Dans une deuxième partie, un modèle analytique développé au laboratoire, permettant de déterminer la forme stable d'une chaîne infinie de grains libres et contraints, en fonction du rapport des tensions de surface sera présenté. En faisant le parallèle avec la modélisation de Monte Carlo, des renseignements sur les caractéristiques de la cinétique de frittage seront alors obtenus.

III – 1. Le frittage de deux cylindres de verre

Commençons par le cas le plus simple : l'étude cinétique du frittage de deux grains cylindriques de verre. Tout d'abord, la méthode utilisée par Hopper [1] pour déterminer de manière exacte l'évolution du système pour un frittage visqueux sera décrite. Ensuite, l'étude expérimentale que nous avons réalisée sera présentée et la méthodologie, décrite au chapitre précédent, sera appliquée pour déterminer le terme de fluctuation et le terme cinétique les plus représentatifs du frittage de nos cylindres de verre. Puis, les approches analytiques, expérimentale et numérique seront comparées. Enfin, une tension de surface solide/solide sera prise en compte dans la modélisation Monte Carlo afin de montrer son influence sur la cinétique de croissance des cous et sur la morphologie stable d'un système initialement composé de deux grains cylindriques en contact ponctuel.

III – 1.1. Approche analytique du frittage visqueux

La résolution analytique 2D donnant l'évolution morphologique et la cinétique de frittage de deux cylindres en cours de frittage a été effectuée de manière exacte par Hopper [1] pour un système visqueux, dans le cas de flux plans parallèles au plan de section des cylindres. Ce travail constitue donc une base de comparaison intéressante pour notre étude Monte Carlo.

III – 1.1.1. Principe du modèle

Un défaut majeur des précédentes études portant sur la coalescence de deux cylindres ou de deux sphères a consisté à introduire une géométrie arbitraire de la forme des grains et du col les joignant. Grâce à une approche différente, Hopper montre qu'il est possible de décrire la coalescence visqueuse de deux cylindres par une succession d'ellipses inverses de surface constante. Ces ellipses inverses sont décrites par un paramètre unique, m , tel que $0 \leq m < 1$. Quand $m = 0$, la courbe correspond à un cercle et quand $m \rightarrow 1$, celle-ci s'approche de la forme de deux cylindres tangents (Figure III-1). Les étapes intermédiaires de la coalescence des deux cylindres sont décrites en faisant varier continûment m entre 0 et 1. De plus, Hopper montre qu'il est possible de relier le paramètre m au temps, accédant ainsi, non seulement aux morphologies successives, mais aussi à la cinétique de frittage.

III – 1.1.2. Evolution morphologique

Initialement, le système est composé de deux cylindres infinis, en contact ponctuel à $t = 0$, et de rayon initial $a = \frac{R_0}{\sqrt{2}}$. L'état stable final est constitué d'un cylindre unique de rayon R_0 dont la section reste constante et égale à πR_0^2 . Or, dans un repère cartésien, les coordonnées d'une ellipse inverse de paramètre m et de surface πR_0^2 s'écrivent :

$$x(\theta) = R_0 \left[(1 - m^2)(1 + m^2)^{-1/2} (1 + 2m \cos(2\theta) + m^2)^{-1} \right] (1 + m) \cos(\theta)$$

$$y(\theta) = R_0 \left[(1 - m^2)(1 + m^2)^{-1/2} (1 + 2m \cos(2\theta) + m^2)^{-1} \right] (1 - m) \cos(\theta)$$

avec $0 \leq \theta \leq 2\pi$. Les ellipses inverses se croisent toutes aux points $(\pm R_0, \pm R_0)$. La taille du cou D_n et la longueur du système L sont données par :

$$D_n = 2x(0) = 2R_0(1 - m)(1 + m)^{-1/2}$$

$$L = 2y\left(\frac{\pi}{2}\right) = 2R_0(1 + m)(1 + m)^{-1/2}$$

Les différentes formes des ellipses inverses sont représentées sur la figure III-1 pour des valeurs de m comprises entre 0 et 0,932.

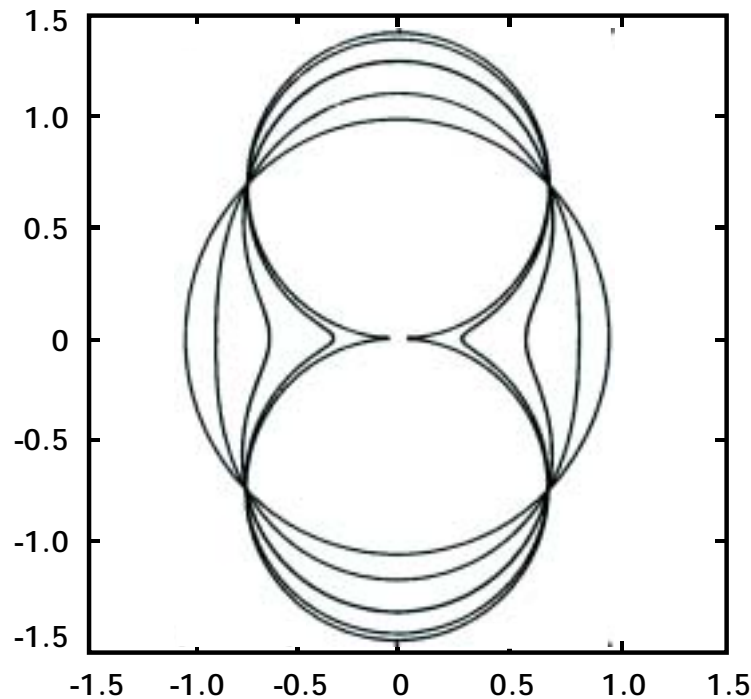


Figure III-1: Représentation de cinq ellipses inverses typiques, pour des paramètres $(x/R_0; \gamma/\eta R_0; m) = (0,05; 0,029; 0,932), (0,30; 0,265; 0,643), (0,60; 0,740; 0,362), (0,85; 1,60; 0,142), (0,99; 4,28; 0,00995)$

III – 1.1.3. Cinétique de frittage

L'équation de base permettant de déterminer la cinétique de frittage du système est déduite de la conception physique du frittage visqueux introduite par Frenkel [2] selon laquelle le travail effectué par la tension de surface en diminuant la surface extérieure du système est égale à l'énergie totale dissipée par les flux. Celle-ci permet d'écrire :

$$\frac{\gamma t}{\eta R_0} = \int_0^1 \left[\mu(1+\mu)^{1/2} K(\mu) \right]^{-1} d\mu$$

avec la tension de surface, γ , la viscosité dynamique, η , et l'intégrale du premier ordre de l'ellipse, $K(\mu)$, définie par :

$$K(\mu) \equiv \frac{\pi}{4} \int_0^1 \left[(1-x^2)(1-\mu x^2) \right]^{-1/2} dx \equiv \int_0^{\pi/2} (1-\mu \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta$$

Les valeurs de $\frac{\gamma t}{\eta R_0}$ sont déterminées en analyse numérique et permettent de relier le temps,

t , au coefficient, m , relatif à la morphologie. Quelques valeurs de la taille du cou normalisé (x/a) et du retrait normalisé (h/a) sont données dans le tableau III-1, en fonction du temps

réduit, $\frac{\gamma t}{\eta R_0}$:

m^2	x/a	$\frac{h}{a}$	$\frac{\gamma t}{\eta R_0}$
1	0	$4,44089 \cdot 10^{-16}$	0
0,9	0,05264983	0,000693121	0,01986
0,7	0,17716708	0,007862498	0,0851
0,6	0,25200858	0,015940607	0,1321
0,5	0,33820396	0,028802881	0,1927
0,4	0,43929966	0,048842445	0,2731
0,3	0,56098113	0,080286434	0,3
0,2	0,71364418	0,131655282	0,5542
0,1	0,92199829	0,225198842	0,866
0,00001	1,40973438	0,581321395	5,4348

Tableau III-1 : valeurs calculées de la taille du cou x/a et du retrait h/a en fonction du temps $\frac{\gamma t}{\eta R_0}$ pour différentes valeurs du paramètre morphologique au carré m^2

En reprenant les valeurs de m et de t calculées par Hopper, les évolutions de la taille du cou et du retrait peuvent être tracées en fonction du temps réduit (figure III-2).

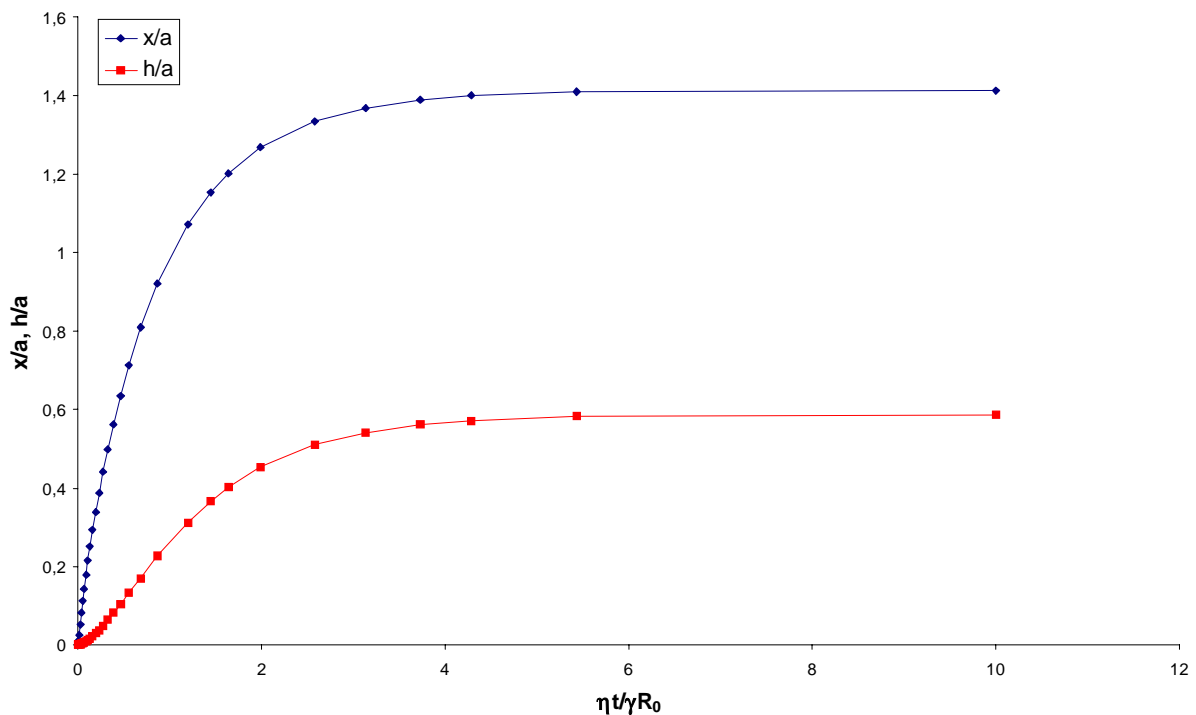


Figure III-2 : Evolutions de la taille du cou et du retrait normalisés (x/a et h/a respectivement) en fonction du temps normalisé, obtenus analytiquement pour la coalescence de deux cylindres visqueux [1].

Ainsi, dans cette première partie, il a été montré comment Hopper a résolu analytiquement, et de manière exacte, l'évolution morphologique et la cinétique de frittage de deux cylindres visqueux. L'évolution morphologie est en fait décrite par une succession d'ellipses inverses.

III – 1.2. Etude expérimentale du frittage de deux cylindres de verre

Cette étude expérimentale est similaire à celle réalisée par Exner [3] sur le frittage à 1000°C de billes de verre (borosilicate) de 3 mm de diamètre. Cependant, il n'existe pas, dans la littérature, de travaux portant sur le frittage de deux cylindres permettant de valider les modèles ou les simulations numériques 2D. Les difficultés techniques, telles que l'impossibilité d'obtenir des flux strictement parallèles au plan de section des cylindres, l'accroche du verre sur son support et le fluage dû à la gravité, en sont les causes principales [1].

Toutefois, nous avons tenu à faire ce travail en essayant de déterminer, aussi précisément que possible, l'influence de ces différents facteurs sur le frittage. Pour cela, l'évolution morphologique d'un seul cylindre a été suivie expérimentalement. En parallèle une étude numérique, utilisant la version axisymétrique du code Monte Carlo a été menée pour déterminer s'il existe des critères géométriques indiquant si des flux plans sont obtenus à l'intérieur des cylindres. Enfin, après cette étude préliminaire, une méthodologie originale, permettant de fritter deux cylindres de verre, dans les meilleures conditions, a été mise au point.

III – 1.2.1. Evolution morphologique d'un cylindre

III – 1.2.1.1. Etude expérimentale

L'étude a été réalisée, sous air, sur un cylindre de Pyrex (borosilicate) de 3 mm de diamètre et de longueur initiale $L_0 = 30$ mm. La température fixée à 950°C , correspond à la température de frittage la plus élevée qui a été utilisée ultérieurement pour fritter deux cylindres.

La première partie de ce travail a consisté à rechercher un substrat sur lequel le cylindre n'interagit pas chimiquement lorsqu'il est porté à la température de frittage. Il s'est avéré que le carbone vitreux répond bien à ce critère. Ainsi, après frittage, le cylindre ne reste pas accroché au substrat ; contrairement aux cas précédents avec l'alumine, le platine, le palladium. Cependant, à 950°C , le substrat s'oxyde lentement au cours de l'expérience. Par exemple, après une heure à 950°C , son épaisseur passe de 3 à 2 mm, à l'exception de la partie en contact avec le cylindre qui garde une épaisseur proche de l'épaisseur initiale.

Un cylindre est donc placé sur un substrat plan en carbone vitreux, et est observé après avoir été porté à 950°C pendant 5, 15, ou 25 minutes à 950°C . La figure III-3 montre son évolution morphologique (vue de dessus) en fonction du temps. Plus le traitement thermique est important et plus la longueur du cylindre diminue. Le "retrait" s'accompagne d'un arrondissement des extrémités et d'une augmentation de diamètre. La diminution de longueur est bien la preuve que les interactions sont faibles entre le verre et le carbone vitreux. De plus, il est important de remarquer que la zone centrale du cylindre n'est pas affectée par l'arrondissement des extrémités, même après 25 minutes de traitement thermique (figure III-3).

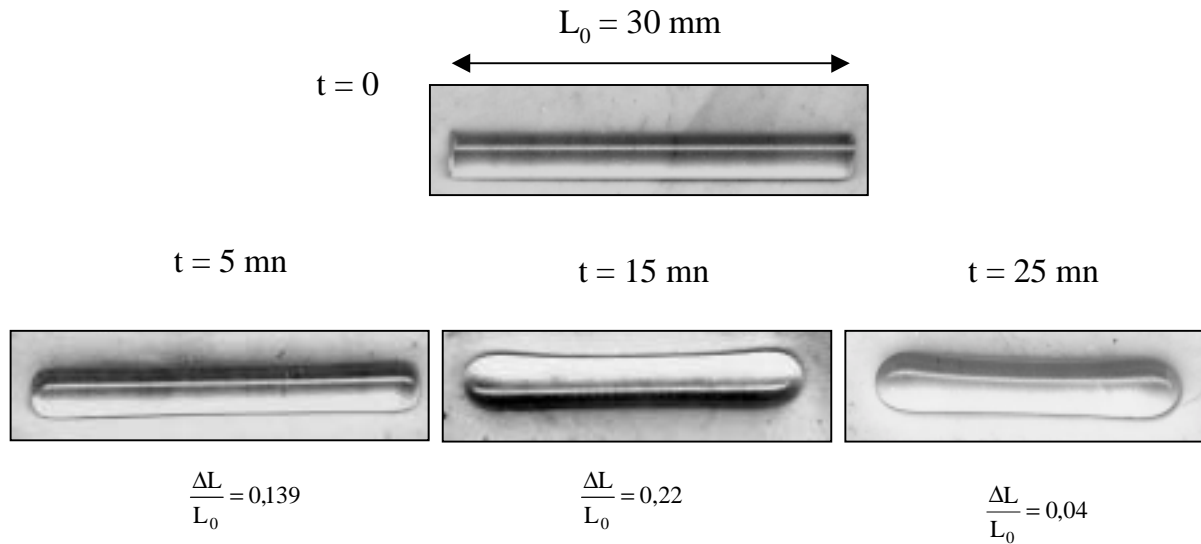


Figure III-3 : Vue de dessus des cylindres portés à 950°C pendant 5, 15 et 25 minutes. Plus le temps de traitement à 950°C augmente et plus sa longueur diminue et s'accompagne et d'un arrondissement des extrémités.

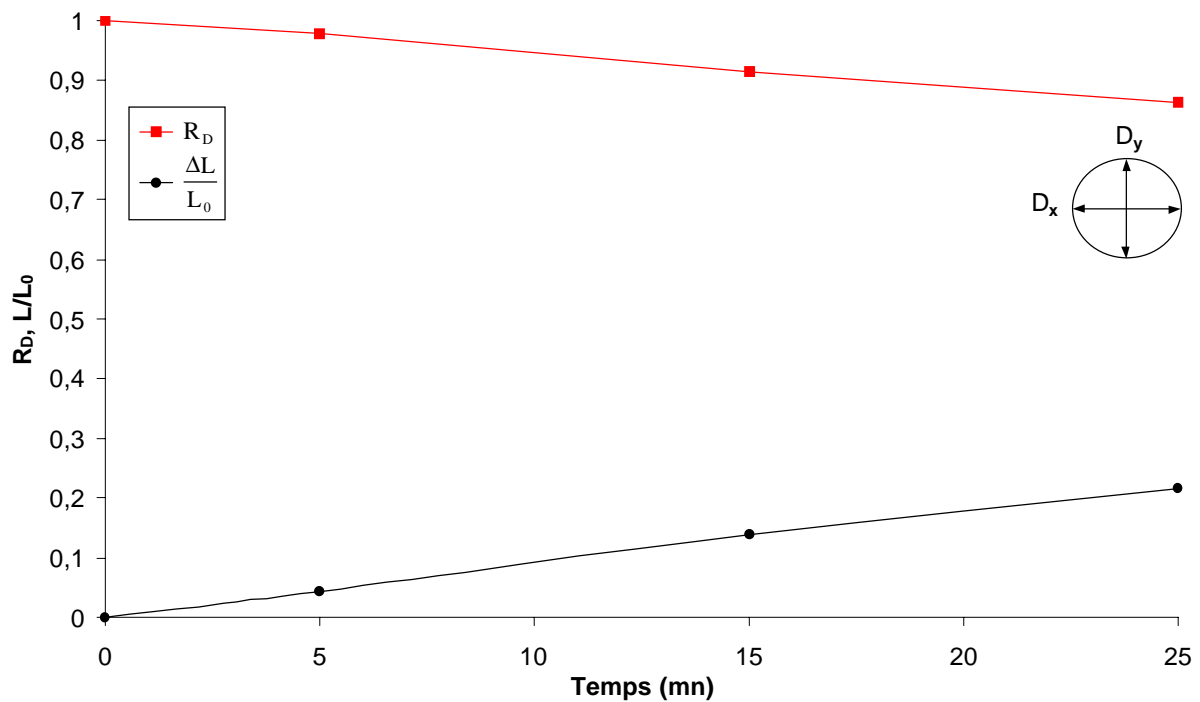


Figure III-4 : Evolution du rapport de forme $R_D = D_y/D_x$ et de la variation de longueur $\Delta L/L_0 = (L_0 - L)/L_0$, du cylindre en fonction du temps passé à 950°C.

La longueur, L , du cylindre, le diamètre, D_x , mesuré en son milieu parallèlement au substrat et le diamètre, D_y , mesuré perpendiculairement ont été relevés après chaque passage au four. Le

rapport de forme $R_D = \frac{D_y}{D_x}$ et la variation de longueur normalisée $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_0 - L}{L_0}$ sont

représentés en fonction du temps passé à 950°C (figure III-4). Celle-ci met en évidence la

diminution quasi-linéaire de la longueur du cylindre et du rapport de forme. Le cylindre s'aplatissant au cours de l'expérience, le diamètre perpendiculaire au substrat D_y diminue légèrement alors que D_x augmente pour compenser l'aplatissement. Ceci s'explique naturellement par le fluage dû à la gravité. Après avoir passé plusieurs heures à 950°C sur un support d'alumine pour bloquer le retrait, le rapport de forme R_D est stabilisé à la valeur de 0.87 donnant ainsi la forme stable (retrait longitudinal bloqué) du cylindre sous gravité.

Donc, cette étude expérimentale donnant l'évolution morphologique que subit un cylindre porté à 950°C, montre que les interactions entre le verre et le carbone vitreux sont faibles. De plus, pour cette longueur de cylindre, la zone centrale de l'échantillon n'est pas perturbée par l'arrondissement des extrémités. Enfin, la forme stable du cylindre sous gravité est caractérisée par un facteur de forme $R_D = 0,87$.

III – 1.2.1.2. Etude numérique

La seconde partie de l'article de Hopper [1] met en exergue la difficulté technique pour réaliser expérimentalement le frittage de deux cylindres où la planéité des flux dans le plan de section des cylindres serait respectée. Pour quantifier les flux longitudinaux dans les cylindres qui ne peuvent être pris en compte par une modélisation 2D, une modélisation Monte Carlo 3D (2D axisymétrique [4]) de l'évolution d'un cylindre unique a été réalisée.

Le terme de fluctuation, F , et le terme cinétique, κ , sont ceux définis au paragraphe III-1.3.1 pour représenter au mieux le comportement des cylindres de verre borosilicate considérés à la température de 950°C.

La figure III-5 montre l'évolution morphologique du cylindre, ainsi que la carte des contraintes hydrostatiques et des flux de matière, en fonction du temps.

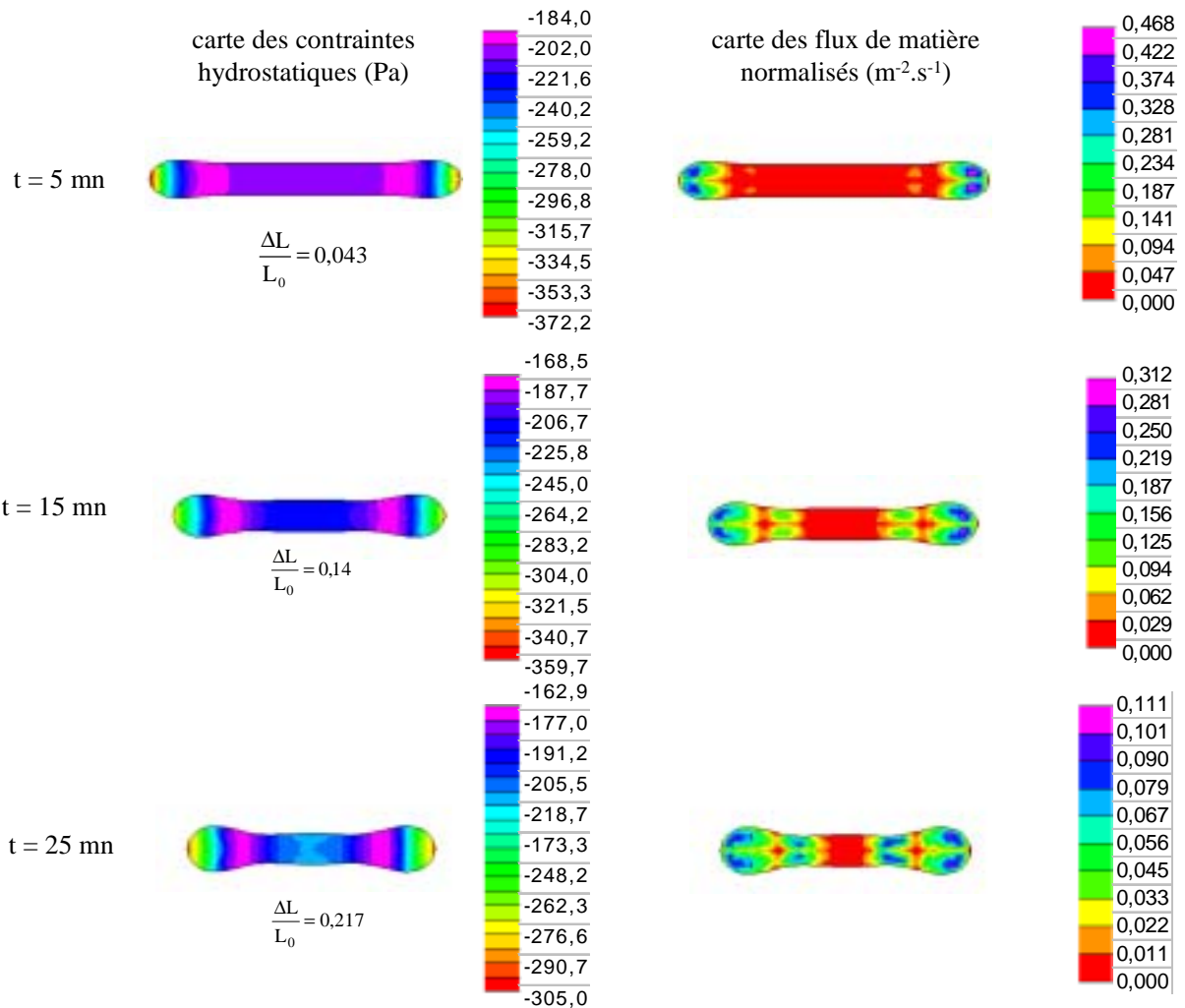


Figure III-5 : Evolution morphologique d'un cylindre de 1,5 mm de rayon, de longueur 30 mm et de tension de surface solide/vapeur égale à $6 \cdot 10^{-12} \text{ J} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ et un module de Smith de 70 GPa. Dans la partie centrale du cylindre, la contrainte est équivalente à celle donnée par la loi de Laplace. Dans cette zone, les flux normalisés $\Phi \times M / \rho V$ (M : masse molaire, ρ : masse volumique, V : volume du système) sont nuls.

D'un point de vue morphologique, l'évolution du cylindre est proche de celle observée expérimentalement, mis à part l'arrondissement des extrémités qui semble plus prononcé en simulation numérique.

La carte des contraintes montre que les contraintes de compression les plus fortes sont localisées au niveau de la partie arrondie des cylindres. Dans la zone centrale qui reste cylindrique, les contraintes sont homogènes et identiques à celles calculées par la loi de Laplace. Les flux, induits par les gradients de contrainte sont donc forts au niveau de l'arrondi. Par contre, dans la partie centrale cylindrique ceux-ci sont nuls (en rouge sur carte des flux de la figure III-5).

Afin de vérifier la concordance entre la simulation et l'expérience, une comparaison entre les retraits (sur la longueur) normalisés, $\frac{\Delta L}{L_0}$, obtenus par les deux méthodes est effectuée (figure III-6), en fonction du temps.

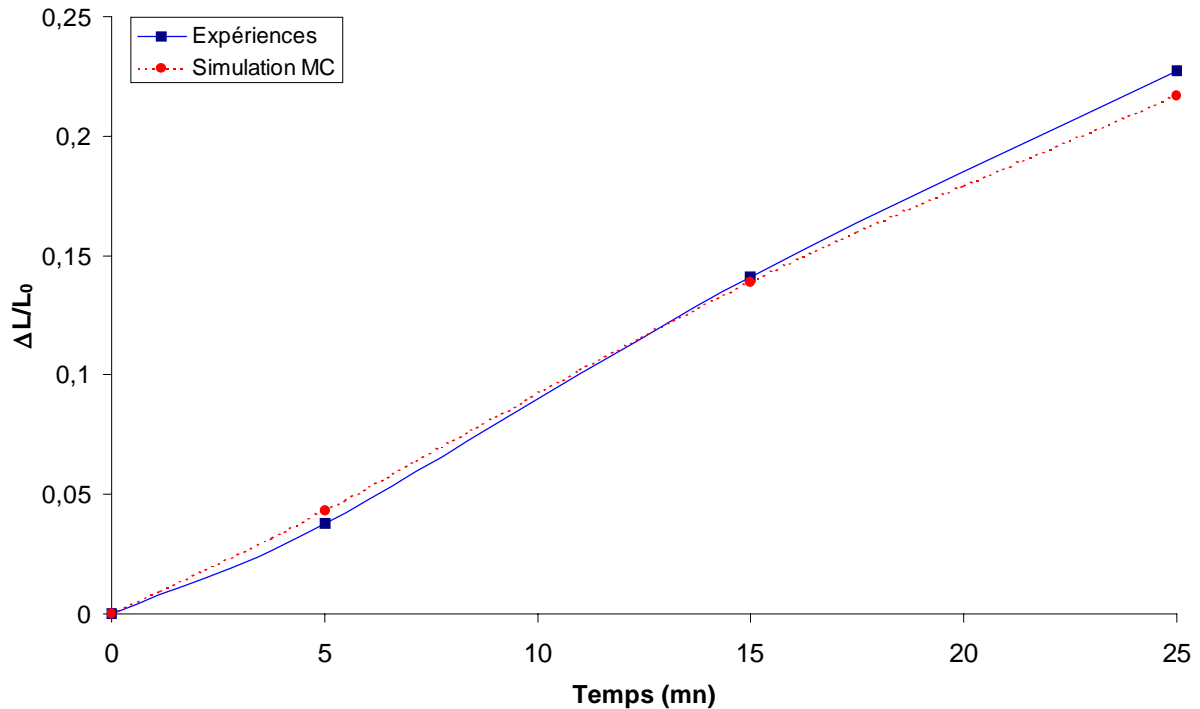


Figure III-6 : Comparaison entre le retrait $\Delta L/L_0$ mesuré expérimentalement sur un cylindre de Pyrex à 950°C et le retrait déduit de la modélisation de Monte Carlo 2D axisymétrique sur un système équivalent.

Il apparaît, sur la figure III-6 que l'évolution du retrait obtenu numériquement suit le même comportement que celui observé expérimentalement. La seule différence entre le calcul et l'expérience s'explique par l'effet de la gravité qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

En résumé, cette étude expérimentale et numérique a permis de montrer que dans la zone centrale de l'échantillon qui reste cylindrique, il n'existe pas de flux parasites dans la troisième dimension (parallèle à l'axe du cylindre). Ainsi, dans cette même zone, les flux pourront être considérés comme plans au cours du frittage de deux cylindres. Par contre l'effet de la gravité ne pouvant être évité, le système s'aplatit au fur et à mesure de l'expérience pour tendre vers une géométrie caractérisée par un facteur de forme $R_D = \frac{D_y}{D_x} = 0,87$. Il est à noter que ce facteur de forme correspond bien à l'état final de la section d'un cylindre de verre ayant subi un traitement thermique de longue durée sans retrait longitudinal.

III – 1.2.2. Etude expérimentale du frittage de deux cylindres de verre

III – 1.2.2.1. Protocole expérimental

Les cylindres de Pyrex, sont les mêmes que ceux qui ont servi pour l'étude précédente. Ils ont un rayon initial $a = 1,5$ mm et une longueur $L = 30$ mm. Ceux-ci sont placés dans une nacelle cylindrique en carbone vitreux (figure III-7). Ainsi, ils sont systématiquement en contact avant frittage. Deux températures de frittage ont été retenues pour cette étude : 900°C et 950°C .

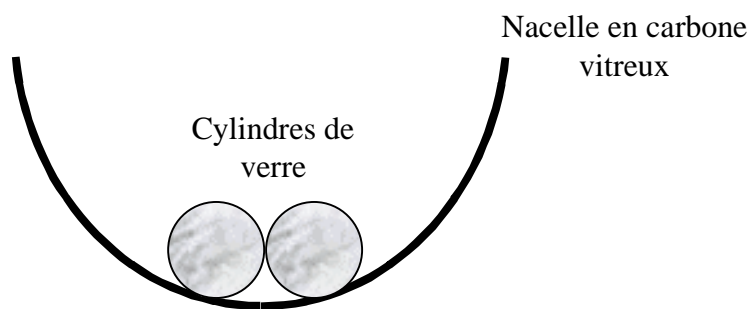
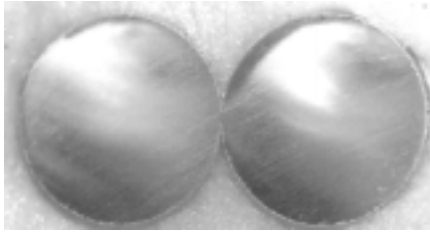


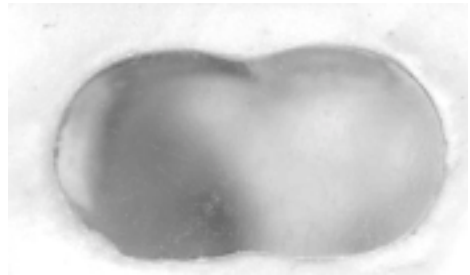
Figure III-7 : Dispositif expérimental composé de deux cylindres de Pyrex placés dans une nacelle en carbone vitreux afin d'assurer le contact entre les cylindres avant frittage, et de limiter les interactions entre le verre et le substrat.

Les mesures de la taille du cou ont été effectuées sur une section polie de la zone centrale des cylindres afin d'être dans une configuration de flux plans ce qui a été déterminé numériquement au paragraphe précédent. Pour chaque temps de frittage, une dizaine de mesures de taille de cou, sur une dizaine d'échantillons différents sont effectuées, afin de calculer la valeur moyenne de x/a ainsi que l'incertitude correspondante. Les mesures sont effectuées sur les photographies prises à l'aide d'une loupe binoculaire munie d'une caméra numérique. La figure III-8 montre l'évolution morphologique du système, en fonction du temps, pour la température de frittage de 950°C .

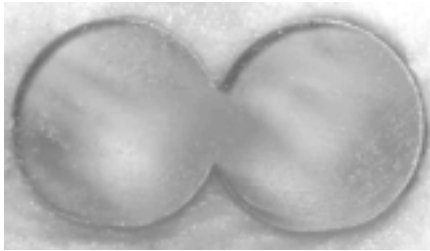
a) 3 mn



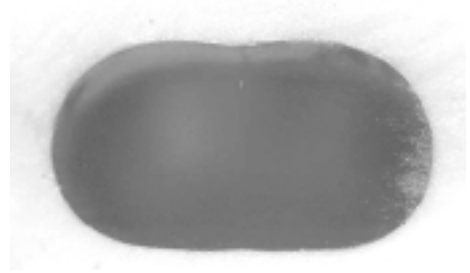
e) 20 mn



b) 7 mn



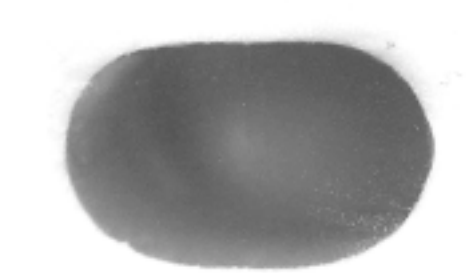
f) 25 mn



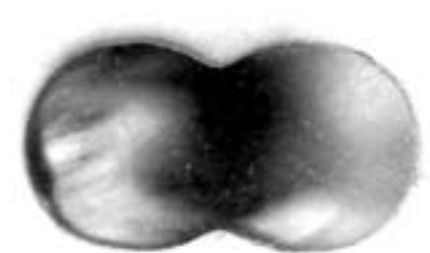
c) 10 mn



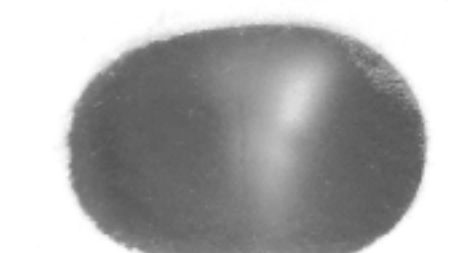
g) 35 mn



d) 15 mn



h) 45 mn



2 mm



Figure III-8 : Evolution morphologique de deux cylindres de verre en fonction du temps de frittage à 950°C. Les photographies, prises à l'aide d'une loupe binoculaire munie d'une caméra numérique, permettent de suivre l'évolution de la taille du cou.

III – 1.2.2.2. Résultats expérimentaux pour 900°C et 950°C

L'évolution de la taille de cou, x/a , en fonction du temps est représentée sur la figure III-9, pour les deux températures de frittage. Le fluage dû à la gravité perturbe le retrait et ce dès le début du frittage. La courbe morphologique donnant $h/a = f(x^2/a^2)$ n'a donc pas pu être obtenue.

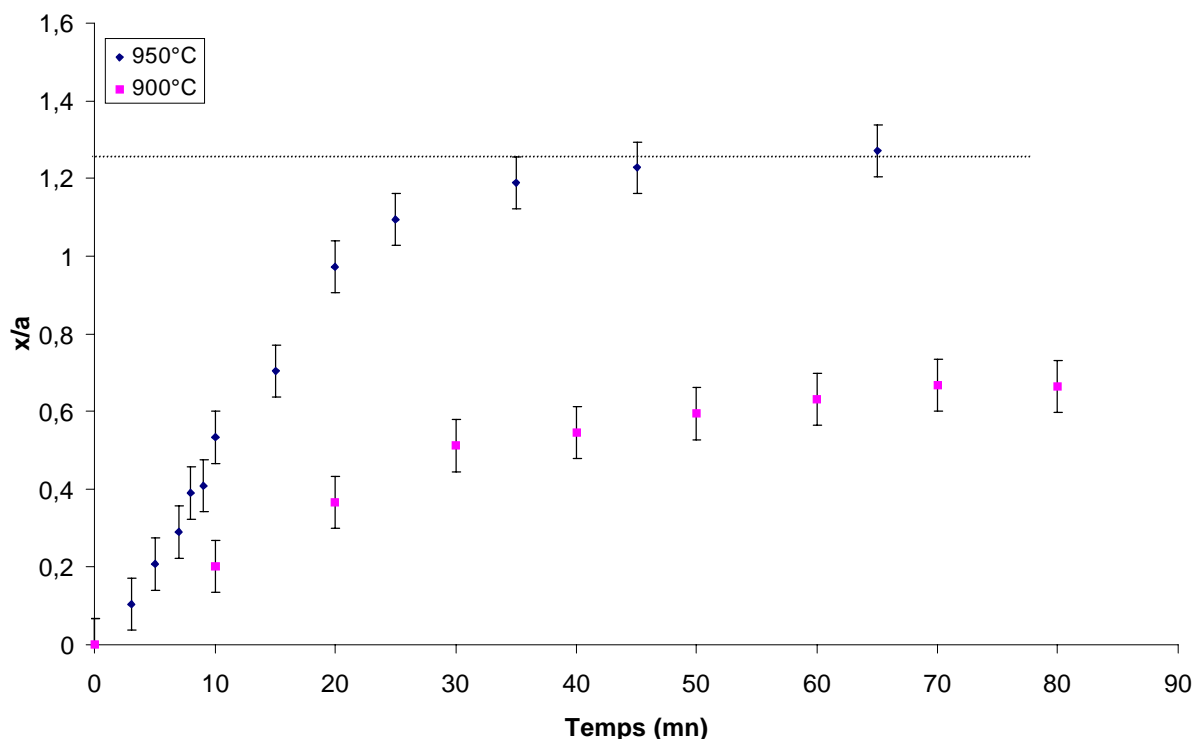


Figure III-9 : Cinétique de croissance des cous normalisés (x/a), en fonction du temps de frittage, à 900°C et 950°C. La droite en pointillés correspond à la taille du cou à l'état stable, en prenant la gravité en compte.

Les évolutions de la taille du cou normalisée, x/a , en fonction du temps de frittage à 900°C et 950°C, montrent des cinétiques différentes. A 950°C, la taille du cou augmente rapidement et se stabilise pour une valeur de $\frac{x}{a} = 1,27$. Par contre à 900°C, la dimension du cou augmente plus lentement et la pente devient très faible à partir de $\frac{x}{a} = 0,67$.

La valeur théorique, pour l'état final, de $\frac{x}{a} = \sqrt{2} = 1,414$ correspondant à un seul cylindre en l'absence de gravité n'est jamais atteinte expérimentalement compte tenu de l'effet de cette gravité. En supposant que le rapport de forme final soit le même que celui trouvé pour un seul cylindre après 25 minutes de frittage, la taille du cou expérimentale correspondant au cylindre

sous gravité devrait être $\frac{x}{a} = 0,87 \sqrt{2} = 1,23$. Cette valeur est bien en accord avec la taille du cou obtenue après 45 minutes de frittage à 950°C ($x/a = 1,27 \pm 0,05$).

Dans le cas du frittage à 900 °C, la taille du augmente plus lentement et la pente devient très faible à partir de $x/a = 0,67$. L'évolution du cylindre au-delà de ce temps de frittage n'a pas été mesurée expérimentalement mais devrait tendre très lentement vers la valeur théorique de 1,23. Donc, cette étude expérimentale montre que la cinétique de croissance du cou est plus élevée à 950°C qu'à 900°C. Après 45 minutes de frittage à 950°C, l'état final est atteint alors qu'à 900°C, le système est encore relativement loin de la configuration stable.

En utilisant la représentation habituelle, en échelle logarithmique, de l'évolution de la taille du cou normalisée en fonction du temps [4], le coefficient n de la loi puissance de croissance du cou défini par $\left(\frac{x}{a}\right)^n = A.t$ peut être déterminé sur la partie linéaire de la courbe. Ce coefficient permet de définir le mécanisme de transport prépondérant du système. Par exemple, pour un frittage visqueux, en trois dimensions, $n = 2$.

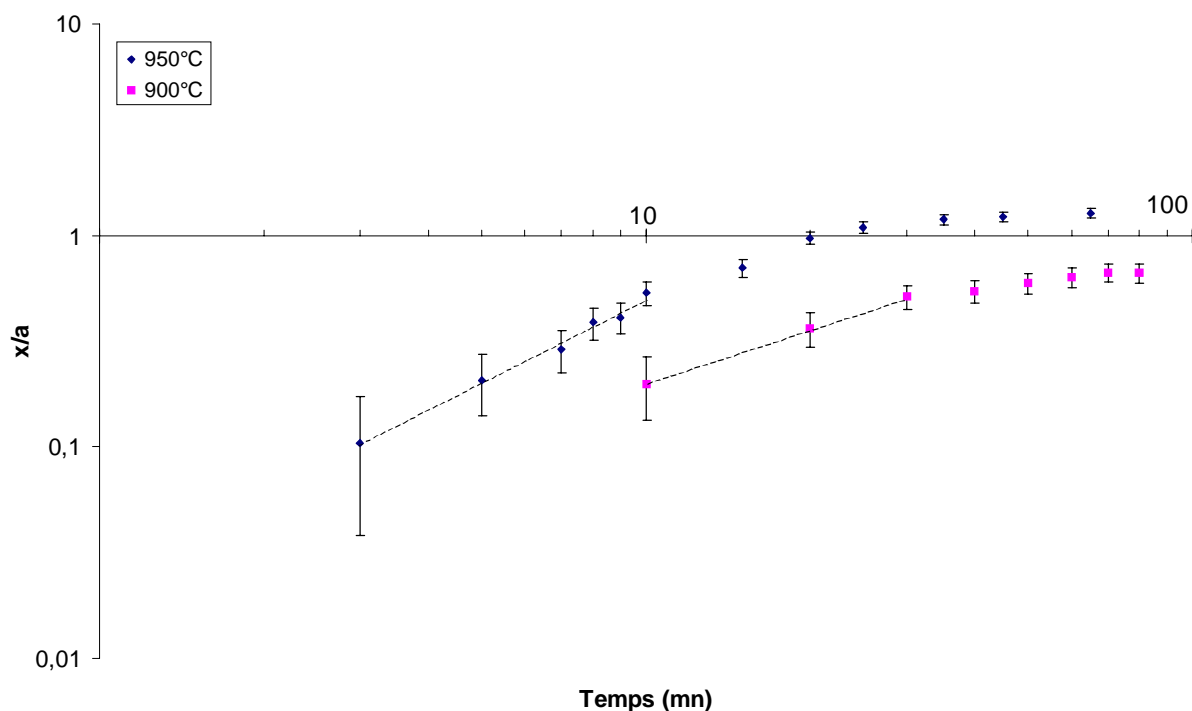


Figure III-10 : Evolution de la taille du cou (x/a) en fonction du temps, en échelle logarithmique. La pente calculée sur les droites en pointillés permet de déterminer le coefficient n, de la loi puissance $(x/a)^n = A.t$

Le calcul du coefficient n , a été effectué sur les parties linéaires des courbes représentées en échelle logarithmique (en pointillé sur la figure III-10). Il en résulte qu'à 900°C , $\frac{x}{a} \propto t^{0,86}$ ($n=1,16$), et à 950°C , $\frac{x}{a} \propto t^{1,25}$ ($n=0,8$). Les valeurs différentes de ces coefficients tendent à montrer des mécanismes de frittage des cylindres différents pour ces deux températures.

III – 1.3. Approche numérique Monte Carlo du frittage de deux cylindres de verre

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la modélisation Monte Carlo permet de décrire différentes évolutions morphologiques en faisant varier le terme cinétique pour un terme de fluctuation donné. Dans cette partie, en suivant la méthodologie présentée précédemment (chap. II, § II-4), nous allons déterminer les termes de fluctuation et cinétique relatifs à nos expériences.

III – 1.3.1. Détermination des termes de fluctuation et cinétique

Dans un premier temps, le terme de fluctuation F est calculé à partir des données expérimentales correspondant au frittage des deux cylindres de verre borosilicate (tableau III-2).

	a (μm)	e (μm)	γ_{ss} ($\text{J}\cdot\mu\text{m}^{-2}$)	E_y ($\text{J}\cdot\mu\text{m}^{-3}$)	T (K)	F
MC _{exp}	1500	30 000	$3\cdot 10^{-13}$	$70\cdot 10^{-9}$	1223	$6,0\cdot 10^{-8}$

Tableau III-2 : Détermination du terme de fluctuation correspondant aux expériences.

Le terme cinétique ne peut être déduit directement de l'évolution morphologique, $h/a = f(x^2/a^2)$, compte tenu de la gravité qui génère un aplatissement des cylindres et perturbe le retrait dès le début du frittage. La résolution analytique exacte de Hopper est donc prise comme référence. Le terme cinétique κ recherché correspondra donc à l'évolution morphologique la plus proche de celle obtenue analytiquement pour un frittage visqueux. Pour cela, l'évolution du retrait en fonction du carré de la taille du cou, est comparée pour

différentes valeurs de κ , à la courbe analytique donnée par Hopper. Les courbes relatives à $\kappa = 3,33.10^{-2}$ et $\kappa = 6,67.10^{-2}$ sont données sur la figure III-11.

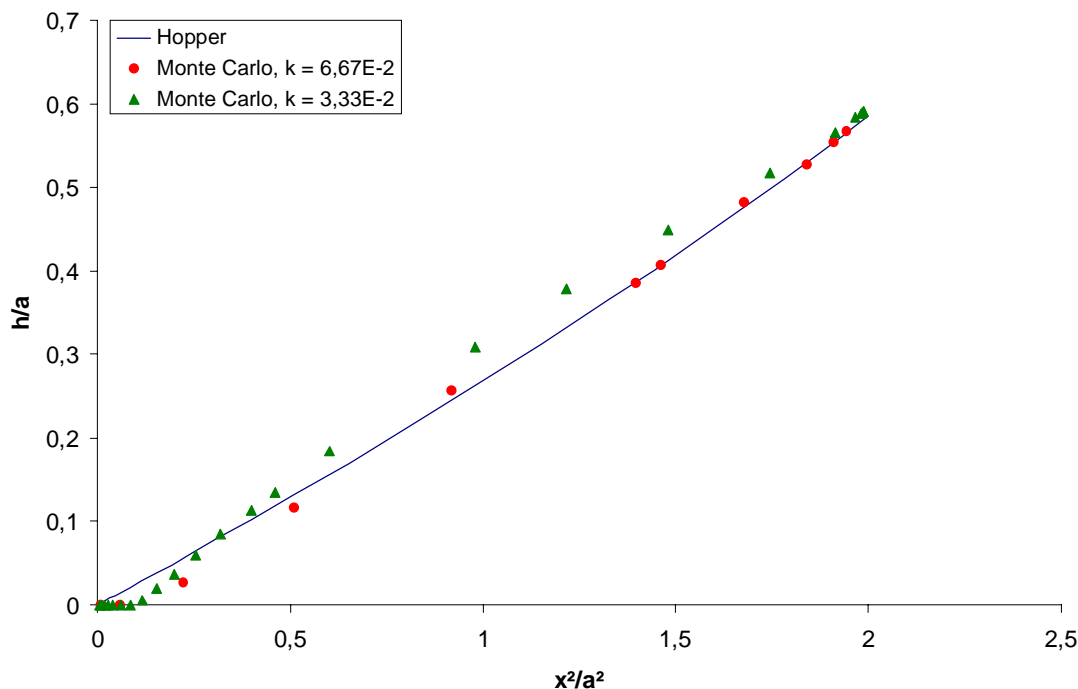


Figure III-11 : Comparaison entre l'évolution morphologique donnée par le modèle analytique développé par Hopper et celle déduite de la modélisation Monte Carlo pour $\kappa = 3,33.10^{-2}$ et $\kappa = 6,67.10^{-2}$.

La courbe correspondant à $\kappa = 6,67.10^{-2}$ est sensiblement équivalente à celle obtenue avec le modèle analytique à partir de $x^2/a^2 = 0,5$. Par contre, en dessous de cette valeur, le retrait est plus faible que celui calculé par Hopper. Nous avons vu dans le chapitre précédent (chap. II, § II-3), qu'en diminuant κ , le retrait prend place plus rapidement. Cependant, en prenant une valeur de $\kappa = 3,33.10^{-2}$ la courbe morphologique s'écarte beaucoup trop du modèle analytique pour $x^2/a^2 > 0,5$.

Quelles que soient les valeurs de κ testées, il apparaît que le retrait déterminé par la modélisation Monte Carlo prend toujours place plus tardivement que dans le cas du modèle visqueux développé par Hopper. Néanmoins, le coefficient de transport $\kappa = 6,67.10^{-2}$ donne une évolution morphologique très proche de celle du modèle analytique. C'est donc ce coefficient que nous avons choisi pour représenter le frittage de deux cylindres de verre, en modélisation Monte Carlo.

III – 1.3.2. Cinétique du frittage de deux cylindres de verre, en modélisation Monte Carlo

La cinétique de croissance du cou et la cinétique de retrait correspondant au terme de fluctuation $F = 6.10^{-8} \mu\text{m}$ et au terme cinétique $\kappa = 6,67.10^{-2}$ relatif au verre a été tracée en fonction du temps. Pour cela, nous avons utilisé la fonction de transfert temporelle définie dans le chapitre précédent avec une valeur du coefficient de diffusion D égale à $2.10^{-10} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

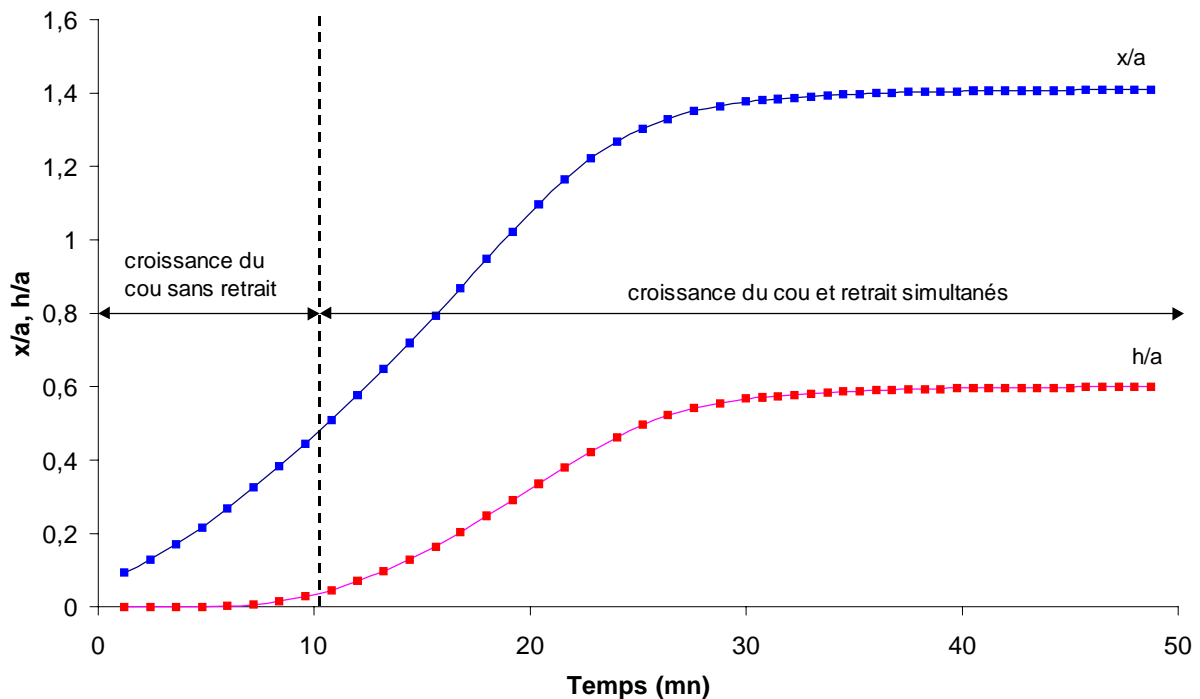


Figure III-12 : Cinétique de croissance du cou et du retrait normalisés en fonction du temps, obtenue par la modélisation Monte Carlo, pour $F = 6.10^{-8}$ et $\kappa = 6,67.10^{-2}$.

La figure III-12 montre, jusqu'à 10 minutes de frittage, que la croissance du cou s'effectue sans retrait. Puis, à partir de ce temps, l'augmentation de la taille du cou s'accompagne d'un retrait. Cette évolution diffère de celle décrite par Hopper où retrait et croissance du cou prennent place simultanément, dès le début du frittage. Cette légère différence entre les deux approches se retrouve sur la courbe morphologique (figure III-11), où jusqu'à $x^2/a^2 = 0,5$, le retrait normalisé, h/a , est plus faible en modélisation Monte Carlo que celui obtenu analytiquement.

III – 1.4. Comparaison entre les différentes approches et discussion

La comparaison entre les approches analytique, expérimentale et de modélisation Monte Carlo, donnant l'évolution de la taille du cou en fonction du temps peut, maintenant, être envisagée. Une viscosité $\eta = 5,2 \cdot 10^5$ Pa.s est introduite dans le modèle analytique de Hopper pour obtenir une cinétique de frittage comparable, en début de frittage. Sur la figure III-13, seule l'évolution expérimentale obtenue à 950°C est représentée, l'évolution à 900°C étant trop lente.

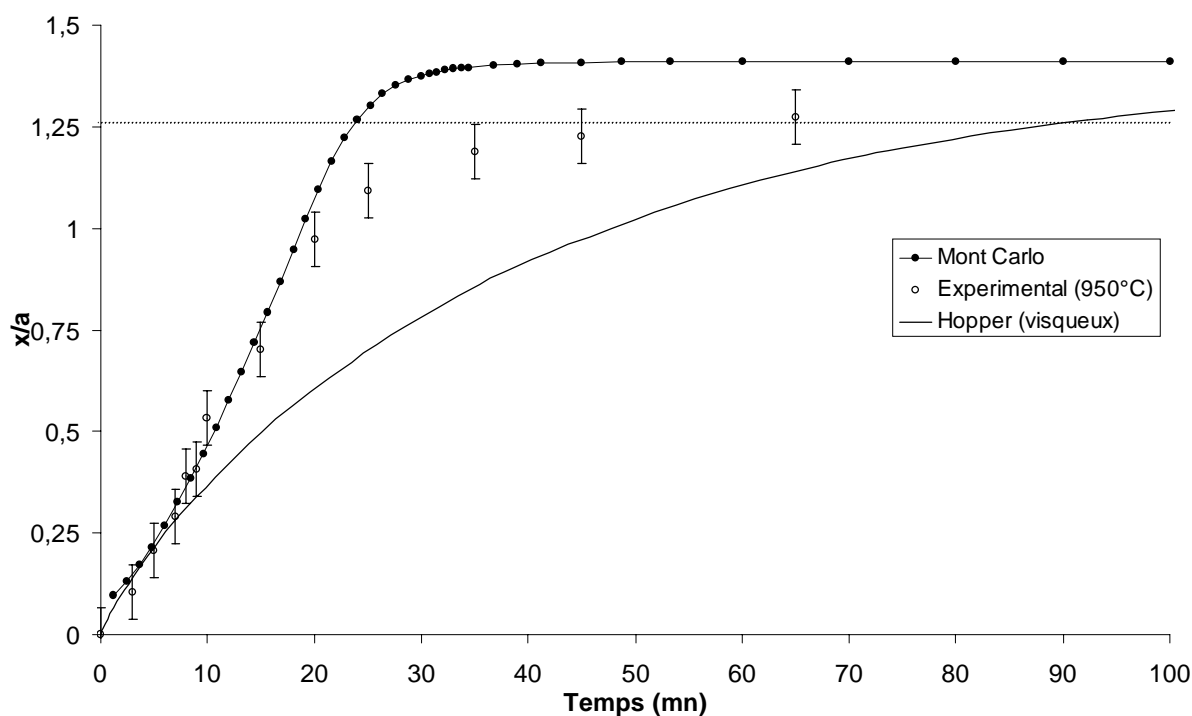


Figure III-13 : Comparaison entre la modélisation de Monte Carlo donnant l'évolution de la taille du cou normalisée, x/a , en fonction du temps, avec le modèle analytique de Hopper décrivant un frittage visqueux et avec les résultats expérimentaux obtenus à 950°C.

Jusqu'à 10 minutes de frittage, les trois courbes de la figure III-13, donnant l'évolution de la taille du cou en fonction du temps, sont proches. A partir de ce temps, l'évolution de la taille du cou obtenue par la méthode analytique devient beaucoup plus lente. Par contre, l'évolution de x/a obtenue en modélisation Monte Carlo et les résultats expérimentaux restent proches jusqu'à 25 minutes de frittage. Ensuite, l'effet de la gravité vient perturber le système et les courbes expérimentale et Monte Carlo s'éloignent.

La valeur des exposants n donnant $\left(\frac{x}{a}\right)^n = A \cdot t$ correspondant au modèle analytique et à la modélisation Monte Carlo ont été calculées et comparées aux exposants déterminés expérimentalement à 900°C et 950°C (tableau III-3).

Hopper (visqueux)	Modèle Monte Carlo	Expérience à 900°C	Expérience à 950°C
$n_H = 1,14$	$n_{MC} = 0,83$	$n_{900} = 1,16$	$n_{950} = 0,8$

Tableau III-3 : Valeur des exposants n , définis par $(x/a)^n = A \cdot t$, correspondant aux modèles analytique visqueux, numérique, et expérimental à 900 et 950°C.

En interprétant la cinétique de croissance du cou en terme de mécanisme de frittage, il est possible de remarquer que le comportement rhéologique du verre à 900°C donnant un coefficient $n_{900} = 1,16$ est bien représenté par un flux visqueux Newtonien décrit par le modèle analytique de Hopper, pour lequel $n_H = 1,14$. Par contre, à 950°C, le comportement du verre où $n_{950} = 0,8$ se rapproche de celui obtenu avec la modélisation de Monte Carlo ($n_{MC} = 0,83$). Or, une étude récente concernant la simulation Monte Carlo du frittage de particules sphériques a permis de caractériser ce comportement comme étant de type viscoélastique [5]. Ce comportement rhéologique est facilement identifiable par “l’effet retard” de la mise en place du retrait par rapport à l’augmentation de la taille des cous. Expérimentalement, le comportement viscoélastique correspond au mécanisme de coalescence de particules de polymère dans un certain domaine de la température. Il évolue vers un comportement visqueux pour une diminution de température [6]. La même évolution du comportement rhéologique avec la température semblerait s’appliquer au verre puisqu’à 900°C celui-ci suit la loi de comportement visqueux décrite par Hopper.

Ainsi cette étude a permis de montrer qu’avec un terme cinétique $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et un terme de fluctuation $F = 6 \cdot 10^{-8}$, la modélisation Monte Carlo (qui n’impose pas, a priori une loi de comportement) décrit un comportement viscoélastique caractérisé par un effet retard sur le retrait. En outre, la comparaison entre les différentes approches a montré deux cinétiques de frittage différentes, pour le verre, en fonction de la température. A 900°C le comportement du verre est de type visqueux Newtonien, par analogie avec le modèle analytique développé par Hopper. En revanche, à 950°C, le comportement du verre semble se rapprocher de celui décrit par la modélisation de Monte Carlo pour un mécanisme viscoélastique.

Il serait intéressant, dans l'avenir, de compléter cette étude par des caractérisations expérimentales afin de vérifier si l'hypothèse d'une transition dans le comportement rhéologique du verre avec la température (visqueux→viscoélastique) est intrinsèque au verre considéré ou s'il résulte de modifications chimique et/ou structurales.

III – 1.5. Influence d'une interface solide/solide – cas d'une céramique

Les mécanismes de densification des verres (amorphes) et des céramiques (cristallisées) sont différents. Pour les verres, le processus est analogue à celui du frittage en phase liquide où le liquide peut s'écouler pour remplir les pores sous les contraintes liées au frittage [7]. Toutefois, il n'existe pas à proprement parler de phase liquide dans un verre solide ; simplement à la température du traitement thermique (au-dessus de la température de transition vitreuse), le verre présente une viscosité élevée. Cela correspond alors à un flux de matière qui prend place dans le volume de l'échantillon en réponse aux gradients de contraintes liés aux rayons de courbure des grains.

Pour les céramiques, la notion de cristallinité est importante puisque les transferts de matière vont prendre place par des phénomènes de diffusion liés à la présence de défauts ponctuels. Dans ce cas, c'est l'espèce qui présente le coefficient de diffusion au sein du matériau la plus faible qui contrôle le flux de matière. De plus, les mécanismes de densification vont dépendre des "chemins" préférentiels par lesquels les ions vont diffuser : joints de grain ou volume. Les coefficients de diffusion des espèces ioniques sont en général plus élevés le long des joints de grains, zones de fortes concentrations en défauts ce qui explique que dans de très nombreux cas la densification des céramiques est attribuée à la diffusion aux joints de grain. En fait, les contributions respectives de la diffusion aux joints de grain ou de la diffusion en volume dépendent de la nature des espèces limitant la diffusion et de la température. Par exemple, pour l'alumine, il a été montré que pour des tailles de grains comprises entre 1 et 10 μm , et pour des températures supérieures à 1300°C, la diffusion en volume de Al^{3+} était le mécanisme prépondérant permettant la densification de cet oxyde [8]. De manière analogue la densification de l'oxyde d'yttrium à température élevée peut être paramétrée de manière très satisfaisante par un mécanisme de diffusion en volume des ions Y^{3+} [9].

Nous allons donc utiliser la simulation numérique de type Monte Carlo pour rendre compte de la cinétique de frittage de matériaux cristallisés dont la densification peut être analysée en terme de transfert de matière par le volume. Le système étudié est constitué de deux cylindres présentant une interface solide/solide et pour lequel nous allons rechercher l'état stable thermodynamique correspondant. Un traitement analytique de ce problème, comparable à celui formulé par Hopper [1] dans le cas d'un verre, apparaît extrêmement complexe à réaliser, compte tenu de la présence d'une nouvelle tension de surface.

En introduisant une interface solide/solide, la forme du système, à l'état stable, correspond à un compromis entre l'augmentation de la surface solide/solide et la diminution de la surface solide/vapeur. Ainsi, la forme du système, dans son état stable, dépend du rapport des tensions de surface, et la relation de Smith permet alors de calculer l'angle d'équilibre local, ψ_e , au niveau de l'interface solide/solide, selon l'équation : $\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sv} \cos\left(\frac{\psi_e}{2}\right)$.

Pour un rapport de tensions de surface $R_\gamma = \frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}} = 2$, $\psi_e = 0$, le système reste dans sa configuration initiale (contact ponctuel entre les cylindres). Pour $R_\gamma = 0$, $\psi_e = 180^\circ$, la configuration stable correspond à un cylindre unique. Ces deux rapports de tensions de surface fixent les bornes du domaine à étudier. Ainsi, une série de calculs Monte Carlo a été effectuée en faisant varier $R_\gamma = \frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}}$, entre 0 et 1,93. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau III-4.

$\gamma_{sv} (\text{J} \cdot \mu\text{m}^{-2})$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$
$\gamma_{ss} (\text{J} \cdot \mu\text{m}^{-2})$	$11,59 \cdot 10^{-12}$	$10,39 \cdot 10^{-12}$	$8,48 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	0
R_γ	1,93	1,73	1,41	1	0,52	0

Tableau III-4 : Rapports des tensions de surface R_γ introduits dans le calcul Monte Carlo prenant en compte une interface solide/vapeur et solide/solide.

Les paramètres Monte Carlo communs à tous les calculs, correspondent à ceux du paragraphe précédent, à savoir un terme cinétique $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et un terme de fluctuation $F = 6 \cdot 10^{-8}$.

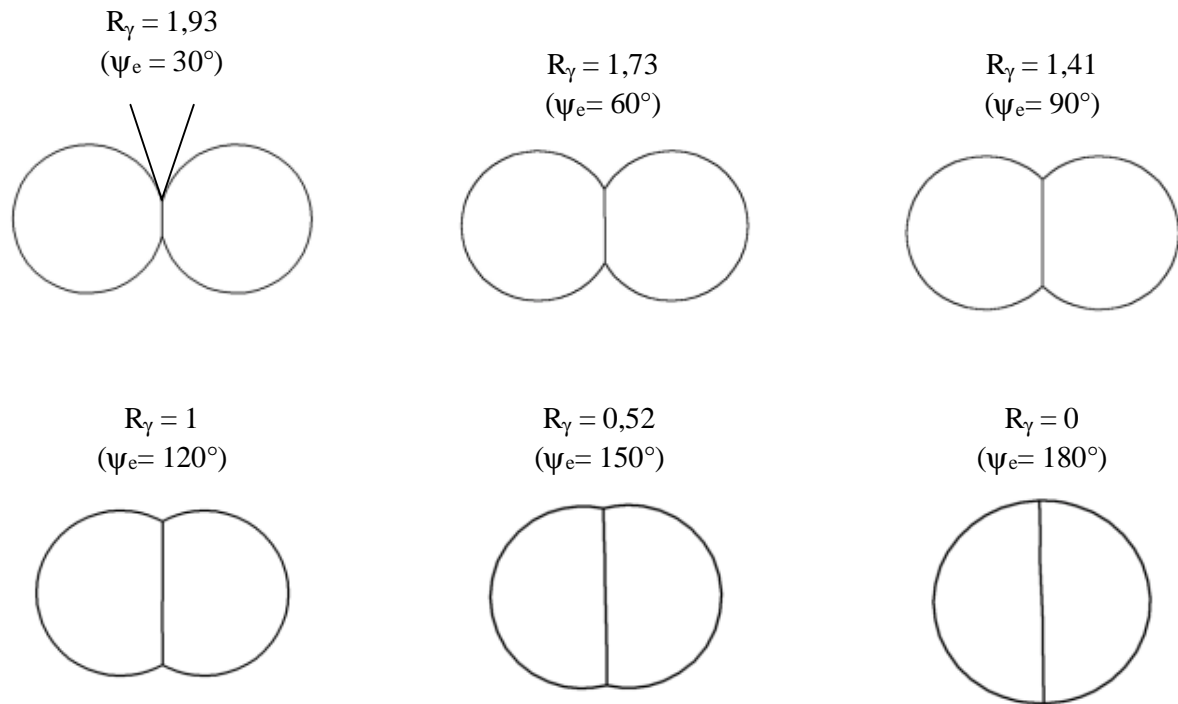


Figure III-14 : Etats stables obtenus par la modélisation Monte Carlo pour les différents rapports de tensions de surface R_γ . Pour $R_\gamma = 1,93$, les deux cylindres ont très peu fritté et l'angle d'équilibre est de 30° , alors que pour $R_\gamma = 0$, l'état stable correspond à un seul cylindre.

Sur la figure III-14, les états stables obtenus par la simulation Monte Carlo sont représentés pour les différents rapports des tensions de surface. Sur les configurations stables, la surface des cylindres est parfaitement circulaire (cercles tronqués). Ainsi, la pression capillaire (γ/r) est identique sur toute la surface ; il n'y a plus de gradient de contrainte à l'intérieur des grains, donc plus de flux.

R_γ	1,93	1,73	1,41	1	0,52	0
ψ_e (Smith)	30°	60°	90°	120°	150°	180°
ψ_e (M.C.)	$31,5^\circ$	61°	$90,5^\circ$	$120,2^\circ$	150°	180°

Tableau III-5: Comparaison entre les angles d'équilibre déduits de la relation de Smith et de la modélisation Monte Carlo pour différents rapports des tensions de surface.

Les valeurs des angles mesurés sur les états stables Monte Carlo et calculés à partir de la relation de Smith (tableau III-5) sont très proches. Les légères différences observées sont attribuées à la taille des triangles constituant le maillage des grains et pourraient être atténuées en utilisant un maillage plus fin.

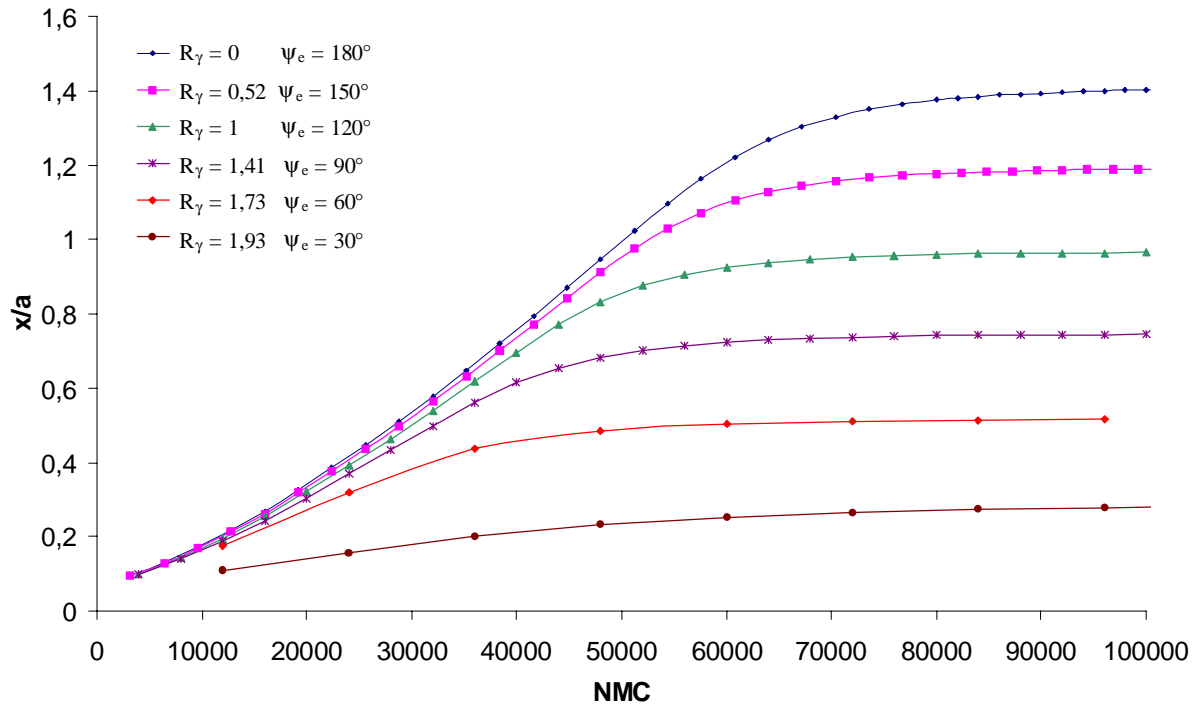


Figure III-15 : Evolution de la taille du cou normalisée, x/a , pour les différents rapports de tension de surface, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo.

Le graphique de la figure III-15, montre l'évolution de la taille du cou normalisée en fonction du nombre de boucles Monte Carlo pour les différents rapports des tensions de surface. Plus la tension de surface solide/solide est faible, plus la cinétique de croissance du cou est élevée mais plus la taille du cou est élevée. Ainsi, pour un même coefficient de diffusion (ici même terme cinétique), la cinétique de frittage sera d'autant plus rapide que le rapport des tensions de surface est faible.

L'un des résultats significatifs donné par cette étude et qui n'avait jamais été relevé jusqu'à présent à notre connaissance, concerne la relation entre l'angle d'équilibre et la valeur finale de la taille du cou. En effet, à partir des résultats précédents, il est possible de tracer la taille du cou, dans l'état stable, $(x/a)_{stable}$, en fonction de l'angle d'équilibre. Il apparaît alors très clairement une relation linéaire (figure III-16) entre ces deux grandeurs qui peut encore s'écrire en fonction du rapport des tensions de surface :

$$\left(\frac{x}{a}\right)_{stable} = 0,92 \arccos\left(\frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sv}}\right)$$

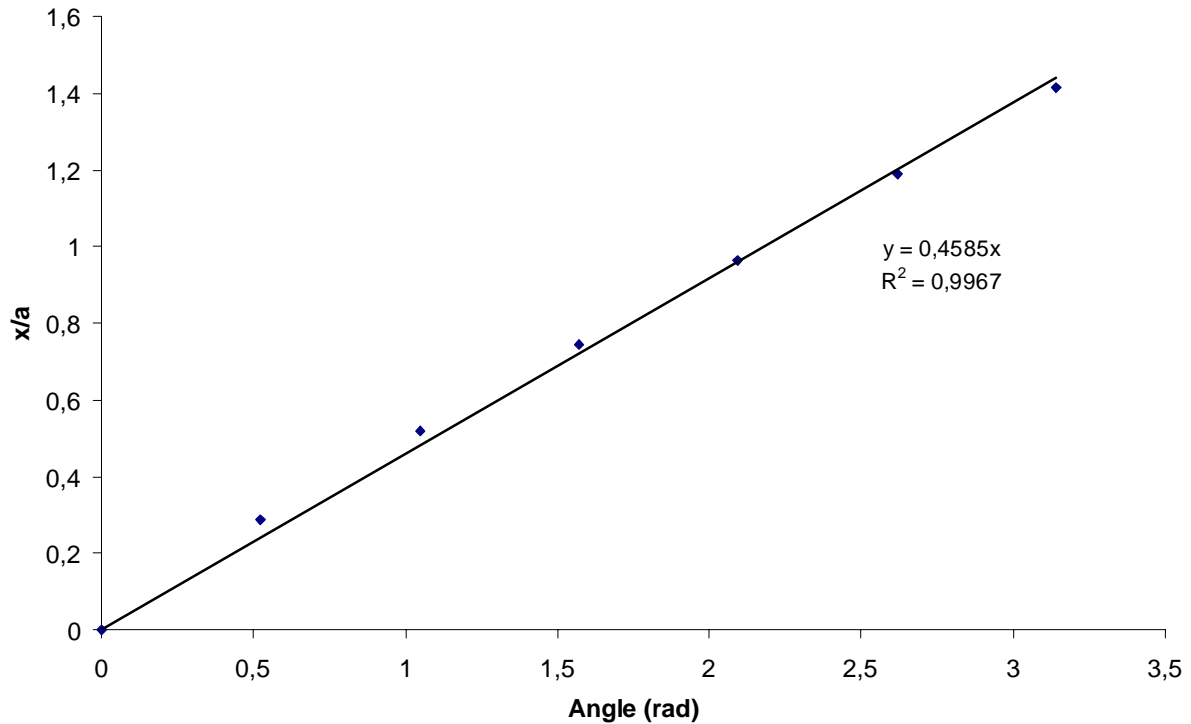


Figure III-16 : Evolution de la taille du cou normalisée en fonction de l'angle de contact.

Ainsi, l'influence d'une interface solide/solide a été montrée sur la cinétique de densification et sur la morphologie stable de deux cylindres, en fonction du rapport R_γ . Une relation simple exprimant la taille du cou entre deux cylindres, à l'état stable, en fonction du rapport des tensions de surface, a aussi été mise en évidence.

III – 1.6. Conclusion partielle

Dans la première partie de ce chapitre consacrée à l'étude du frittage de deux cylindres, nous avons déterminé le terme de fluctuation et le terme cinétique, qui semblent le mieux correspondre à un verre borosilicate, à partir de l'expérience et du modèle analytique de Hopper (la courbe morphologique ne pouvant être obtenue expérimentalement). Pour ces paramètres, la modélisation Monte Carlo décrit une loi de comportement viscoélastique caractérisée par un retard dans la mise en place du retrait par rapport à l'augmentation de la taille des cous. Nous avons aussi montré que le mécanisme de frittage du verre borosilicate, à 900°C, correspond à un écoulement visqueux décrit par le modèle analytique exact de Hopper. A 950°C, la cinétique est plus rapide et le comportement du verre se rapproche de celui déterminé en modélisation Monte Carlo, relatif à un comportement viscoélastique.

Cependant, cette étude nécessite quelques compléments, tant expérimentaux que numériques, de manière à déterminer l'origine de la température à laquelle s'effectue la transition et en parallèle, de retrouver cette transition en modélisation Monte Carlo.

Ensuite, une interface solide/solide caractéristique des composés cristallisés a été introduite dans la modélisation Monte Carlo afin de comparer les cinétiques de frittage et les morphologies des états stables pour différents rapports des tensions de surface. Cette étude a aussi permis de montrer qu'il existe une relation simple entre la taille du cou à l'état stable et le rapport des tensions de surface.

Dans une seconde partie, l'étude de l'influence du rapport des tensions de surface sera présentée sur une chaîne infinie de grains libres ou contraints, en fonction du caractère densifiant ou non du frittage.

III – 2. Le frittage libre et contraint d'une chaîne infinie de cylindres

Il existe différents mécanismes de transport de matière liés au frittage (Chap. I, § I-1.3), selon leur nature, le frittage sera ou ne sera pas densifiant. Dans le cas de la diffusion de surface ou du mécanisme d'évaporation/condensation, la croissance du cou s'effectue sans rapprochement du centre des grains (ou cylindres en 2D) ce qui conduit à un frittage non densifiant. Au contraire, lors du mécanisme de diffusion en volume ou de diffusion aux joints de grains, les centres des cylindres se rapprochent, et le frittage devient densifiant.

Selon le type de mécanisme envisagé, la recherche de l'état stable d'une chaîne infinie de grains peut donc se limiter à rechercher l'état stable en autorisant ou non un rapprochement des centres des grains. C'est sur cette base que Cannon et Carter [10] ont développé un modèle analytique 3D, visant à déterminer la forme stable d'un système initialement constitué de sphères, en fonction du caractère libre (centres des grains mobiles) ou contraint (centres fixes) du frittage.

En utilisant le même cheminement que Cannon et Carter, un modèle analytique 2D a été développé pour déterminer de manière exacte les morphologies stables des cylindres dans le cas d'un frittage libre et d'un frittage contraint

III – 2.1. Développement en 2D du modèle thermodynamique

La recherche de la géométrie stable d'une chaîne de grains frittés s'apparente à la recherche de la surface minimale d'une goutte de volume constant, placée entre deux plaques, en fonction des différentes tensions de surface (solide/liquide, solide/vapeur, liquide/vapeur) du système. Carter [11] a tout d'abord résolu ce premier problème avant d'envisager le cas du frittage d'une chaîne infinie.

Dans un premier temps, nous avons donc déterminé la forme stable d'une "goutte cylindrique" en contact avec deux plaques rigides. Puis, nous avons recherché la surface minimale d'un grain appartenant à une chaîne infinie en fonction des tensions de surface solide/solide et solide/vapeur et de l'allongement L du cylindre dans le plan de section.

III – 2.1.1. Recherche de la surface minimum

La recherche de la surface minimale des grains (initialement cylindriques) formant la cellule élémentaire d'une chaîne infinie, thermodynamiquement stable, revient à déterminer la fonction $Y = f(x)$ qui minimise la surface, à volume constant.

Les paramètres du problème sont :

- $2L$: longueur du grain cylindrique dans le plan des sections,
- γ_{ss}, γ_{sv} : tensions de surface solide/solide, et solide/vapeur respectivement,
- A_{ss}, A_{sv} : surfaces solide/solide et solide vapeur.

La surface du grain élémentaire (initialement cylindrique) de la chaîne infinie est délimitée, à l'état stable, par la fonction $Y = f(x)$ et la constante $c = Y(L)$ (figure III-17).

Remarque : La fonction $Y(x)$ cherchée est uniquement définie dans le cas où une interface solide/solide existe entre les cylindres. Ceci implique une condition sur les tensions de surface, à savoir, $\gamma_{ss} < 2 \gamma_{sv}$, qui se déduit de la relation de Smith. Dans le cas contraire, les cylindres ne fritteraient pas, et le système serait composé d'une succession de grains cylindriques qui resteraient en contact ponctuel.

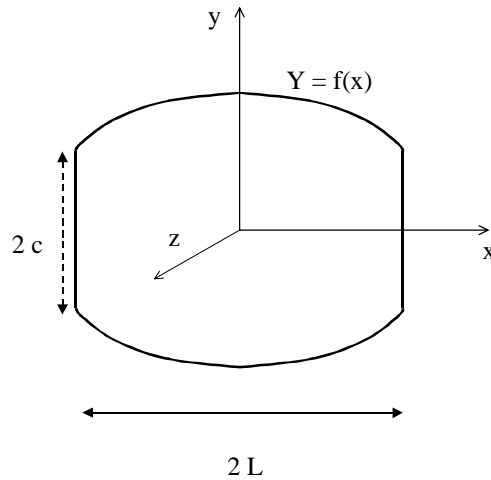


Figure III-17 : Schéma de la cellule élémentaire de la chaîne infinie. La fonction $Y(x)$ délimite la surface du grain initialement cylindrique.

D'après le second principe de la thermodynamique, les variations d'énergie interne, dU , d'un système adiabatique à température et volume constant s'effectue à entropie constante et le système dans ces conditions doit vérifier :

$$dU = dU_{\text{système}} + dU_{\text{extérieur}} = 0$$

où le *système* est constitué par la cellule élémentaire de la chaîne infinie (Fig. III-17) et l'*extérieur* correspond à l'application d'une force extérieure, F_x , perpendiculaire au joints de grains . A l'état stable, pour un allongement L donné, $dL = 0$, d'où :

$$dU_{\text{extérieur}} = - F_x dL$$

$$dU_{\text{système}} = d\Gamma$$

avec $d\Gamma$ qui représente la somme des variations d'énergie d'interfaces :

$$d\Gamma = \frac{\gamma_{ss}}{2} dA_{ss} + \gamma_{sv} dA_{sv}$$

avec dA_{ss} et dA_{sv} les variations de surface solide/solide et solide/vapeur respectivement. Le facteur $1/2$ provient du fait que l'interface solide/solide est commune à deux cylindres. Donc, pour une variation de surface, dA_{ss} , la contribution énergétique est répartie entre les deux cylindres de part et d'autre de cette interface.

Dans le cas d'un système contraint où l'allongement est fixé à L , alors $dL = 0$ ($dW = 0$) et par conséquent :

$$d\Gamma = d\Gamma^L = 0$$

Le système étant invariant selon z , la variation de potentiel, $d\Gamma^L$, peut être ramenée à une variation par unité de longueur, $d\Gamma_z^L$:

$$d\Gamma_z = \frac{d\Gamma^L}{dz} = \frac{\gamma_{ss}}{2} dl_{ss} + \gamma_{sv} dl_{sv}$$

où l_{sv} et l_{ss} sont respectivement la longueur décrite par la surface solide/vapeur et la longueur décrite par la surface solide/solide, dans le plan de section du cylindre élémentaire.

De plus, le volume du grain cylindrique étant constant, et le système étant invariant selon z , la contrainte sur le volume se rapporte à une contrainte sur la surface d'une section, S_{tot} :

$$S_{tot} = 4 \int_0^L Y dx .$$

Lorsque la surface initiale des grains est isotrope, en 3D, il a été montré que celle-ci garde une symétrie circulaire [10]. Il en est de même en 2D, où la symétrie suivant les axes (O,x) et (O,y) est conservée. L'étude se limite donc au quart de la section, définie par $x \geq 0$ et $y \geq 0$, et la contrainte sur la surface devient :

$$S = \frac{1}{4} S_{tot} = \int_0^L Y dx = \text{constante}$$

Le problème étudié revient à minimiser l'énergie du système sous la contrainte d'une surface constante. En introduisant le multiplicateur de Lagrange, λ , la fonctionnelle :

$$\Gamma_{Sz} = \Gamma_z - \lambda S, \text{ avec } \Gamma_{Sz} = \gamma_{sv} \int_0^L dl_{sv} + \frac{\gamma_{ss}}{2} Y(L) - \lambda S,$$

doit être minimisée pour la fonction $Y(L)$. Cette résolution est comparable au calcul classique des variations, à l'exception du terme de bord [12] dont le traitement est légèrement différent.

Après calcul, il en résulte trois équations :

$$\frac{\gamma_{sv} Y''}{(1 + Y'^2)^{\frac{3}{2}}} + \lambda = 0 \quad (1)$$

$$Y'(0) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{Y'(L)}{\sqrt{1 + Y'(L)^2}} = \frac{-\gamma_{ss}}{2\gamma_{sv}} \quad (3)$$

L'équation (1) permet, par intégrations successives, de déterminer la courbure et la forme stable du cylindre unitaire de la chaîne infinie. L'équation (2) répond bien à la symétrie du

problème, avec une tangente nulle sur l'axe. La troisième équation n'est autre que la relation de Smith donnant l'angle d'équilibre entre deux cylindres. Celle-ci est vérifiée pour des tensions de surface $\gamma_{ss}/\gamma_{sv} < 2$, ce qui correspond bien à la restriction posée initialement.

En intégrant l'équation (1) tout en respectant la contrainte sur la surface, il advient que :

$$Y(x) = \sqrt{\left(\frac{2L}{R_\gamma}\right)^2 - x^2} + K \quad (4)$$

$$K = \frac{S}{L} - L \left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{R_\gamma}{2}\right)^2}}{R_\gamma} + \frac{2 \arccos\left(-\frac{R_\gamma}{2}\right)}{R_\gamma^2} - \frac{\pi}{R_\gamma^2} \right) \quad (5)$$

avec $R_\gamma = \frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}}$, défini comme étant le rapport des tensions de surface et $0 \leq R_\gamma < 2$.

Donc, connaissant r_γ et la longueur L du grain, ou plus exactement du demi-grain, la forme stable du système se déduit des équations (4) et (5). Pour un frittage non densifiant, sans rapprochement des centres, la longueur L est égale au rayon initial du cylindre élémentaire, a .

La forme stable relative à un frittage libre est obtenue quant à elle, en minimisant la fonction Γ_{Sz}^L définie précédemment ce qui revient à déterminer l'allongement "optimum" L_{opt} tel que :

$$\left. \frac{d\Gamma_z}{dL} \right|_{L_{opt}} = 0$$

$$\text{avec } \Gamma_z = \int_0^L \gamma_{sv} \sqrt{1 + Y'^2} dx + \frac{\gamma_{ss}}{2} Y(L).$$

$$\text{Après calcul, } L_{opt} \text{ s'écrit : } L_{opt} = \frac{\sqrt{S R_\gamma^2}}{\sqrt{2 \arccos\left(-\frac{R_\gamma}{2}\right) - \pi + R_\gamma \sqrt{1 - \left(\frac{R_\gamma}{2}\right)^2}}} \quad (6)$$

Ainsi, nous avons déterminé la forme $Y(x)$ décrivant la surface d'un grain cylindrique à l'état stable en fonction de son rapport de tensions de surface et de son allongement, L . Dans le cas du frittage libre, l'allongement L est égal au rayon initial du cylindre tandis qu'en frittage contraint l'allongement optimum se déduit de la minimisation du potentiel énergétique par rapport à L .

III – 2.1.2. Quelques résultats et discussion

Connaissant l'équation $Y(x)$, la forme des cylindres à l'état stable peut être tracée, pour différents allongements, en fonction du rapport de tensions de surface (tableau III-6). Pour chaque valeur de R_γ , l'angle d'équilibre ψ_e est calculé indifféremment à partir de la relation de Smith ou de l'équation (3). Pour cette étude le rayon initial du cylindre élémentaire est égal à 1, ce qui correspond à une surface par section : $S = \pi/4$.

R_γ	ψ_e	L_{opt}
1,93	30	0,97 L_0
1,414	90	0,78 L_0
1	120	0,64 L_0
0,52	150	0,45 L_0

Tableau III-6 : Valeurs de l'angle de contact et de la longueur optimale des cylindres calculées à partir du rapport des tensions de surface.

Pour tracer la forme des cylindres, les valeurs de x sont prises dans l'intervalle $[0,L]$, la forme totale pouvant se déduire par symétrie suivant les plans (O,x) et (O,y) . En frittage contraint, le retrait est inexistant, donc l'allongement du grain correspond au rayon du cylindre initial, ainsi $L = a = 1$. Par contre, en frittage libre, la forme stable du grain correspond à l'allongement $L = L_{opt}$ (tableau III-6). Pour $R_\gamma = 0,52$ et $R_\gamma = 1$, un allongement intermédiaire a aussi été tracé sur la figure III-18.

En comparant les formes des cylindres dans leur état stable, il ressort que quel que soit le rapport des tensions de surface, les interfaces solide/solide sont toujours plus grandes en frittage libre qu'en frittage contraint. La figure III-18 montre aussi que plus R_γ est petit (donc plus γ_{ss} est petit par rapport à γ_{sv}) et plus l'interface solide/solide augmente, ce qui implique un retrait d'autant plus fort dans le cas du frittage libre.

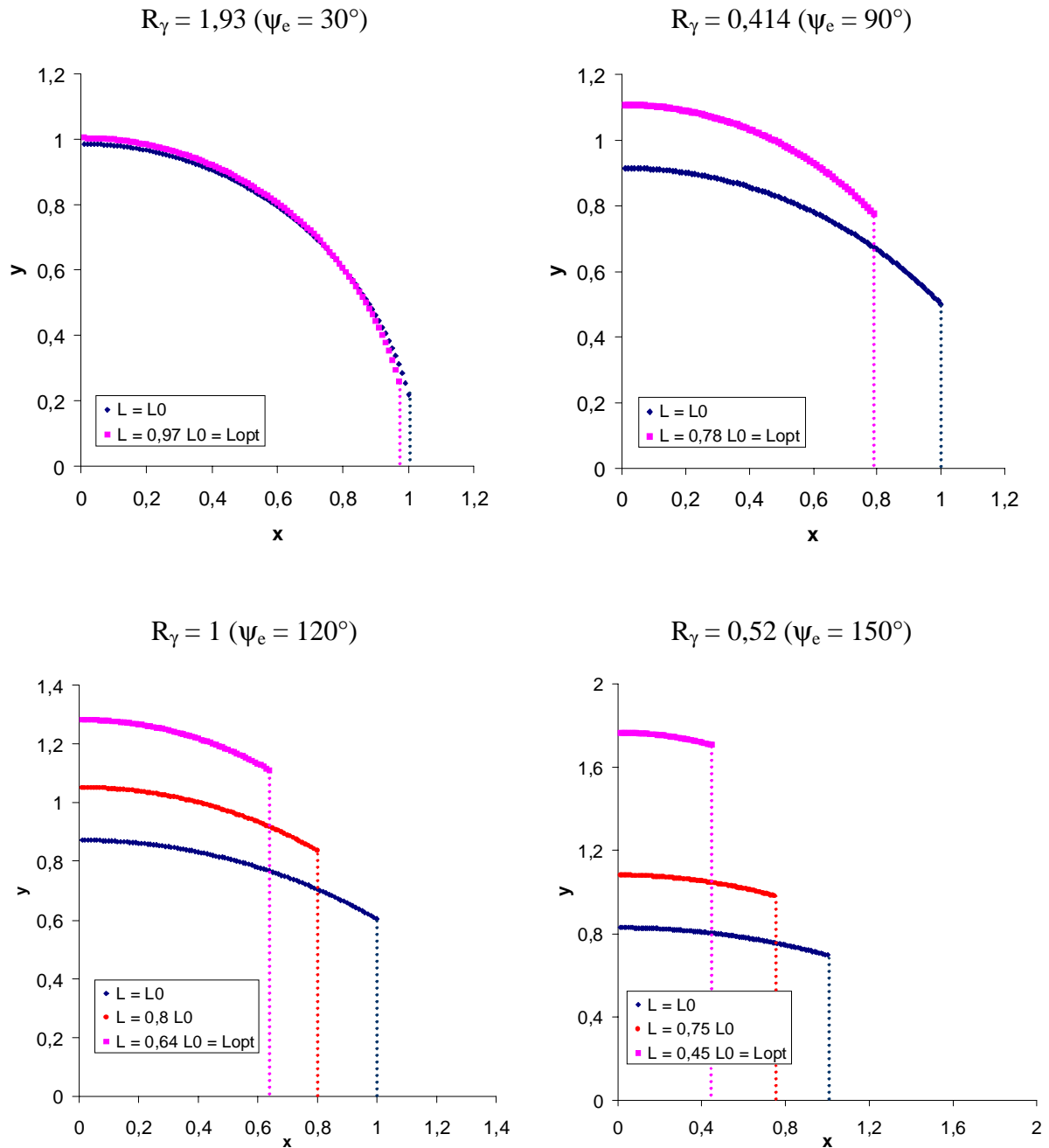


Figure III-18 : Forme stable d'un quart de grain en 2D, pour différents rapports des tensions de surface et d'allongements (L_0 correspondant au frittage contraint et L_{opt} au frittage libre).

Ces formes stables étant obtenues analytiquement dans le cas du frittage libre et du frittage contraint, nous nous proposons maintenant de les comparer aux formes résultant de la modélisation Monte Carlo, et de suivre leur évolution depuis l'état initial jusqu'à l'état le plus stable.

III – 2.2. Approche Monte Carlo

Tout d'abord, les modifications apportées au programme initial permettant d'introduire les conditions périodiques correspondant à une chaîne infinie vont être présentées. Puis, les formes stables libres et contraintes, seront comparées au modèle analytique.

III – 2.2.1. Les conditions périodiques

Pour représenter une chaîne infinie de grains, des conditions périodiques sont introduites sur les interfaces solide/solide aux extrémités d'une maille élémentaire constituée de deux grains cylindriques (figure III-19).

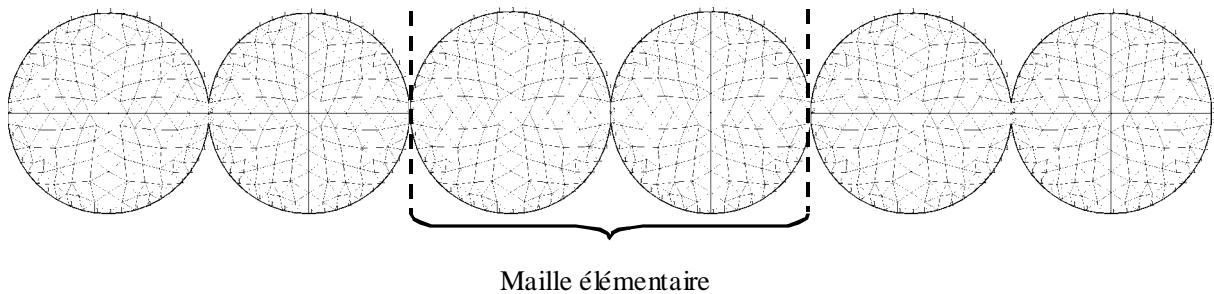


Figure III-19: Maille élémentaire d'une chaîne infinie de cylindres. Les indices 1 et 2 correspondent respectivement aux nœuds de surface et d'interface solide/solide .

En choisissant une maille composée de deux cylindres au lieu d'un seul, aucune symétrie n'est imposée sur l'évolution de la surface des cylindres et ceux-ci ont la possibilité d'évoluer différemment.

Lors de la visualisation, les deux interfaces composant les extrémités de la maille élémentaire sont représentées. Cependant, lors du calcul seule l'interface de droite existe réellement et celle-ci est commune aux deux cylindres. Ainsi, les triangles ayant une arête sur cette interface peuvent échanger de la matière d'un grain vers l'autre. De même, lors du déplacement d'un nœud de cette interface, le calcul des déformations induites par ce déplacement est effectué sur les deux cylindres. Ces opérations sont rendues possibles en repérant les triangles ayant au moins un nœud sur cette interface et en appliquant les opérations de translation adéquates, connaissant la longueur L de la maille.

Afin de simuler correctement le frittage libre, une nouvelle procédure permettant de générer le retrait ou l'éventuel allongement des cylindres a été implémentée. Pour cela, un allongement du système D_{xx} est généré de manière aléatoire, de façon similaire au déplacement des nœuds (cf. chap. II, § II-1.3.1). La distance de déplacement D_{xx} est choisie dans un intervalle $]0, D_{xx_{max}}[$ qui dépend de la moyenne des hauteurs h_m des triangles du maillage. Le coefficient constant R_1 fixe cet intervalle :

$$D_{xx} = \alpha R_1 h_m, \text{ avec } \alpha \in [-1, 1] \text{ choisi aléatoirement.}$$

La nouvelle longueur L' du système est donc :

$$L' = L + D_{xx}.$$

Tous les nœuds du système sont alors déplacés et leur nouvelle abscisse x' se déduit de l'ancienne par :

$$x' = x + \frac{L' - L}{L} x$$

La déformation induite par ce déplacement est constante dans chaque triangle ($\epsilon_{11} = (L' - L)/L$, $\epsilon_{21} = \epsilon_{12} = \epsilon_{22} = 0$). De plus, la variation de la surface totale est calculée. Ainsi, la variation d'énergie totale induite par l'allongement ou la contraction du système est calculée. Enfin, le test de Métropolis permettra d'accepter ou non ce déplacement. Cette nouvelle procédure vient s'ajouter aux deux autres concernant le déplacement aléatoire des nœuds et le transfert de matière.

III – 2.2.2. Frittage contraint

La détermination de l'état stable, en frittage contraint, est obtenue pour les mêmes rapports des tensions de surface que ceux utilisés pour la méthode analytique, en fixant une longueur de maille élémentaire égale à $4a$, avec $a = 0,5 \mu\text{m}$, rayon initial d'un cylindre. Afin de rechercher l'état stable du système, l'évolution normalisée de l'énergie totale, solide/solide, solide/vapeur, et la taille du cou sont reportées sur la figure III-20, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, pour l'exemple de $R_\gamma = 1$.

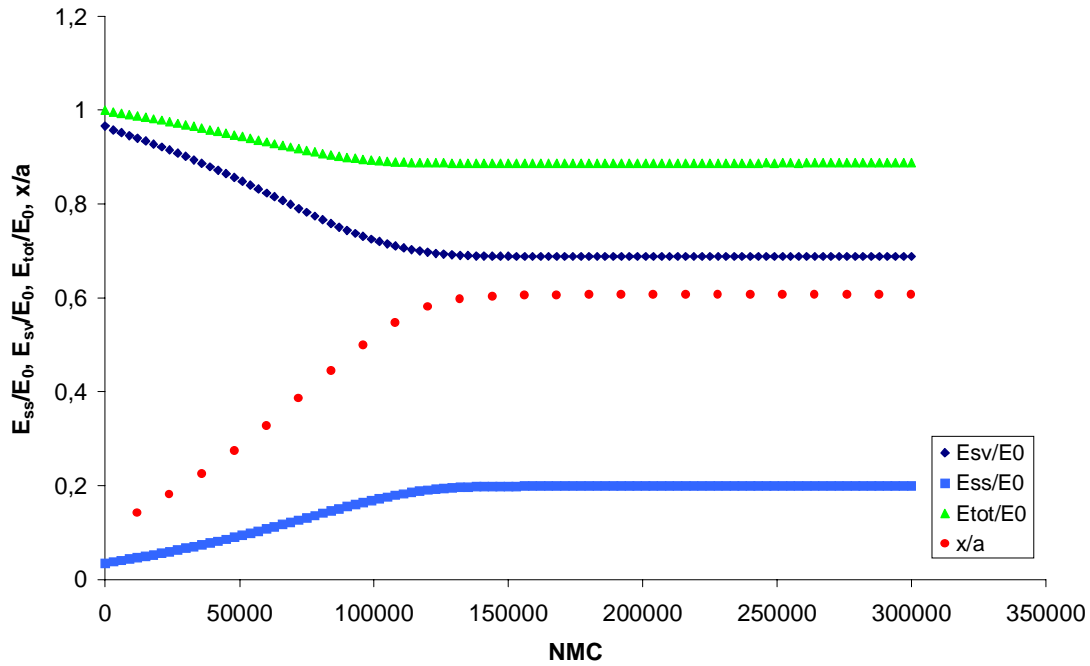


Figure III-20 : Evolution des différents termes énergétiques normalisés (énergie totale, solide/solide et solide/vapeur) par rapport à l'énergie totale initiale, E_0 et de la taille du cou normalisé (x/a), en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, pour $R_\gamma = 1$

Il apparaît, sur la figure III-21, que l'énergie totale et la taille du cou se stabilisent simultanément ; ces deux paramètres peuvent donc être utilisés comme critère de convergence. Notre choix s'est porté sur la taille du cou et l'état stable est considéré comme atteint lorsque la variation $\frac{\Delta(x/a)}{x/a} \leq 10^{-5}$ entre deux boucles Monte Carlo.

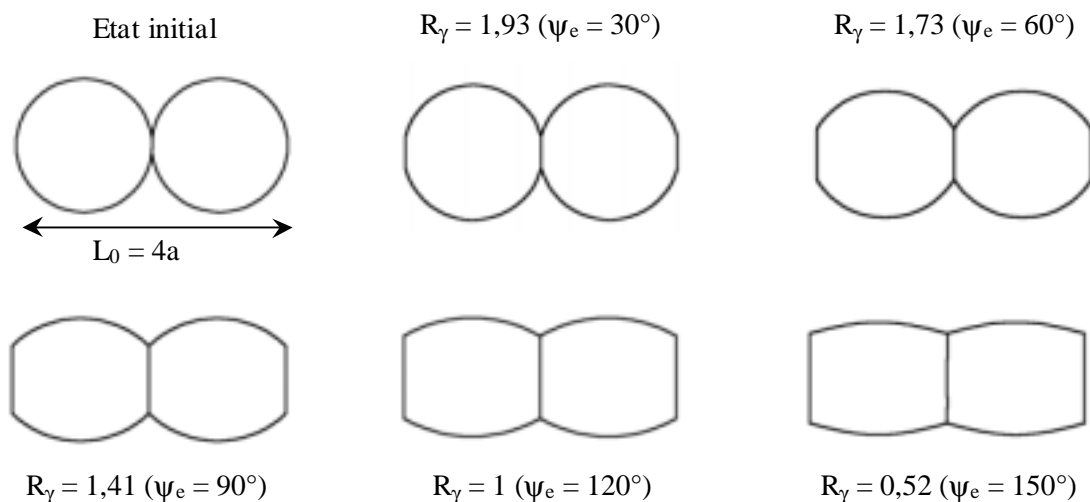


Figure III-21 : Etats stables obtenus par la modélisation Monte Carlo, pour différents rapports de tensions de surface (tableau III-4), dans le cas d'un frittage contraint (pas de rapprochement des centres).

Nous avons vérifié, pour chaque rapport de tension de surface que l'angle d'équilibre obtenu en modélisation Monte Carlo correspond bien à celui donné par la relation de Smith. D'un point de vue morphologique, les symétries éventuelles ont été recherchées sur la forme stable de la maille élémentaire. En prenant l'hypothèse que chaque grain contient deux axes de symétrie (hypothèse utilisée dans le modèle analytique) et en appliquant les translations et symétries appropriées, les huit segments qui composent la surface peuvent être rapportés dans le plan défini par $x \geq 0$ et $y \geq 0$.

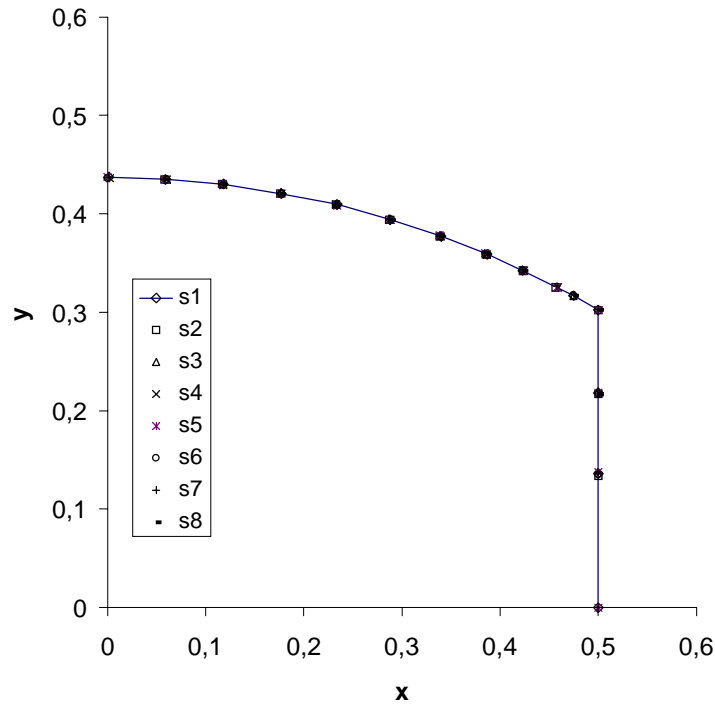


Figure III-22 : Superpositions des huit segments, s1 à s8, composant les deux cylindres en appliquant les opérations de symétrie du modèle analytique, pour $R_\gamma = 1$

Il apparaît que les huit segments composant chaque grain se superposent parfaitement (figure III-22). Donc, les cylindres, à l'état stable, sont parfaitement symétriques par rapport aux deux axes (suivant x et suivant y) passant par leur centre. Ils vérifient donc les hypothèses de symétrie utilisées dans le modèle analytique.

III – 2.2.3. Frittage libre

L'étude du frittage libre en modélisation Monte Carlo a nécessité la mise en place d'une nouvelle procédure permettant de générer le retrait. Le critère de convergence porte donc sur la taille du système. Lorsque $\Delta L/L < 10^{-5}$ entre deux boucles successives, l'état stable est considéré comme atteint.

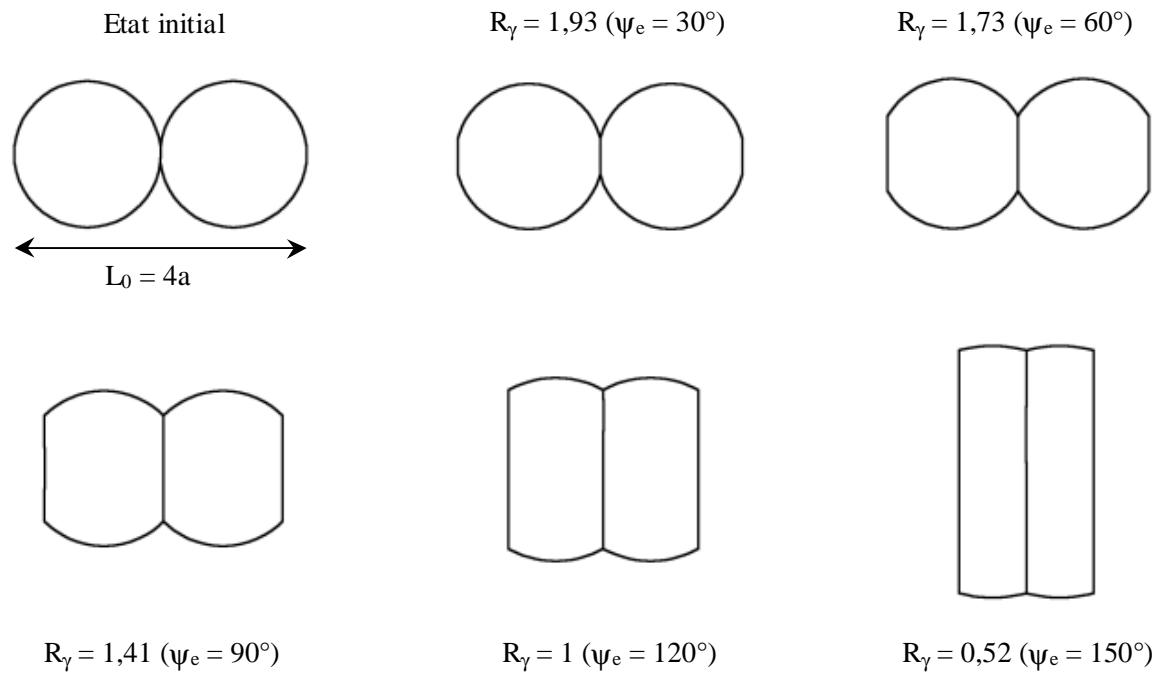


Figure III-23 : Etats stables, pour différents rapports de tensions de surface, obtenus en modélisation Monte Carlo, sur une chaîne infinie de grains initialement cylindriques.

La recherche de différents états stables a porté sur les rapports de tensions de surface identiques à ceux du paragraphe précédent. La forme des cylindres à l'état stable correspond bien à celle attendue (figure III-23). Plus la tension de surface solide/solide est faible et plus la dimension de cette interface augmente, ce qui implique un retrait d'autant plus important (tableau III-7). De plus, l'angle de contact entre les cylindres correspond toujours à celui donné par la relation de Smith. De la même manière qu'en frittage contraint, les symétries ont été recherchées et les huit segments composant la maille élémentaire se superposent parfaitement.

R_γ	ψ_e (°)	L_{opt} (μm)
0,52	150	0,225
1	120	0,32
1,414	90	0,39
1,93	30	0,485

Tableau III-7 : Rapports des tensions de surface R_γ permettant de déterminer l'angle d'équilibre et l'allongement optimum correspondant au frittage libre.

III 2.3. Comparaison entre les deux approches et discussion

Les formes stables d'un grain, en deux dimensions, peuvent facilement être comparées, pour les deux méthodes, en traçant la surface solide/vapeur d'un quart de grain, compte tenu des relations de symétrie.

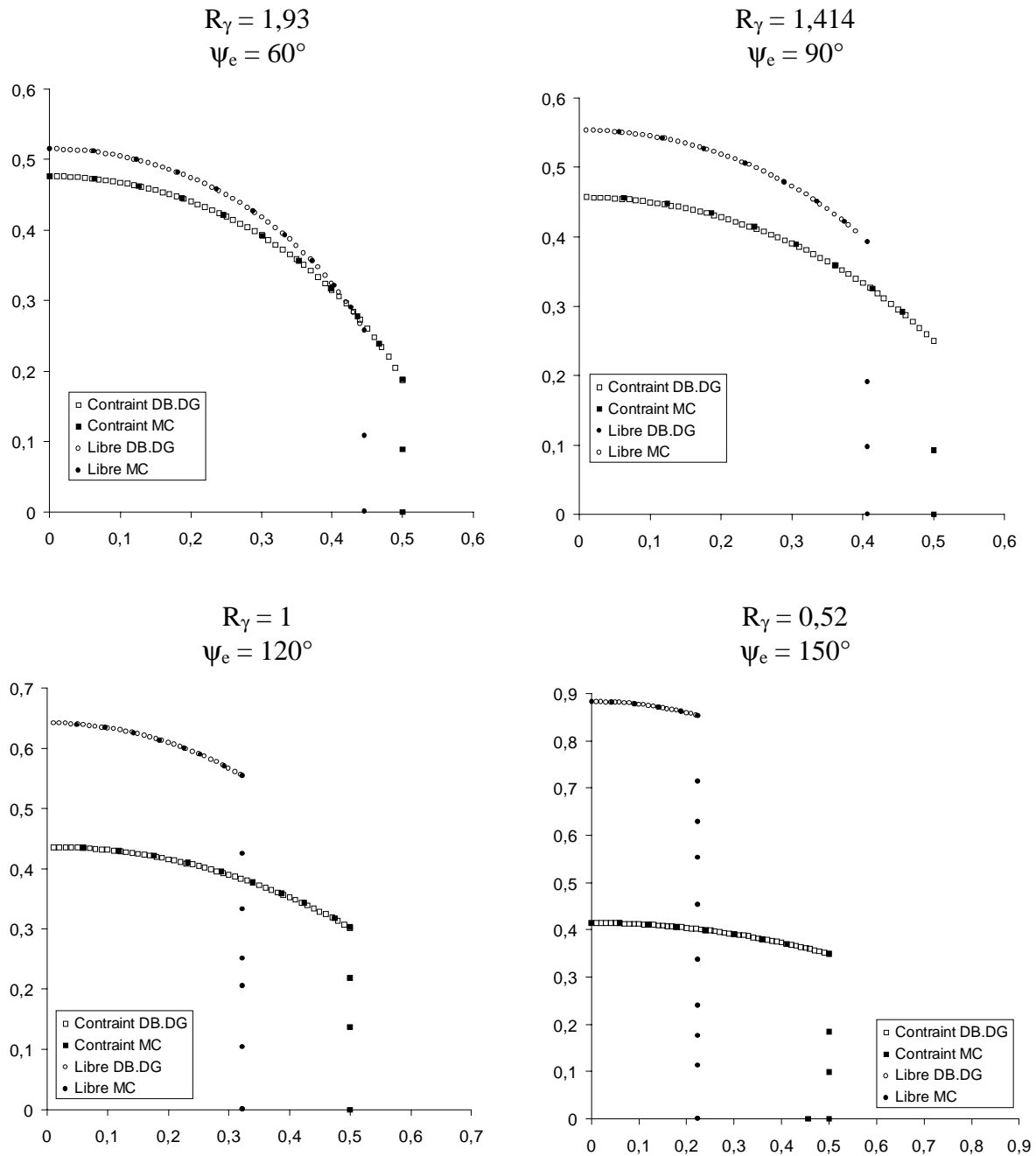


Figure III-24 : Comparaison des états stables libres et contraints obtenus par le modèle analytique (DB.DG) et par minimisation Monte Carlo (MC), pour différents rapports des tensions de surface.

La figure III-24 montre nettement que les deux approches donnent rigoureusement les mêmes formes de cylindres à l'état stable et les mêmes retraits en frittage libre. Ces résultats permettent ainsi de valider la nouvelle procédure concernant la prise en compte du retrait ainsi que les critères de convergence choisis en modélisation Monte Carlo.

Il devient alors intéressant, dans le cas du frittage libre, de suivre l'évolution de la forme du cylindre élémentaire pour différents allongements et de la comparer à la forme stables, calculée avec le modèle analytique pour le même allongement. La figure III-25 montre cette comparaison, pour $R_\gamma = 1$, soit $\psi_e = 120^\circ$ et pour un terme cinétique $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et un terme de fluctuation $F = 6 \cdot 10^{-8}$.

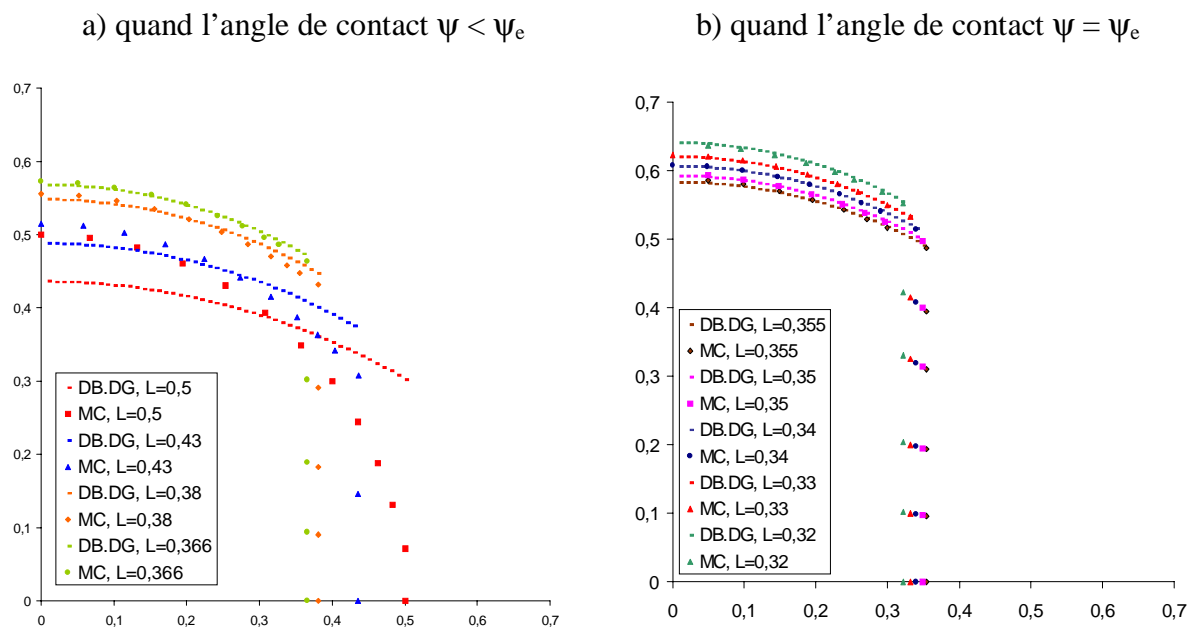


Figure III-25 : Evolution de la forme d'un quart de cylindre élémentaire en cours de frittage obtenue en simulation Monte Carlo (MC), pour $R_\gamma = 1$, soit $\psi_e = 120^\circ$ et pour un terme cinétique $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et un terme de fluctuation $F = 6 \cdot 10^{-8}$. Pour chaque allongement, la morphologie MC est comparée au modèle analytique (DB.DG)

Dans un premier temps, pour $\psi < \psi_e$, l'augmentation de l'interface solide/solide se traduit par l'augmentation de l'angle de contact entre les cylindres et s'accompagne du retrait. Les modèles numérique et analytique donnent forcément des morphologies différentes, l'équilibre angulaire n'étant pas encore atteint (figure III.25-a). Par contre, le calcul Monte Carlo montre que ψ devient égal à ψ_e bien avant que le système soit stabilisé. Et, à partir de ce moment, la forme du grain, obtenue en modélisation Monte Carlo, correspond parfaitement à la forme analytique calculée pour le même allongement (figure III.25-B). Lorsque $\psi = \psi_e$, le système

passer par une succession de quasi-équilibre, pour atteindre l'état stable final correspondant à l'allongement optimal.

En comparant les résultats obtenus en modélisation Monte Carlo aux formes stables obtenues analytiquement, pour différents allongements, nous avons pu montrer que l'équilibre angulaire (local) est atteint avant que le système ne soit globalement stable. La cinétique de croissance du cou et de retrait se décompose donc en deux régimes : un premier pour lequel le cou, le retrait et l'angle ψ augmentent simultanément, et un second durant lequel le cou et le retrait continuent à évoluer jusqu'à l'obtention de la stabilité globale du système, en conservant l'angle d'équilibre local, au niveau de l'interface.

III 2.4. Cinétique de frittage obtenue en modélisation Monte Carlo

L'évolution morphologique d'une chaîne infinie en frittage libre se décomposant en deux régimes, nous avons cherché à déterminer si la transition caractérisée par l'obtention de l'angle d'équilibre transparaît sur l'évolution de l'énergie totale du système. Le système choisi pour l'étude cinétique des différents paramètres se rapporte au cas $R_\gamma = 1$, ce qui correspond à un angle d'équilibre de 120° . et pour un terme cinétique $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et un terme de fluctuation $F = 6 \cdot 10^{-8}$.

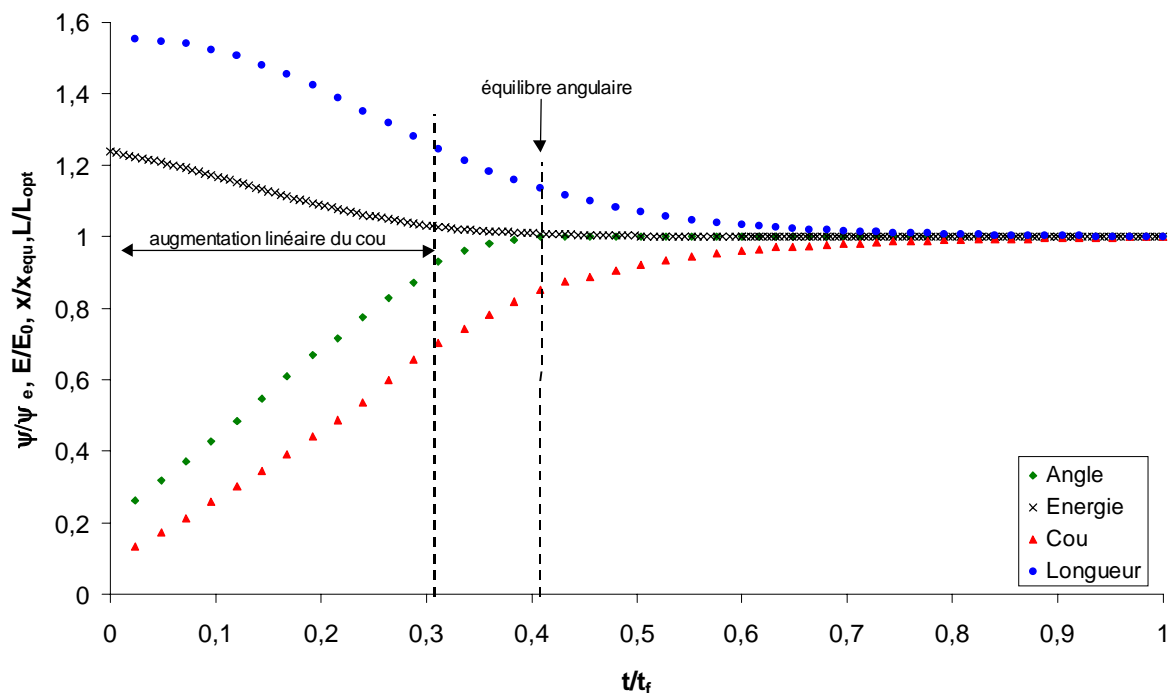


Figure III-26 : Evolution normalisée de l'angle, de l'énergie, de la taille du cou et de la longueur du système, en fonction du temps normalisé, pour $R_\gamma = 1$.

Afin de comparer l'évolution de l'angle entre les grains, de l'énergie totale, de la taille du cou et du retrait, en fonction du temps, les différents paramètres sont normalisés par rapport à leur valeur à l'état stable (figure III-26).

Entre $0 < t/t_f < 0,3$ l'augmentation de l'angle en fonction du temps est parfaitement linéaire

$$\left(\frac{\Psi}{\Psi_e} = 2,34 \frac{t}{t_f} + 0,21\right) \text{ avec un coefficient de corrélation de } 0,999. \text{ A } t = 0, \Psi \neq 0, \text{ s'explique}$$

par l'existence d'une interface solide/solide sur l'état initial). Puis, la cinétique d'ouverture de l'angle ralentit pour atteindre sa valeur à l'état stable à $t/t_f = 0,4$. Parallèlement, l'énergie totale diminue continûment jusqu'à $t/t_f = 0,4$, puis décroît beaucoup plus lentement lorsque l'équilibre angulaire local est atteint (figure III-26).

Par contre, entre $t/t_f = 0$ et $t/t_f = 0,4$ la taille du cou a augmenté de 85%, et la longueur du système diminué de 26%. Ces deux paramètres étant étroitement liés compte tenu de la conservation du volume, ils atteignent simultanément leur valeur à l'état stable à $t/t_f = 1$. Leur évolution devient cependant beaucoup plus lente une fois que l'angle d'équilibre est atteint localement entre les deux grains et se caractérise par un point d'inflexion sur les courbes cinétiques et correspond donc à $t/t_f = 0,4$.

Ainsi, la cinétique de frittage du système peut effectivement se décomposer en deux régimes, le premier, relatif à l'ouverture de l'angle, et le second durant lequel la forme évolue à $\Psi = \Psi_e$.

Dans le premier régime, l'angle, la taille du cou et le retrait évoluent rapidement, ce qui se traduit par une diminution rapide de l'énergie. Puis, le second régime apparaît lorsque l'angle d'équilibre est atteint. Ce régime se caractérise par des cinétiques de croissance du cou et de retrait beaucoup plus lentes. Le système se trouvant alors dans un état stable local, au niveau du cou, toute diminution de la taille de celui-ci passant par une modification de l'angle de contact déstabilise le système. L'évolution du système vers l'état stable thermodynamique final n'est effectuée que par une modification de l'ensemble du système permettant de conserver l'angle d'équilibre. Ceci requiert donc des évolutions morphologiques à longue distance et non plus seulement locales, alors que dans le premier régime, les évolutions morphologiques au niveau du cou suffisent à diminuer l'énergie du système.

Il est important de noter que les conclusions que nous tirons ici sont à pondérer par rapport à l'influence du terme cinétique qui génère des évolutions morphologiques différentes. Donc, la durée des deux régimes que nous venons de mettre en évidence dépend directement de la valeur du terme cinétique.

III 2.5. Conclusion partielle

L'étude du frittage d'une chaîne infinie de grains cylindriques a été envisagée avec deux approches différentes. Tout d'abord, un modèle analytique basé sur le modèle 3D développé par Cannon et Carter a été adapté en deux dimensions pour déterminer la forme stable de grains initialement cylindriques, en fonction de leur allongement et du rapport des tensions de surface. Ensuite, ces formes ont été comparées aux états stables obtenus en simulation Monte Carlo, et ont permis de valider la procédure générant le retrait dans le cas du frittage libre. Enfin, l'étude cinétique a été réalisée en comparant l'évolution de la forme du système déterminée en modélisation Monte Carlo à la forme stable calculée analytiquement pour les mêmes allongements. Cette étude a montré qu'il existe deux régimes au cours du frittage séparés par l'obtention de l'équilibre angulaire, au niveau des interfaces solide/solide. Dans le second régime, cette stabilité locale étant atteinte, les évolutions morphologiques correspondent à une succession d'états de quasi-équilibre. La cinétique devient beaucoup plus lente car l'évolution morphologique du système résulte de mouvements coopératifs impliquant le système dans sa globalité.

III – 3. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, le frittage de deux cylindres de verre a été étudié analytiquement, expérimentalement et numériquement. Les paramètres de la modélisation Monte Carlo correspondant au frittage d'un verre ont été déterminés à partir de l'étude expérimentale et du modèle analytique. Pour ces paramètres la modélisation Monte Carlo décrit un comportement viscoélastique caractérisé par un effet retard au niveau du retrait. En comparant les différentes approches, le changement de comportement d'un verre borosilicate en fonction de la température a été montré. Celui-ci suit une loi de comportement visqueux à 900°C alors qu'à 950° il se rapproche du modèle Monte Carlo correspondant à une loi de comportement viscoélastique. Toutefois, il serait intéressant d'approfondir cette étude, expérimentalement et numériquement. Pour la partie expérimentale, il s'agirait de vérifier si cette transition dans le comportement rhéologique des cylindres de verre est relative à une modification chimique ou est intrinsèque au comportement en température du verre. Pour la partie numérique, il serait nécessaire de déterminer s'il existe des paramètres Monte Carlo générant un comportement visqueux.

En introduisant une tension de surface solide/solide entre les cylindres, afin de rendre compte du comportement d'un matériau cristallisé, la modélisation Monte Carlo a permis de déterminer une relation simple entre le rapport des tensions de surface et la taille du cou à l'état stable.

Dans un deuxième temps, le frittage libre et contraint d'une chaîne infinie a été étudié en développant un modèle analytique 2D donnant la forme stable du système en fonction du rapport des tensions de surface. Ces formes stables déterminées analytiquement ont été comparées aux états stables obtenus en modélisation Monte Carlo et ont permis de valider les critères de convergence. L'étude cinétique a mis en évidence l'influence de l'angle d'équilibre, sur l'évolution cinétique d'un système libre. Une fois la stabilité locale atteinte, le système évolue en passant par une succession d'états de quasi-équilibre avant d'arriver à la morphologie stable finale.

Les différents modèles analytiques, bien adaptés aux cas simples unidimensionnels ne pourraient que très difficilement être adaptés à des cas plus complexes, alors que les simulations Monte Carlo s'y prêtent parfaitement. C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous traiterons des systèmes bidimensionnels en modélisation Monte Carlo uniquement.

Références bibliographiques :

1. Hopper, R.W., *Coalescence of Two equal Cylinders : Exact Results for Creeping Viscous Plane Flow Driven by Capillarity*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**: p. 262-64.
2. Frenkel, J., *Viscous flow of cristalline bodies under the action of surface tension*. J. Appl. Phys, 1945. **9**(5): p. 385-391.
3. Exner, H.E. and G. Petzow, *Shrinkage and rearrangement during sintering of glass spheres*, ed. G.C. Kuczinsky. Vol. 10. 1975, New York: Plenum Press. 279-93.
4. German, R.M., *Sintering, theory and practice*. Wiley-Interscience. 1986, New York: John Wiley & sons, INC. 80-81.
5. Bordère, S., *An original Monte Carlo methodology devoted to the study of sintering processes*. publication soumise à J. Am. Ceram. Soc., 2001.
6. Kuczinsky, G.C., B. Neuville, and H.P. Toner, *Study of sintering of poly(méthyl methacrylate)*. J. Appl. Polym. Sci., 1970. **14**: p. 2069-77.
7. Anceau, M.R., M. Deletter, and F. Cambier, *Vitrification*. Concise encyclopedia of advanced ceramic materials, ed. R.J. Brook. 1991, Oxford: Pergamon Press. 506-09.
8. Bernache-Assollant, D., *Le frittage des céramiques et des métaux*. Ind. Ceram. et Verr., 1997. **925**: p. 257-74.
9. Johnson, D.L., *Sintering of doped oxides: Y2O3*. J. Electrochem. Soc., 1974. **121**: p. 103.
10. Cannon, R.M. and W.C. Carter, *Interplay of sintering microstructures, driving forces, and mass transport mechanisms*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(8): p. 1550-5.
11. Carter, W.C., *The forces and behavior of fluids constrained by solids*. Acta Metall., 1988. **36**(8): p. 2283-92.
12. Reinhardt, F. and H. Soeder, *Atlas des mathématiques*. La poche. 1997, Paris: Le livre de poche. 368-69.

Chapitre IV

Systèmes bidimensionnels

IV – 1. FRITTAGE CONTRAINT SUR UN RESEAU CARRE	106
IV – 1.1. Principe du calcul	106
IV – 1.2. Etats stables pour différents rapports de tensions de surface.....	107
IV – 1.3. Evolution de la taille des cous	111
IV – 1.4. Evolution des différents termes énergétiques	112
IV – 1.5. Conclusion partielle.....	114
IV – 2. FRITTAGE LIBRE SUR UN RESEAU CARRE	115
IV – 2.1. Principe du calcul Monte Carlo	115
IV – 2.2. Etude Monte Carlo du frittage viscoélastique d'un verre.....	116
IV – 2.3. Etude du frittage visqueux à partir des éléments de frontière.....	117
IV – 2.4. Comparaison entre les deux modèles.....	118
IV – 2.5. Influence d'une interface solide/solide.....	120
IV – 2.5.1. Détermination analytique de l'état stable.....	120
IV – 2.5.2. Evolution de la taille du cou, de la densité et de l'énergie	121
IV – 2.5.3. Evolution normalisée des différents paramètres.....	124
IV – 3. COMPARAISON ENTRE FRITTAGE LIBRE ET CONTRAINT.....	125
IV – 4. CONCLUSION.....	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	130

Chapitre IV : Systèmes bidimensionnels

Dans le chapitre précédent, la modélisation numérique de Monte Carlo a été validée d'un point de vue thermodynamique (calcul des états stables) sur des cas simples unidimensionnels, et d'un point de vue cinétique en comparant l'évolution de deux grains en cours de frittage à des résultats expérimentaux. Il devient donc intéressant d'appliquer le modèle à un système bidimensionnel : le réseau carré infini. Le système est composé de cylindres disposés régulièrement sur le réseau mais aussi de pore entre ceux-ci. Cette étude permettra donc d'interpréter l'évolution du système en mettant l'accent sur la géométrie des pores, en fonction du rapport des tensions de surface.

Dans une première partie, nous traiterons le cas du frittage contraint sur un réseau carré infini. Nous pourrions ainsi mettre en évidence l'influence du rapport des tensions de surface sur la forme stable des pores. Nous rechercherons, comme dans le cas de la chaîne infinie contrainte, une relation donnant la taille du cou à l'état stable en fonction de ce rapport.

Ensuite, l'étude du frittage libre sur le réseau carré infini sera tout d'abord étudié dans le cas d'un verre, en comparant les cinétiques de densification relatives à un comportement viscoélastique obtenu en modélisation Monte Carlo à celle d'un comportement purement visqueux déduit d'un modèle de type éléments de frontière [1]. Puis, une interface solide/solide sera introduite dans la modélisation Monte Carlo et les cinétiques de densification seront discutées en fonction du rapport des tensions de surface solide/solide et solide/vapeur.

Enfin, nous comparerons les cinétiques de croissance des cous entre les cylindres, obtenues en frittage libre et en frittage contraint, afin de déterminer si la croissance des cous est perturbée ou non par la contrainte.

IV – 1. Frittage contraint sur un réseau carré

Le système que nous avons choisi d'étudier se compose d'un ensemble de cylindres de même taille, disposés sur un réseau carré infini. La maille élémentaire est constituée d'un seul cylindre et des conditions périodiques sont appliquées au niveau des interfaces solide/solide, dans les deux directions principales du plan. Le caractère contraint du frittage est pris en compte en empêchant que le retrait de prendre place. Les évolutions morphologiques se limitent donc au changement de forme de la porosité visant à diminuer l'énergie de surface.

Expérimentalement, la probabilité est faible pour que des contraintes mécaniques s'exerçant sur une poudre en cours de frittage naturel, rendant toute densification impossible, soient équivalentes aux contraintes géométriques introduites dans le modèle numérique. Néanmoins, il existe des conditions expérimentales pour lesquelles des pores peuvent être thermodynamiquement stables. C'est par exemple le cas lors d'un frittage non-densifiant (sans rapprochement des centres des grains) correspondant à un mécanisme de diffusion de surface [2] ou d'évaporation/condensation [3, 4]. Il en est de même pour des systèmes granulaires ayant de larges défauts d'empilement dans leur microstructure initiale [5-7].

Cette étude Monte Carlo revient donc à retrouver l'influence du rapport des tensions de surface sur la forme stable d'un pore mais surtout de déterminer son effet sur la cinétique de frittage, dans le cas particulier d'un arrangement carré.

IV – 1.1. Principe du calcul

L'état initial correspond à des grains cylindriques tangents arrangés sur un réseau carré infini où les contacts préexistant entre cylindres sont faibles ($x/a < 0,1$). La surface de la maille contenant le cylindre élémentaire reste fixe, celle-ci est égale à $S = L_0 * L_0 = 1 \mu\text{m}^2$ ($a = 0,5 \mu\text{m}$).

Le terme cinétique et le terme de fluctuation utilisés lors des différents calculs sont identiques à ceux qui ont été défini dans le chapitre précédent, soit $\kappa = 6,67.10^{-2}$ et $F = 6.10^{-8}$.

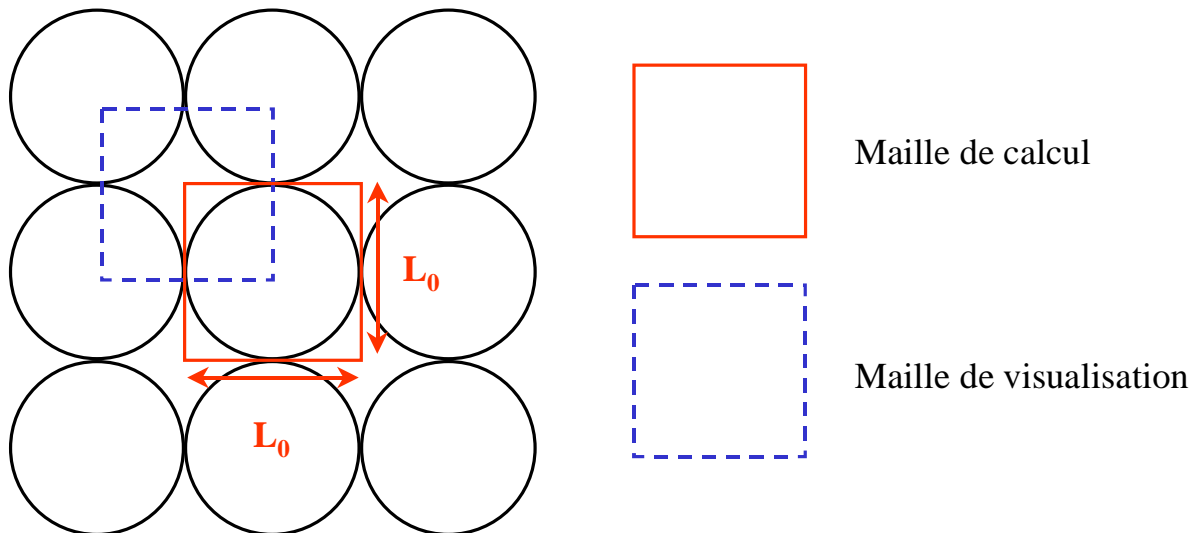


Figure IV-1 : Schéma initial du réseau carré périodique. La maille élémentaire utilisée dans le calcul Monte Carlo est représentée en traits pleins (rouge), tandis que la maille utilisée pour visualiser la forme du pore est en pointillés (bleu).

Afin de visualiser plus aisément l'évolution de la forme du pore, la maille utilisée lors de la représentation est décalée de $a = L_0/2$ selon x et y (figure IV-1).

IV – 1.2. Etats stables pour différents rapports de tensions de surface

Deux grains dans leur état stable forment un angle de contact qui est fonction du rapport des tensions de surface solide/solide et solide/vapeur. Un ensemble de grains cylindriques arrangés sur un réseau carré génère des pores qui, eux aussi, prendront des formes différentes selon la valeur de $R_\gamma = \gamma_{ss}/\gamma_{sv}$. Cette étude vise donc à rechercher la forme stable d'un pore, pour différents rapports de tensions de surface (tableau IV-1).

Le critère de convergence utilisé pour déterminer l'instant où le système atteint l'état stable a été validé dans le précédent chapitre (chap. III, § III-2.3). Il porte sur la taille du cou :

$$\frac{\Delta(x/a)}{x/a} \leq 10^{-5} \text{ entre deux boucles Monte Carlo.}$$

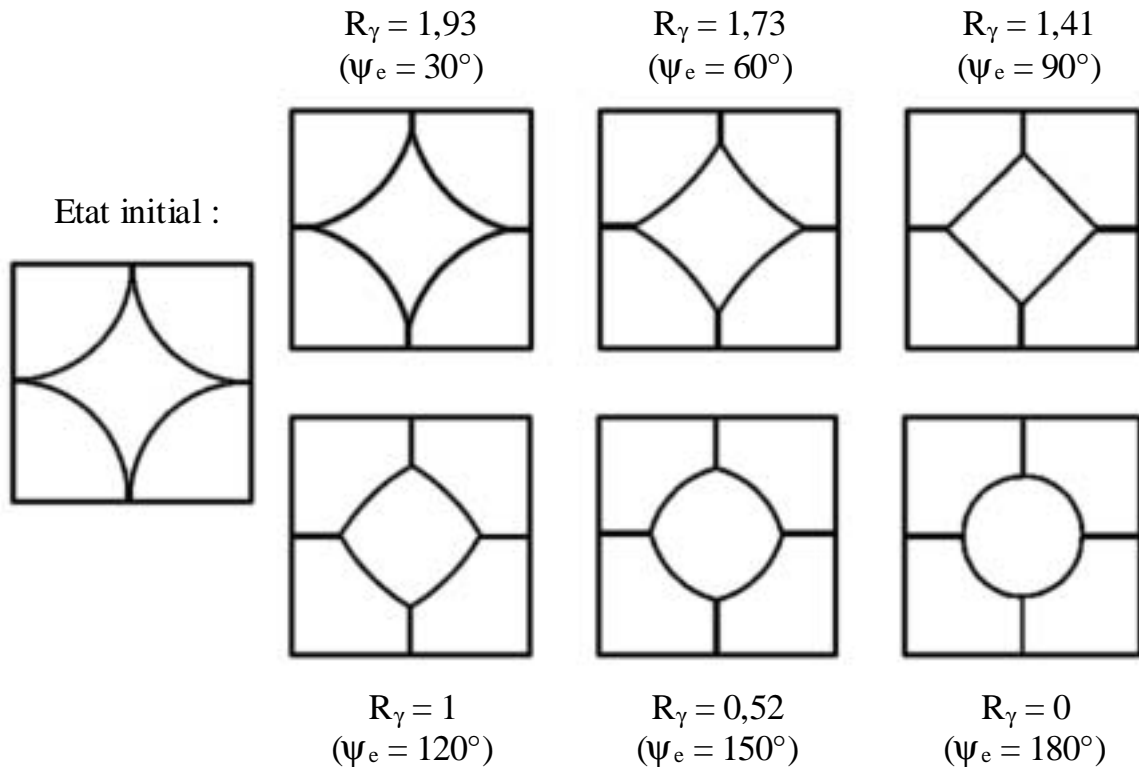


Figure IV-2 : Mise en évidence de la forme stable d'un pore, sur un réseau carré, en fonction du rapport des tensions de surface.

La figure IV-2 qui présente la forme d'un pore à l'état stable, pour différents rapports de tensions de surface, montre que :

- pour $\psi_e < 90^\circ$, la courbure du pore à l'état stable reste de même signe que la courbure initiale,
- pour $\psi_e = 90^\circ$, les arêtes du grain définissant le contour du pore sont parfaitement planes,
- pour $\psi_e > 90^\circ$, la courbure du pore s'est inversée par rapport à la courbure initiale,
- pour $\psi_e = 180^\circ$, le pore est parfaitement circulaire et correspond bien à la forme stable pour un verre ($\gamma_{ss} \cong 0$).

R_γ	1,93	1,73	1,41	1	0,52	0
ψ_e (Young)	30°	60°	90°	120°	150°	180°
ψ_e (MC)	$30,3^\circ$	$60,4^\circ$	$90,1^\circ$	$120,2^\circ$	$150,3^\circ$	$180,0^\circ$

Tableau IV-1 : Comparaison entre les angles d'équilibre calculés à partir de la relation d'Young et obtenus par la modélisation Monte Carlo.

Les angles d'équilibre issus de la modélisation Monte Carlo sont très proches de ceux calculés par la relation d'Young pour les mêmes rapports de tensions de surface (tableau IV-1). Les légères différences s'expliquent là aussi par la discrétisation du maillage en triangle.

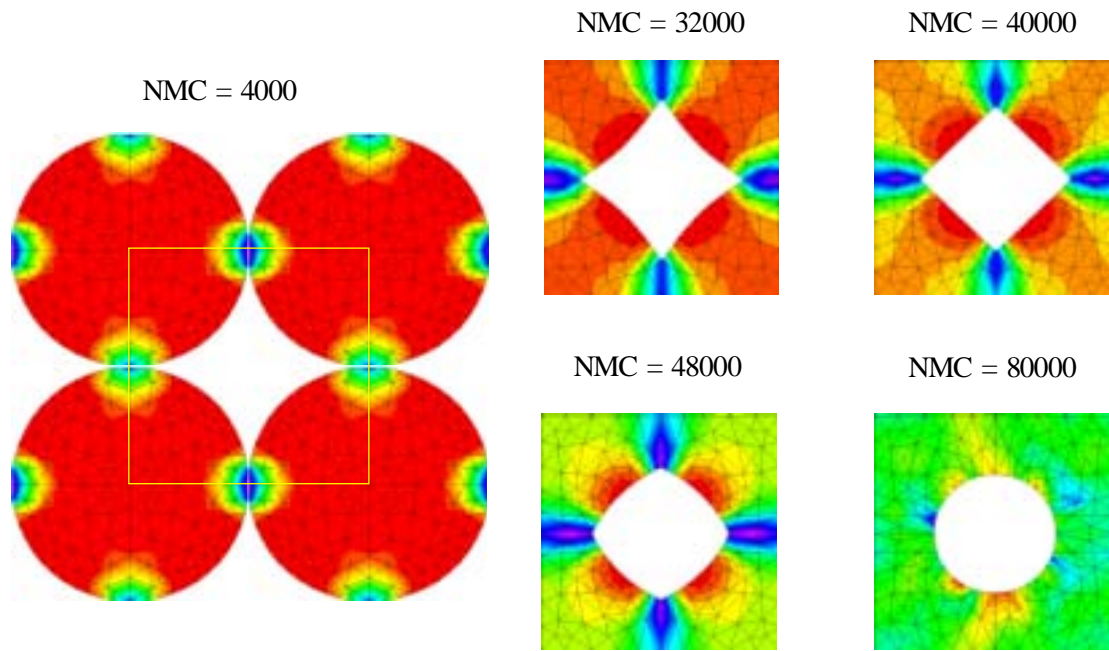
A titre d'illustration, l'évolution morphologique obtenue en modélisation Monte Carlo pour les paramètres $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et $F = 6 \cdot 10^{-8}$, correspondant au comportement viscoélastique du verre borosilicate à une température de 950°C est présentée sur la figure IV-3. Pour optimiser le temps de calcul (chap. II, § 2.2.1.), nous avons pris comme valeur de tension de surface $\gamma_{ss} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ J} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ et un rayon des cylindres $a = 0,5 \mu\text{m}$.

Les différentes étapes du frittage de la figure IV-3 mettent en évidence que :

- pour $NMC = 4000$, le système est proche de l'état initial. Les zones en compression, sous la partie concave des cylindres, ont des valeurs de contrainte identiques à celle donnée par la loi de Laplace. Les zones en tension (contraintes positives) sont localisées au niveau des interfaces solide/solide,
- entre 4000 et 40 000 boucles Monte Carlo, la taille du cou et le rayon de courbure des grains ont augmenté. Après 40 000 boucles, les contraintes de compression sont donc plus faibles que précédemment,
- à 48 000 boucles, la courbure des grains s'est inversée. La surface des grains sous l'interface solide/vapeur est devenue convexe et les valeurs des contraintes sont positives,
- pour 80 000 boucles, l'état stable est atteint et le pore est parfaitement circulaire.

La pression à l'intérieur du système, $P = \frac{\gamma_{ss}}{r} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ J} \cdot \mu\text{m}^{-3}$, calculée à partir du

rayon du pore, $r = \sqrt{\frac{L_0^2 - \pi a^2}{\pi}} = 0,26 \mu\text{m}$, correspond tout à fait aux valeurs de contraintes obtenues numériquement.



Carte des contraintes ($J.\mu m^{-3}$)

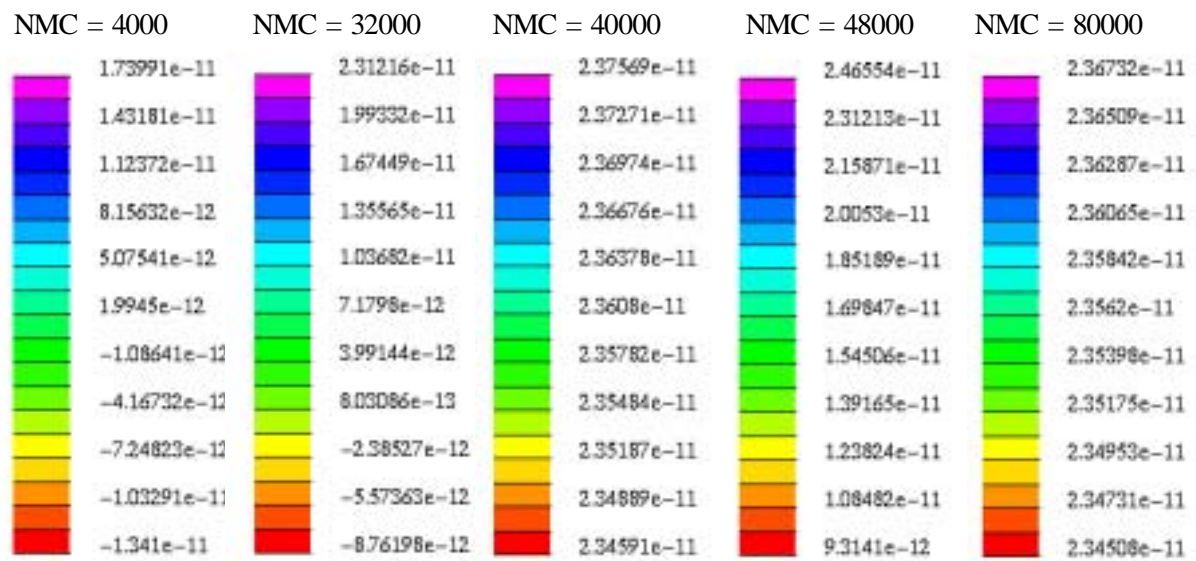


Figure IV-3 : Evolution morphologique d'un verre au cours d'un frittage contraint en fonction du nombre de boucles Monte Carlo. A partir de 48 000 boucles, la courbure du pore s'inverse et les contraintes changent de signe sous la surface du pore.

IV – 1.3. Evolution de la taille des cous

Les cinétiques de croissance du cou ont été déterminées à partir des évolutions morphologiques des différents systèmes. Dans un premier temps, il a été vérifié que les deux cous (un selon x et l'autre selon y), du cylindre élémentaire, évoluent de façon identique, quel que soit le rapport des tensions de surface. Aussi une seule courbe par valeur de R_γ donnant l'évolution de la taille du cou normalisée, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, a été représentée sur la figure IV-4.

Les courbes cinétiques sont comparables à celles montrées précédemment dans le cas de deux grains (chap. III, § III-1.5). Plus la valeur de R_γ est faible et plus la cinétique de croissance du cou est élevée. La seule différence, par rapport à deux grains, réside dans les valeurs de la taille du cou à l'état stable.

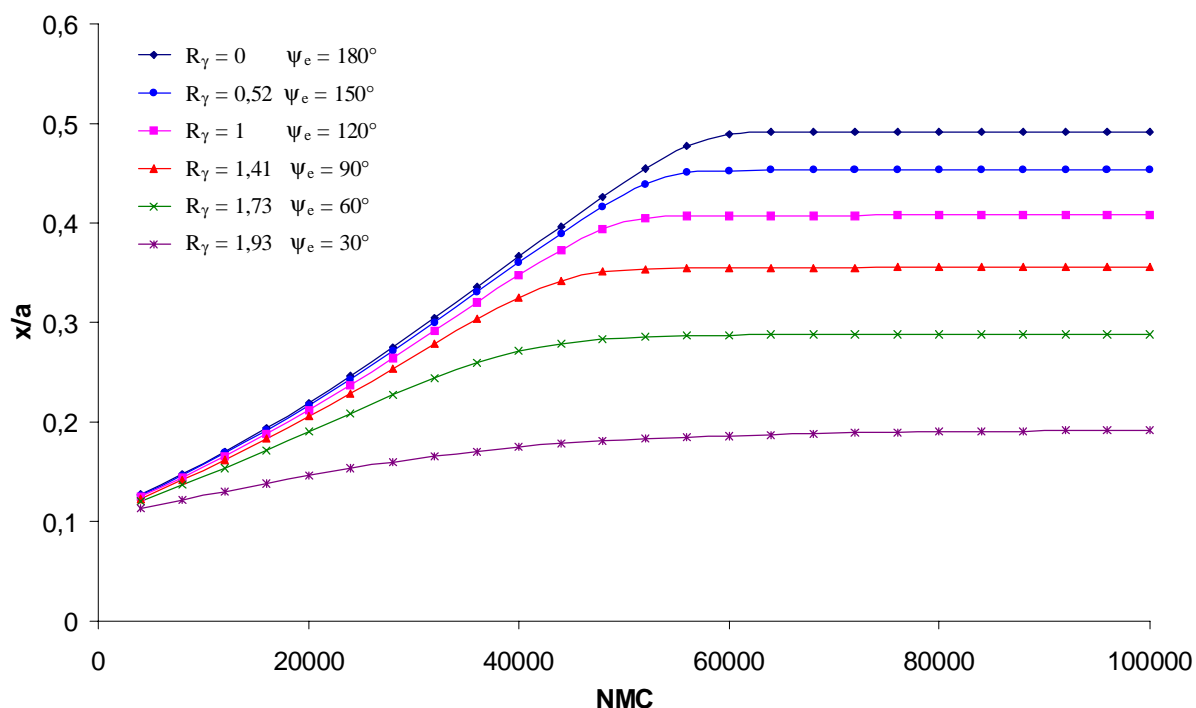


Figure IV-4 : Evolution de la taille du cou normalisée en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, pour les rapports de tensions de surface R_γ , dans le cas d'un frittage contraint sur un réseau carré infini.

Comme dans le cas de deux grains, une relation simple permettant de déterminer la taille du cou à l'état stable en fonction du rapport des tensions de surface a été recherchée. Aussi, l'évolution de la valeur de la taille du cou à l'état stable $(x/a)_{\text{stable}}$, a été tracée en fonction de l'angle d'équilibre (figure IV-5).

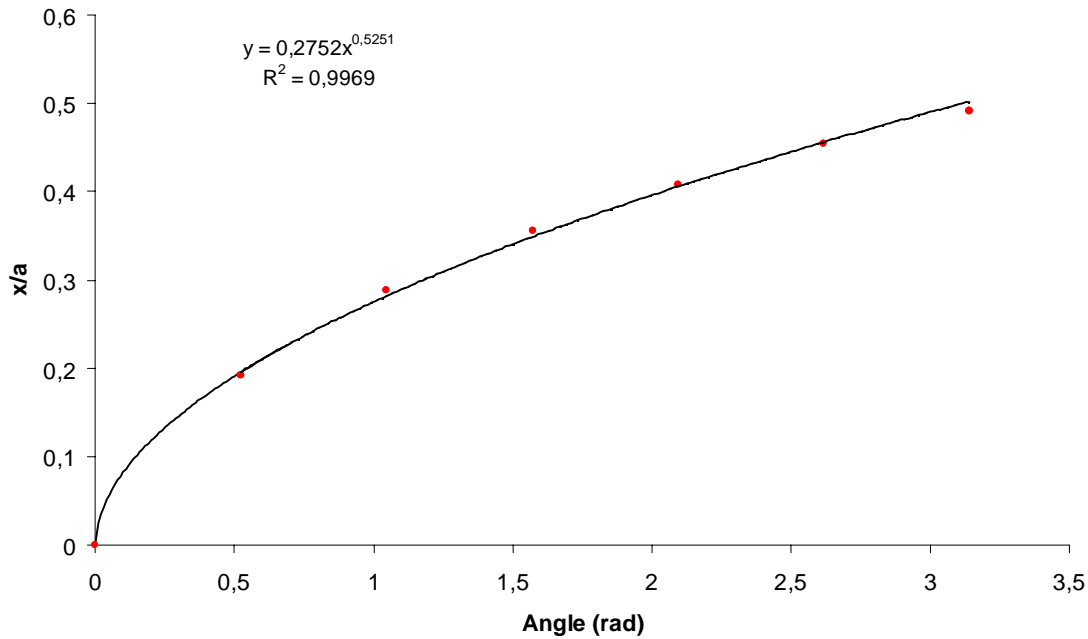


Figure IV-5 : Evolution de la taille du cou dans l'état stable en fonction de l'angle d'équilibre.

Une telle relation existe et s'écrit en fonction des tensions de surface solide/solide et solide vapeur :

$$\left(\frac{x}{a}\right)_{\text{stable}} = 0,396 \left(\arccos\left(\frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}}\right) \right)^{0,5251}$$

Idéalement, il pourrait être envisagé de mettre au point un dispositif expérimental où des cylindres pourraient fritter, sans retrait, afin de déterminer, à partir de cette relation, des rapports de tensions de surface. En frittant ces cylindres sous différentes atmosphères, il serait aussi possible de déterminer la valeur de la tension de surface solide/vapeur relative à chacune de ces atmosphères.

IV – 1.4. Evolution des différents termes énergétiques

Au cours du calcul, la valeur des différents termes énergétiques est enregistrée. Ainsi, l'évolution de l'énergie totale, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo est représentée sur la figure IV-6, pour les différents rapports de tensions de surface.

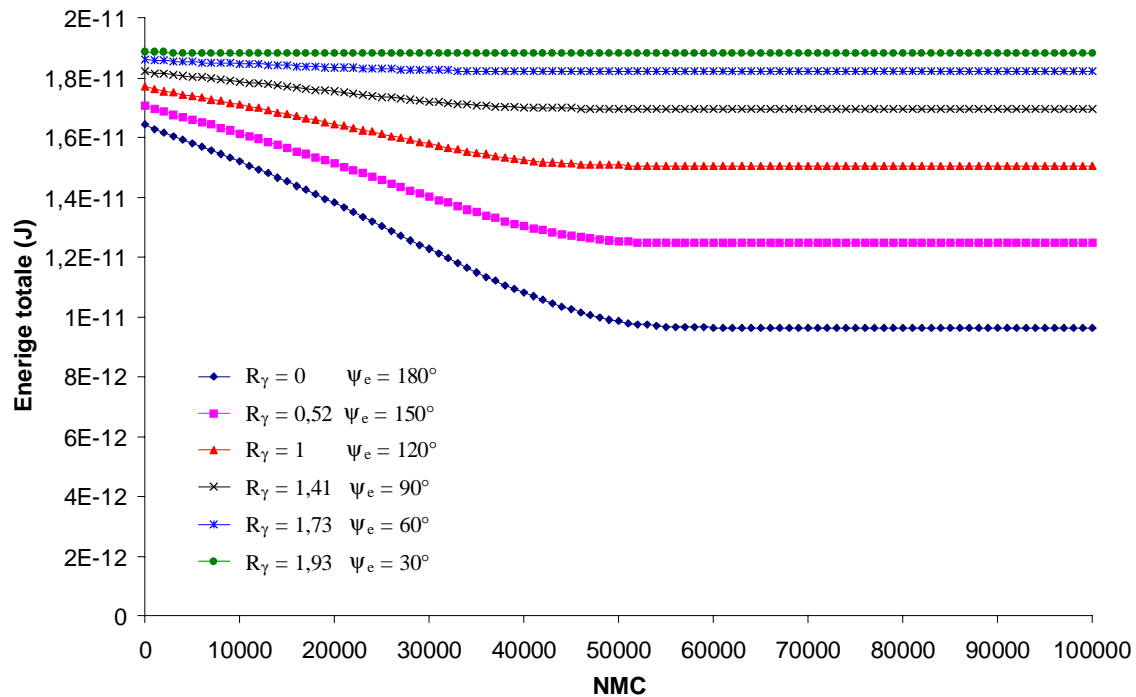


Figure IV-6 : Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, pour les différents rapports de tensions de surface

La figure IV-6 montre que la valeur initiale de l'énergie totale (NMC = 0) dépend du rapport de tensions de surface. Les différences d'un système à l'autre s'expliquent par la différence d'énergie de surface solide/solide entre les cylindres.

L'étude cinétique montre que plus R_γ est élevé et plus la décroissance énergétique est lente et tend vers zéro ce qui correspond à une absence de frittage. Un comportement limite est obtenu quand $R_\gamma = 0$, où l'état initial et l'état final seraient identiques. Pour $R_\gamma = 1,73$ et $R_\gamma = 1,93$, la diminution d'énergie est très faible (inférieure à 2%) entre l'état initial et l'état final.

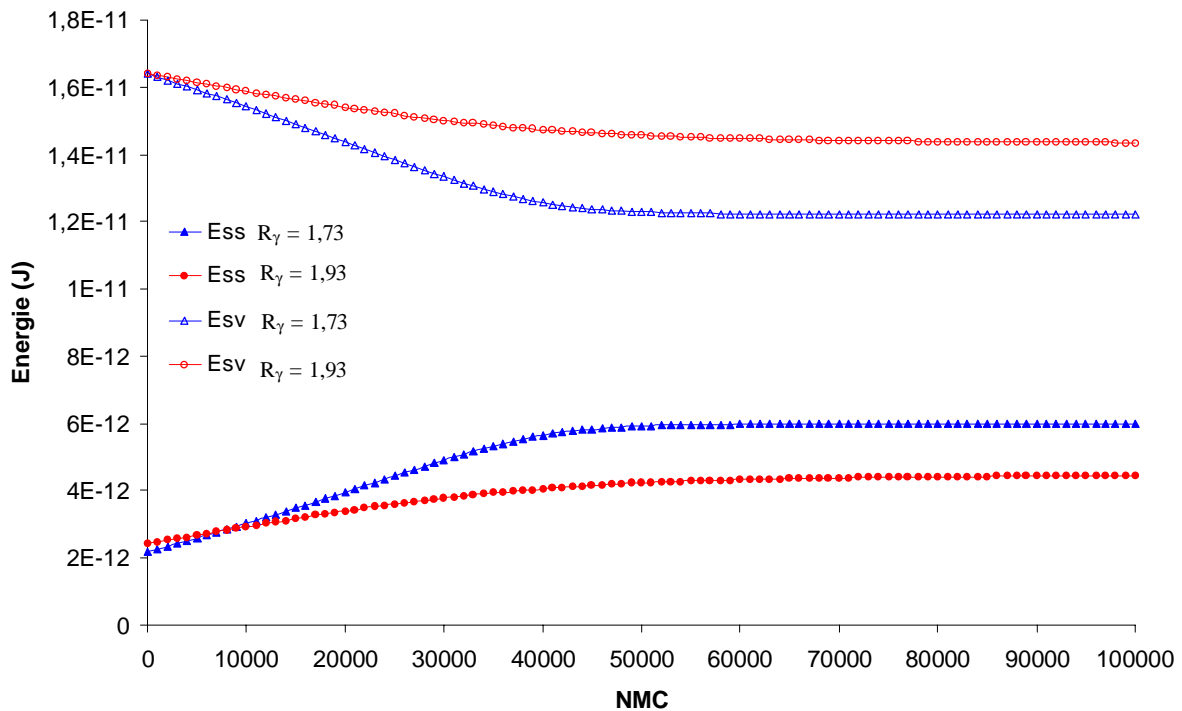


Figure IV-7 : Evolution de l'énergie de surface solide/solide (Ess) et solide/vapeur (Esv) en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, pour $R_\gamma = 1,73$ et $R_\gamma = 1,93$

En comparant l'évolution de l'énergie de surface solide/solide (Ess) à celle de l'énergie de surface solide/vapeur (Esv), pour $R_\gamma = 1,73$ et $R_\gamma = 1,93$, il apparaît, sur la figure IV-7, que chaque diminution d'énergie de surface solide/vapeur est presque intégralement compensée par l'augmentation d'énergie de surface solide/solide (induite par la croissance des cous). Ainsi, les évolutions morphologiques du système peuvent s'effectuer, dans une certaine mesure, sans diminution notable de l'énergie totale, juste par un transfert d'énergie des surfaces solide/solide vers les surfaces solide/vapeur.

IV – 1.5. Conclusion partielle

Dans cette première partie relative au frittage contraint, nous avons recherché la forme stable d'un pore, sur un réseau carré, en empêchant le retrait de prendre place. Nous avons pu vérifier que la forme du pore, dans l'état stable, dépend du rapport des tensions de surface et mettre en évidence que la cinétique de frittage est d'autant plus rapide que le rapport des tensions de surface est faible. Pour $R_\gamma < 1,41$, la courbure du pore s'inverse et génère des contraintes de tensions sous les interfaces solide/vapeur. Nous avons aussi montré que les évolutions morphologiques du système peuvent s'effectuer sans une diminution significative

de l'énergie de surface totale, par un transfert d'énergie des surfaces solide/vapeur vers les surfaces solide/solide (pour $R\gamma \geq 1,73$). Enfin, nous avons déterminé une loi simple donnant la taille des cous, à l'état stable, en fonction du rapport des tensions de surface.

IV – 2. Frittage libre sur un réseau carré

Dans le chapitre précédant, nous avons montré que le verre peut être caractérisé par deux lois rhéologiques différentes en fonction de la température de frittage. A basse température, une loi de comportement visqueuse s'applique alors qu'à plus haute température, son comportement se rapproche de la modélisation Monte Carlo d'un frittage viscoélastique. Il devient alors intéressant de comparer les cinétiques de densification correspondant à ces comportements. Dans un premier temps, nous décrirons les évolutions morphologiques obtenues par la modélisation Monte Carlo, pour un frittage viscoélastique, sur un réseau carré infini. Puis nous présenterons la modélisation du frittage visqueux sur le même système. Cette étude a été réalisée par van de Vorst [1], avec un modèle de type "éléments de frontière". Enfin, les cinétiques de densification seront comparées et discutées.

IV – 2.1. Principe du calcul Monte Carlo

Afin d'aborder correctement le frittage libre sur un réseau carré infini, la procédure générant le retrait validée pour une chaîne infinie (chap.III, § III-2.3) a été adaptée au cas bidimensionnel, en permettant des variations de longueur ΔL_x et ΔL_y de maille contenant le cylindre élémentaire. Ainsi, le retrait peut prendre place, sans imposer qu'il soit égal dans les deux directions.

IV – 2.2. Etude Monte Carlo du frittage viscoélastique d'un verre

L'état initial est le même que pour le frittage contraint étudié dans le paragraphe précédent et correspond à des cylindres en contact disposés sur un réseau carré infini. L'état final attendu correspond à la disparition complète de la porosité. Les paramètres du calcul sont ceux qui ont été définis précédemment (chap. III, § III-1.3.1.) et sont relatif à un comportement viscoélastique.

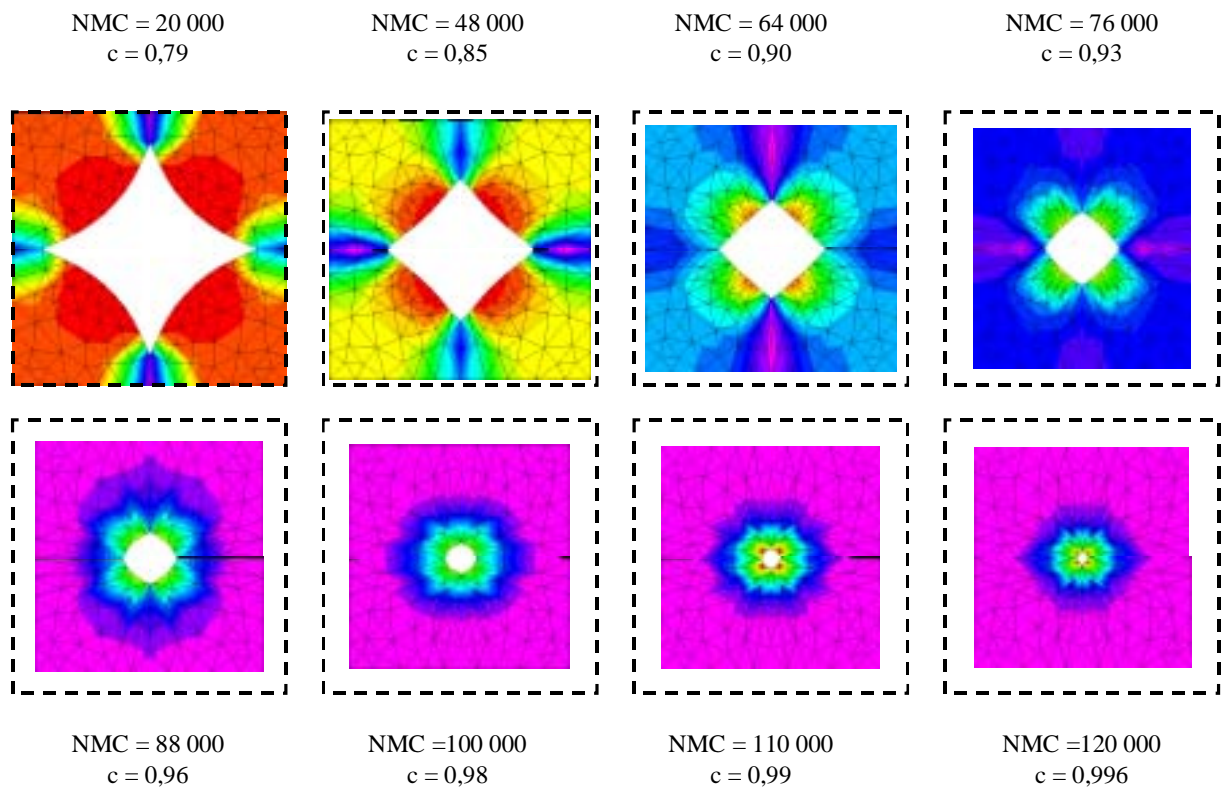


Figure IV-8 : Evolution de la forme d'un pore, sur un réseau carré périodique, correspondant à un frittage viscoélastique, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo (NMC). La compacité, c , est donnée pour chaque configuration. A partir de NCM = 100 000, le pore devient circulaire et les iso-contraintes sont concentriques.

A chaque étape du calcul, il est possible d'accéder à la compacité, c , du système, connaissant le volume initial de matière $V_{\text{matière}}$ (constant pendant tout le calcul) et le volume total de la maille élémentaire, défini par ses côtés L_x et L_y et son épaisseur e .

$$c = \frac{V_{\text{matière}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{matière}}}{L_x \cdot L_y \cdot e}$$

La figure IV-8 montre l'évolution du pore en fonction du nombre de boucles Monte Carlo. Jusqu'à 20 000 boucles, la taille des cous augmente sans retrait. Ensuite, au fur et à mesure

que la taille des cous augmente, le retrait prend place et la courbure du pore s'inverse. Le changement de courbure intervient lorsque la densité atteint 90% et génère des contraintes de tension sous les surfaces solide/vapeur. A partir de 98% de compacité, le pore devient parfaitement circulaire et les contraintes deviennent isotropes autour de celui-ci. Compte tenu de la symétrie du système, il a été vérifié que le retrait et l'augmentation des cous sont identiques selon x et y.

La cinétique de densification sera discutée ultérieurement, en comparant nos résultats à ceux obtenus par la méthode des éléments de frontière.

IV – 2.3. Etude du frittage visqueux à partir des éléments de frontière.

L'étude du frittage visqueux sur un réseau périodique, en 2D, a été réalisée par A. van de Vorst [1], en utilisant la méthode des éléments de frontière. Dans ce modèle, comme dans toutes les modélisations issues de la micro-mécanique, les contraintes de surface sont calculées à partir de la mesure des rayons de courbure. Le déplacement de la frontière (surface solide/vapeur) est effectué en considérant un certain type d'écoulement. La modélisation du frittage effectuée par van de Vorst correspond à un comportement Newtonien incompressible. Ainsi, les équations de Stokes sont applicables. Elles sont caractérisées par la viscosité dynamique η , la tension de surface γ et la taille du système a (rayon des cylindres). Une vitesse, v_c , une pression, p_c , et un temps, t_c caractéristique sont définis par :

$$v_c = \frac{\gamma}{\eta}, p_c = \frac{\gamma}{a}, t_c = \frac{a \eta}{\gamma}$$

En utilisant ces paramètres et en prenant a comme longueur caractéristique, l'équation de Stokes s'écrit de façon adimensionnelle par :

$$\Delta v - \text{grad } p = 0$$

où v est la vitesse et p la pression adimensionnelle.

Sur la frontière, la tension adimensionnelle, dans la direction normale \mathbf{b} , pour une surface peut être déterminée par :

$$b_i = \xi n_i$$

où ζ est la courbure de la frontière et \mathbf{n} le vecteur normal à celle-ci. Le mouvement de la frontière est obtenu en appliquant la représentation de Lagrange pour le vecteur vitesse de la frontière :

$$\frac{dx}{dt} = v(x)$$

où t est le temps adimensionnel.

La contrainte cinématique, ci-dessus, exprime le déplacement de la matière de la frontière en fonction du temps. Le déplacement de tout le volume suit directement celui de la frontière. C'est avec cette approche quasi-statique que la résolution du frittage visqueux peut être obtenue sur un réseau carré périodique.

IV – 2.4. Comparaison entre les deux modèles

L'étude du frittage d'un verre est traité de manière différente avec les deux méthodes. Le modèle des éléments de frontière s'applique à un comportement visqueux et la modélisation Monte Carlo (avec le terme cinétique et le terme de fluctuation que nous avons utilisé) à un comportement viscoélastique. De plus, l'état initial est légèrement différent entre les deux approches. Pour la méthode des éléments de frontière, la densité initiale est de 0,8 (déterminée à partir du modèle de Hopper [8] pour deux cylindres), alors qu'avec notre approche, elle est seulement de 0,78.

Afin de comparer les deux méthodes, les cinétiques de densification sont tracées (figure IV-9) en fonction du temps réduit, $t \cdot \frac{3D}{a^2}$, pour s'affranchir du coefficient de diffusion (ou de la viscosité pour les éléments de frontière), de la valeur de la tension de surface et du rayon des cylindres.

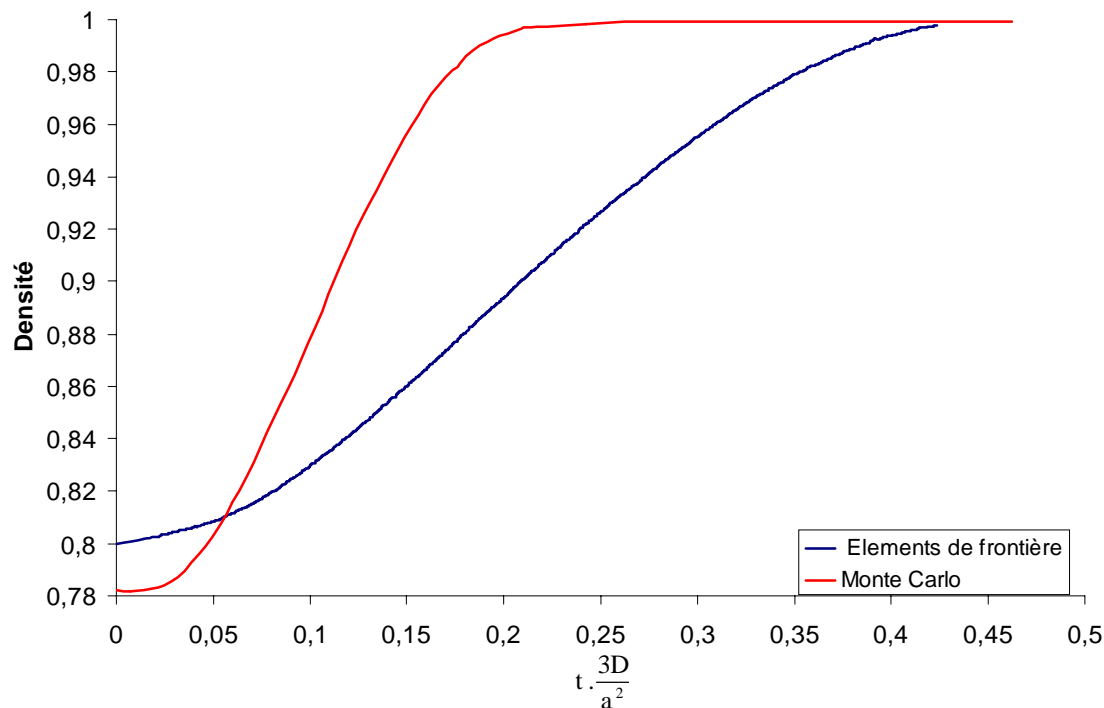


Figure IV-9 : Comparaison des cinétiques de densification sur un réseau carré, entre un frittage visqueux (éléments de frontière) et un frittage viscoélastique (Monte Carlo avec $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et $F = 6 \cdot 10^{-8}$).

La figure IV-9 montre que l'évolution de la densité diffère selon le comportement rhéologique considéré. En modélisation Monte Carlo (comportement viscoélastique), la densité reste proche de 0,78 pour $t < 0,025$, puis celle-ci augmente rapidement et le pore disparaît à $t = 0,26$. La cinétique de densification associée au comportement visqueux étant beaucoup plus lente, à $t = 0,26$, il reste encore 7% de porosité.

Le même effet retard caractéristique d'un comportement viscoélastique [9] est observé en modélisation Monte Carlo (pour $\kappa = 6,67 \cdot 10^{-2}$ et $F = 6 \cdot 10^{-8}$) en comparant la cinétique de densification sur le réseau carré à celle obtenue sur deux cylindres (chap. III, § III-1.3.2).

Par ailleurs, en comparant la cinétique de densification aux morphologies obtenues en modélisation Monte Carlo, sur la figure IV-8 du paragraphe IV-3.2, il apparaît qu'à partir d'une densité de 0,98, le pore devient circulaire ce qui se traduit par un ralentissement de la cinétique de densification.

Ainsi, cette étude numérique permet de confirmer que la cinétique de densification dépend de manière forte du mécanisme de transport considéré (visqueux ou viscoélastique). Il aurait été intéressant de retrouver ces résultats expérimentalement, sur le verre borosilicate, en frittant

des cylindres sur un réseau carré, à 900°C et 950°C (loi de comportement visqueux et viscoélastique respectivement).

IV – 2.5. Influence d’une interface solide/solide

L’introduction d’une interface solide/solide ne pourrait que très difficilement être prise dans un modèle de type “éléments de frontière”, compte tenu de la discontinuité de la courbure qui est générée au niveau des interfaces solide/solide. Au contraire, l’influence d’une interface solide/solide peut être aisément étudiée par la modélisation Monte Carlo, en frittage libre sur un réseau carré périodique.

IV – 2.5.1. Détermination analytique de l’état stable

Il est possible de déterminer la condition thermodynamique nécessaire sur le rapport des tensions de surface pour que le système fritte jusqu’à l’élimination totale de la porosité. Pour cela, il suffit de calculer l’énergie de surface initiale, E_i et l’énergie de surface finale, E_f en fonction des tensions de surface solide/solide et solide/vapeur. Le système se densifiera complètement uniquement si $E_f < E_i$. Partant de l’état initial composé de cylindres de rayon a , d’épaisseur e , en contact ponctuel, arrangés sur un réseau carré, le volume de matière est constant et s’écrit : $V = \pi a^2 e$. A l’état stable, le grain occupe tout le volume de la maille (figure IV-10), donc :

$$V = L_{\text{equ}} \cdot L_{\text{equ}} \cdot e = \pi a^2 e \quad \text{et} \quad L_{\text{equ}} = \sqrt{\pi} a .$$

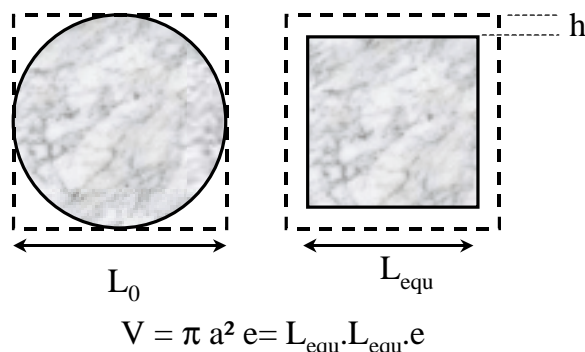


Figure IV-10 : Etat initial et final à volume constant. h représente le retrait.

L'énergie de surface de l'état initial est égale à $E_i = 2\pi(a e \gamma_{sv})$ et l'énergie de surface de l'état final à $E_f = 4L_{equ} e \frac{\gamma_{ss}}{2} = 2\sqrt{\pi}(a e \gamma_{ss})$. Chaque interface solide/solide étant partagée entre deux grains, l'étendue de surface solide/solide doit être divisée par deux, pour la ramener à une valeur par cylindre.

Pour que le système densifie complètement, il faut que $E_f < E_i$, ce qui se traduit sur les tensions de surface par $\gamma_{ss} \leq \sqrt{\pi}\gamma_{sv}$, soit $\gamma_{ss} < 1,77 \gamma_{sv}$. Cette condition est plus restrictive que celle correspondant à un début de frittage; i.e. : $\gamma_{ss} < 2 \gamma_{sv}$. Ainsi, lorsque $R_\gamma > 1,77$, la forme du pore dans son état stable correspond à un compromis entre l'augmentation de la surface solide/solide et la diminution de la surface solide/vapeur.

Dans notre étude, sur les six valeurs de R_γ utilisées, cinq mènent à la densification complète. Dans le cas où $R_\gamma = 1,93$, le système, à l'état stable, ne sera pas complètement dense. Par contre, pour les autres rapports de tensions de surface, la forme du système à l'état stable ne dépendra plus de R_γ . Pour ces systèmes complètement denses, la taille des cous et le retrait correspondent à l'état stable sont calculables analytiquement :

- la demi-taille du cou normalisée à l'état stable est : $\frac{x}{a} = \frac{L_{equ}}{2a} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 0,886$,
- le retrait normalisé s'écrit : $\frac{h}{a} = \frac{L_0 - L_{equ}}{2a} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 0,114$.

IV – 2.5.2. Evolution de la taille du cou, de la densité et de l'énergie

L'évolution des paramètres caractéristiques du frittage : taille du cou et densité, sont données pour les différents rapports de tension de surface, sur les figures IV-11 et IV-12 respectivement. Pour les valeurs de R_γ comprises entre 0 et 1,41, l'évolution du système doit mener à l'élimination de la porosité. La valeur de $R_\gamma = 1,73$ est proche de la valeur limite ($R_\gamma = 1,77$) à partir de laquelle une porosité résiduelle doit subsister à l'état stable. Enfin, pour $R_\gamma = 1,93$, le système ne pourra pas densifier complètement.

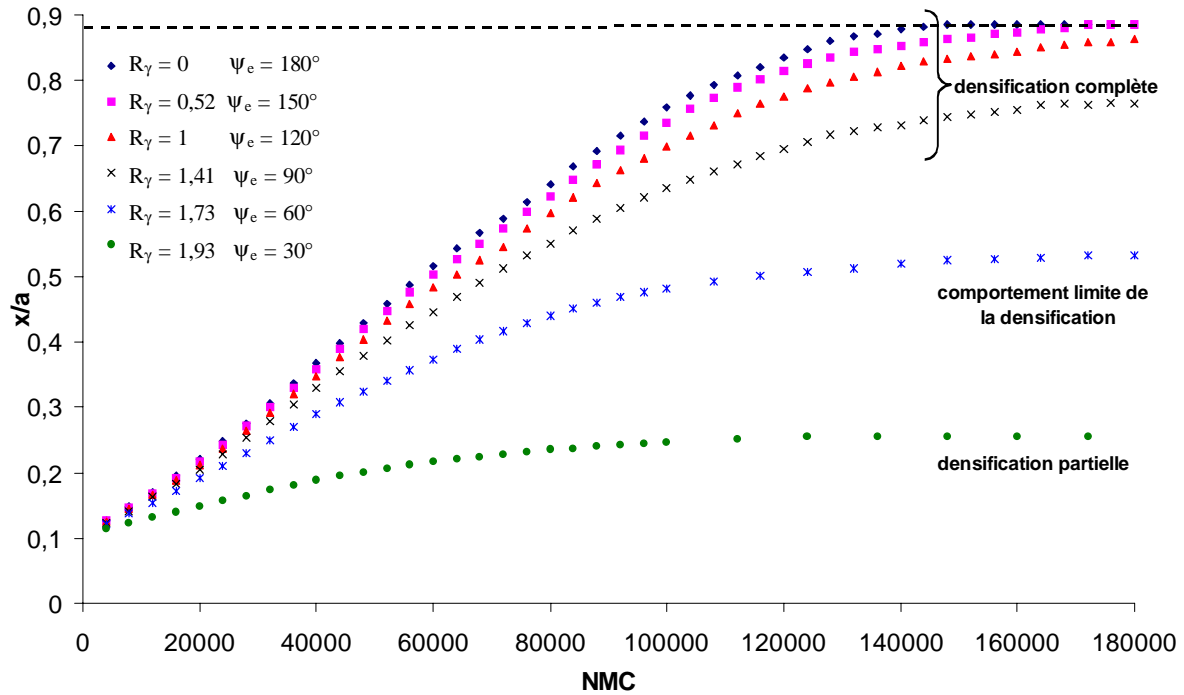


Figure IV-11 : Evolution de la taille du cou normalisée en fonction des différents rapports de tensions de surface, en frittage libre, sur un réseau carré périodique.

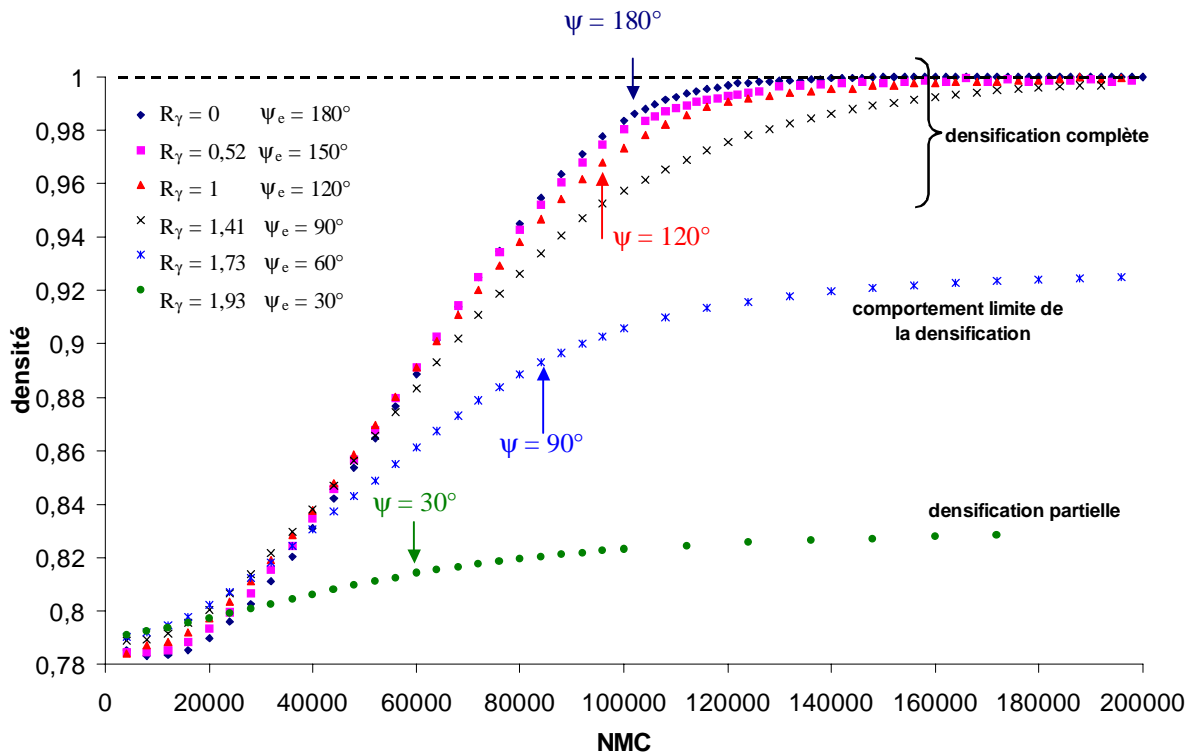


Figure IV-12 : Evolution cinétique de la densité sur un réseau carré périodique, pour les différents rapports de tensions de surface.

Les courbes donnant l'évolution de la taille du cou normalisée (figure IV-11) et de la densité (figure IV-12) montrent des comportements similaires. Comme nous l'avions prévu, pour les

valeurs de $R_\gamma \in [0 ; 1,41]$, le système densifie complètement et la taille du cou à l'état stable est atteinte. La modélisation Monte Carlo, donnant accès à la cinétique de frittage, montre que plus la valeur de R_γ est faible et plus l'état stable est atteint rapidement (140 000 boucles pour $R_\gamma = 0$, contre 180 000 pour $R_\gamma = 0,52$). Pour $R_\gamma = 1,73$ (valeur proche de la limite de densification complète), la cinétique de densification est très lente. En prenant une approximation linéaire donnant l'évolution de la taille du cou en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, il faudrait environ cinquante millions de boucles pour éliminer totalement la porosité. Enfin, pour $R_\gamma = 1,93$, le système reste proche de sa configuration initiale et atteint sa stabilité pour $NMC = 180\ 000$.

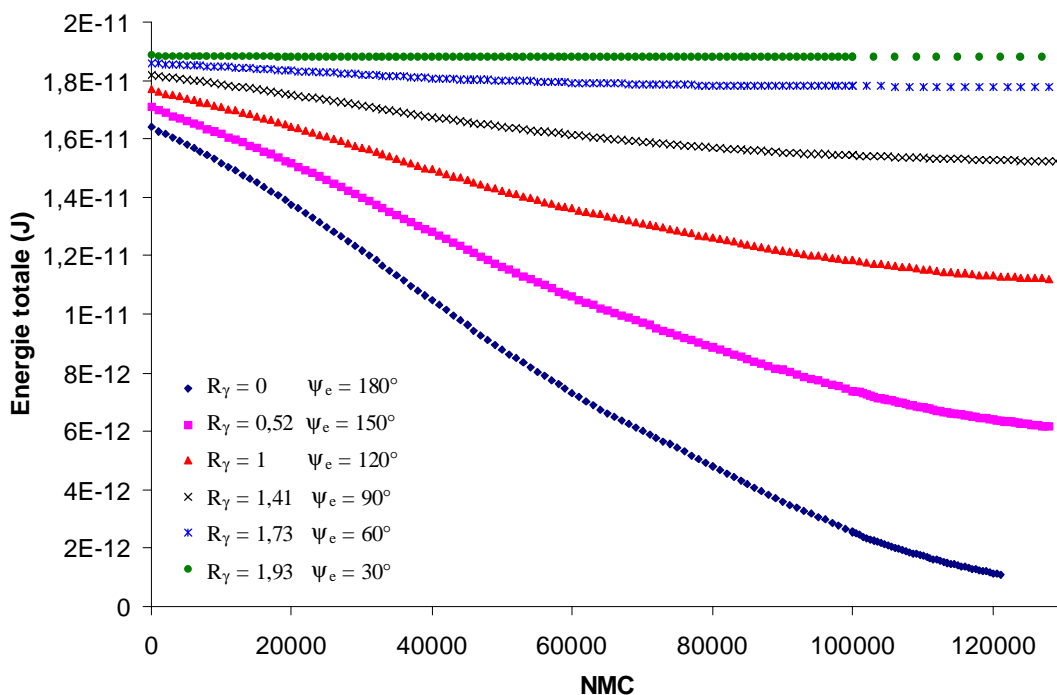


Figure IV-13 : Evolution de l'énergie totale en cours de frittage, sur un réseau carré périodique libre, pour les différents rapports de tensions du surface.

Afin de compléter cette étude, l'évolution de l'énergie totale du système, en cours de densification est donnée sur la figure IV-13, pour les différentes valeurs de R_γ . Comme dans le cas du frittage contraint, la diminution d'énergie pour $R_\gamma = 1,73$ et $R_\gamma = 1,93$ est très faible. Toute diminution de l'énergie de surface solide/vapeur se compense presque intégralement par l'augmentation de l'énergie de surface solide/solide. En 120 000 boucles, pour $R_\gamma = 1,93$, l'énergie diminue seulement de 0,36%, contre 94% pour $R_\gamma = 0$.

Ainsi, au cours de cette étude nous avons déterminé la condition thermodynamique nécessaire sur le rapport de tensions de surface ($R\gamma < 1,77$), pour obtenir une élimination totale de la porosité, sur un réseau carré infini. D'un point de vue cinétique, la modélisation Monte Carlo a montré que plus $R\gamma$ se rapproche de la valeur limite et plus la cinétique de frittage devient lente (voire infiniment lente) car la diminution de l'énergie de surface (force motrice du frittage), est très faible et à chaque diminution des surfaces solide/vapeur, les surfaces solide/solide augmentent dans les mêmes proportions.

IV – 2.5.3. Evolution normalisée des différents paramètres

L'étude du frittage libre d'une chaîne infinie a permis de mettre en évidence deux régimes cinétiques séparés par l'obtention de l'angle d'équilibre. Une étude comparable a donc été réalisée dans le cas du frittage libre sur un réseau carré.

Les paramètres du calcul sont ceux du paragraphe IV-2.2 relatif au frittage d'un verre. Sur la figure IV-14 correspondant à $R\gamma = 1$, l'angle de contact, la taille du cou, l'énergie totale, la compacité et la longueur du système, normalisés par rapport à leur valeur à l'état stable ont été représentés en fonction d'un temps normalisé, t/t_f .

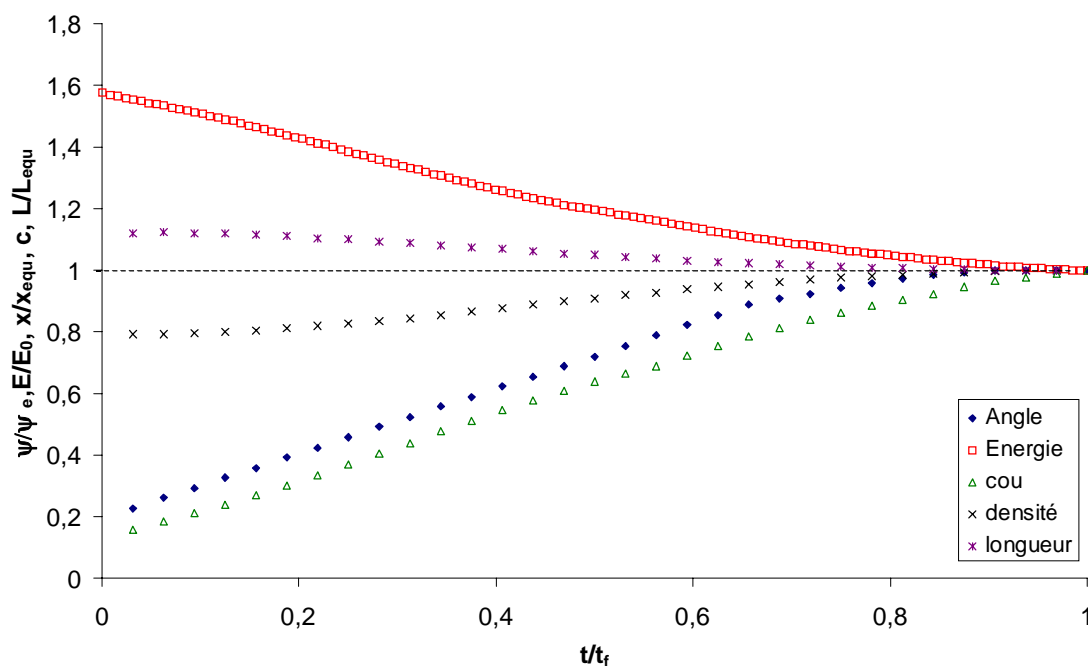


Figure IV-14 : Evolutions de l'angle de contact, la taille du cou, l'énergie totale, la compacité et la longueur du système sont normalisés par rapport à leur valeur à l'état stable en fonction du temps normalisé.

La séparation en deux régimes est moins nette que dans le cas de la chaîne, néanmoins, l'angle de contact atteint l'équilibre à $t/t_f = 0,9$, donc légèrement avant les autres paramètres. Une fois cet équilibre local atteint, un ralentissement dans l'évolution de l'énergie, de la taille du cou et de la densité est relevé. Ce ralentissement est comparable à celui observé précédemment sur la chaîne infinie. L'étude systématique, pour chaque rapport des tensions de surface a montré (tableau IV-2) que plus la valeur de R_γ est élevée (donc plus l'angle est petit) et plus l'équilibre angulaire est atteint rapidement (figure IV-12). Ainsi, le ralentissement de la cinétique de densification intervient d'autant plus tôt que la tension de surface solide/solide est élevée (figure IV-12).

R_γ	1,93	1,73	1	0
NMC_{equ}	60 000	84 000	92 000	100 000

Tableau IV-2 : Détermination du nombre de boucles Monte Carlo nécessaire pour attendre l'angle d'équilibre pour différents rapports de tensions de surface.

Cette étude vient donc renforcer les conclusions tirées précédemment lors de l'étude du frittage sur une chaîne infinie. L'obtention de l'angle d'équilibre permet de séparer la cinétique de frittage du système en deux régimes, un premier, où le cou, le retrait et l'énergie évoluent rapidement, puis, le second régime prend place lorsque l'équilibre angulaire est atteint au niveau des interfaces solide/solide. Celui-ci se caractérise par une diminution lente de l'énergie et doit correspondre, comme dans le cas de la chaîne, à une succession d'états de quasi-équilibre.

IV – 3. Comparaison entre frittage libre et contraint

Dans cette partie, l'évolution de l'énergie totale (figure IV-15) et de la taille du cou (figure IV-16) obtenues en frittage libre et en frittage contraint, sont comparées pour trois rapports de tensions de surface : $R_\gamma = 1,93$, $R_\gamma = 1,41$ et $R_\gamma = 0$, soit ψ_e égal à 30° , 90° et 180° respectivement.

Les courbes donnant l'évolution de l'énergie en fonction du nombre de boucles Monte Carlo (figure IV-15) montrent que dans un premier temps, l'énergie totale diminue de manière identique en frittage libre et en frittage contraint. Puis, l'énergie totale relative au frittage libre

décroît plus vite que l'énergie correspondant au frittage contraint. Cette différence s'explique par la mise en place du retrait, en frittage libre, qui permet une diminution de la surface solide/solide plus importante qu'en frittage contraint. Ce comportement se retrouve sur la taille des cous (figure IV-16) qui évolue de façon identique en frittage libre et en frittage contraint. Cependant, les courbes se séparent juste avant que l'état stable soit atteint en frittage contraint, donc bien après le début du retrait. Par exemple, pour $R_\gamma = 0$, l'évolution énergétique montre que le retrait se met en place à partir de 27 000 boucles, alors que les cous évoluent de manière identique jusqu'à 52 000 boucles. Donc, que le système soit contraint ou non, les cous évoluent de manière identique afin de minimiser localement l'énergie de surface.

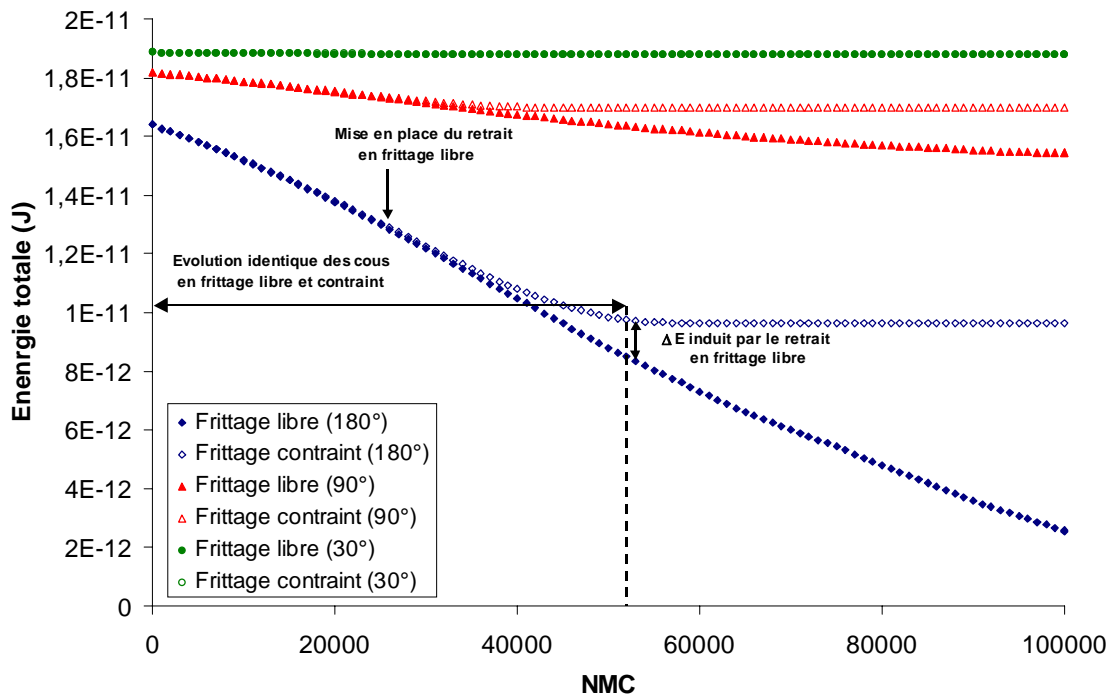
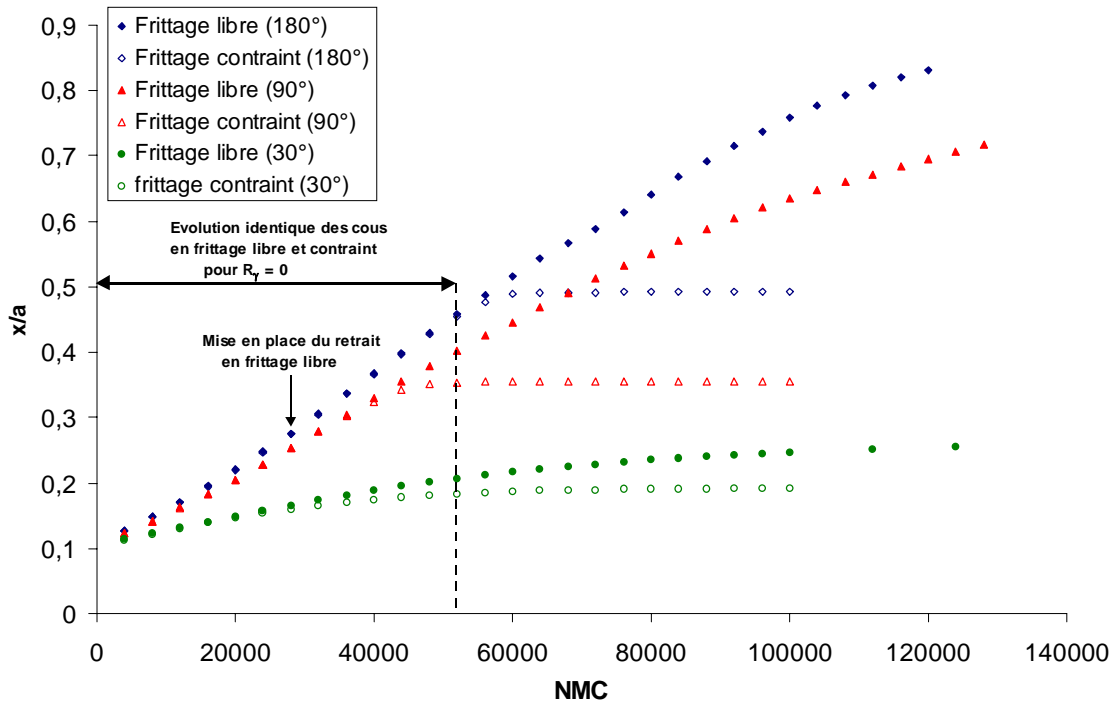
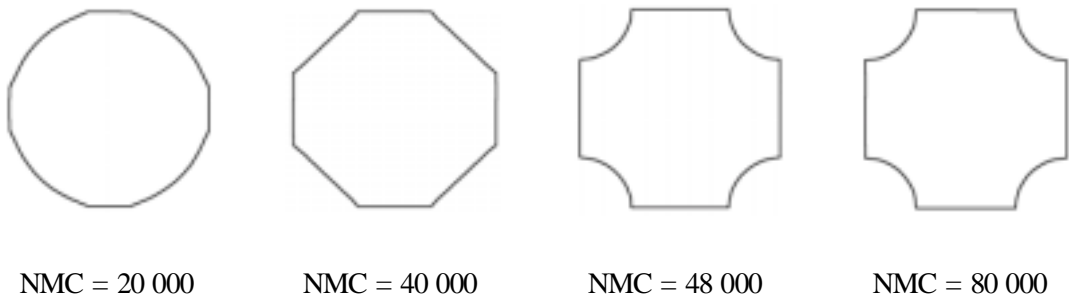


Figure IV-15 : Comparaison entre l'évolution énergétique associée aux frittages libre et contraint pour trois rapports de tensions de surface ($R_\gamma = 1,93$, $R_\gamma = 1,41$ et $R_\gamma = 0$, soit $\psi_e = 30^\circ$, 90° et 180° respectivement)



FigureIV-16 : Comparaison entre la cinétique de croissance du cou en frittages libre et contraint pour trois rapports de tensions de surface ($R_\gamma = 1,93$, $R_\gamma = 1,41$ et $R_\gamma = 0$, soit $\psi_e = 30^\circ$, 90° et 180° respectivement)

Frittage contraint :



Frittage libre :



Figure IV-17 : Comparaison entre l'angle de contact relatif au caractère libre ou contraint du frittage, en fonction du nombre de boucles Monte Carlo. Jusqu'à 60 000 boucles l'évolution des cous est identique pour les deux systèmes alors que les angles de contact sont différents.

En comparant les morphologies obtenues en frittages libre et contraint il apparaît que l'évolution des angles de contact est différente sur les deux systèmes alors que l'évolution de la taille des cous est identique (figure IV-17). Par exemple, après 40 000 boucles, la courbure des pores s'est inversée uniquement en frittage contraint, tandis que les cous continuent à

évoluer de même la façon sur les deux systèmes. La croissance du cou, pour un R_γ donné, est donc indépendante de l'évolution de l'angle de contact, jusqu'à ce que l'équilibre angulaire soit atteint. A cet équilibre correspond l'état stable en frittage contraint alors qu'en frittage libre le système continue à évoluer. Cependant la cinétique de frittage devient plus lente et le système suit une succession d'états métastable avant d'atteindre l'état de plus basse énergie.

Ainsi, pour un rapport de tensions de surface donné, la taille des cous augmente de la même façon jusqu'à l'état stable contraint, que le système soit densifiant ou non, et ce, quel que soit la valeur de l'angle de contact entre les grains. Ainsi, en début de frittage, la croissance du cou est uniquement gouvernée par une diminution locale de l'énergie de surface et ne dépend pas de l'environnement des grains.

IV – 4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le frittage isotrope sur un réseau carré. Dans un premier temps, l'étude du frittage contraint a permis de retrouver la forme d'un stable d'un pore en fonction du rapport des tensions de surface. Nous avons également montré que la diminution de l'énergie totale du système est d'autant plus rapide et élevée que le rapport des tensions de surface est faible.

Puis, dans le cas des verres, nous avons comparé la cinétique de densification associée à une loi de comportement visqueux (éléments de frontière) à celle obtenue par la modélisation Monte Carlo pour des paramètres décrivant un comportement viscoélastique. Dès que le retrait prend place (effet retard), la cinétique de densification associée au système viscoélastique devient plus rapide que celle associée au système visqueux.

Ensuite, l'influence d'une interface solide/solide sur la densification a été mise en évidence. Pour des rapports de tensions de surface inférieurs à 1,77, la thermodynamique prévoit une élimination complète de la porosité. Cependant, l'étude cinétique (Monte Carlo) a montré que lorsque ce rapport tend vers la valeur limite de 1,77, la cinétique de densification, déjà faible en début de frittage, diminue lorsque les angles d'équilibre sont atteints. Ainsi, pour de tels systèmes, il faudrait attendre un temps quasi-infini avant d'éliminer complètement la porosité. Enfin, en comparant le frittage libre et le frittage contraint, nous avons montré que la cinétique de croissance du cou est strictement identique jusqu'à l'obtention de la forme stable du système contraint, qu'il y ait ou non une diminution de la porosité du système. En début de frittage, l'augmentation de la taille du cou est donc uniquement gouvernée par la diminution locale de l'énergie de surface.

Références bibliographiques :

1. van de Vorst, A., *Numerical simulation of viscous sintering by a periodic lattice of a representative unit cell*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(8): p. 2147-56.
2. Kuczinsky, G.C., *Self diffusion in sintering of metallic particles*. Trans. A.I.M.E, 1949. **185**: p. 169-78.
3. Readley, D.F., T. Quatir, and J. Lee, *Effects of vapor transport on microstructure development*. Plenum Press ed. Ceramic Microstructures'86. 1988, New York: Pask, J.A., Evans, A.G. 485-496.
4. Readley, M.J. and D.F. Readley, *Sintering of ZrO₂ in HCl atmospheres*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**: p. 580-582.
5. Zhao, J. and M.P. Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development : I, Matrix pores*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(2): p. 113-20.
6. Zhao, J. and M.P. Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development. II. First and second generation pores*. J. Am. Ceram. Soc., 1988. **71**(7): p. 530-9.
7. Zhao, J. and M.P. Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development: III, Model experiments*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(4): p. 830-43.
8. Hopper, R.W., *Coalescence of two equal cylinders : exact results for creeping viscous plane flow driven by capillarity*. J. Am. Ceram. Soc., 1984. **67**: p. 262-64.
9. Lontz, J.F., *Sintering of polymer materials*. Plenum Press ed. Fundamental phenomena in materials sciences. Vol. 1. 1964, New York: Bonis, L.J., Hausner, H. 25-47.

Chapitre V

Frittage libre et frittage contraint par un substrat

V – 1. A L’ECHELLE DU GRAIN	133
V – 1.1. Etude du frittage de billes de verre sodocalcique.....	133
V – 1.1.1. Processus expérimental.....	133
V – 1.1.2. Résultats expérimentaux et discussion.....	136
V – 1.1.3. Comparaison avec le modèle numérique.....	138
V – 1.2. Etude du frittage d’une céramique : l’alumine.....	142
V – 1.2.1. Evolutions morphologiques de pores artificiels en cours de frittage.....	142
V – 1.2.2. Frittage d’une poudre d’alumine sur saphir.....	145
V – 1.2.3. Comparaison entre simulations numériques et expériences.....	148
V – 1.3. Conclusion partielle	151
V – 2. A L’ECHELLE DE LA MICROSTRUCTURE	151
V – 2.1. Comparaison entre frittage libre et contraint de billes de verre.....	152
V – 2.1.1. Processus expérimental.....	152
V – 2.1.2. Cinétiques de densification	155
V – 2.1.3. Distribution de la porosité dans les échantillons contraints	156
V – 2.1.4. Etude numérique du frittage contraint par un substrat.....	158
V – 2.1.5. Discussion.....	160
V – 2.2. Frittage libre et contraint d’une céramique.....	161
V – 2.2.1. Cinétiques de densification	161
V – 2.2.2. Etude microscopique du frittage libre et contraint	162
V – 2.3. Conclusion partielle	169
V – 3. CONCLUSION	170
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	171

Chapitre V : Frittage libre et frittage contraint par un substrat

Après avoir traité des cas du frittage libre et du frittage contraint sur un réseau carré infini, nous allons maintenant étudier un autre type de frittage contraint, en recherchant l'influence d'un substrat plan sur la densification d'un verre et d'une céramique.

Contrairement aux chapitres précédents, celui-ci s'appuie surtout sur les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ou trouvés dans la littérature. Nous nous sommes attachés à confronter ceux-ci au modèle numérique sur des systèmes similaires afin de vérifier que les mêmes comportements se retrouvent numériquement et, le cas échéant, de donner des informations complémentaires sur la cinétique de densification qui ne pourraient être que très difficilement obtenues expérimentalement.

Dans un premier temps, une étude à l'échelle d'un grain, pour un verre et pour une céramique, mettra en évidence les interactions grains/substrat en cours de frittage. L'étude numérique correspondante sera aussi traitée en suivant le frittage de quelques grains sur un substrat.

Puis, nous comparerons, à l'échelle de la microstructure, pour un verre et une céramique, les cinétiques de densification associées aux frittages libre et contraint. L'étude de la répartition de la porosité en frittage contraint par un substrat sera aussi présentée grâce à une analyse en microscopie optique, pour le verre et en microscopie électronique, pour une céramique. Enfin ces études à l'échelle macroscopique seront comparées à la modélisation Monte Carlo appliquée à un ensemble granulaire frittant sur un substrat.

V – 1. A l'échelle du grain

La littérature relative à l'étude du frittage d'une poudre (céramique, verre, métallique, polymère) sur un substrat dense, ou plus généralement du frittage de matériaux multicouches, est importante compte tenu de l'intérêt que présentent de tels matériaux dans le secteur de l'électronique [1-3]. Toutefois, la plupart de ces travaux portent sur les propriétés macroscopiques du matériau fritté (évolution de la densité au cours du frittage, résistance à la rupture,...) mais ne s'intéressent que très peu à l'évolution locale du frittage des grains avec le substrat. C'est pourquoi, nous avons mené une étude expérimentale et numérique permettant de comprendre les interactions entre grains et substrat, en cours de frittage.

Tout d'abord, les travaux que nous avons menés en microscopie électronique à balayage (MEB) sur un matériau vitreux seront présentés et les résultats seront comparés au modèle numérique. Ensuite, la même démarche sera effectuée sur une céramique : l'alumine.

V – 1.1. Etude du frittage de billes de verre sodocalcique

V – 1.1.1. Processus expérimental

L'étude expérimentale a été réalisée en frittant des billes de verre de type sodocalcique sur un substrat de nature chimique légèrement différente dans le but de différencier les billes du substrat, en utilisant les propriétés des électrons rétrodiffusés, en microscopie électronique à balayage.

V – 1.1.1.1. Caractéristiques des billes et du substrat

Nous avons attaché une importance particulière à la morphologie et aux caractéristiques des billes de verre. Celles-ci doivent être sphériques, avec une surface lisse, de granulométrie bien contrôlée et de composition chimique connue (figure V-1). Notre choix s'est porté sur les billes de verre sodocalcique (Sovitec) de granulométrie comprise entre 75 et 150 μm , dont les caractéristiques physiques sont données dans le tableau V-1.

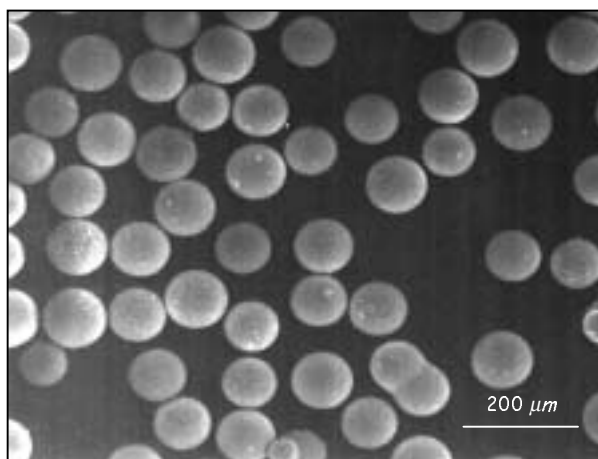


Figure V-1 : Image MEB des billes de verre sodocalcique

Granulométrie :	Point de ramollissement :	Température de fusion :
75 – 150 µm	720°C	1200°C

Tableau V-1 : Propriétés physiques des billes de verre SOVITEC

Le substrat sur lequel les billes sont amenées à fritter doit être de composition chimique proche de celle des billes afin de minimiser la valeur de la tension de surface bille/substrat et de limiter les phénomènes d'interdiffusion liés aux différences d'espèces chimiques entre les deux matériaux. Ainsi, les transferts de matière seront majoritairement induits par les gradients de courbure. Cependant, une légère différence de composition devrait suffire pour différencier les grains du substrat en microscopie électronique à balayage, dans le mode des électrons rétrodiffusés.

	Si	Ca	Na	Mg	Fe	K	Al	Ba
Billes	64,80	16,41	13,89	2,66	1,67	0,30	0,28	-
Substrat	58,72	11,47	11,19	1,60	-	7,93	1,83	7,15

Tableau V-2 : Composition chimique des billes de verre et du substrat, en pourcentage massique.

Les compositions chimiques des billes et du substrat sont données, en pourcentage massique dans le tableau V-2. Les espèces majoritaires (Si, Ca, Na) sont en quantité comparables dans les deux types de verre. Les différences se situent principalement au niveau des espèces minoritaires telles que le potassium et le baryum qui sont en quantité plus importante dans le substrat.

V – 1.1.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés sous forme de cylindres de 3 mm de diamètre et 5 mm de haut (figure V-2). Ils sont obtenus par compression à froid (10 MPa), afin d'améliorer les contacts entre les grains. La tenue mécanique des échantillons est assurée avant frittage par l'ajout d'un liant, le polyvinyl-alcool (PVA), éliminé lors du déliantage à 650°C pendant une heure. Ensuite, les échantillons sont frittés à 700°C, pour des temps allant de 10 minutes à 5 heures. Les vitesses de montée et de descente en température sont respectivement de 2,5°C et de 5°C par minute.

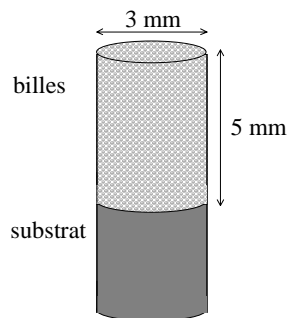


Figure V-2 : Dimensions des échantillons avant frittage

Les échantillons frittés sont tranchés transversalement suivant leur diamètre et enrobés dans une résine (Mécaprex) afin de faciliter le polissage. Ils sont ensuite observés au microscope électronique à balayage (MEB).

V – 1.1.1.3. Acquisition des images au MEB

L'acquisition des images, en microscopie électronique à balayage, peut être réalisée selon deux modes : en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés. En "électrons secondaires" la profondeur de champ est importante et la résolution des images élevée, alors qu'en "rétrodiffusés" la résolution est plus faible mais un contraste lié à la masse atomique moyenne de la zone observée peut être obtenu. C'est cette propriété que nous avons utilisée pour différencier les grains du substrat.

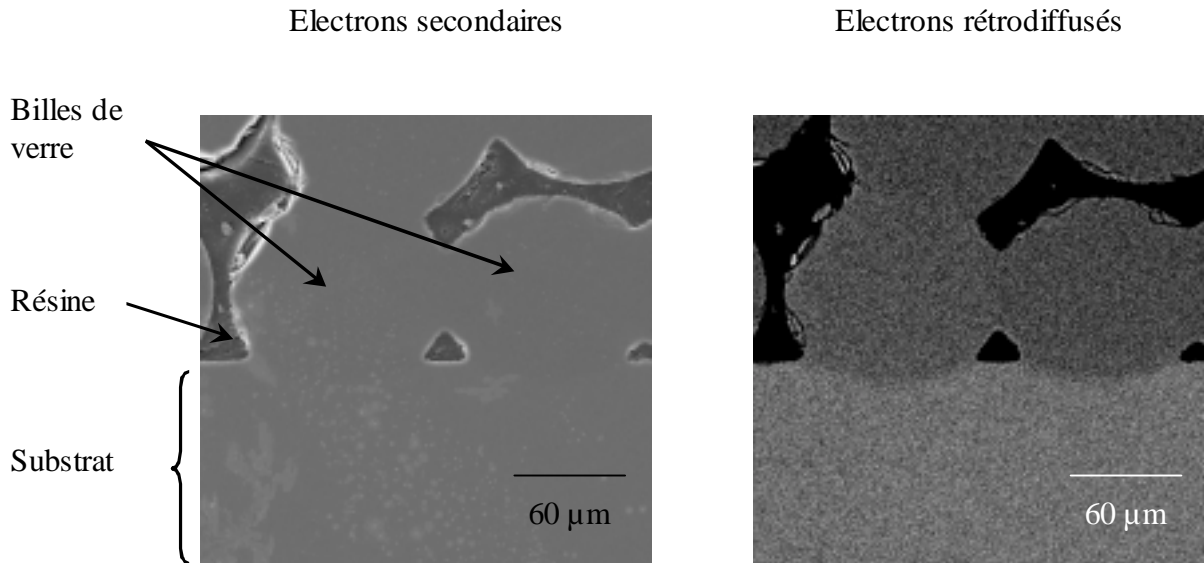


Figure V-3 : Mise en évidence de la différence de composition chimique entre les grains et le substrat en “électrons rétrodiffusés”. En “électrons secondaires”, les grains et le substrat sont au même niveau de gris.

Sur l’image obtenue en électrons secondaires (Figure V-3) les grains et le substrat sont au même niveau de gris alors qu’en électrons rétro-diffusés les grains sont légèrement plus sombres que le substrat. En effet, la présence de potassium et de baryum dans le substrat augmente sa masse atomique moyenne par rapport à celle des billes.

En utilisant le mode des électrons rétrodiffusés, il est donc envisageable de suivre les évolutions morphologiques des billes de verre sur un substrat de nature chimique très proche, au cours du frittage.

V – 1.1.2. Résultats expérimentaux et discussion

Les images présentées ici correspondent à des échantillons frittés 10, 40, 60 et 300 minutes. Les configurations des grains sont sensiblement équivalentes sur chacune de ces images et correspondent à deux grains frittant entre eux et avec le substrat.

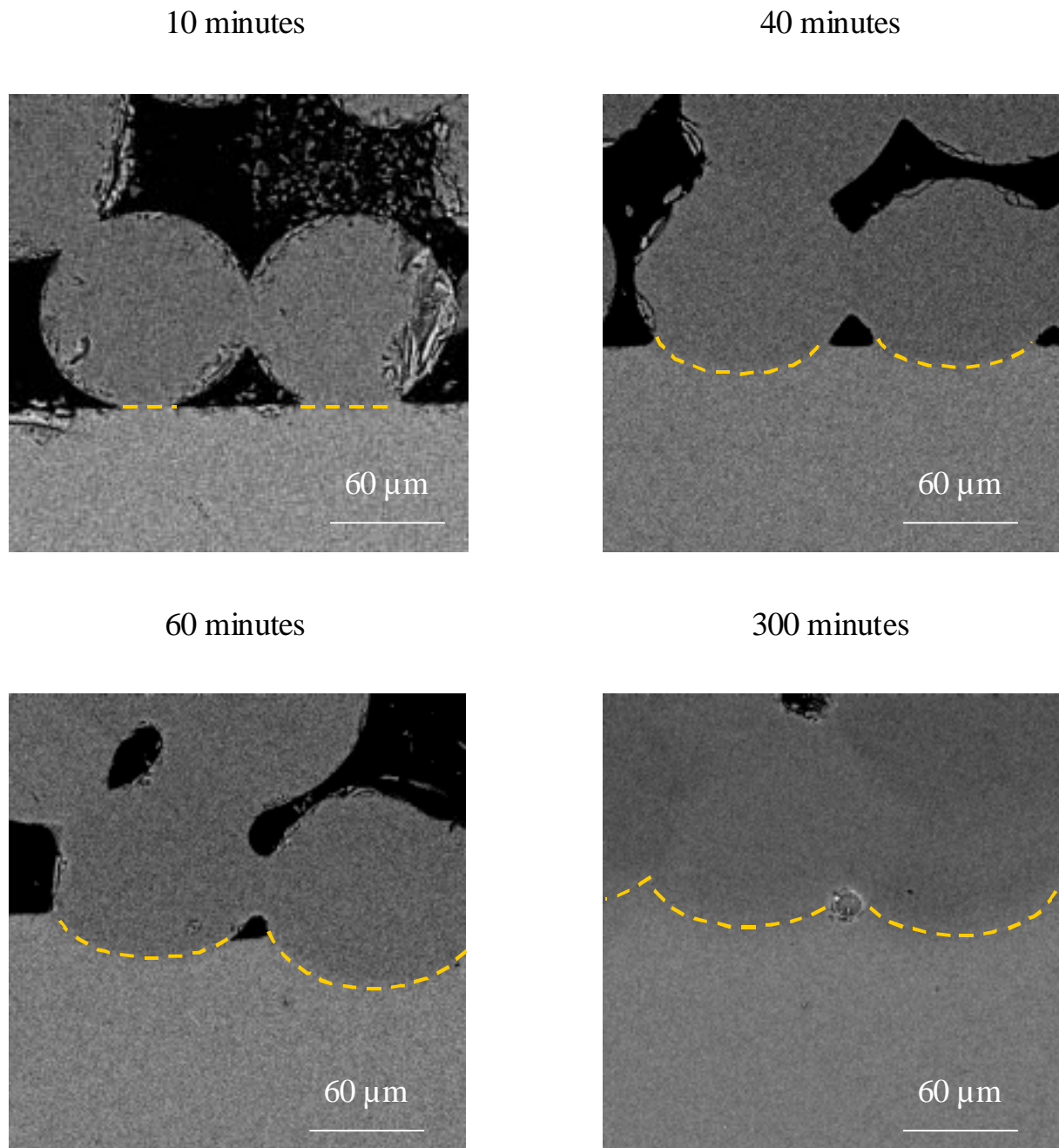


Figure V-4 : Evolution du frittage de deux grains sur un substrat et mise en évidence du changement de forme du pore. Les interfaces poudre/substrat, surlignées en pointillés, migrent dans le substrat au cours du temps.

Les photographies de la figure V-4 montrent :

- Après dix minutes de frittage, les contacts grain/grain et grain/substrat mettent en évidence un début de frittage. Les interfaces grains/substrat sont parfaitement planes et restent dans la continuité de la surface du substrat.

- Après 40 minutes, la dimension des interfaces grain/substrat a fortement augmenté. La courbure du pore, entre les grains et le substrat, commence à s'inverser. Les interfaces grains/substrat se courbent et semblent pénétrer dans le substrat.
- Après 60 minutes, la taille du pore, entre les grains et le substrat, a diminué, et les interfaces grains/substrat ont continué à migrer à l'intérieur du substrat.
- Après 300 minutes, le pore est devenu parfaitement sphérique et le contraste entre les grains et le substrat commence à s'atténuer, ce qui met en évidence l'homogénéisation de composition chimique entre les espèces minoritaires des grains et du substrat.

Ces résultats expérimentaux illustrent l'évolution morphologique d'un pore compris entre deux grains et un substrat jusqu'à sa forme d'équilibre sphérique. Au cours du frittage, les interfaces grains/substrat initialement planes se courbent et migrent dans le substrat. Parallèlement, le gradient de composition chimique entre les grains et le substrat s'atténue.

Ces images vont être mises en regard avec celles obtenues à partir de la modélisation Monte Carlo, en simulant le frittage de quelques grains sur un substrat.

V – 1.1.3. Comparaison avec le modèle numérique

La géométrie du système expérimental ne peut être réduite à une modélisation numérique en deux dimensions. Néanmoins, nous avons mis en œuvre des simulations Monte Carlo du frittage de grains cylindriques sur un substrat. La comparaison avec l'expérience est essentiellement *qualitative* et s'attache à déterminer si le même type d'évolution entre les grains et le substrat se retrouve, d'un point de vue phénoménologique, avec le modèle 2D.

Pour cette étude, les paramètres du calcul, et plus particulièrement le terme cinétique et le terme de fluctuation, sont ceux que nous avons définis et validés dans le cas du frittage d'un verre. Le système numérique étudié est composé de 18 grains, disposés régulièrement sur un réseau carré. En prenant comme hypothèse que celui-ci fritte de manière identique de part et d'autre de l'axe de symétrie, l'étude peut se limiter à 9 grains, en empêchant les nœuds de

l'interface solide/solide qui sont sur l'axe de symétrie de se déplacer selon x . Leurs seuls déplacements autorisés sont suivant y , afin de laisser la possibilité aux cous d'augmenter.

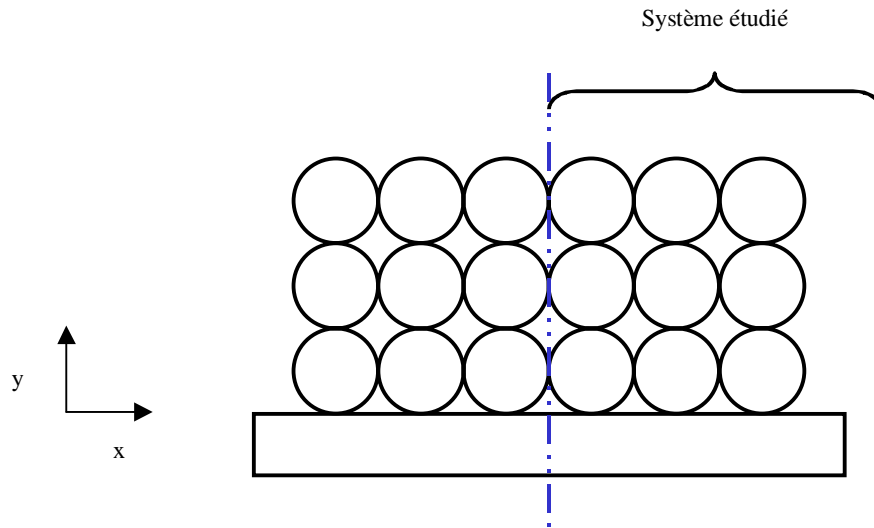


Figure V-5 : Schéma du système granulaire étudié. Pour des raisons de symétrie seule la partie droite du système est étudiée. Les nœuds sur l'axe de symétrie (pointillés) se déplacent uniquement suivant y .

L'évolution morphologique du système, présentée sur la figure V-6 montre que :

- pour $NMC = 100\ 000$, le système est dans une configuration proche du cliché de microscopie correspondant à dix minutes de frittage (figure V-4). Toutes les interfaces solide/solide sont de même taille et parfaitement planes. Les flux de matière sont homogènes au niveau des différents cous.
- pour $NMC = 200\ 000$, le système a de fortes ressemblances avec le cliché MEB obtenu après 40 minutes de frittage (figure V-4). Les interfaces grains/substrat sont courbes et la courbure des pores tend à s'inverser. Les flux de matières sont identiques pour tous les grains. Au niveau du substrat, ils prennent naissance au niveau des pores afin de nourrir les interfaces solide/solide, ce qui se traduit par une courbure du substrat entre les grains. Cependant, cette courbure locale du substrat, juste en dessous du pore n'est pas nettement observée expérimentalement.
- pour $NMC = 300\ 000$, la forme des pores entre les grains et le substrat est différente suivant son environnement. Le pore de droite qui n'a qu'un seul voisin sur le substrat devient dissymétrique sous l'influence du retrait. C'est aussi le cas sur le cliché MEB de l'échantillon fritté une heure où le même type d'environnement génère une dissymétrie de

la forme du pore (figure V-4). Cette configuration montre aussi que les interfaces grain/substrat continuent à se courber et les pores intergranulaires à s'arrondir.

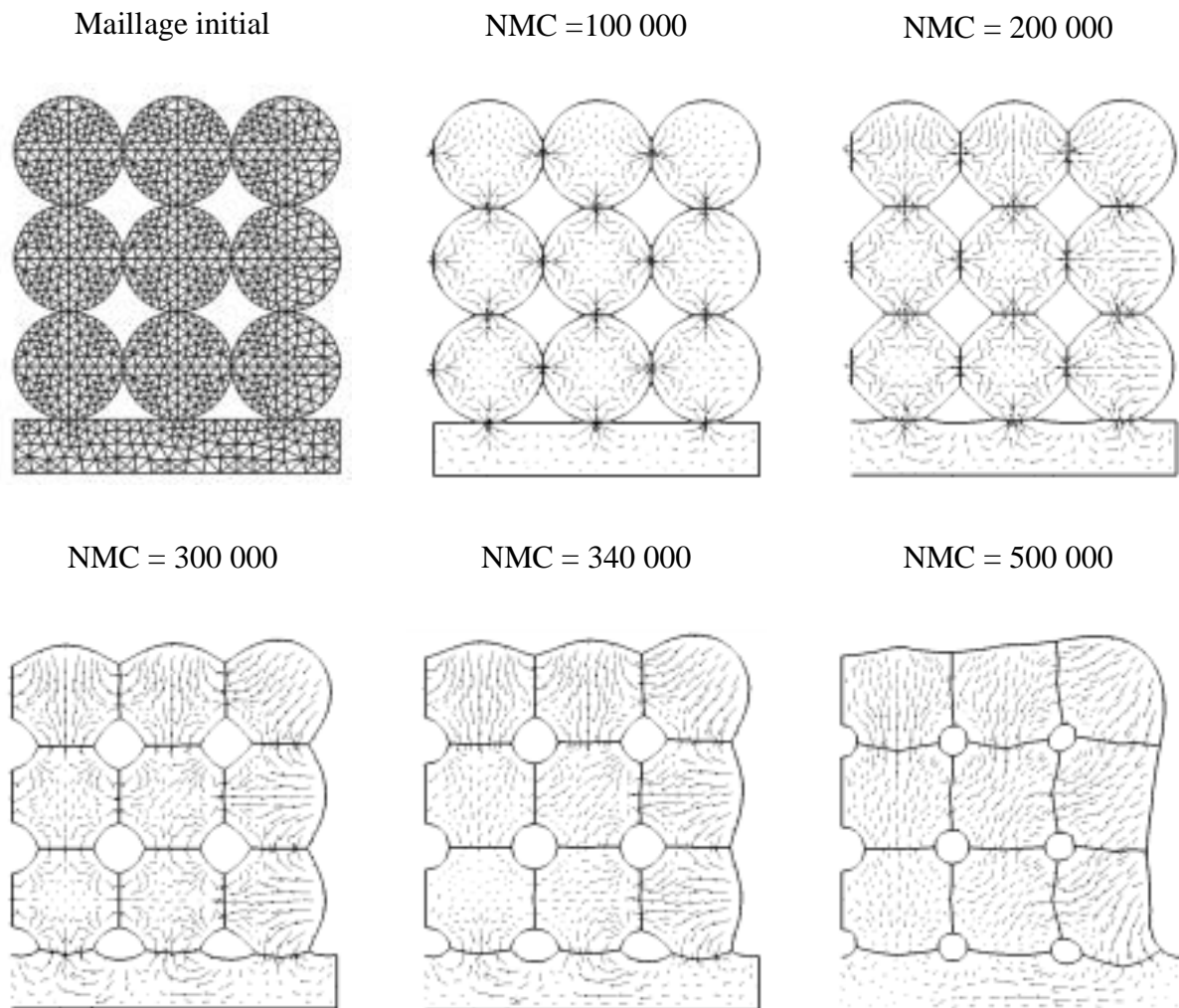


Figure V-6 : Evolution du frittage visqueux de 9 grains (18 par symétrie) et mise en évidence de l'inversion de la courbure des pores, de la courbure des interfaces grains/substrat et des deux types de flux de matière.

Les évolutions morphologiques du système (figure V-6) montrent que :

- pour $NMC = 340\ 000$, les simulations numériques mettent en évidence un changement de régime dans les flux à l'intérieur des grains. Les quatre grains internes qui avaient des flux jusqu'alors identiques, commencent à se comporter différemment. Certains pores, devenus circulaires, sont dans un état d'équilibre local, alors que la surface avec l'extérieur ne l'est pas encore. Un changement de régime s'opère donc sur les flux et se traduit par un mouvement coopératif de la matière de la surface vers le substrat. La courbe énergétique reflète aussi ce changement de régime par un changement de pente (figure V-7).

- pour $NMC = 500\ 000$, les angles d'équilibre sont atteints au niveau de chaque pore et de la surface. La forme du système est proche du cliché correspondant à 300 minutes de frittage où le pore est devenu sphérique.

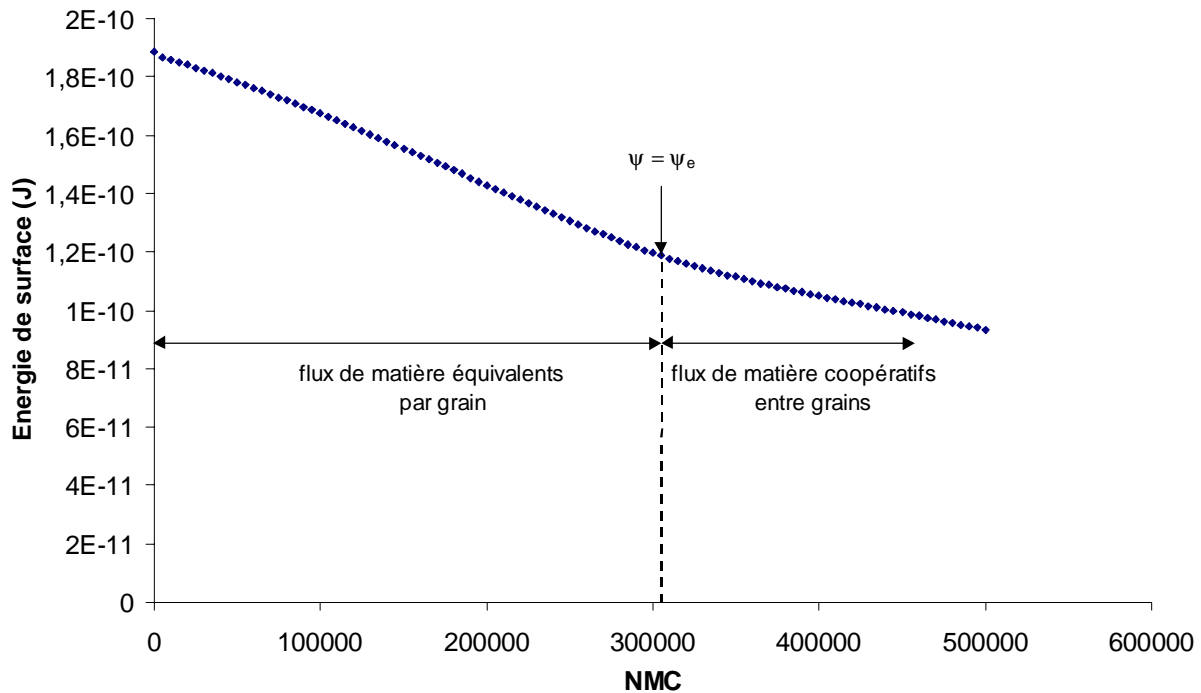


Figure V-7 : Evolution de l'énergie de surface en cours de frittage pour 9 grains sur un substrat. A partir de 340 000 boucles, le changement de régime dans les flux se manifeste par un changement de pente de l'énergie de surface.

La modélisation numérique est tout à fait en accord avec les tendances phénoménologiques observées expérimentalement. De plus, elle permet de distinguer deux régimes dans le processus de frittage, ici encore séparés par l'obtention des angles d'équilibre entre grains :

- un premier régime où la carte des flux par grain est homogène. Ces flux sont localisés au niveau des interfaces solide/solide pour permettre une augmentation rapide de celles-ci, ce qui se traduit par une diminution rapide de l'énergie de surface. Les angles d'équilibre sont atteints plus rapidement au niveau des pores que de la surface extérieure. Il devient alors préférable pour le système de minimiser cette surface plutôt que d'éliminer la porosité interne.
- un second régime se met en place où les flux deviennent coopératifs depuis la surface vers le substrat afin de réduire la surface extérieure du système et d'éliminer la porosité interne. Dans ce régime, la diminution d'énergie de surface est plus lente que dans le premier.

V – 1.2. Etude du frittage d’une céramique : l’alumine

La céramique la plus couramment utilisée pour modéliser le frittage en phase solide est l’alumine dont les mécanismes de diffusion sont relativement bien connus [4]. Dans un premier temps, nous décrivons l’étude expérimentale réalisée par Rödel et Glaeser [5] portant sur la migration de pores introduits artificiellement entre un substrat de saphir (alumine monocristalline) et un film d’alumine dense et polycristallin. Puis, nous présenterons l’étude en microscopie électronique à balayage que nous avons menée, pour suivre les évolutions morphologiques de grains d’alumine déposés sur un substrat en saphir, au cours de la densification. Enfin, nous mettrons en parallèle les résultats expérimentaux et les simulations numériques, en introduisant une tension de surface solide/solide dans le calcul.

V – 1.2.1. Evolutions morphologiques de pores artificiels en cours de frittage

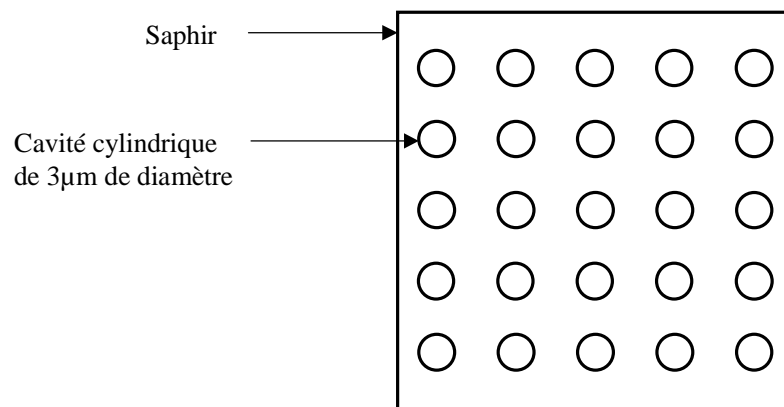
L’étude réalisée par Rödel et Glaeser porte sur les évolutions morphologiques de pores introduits artificiellement au niveau de l’interface entre un substrat dense en saphir et un film polycristallin d’alumine. La technique expérimentale, des plus ingénieuses, mérite d’être expliquée.

V – 1.2.1.1. Processus expérimental

Afin de générer artificiellement des pores entre un substrat dense de saphir et un film d’alumine frittée, les auteurs ont utilisé une plaque de saphir sur laquelle un arrangement carré de cavités cylindriques de 3 μm de diamètre et de 0,24 μm de profondeur a été gravées (figure V-8). Une plaque d’alumine polycristalline frittée est ensuite pressée sur le substrat. Les cavités ainsi recouvertes génèrent des “pores artificiels”.

Les échantillons ainsi formés sont frittés à 1600°C. Ensuite, ils sont polis transversalement selon une section contenant la plus grande densité de pores, puis analysés au MEB.

Vue de dessus :



Vue de côté :



Figure V-8 : Schéma de la préparation des échantillons d'alumine frittée sur un substrat de saphir contenant des pores artificiels.

V – 1.2.1.2. Résultats et discussions

Les auteurs se sont attachés au cours de cette étude à définir les conditions d'attachement ou de séparation des pores, des joints de grains au cours d'un frittage. Pour notre part, nous avons réanalysé leurs données en fonction de notre problématique. Nous en avons déduit que l'évolution morphologique des pores suit un processus en trois étapes (figure V-9) :

- Tout d'abord, dans la première étape, les pores, dont la géométrie initiale est très éloignée d'une forme d'équilibre, se contractent dans la direction parallèle au substrat et s'étendent dans la direction perpendiculaire. Compte tenu du rapport des tensions de surface solide/solide et solide/vapeur, l'équilibre angulaire est obtenu pour un angle de contact voisin de 140° entre le substrat et les grains du film polycristallin.
- Ensuite, lorsque l'équilibre angulaire est atteint, une transition lente vers une deuxième étape apparaît, (micrographie b), où les pores commencent à se déformer tout en conservant l'équilibre angulaire local afin de diminuer les surfaces solide/vapeur.
- Enfin, au cours de la troisième étape, les pores sont susceptibles de se séparer des grains et de migrer vers le substrat. Parallèlement, les grains du film polycristallin sont "absorbés" par le substrat ce qui traduit le phénomène classique de croissance granulaire. L'interface film/substrat est donc également amenée à se déplacer (c). Lorsque la vitesse de déplacement de cette interface n'excède pas la vitesse de déplacement des pores, ceux-ci

restent “attachés” à l’interface. Dans le cas contraire, ils se séparent de l’interface et prennent une forme sphérique afin de minimiser l’énergie de surface. Cette porosité résiduelle devient très difficile à éliminer (d). Dans le cadre de nos travaux, nous ne nous sommes pas intéressés à cette troisième étape.

Le rôle majeur que jouent les angles d’équilibre dans les deux premières étapes est donc à nouveau mis en évidence avec ce système expérimental.

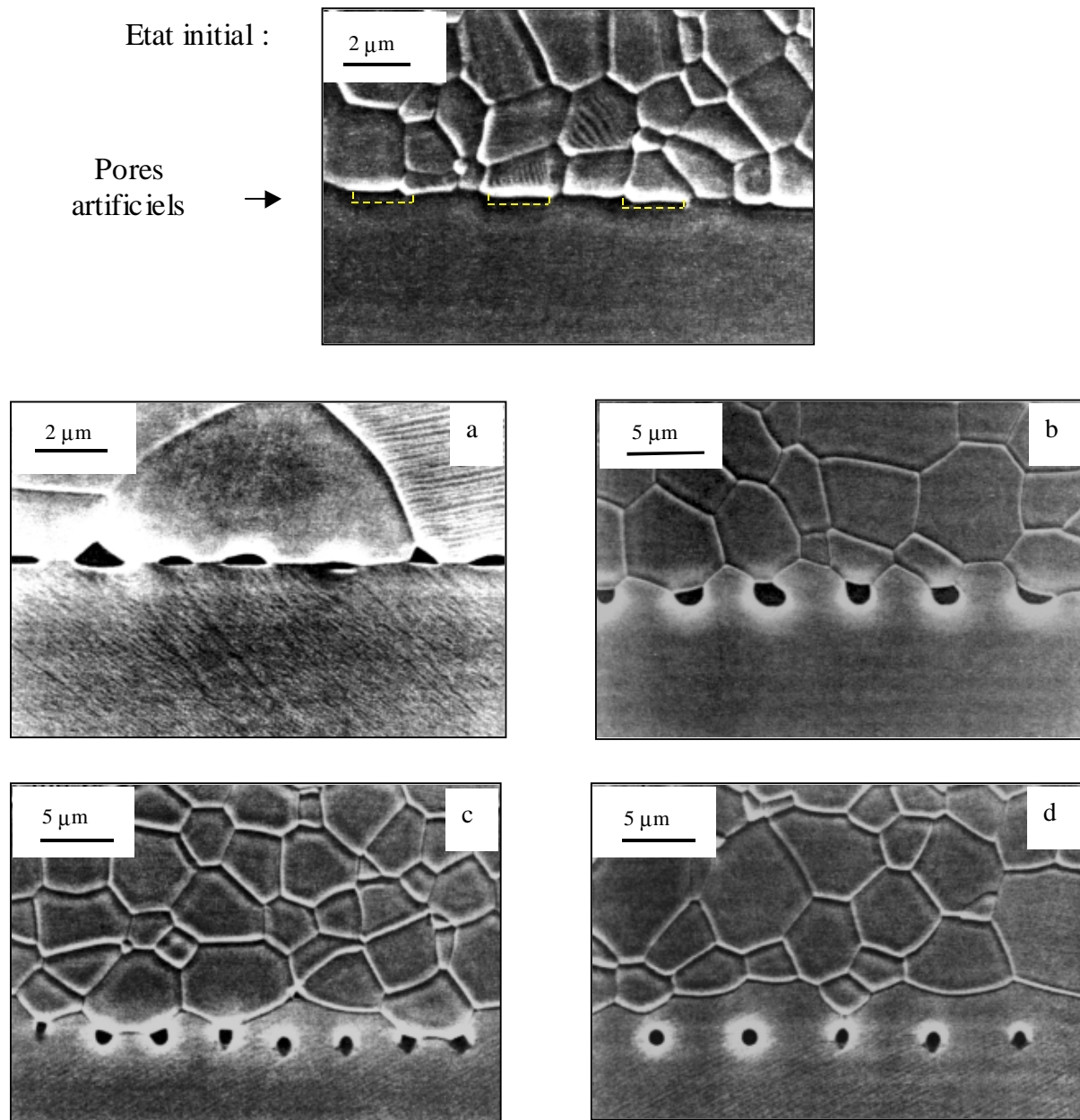


Figure V-9 : Evolution de la forme des pores en cours de frittage à 1600°C, depuis l’état initial jusqu’à la migration des pores dans le substrat (d).

V – 1.2.2. Frittage d'une poudre d'alumine sur saphir

Le but de cette étude expérimentale est de suivre la densification de grains d'alumine, déposés sur un substrat de saphir et de comparer le comportement des pores au niveau des interfaces grains/substrat avec celui des pores artificiels, décrit dans le paragraphe précédent.

Par ailleurs et compte tenu de nos simulations numériques qui ne prennent en compte, à l'heure actuelle, que des mécanismes de diffusion en volume, nous avons recherché les conditions expérimentales où ce mécanisme est principalement mis en jeu lors du frittage de l'alumine (figure V-10, [4]).

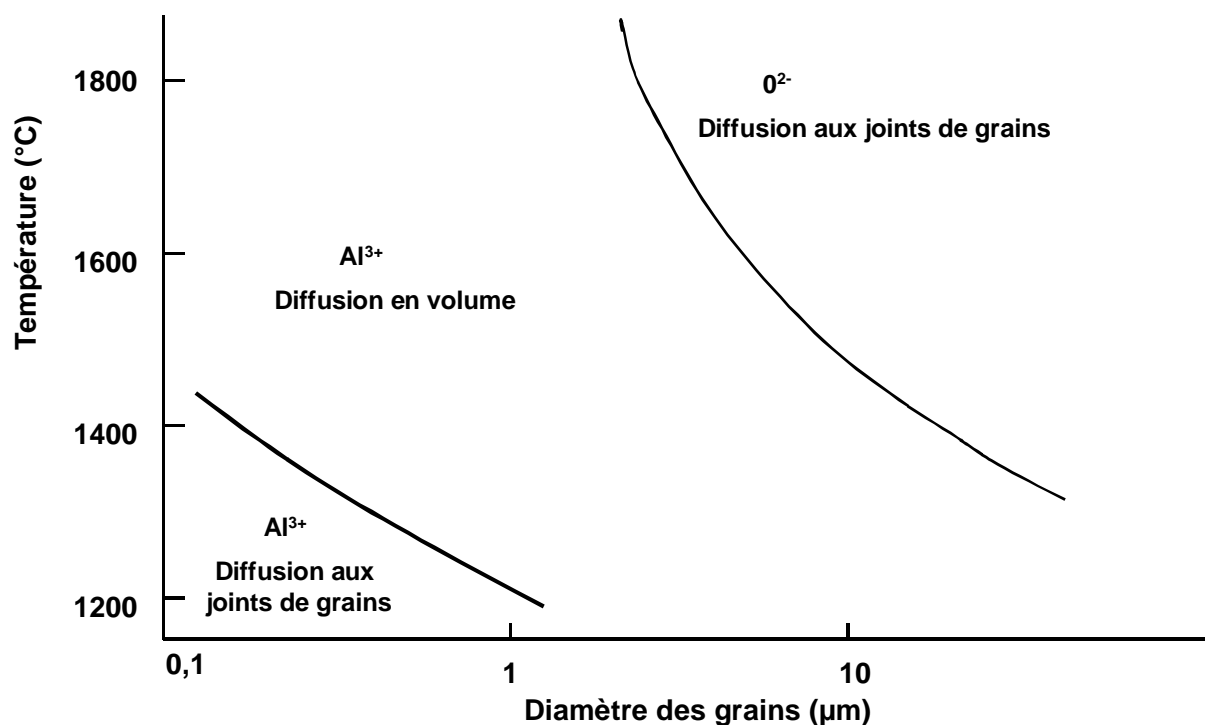


Figure V-10 : Mise en évidence du mécanisme de frittage prépondérant en fonction du diamètre des grains et de la température

La figure V-10 montre que le mécanisme prépondérant, diffusion aux joints de grains ou diffusion en volume, dépend de la taille des grains et de la température. Entre 1200°C et 1300°C, pour des grains submicroniques, le mécanisme préférentiel correspond à de la diffusion du cation Al^{3+} aux joints de grains alors qu'à plus haute température, la diffusion en volume, de ce même ion, prend place. Afin de se placer dans un domaine correspondant à de la diffusion en volume, la taille des particules a été fixée à 0,5 μm et la température à 1600°C

V – 1.2.2.1. Processus expérimental

Cette étude a été réalisée à partir d'une poudre d'alumine α monocristalline (Baikowski, CR15) d'une pureté de 99,99% et d'un substrat plan en saphir, de même pureté.

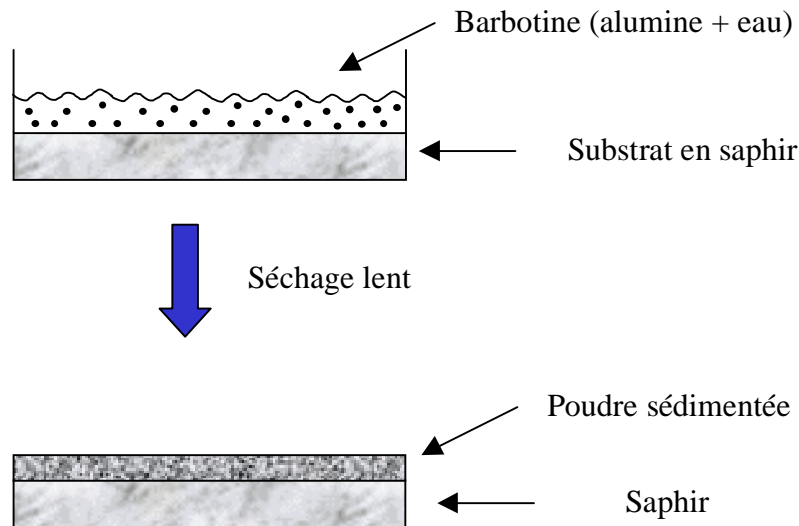


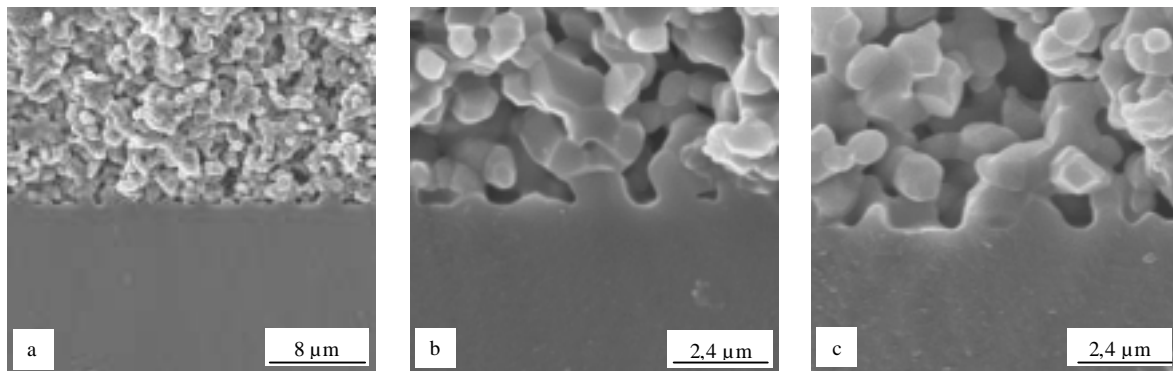
Figure V-11 : Schéma expérimental de la préparation des échantillons, en faisant sédimenter une barbotine d'alumine sur un substrat plan en saphir.

Les échantillons sont préparés en faisant sédimenter une suspension d'alumine sur les substrats en saphir (figure V-11). La barbotine est composée de 10% en masse d'alumine et de 2% d'alcool polyvinylique (dilué à 16 %) dans de l'eau. Le pH est ajusté à quatre afin d'éviter la floculation des grains. La suspension préalablement ultrasonnée est versée sur le saphir puis séchée à 75°C. Lorsque l'eau s'évapore, les grains sédimenteront lentement sur le substrat, favorisant ainsi la compacité initiale. Le déliantage est effectué avec une montée en température de 2,5°C par minute, jusqu'à 650°C, suivi d'un palier d'une heure à cette température. Le frittage est réalisé à 1600°C pendant une durée de 1, 5, ou 10 heures avec des vitesses de montée et de descente de 2,5°C et 5°C par minute respectivement.

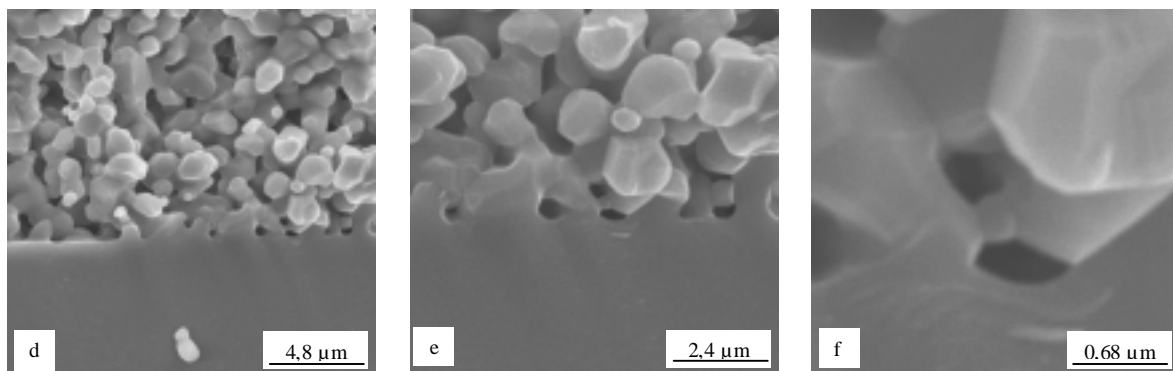
V – 1.2.2.2. Résultats et discussion

Les observations, au microscope électronique à balayage, sont effectuées sur des fractographies transversales des échantillons frittés une, cinq et dix heures. Le saphir se brisant suivant un plan de clivage, ces fractures sont nettes et ne nécessitent aucun polissage.

Une heure de frittage



Cinq heures de frittage



Dix heures de frittage

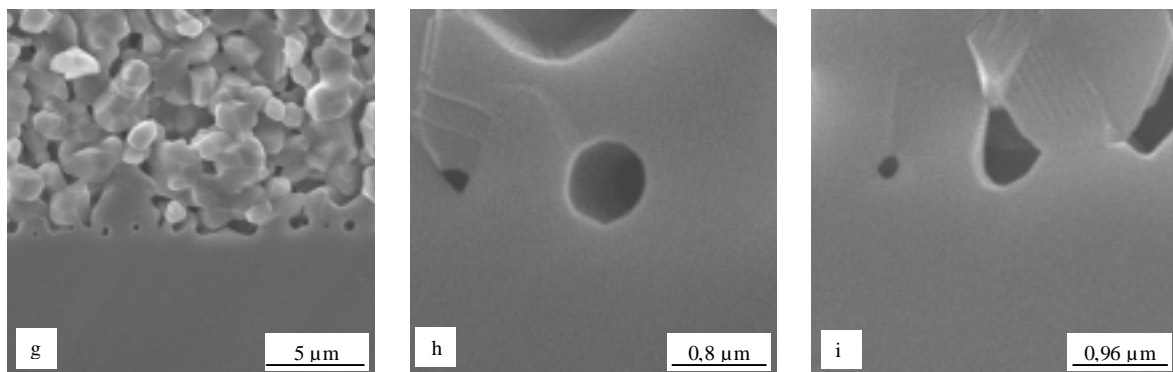


Figure V-12 : Fractographies d'échantillons d'alumine frittés sur saphir, pendant une, cinq et dix heures, observées au MEB.

- Echantillon fritté une heure :

Le film d'alumine fritté présente une majorité de fractures intergranulaires et quelques fractures intragranulaires qui se situent préférentiellement au niveau du substrat. Ces dernières traduisent la bonne accroche des particules d'alumine sur le saphir. La taille des cous entre les grains a déjà fortement augmenté, cependant, il n'est pas possible d'estimer la densité de la couche de grains correspondante. Le substrat, initialement parfaitement plan (rugosité < 0,1

μm), présente localement un début de courbure au niveau des contacts avec la couche inférieure des grains.

- Echantillon fritté cinq heures :

Les photographies d, e et f ont été prises dans la même zone de l'échantillon, à différents grossissements. Sur la photo e, les pores de la couche inférieure se sont arrondis en diminuant de taille parallèlement au substrat et en augmentant, perpendiculairement. La photographie f montre la courbure locale du substrat au niveau d'un pore.

- Echantillon fritté dix heures :

Sur le cliché g, les pores les plus petits ($< 1 \mu\text{m}$ de large) au niveau du substrat se sont encore arrondis. Les photos h et i montrent deux pores de morphologie différente. Le pore de la figure (h) est circulaire dans le plan d'observation et ressemble aux pores ayant migré dans le substrat observés par Rödel et Glaeser. Cette forme sphérique est atteinte lorsque les pores ne sont plus en contact avec une interface solide/solide. Sur l'autre pore (i), le joint de grain entre le grain et le substrat se distingue nettement et les angles de contact correspondants sont proches de 100° .

L'évolution de la porosité au niveau du substrat, lors du frittage d'une poudre d'alumine présente de fortes similitudes avec l'évolution des pores générés artificiellement entre un film polycristallin et un substrat en saphir. Une première étape correspond au changement de forme des pores jusqu'à l'obtention de l'équilibre angulaire au niveau des interfaces grain/substrat. Puis, les pores s'arrondissent, en diminuant leur surface de contact avec les grains, tout en conservant les angles d'équilibre. Par contre, la dernière étape correspondant au déplacement de l'interface grains/substrat n'a pas nettement pris place après 10 heures de frittage. Il serait donc intéressant de fritter un échantillon plus longtemps afin de confirmer ce comportement.

V – 1.2.3. Comparaison entre simulations numériques et expériences

La comparaison au modèle numérique peut être effectuée puisque le mécanisme de diffusion prépondérant de l'alumine, pour cette taille de grains et à cette température, correspond à la diffusion en volume. L'étude Monte Carlo a été réalisée avec un rapport des tensions de

surface $R_\gamma = 0,69$, proche de celui de l'alumine à 1600°C . Des simulations numériques ont été également effectuées avec les valeurs de $R_\gamma = 0,17$ et $R_\gamma = 0,5$ afin de déterminer l'influence du rapport des tensions de surface sur la cinétique de frittage du système.

Sur la figure V-13 ; les évolutions morphologiques sont représentées en fonction du nombre de boucles Monte Carlo, pour $R_\gamma = 0,69$, ce qui correspond à un angle d'équilibre $\psi_e = 138^\circ$.

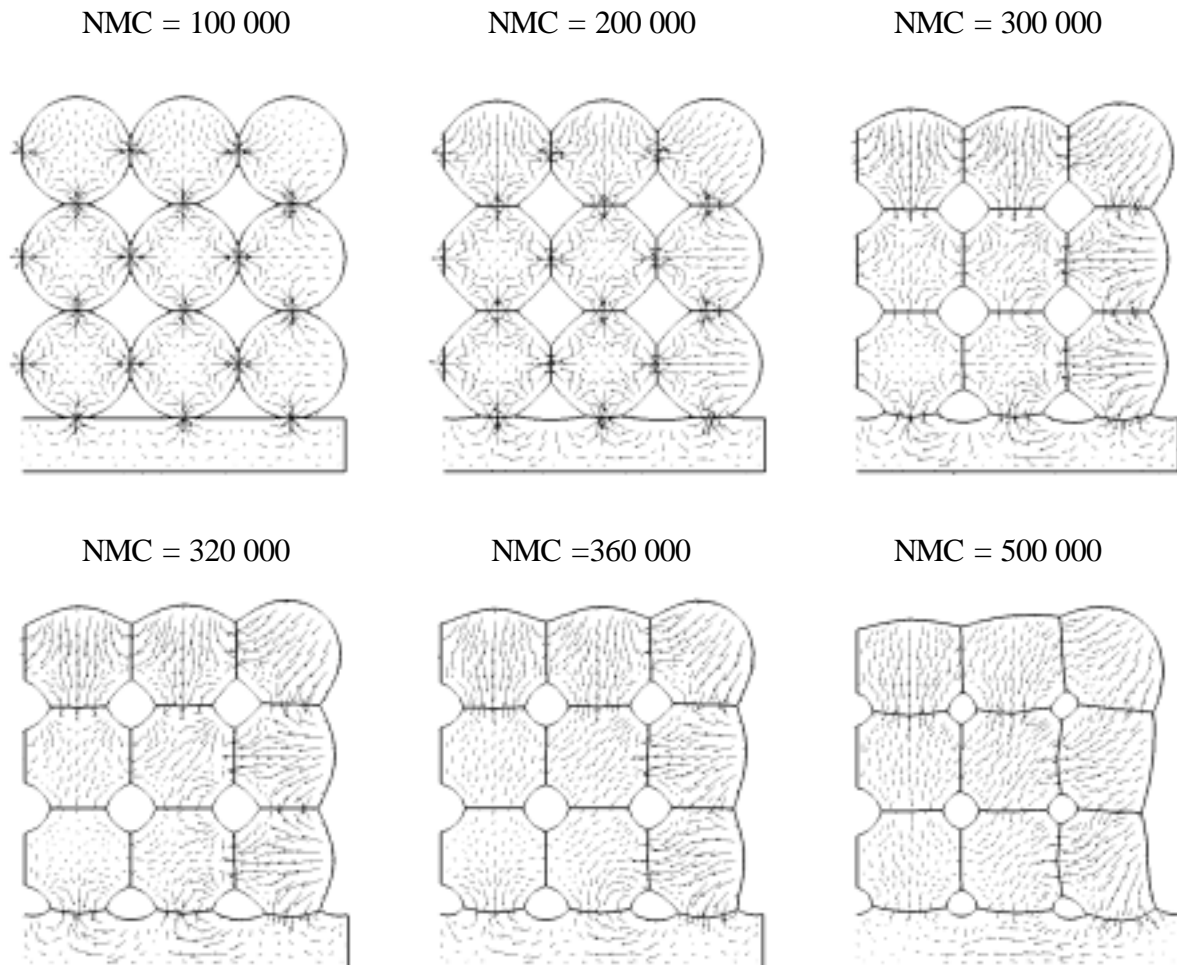


Figure V-13 : Evolutions morphologiques du frittage de 9 grains sur un substrat, pour $R_\gamma = 0,69$. A partir de 310 000 boucles, les angles d'équilibre sont atteints et un mouvement coopératif des flux s'instaure afin de minimiser la surface extérieure du système et d'éliminer les pores internes.

La figure V-13 montre qu'entre 100 000 et 300 000 boucles Monte Carlo, les contacts entre grains et avec le substrat augmentent régulièrement. La courbure des pores s'inverse et le substrat se courbe localement sous la surface des pores. Cette courbure locale, qui n'était pas observée expérimentalement sur le verre, a été mise en évidence lors du frittage de l'alumine. Vers 300 000 boucles, un régime transitoire apparaît, les angles de contact ayant atteint leur

valeur d'équilibre. Le système passe donc d'un régime où les flux sont équivalents dans tous les grains vers un régime de flux coopératifs depuis la surface vers le substrat afin de minimiser l'énergie de surface et d'éliminer la porosité interne. Au cours de ce régime, le transfert de matière des grains vers le substrat induit un déplacement des interfaces grain/substrat équivalent à celui observé expérimentalement.

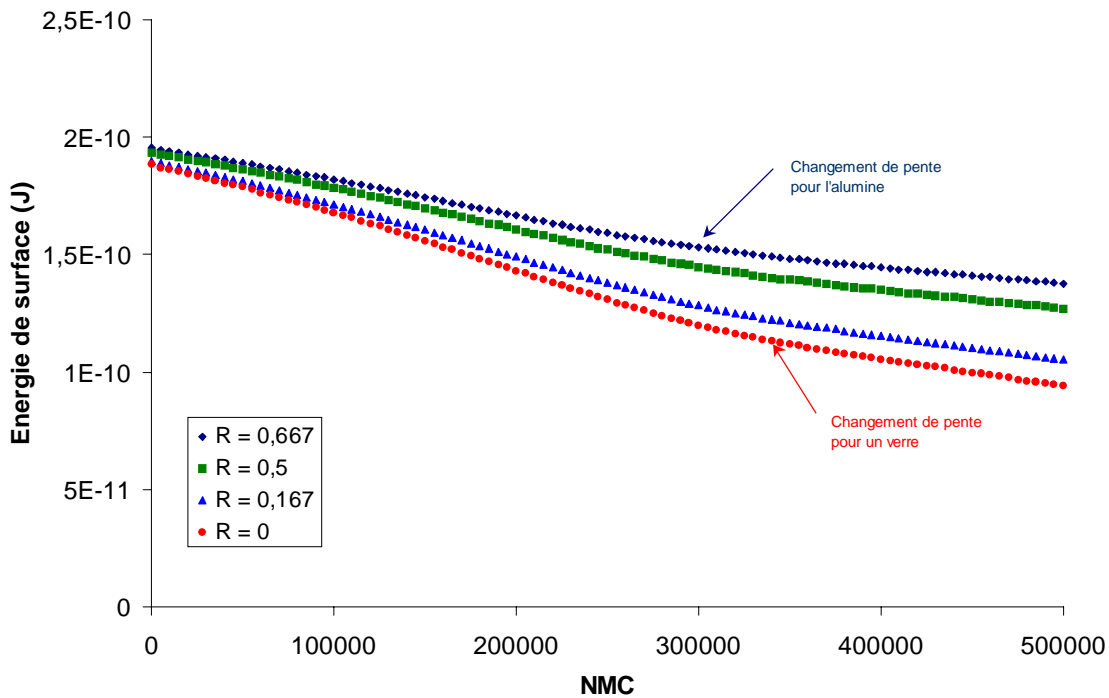


Figure V-14 : Evolution de l'énergie de surface en fonction du nombre de boucles Monte Carlo pour différents rapports de tension de surface R. Le changement de pente correspond au changement de régime des flux.

L'évolution de l'énergie de surface au cours du frittage peut être tracée, pour les différents rapports de tensions de surface (figure V-14). Comme il a été montré précédemment, plus R_γ est grand, et plus l'angle d'équilibre est atteint rapidement. Il en résulte que le passage au régime de flux coopératifs intervient d'autant plus tôt (tableau V-3) que R_γ est élevé.

R_γ	0,69	0,5	0,167	0
Décrochement (NMC)	30 000	32 000	33 000	34 000

Tableau V-3 : Nombre de boucles Monte Carlo nécessaires pour atteindre le régime de flux coopératifs en fonction du rapport des tensions de surface

V – 1.3. Conclusion partielle

La première partie de ce chapitre, consacrée à l'étude locale de l'influence d'un substrat sur le frittage de billes de verre et d'une poudre d'alumine a permis de montrer :

- l'existence d'une courbure de l'interface grains/substrat d'un point de vue expérimental et numérique, quel que soit le rapport des tensions de surface, ainsi que la formation d'une courbure du substrat sous la surface des pores,
- l'influence de l'angle d'équilibre tant expérimentalement que numériquement. La modélisation Monte Carlo a montré que celui-ci induit deux régimes au niveau des flux. Dans un premier régime les flux sont homogènes dans tout le système et les interfaces solide/solide augmentent jusqu'à l'obtention des angles d'équilibre. Les pores sont donc dans un état d'équilibre métastable, un second régime se met en place. Celui-ci se caractérise par des flux coopératifs depuis la surface vers le cœur du système, afin de minimiser la surface extérieure et d'éliminer la porosité.

Ayant bien caractérisé les effets d'un substrat sur le frittage à l'échelle de quelques grains, il nous a semblé nécessaire d'aborder l'étude de ce système à une échelle plus grande, pour un verre et pour une céramique.

V – 2. A l'échelle de la microstructure

Il a déjà été montré que les cinétiques de densification d'un système granulaire sont différentes selon qu'il soit libre de fritter ou qu'il soit contraint par la présence d'un substrat dense [6-8]. Différentes études ont aussi été effectuées sur le frittage contraint, d'un point de vue mécanique, pour mesurer les contraintes au niveau du substrat et comprendre les mécanismes de fissuration du matériau [9-12]. Toutefois, ces travaux n'ont pas établi de corrélations entre les différences de densification et les évolutions microstructurales (gradient de porosité, évolution de défauts...). C'est pourquoi, une nouvelle étude a été menée expérimentalement et numériquement, à l'échelle de la microstructure, afin de déterminer la distribution de la porosité à l'intérieur d'échantillons libres et contraints de verre et de céramique.

V – 2.1. Comparaison entre frittage libre et contraint de billes de verre

V – 2.1.1. Processus expérimental

V – 2.1.1.1. Préparation des échantillons

Les billes de verre utilisées pour cette étude sont les mêmes que celles qui ont servi précédemment pour l'analyse locale. Afin de limiter au maximum les phénomènes d'interdiffusion, un substrat de composition chimique la plus proche possible de celle des billes de verre a été choisi (tableau V-4). Les seules différences entre ces deux types de verre se situent au niveau des espèces minoritaires (fer, baryum).

	Si	Ca	Na	Mg	Fe	K	Al	Ba
Billes	64,80	16,41	13,89	2,66	1,67	0,30	0,28	-
Substrat	65,35	18,79	12,60	2,24	-	0,36	0,38	0,27

Tableau V-4 : Composition chimique des billes de verre et du substrat, en pourcentage massique.

Les échantillons libres et contraints sont préparés sous forme parallélépipédique ($2 \times 20 \times 40$ mm³), par compression à froid, sous une pression de 10 MPa. Le liant utilisé pour donner une tenue mécanique au cru (PVA) est éliminé lors de la montée en température à $2,5^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 650°C et pendant le palier d'une heure à cette température. Ensuite, un frittage isotherme à 700°C est effectué pendant des durées allant de 10 minutes à 3 heures.

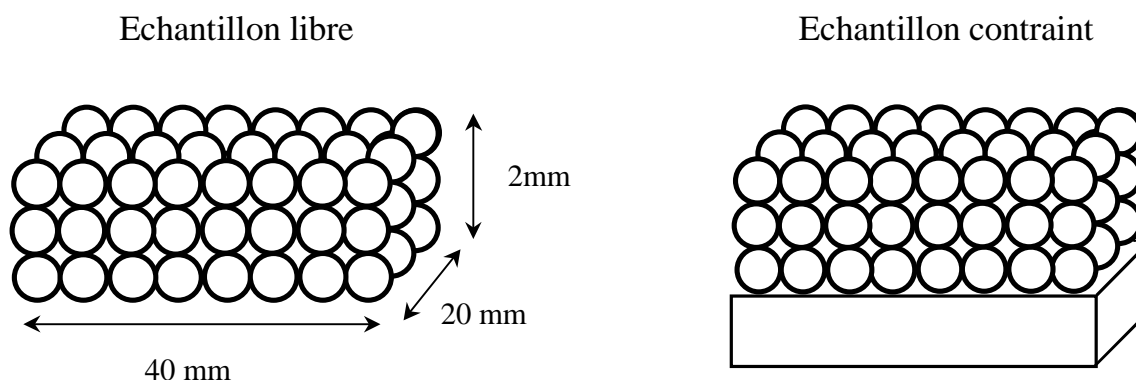


Figure V-15 : Dimension des échantillons libres et contraints de billes de verre, obtenus par compression à froid.

Les échantillons frittés sont polis sur les quatre faces transversales, suffisamment loin de la surface afin de mesurer une porosité représentative du cœur.

V – 2.1.1.2. Détermination de la porosité surfacique

Les mesures de porosité surfacique sont effectuées en microscopie optique. La surface de l'échantillon est balayée horizontalement, sur les quatre faces, et sur trois hauteurs successives : t_1 , t_2 , t_3 , respectivement au niveau du substrat (ou du bas de l'échantillon en frittage libre), au centre, et en haut de l'échantillon (figure V-16).

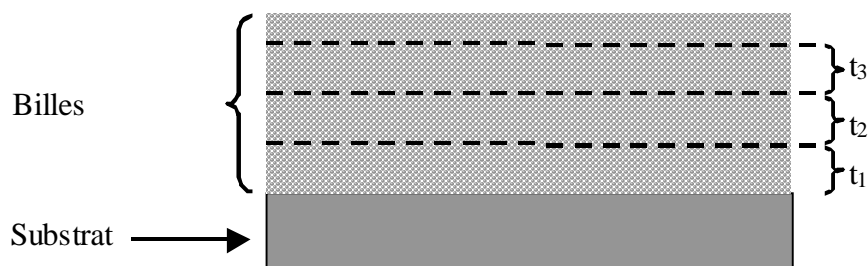


Figure V-16 : Section transversale d'un échantillon contraint. La mesure de porosité est effectuée horizontalement sur trois hauteurs : au niveau du substrat (t_1), du centre (t_2) et du haut (t_3) de l'échantillon.

L'acquisition numérique des images est effectuée sur l'ordinateur relié au microscope optique. Ces images sont prises au plus faible grossissement ($\times 5$) ce qui couvre une surface de $0,82 \times 1,06 \text{ mm}^2$ sur l'échantillon. La figure V-17 montre une image prise sur un échantillon libre fritté 40 minutes.

Un niveau de gris compris entre 0 et 255 est associé à chaque pixel de l'image. Sur la figure V-17-a, les niveaux de gris les plus bas (en sombre) représentent la porosité et les niveaux le plus élevés (en clair), les billes de verre frittées. Les histogrammes de la figure V-18 donnent la fréquence de chaque niveau de gris pour quatre images prises dans différentes zones de l'échantillon fritté 40 minutes ainsi que l'histogramme cumulé normalisé de la première image.

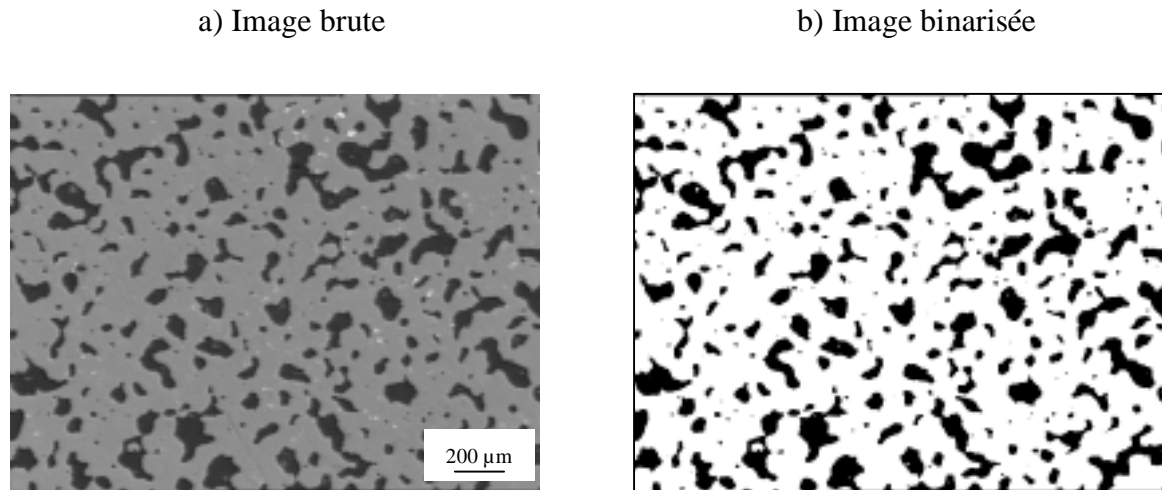


Figure V-17 : Exemple de binarisation sur un échantillon libre fritté 40 minutes

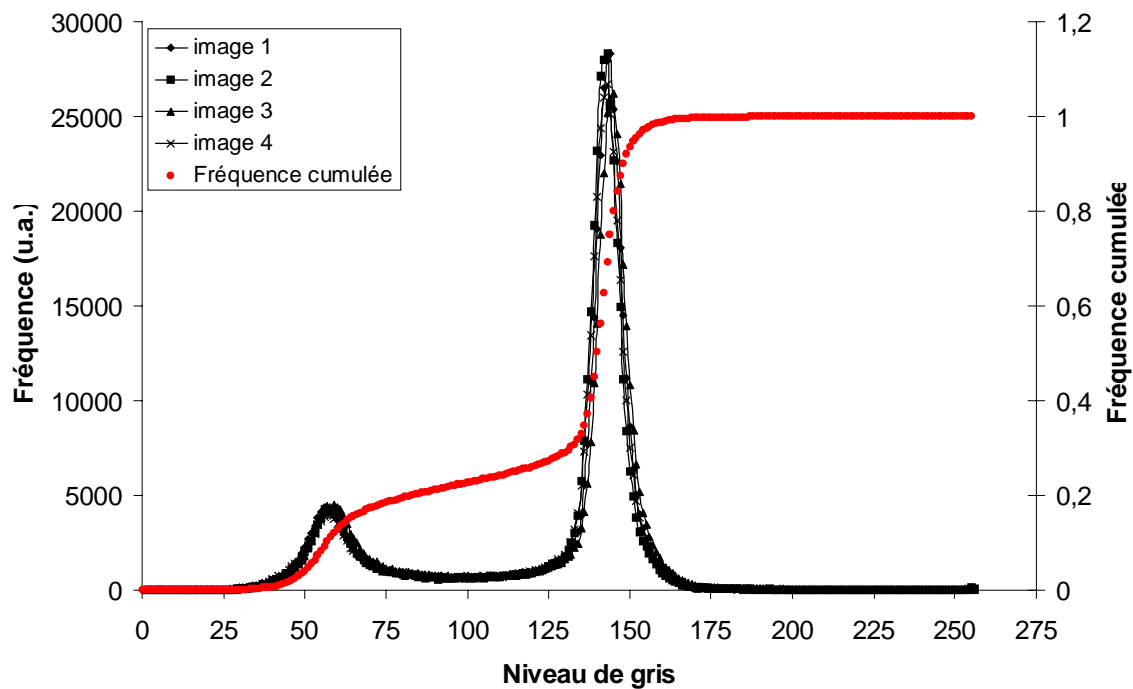


Figure V-18 : Histogramme donnant la fréquence de chaque niveau de gris ainsi que la fréquence cumulée normalisée correspondant à l'image brute (figure V-7-a).

Ces histogrammes présentent deux pics bien séparés. Le premier centré sur le niveau de gris 60 correspond à la porosité, et le second centré sur le niveau de gris 143 se rapporte aux billes de verre. Afin de mesurer la porosité, l'image initialement en 256 niveaux de gris doit être convertie en seulement deux niveaux de gris, le niveau zéro (noir) correspondant à la porosité et le niveau un (blanc), aux grains. Cette opération couramment appelée "binarisation" nécessite de fixer une valeur de seuil en dessous de laquelle tout niveau de gris est transformé en noir, le reste étant transformé en blanc (figure V-17-b). Le seuillage est une opération

délicate, car de la valeur du seuil dépend la représentativité de la mesure de porosité. Plus la pente de la fréquence cumulée est faible entre les deux pics et plus l'incertitude sur la mesure de la porosité est petite. En prenant une valeur de seuil située à égale distance entre les deux pics, ce qui correspond à un niveau de gris de 100, l'erreur sur la mesure de la porosité, estimée à partir de la pente de la fréquence cumulée de la figure V-18, est inférieure à 5%. Les quatre histogrammes de la figure V-18 se superposent parfaitement. Ainsi, la même valeur de seuil peut être utilisée pour les binariser. Ceci permet donc de comparer leurs valeurs de porosité. En utilisant cette méthode, pour chaque échantillon, nous avons pu vérifier que les histogrammes se superposaient systématiquement, et nous avons ainsi déterminé leur valeur de seuil respectif.

V – 2.1.2. Cinétiques de densification

La densité moyenne de chaque échantillon est calculée à partir des mesures de porosité surfacique effectuées sur les tranches t_1 , t_2 , t_3 . La figure V-19 montre l'évolution de la densité en fonction du temps, sur les échantillons libres et sur les échantillons contraints.

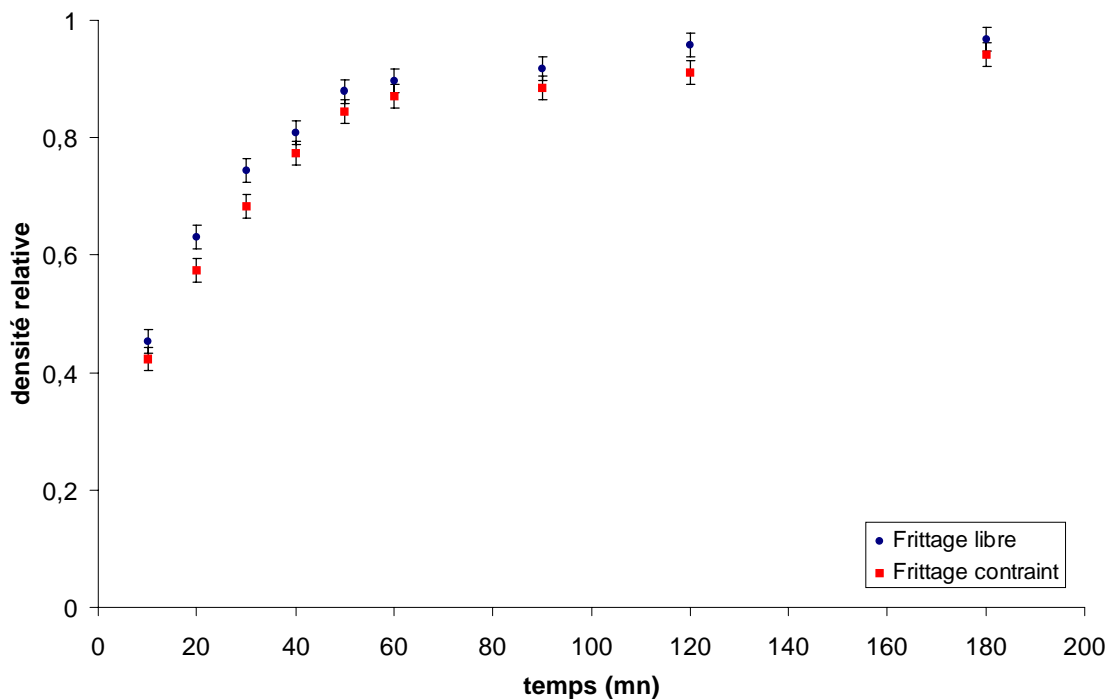


Figure V-19 : Comparaison des cinétiques de densification de billes de verre, en frittage libre et en frittage contraint par un substrat.

Quels que soient les temps de frittage, les échantillons libres apparaissent plus denses que les échantillons contraints. En fait, pour les temps de frittage allant jusqu'à 30 minutes, la cinétique de densification associée au frittage libre semble légèrement plus élevée que celle associée au frittage contraint. Après 60 minutes de traitement thermique la densité relative de l'échantillon libre est de 0,9 et celle de l'échantillon contraint de 0,87. A partir de ce moment, les cinétiques de densification ralentissent. Ainsi, après 180 minutes, la densité relative de l'échantillon libre est de 0,97 contre 0,94 pour le contraint. Pour ces valeurs de densité, il ne reste que des pores sphériques isolés qui demanderaient un temps extrêmement long pour disparaître complètement.

V – 2.1.3. Distribution de la porosité dans les échantillons contraints

La densité des échantillons contraints étant plus faible que celle des échantillons libres, nous avons cherché à déterminer la répartition de la porosité par rapport au substrat. Nous rappelons que la tranche d'observation t_1 est au niveau du substrat, t_2 au milieu et t_3 en haut de l'échantillon.

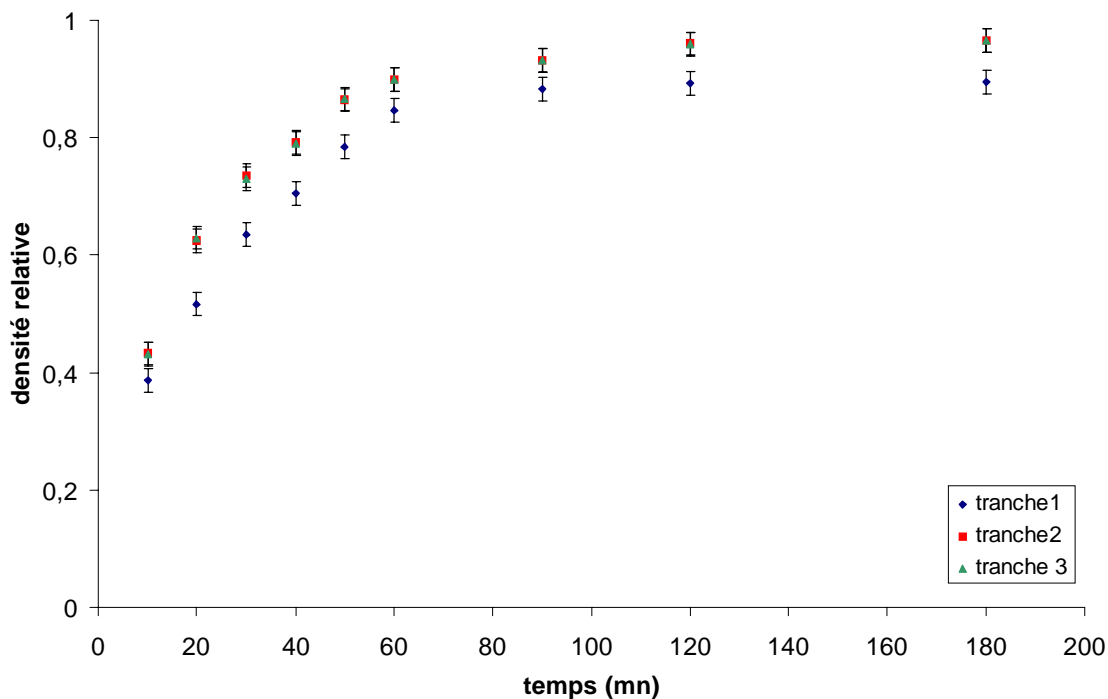


Figure V-20 : Comparaison de la densité par tranche sur les échantillons contraints, t_1 étant la couche au contact du substrat.

La figure V-20 montre que les cinétiques de densification des tranches t_2 et t_3 sont strictement identiques. Ces deux tranches densifient plus rapidement que la tranche t_1 qui est nettement plus poreuse que ses voisines. Ceci explique les différences de densité observées entre les échantillons libres et contraints et montre que le substrat perturbe localement la cinétique de densification. Il est bien évident qu'après un temps de frittage suffisamment long la porosité s'homogénéise à l'intérieur des échantillons contraints. Ceci a été vérifié sur des échantillons frittés 10 heures, où la densité est identique sur les trois tranches et égale à 0,98.

Comparons maintenant l'évolution de la densité des tranches 2 et 3 des échantillons contraints avec la densité moyenne des échantillons libres, en fonction du temps de frittage (figure V-21).

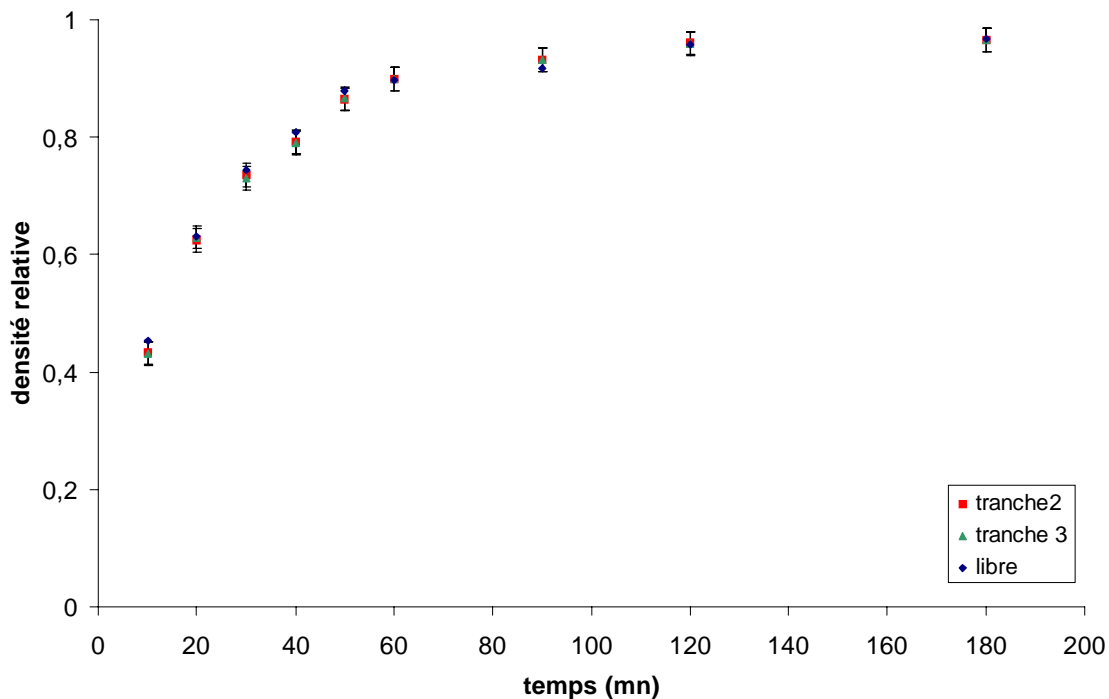


Figure V-21 : Comparaison entre les densités des tranches 2 et 3 “contraintes” et la densité moyenne des échantillons libres pour des temps de frittage allant de 10 à 180 minutes.

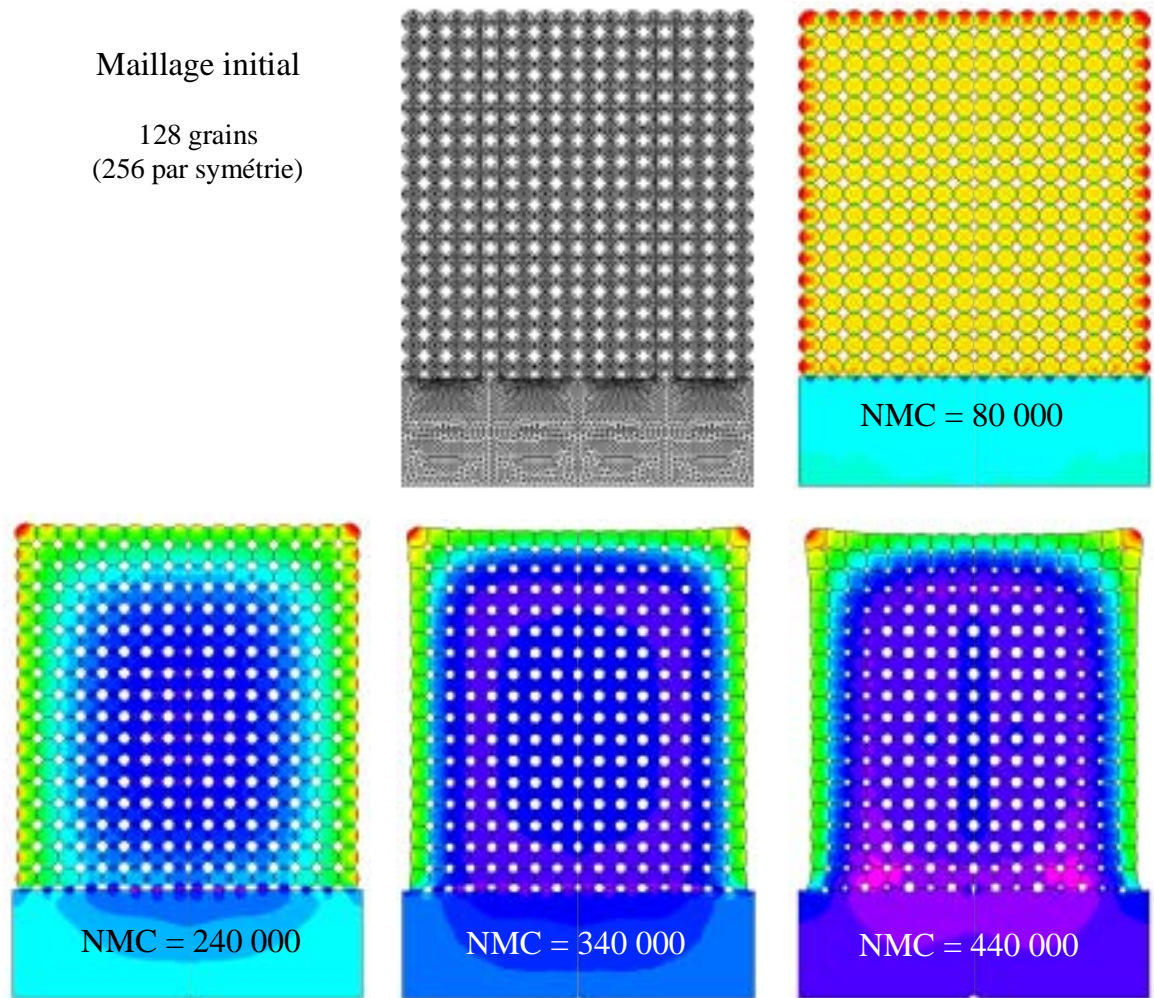
Quel que soit le temps de frittage les densités des tranches 2 et 3 “contraintes” sont équivalentes à celle des échantillons libres (figure V-21). Les grains qui se situent suffisamment loin du substrat ne sont donc pas perturbés par celui-ci.

Cette étude, à l'échelle de la microstructure, indique que l'influence d'un substrat sur la cinétique de densification de billes de verre existe mais qu'elle ne se répercute que dans une

certaine zone. Sur une hauteur de 820 μm par rapport au substrat, la porosité moyenne est nettement plus faible que dans les couches supérieures. Ces dernières se comportent alors exactement comme en frittage libre. Une étude de la tranche t_1 à un grossissement plus fort a été effectuée. Cependant, les incertitudes des mesures étant trop importantes, il n'a pas été possible de distinguer comment se répartit la porosité à l'intérieur de celle-ci.

V – 2.1.4. Etude numérique du frittage contraint par un substrat

Une étude, en modélisation Monte Carlo a donc été effectuée pour déterminer si ce type de comportement se retrouve numériquement. Cependant, il n'est pas envisageable, à l'heure actuelle, de modéliser le comportement d'un empilement de grains (ou de cylindres en 2D) équivalent à celui que nous venons d'étudier expérimentalement. Compte tenu du temps de calcul relativement long, la modélisation du frittage se limite à des systèmes contenant, au plus, une centaine de grains [13, 14]. En modélisation Monte Carlo, le système étudié a donc été restreint à 128 cylindres (256 par symétrie) arrangés régulièrement sur un réseau carré (tous les pores sont donc de même taille sur la configuration initiale), ce qui correspond approximativement à la hauteur de la tranche t_1 de l'étude expérimentale. Les paramètres du calcul sont ceux qui ont été précédemment définis pour le frittage d'un verre. L'évolution morphologique du système est donnée sur la figure V-22.



Cartes des contraintes hydrostatiques ($J \cdot \mu m^{-3}$)

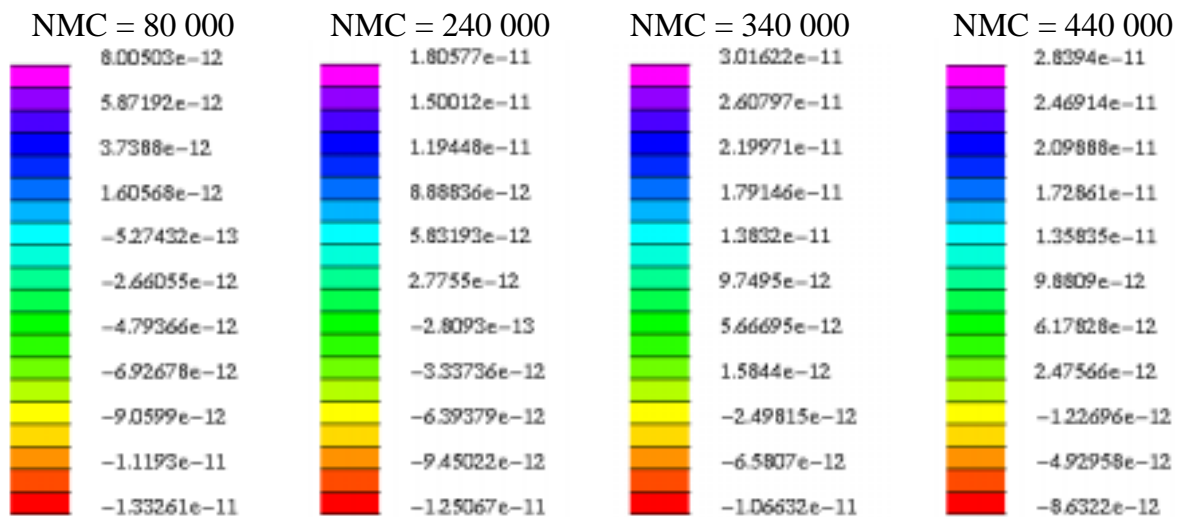


Figure V-22 : Evolution du frittage de 128 grains (256 par symétrie) sur un substrat. A partir de 340 000 boucles, les angles d'équilibre sont atteints au niveau de tous les pores et la densification prend place depuis la surface vers l'intérieur du système.

Après 80 000 boucles, les contraintes sont homogène dans le système à l'exception de la périphérie. Les cylindres de la surface sont en compression et leur valeur de contrainte correspond à celle donnée par la loi de Laplace ($\gamma_{sv} = 6.10^{-12} \text{ J}.\mu\text{m}^{-2}$, $a = 0,5 \mu\text{m}$). Après 240 000 boucles, tous les pores ont évolué de la même manière. La carte des contraintes montre que les grains en contact sont à un niveau de tension plus élevé que le reste du système. Après 340 000 boucles, les pores ont atteint leur forme d'équilibre circulaire, et le second régime de transport de matière a pris place. La minimisation de la surface extérieure du système s'effectue par des flux de matière coopératifs depuis la périphérie vers le cœur de du système ce qui génère un gradient de taille des pores. Les deux grains particuliers de la couche supérieure (en rouge) n'ayant que deux voisins n'évoluent pas aussi rapidement que les autres. Leur niveau de contrainte reste proche du niveau initial alors que les autres grains de la surface (en vert) se sont aplatis. Cette différence de comportement génère une courbure de surface du système. Celle-ci se retrouve sur les grains de la surface (en vert) qui viennent de passer en tension. Après 440 000 boucles, le gradient de porosité s'est accentué à l'intérieur du système et la surface extérieure a continué à se courber.

Les évolutions morphologiques montrent clairement que ce système ne contient pas suffisamment de grains pour que les effets de la surface puissent être négligés. L'influence du substrat sur la taille des pores ne peut être dissociée de celle de la diminution de la porosité depuis la surface vers le cœur du système. De plus, l'arrangement des grains sur un réseau carré n'est pas représentatif d'un arrangement réel, et la forte symétrie de l'état initial doit renforcer l'effet de front de propagation uniforme des flux visant à diminuer la taille des pores depuis la périphérie jusqu'au centre. Même si cette étude ne permet pas de montrer l'influence d'un substrat sur la densification, elle montre que la modélisation Monte Carlo permet de modéliser de manière efficace des systèmes contenant une centaine de grains. Pour pouvoir conclure numériquement sur l'influence du substrat sur le frittage, à l'échelle de quelques centaines de grains, il apparaît nécessaire donc préférable de mailler un plus grand nombre de grains arrangés aléatoirement. Faute de temps, cette étude n'a pu être réalisée.

V – 2.1.5. Discussion

L'étude du comportement d'un verre en cours de frittage a montré des différences de comportement suivant le caractère libre ou contraint du frittage. La présence du substrat perturbe localement le frittage, sur une hauteur équivalente à huit grains, et ralentit la

cinétique de densification. Les grains des couches supérieures, ne subissant pas la contrainte liée au substrat, ont une évolution cinétique comparable au frittage libre. La répartition de la porosité dans la zone perturbée par la présence du substrat n'a pas pu être mise en évidence en microscopie optique. Toutefois, cette étude sera réalisée dans le prochain chapitre avec une technique bien différente : la tomographie par rayons X.

L'étude numérique a montré que la modélisation Monte Carlo permet de rendre compte du comportement d'une centaine de grains. Toutefois, la taille du système est insuffisante pour pouvoir mettre en évidence l'influence d'un substrat sur la densification. Il serait donc préférable de poser le problème autrement d'un point de vue numérique en s'affranchissant des effets de bords ou en utilisant un modèle plus adapté à l'étude du frittage d'un ensemble granulaire complexe.

V – 2.2. Frittage libre et contraint d'une céramique

V – 2.2.1. Cinétiques de densification

L'étude macroscopique du frittage contraint par un substrat a été effectuée au laboratoire par Letullier [15], pour trois poudres d'alumine de granulométrie différente (inférieures au micron). Les poudres et les substrats en saphir étaient de même pureté (99,9%), et les échantillons stratifiés (alternance de couche dense et de couche poreuse) ont été préparés par pulvérisation de la poudre sur le saphir. Le frittage a été effectué à 1400°C pour des temps compris entre une et huit heures. L'évolution de la densité a été obtenue, en continu, par la mesure du retrait en dilatométrie, et point par point, par simple mesure géométrique. Pour les trois alumines, la densité finale des échantillons contraints est supérieure à celle des échantillons libres. La figure V-23 représente l'évolution des densités relatives des échantillons libres et contraints en fonction du temps de frittage pour la poudre d'alumine de diamètre moyen 0,5 μm . Les différences, en terme de densité, s'expliquent par une cinétique de densification plus rapide en frittage libre qu'en frittage contraint, pendant la première heure. Par la suite, les vitesses de densification deviennent faibles et les différences de densité réduisent très peu.

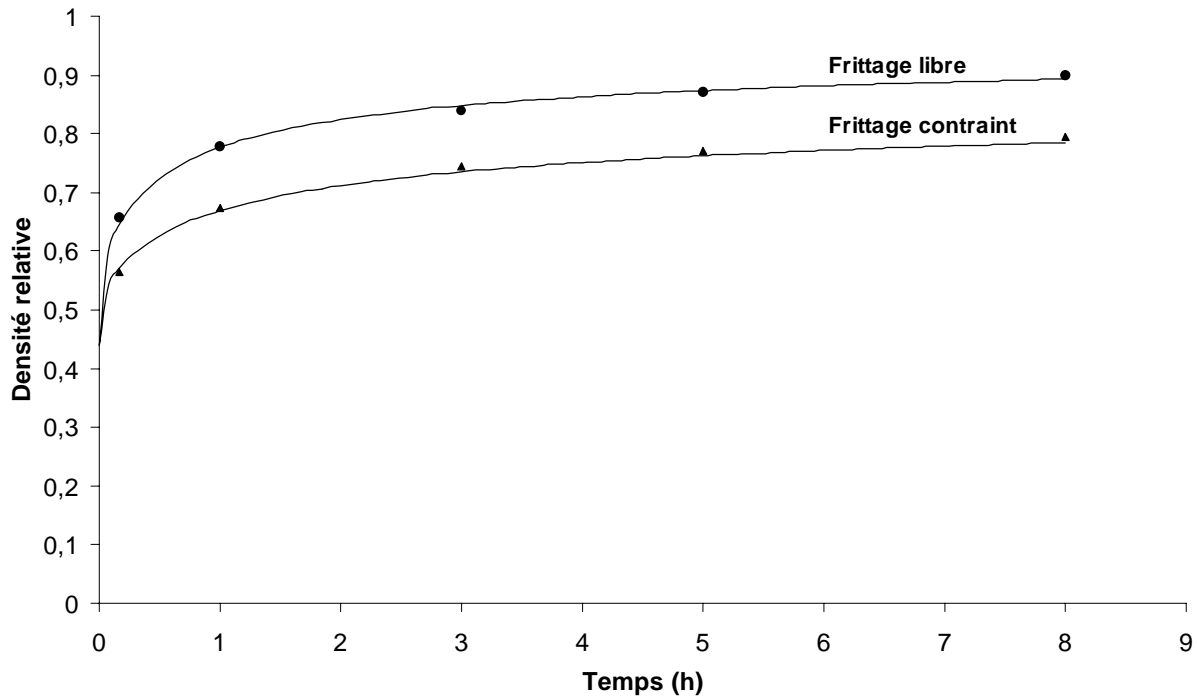


Figure V-23 : Evolution de la densité relative des échantillons libres et contraints en fonction du temps de frittage à 1400°C [15]. Les courbes sont obtenues par les mesures de dilatométrie et les points par la mesure directe géométriquement

Quel que soit le temps de frittage, la densité des frittés contraints étant plus faible que celle des échantillons libres, nous avons recherché, comme dans le cas du verre, à mettre en évidence l'influence du substrat sur la répartition de la porosité.

V – 2.2.2. Etude microscopique du frittage libre et contraint

V – 2.2.2.1. Processus expérimental

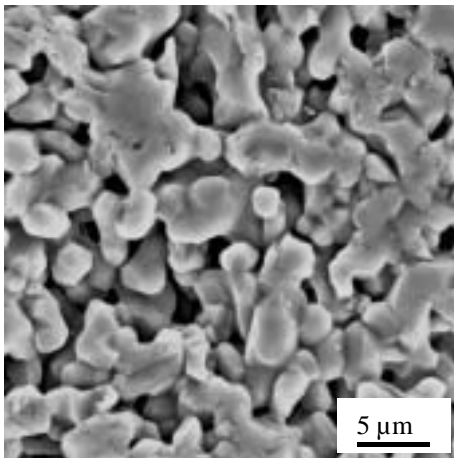
La poudre que nous avons utilisée est une alumine α (Baikowski, DF 1200) pure à 99,9%, dont le diamètre des grains est proche de 5 μm . La taille des grains que nous avons choisis résulte d'un compromis entre deux critères : une taille de grains suffisante pour permettre à une résine d'imprégner les pores (afin de faciliter la visualisation au MEB), et une température de frittage raisonnable pour densifier la poudre.

Les échantillons libres et contraints sont préparés de manière analogue afin qu'ils aient une densité initiale identique. La barbotine est composée de 20% en masse d'alumine dispersée dans de l'eau et de 2% de PVA (dilué à 16%). Le pH est ajusté à 4 pour éviter la floculation. Les échantillons contraints sont obtenus en versant la suspension préalablement ultrasonnée

sur les substrats en alumine alors que celle-ci est directement versée dans un moule en plâtre pour préparer les échantillons libres. Le cycle de frittage se compose d'une première montée en température de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 650°C , d'un palier d'une heure à cette température (déliantage), puis d'une seconde montée à $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 1600°C (température de frittage), et enfin d'une descente à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à la température ambiante. Les temps de frittage à 1600°C sont de une et de vingt heures

Les échantillons frittés sont sectionnés transversalement puis sont enrobés sous vide primaire par une résine choisie pour sa grande fluidité (Struers, Epofix), afin d'investir au maximum la porosité. Puis, un poli miroir est effectué pour faciliter l'étude en microscopie électronique à balayage. L'enrobage des échantillons dans une résine est nécessaire afin d'éviter l'arrachage de grains lors du polissage et de limiter les artefacts liés au relief (figure V-24). L'acquisition des images en électrons rétrodiffusés permet d'améliorer le contraste entre les grains (en clair) et les pores (en sombre) (figure V-24).

Echantillon brut



Echantillon enrobé

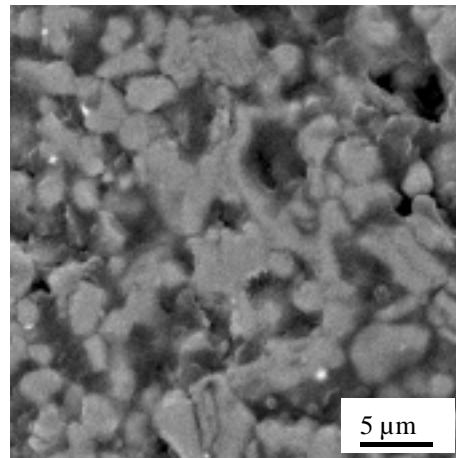


Figure V-24 : Mise en évidence de l'intérêt de l'enrobage sous vide des échantillons afin de dissocier les grains de la porosité en analyse d'image. Sur l'échantillon enrobé, la résine apparaît en sombre et les grains d'alumine en clair.

V – 2.2.2.2. L'analyse d'image

L'analyse d'image a été effectuée sur les clichés de microscopie électronique avec le logiciel Scion Image. L'histogramme correspondant à une image prise sur un échantillon contraint fritté 20 heures (figure V-26) donnant la fréquence de chaque niveau de gris (compris entre 0 et 255), ainsi que l'histogramme cumulé normalisé sont données sur la figure V-25.

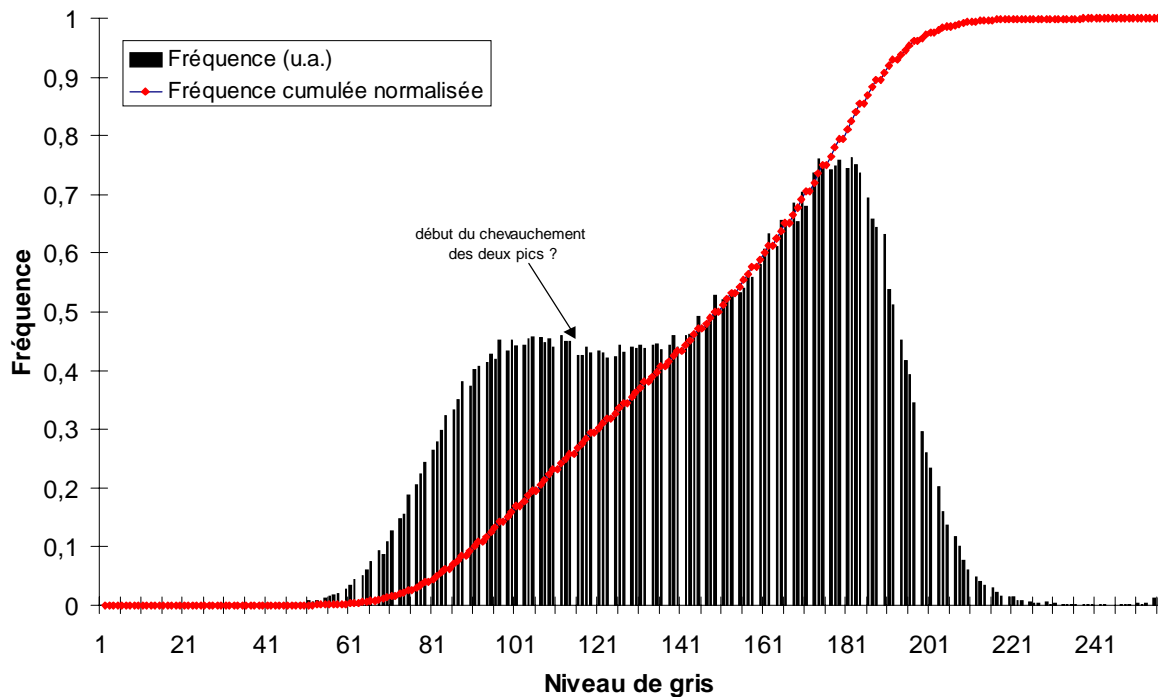


Figure V-25 : Fréquence de chaque niveau de gris et fréquence cumulée correspondant à l'image brute de l'échantillon enrobé de la figure V-26.

L'histogramme de la figure V-25 montre deux pics (le premier centré sur 100 et le second sur 180) qui se chevauchent. Ce chevauchement correspond à la difficulté visuelle de délimiter la frontière entre les grains et la résine sur la micrographie (figure V-26) ce qui rend le seuillage très délicat. Dans les cas les plus favorables (comme précédemment pour le verre), les deux pics sont distincts et la valeur de seuil se détermine aisément. Ici, il faudrait avoir recours à une déconvolution mathématique des deux pics en leur attribuant une forme (gaussienne, laurentzienne,...) qui n'apparaît pas de manière évidente, afin de déterminer leur aire respective. Il serait également possible d'utiliser des modèles morpho-mathématiques [16, 17] pour caractériser la microstructure, mais la complexité de mise en œuvre de telles méthodes dépasse l'objectif de ce travail.

Nous avons toutefois binarisé ces images en déterminant une valeur de seuil de manière qualitative. Toutes les images MEB ayant été prises sans modifier le contraste d'une acquisition sur l'autre, la même valeur de seuil est utilisée sur tout l'échantillon. Ainsi, des tendances de comportement à l'intérieur d'un même échantillon peuvent être mises en évidence.

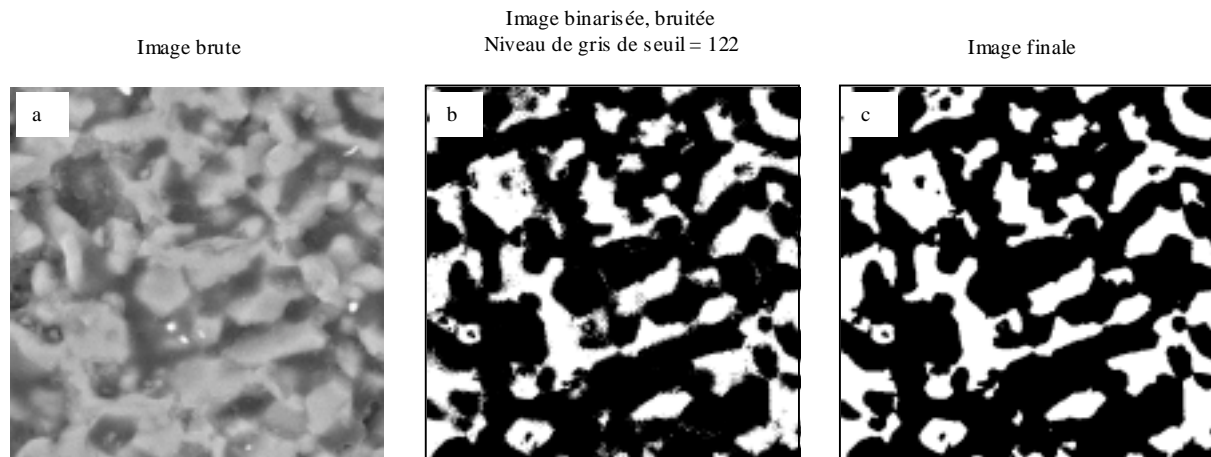


Figure V-26 : Les différentes étapes de traitement d'image sur un échantillon contraint fritté 20 heures.

Pour l'échantillon 20 heures, le seuil a été fixé à 122, et donne l'image binaire de la figure V-26. Cette image est lissée (figure V-26) en utilisant les opérateurs morfo-mathématiques classiques :

- érosion : un pixel est enlevé (transformé en blanc) si quatre ou plus de ses huit voisins sont blancs. L'érosion sépare les objets qui se touchent et supprime les pixels isolés.
- dilatation : un pixel est ajouté (transformé en noir) si quatre ou plus de ses huit voisins sont noirs. La dilatation connecte les objets discontinus et remplit les trous internes aux objets.
- ouverture : permet de lisser les contours et de supprimer les pixels isolés.
- fermeture : revient à une dilatation suivie d'une érosion, lisse les objets et remplit les petits trous.

Après avoir appliqué ces quatre filtres (figure V-26), le bruit est enlevé et la mesure du nombre de pixels à chaque niveau (0 ou 1) est effectuée. Lorsque le seuil est déterminé sans ambiguïté, cela revient à déterminer une densité surfacique. Ici, nous déterminons la fraction de noir et de blanc, respectivement F_N et F_B tels que $F_N + F_B = 1$, tout en sachant que la valeur de F_N ne correspond pas rigoureusement à la densité (surfaccique) de l'échantillon.

V – 2.2.2.3. Estimation de la répartition de la porosité en frittage libre et contraint

V – 2.2.2.3.1. Frittage d'une heure

Une trentaine d'images ont été prises aléatoirement à la surface de l'échantillon libre. La valeur moyenne ainsi que l'écart type de la fraction de noir, F_N , sont calculés.

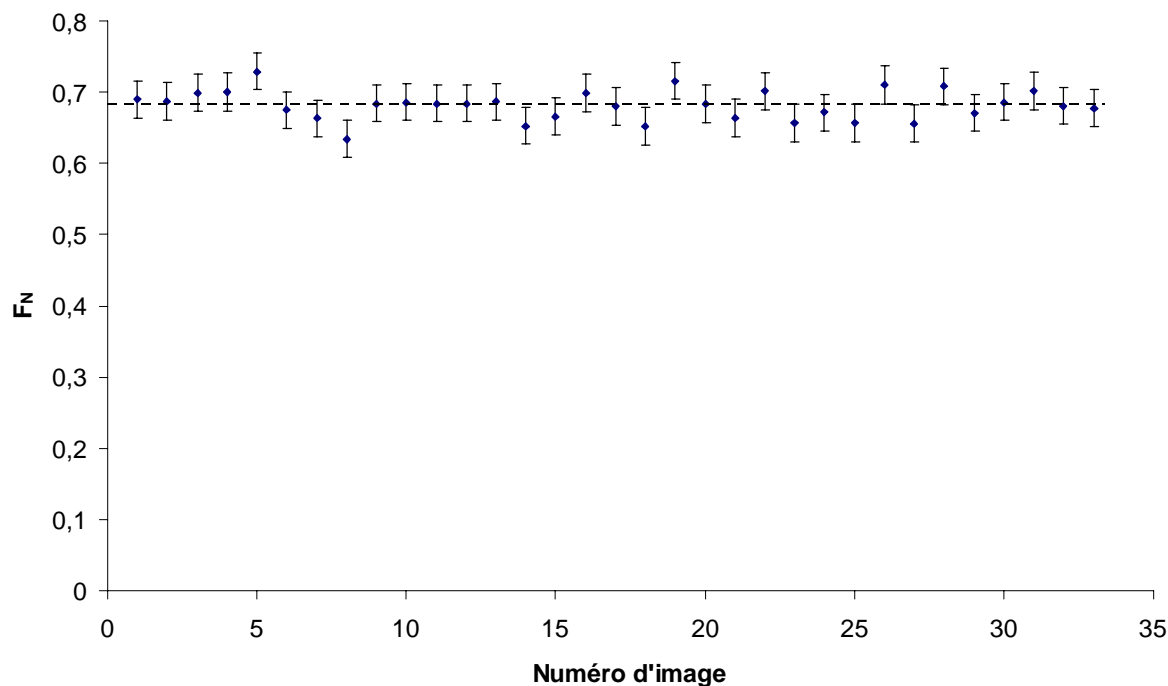


Figure V-27 : Fraction de noir (F_N) des images binaires relatives à un échantillon libre fritté 1 heure.

La valeur moyenne $\langle F_N \rangle$ est égale à 0,68 et l'écart type correspondant est relativement faible (figure V-27). Ceci tendrait à montrer que la section transversale de l'échantillon est homogène et que la porosité est uniformément répartie. Une estimation de la densité, a été réalisée sur l'échantillon libre par simple mesure géométrique. La valeur calculée de 0,70, se rapproche de la fraction de noir des images seuillées, ce qui montre que la méthode de seuillage donne des valeurs cohérentes.

Pour l'échantillon contraint, cinq séries d'images ont été prises sur 9 hauteurs différentes par rapport au substrat. De H1 à H7 les images se suivent, H1 étant au niveau du substrat et H7, 150 μm plus haut. H8 et H9 se situent respectivement à une distance de 300 et 450 μm par rapport au substrat (figure V-28).

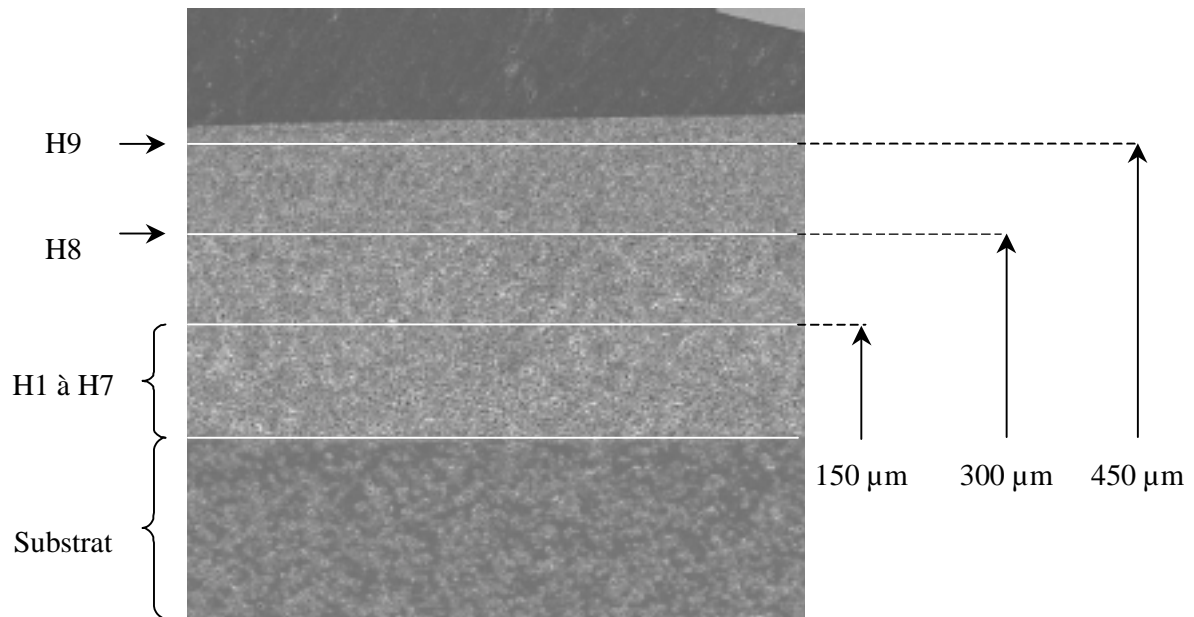


Figure V-28 : Zones de l'échantillon (H1 à H9) contraint fritté une heure et étudiées au MEB et en analyse d'image.

L'histogramme de la figure V-29, montre la fraction de noir pour chaque série. Les valeurs étant très proches de H1 à H7, seule la valeur moyenne H1/H7 à été représentée.

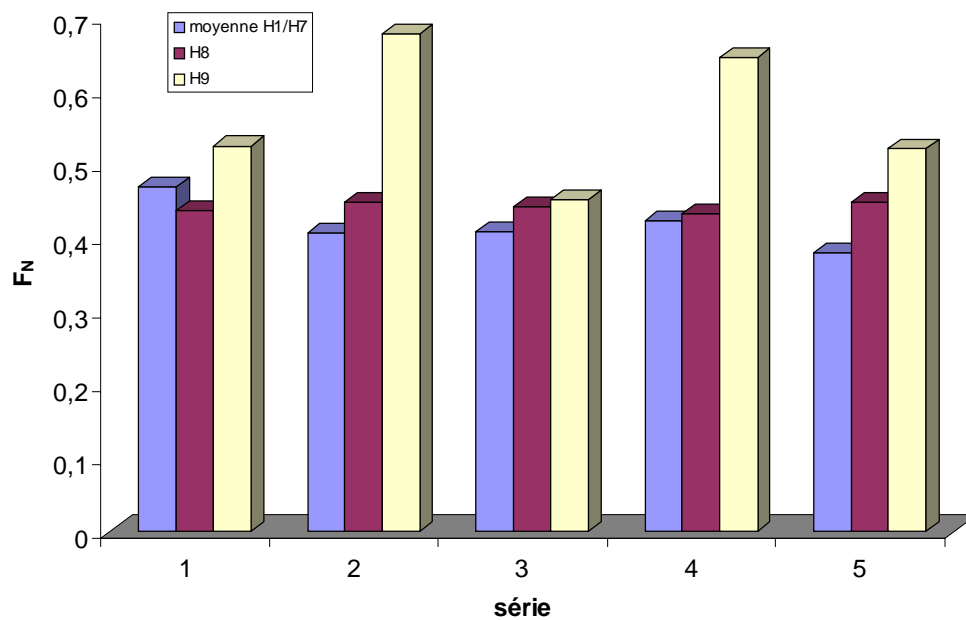


Figure V-29 : Fraction de noir (F_N) en fonction de la hauteur sur cinq zones de l'échantillon contraint fritté une heure.

Une certaine dispersion des résultats existe. Toutefois, quatre séries sur cinq montrent une nette augmentation de la fraction de noir en fonction de l'éloignement par rapport au substrat. En tenant compte des limitations de notre méthode d'analyse, il semblerait que l'échantillon soit homogène jusqu'à 300 μm par rapport au substrat. A partir de 450 μm , la fraction de noir étant plus élevée, la densité tendrait à être plus forte et à se rapprocher de celle obtenue en frittage libre.

V – 2.2.2.3.2. Frittage de vingt heures

Pour le frittage de vingt heures, seul l'échantillon contraint a été analysé. Les images ont été prises sur 5 tranches, au niveau du substrat puis à des distances de 180, 250, 450 et 470 μm par rapport à celui-ci. La valeur moyenne, $\langle F_N \rangle$, de chaque tranche est donnée sur l'histogramme suivant (figure V-30).

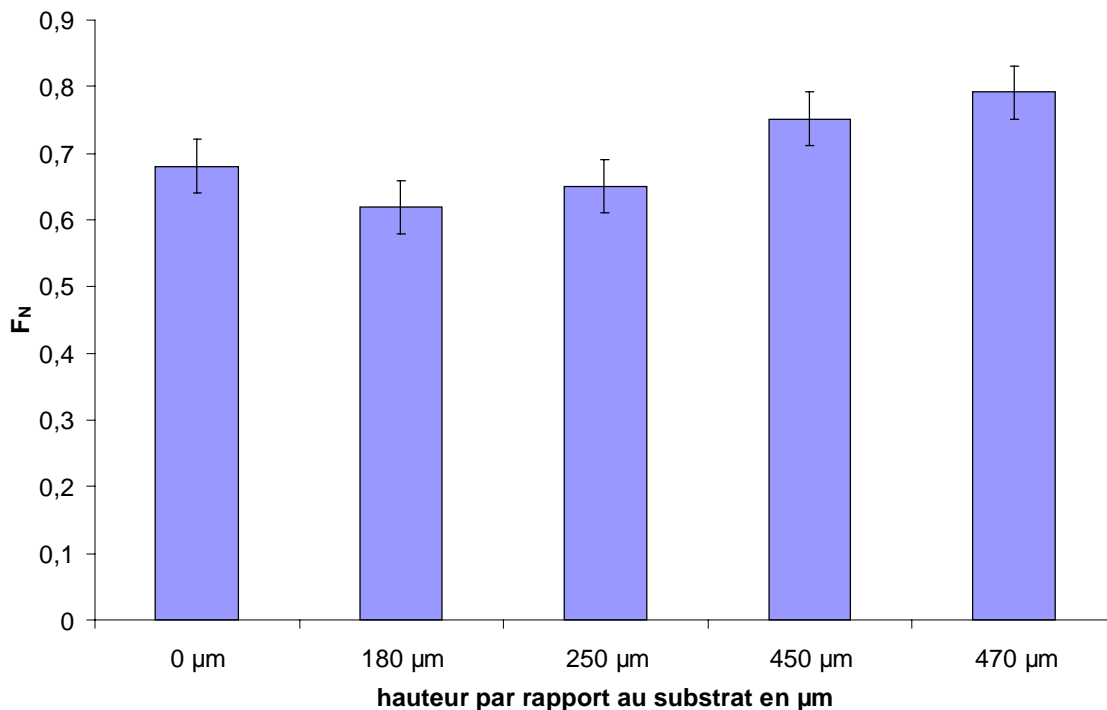


Figure V-30 : Evolution de la fraction de noir sur les images binaires en fonction de la hauteur par rapport au substrat, sur un échantillon fritté 20 h

La fraction de noir dans cet échantillon est supérieure pour chaque hauteur à celle de l'échantillon fritté une heure. Elle passe de 0,45 à 0,67 au niveau du substrat, et de 0,59 à 0,79 à une distance de 450 μm par rapport à celui-ci.

Comme dans le cas précédent, la fraction de noir est plus élevée à partir d'une hauteur de 450 μm , alors que dans les couches inférieures la fraction de noir apparaît à peu près homogène.

V – 2.2.2.3.3. Discussion

Compte tenu de la difficulté pour seuiller convenablement les images, la mesure de densité surfacique en analyse d'image ne peut être réalisée rigoureusement. Cependant, nous avons pu remarquer, quel que soit le temps de frittage sur les échantillons contraints que la fraction de noir semble plus importante à partir d'une distance de 450 μm par rapport au substrat.

Cette étude seule ne peut donc pas mettre clairement en évidence l'influence du substrat sur la densification de la poudre. Il faudrait, par exemple, coupler celle-ci à une mesure de densité en fonction de la hauteur, avec un laminographe par exemple, afin de conforter cette hypothèse. Faute de temps, nous n'avons pas pu mener à bien ce projet.

V – 2.3. Conclusion partielle

Dans cette partie, traitant de l'étude de la répartition de la porosité sur un verre et sur une céramique contrainte, l'influence du substrat sur la cinétique de densification a été mise en évidence.

Pour un matériau vitreux, l'analyse en microscopie optique a permis de montrer que la porosité est plus forte juste au-dessus du substrat et que les couches supérieures se comportent comme en frittage libre. D'un point de vue numérique, les 128 grains arrangés périodiquement sur un substrat ont un comportement analogue à celui des 9 grains, avec un changement de régime des flux, une fois que l'équilibre angulaire est atteint. Cependant, la trop forte symétrie de l'arrangement initial cumulée aux effets de bords n'a pas permis de montrer un gradient de porosité induit par la contrainte liée au substrat. Toutefois, même si le nombre de grains est insuffisant pour cette étude, nous avons montré que la modélisation Monte Carlo rend compte efficacement de l'évolution de systèmes relativement complexes (une centaine de grains), en comparaison aux autres modèles numériques microscopiques.

Dans le cas d'une céramique, le seuillage des images étant trop imprécis, seule une tendance de comportement a pu être montrée. Il semblerait que la densité soit plus élevée à partir de 450 μm par rapport au substrat, mais cette hypothèse demande à être vérifiée par d'autres méthodes expérimentales.

V – 3. Conclusion

La première partie de ce chapitre relative à l'influence locale d'un substrat au cours du frittage a montré que la modélisation Monte Carlo 2D met en évidence la même courbure des interfaces grain/substrat et la même évolution de la forme des pores que l'expérience, pour le verre et pour l'alumine. Nous avons retrouvé expérimentalement et numériquement que les angles d'équilibre jouent un rôle prépondérant sur l'évolution du système. Les simulations numériques ont, de surcroît, mis en évidence deux régimes dans l'évolution des flux de matière. Dans le premier, les flux sont identiques pour tous les grains. Puis, lorsque les angles d'équilibre sont atteints, le second régime prend place. Celui-ci correspond à des flux de matière coopératifs depuis la surface vers le substrat afin de minimiser la surface extérieure et éliminer la porosité interne.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude macroscopique du frittage libre et contraint. Nous avons vérifié, pour le verre et pour l'alumine, que la cinétique de frittage associée au frittage libre est plus élevée que celle associée au frittage libre, en début de frittage. Quant à l'étude de la répartition de la porosité sur les échantillons libres et contraints, nos résultats suggèrent une variation de densité en fonction de la distance par rapport au substrat. Cet effet apparaît nettement pour le verre et seulement une tendance est observée sur la céramique. Aussi, pour cette dernière, une confirmation expérimentale doit être envisagée, à l'aide d'un laminographe, par exemple.

D'un point de vue numérique, nous avons montré que la modélisation Monte Carlo s'applique à des systèmes plus complexes que ceux que nous avons étudiés précédemment. Les mêmes évolutions que sur les systèmes contenant neuf grains sont observées. Par contre, un empilement d'une centaine de grains sur un substrat reste insuffisante pour caractériser la distribution de la porosité en frittage contraint.

Références bibliographiques :

1. Lam, D.C. and F.F. Lange, *Microstructural observations on constrained densification of alumina powder containing a periodic array of sapphire fibers*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(7): p. 1976-78.
2. Scherer, G.W. and T.J. Garino, *Viscous sintering on a rigid substrate*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**: p. 216-20.
3. Carroll, D.R. and M.N. Rahaman, *An initial stage model for the sintering of constrained polycrystalline thin films*. J. Euro. Ceram.Soc., 1994. **14**(5): p. 473-9.
4. Bernache-Assollant, D., *Le frittage des céramiques et des métaux*. Ind. Ceram. et Verr., 1997. **925**: p. 257-74.
5. Rödel, J. and A.M. Glaeser, *Pore drag and pore-boundary separation in alumina*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(11): p. 3302-12.
6. Bordia, R.K. and R. Raj, *Sintering behaviour of ceramic films constrained by a rigid substrate*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(6): p. 287-92.
7. Garino, T.J. and H.K. Bowen, *Kinetics of constrained-film sintering*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(2): p. 251-7.
8. Bang, J. and L. Guo Quan, *Densification kinetics of glass films constrained on rigid substrates*. J. Mater. Res., 1995. **10**(5): p. 1321-26.
9. Bang, J. and L. Guo Quan, *Constrained-film sintering of a borosilicate glass: In situ measurement of film stresses*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(3): p. 813-15.
10. Bordia, R.K. and A. Jagota, *Crack growth and damage in constrained sintering films*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(10): p. 2475-85.
11. Cai, P.Z., D.J. Green, and G.L. Messing, *Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates. II. Viscoelastic stress computation*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(8): p. 1940-8.
12. Cai, P.Z., D.J. Green, and G.L. Messing, *Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates. I: Experimental observations of processing defects*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(8): p. 1929-39.
13. Mori, K., M. Ohashi, and K. Osakada, *Simulation of macroscopic shrinkage behaviour in sintering of powder compact*. Int. J. Mech. Sci., 1998. **40**(10): p. 989-99.
14. Parhami, F. and R.M. McMeeking, *Computer simulation of solid state sintering of powders through discrete element method*. Mech. Mater. Proc. Manuf., 1994. **194**: p. 203-11.

15. Letullier, P., *Conception et réalisation d'un matériau céramique endommageable : étude du frittage et du comportement à la rupture d'une céramique stratifiée à microstructure duplexe.*, Thèse *Sciences des Matériaux*. 1994, Bordeaux I: Bordeaux. p. 151.
16. Jeulin, D. *Modélisation morphologiques pour la physique des milieux aléatoires.* in *Visualisation Image Modélisation*. 2001. Nancy.
17. Gay, M., *Caractérisation de la neige, du névé et de la glace par traitement d'images,* in *Physique*. 1999, Joseph Fourier - Grenoble I: Grenoble. p. 200.

Chapitre VI

La microtomographie

VI – 1. PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE X.....	175
VI – 1.1. La physique mise en jeu.....	175
VI – 1.1.1. Différents modes d'acquisition.....	175
VI – 1.1.2. La tomographie par transmission des rayons X.....	176
VI – 1.1.3. le coefficient d'atténuation linéaire μ	177
VI – 1.1.4. Différents dispositifs expérimentaux.....	178
VI – 1.1.5. Différentes sources, différentes échelles.....	179
VI – 1.2. La microtomographie associée au synchrotron de troisième génération.....	180
VI – 1.2.1. Radiation synchrotron et microtomographie.....	180
VI – 1.2.2. La ligne ID-19 de l'ESRF.....	182
VI – 1.3. La reconstruction en 3 dimensions.....	182
VI – 1.3.1. La méthode de reconstruction.....	182
VI – 1.3.2. La rétro-projection.....	184
VI – 1.3.3. La tomographie "locale".....	185
VI – 2. ETUDE DU FRITTAGE DE BILLES DE VERRE.....	186
VI – 2.1. Préparation des échantillons et acquisition.....	186
VI – 2.2. Un exemple de reconstruction.....	187
VI – 2.3. Evolutions microstructurales à l'échelle du grain.....	193
VI – 2.3.1. Evolution morphologique sur quelques sections.....	193
VI – 2.3.2. Evolution morphologique sur un volume de $(200 \mu\text{m})^3$	195
VI – 2.3.3. Quelques résultats quantitatifs obtenus dans ce sous-volume.....	198
VI – 2.3.4. Discussion et conclusion.....	200
VI – 2.4. Evolution de la porosité en frittage contraint.....	201
VI – 2.4.1. Distribution de la porosité sur un échantillon contraint de 3 mm.....	201
VI – 2.4.2. Evolution de la porosité sur un échantillon contraint de 6 mm.....	205
VI – 2.5. Conclusion partielle.....	208
VI – 3. MICROTOMOGRAPHIE SUR DES CERAMIQUES.....	209
VI – 3.1. Une voie originale de préparation de sphères cristallisées.....	209
VI – 3.2. Reconstructions.....	212
VI – 4. PERSPECTIVES.....	215
V – 5. CONCLUSION.....	216
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	217

Chapitre VI : La microtomographie

Toutes les études menées en 2D sur l'évolution d'un matériau en cours de frittage sont confrontées au problème de la représentativité des résultats obtenus (tailles de grain, de cou,...). Avec les progrès récents en imagerie et plus particulièrement en tomographie, il est enfin possible de suivre en 3D et de manière non destructive l'évolution d'un matériau dans son volume. Cette nouvelle possibilité devrait permettre aux céramistes de répondre à bon nombre de questions jusqu'alors restées en suspend.

Le principe de base de la tomographie consiste à soumettre un objet à une source de rayonnement et à mesurer l'absorption résultante [1]. En considérant les absorptions mesurées pour différentes positions angulaires, il est possible de reconstruire une image de celui-ci en 3D.

Dans un premier temps, les différentes étapes permettant la reconstruction en 3D d'un objet seront présentées. Puis deux exemples, l'un sur un verre et l'autre sur un composé cristallisé, montreront la richesse d'informations que procure cette technique.

VI – 1. Principe de la tomographie X

Le terme “tomographie” fait référence à la description d’une section de matière à l’intérieur d’un matériau massif et donne accès à des images spécifiques qui dépendent de la nature de l’excitation physique choisie. Les plus courantes sont :

- les ultrasons,
- un champ magnétique (dans le cas de la résonance magnétique nucléaire),
- les rayons X et γ ,
- un champ électrique (dans le cas de la tomographie par impédance ou capacitance).

La tomographie est une technique relativement nouvelle puisque les premières images ont été obtenues en 1957 par Bartolomew et Casagrande [2] qui ont réussi à caractériser la densité de particules d’un lit fluidisé à l’intérieur d’un tube. Les premières images médicales ont été réalisées par Hounsfield en 1972, et la plupart des applications industrielles ont commencé à se généraliser vers la fin des années quatre-vingt. Le développement relativement lent de cette technique s’explique par la grande quantité de données à traiter, nécessitant des capacités informatiques spécifiques en terme de mémoire et de rapidité. Les apports de la tomographie assistée par ordinateur (CT – Computed Tomographie) sont considérables. Son domaine d’application s’étend de la caractérisation de matériaux composites, à une résolution proche du micron, jusqu’à des pièces de moteur d’avion, à une résolution de 5 centimètres. En contrôle non destructif (CND ou NDT – Non-destructive testing) comme dans le domaine de la caractérisation des matériaux, les tomographies par rayons X et γ sont actuellement les plus utilisées.

VI – 1.1. La physique mise en jeu

VI – 1.1.1. Différents modes d’acquisition

Le dispositif expérimental le plus simple consiste à détecter les photons transmis au travers de l’objet étudié (Figure VI-1). Cette technique, la “tomographie par transmission”, donne une carte du coefficient d’atténuation linéaire, μ , qui dépend de la densité ρ et du numéro atomique Z du matériau étudié.

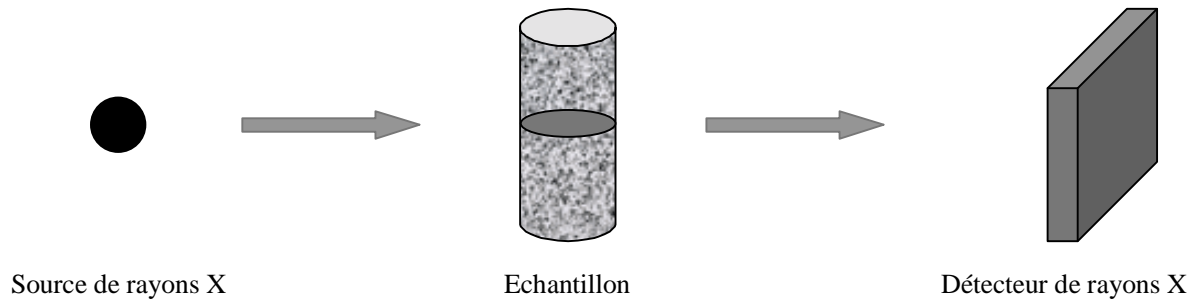


Figure VI-1: Principe de la tomographie par transmission des rayons X.

Pour les études nécessitant de différencier ρ et Z , trois techniques sont envisageables :

- la tomographie par transmission, en travaillant à deux énergies différentes,
- la “tomographie des électrons diffus” [3, 4] qui est basée sur la différenciation nette entre les électrons diffus Rayleigh et Compton. Le rapport entre ces deux quantités est uniquement proportionnel à Z et ne dépend pas de la densité,
- la “tomographie par émission” [5] qui consiste à détecter les photons émis par l’objet lui-même.

VI – 1.1.2. La tomographie par transmission des rayons X

La tomographie par transmission étant la technique la plus utilisée dans le domaine industriel et médical, seule celle-ci sera présentée ici. Elle se base sur l’application de l’équation (1) dite de Beer-Lambert, ou “loi d’atténuation”. La figure VI-2, montre un schéma simplifié du principe de détermination de l’atténuation sur une section d’un matériau.

$$N_1 = N_0 \exp\left(- \int_{\text{chemin}} \mu(x, y_1) dx\right) \quad (1)$$

L’atténuation $\int \mu(x, y_1)$ le long du chemin considéré peut être déterminée à partir de la mesure de N_0 , le nombre de photons émis par la source et de N_1 , le nombre de photons transmis à travers la ligne de l’échantillon d’ordonnée $y = y_1$.

$$\ln\left(\frac{N_0}{N_1}\right) = \int \mu(x, y_1) dx \quad (2)$$

En radiographiant l’échantillon dans plusieurs positions angulaires, pour une même section (pour $y = y_1$), la transformée dite de Radon de celle-ci est obtenue [6]. L’inversion de la transformée de Radon permet de retrouver le coefficient d’absorption linéaire $\mu(x, y)$ de

chaque point de la section considérée et de reconstruire son image. En répétant cette démarche sur toute la hauteur de l'échantillon, celui-ci peut être reconstruite en trois dimensions.

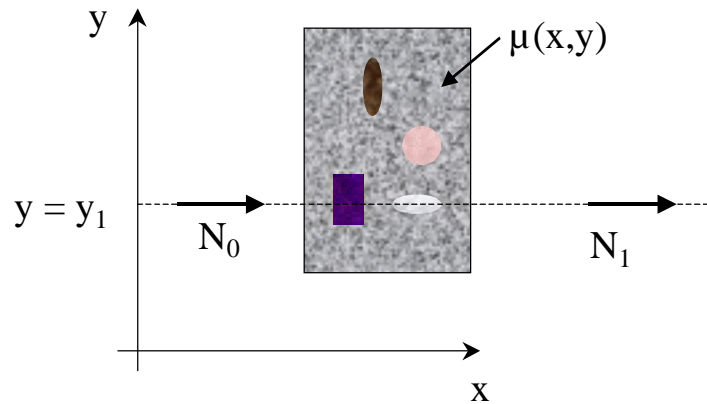


Figure VI-2 : Schéma simplifié du principe de détermination de l'atténuation sur une section d'un matériau pour une ordonnée $y = y_1$.

VI – 1.1.3. le coefficient d'atténuation linéaire μ

La tomographie par transmission délivre une carte de $\mu(x,y)$ qui dépend de E , l'énergie des photons, de ρ , la densité et de Z , le numéro atomique du matériau étudié. La figure VI-3 montre l'évolution du coefficient d'atténuation de masse, μ/ρ , en fonction de l'énergie des photons incidents pour le carbone ($Z = 6$) et pour le fer ($Z = 26$).

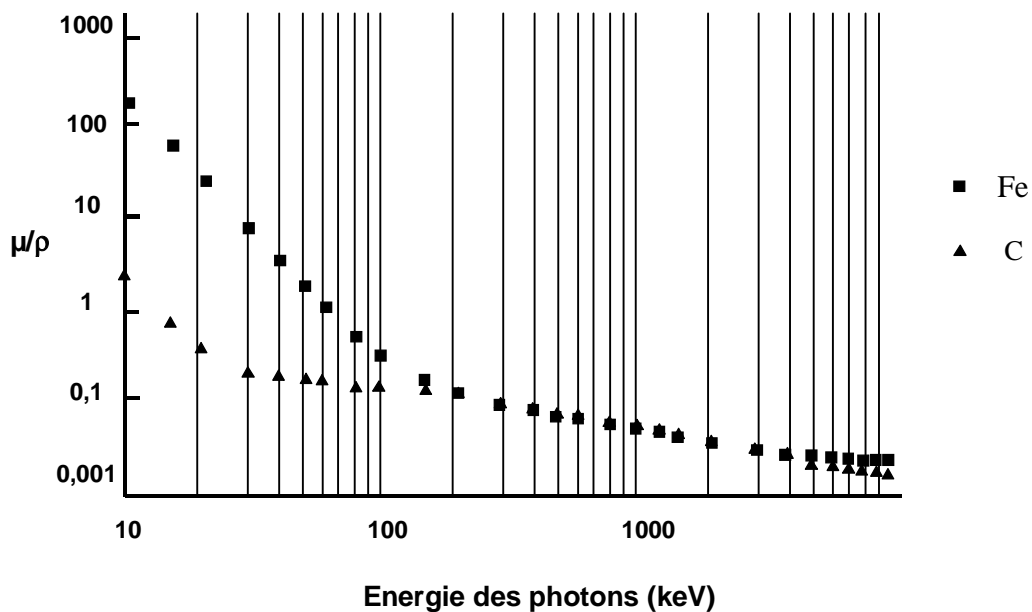


Figure VI-3: Evolution du coefficient d'atténuation de masse (μ/ρ) en fonction de l'énergie des photons incidents, pour le fer et pour le carbone.

Deux domaines apparaissent sur la figure VI-3. Dans le premier domaine ou “domaine photoélectrique”, qui correspond aux énergies inférieures à 200 keV, μ/ρ dépend fortement de E et de Z. L'équation (3) est couramment utilisée pour décrire ce comportement [7].

$$\frac{\mu}{\rho} = K \frac{Z^4}{E^3} \quad (3)$$

où K est une constante. Cette équation implique que, pour une énergie donnée, μ est proportionnel à ρ et à Z^4 . Prendre des images dans le domaine photoélectrique mène donc à quelques restrictions :

- une comparaison de ρ entre deux parties de l'objet (ou entre deux objets) peut être effectuée seulement si Z est constant (même numéro atomique ou même composition)
- un changement de ρ entre deux parties de l'objet peut être masqué par un changement de numéro atomique dans la direction opposée.

Ceci montre bien qu'une séparation claire entre Z et ρ ne peut être obtenue dans le domaine photoélectrique à moins de prendre deux images de tomographie à deux énergies différentes.

Dans le second domaine, appelé “domaine Compton”, au-dessus de 200 keV, μ peut être considéré comme faiblement dépendant de Z et de l'énergie des photons. Ainsi, la tomographie délivre une information sensiblement proportionnelle à ρ . Cependant, compte tenu de la haute énergie des photons, le contraste à l'intérieur de l'objet est faible.

VI – 1.1.4. Différents dispositifs expérimentaux

Il existe trois grandes familles de tomographes différenciées par le type de détecteur utilisé (figure VI-4) :

- Détecteur 1D (figure VI-4-a) : il représente le dispositif le plus simple. Dans ce cas le détecteur est composé d'un seul élément photosensible. Le temps pour scanner l'échantillon est très long car celui-ci doit être translaté. Les projections successives sont alors acquises pour différents angles de rotation. Un demi-tour est suffisant pour reconstruire une section de l'échantillon.
- Détecteur 2D (figure VI-4-b) : ce détecteur en ligne permet des temps d'acquisition plus courts, mais une rotation complète de l'échantillon est nécessaire compte tenu de la divergence du faisceau.

- Détecteur 2D (figure VI-4-c) : avec ce détecteur plan, l'acquisition est optimisée, et la reconstruction directe de l'objet peut être obtenue [8]. Lorsque le faisceau est divergent, un tour complet est nécessaire pour l'acquisition, quand celui-ci est parallèle, un demi-tour suffit. C'est ce troisième type de détecteur qui est utilisé, dans le domaine de la recherche en science des matériaux et en microtomographie synchrotron.

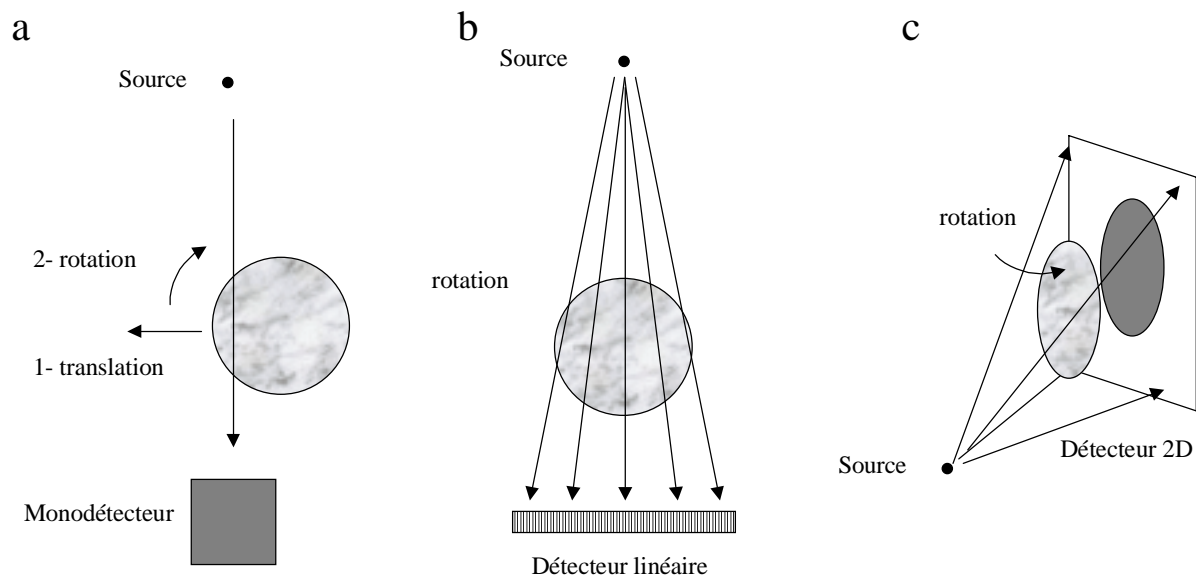


Figure VI-4: Différents dispositifs expérimentaux utilisés en tomographie industrielle. a) première génération de scanner, b) détecteur linéaire, c) Scanner 2D.

VI – 1.1.5. Différentes sources, différentes échelles

Industriellement, la tomographie des rayons X est principalement utilisée dans le domaine des tests non destructifs, et plus particulièrement pour détecter des défauts de fabrication. Elle est aussi employée pour caractériser localement des matériaux, en terme de densité par exemple, pour assister la conception de nouveaux composants et pour contrôler en continu des pièces en cours de fabrication. Dans la majorité des cas les tubes à rayons X standards (160 kV), donnant une résolution de l'ordre du millimètre, suffisent. Pour des études plus spécifiques, sur des pièces plus lourdes ou plus grandes, des générateurs plus puissants doivent alors être utilisés.

Les détecteurs sont classés en quatre familles :

- Les détecteurs par ionisation de gaz, longtemps utilisés dans le secteur médical, pour leur large gamme dynamique. Remplis d'un gaz ayant un numéro atomique élevé, ils permettent de travailler à haute énergie.
- L'intensification d'image, utilisée industriellement pour les tests non destructifs. Leur faible gamme dynamique ainsi que la distorsion des images nécessitent cependant quelques précautions. Toutefois, des images 3D peuvent être obtenues.
- Les scintillateurs, composés d'un matériau fluorescent (Gd_2O_2S ou CsI par exemple) et couramment utilisés aujourd'hui. Ils sont couplés, soit à un photomultiplicateur (ou à des photodiodes), soit à un écran recouvert d'un matériau fluorescent.
- Les réseaux de semi-conducteurs (CdTe ou ZnCdTe), permettant une détection directe des photons, semblent prometteurs. Des applications à haute énergie sont envisageables.

VI – 1.2. La microtomographie associée au synchrotron de troisième génération

Aujourd'hui, les outils de caractérisation les plus puissants nécessitent de recourir à la radiation synchrotron. L'utilisation de ces sources modernes de radiations en tomographie permet d'augmenter le rapport signal sur bruit, mais également d'augmenter la résolution spatiale, de simplifier le dispositif expérimental, d'effectuer des mesures quantitatives plus précises et de réaliser des images en contraste de phase.

VI – 1.2.1. Radiation synchrotron et microtomographie

La radiation synchrotron est une radiation électromagnétique produite par des électrons ultra-relativistes (énergie de quelques GeV). Les électrons sont initialement accélérés dans un accélérateur linéaire, puis dans un accélérateur secondaire. Une fois dans l'anneau de stockage, ils sont déviés par les aimants de courbure et génèrent un faisceau de rayons X tangent à l'anneau (figure VI-5) appelé rayonnement synchrotron. Les "lignes de lumière", où le faisceau est utilisé, sont donc elles aussi tangentes à l'anneau (figure VI-5).

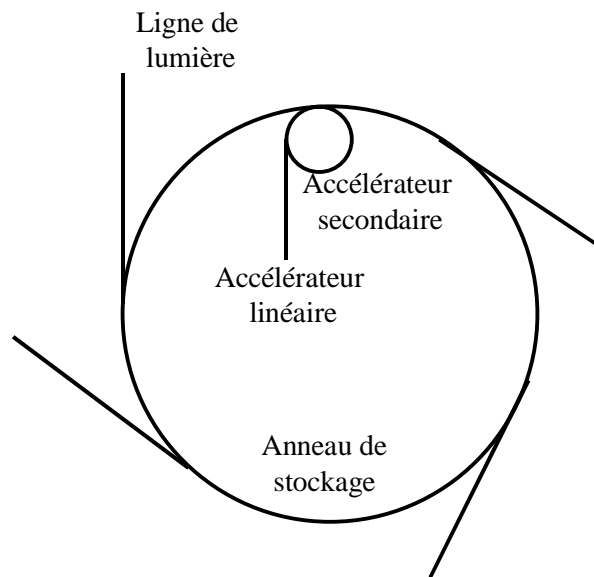


Figure VI-5 : Schéma d'une source de rayonnement synchrotron. Les électrons sont initialement accélérés dans l'accélérateur linéaire, puis dans le secondaire. Une fois dans l'anneau de stockage, ils sont déviés par les aimants de courbure et génèrent un faisceau de rayons X tangent à l'anneau.

Les principales caractéristiques du rayonnement synchrotron, et plus particulièrement celui produit à l'ESRF, utiles pour des applications microscopiques, sont :

- une très haute intensité du faisceau de rayons X,
- une très haute énergie (6 GeV) des électrons produisant des radiations permettant d'accéder à des énergies très élevées (> 100 keV),
- la petite taille du faisceau d'électrons (< 100 μm) conduisant à une brillance très élevée mais aussi à une faible extension angulaire de la source et à la cohérence du faisceau de rayons X.

Ces caractéristiques permettent de réaliser des expériences de microtomographie améliorées ou complètement nouvelles, en utilisant :

- un faisceau très intense, homogène, monochromatique, parallèle (contrairement aux tomographes industriels à relativement faible énergie, dont le faisceau est polychromatique et divergent),
- les propriétés de cohérence du faisceau, donnent accès, en ajustant la distance entre l'échantillon et le détecteur, à des images en contraste de phase, qui permettent de détecter des contours et des fissures de dimension réelle inférieure à la résolution [9].

VI – 1.2.2. La ligne ID-19 de l'ESRF

Sur cette ligne de lumière, l'enceinte de mesure est placée à 145 mètres de l'anneau délivrant ainsi un faisceau relativement large et très cohérent. Le faisceau monochromatique et parallèle présente de nombreux avantages pour la reconstruction des images qui peut se faire sans approximation. Le détecteur est une camera FRELON (Fast Readout Low Noise) développée à l'ESRF et répond aux exigences suivantes : une large dynamique, un faible niveau de bruit, et un temps d'exposition court [1]. Le nombre d'images par acquisition (correspondant au nombre de positions angulaires) doit être proche du nombre de pixels par ligne du détecteur. Usuellement, 900 images de 1024×1024 pixels, plus une centaine d'images de référence (afin de corriger l'atténuation du faisceau - correction de champ plat), sont nécessaires par échantillon pour reconstruire un objet de $(1024)^3$ voxels, ce qui représente 2 Gigabytes de données.

VI – 1.3. La reconstruction en 3 dimensions

Il existe différentes méthodes pour reconstruire en 3D l'intérieur d'un matériau en tomographie des rayons X transmis : des méthodes analytiques telle que la rétro-projection filtrée (FBP – Filtered Back Projection), ou des méthodes algébriques (ART – Algebraic Reconstruction Techniques).

Ces différentes méthodes faisant appel à un traitement mathématique relativement lourd, seule une introduction, présentant les différents résultats utiles à la compréhension générale de l'algorithme de rétro-projection, sera présentée. Cependant, le lecteur intéressé trouvera dans la bibliographie [10-13] les articles faisant référence dans le domaine, ainsi que les récents développements concernant les faisceaux coniques.

VI – 1.3.1. La méthode de reconstruction

Le principe de la tomographie consiste à construire en 2D ou en 3D la représentation de la structure interne d'un objet, à partir d'un jeu de mesures d'absorption, acquises sous différents

points de vue. En tomographie des rayons X, le paramètre qui est reconstruit, est le coefficient d'absorption linéaire μ de l'objet considéré.

D'une manière générale, le problème de la reconstruction tel qu'il se pose en tomographie des rayons X peut être modélisé de la façon suivante : le plan de coupe analysé est repéré par les systèmes de coordonnées respectifs (x,y) liés à l'échantillon et (u,v) liés à l'ensemble détecteur/faisceau (figure VI-6). Chaque rayon de projection est formé par l'ensemble des points (x,y) vérifiant : $u = x \cos\theta + y \sin\theta$. La projection s'effectue en géométrie parallèle, i.e. les rayons sont parallèles à l'axe v .

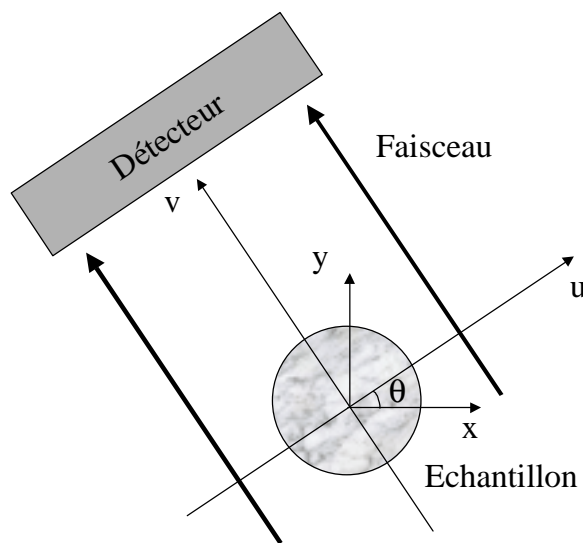


Figure VI-6 : Modélisation du problème de reconstruction. La direction de propagation du faisceau parallèle est représentée par l'axe v .

La fonction $f(x,y)$ désigne la grandeur physique recherchée (dans notre cas μ). Le but est de reconstruire f dans le plan de coupe analysé, à partir des valeurs projetées $p(u,\theta)$ définies par :

$$p(u,\theta) = \int_{\text{chemin}} f(x,y) dv \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x = u \cos\theta - v \sin\theta \\ y = u \sin\theta + v \cos\theta \end{cases}$$

Expérimentalement, cette intégrale traduit le fait qu'à chaque position angulaire (u,θ) du faisceau, la valeur mesurée $p(u,\theta)$ représente la somme cumulée des valeurs de $f(x,y)$ le long du rayon de projection.

La fonction p est appelée transformée de Radon de f . Le terme *projection* désigne l'ensemble des valeurs de $p(u,\theta)$ mesurées à θ fixé. Bien que pour plus de simplicité, elle soit, ici, décrite sous la forme continue, il faut noter que l'image est définie de façon discrète lors de la mise en œuvre des algorithmes, prenant ainsi en compte la largeur finie du faisceau et le nombre fini de mesures de $p(u,\theta)$ effectuées.

VI – 1.3.2. La rétro-projection

La rétro-projection permet de définir très simplement une estimation $F(x,y)$ de la grandeur locale $f(x,y)$ à reconstruire, en superposant les données provenant de toutes les projections. Plus exactement, le processus de rétro-projection des valeurs mesurées $p(u,\theta)$ s'écrit :

$$F(x,y) = \int_0^{\pi} p(u,\theta) d\theta \quad \text{avec } u = x \cos\theta + y \sin\theta$$

Ceci revient à sommer les contributions de tous les rayons de projection passant par le point (x,y) considéré.

Un exemple simple de reconstruction par rétro-projection à partir de seulement deux angles de vue permettra de comprendre qualitativement le processus. Considérons un spécimen fictif, représenté par une matrice objet de 6×6 pixels, avec un seul pixel de densité f non nulle (figure VI-7). Lors du processus de projection, les densités sont sommées le long de chaque rayon de projection. Inversement, les 2×6 valeurs $p(u_i, \theta_j)$ ainsi obtenues sont ensuite rétro-projetées afin de construire une image tomographique F de l'objet initial.

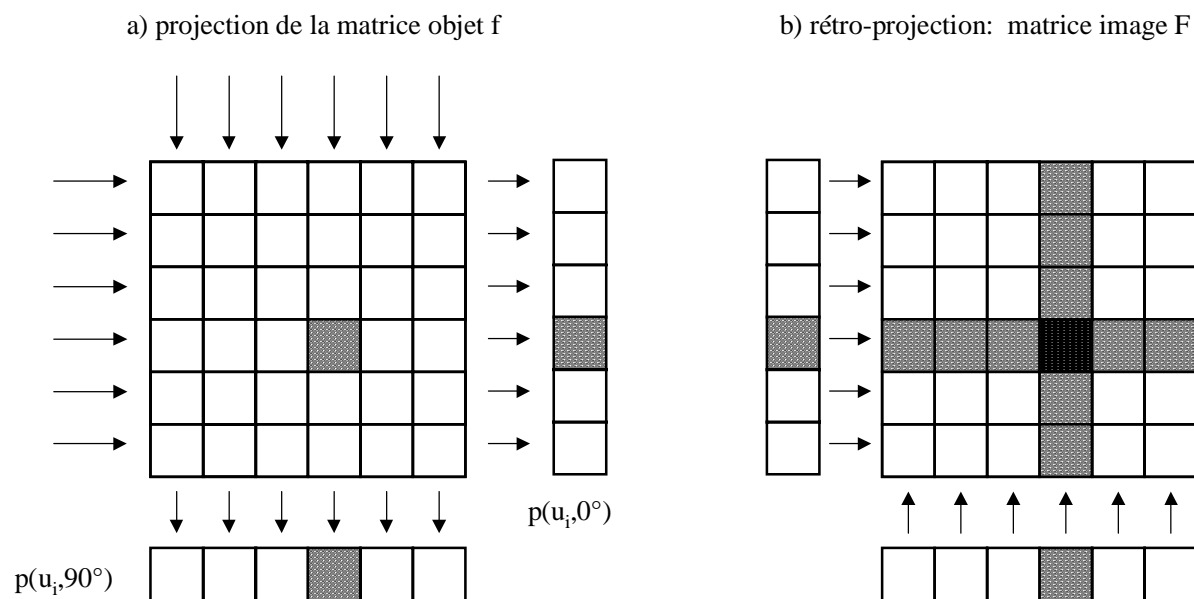


Figure VI-7: Projection et rétro-projection à partir de deux angles (0° et 90°). La distribution de densité de la matrice objet réapparaît dans l'image reconstruite par contraste entre les différents pixels. Cependant, la reconstruction génère des pixels artefacts autour du pixel central.

Cet exemple simple met en évidence le défaut de la méthode de rétro-projection : les pixels de densité non nulle sont artificiellement générés dans l'image reconstruite, formant un artefact « en étoile » autour du pixel central.

La modélisation dans l'espace de Fourier permet de montrer que l'image F obtenue par rétro-projection directe peut être en fait interprétée comme la convolution de l'image réelle f par une fonction $1/r$, avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Compte tenu de ce résultat, il suffit donc de mettre en œuvre une méthode de déconvolution pour avoir accès à l'image réelle f . La méthode la plus utilisée est la rétro-projection filtrée, basée sur une formule d'inversion exacte obtenue à partir d'un raisonnement dans l'espace de Fourier.

VI – 1.3.3. La tomographie “locale”

Une nouvelle forme de tomographie est apparue ces dernières années, la “tomographie locale”. Cette technique permet de reconstruire une région d'intérêt à l'intérieur d'un matériau de dimension supérieure à la largeur du faisceau de rayons X. Cette technique s'applique lorsque la zone à observer ne peut être extraite du matériau afin d'être complètement illuminée par le faisceau de rayons X. Dans la mesure où la zone d'intérêt est relativement bien centrée à l'intérieur du matériau et que celui-ci est homogène, peu d'artefacts sont

générés lors de la reconstruction, avec les algorithmes classiques. Cependant des recherches sont menées sur le développement d'algorithmes spécifiques à cette technique [14].

Dans cette première partie, relative au principe même de la tomographie, il a été montré que les différentes étapes nécessaires à la reconstruction d'un volume représentatif d'un matériau ont été décrites, depuis l'acquisition des images résultantes de l'absorption du matériau jusqu'à la rétro-projection permettant de construire une image en 3 dimensions.

VI – 2. Etude du frittage de billes de verre

Une première étude en microtomographie, à l'échelle du grain, a été réalisée dans le but de montrer l'évolution morphologique 3D de billes de verre, en cours de frittage. Une seconde, à l'échelle de la microstructure, a été effectuée pour mettre en évidence plus clairement le gradient de porosité induit par la présence d'un substrat, en frittage contraint.

VI – 2.1. Préparation des échantillons et acquisition

Les billes de verre utilisées pour cette étude sont identiques à celles qui ont servi pour l'étude 2D où un gradient de porosité a été mis en évidence en frittage contraint (chap. V, §V-2.2.2). Celles-ci ont été tamisées entre 100 et 150 μm pour obtenir une distribution de taille plus fine, centrée sur 120 μm .

Les différentes optiques de la ligne ID-19 de l'ESRF permettent de travailler à des résolutions comprises entre 0,4 et 40 μm . Les résolutions les mieux adaptées pour suivre les évolutions morphologiques à l'échelle du grain et à l'échelle de la microstructure sont de 1,90 et de 6,66 μm . Cependant, le choix de la résolution implique des contraintes en terme de taille d'échantillon. Pour une résolution de 6,66 μm , la zone d'acquisition maximale est de 6,8×6,8 mm^2 et seulement de 1,9 mm de large sur 0,8 mm de haut pour une résolution de 1,9 μm .

Des échantillons cylindriques de 6 mm de diamètre et 6 mm de haut ont été réalisés, pour l'acquisition à 6,66 μm . Ainsi, la totalité de l'échantillon entre dans le champ de la caméra.

Par contre, la préparation d'échantillons de 1,9 mm de diamètre, est relativement délicate à mettre en œuvre et les effets de bord seraient trop importants (environ quinze billes selon le diamètre de l'échantillon). Aussi, pour effectuer les acquisitions à 1,9 μm de résolution, la tomographie locale a été employée, sur des échantillons cylindriques de 3 mm de diamètre et de 5 mm de haut.

Les échantillons "libres", de 3 mm et de 6 mm de diamètre, ont été obtenus par compression à froid de billes de verre (enduites de PVA), à respectivement 1,5 et 3,5 MPa. Les échantillons "contraints" sont obtenus de la même manière, en compressant les billes sur un substrat cylindrique en verre. Le cycle thermique se compose d'une montée en température à 2,5°C/mn jusqu'à 650°C, suivi d'un palier d'une heure à cette température (déliantage), puis d'une montée à 5°C/mn jusqu'à 700°C et d'un palier de 10 minutes à cette température. Enfin la descente jusqu'à la température ambiante s'effectue à 10°C/mn. Ces échantillons, frittés 10 minutes, où les contacts entre grains assurent une tenue mécanique suffisante, ont servi d'état initial pour une série d'acquisition en tomographie. Ceux-ci sont alternativement frittés puis tomographiés, afin de suivre les évolutions morphologiques des mêmes microstructures.

Le choix de l'énergie du faisceau de photons incidents et du temps d'exposition sont primordiaux pour optimiser la dynamique de la caméra et augmenter le contraste entre les grains et les pores. Ce choix dépend du taux d'absorption du matériau (numéro atomique), de la taille des échantillons étudiés et de l'optique utilisée. Les acquisitions à 1,9 μm et à 6,66 μm de résolution ont été effectuées à des énergies respectivement de 17,5 et 25 keV.

VI- 2.2. Un exemple de reconstruction

De l'acquisition des données brutes, contenant la valeur du coefficient d'absorption, μ , en chaque point de l'échantillon, à la visualisation en 3D de l'image reconstruite, plusieurs étapes de traitement sont nécessaires.

Remarque : Il a été montré, dans le paragraphe VI-1.1.3, que μ dépend directement de l'énergie des photons incidents, de la densité ρ et du numéro atomique Z du matériau considéré, pour les énergies avec lesquelles nous avons travaillé (domaine photoélectrique). Notre matériau étant composé de billes de verre et de l'air occupant la porosité, une première

valeur du coefficient d'absorption, μ_B , est associée aux billes de verre, et une seconde, μ_A , correspond à la porosité. Le coefficient μ mesuré en chaque point de l'échantillon est donc compris entre ces deux valeurs et varie selon la fraction volumique de billes qu'il contient. Donc, dans notre cas, la valeur de μ seule suffit pour différencier les billes de verre de la porosité.

Deux programmes de reconstruction basés sur la méthode de rétro-projection filtrée sont disponibles au laboratoire :

- HST développé par A. Hamersley (ESRF-Grenoble),
- Volumic, développé par Créatis (INSA - Lyon).

La reconstruction d'un volume de $1024 \times 1024 \times 1024$ voxels nécessite environ 12 heures de calcul sur PC. La version optimisée de HST, gérant 4 Mega-octets de "mémoire cache", reconstruit le même volume en moins d'une heure, avec un processeur Alpha .

Afin de bien comprendre les différentes étapes permettant de reconstruire une image 3D d'un matériau, l'exemple d'un échantillon contraint, fritté 30 minutes, tomographié à $6,66 \mu\text{m}$ de résolution, est traité dans son intégralité.

Tout d'abord, les bornes du domaine à reconstruire doivent être définies. Ce domaine est un parallélépipède défini par deux points diagonaux (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) déterminés à partir des projections à 0° , dans le plan (x, z) et à 90° dans le plan (y, z) . Le volume V à reconstruire se déduit donc de ces points :

$$V = (x_2 - x_1) \times (y_2 - y_1) \times (z_2 - z_1) = N_x \times N_y \times N_z$$

Il est important de déterminer ces deux points avec soin afin de reconstruire uniquement le volume nécessaire à l'étude et d'optimiser la taille mémoire des volumes reconstruits. La figure VI-8, montre les projections à 0 et 90° . Le substrat, plus dense que les billes de verre frittées, apparaît en sombre sur le bas des images. Les rectangles définissant le parallélépipède à reconstruire, en pointillés dans les plans (x, z) et (y, z) , comprennent l'empilement de billes de verre et une faible portion de substrat ($N_x = N_y = 920$ et $N_z = 950$ pixels).

Le volume reconstruit est codé en réels sur quatre octets, dans un intervalle $]-\infty, +\infty[$ et conduit à une taille de fichier élevée (2 Gigabytes pour un volume de $(1024)^3$ voxels). Le recadrage,

dans un intervalle $[0,255]$, sur un octet (variable de type caractère), comporte le risque de perdre des informations mais permet de diviser par quatre la taille des fichiers.

Projection à 0 degré - Plan (x,z)

Projection à 90 degrés - Plan (y,z)

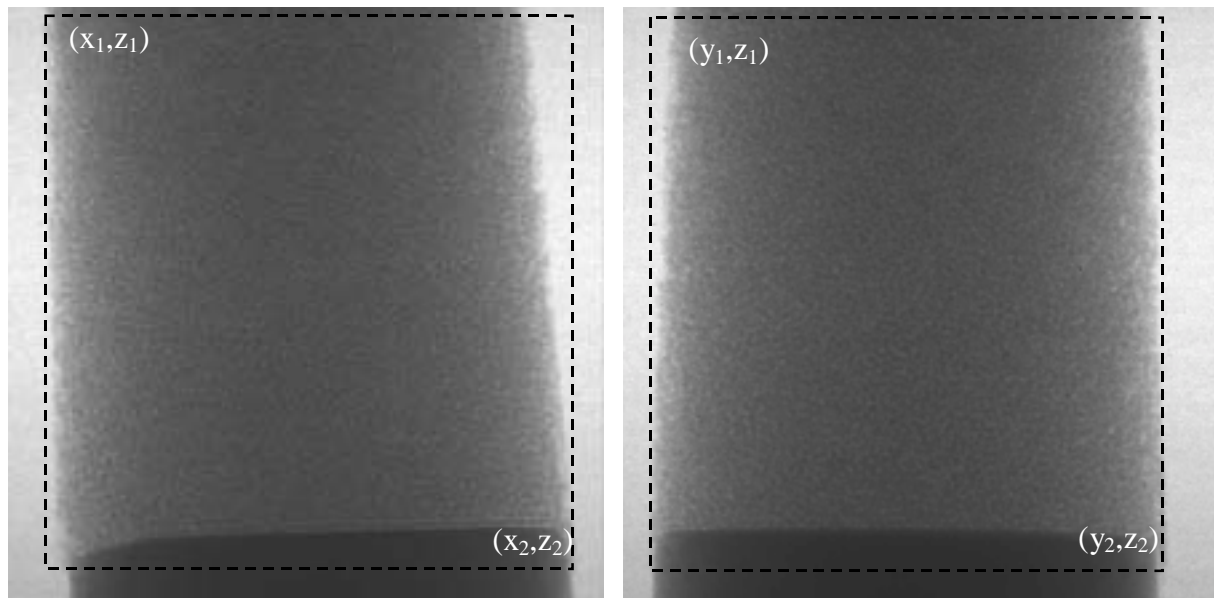


Figure VI-8 : Détermination des coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) des sommets diagonaux du parallélépipède à reconstruire. Les images, en 1024×1024 pixels, correspondent à $6,82 \times 6,82$ mm².

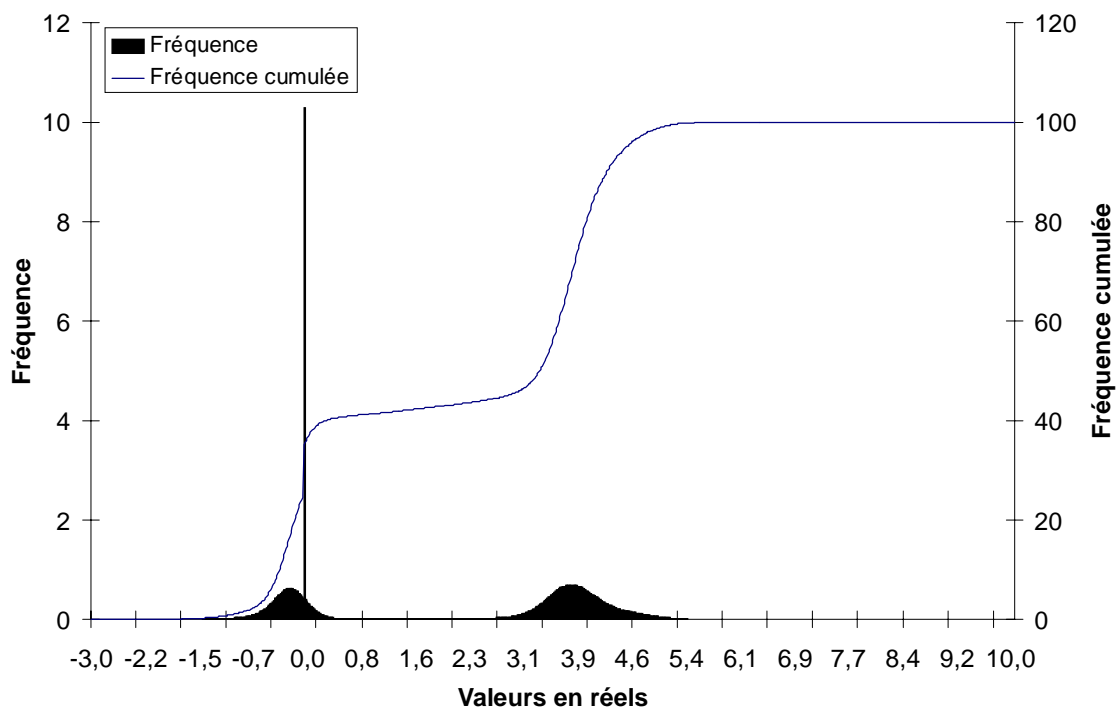


Figure VI-9 : Histogramme donnant la fréquence (%) de chaque niveau de gris, codé en réels, ainsi que l'histogramme cumulé.

Les bornes de l'intervalle à recadrer sont définies à partir de l'histogramme du volume reconstruit donnant la fréquence de chaque valeur, en réels. Sur notre exemple, l'histogramme de la figure VI-9 montre deux pics relativement larges et un très étroit. Ce dernier, centré sur zéro, correspond au niveau de gris du bord de l'image, en dehors de l'échantillon (figure VI-8). Le premier pic, assez large, est représentatif de la porosité à l'intérieur de l'échantillon et commence à un niveau de gris de $-1,7$. Le second, qui se finit vers $5,9$, correspond aux billes de verre. Le recadrage est donc effectué en 256 niveaux de gris, entre les valeurs réelles -3 et 6 . Les bornes de l'intervalle réel étant convenablement choisies, l'histogramme recadré, présenté sur la figure VI-10, est similaire à l'histogramme en réels de la figure VI-9.

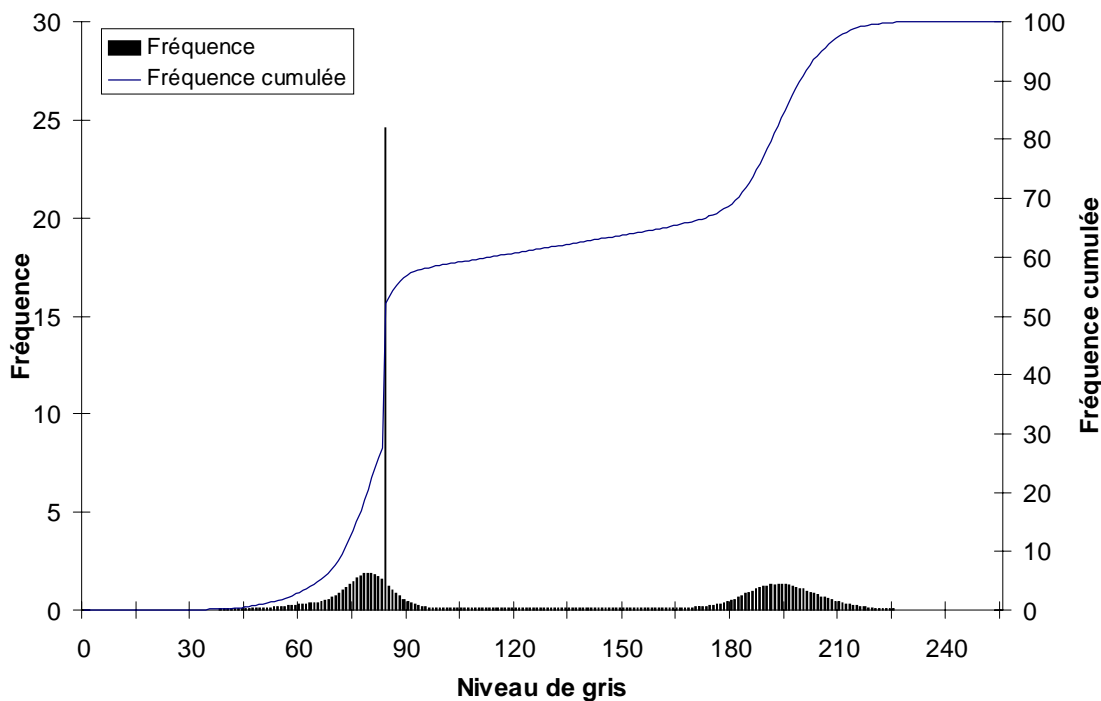


Figure VI-10: Histogramme recadré en caractères dans l'intervalle $[0,255]$ donnant la fréquence (%) de chaque niveau de gris ainsi que l'histogramme cumulé.

Un contrôle est effectué sur quelques sections, en haut ($N_z = 1$), au milieu ($N_z = 450$) et en bas ($N_z = 900$), du volume reconstruit (figure VI-11). Sur la section correspondant à $N_z = 900$, le substrat (incliné par rapport au plan de reconstruction) apparaît sur la partie gauche de l'image. L'histogramme de la figure VI-12, montre la fréquence de chaque niveau de gris, à l'intérieur du cadre en pointillés sur la figure VI-11, correspondant à une section médiane de l'échantillon ($N_z = 450$). Les bords de l'image n'étant plus pris en compte celui-ci ne présente que deux pics.

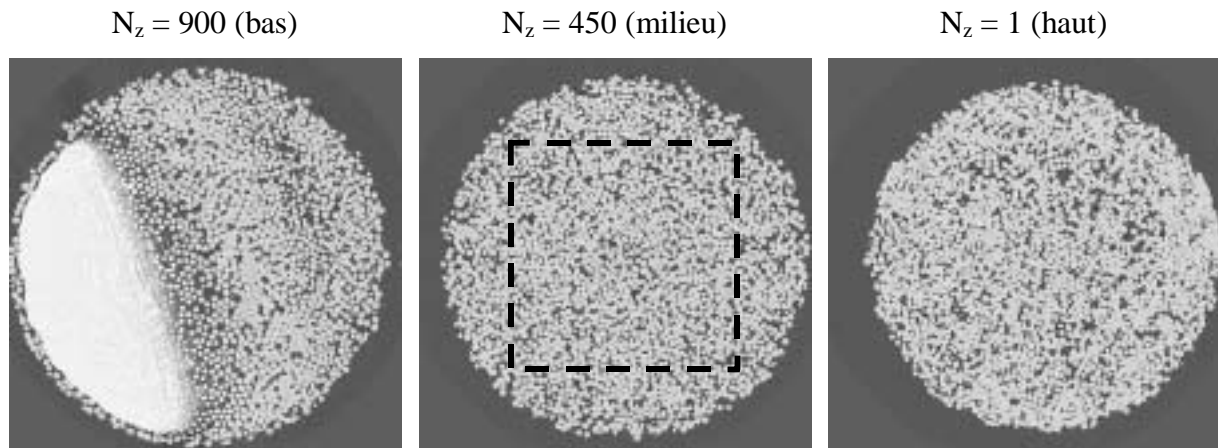


Figure VI-11 : Sections de contrôle reconstruites en haut, au milieu et en bas de l'échantillon. Les images sont en 920×920 pixels, soit un côté de 6,13 mm. Sur la section à $N_z = 450$, le carré en pointillé définit la zone de mesure de l'histogramme de la figure VI-12.

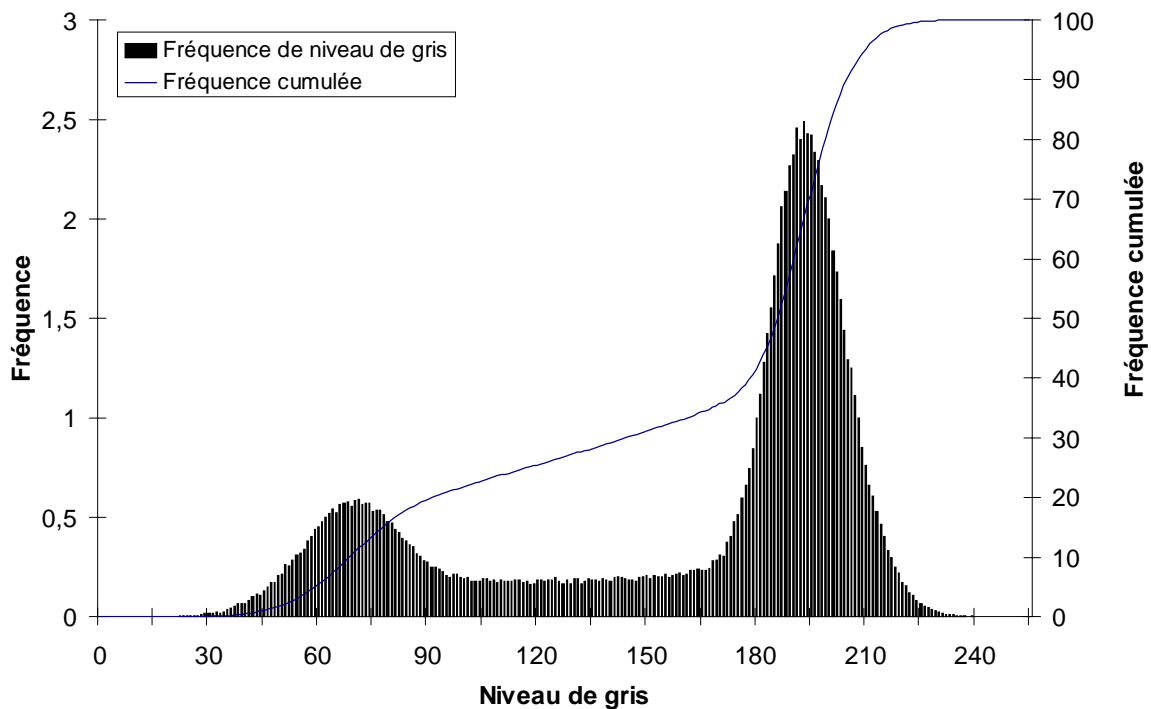


Figure VI-12 : Histogramme recadré en caractères dans l'intervalle $[0,255]$ donnant la fréquence (%) de chaque niveau de gris, ainsi que l'histogramme cumulé, de la section $N_z = 450$.

La visualisation 3D d'un volume peut être obtenue de la manière suivante : en considérant que l'ensemble des voxels représente une approximation discrète de la fonction μ sur une grille régulière, il est possible de construire une surface iso-valeur i.e., une surface dont tous les points seront associés à une même valeur de μ , en interpolant ces valeurs discrètes sur cette grille régulière. Un exemple simple est donné sur la figure VI-13 où l'iso-valeur $1/2$ est tracé à l'intérieur d'un cube dont 7 des 8 sommets sont au niveau 1, et un seul au niveau 0. Cette

surface iso-valeur correspond à un triangle qui passe par le milieu des trois arêtes du cube contenant le sommet d'indice 0.

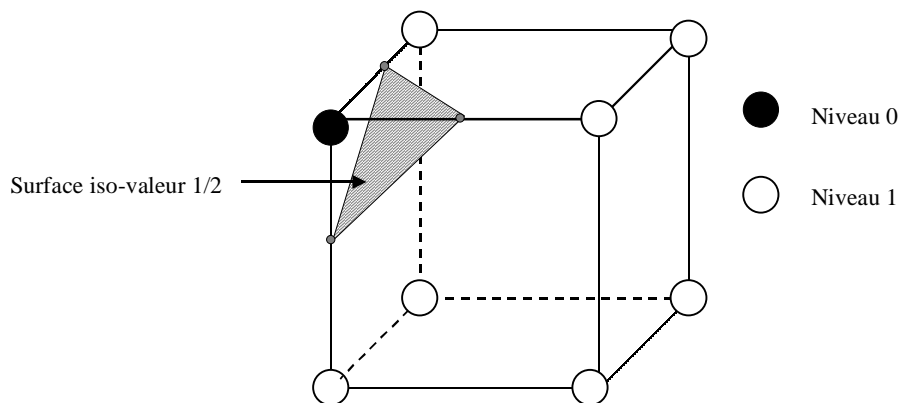


Figure VI-13 : Détermination de la surface iso-valeur 1/2 à l'intérieur d'un cube

Suivant le mode de fermeture de cette iso-valeur sur les frontières du volume reconstruit, soit la phase solide correspondant aux grains, soit la porosité est visualisée. L'iso-valeur permettant de séparer les grains de la porosité est prise à égale distance entre les sommets des deux pics de l'histogramme donnant la fréquence de chaque niveau de gris. Sur la figure VI-14, la surface iso-valeur 126, déterminée à partir de l'histogramme de la figure VI-12, est représentée pour un volume de $200 \times 200 \times 200$ voxels. Ce volume est pris au centre de l'échantillon et inclut une partie du substrat. Les visualisations sont réalisées avec le logiciel Explorer sur des stations de travail Silicon Graphics (SGI).

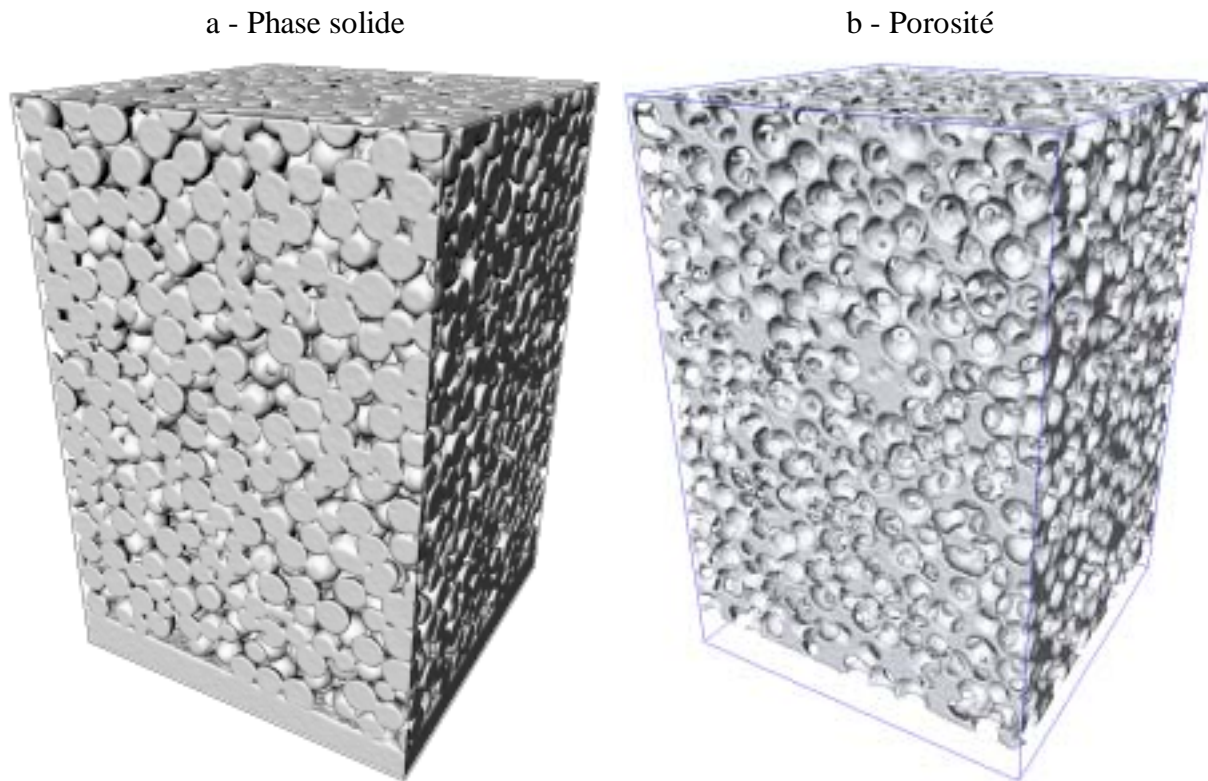


Figure VI-14 : Visualisation de la phase solide (a) et de la porosité (b) dans un volume de $200 \times 200 \times 300$ voxels, pris au niveau du substrat, ce qui correspond à un volume de $1,3 \times 1,3 \times 1,95 \text{ mm}^3$.

VI – 2.3. Evolutions microstructurales à l'échelle du grain

L'étude du frittage, à l'échelle du grain, a été effectuée en tomographie locale, avec une résolution de $1,9 \mu\text{m}$, sur un échantillon contraint de 3 mm de diamètre. Dans un premier temps, les évolutions morphologiques du système seront commentées sur les mêmes sections de l'échantillon, après différents temps de frittage. Puis, l'évolution morphologique de quelques grains, à l'intérieur d'un sous-volume, sera présentée. Enfin quelques résultats quantitatifs tels que les évolutions de la porosité et de la taille des cous entre les grains, seront discutés.

VI – 2.3.1. Evolution morphologique sur quelques sections

La tomographie est une technique de caractérisation non destructive, elle permet donc de suivre l'évolution de la même section interne de l'échantillon en cours de la densification. Cependant, il est nécessaire de retrouver celle-ci aux différents temps de frittage, à l'intérieur

des volumes reconstruits. Ce sont les petites bulles d'air, internes à certaines billes de verre, qui ont servi de repère. La figure VI-15 présente quatre sections situées approximativement à la même hauteur du même échantillon pour différents temps de frittage. Les carrés superposés aux images des sections indiquent la zone nous ayant servi à suivre les particules d'une tomographie à l'autre.

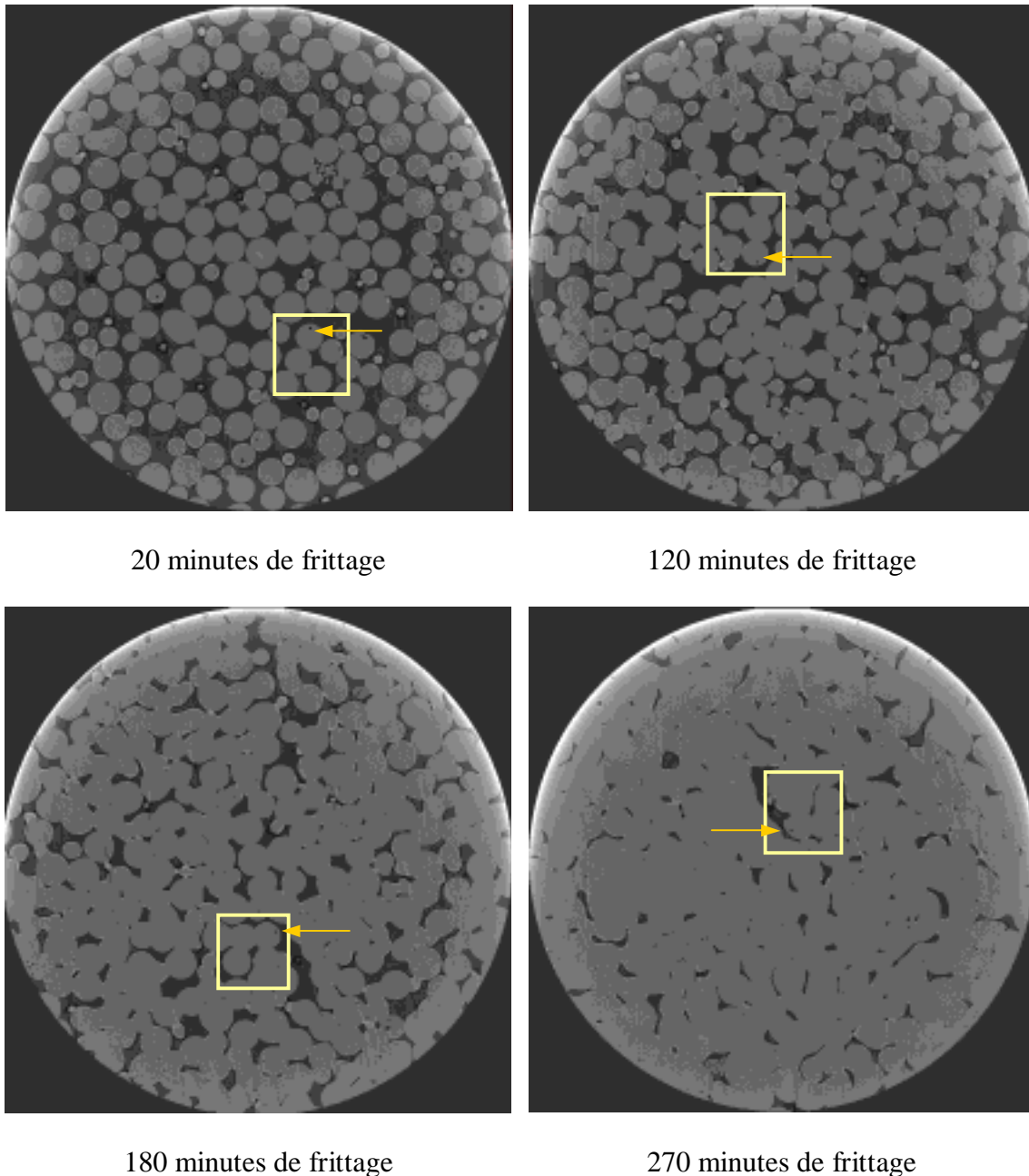


Figure VI-15 : Images à différents temps de frittage de la même section de l'échantillon étudié. Les carrés montrent la zone ayant servi de repère. Celles-ci sont identifiées à partir des bulles à l'intérieur des billes et indiquées ici par les flèches.

Après 20 minutes de frittage, les sections des grains apparaissent bien circulaires et régulières, le système est encore très proche de la configuration initiale (porosité surfacique de 36 % environ) correspondant à un empilement aléatoire compact de sphères. Seuls quelques grains ont été brisés lors de la compaction de l'échantillon. Après 120 minutes, la plupart des sphères sont maintenant connectées à plusieurs voisines mais restent facilement discernables. Le nombre de contacts a notablement augmenté et la porosité surfacique est maintenant égale à 27 %. Après 180 minutes, la porosité surfacique chute à 16 %. Les grains ne sont plus sphériques et deviennent difficiles à identifier. Après 270 minutes, la porosité est d'environ 8 %. Seuls les pores les plus gros subsistent. Ces pores correspondent aux zones initialement peu denses. C'est par exemple le cas de la zone située juste à côté du carré ayant servi de repère.

VI – 2.3.2. Evolution morphologique sur un volume de $(200 \mu\text{m})^3$

A partir des positions de la zone repérée (figure VI-15), des sous-volumes de $(200 \mu\text{m})^3$ ont été reconstruits afin de visualiser en 3D les évolutions morphologiques de quelques billes au cours du frittage. Ces images sont à notre connaissance les premières représentations de l'évolution d'un même système granulaire en cours de frittage. La figure VI-16 montre les deux modes de représentation de la micro-géométrie interne de ces volumes : à gauche, la phase solide et à droite, la porosité (ou espace poral). Sur ces images il est aisé d'identifier les bulles internes aux billes de verre (face avant des cubes) qui ont servi de repère pour retrouver le même ensemble de grains d'une acquisition à l'autre. Sur la phase solide, les grains ressemblent aux images classiques obtenues en microscopie électronique à balayage. Cependant, avec cette dernière technique, seule l'évolution de grains de la surface de l'échantillon pourrait être obtenue. La richesse de la tomographie tient surtout aux informations contenues dans l'espace poral qui met en évidence les phénomènes microstructuraux liés au frittage tels que l'augmentation de la taille des cous entre les grains, l'apparition et la coalescence des cous.

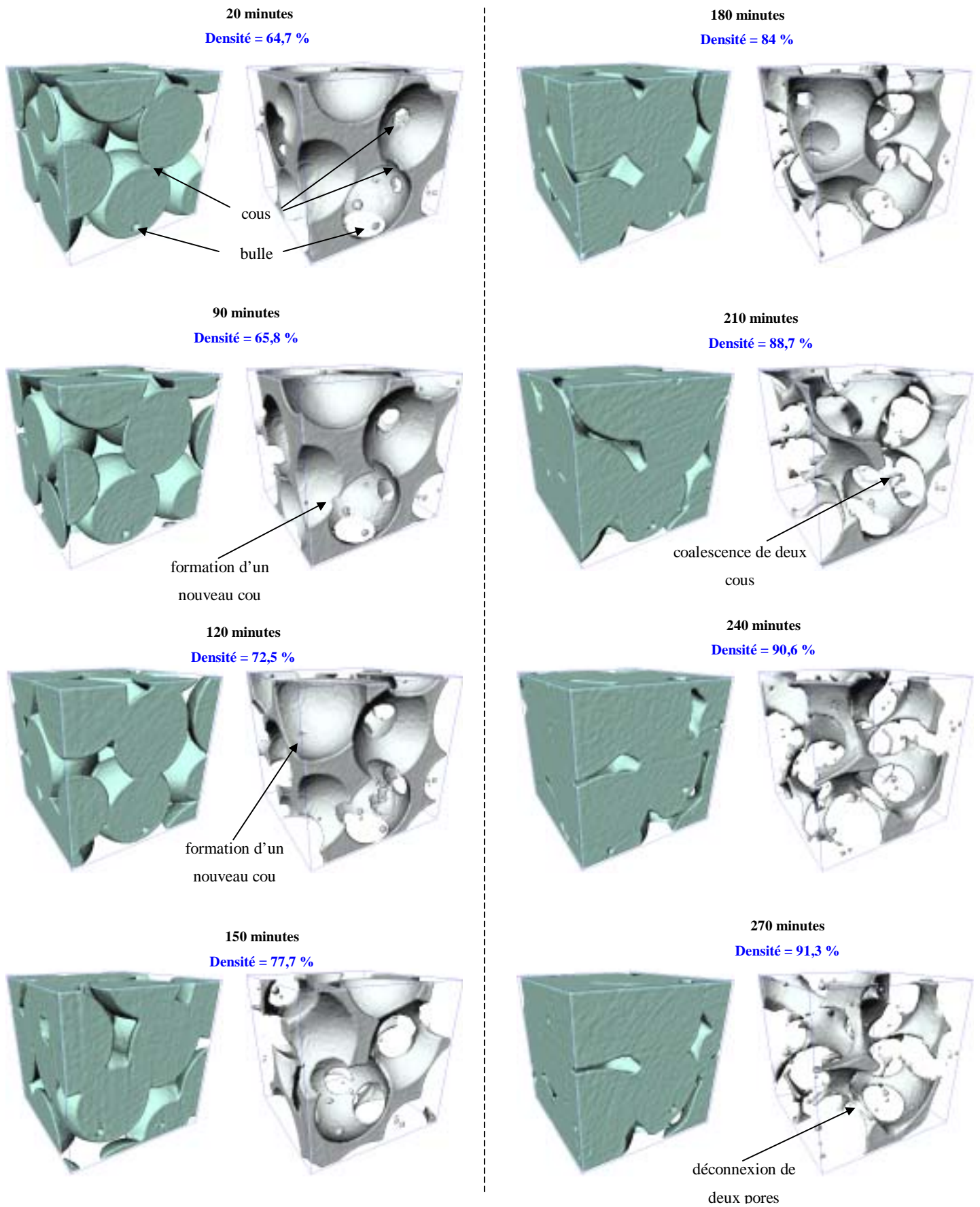


Figure VI-16 : Evolution du frittage à l'intérieur d'un échantillon contraint de 3 mm de diamètre. Le volume reconstruit correspond à $(200 \mu\text{m})^3$. Les images montrent la phase solide ainsi que l'espace poral correspondant.

Le commentaire de l'évolution morphologique du système ne peut être dissocié de l'évolution de la densité et de la taille des cous à l'intérieur de celui-ci. Leur mode de détermination sera décrit dans le paragraphe suivant. A partir de ces différentes données, les trois étapes du frittage sont mises en évidence :

- Première étape (entre 20 et 90 minutes de frittage) : elle se caractérise par la formation des cous entre les grains (donnant la tenue mécanique au système) et par une faible augmentation de densité. Dans le sous-volume, la taille des cous passe en moyenne de 10 à 15,7 μm de rayon, alors que l'augmentation de la densité est inférieure à 2%. Au cours de cette étape, de nouveaux cous se forment entre les grains (figure VI-16, 90 mn).
- Etape intermédiaire (entre 90 et 240 minutes de frittage) : cette étape correspond à une augmentation importante de la densité. La porosité est répartie sous la forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. Ceci se retrouve bien à l'intérieur du sous-volume où la densité passe de 65,8 % à 90,6%. Pendant cette étape les cous continuent à augmenter en taille. Ils passent de 15,7 μm de rayon pour 90 minutes, à 34,5 μm pour 210 minutes de frittage. A partir de ce moment, les cous coalescent ce qui correspond au début de la déconnexion des pores. La visualisation de l'espace poral met en évidence combien une des représentations habituelles des pores par des cylindres est une simplification de la microstructure réelle.
- Troisième étape (à partir de 270 minutes) : Celle-ci prend place pour des densités relatives de l'ordre de 94 % lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres. La densification est ralentie alors que le grossissement des grains devient important. Dans le sous-volume, la densité atteint 91,7 %. La dernière étape du frittage est illustrée ici par la déconnexion de la porosité.

Ainsi, ces images illustrent donc superbement l'évolution morphologique associée aux différentes étapes du frittage telle qu'elle est classiquement présentée.

VI – 2.3.3. Quelques résultats quantitatifs obtenus dans ce sous-volume

VI – 2.3.3.1. Mesure de la densité relative

La mesure de la porosité nécessite de définir une valeur de seuil différenciant les niveaux de gris de la porosité et des billes de verre. Cette valeur est déterminée à partir des histogrammes cumulés du volume complet, recadrés en 256 niveaux de gris. Il a été vérifié que les pics relatifs à la porosité et aux billes de verre des histogrammes d'un même échantillon restent centrés sur les mêmes valeurs, quel que soit le temps de frittage. Ainsi, une seule et même valeur de seuil est utilisée d'une acquisition à l'autre. La mesure de la porosité est effectuée section par section, sur le volume considéré, en comptabilisant le nombre de voxels ayant un niveau de gris inférieur à la valeur de seuil. La porosité volumique est obtenue en calculant la valeur moyenne de toutes les tranches.

La figure VI-17 représente l'évolution de la densité à l'intérieur du sous-volume de $(200 \mu\text{m})^3$ et d'un volume de $2,3 \text{ mm}^3$. Ces acquisitions ayant été faites en tomographie locale, ce dernier ne correspond pas au volume total de l'échantillon mais au volume réellement éclairé par le faisceau de rayons X (cylindre de 1,9 mm de diamètre et 0,8 mm de hauteur).

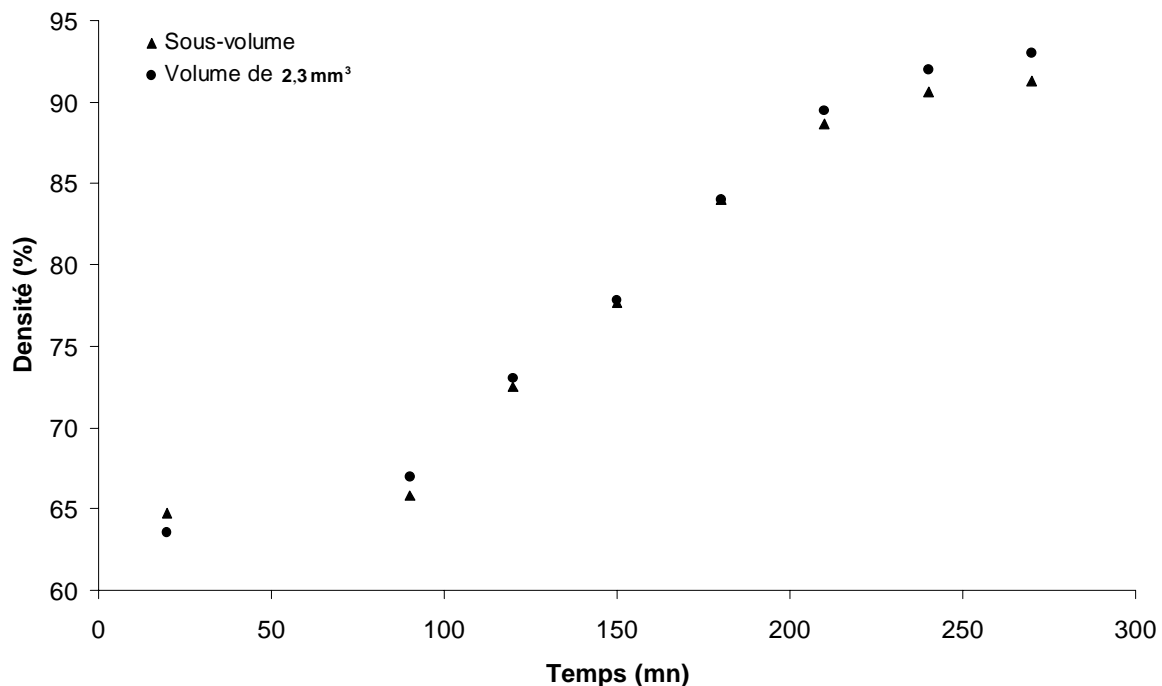


Figure VI-17 : Evolution de la densité dans le sous-volume de $200 \mu\text{m}^3$ dans le volume totalement reconstruit.

Dans le paragraphe précédent, l'évolution de la densité à l'intérieur du sous-volume et les évolutions morphologiques correspondantes ont permis de mettre en évidence les trois étapes du frittage. La figure VI-17 montre tout d'abord que la densité initiale de ce sous-volume est proche de celle du volume global de $2,3 \text{ mm}^3$ et que leur évolution est comparable. Ensuite, et c'est le fait intéressant de cette étude, celle-ci indique que l'évolution du sous-volume, bien que proche d'un défaut d'empilement, suit très fidèlement l'évolution globale de la densification du matériau. Cela pose donc la question de la mesure quantitative des effets de taille et de distance des défauts d'empilement sur la densification.

VI – 2.3.3.2. Mesure de la taille des cous

Les études microscopiques traditionnelles telles que la mesure de la taille des grains et de la taille des cous sont effectuées sur des coupes 2D des matériaux. Néanmoins, le problème de la représentativité 3D de ces mesures 2D se pose. La figure VI-18 illustre ce problème sur le cas simple de deux grains. Le diamètre des grains et la taille du cou mesurés diffèrent suivant la hauteur du plan de coupe. De plus, suivant celle-ci, le joint n'est pas systématiquement visible.

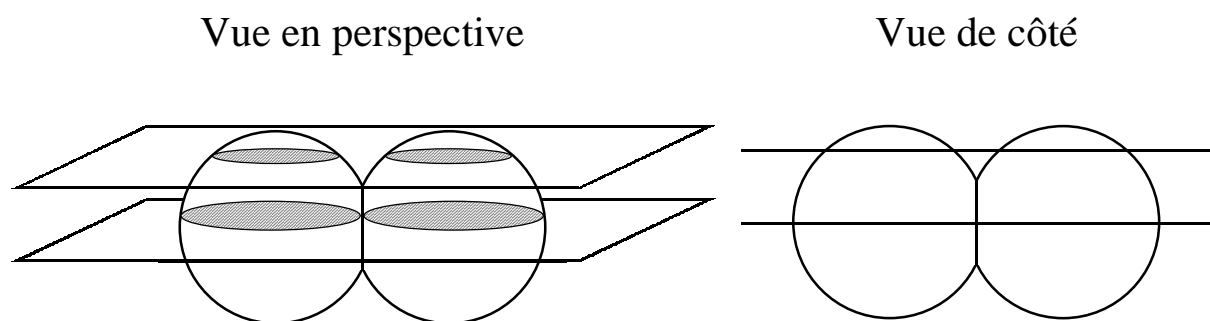


Figure VI-18 : Illustration du problème de la représentativité 3D de mesures effectuées sur des coupes 2D.

Grâce à la tomographie, il est possible de mesurer de manière précise la taille des grains et des cous les joignant. Ici, nous nous sommes contentés de mesurer l'évolution de la taille des cous, à partir des images de l'espace poral, à différents temps de frittage. Cette opération nécessite de manipuler l'image 3D, pour placer une grille de mesure dans le plan du contact entre deux grains. Les mesures ont été effectuées sur trois cous dont les tailles initiales sont proches et sur un quatrième cou qui apparaît après 90 minutes de frittage. Les tailles des cous sont mesurées selon deux axes perpendiculaires de la grille, X et Y.

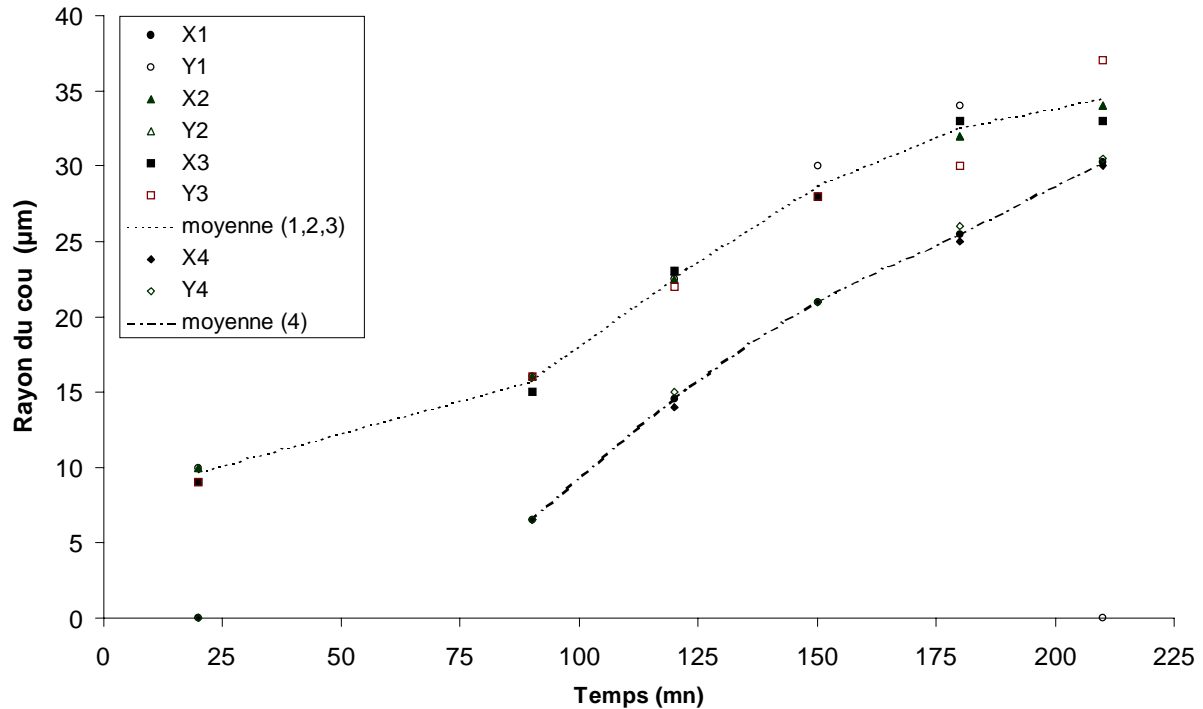


Figure VI-19: Evolution de la taille de quatre cous en fonction du temps de frittage. Les cous (1,2,3) sont présents après 10 minutes de frittage, le cou (4) apparaît à 90 minutes.

Sur la figure VI-19, il faut noter que les trois cous (1,2,3) évoluent de façon similaire pendant tout le processus de frittage, jusqu'à 210 minutes. De plus, ils restent relativement circulaires au cours du temps. Ce qui est remarquable, c'est que le quatrième cou (qui apparaît à 90 minutes) présente, lui aussi, une cinétique de croissance comparable aux trois autres.

VI – 2.3.4. Discussion et conclusion

La tomographie apparaît bien comme étant un outil parfaitement adapté pour décrire, en volume, les matériaux frittés. A l'échelle du grain, les évolutions morphologiques associées à chaque étape du frittage ont été mises en évidence, depuis la création des cous jusqu'à la fermeture de la porosité. Une comparaison à différents modèles de la littérature, faisant intervenir par exemple le nombre de coordination par grain en fonction de la densité, ou une forme approchée de la porosité (cylindres), est une étape supplémentaire que nous devons réaliser dans le futur et qui permettra de valider ou non ces approches. En ce qui concerne les quelques mesures quantitatives qui ont été réalisées, elles montrent là encore l'intérêt de cette description réelle du matériau. Par exemple, pour les évolutions de densité, si dans l'exemple choisi, il y a bien adéquation entre l'évolution locale et globale, il serait néanmoins intéressant de répéter cette mesure sur d'autres sous-volumes de densités initiales proches afin de

déterminer si ces volumes de $(200 \mu\text{m})^3$ suffisent à caractériser l'évolution du système. Il serait ensuite nécessaire de suivre la densification à l'intérieur de petits volumes contenant de larges défauts d'empilement dans leur structure initiale et pour pouvoir la comparer à l'évolution de la densité globale et quantifier ainsi l'influence des défauts. Les images de l'espace poral ont permis de mesurer précisément des tailles de cous. Ceux-ci semblent suivre une même cinétique de croissance quel que soit leur environnement. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude numérique du frittage libre et contraint précédente où il a été montré que la cinétique de croissance des cous est uniquement gouvernée par une minimisation locale de l'énergie de surface et ne dépend pas de l'environnement du grain. Toutefois, il faudrait mener une étude sur un plus grand nombre de cous, dans différentes parties des échantillons pour pouvoir conclure expérimentalement sur cette cinétique de croissance des cous.

VI – 2.4. Evolution de la porosité en frittage contraint

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence un gradient de porosité sur des échantillons de verre contraints. Cependant, l'évolution de la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat n'a été déterminée précisément, en microscopie optique. Par contre, il devient maintenant possible, à partir de l'analyse des données tomographiques, de suivre l'évolution de la porosité, section par section, depuis le substrat, sur toute la hauteur d'un échantillon et ce pour différents temps de frittage.

VI – 2.4.1. Distribution de la porosité sur un échantillon contraint de 3 mm

VI – 2.4.1.1. Sans correction d'inclinaison du substrat

Les premières mesures de porosité ont été effectuées pour chaque temps de frittage, sur un échantillon de 3 mm de diamètre pris dans sa globalité et sans corriger l'inclinaison du substrat due au positionnement de l'échantillon sur son support lors de l'acquisition. Sur ces premiers résultats (figure VI-20), une structuration caractérisée par des oscillations sur les premières couches de grains se devine. Celle-ci est plus ou moins visible selon l'inclinaison.

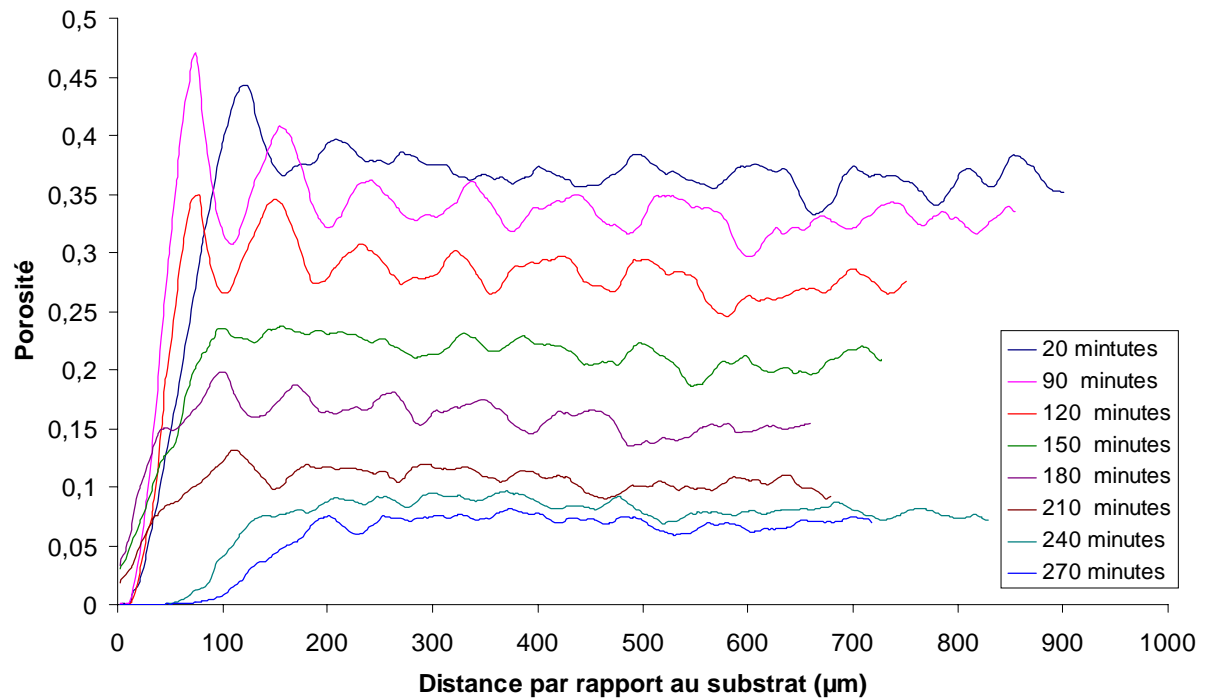


Figure VI-20 : Evolution de la porosité non corrigée de l'inclinaison du substrat, pour différents temps de frittage, sur un échantillon contraint de 3 mm de diamètre.

VI – 2.4.1.2. La méthode de correction de l'inclinaison du substrat

Il est possible de corriger l'inclinaison du substrat en repérant des points lui appartenant et de déterminer le plan moyen qui passe par ceux-ci. Un programme a donc été créé afin de déterminer une image donnant accès aux coordonnées de ces points.

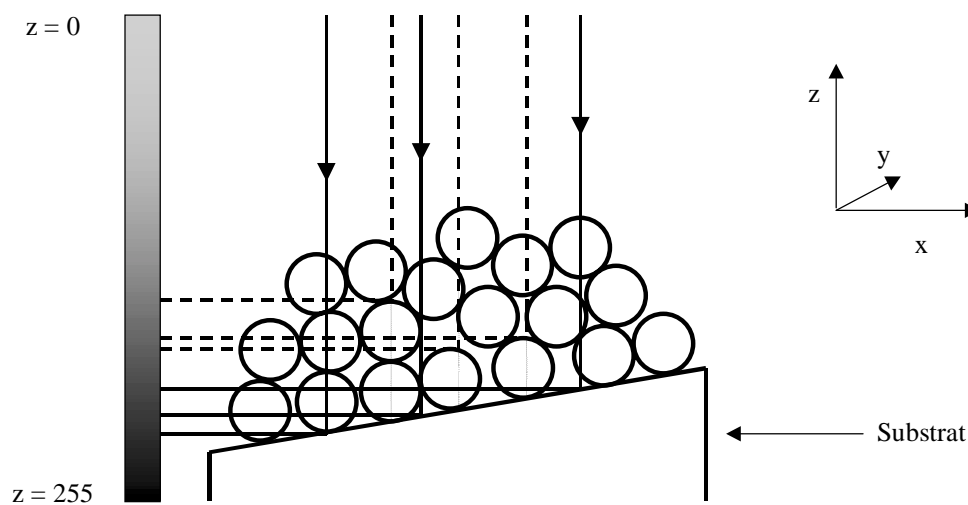


Figure VI-21 : Schéma du principe de la création de l'image permettant de corriger l'inclinaison du substrat. Les traits pleins correspondent à la détermination des points du substrat et les pointillés aux contacts entre billes et substrat.

Ce programme détermine, pour chaque couple (x,y) de l'échantillon reconstruit, l'ordonnée de la dernière transition porosité/solide en parcourant de haut en bas les 256 dernières couches de l'échantillon (de $z = 0$ à $z = 255$). L'ensemble de ces couples (x, y, z) génère donc une image dont le niveau de gris en chaque point correspond à l'ordonnée de la dernière transition. La figure VI-22 montre l'image (en tomographie locale) d'un échantillon de 3 mm contraint, fritté 150 minutes. La différence entre les niveaux de gris les plus bas (en plus sombre sur le demi-cercle supérieur de l'image) met en évidence l'inclinaison du substrat. Ils correspondent aux projections en traits pleins sur le schéma de la figure VI-21. Il suffit alors de repérer une vingtaine de points dans celui-ci pour déterminer les coordonnées (x,y,z) nécessaires au calcul précis de l'inclinaison. Les disques, en clair, correspondent à la taille des contacts entre les grains de la couche inférieure et le substrat. Et, les parties encore plus claires (donc plus hautes) sur ces disques sont le reflet des contacts de la dernière couche de grains avec les couches supérieures. Ces points de niveaux de gris élevés sont schématisés en pointillés sur la figure VI-21.

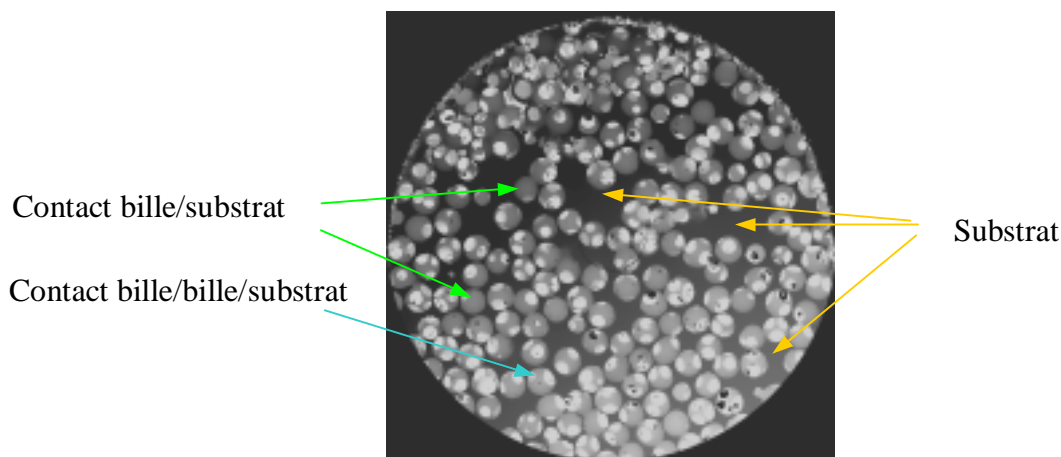


Figure VI-22 : Image résultant de la détermination de l'inclinaison du substrat. La taille de l'image est de 950×950 pixels, à 1,9 μm de résolution, soit un côté de 1,8 mm (tomographie locale).

VI – 2.4.1.3. Avec la correction de l'inclinaison du substrat

Après avoir corrigé l'inclinaison, les courbes donnant l'évolution de la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat et du temps de frittage sont présentées sur la figure VI-23.

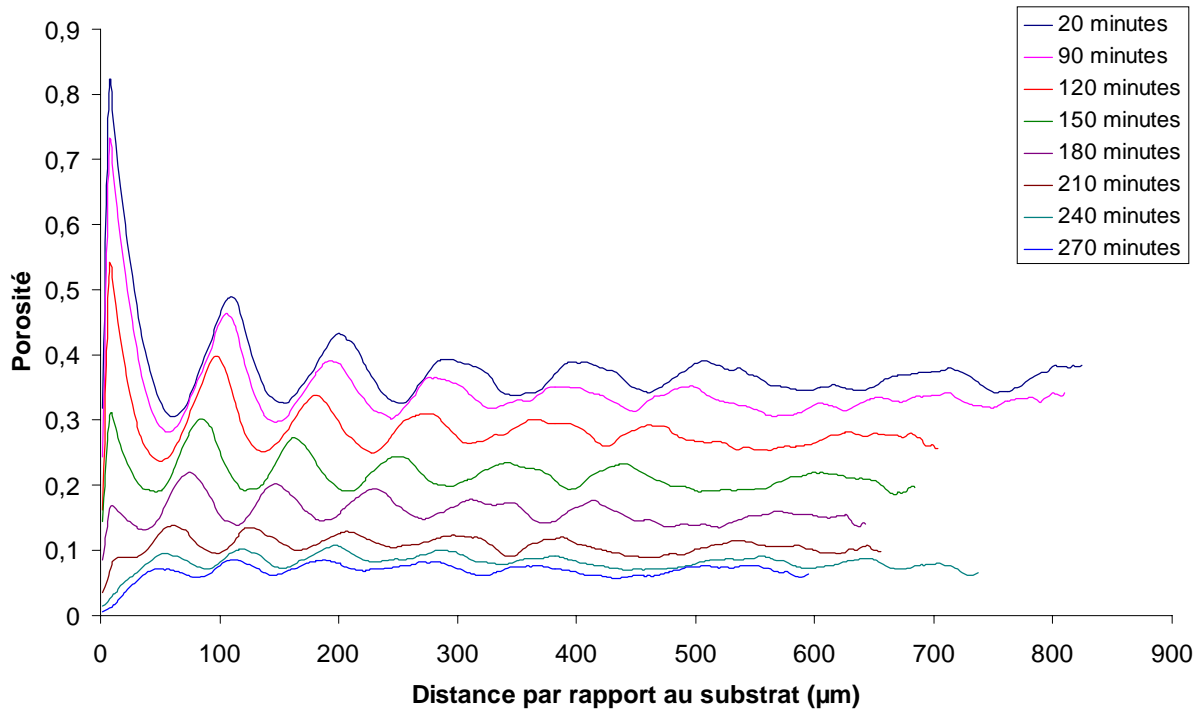


Figure VI-23 : Evolution de la porosité corrigée par rapport à l'inclinaison, en fonction de la distance par rapport au substrat et du temps de frittage.

Ces courbes corrigées montrent des oscillations nettement mieux définies que précédemment. Sur l'échantillon fritté 20 minutes, où les grains sont proches de l'état initial, la période des oscillations est proche de 120 microns, ce qui correspond au diamètre moyen des grains. Au niveau du substrat la porosité est très forte, elle atteint 0,82 et traduit la faible taille des contacts de la couche inférieure de grains avec le substrat. Ceci est explicité sur le schéma de la figure VI-24. Pour une demi-période, 60 μm plus haut, un minima valant 0,3 est atteint, il correspond à la première couche de grains tangents les uns aux autres (figure VI-23).

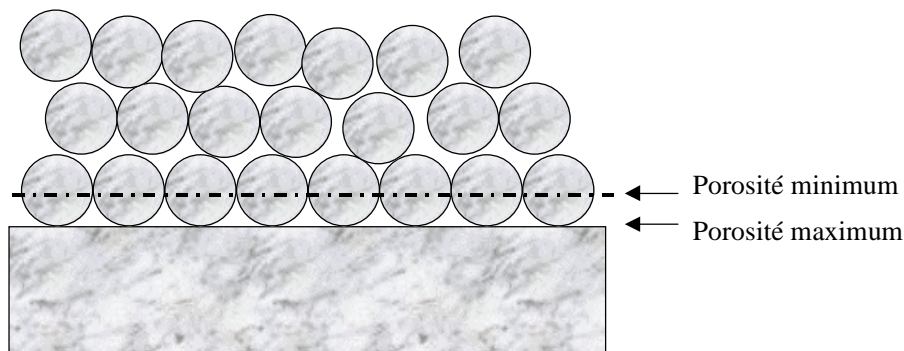


Figure VI-24 : Schéma montrant la structuration des grains au niveau du substrat et les oscillations de porosité.

La structuration par couche se retrouve au moins sur une hauteur équivalente à cinq diamètres de grains et s'atténue au fur et à mesure que la distance par rapport au substrat augmente. L'ordre local peut s'expliquer par les contraintes géométriques liées à la taille de l'échantillon cylindrique. Ce dernier ne peut contenir qu'approximativement 25 grains sur son diamètre [15, 16]. En augmentant le temps de frittage, la structuration est moins nette, cependant, il en reste encore une trace notable après 270 minutes, alors que les images de la figures VI-16 ne le laisserait absolument pas présager. Il est aussi remarquable de voir que plus le temps de frittage augmente et plus la période diminue ; ce rapprochement des pics reflète directement le retrait.

Cette étude sur les échantillons contraints de 3 mm de diamètre montre combien la microstructure initiale est prépondérante sur l'évolution de la densification. Néanmoins, un éventuel gradient de porosité, induit par le substrat, n'apparaît pas clairement compte tenu de la hauteur insuffisante des échantillons.

VI – 2.4.2. Evolution de la porosité sur un échantillon contraint de 6 mm

Sur les échantillons de 6 mm de diamètre, la correction de l'inclinaison a été effectuée de la même manière que sur les échantillons de 3 mm, afin de mesurer l'évolution de la porosité sur toute la hauteur de l'échantillon, en partant du substrat. La figure VI-25 montre cette évolution pour les différents temps de frittage.

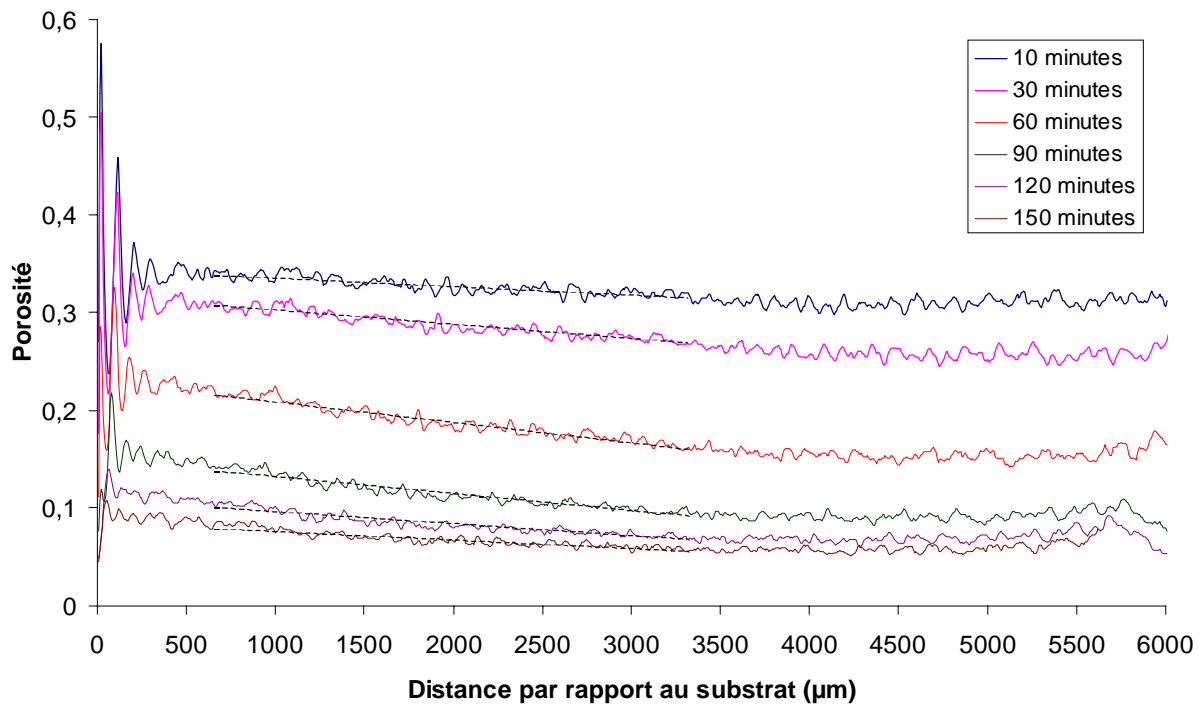


Figure VI-25 : Mise en évidence du gradient de porosité par rapport à la distance au substrat sur un échantillon contraint, en fonction du temps de frittage.

La structuration mise en évidence sur l'échantillon de 3mm n'est pas aussi nette sur l'échantillon de 6mm bien qu'elle soit toujours présente sur une épaisseur de quatre à cinq grains (figure VI-25). En effet, ce dernier étant plus grand, les contraintes géométriques sont plus faibles et un désordre d'empilement peut prendre place plus facilement .

Quel que soit le temps de frittage, la répartition de la porosité se décompose en trois zones suivant la hauteur par rapport au substrat. La première, jusqu'à 0,4 mm environ, correspond à la structuration induite par la présence du substrat. La suivante est comprise entre 0,6 mm et 3,5 mm et montre une décroissance linéaire de la porosité. La troisième va jusqu'en haut de l'échantillon et les valeurs de la porosité sont à peu près constantes.

L'évolution de la porosité est tout à fait en accord avec les résultats du chapitre précédent où nous avons montré (en microscopie optique) que la porosité est plus forte dans la tranche allant du substrat jusqu'à 800 μm plus haut. La tomographie permet de mettre en évidence, dans la zone perturbée, la décroissance linéaire de la porosité avec la distance par rapport au substrat. Cette décroissance est très nette dans la zone intermédiaire, mais existe aussi dans la zone structurée. Toutefois, la répercussion de la contrainte liée au substrat se ressent à plus longue distance (3,5 mm) sur cet échantillon cylindrique que sur les échantillons

parallélépipédiques utilisés pour l'étude en microscopie optique (800 μm). Cette différence peut s'expliquer par les différences de compacité initiale et/ou par la différence de taille des échantillons.

Les coefficients directeurs des droites approximant la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat, pour ce domaine intermédiaire, sont répertoriés dans le tableau VI-1, pour les différents temps de frittage.

Temps (mn)	10	30	60	90	120	150
Coefficient directeur ($10^{-6}\mu\text{m}^{-1}$)	8,9	14,7	20,8	17,6	12,5	9,1

Tableau VI-1 : Coefficient directeur donnant la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat, pour différents temps de frittage.

Ce tableau montre que les pentes varient en fonction du temps de frittage en passant par un maximum pour un temps de frittage de 60 minutes, ce qui correspond à une densité moyenne d'environ 80% (figure VI-25). Le fait que le gradient initial et le gradient final soient faible était prévisible, étant donné qu'avant frittage la densité est homogène (empilement aléatoire de compacité proche de 0,64) et qu'au final l'échantillon est très dense (environ 95% de densité). L'évolution du gradient au cours du temps doit se retrouver macroscopiquement en comparant l'évolution des densités moyennes d'un échantillon libre et contraint de densité initiale identique (voir courbe de la figure V-20, chap. V § V-2.3.1, relative à l'étude 2D du frittage de bille de verre). Nous avons schématisé cela sur la figure VI-26 donnant les cinétiques de densification associées au frittage libre et au frittage contraint. Dans un premier temps, l'augmentation du gradient de porosité doit freiner la cinétique de densification associée au frittage contraint et les deux courbes s'écartent l'une de l'autre. L'écart maximum est atteint lorsque le gradient est maximum. Puis, lorsque le gradient commence à diminuer, la courbe correspondant au frittage contraint rejoint peu à peu celle du frittage libre.

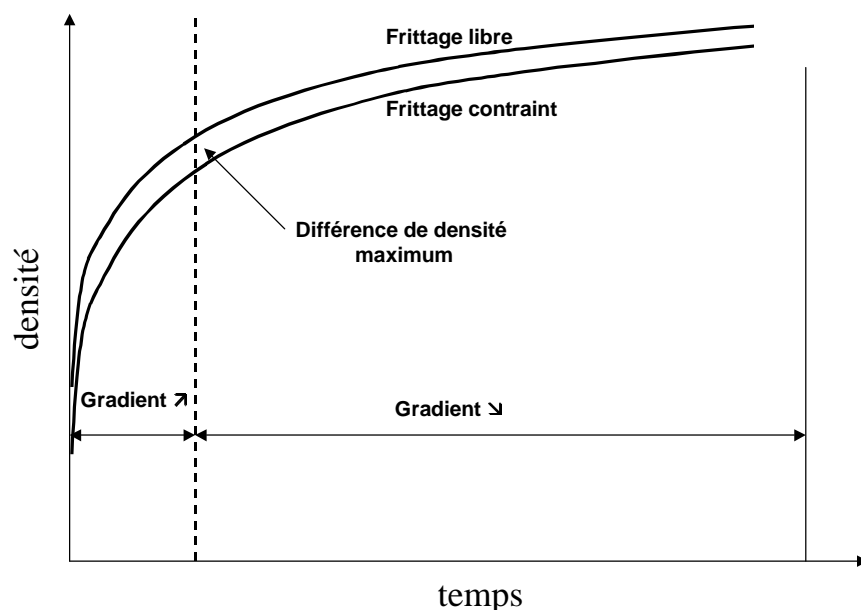


Figure VI-26 : Mise en évidence macroscopique de l'évolution du gradient de porosité en frittage contraint, en comparaison avec le frittage libre.

Il aurait bien sûr été intéressant de vérifier cette hypothèse en déterminant précisément l'évolution de la densité par tomographie pour des échantillons libres. Cependant, les expériences de frittage libre que nous avons réalisées n'ont pas été concluantes, en particulier, en raison de la nature du support sur lequel reposaient les échantillons. Une nouvelle campagne de mesure à l'ESRF n'a pas pu être entreprise pour caractériser le frittage libre de billes de verre sur un support en carbone vitreux, dans le temps imparti pour ce travail.

VI – 2.5. Conclusion partielle

Les deux objectifs principaux de cette étude en tomographie ont été atteints. Dans un premier temps, nous avons pu suivre les différentes étapes du frittage, sur quelques grains. De plus, quelques mesures quantitatives ont été effectuées (taille de cou, évolution de la densité). Puis, en suivant l'évolution de la densité en fonction de la distance par rapport au substrat, nous avons confirmé l'existence d'un gradient de porosité. Celui-ci passe par un maximum lorsque la densité est proche de 80 %. Néanmoins, la validation de notre hypothèse sur la manifestation macroscopique de la différence des cinétiques de densification associées au frittage libre et contraint, à partir de l'évolution du gradient de porosité, reste à être confirmée expérimentalement par cette technique.

VI – 3. Microtomographie sur des céramiques

L'étude du frittage de billes de verre ayant montré les potentialités de la tomographie pour suivre la densification, il a semblé intéressant d'appliquer cette méthode d'investigation à un matériau cristallisé dont les mécanismes de frittage diffèrent de ceux mis en jeu dans les matériaux amorphes.

Notre choix s'est initialement porté sur un des systèmes céramiques les mieux connus en terme de mécanismes de frittage : l'alumine. Le diamètre des grains de 5 μm , a été choisi en faisant le meilleur compromis entre la résolution ; la plus petite disponible à l'époque à l'ESRF (1 μm) et la température de frittage la plus haute accessible au laboratoire (1600°C). Cependant, le diamètre des grains s'est avéré être trop petit, compte tenu des phénomènes de contraste de phase qui viennent bruyamment la mesure d'absorption en générant une frange d'interférence blanc/noir à chaque transition grain/pore. Ces premiers résultats n'ont pas pu être exploités, le bruit étant trop important. Il aurait été préférable de travailler avec des grains ayant une taille proche de celle des billes de verre, mais, ceux-ci n'auraient alors pas fritté à 1600°C. Une nouvelle étude a donc été réalisée sur un composé cristallin, de type borate de lithium, dont les mécanismes de frittage n'ont pas été déterminés mais qui présente la particularité de fritter à basse température, pour des tailles de grains élevées (100 μm).

Nous présenterons, tout d'abord, la voie originale de préparation de grains sphériques cristallisés de borate de lithium puis les premières images obtenues pour différents stades du frittage.

VI – 3.1. Une voie originale de préparation de sphères cristallisées

Le borate de lithium, à une température de fusion T_F égale à 870°C, ce qui laisse présager une température de frittage proche de 700°C (0,8 T_F). La préparation du borate de lithium est bien maîtrisée au laboratoire sous forme de monocristaux massifs mais aussi sous forme de billes d'un diamètre proche de 500 μm [17]. Ce composé est étudié au laboratoire pour répondre à des applications industrielles, aussi, pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas donner sa composition chimique exacte. Pour fabriquer ces billes, une poudre de borate de

lithium broyé est placée dans des cavités cylindriques de 500 μm de diamètre percées dans un support en graphite puis portée à fusion, à 870°C pendant 10 heures, sous atmosphère d'argon-hydrogène afin d'éviter l'oxydation du support. A 870°C, le borate de lithium liquide prend une forme sphérique compte tenu de sa très faible mouillabilité sur le graphite (minimisation de la surface borate de lithium/graphite). Au cours du refroidissement les billes cristallisent en conservant leur forme sphérique. Enfin, à température ambiante, les sphères cristallisées sont récupérées par simple retournement de la nacelle. Pour préparer des billes de diamètre plus petit (environ 100 μm), il n'est plus possible d'utiliser des cavités cylindriques de 100 μm de diamètre car trop de billes restent piégées dans les cavités du support. Une plaque de graphite a donc été préparée en effectuant des stries de 100 μm de large dans lesquelles la poudre est répandue. Une fois fondue, celle-ci prend la forme de billes de diamètres variables. Après tamisage (80 – 120 μm), les billes sont nettoyées en surface. Néanmoins, certaines d'entre elles conservent quelques particules de graphite en surface (figure VI-27). Ces impuretés ne disparaissent que lors du premier cycle de frittage. Un diffractogramme des rayons X a été effectué sur quelques billes broyées afin de s'assurer que ces billes sont bien cristallisées. Il a été vérifié que les raies de ce diffractogramme (figure VI-28) sont bien caractéristiques du borate de lithium.

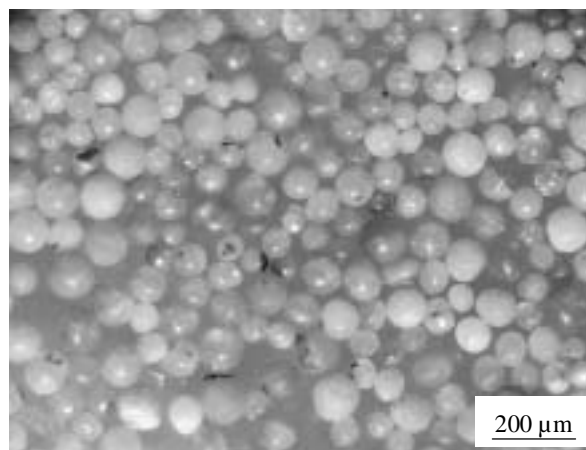


Figure VI-27: Billes de borate de lithium cristallisées, synthétisées à 870°C sous argon-hydrogène.

Les échantillons (pour la tomographie) ont été obtenus en pré-frittant les billes à 720°C pendant 10 minutes, dans une cavité cylindrique d'une nacelle en graphite, sous atmosphère d'argon. Après ce pré-frittage, les contacts entre les grains sont suffisants pour assurer la cohésion de l'échantillon. Ensuite, une série d'acquisitions en tomographie et de frittages sous air à 720°C est effectuée. La température de frittage choisie est de 720°C, car en dessous de

celle-ci la cinétique de frittage est trop lente et à plus haute température l'échantillon tend à se décomposer. Il est à noter qu'au cours du frittage la surface des échantillons, initialement lisse, se boursoufle. Ceci s'accompagne d'une perte de masse d'environ 7% en une heure. Après la dernière acquisition en tomographie (190 minutes de frittage), un diffractogramme de rayons X a été effectué afin de vérifier que le système reste cristallisé malgré les cycles de frittage. Les deux diagrammes, avant et après frittage, ne diffèrent que par la présence de deux pics pour $2\theta \approx 38,2$ et $2\theta \approx 44,5$. Ces deux pics sont en fait caractéristiques du support en aluminium sur lequel repose la poudre de borate de lithium broyé après frittage (faible quantité récupérée).

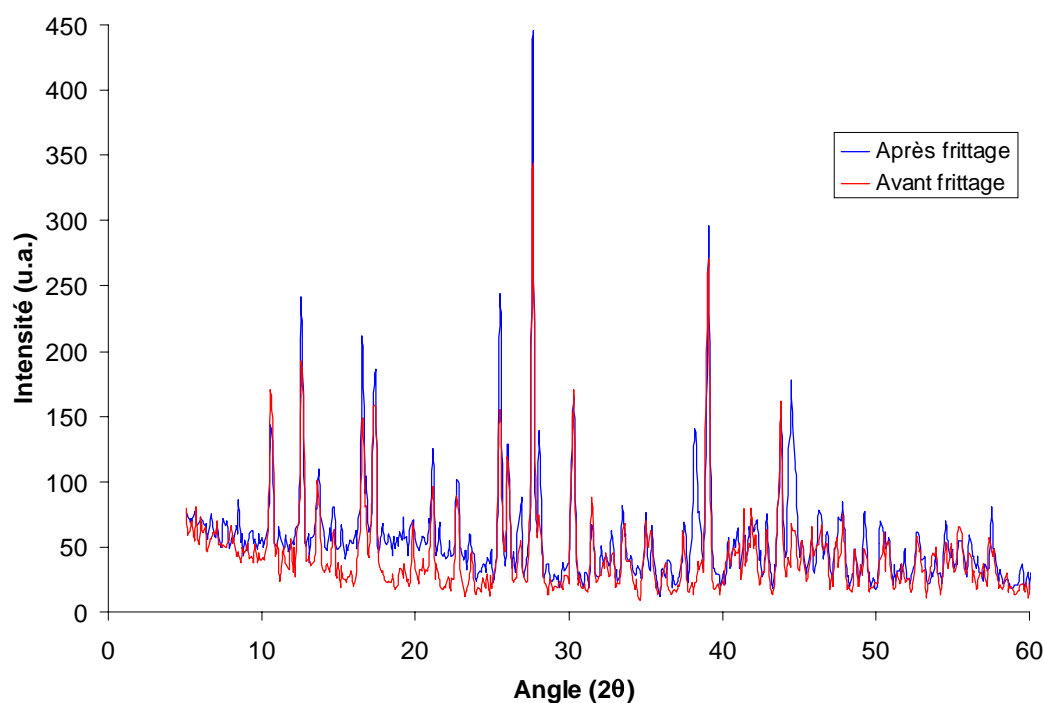


Figure VI-28 : Diagramme de diffraction du borate de lithium broyé montrant la cristallinité des billes de borate de lithium avant et après frittage.

Ainsi, à l'échelle de cette analyse par diffraction des rayons X, aucune modification cristallographique notable du borate de lithium n'apparaît au cours des cycles de frittage successifs. C'est donc bien le frittage d'un composé cristallin qui est étudié en tomographie.

VI – 3.2. Reconstructions

Avant de reconstruire les images en 3D, des sections de contrôle ont été visualisées sur l'échantillon fritté 10, 100 et 190 minutes. Les images de la figure VI-29 montrent en fait que les billes de borate de lithium ne sont pas homogènes.

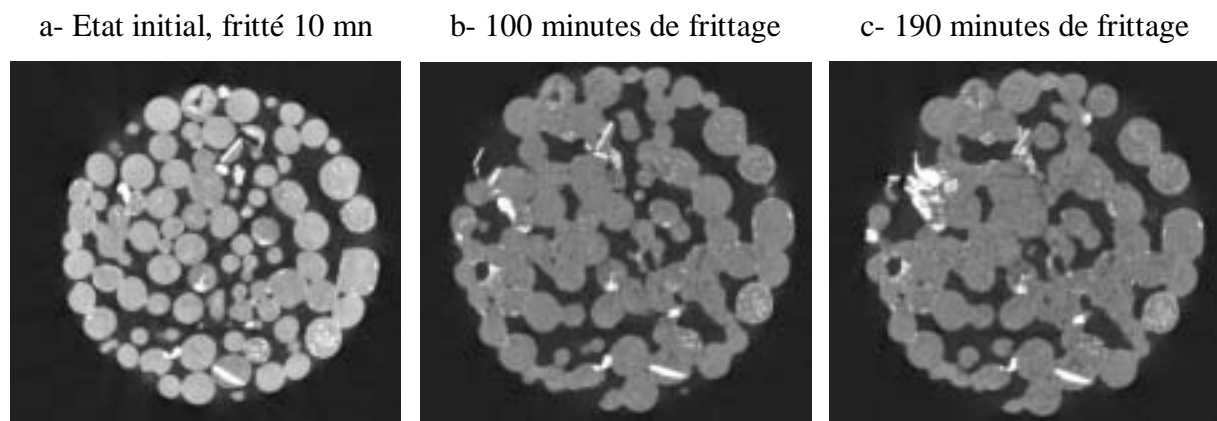
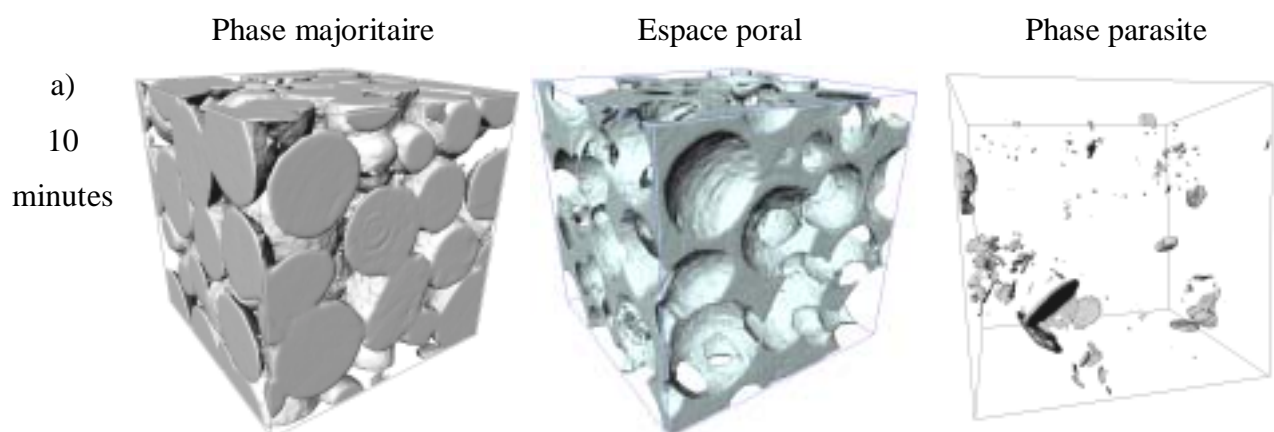


Figure VI-29 : Evolution du frittage d'une même section de l'échantillon de borate de lithium

Une phase parasite, plus absorbante, donc à un niveau de gris plus élevé sur les images (blanc), est présente à l'intérieur de certains grains. Cette phase, en très faible quantité, n'a pas été détectée par diffraction des rayons X. De plus, celle-ci apparaît en quantité d'autant plus importante que le temps de frittage est élevé. Ces images montrent aussi que la taille des trous augmente au cours du frittage, alors que la porosité ne diminue que peu.



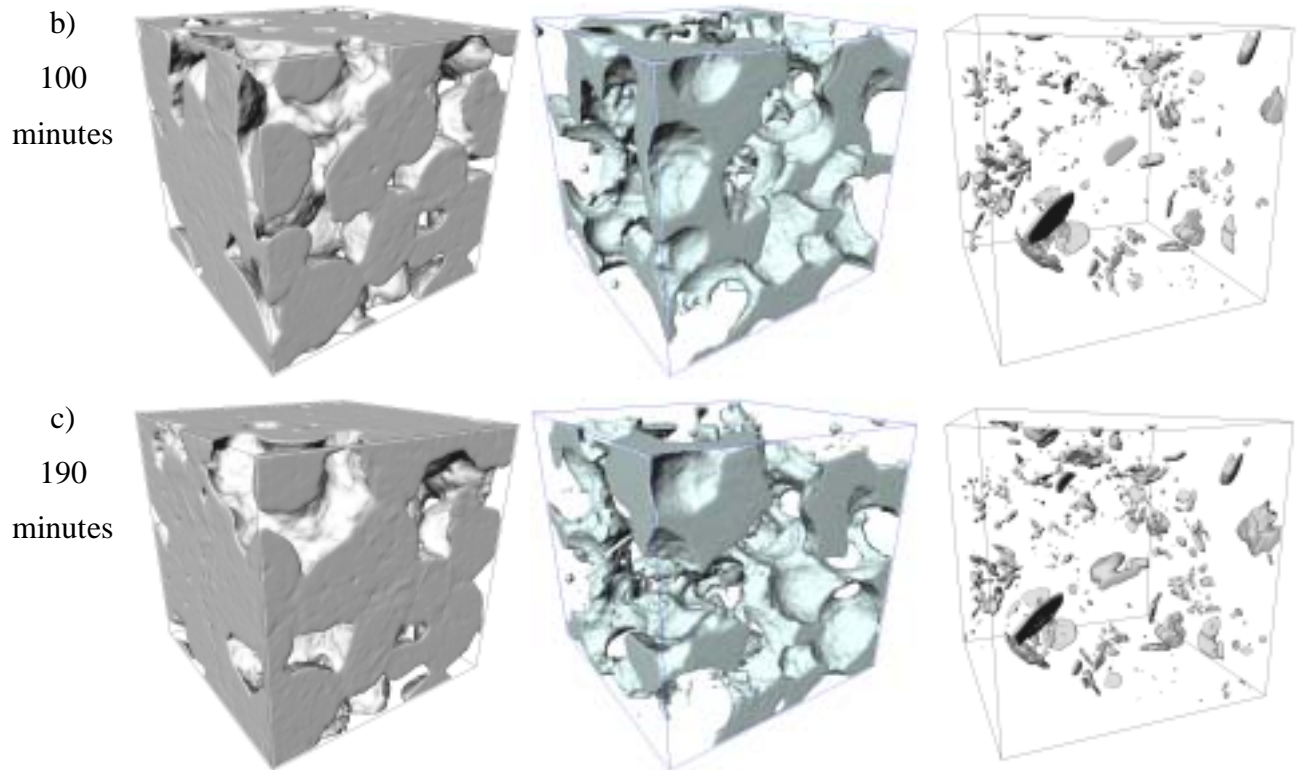


Figure VI-30 : Evolutions morphologiques du borate de lithium entre 10 et 190 minutes. La phase majoritaire est représentée sur la partie gauche, la porosité au centre et la phase parasite, à droite.

Afin de commenter ces images, nous avons mesuré l'évolution de la porosité à l'intérieur du sous-volume (figure VI-31) ainsi que l'évolution du pourcentage de la phase parasite (figure VI-31). Après 10 minutes de frittage, la densité est de 64,1 %, ce qui correspond à un arrangement aléatoire de sphères. Les cous entre les grains ont déjà des tailles élevées et la forme des ponts entre les grains est plus allongée que dans le cas du verre. La phase parasite, pour sa part, représente seulement 0,62 % du volume. Celle-ci se présente, soit sous forme de plaquettes, soit sous forme de micrograins. Après 100 minutes de frittage, la densité est de 71 %, le système a donc peu densifié alors que la taille des cous a considérablement augmenté. La phase parasite est en proportion plus importante que précédemment (0,78 %). Cette augmentation est due à l'apparition de nouveaux micrograins alors qu'il ne semble pas que les plaquettes aient évolué en dimension. Après 190 minutes de frittage, la densité atteint 74 %, les cous ont continué à augmenter en taille, en gardant une forme allongée. La phase parasite occupe maintenant 1 % du volume. Pendant les 90 minutes de frittage, quelques micrograins ont augmenté de volume (au centre) mais ce sont surtout de nouveaux micrograins qui sont apparus.

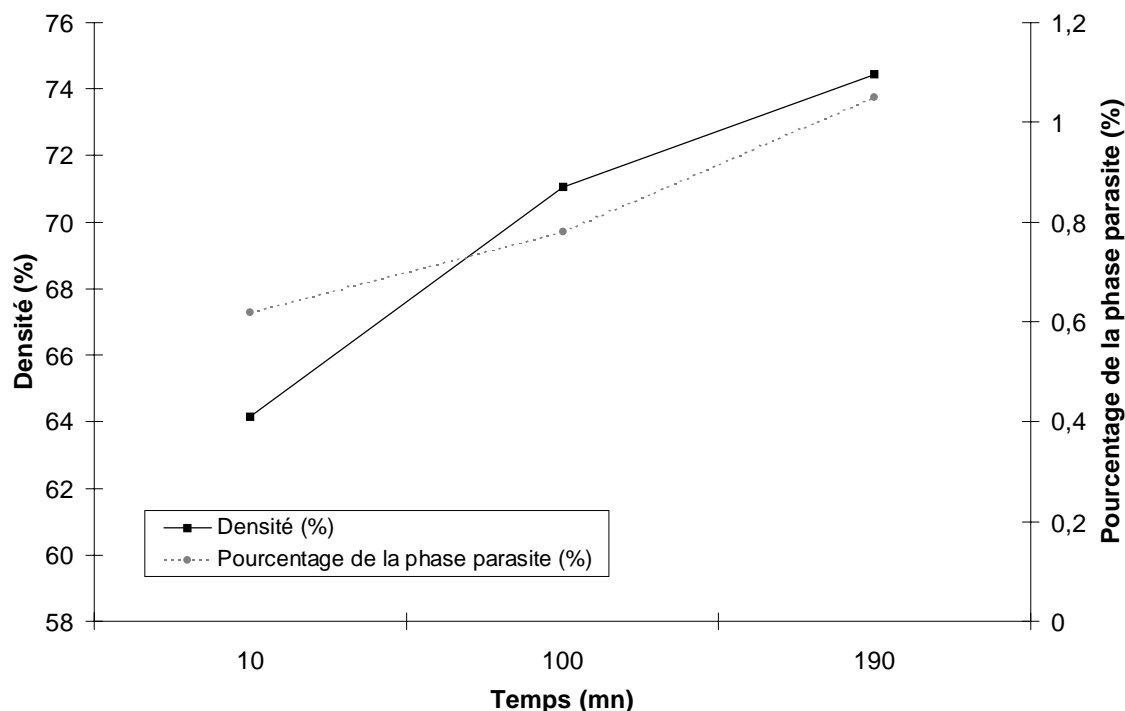


Figure VI-31 : Evolution de la porosité et de la phase parasite en fonction du temps de frittage sur les sous-volumes reconstruits.

La forme allongée des ponts entre les grains (visibles sur la figure VI-30), associée à la perte de masse au cours du temps et à la faible densification du matériau suggère que le frittage prend place par un mécanisme de type évaporation-condensation plutôt que de diffusion en surface. Toutefois, il n'existe pas d'étude sur le frittage de ce matériau dans la littérature venant supporter cette hypothèse.

Des travaux (confidentiels) menés sur la cristallisation ce borate de lithium ont montré que lorsque celui-ci est refroidi trop rapidement, des cristaux d'une seconde phase apparaissent [17]. Lorsque cette seconde phase métastable est montée en température, elle se décompose en borate de lithium et en une nouvelle phase. Cette dernière est plus dense que le borate de lithium. La présence de la phase parasite à l'intérieur de nos billes pourrait donc s'expliquer par une cristallisation trop rapide du borate de lithium. La nouvelle phase qui apparaît au cours des traitements thermiques, plus dense que le borate de lithium, serait bien plus absorbant et donnerait un niveau de gris élevé, ce qui correspondrait bien aux observations effectuées sur les sections (figure VI-29). Toutefois, nous n'avons pas pu, faute de temps, caractériser plus précisément cette phase en microsonde X, par exemple.

Ainsi, cet exemple a permis de montrer les évolutions morphologiques en cours de frittage d'un matériau cristallisé dont le mécanisme de frittage semblerait se rapprocher de celui de l'évaporation-condensation. Il montre aussi la potentialité des techniques de tomographie pour visualiser sans ambiguïté l'hétérogénéité de la phase de départ et pour suivre la croissance d'une nouvelle phase à l'intérieur des grains, parallèlement au frittage.

VI – 4. Perspectives

L'étude en tomographie du frittage d'un verre et d'une céramique a montré combien la tomographie se révèle un outil adapté à l'étude des mécanismes de frittage. Cependant, compte tenu de la richesse de ces données et de la difficulté informatique à les traiter, il n'a pas été possible d'exploiter l'ensemble de nos données. En construisant les outils informatiques adaptés pour exploiter de façon automatique les données, il serait possible de déterminer précisément l'évolution de la taille des cous entre grains, de déterminer si ces évolutions dépendent du nombre de contact par grain, de suivre l'évolution du nombre de coordination par grain et de déterminer à partir de quelle densité les pores se déconnectent et deviennent isolés. Ces résultats confrontés aux différents modèles de la littérature permettraient une nouvelle avancée dans la connaissance des mécanismes de frittage. De plus, des recherches sur la détermination des contours des grains sont aussi effectuées dans le cadre du groupe thématique Bordelais "CM3D" avec un même souci de simplifier la représentation 3D des éléments volumiques et d'utiliser ces données en modélisation numérique à une échelle macroscopique.

V – 5. Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à la tomographie, les bases nécessaires à la compréhension de cette technique ont tout d'abord été présentées ainsi que les différentes étapes donnant accès à la reconstruction d'une image en 3D. La méthode de rétro-projection filtrée a été brièvement décrite.

Puis, l'application à un matériau modèle, le verre, a montré combien la représentation en 3 dimensions, permet de rendre compte de manière efficace des évolutions d'un matériau en cours de densification. Les différentes étapes du frittage, telles qu'elles sont classiquement décrites, ont été illustrées à l'échelle du grain en 3D en suivant les évolutions à l'intérieur d'un petit volume. L'évolution de la taille des cous entre les grains a pu être mesurée précisément. Il semble que leur cinétique de croissance sont semblable quel que soit l'environnement des grains. Néanmoins il serait nécessaire de répéter ces mesures en différents endroits de l'échantillon pour s'en assurer, en automatisant cette procédure. L'étude d'un échantillon contraint de 6 mm de diamètre a permis de confirmer l'existence d'un gradient de porosité induit par la présence d'un substrat. Toutefois, une nouvelle campagne de mesures, sur les échantillons libres de 6 mm permettrait de comparer les cinétiques de densification en frittage libre et contraint et de relier celles-ci à l'évolution du gradient de porosité.

Enfin, les premières images du frittage d'un composé cristallin, ont été obtenues sur un borate de lithium, dont les billes ont été préparées au laboratoire par une voie originale. Aux vues de l'évolution de la cinétique de densification et de la forme des cous entre les grains, il semblerait que le mécanisme de frittage de ce matériau s'apparente à de l'évaporation-condensation. Cette étude a aussi montré que les billes ne sont pas homogènes et qu'au cours du frittage une phase parasite se développe à l'intérieur des grains. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour déterminer précisément celle-ci. Toutefois, la tomographie a une fois de plus montré son intérêt en science des matériaux. Elle pourrait être utilisée pour suivre des réactions en phase solide en partant des constituants de départ, dont la taille des grains serait compatible avec la résolution.

Références bibliographiques :

1. Baruchel, J., et al., *X-ray tomography in material science*. 2000, Paris: Hermès Sciences Publications. 204.
2. Bartholomew, R.N. and R.M. Casagrande, *Measuring solids concentration in fluidized systems by gamma-ray absorption*. *Ind. Engn. Chem.*, 1957. **49**(3): p. 428-431.
3. Duvauchelle, P., *Tomographie par diffusion des électrons Raheigh et Compton avec un rayonnement synchrotron : Application à la pathologie cérébrale*. 1998, Université de Grenoble 1.
4. Zhu, P., et al., *In-line density measurement system using X-ray Compton scattering*. *NDT & E Int.*, 1995. **28**(1): p. 3-7.
5. Thierry, R. *Simultaneous compensation for attenuation, scatter and detector response for 2D-emission tomography on nuclear waste within reduced data*. in *First world congress on industrial process tomography*. 1999. Umist Univ. (U.K.).
6. Kak, A.C. and M. Slaney, *Principles of computerized tomographic imaging*. 1987: IEEE Press.
7. Attix, F.H.R. and W.C. Roesch, *Radiation dosimetry*. 1968: Academic Press.
8. Feldkamp, L.A., L.C. Davis, and J.W. Kress, *Practical cone-beam algorithm*. *J. Opt. Soc.*, 1984. **1**(6): p. 612-19.
9. Cloetens, P., et al., *Phase objects in synchrotron radiation hard x-ray imaging*. *J. Phys. D.*, 1997. **29**: p. 133-46.
10. Censor, Y. *Finite serie-expansion reconstruction methods*. in *Proceedings of the IEEE*. 1983.
11. Herman, G.T., *Image reconstruction from projections : the fundamentals of computerized tomography*. 1980, New York: Academic Press.
12. Michelet, C., *Développement d'une technique de micro-tomographie par faisceau d'ions à l'échelle cellulaire*, in *Physique*. 1998, Université de Bordeaux I. p. 138.
13. Natterer, F., *Numerical methods in tomography*. *Acta. Num.*, 1999. **8**: p. 107-41.
14. Peyrin, F. *Local tomography in 3D SR CMT based on a nonseparable wavelet approach*. in *SPIE 44th ann. meeting, Developments in X-ray tomography II*. 1999. Denver USA.
15. German, R.M., *Sintering, theory and practice*, I. John Wiley & sons, Editor. 1996, Wiley-Interscience: New York. p. 180-190.

16. Bouvard, D. and F.F. Lange, *Correlation between random dense parking and random dense packing for determining particle coordination number in binary systems*. Phys. Rev. A, 1992. **45**(8): p. 5690-3.
17. Chaminade, J.P., et al., *Crystal growth and optical properties of new neutron detectors $Ce^{3+}: Li_6R(BO_3)_3$ ($R = Gd, Y$)*. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2001. **48**(4).

Chapitre VI

La microtomographie

VI – 1. PRINCIPE DE LA TOMOGRAPHIE X.....	175
VI – 1.1. La physique mise en jeu.....	175
VI – 1.1.1. Différents modes d'acquisition.....	175
VI – 1.1.2. La tomographie par transmission des rayons X.....	176
VI – 1.1.3. le coefficient d'atténuation linéaire μ	177
VI – 1.1.4. Différents dispositifs expérimentaux.....	178
VI – 1.1.5. Différentes sources, différentes échelles.....	179
VI – 1.2. La microtomographie associée au synchrotron de troisième génération.....	180
VI – 1.2.1. Radiation synchrotron et microtomographie.....	180
VI – 1.2.2. La ligne ID-19 de l'ESRF.....	182
VI – 1.3. La reconstruction en 3 dimensions.....	182
VI – 1.3.1. La méthode de reconstruction.....	182
VI – 1.3.2. La rétro-projection.....	184
VI – 1.3.3. La tomographie "locale".....	185
VI – 2. ETUDE DU FRITTAGE DE BILLES DE VERRE.....	186
VI – 2.1. Préparation des échantillons et acquisition.....	186
VI – 2.2. Un exemple de reconstruction.....	187
VI – 2.3. Evolutions microstructurales à l'échelle du grain.....	193
VI – 2.3.1. Evolution morphologique sur quelques sections.....	193
VI – 2.3.2. Evolution morphologique sur un volume de $(200 \mu\text{m})^3$	195
VI – 2.3.3. Quelques résultats quantitatifs obtenus dans ce sous-volume.....	198
VI – 2.3.4. Discussion et conclusion.....	200
VI – 2.4. Evolution de la porosité en frittage contraint.....	201
VI – 2.4.1. Distribution de la porosité sur un échantillon contraint de 3 mm.....	201
VI – 2.4.2. Evolution de la porosité sur un échantillon contraint de 6 mm.....	205
VI – 2.5. Conclusion partielle.....	208
VI – 3. MICROTOMOGRAPHIE SUR DES CERAMIQUES.....	209
VI – 3.1. Une voie originale de préparation de sphères cristallisées.....	209
VI – 3.2. Reconstructions.....	212
VI – 4. PERSPECTIVES.....	215
V – 5. CONCLUSION.....	216
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	217

Chapitre VI : La microtomographie

Toutes les études menées en 2D sur l'évolution d'un matériau en cours de frittage sont confrontées au problème de la représentativité des résultats obtenus (tailles de grain, de cou,...). Avec les progrès récents en imagerie et plus particulièrement en tomographie, il est enfin possible de suivre en 3D et de manière non destructive l'évolution d'un matériau dans son volume. Cette nouvelle possibilité devrait permettre aux céramistes de répondre à bon nombre de questions jusqu'alors restées en suspend.

Le principe de base de la tomographie consiste à soumettre un objet à une source de rayonnement et à mesurer l'absorption résultante [1]. En considérant les absorptions mesurées pour différentes positions angulaires, il est possible de reconstruire une image de celui-ci en 3D.

Dans un premier temps, les différentes étapes permettant la reconstruction en 3D d'un objet seront présentées. Puis deux exemples, l'un sur un verre et l'autre sur un composé cristallisé, montreront la richesse d'informations que procure cette technique.

VI – 1. Principe de la tomographie X

Le terme “tomographie” fait référence à la description d’une section de matière à l’intérieur d’un matériau massif et donne accès à des images spécifiques qui dépendent de la nature de l’excitation physique choisie. Les plus courantes sont :

- les ultrasons,
- un champ magnétique (dans le cas de la résonance magnétique nucléaire),
- les rayons X et γ ,
- un champ électrique (dans le cas de la tomographie par impédance ou capacitance).

La tomographie est une technique relativement nouvelle puisque les premières images ont été obtenues en 1957 par Bartolomew et Casagrande [2] qui ont réussi à caractériser la densité de particules d’un lit fluidisé à l’intérieur d’un tube. Les premières images médicales ont été réalisées par Hounsfield en 1972, et la plupart des applications industrielles ont commencé à se généraliser vers la fin des années quatre-vingt. Le développement relativement lent de cette technique s’explique par la grande quantité de données à traiter, nécessitant des capacités informatiques spécifiques en terme de mémoire et de rapidité. Les apports de la tomographie assistée par ordinateur (CT – Computed Tomographie) sont considérables. Son domaine d’application s’étend de la caractérisation de matériaux composites, à une résolution proche du micron, jusqu’à des pièces de moteur d’avion, à une résolution de 5 centimètres. En contrôle non destructif (CND ou NDT – Non-destructive testing) comme dans le domaine de la caractérisation des matériaux, les tomographies par rayons X et γ sont actuellement les plus utilisées.

VI – 1.1. La physique mise en jeu

VI – 1.1.1. Différents modes d’acquisition

Le dispositif expérimental le plus simple consiste à détecter les photons transmis au travers de l’objet étudié (Figure VI-1). Cette technique, la “tomographie par transmission”, donne une carte du coefficient d’atténuation linéaire, μ , qui dépend de la densité ρ et du numéro atomique Z du matériau étudié.

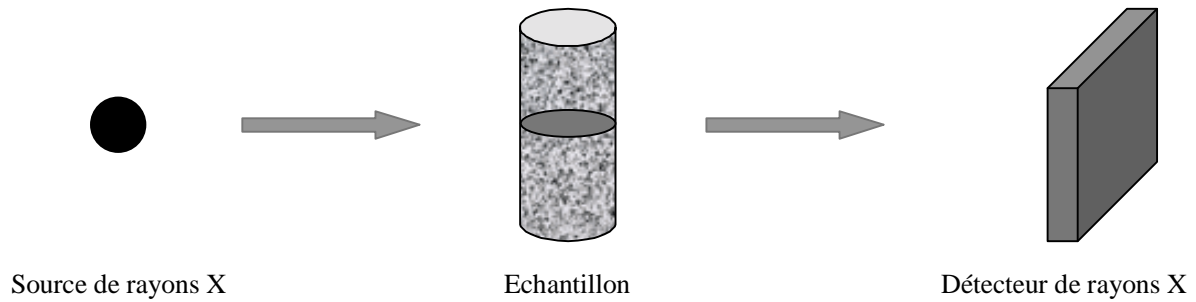


Figure VI-1: Principe de la tomographie par transmission des rayons X.

Pour les études nécessitant de différencier ρ et Z , trois techniques sont envisageables :

- la tomographie par transmission, en travaillant à deux énergies différentes,
- la “tomographie des électrons diffus” [3, 4] qui est basée sur la différenciation nette entre les électrons diffus Rayleigh et Compton. Le rapport entre ces deux quantités est uniquement proportionnel à Z et ne dépend pas de la densité,
- la “tomographie par émission” [5] qui consiste à détecter les photons émis par l’objet lui-même.

VI – 1.1.2. La tomographie par transmission des rayons X

La tomographie par transmission étant la technique la plus utilisée dans le domaine industriel et médical, seule celle-ci sera présentée ici. Elle se base sur l’application de l’équation (1) dite de Beer-Lambert, ou “loi d’atténuation”. La figure VI-2, montre un schéma simplifié du principe de détermination de l’atténuation sur une section d’un matériau.

$$N_1 = N_0 \exp\left(- \int_{\text{chemin}} \mu(x, y_1) dx\right) \quad (1)$$

L’atténuation $\int \mu(x, y_1)$ le long du chemin considéré peut être déterminée à partir de la mesure de N_0 , le nombre de photons émis par la source et de N_1 , le nombre de photons transmis à travers la ligne de l’échantillon d’ordonnée $y = y_1$.

$$\ln\left(\frac{N_0}{N_1}\right) = \int \mu(x, y_1) dx \quad (2)$$

En radiographiant l’échantillon dans plusieurs positions angulaires, pour une même section (pour $y = y_1$), la transformée dite de Radon de celle-ci est obtenue [6]. L’inversion de la transformée de Radon permet de retrouver le coefficient d’absorption linéaire $\mu(x, y)$ de

chaque point de la section considérée et de reconstruire son image. En répétant cette démarche sur toute la hauteur de l'échantillon, celui-ci peut être reconstruite en trois dimensions.

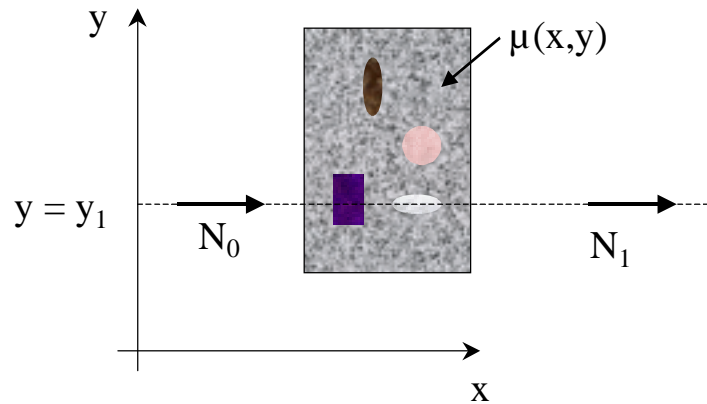


Figure VI-2 : Schéma simplifié du principe de détermination de l'atténuation sur une section d'un matériau pour une ordonnée $y = y_1$.

VI – 1.1.3. le coefficient d'atténuation linéaire μ

La tomographie par transmission délivre une carte de $\mu(x,y)$ qui dépend de E , l'énergie des photons, de ρ , la densité et de Z , le numéro atomique du matériau étudié. La figure VI-3 montre l'évolution du coefficient d'atténuation de masse, μ/ρ , en fonction de l'énergie des photons incidents pour le carbone ($Z = 6$) et pour le fer ($Z = 26$).

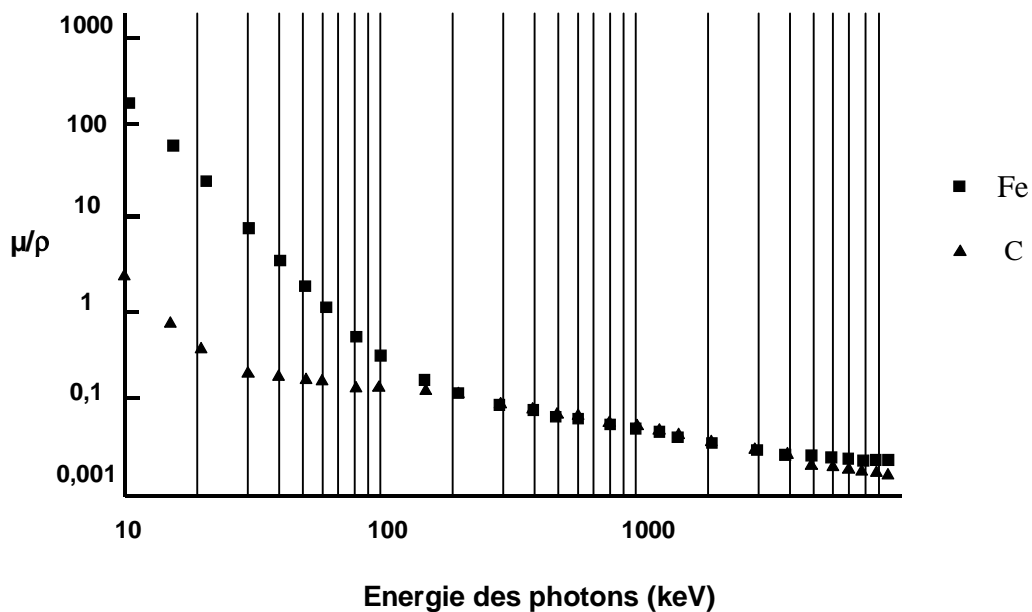


Figure VI-3: Evolution du coefficient d'atténuation de masse (μ/ρ) en fonction de l'énergie des photons incidents, pour le fer et pour le carbone.

Deux domaines apparaissent sur la figure VI-3. Dans le premier domaine ou “domaine photoélectrique”, qui correspond aux énergies inférieures à 200 keV, μ/ρ dépend fortement de E et de Z. L'équation (3) est couramment utilisée pour décrire ce comportement [7].

$$\frac{\mu}{\rho} = K \frac{Z^4}{E^3} \quad (3)$$

où K est une constante. Cette équation implique que, pour une énergie donnée, μ est proportionnel à ρ et à Z^4 . Prendre des images dans le domaine photoélectrique mène donc à quelques restrictions :

- une comparaison de ρ entre deux parties de l'objet (ou entre deux objets) peut être effectuée seulement si Z est constant (même numéro atomique ou même composition)
- un changement de ρ entre deux parties de l'objet peut être masqué par un changement de numéro atomique dans la direction opposée.

Ceci montre bien qu'une séparation claire entre Z et ρ ne peut être obtenue dans le domaine photoélectrique à moins de prendre deux images de tomographie à deux énergies différentes.

Dans le second domaine, appelé “domaine Compton”, au-dessus de 200 keV, μ peut être considéré comme faiblement dépendant de Z et de l'énergie des photons. Ainsi, la tomographie délivre une information sensiblement proportionnelle à ρ . Cependant, compte tenu de la haute énergie des photons, le contraste à l'intérieur de l'objet est faible.

VI – 1.1.4. Différents dispositifs expérimentaux

Il existe trois grandes familles de tomographes différenciées par le type de détecteur utilisé (figure VI-4) :

- Détecteur 1D (figure VI-4-a) : il représente le dispositif le plus simple. Dans ce cas le détecteur est composé d'un seul élément photosensible. Le temps pour scanner l'échantillon est très long car celui-ci doit être translaté. Les projections successives sont alors acquises pour différents angles de rotation. Un demi-tour est suffisant pour reconstruire une section de l'échantillon.
- Détecteur 2D (figure VI-4-b) : ce détecteur en ligne permet des temps d'acquisition plus courts, mais une rotation complète de l'échantillon est nécessaire compte tenu de la divergence du faisceau.

- Détecteur 2D (figure VI-4-c) : avec ce détecteur plan, l'acquisition est optimisée, et la reconstruction directe de l'objet peut être obtenue [8]. Lorsque le faisceau est divergent, un tour complet est nécessaire pour l'acquisition, quand celui-ci est parallèle, un demi-tour suffit. C'est ce troisième type de détecteur qui est utilisé, dans le domaine de la recherche en science des matériaux et en microtomographie synchrotron.

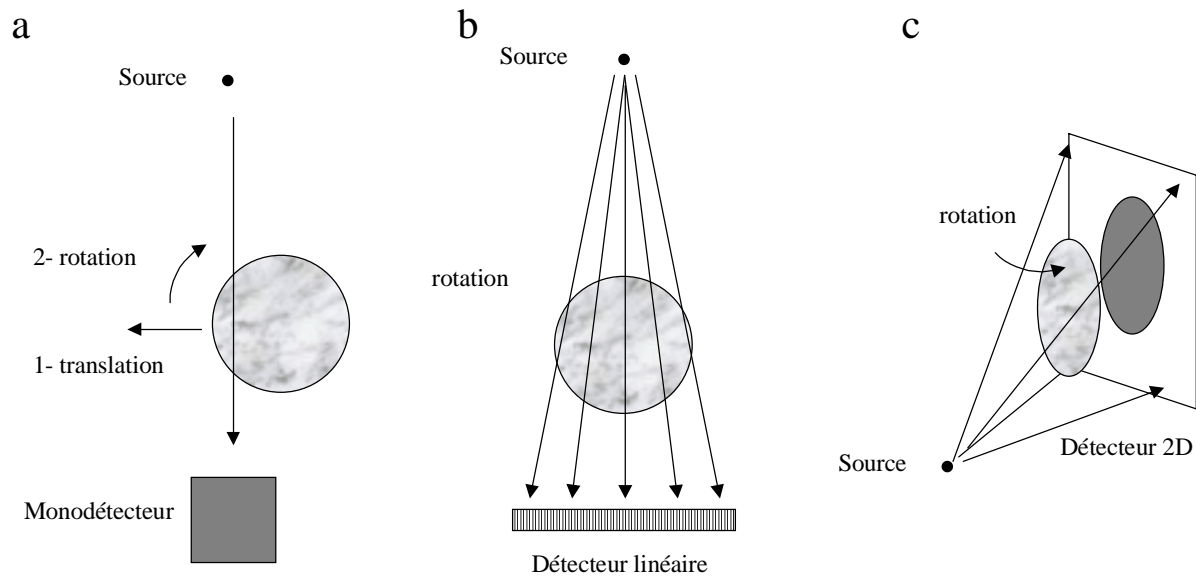


Figure VI-4: Différents dispositifs expérimentaux utilisés en tomographie industrielle. a) première génération de scanner, b) détecteur linéaire, c) Scanner 2D.

VI – 1.1.5. Différentes sources, différentes échelles

Industriellement, la tomographie des rayons X est principalement utilisée dans le domaine des tests non destructifs, et plus particulièrement pour détecter des défauts de fabrication. Elle est aussi employée pour caractériser localement des matériaux, en terme de densité par exemple, pour assister la conception de nouveaux composants et pour contrôler en continu des pièces en cours de fabrication. Dans la majorité des cas les tubes à rayons X standards (160 kV), donnant une résolution de l'ordre du millimètre, suffisent. Pour des études plus spécifiques, sur des pièces plus lourdes ou plus grandes, des générateurs plus puissants doivent alors être utilisés.

Les détecteurs sont classés en quatre familles :

- Les détecteurs par ionisation de gaz, longtemps utilisés dans le secteur médical, pour leur large gamme dynamique. Remplis d'un gaz ayant un numéro atomique élevé, ils permettent de travailler à haute énergie.
- L'intensification d'image, utilisée industriellement pour les tests non destructifs. Leur faible gamme dynamique ainsi que la distorsion des images nécessitent cependant quelques précautions. Toutefois, des images 3D peuvent être obtenues.
- Les scintillateurs, composés d'un matériau fluorescent (Gd_2O_2S ou CsI par exemple) et couramment utilisés aujourd'hui. Ils sont couplés, soit à un photomultiplicateur (ou à des photodiodes), soit à un écran recouvert d'un matériau fluorescent.
- Les réseaux de semi-conducteurs (CdTe ou ZnCdTe), permettant une détection directe des photons, semblent prometteurs. Des applications à haute énergie sont envisageables.

VI – 1.2. La microtomographie associée au synchrotron de troisième génération

Aujourd'hui, les outils de caractérisation les plus puissants nécessitent de recourir à la radiation synchrotron. L'utilisation de ces sources modernes de radiations en tomographie permet d'augmenter le rapport signal sur bruit, mais également d'augmenter la résolution spatiale, de simplifier le dispositif expérimental, d'effectuer des mesures quantitatives plus précises et de réaliser des images en contraste de phase.

VI – 1.2.1. Radiation synchrotron et microtomographie

La radiation synchrotron est une radiation électromagnétique produite par des électrons ultra-relativistes (énergie de quelques GeV). Les électrons sont initialement accélérés dans un accélérateur linéaire, puis dans un accélérateur secondaire. Une fois dans l'anneau de stockage, ils sont déviés par les aimants de courbure et génèrent un faisceau de rayons X tangent à l'anneau (figure VI-5) appelé rayonnement synchrotron. Les "lignes de lumière", où le faisceau est utilisé, sont donc elles aussi tangentes à l'anneau (figure VI-5).

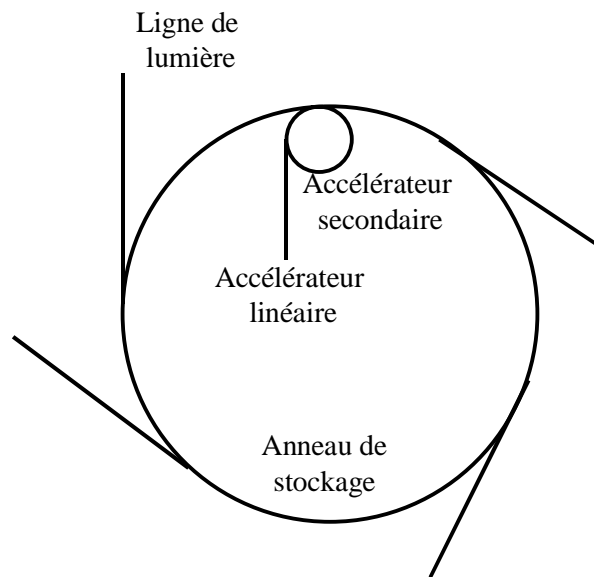


Figure VI-5 : Schéma d'une source de rayonnement synchrotron. Les électrons sont initialement accélérés dans l'accélérateur linéaire, puis dans le secondaire. Une fois dans l'anneau de stockage, ils sont déviés par les aimants de courbure et génèrent un faisceau de rayons X tangent à l'anneau.

Les principales caractéristiques du rayonnement synchrotron, et plus particulièrement celui produit à l'ESRF, utiles pour des applications microscopiques, sont :

- une très haute intensité du faisceau de rayons X,
- une très haute énergie (6 GeV) des électrons produisant des radiations permettant d'accéder à des énergies très élevées (> 100 keV),
- la petite taille du faisceau d'électrons (< 100 μm) conduisant à une brillance très élevée mais aussi à une faible extension angulaire de la source et à la cohérence du faisceau de rayons X.

Ces caractéristiques permettent de réaliser des expériences de microtomographie améliorées ou complètement nouvelles, en utilisant :

- un faisceau très intense, homogène, monochromatique, parallèle (contrairement aux tomographes industriels à relativement faible énergie, dont le faisceau est polychromatique et divergent),
- les propriétés de cohérence du faisceau, donnent accès, en ajustant la distance entre l'échantillon et le détecteur, à des images en contraste de phase, qui permettent de détecter des contours et des fissures de dimension réelle inférieure à la résolution [9].

VI – 1.2.2. La ligne ID-19 de l'ESRF

Sur cette ligne de lumière, l'enceinte de mesure est placée à 145 mètres de l'anneau délivrant ainsi un faisceau relativement large et très cohérent. Le faisceau monochromatique et parallèle présente de nombreux avantages pour la reconstruction des images qui peut se faire sans approximation. Le détecteur est une camera FRELON (Fast Readout Low Noise) développée à l'ESRF et répond aux exigences suivantes : une large dynamique, un faible niveau de bruit, et un temps d'exposition court [1]. Le nombre d'images par acquisition (correspondant au nombre de positions angulaires) doit être proche du nombre de pixels par ligne du détecteur. Usuellement, 900 images de 1024×1024 pixels, plus une centaine d'images de référence (afin de corriger l'atténuation du faisceau - correction de champ plat), sont nécessaires par échantillon pour reconstruire un objet de $(1024)^3$ voxels, ce qui représente 2 Gigabytes de données.

VI – 1.3. La reconstruction en 3 dimensions

Il existe différentes méthodes pour reconstruire en 3D l'intérieur d'un matériau en tomographie des rayons X transmis : des méthodes analytiques telle que la rétro-projection filtrée (FBP – Filtered Back Projection), ou des méthodes algébriques (ART – Algebraic Reconstruction Techniques).

Ces différentes méthodes faisant appel à un traitement mathématique relativement lourd, seule une introduction, présentant les différents résultats utiles à la compréhension générale de l'algorithme de rétro-projection, sera présentée. Cependant, le lecteur intéressé trouvera dans la bibliographie [10-13] les articles faisant référence dans le domaine, ainsi que les récents développements concernant les faisceaux coniques.

VI – 1.3.1. La méthode de reconstruction

Le principe de la tomographie consiste à construire en 2D ou en 3D la représentation de la structure interne d'un objet, à partir d'un jeu de mesures d'absorption, acquises sous différents

points de vue. En tomographie des rayons X, le paramètre qui est reconstruit, est le coefficient d'absorption linéaire μ de l'objet considéré.

D'une manière générale, le problème de la reconstruction tel qu'il se pose en tomographie des rayons X peut être modélisé de la façon suivante : le plan de coupe analysé est repéré par les systèmes de coordonnées respectifs (x,y) liés à l'échantillon et (u,v) liés à l'ensemble détecteur/faisceau (figure VI-6). Chaque rayon de projection est formé par l'ensemble des points (x,y) vérifiant : $u = x \cos\theta + y \sin\theta$. La projection s'effectue en géométrie parallèle, i.e. les rayons sont parallèles à l'axe v .

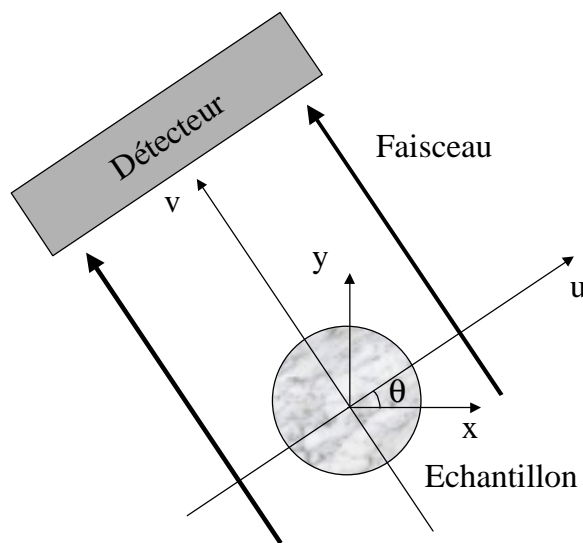


Figure VI-6 : Modélisation du problème de reconstruction. La direction de propagation du faisceau parallèle est représentée par l'axe v .

La fonction $f(x,y)$ désigne la grandeur physique recherchée (dans notre cas μ). Le but est de reconstruire f dans le plan de coupe analysé, à partir des valeurs projetées $p(u,\theta)$ définies par :

$$p(u,\theta) = \int_{\text{chemin}} f(x,y) dv \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x = u \cos\theta - v \sin\theta \\ y = u \sin\theta + v \cos\theta \end{cases}$$

Expérimentalement, cette intégrale traduit le fait qu'à chaque position angulaire (u,θ) du faisceau, la valeur mesurée $p(u,\theta)$ représente la somme cumulée des valeurs de $f(x,y)$ le long du rayon de projection.

La fonction p est appelée transformée de Radon de f . Le terme *projection* désigne l'ensemble des valeurs de $p(u,\theta)$ mesurées à θ fixé. Bien que pour plus de simplicité, elle soit, ici, décrite sous la forme continue, il faut noter que l'image est définie de façon discrète lors de la mise en œuvre des algorithmes, prenant ainsi en compte la largeur finie du faisceau et le nombre fini de mesures de $p(u,\theta)$ effectuées.

VI – 1.3.2. La rétro-projection

La rétro-projection permet de définir très simplement une estimation $F(x,y)$ de la grandeur locale $f(x,y)$ à reconstruire, en superposant les données provenant de toutes les projections. Plus exactement, le processus de rétro-projection des valeurs mesurées $p(u,\theta)$ s'écrit :

$$F(x,y) = \int_0^{\pi} p(u,\theta) d\theta \quad \text{avec } u = x \cos\theta + y \sin\theta$$

Ceci revient à sommer les contributions de tous les rayons de projection passant par le point (x,y) considéré.

Un exemple simple de reconstruction par rétro-projection à partir de seulement deux angles de vue permettra de comprendre qualitativement le processus. Considérons un spécimen fictif, représenté par une matrice objet de 6×6 pixels, avec un seul pixel de densité f non nulle (figure VI-7). Lors du processus de projection, les densités sont sommées le long de chaque rayon de projection. Inversement, les 2×6 valeurs $p(u_i, \theta_j)$ ainsi obtenues sont ensuite rétro-projetées afin de construire une image tomographique F de l'objet initial.

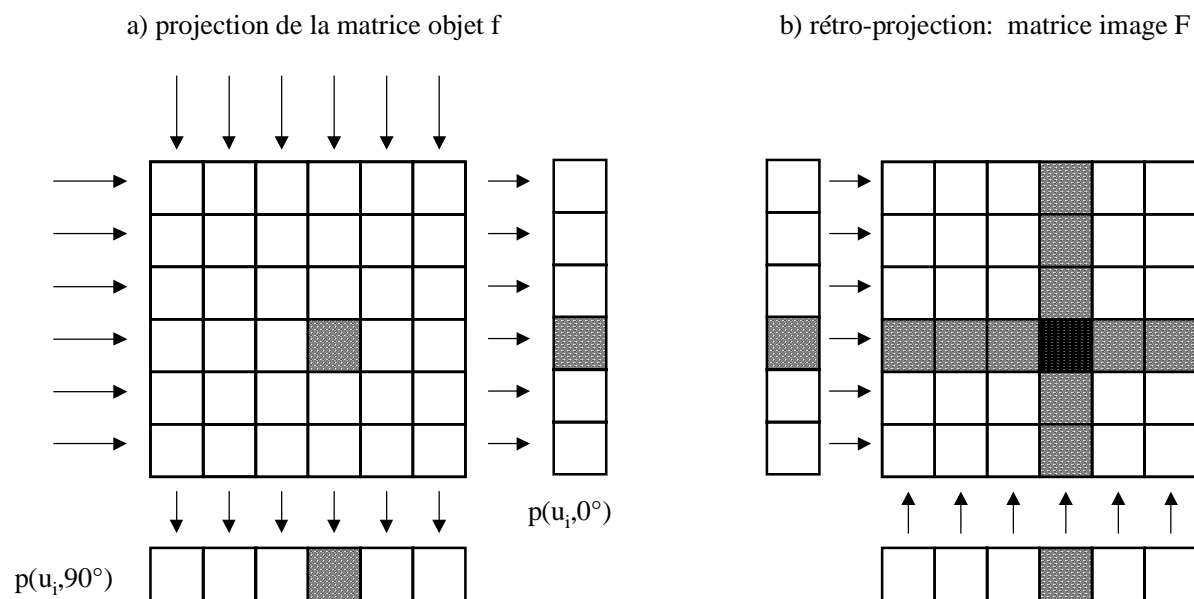


Figure VI-7: Projection et rétro-projection à partir de deux angles (0° et 90°). La distribution de densité de la matrice objet réapparaît dans l'image reconstruite par contraste entre les différents pixels. Cependant, la reconstruction génère des pixels artefacts autour du pixel central.

Cet exemple simple met en évidence le défaut de la méthode de rétro-projection : les pixels de densité non nulle sont artificiellement générés dans l'image reconstruite, formant un artefact « en étoile » autour du pixel central.

La modélisation dans l'espace de Fourier permet de montrer que l'image F obtenue par rétro-projection directe peut être en fait interprétée comme la convolution de l'image réelle f par une fonction $1/r$, avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Compte tenu de ce résultat, il suffit donc de mettre en œuvre une méthode de déconvolution pour avoir accès à l'image réelle f . La méthode la plus utilisée est la rétro-projection filtrée, basée sur une formule d'inversion exacte obtenue à partir d'un raisonnement dans l'espace de Fourier.

VI – 1.3.3. La tomographie “locale”

Une nouvelle forme de tomographie est apparue ces dernières années, la “tomographie locale”. Cette technique permet de reconstruire une région d'intérêt à l'intérieur d'un matériau de dimension supérieure à la largeur du faisceau de rayons X. Cette technique s'applique lorsque la zone à observer ne peut être extraite du matériau afin d'être complètement illuminée par le faisceau de rayons X. Dans la mesure où la zone d'intérêt est relativement bien centrée à l'intérieur du matériau et que celui-ci est homogène, peu d'artefacts sont

générés lors de la reconstruction, avec les algorithmes classiques. Cependant des recherches sont menées sur le développement d'algorithmes spécifiques à cette technique [14].

Dans cette première partie, relative au principe même de la tomographie, il a été montré que les différentes étapes nécessaires à la reconstruction d'un volume représentatif d'un matériau ont été décrites, depuis l'acquisition des images résultantes de l'absorption du matériau jusqu'à la rétro-projection permettant de construire une image en 3 dimensions.

VI – 2. Etude du frittage de billes de verre

Une première étude en microtomographie, à l'échelle du grain, a été réalisée dans le but de montrer l'évolution morphologique 3D de billes de verre, en cours de frittage. Une seconde, à l'échelle de la microstructure, a été effectuée pour mettre en évidence plus clairement le gradient de porosité induit par la présence d'un substrat, en frittage contraint.

VI – 2.1. Préparation des échantillons et acquisition

Les billes de verre utilisées pour cette étude sont identiques à celles qui ont servi pour l'étude 2D où un gradient de porosité a été mis en évidence en frittage contraint (chap. V, §V-2.2.2). Celles-ci ont été tamisées entre 100 et 150 μm pour obtenir une distribution de taille plus fine, centrée sur 120 μm .

Les différentes optiques de la ligne ID-19 de l'ESRF permettent de travailler à des résolutions comprises entre 0,4 et 40 μm . Les résolutions les mieux adaptées pour suivre les évolutions morphologiques à l'échelle du grain et à l'échelle de la microstructure sont de 1,90 et de 6,66 μm . Cependant, le choix de la résolution implique des contraintes en terme de taille d'échantillon. Pour une résolution de 6,66 μm , la zone d'acquisition maximale est de 6,8×6,8 mm^2 et seulement de 1,9 mm de large sur 0,8 mm de haut pour une résolution de 1,9 μm .

Des échantillons cylindriques de 6 mm de diamètre et 6 mm de haut ont été réalisés, pour l'acquisition à 6,66 μm . Ainsi, la totalité de l'échantillon entre dans le champ de la caméra.

Par contre, la préparation d'échantillons de 1,9 mm de diamètre, est relativement délicate à mettre en œuvre et les effets de bord seraient trop importants (environ quinze billes selon le diamètre de l'échantillon). Aussi, pour effectuer les acquisitions à 1,9 μm de résolution, la tomographie locale a été employée, sur des échantillons cylindriques de 3 mm de diamètre et de 5 mm de haut.

Les échantillons "libres", de 3 mm et de 6 mm de diamètre, ont été obtenus par compression à froid de billes de verre (enduites de PVA), à respectivement 1,5 et 3,5 MPa. Les échantillons "contraints" sont obtenus de la même manière, en compressant les billes sur un substrat cylindrique en verre. Le cycle thermique se compose d'une montée en température à 2,5°C/mn jusqu'à 650°C, suivi d'un palier d'une heure à cette température (déliantage), puis d'une montée à 5°C/mn jusqu'à 700°C et d'un palier de 10 minutes à cette température. Enfin la descente jusqu'à la température ambiante s'effectue à 10°C/mn. Ces échantillons, frittés 10 minutes, où les contacts entre grains assurent une tenue mécanique suffisante, ont servi d'état initial pour une série d'acquisition en tomographie. Ceux-ci sont alternativement frittés puis tomographiés, afin de suivre les évolutions morphologiques des mêmes microstructures.

Le choix de l'énergie du faisceau de photons incidents et du temps d'exposition sont primordiaux pour optimiser la dynamique de la caméra et augmenter le contraste entre les grains et les pores. Ce choix dépend du taux d'absorption du matériau (numéro atomique), de la taille des échantillons étudiés et de l'optique utilisée. Les acquisitions à 1,9 μm et à 6,66 μm de résolution ont été effectuées à des énergies respectivement de 17,5 et 25 keV.

VI- 2.2. Un exemple de reconstruction

De l'acquisition des données brutes, contenant la valeur du coefficient d'absorption, μ , en chaque point de l'échantillon, à la visualisation en 3D de l'image reconstruite, plusieurs étapes de traitement sont nécessaires.

Remarque : Il a été montré, dans le paragraphe VI-1.1.3, que μ dépend directement de l'énergie des photons incidents, de la densité ρ et du numéro atomique Z du matériau considéré, pour les énergies avec lesquelles nous avons travaillé (domaine photoélectrique). Notre matériau étant composé de billes de verre et de l'air occupant la porosité, une première

valeur du coefficient d'absorption, μ_B , est associée aux billes de verre, et une seconde, μ_A , correspond à la porosité. Le coefficient μ mesuré en chaque point de l'échantillon est donc compris entre ces deux valeurs et varie selon la fraction volumique de billes qu'il contient. Donc, dans notre cas, la valeur de μ seule suffit pour différencier les billes de verre de la porosité.

Deux programmes de reconstruction basés sur la méthode de rétro-projection filtrée sont disponibles au laboratoire :

- HST développé par A. Hamersley (ESRF-Grenoble),
- Volumic, développé par Créatis (INSA - Lyon).

La reconstruction d'un volume de $1024 \times 1024 \times 1024$ voxels nécessite environ 12 heures de calcul sur PC. La version optimisée de HST, gérant 4 Mega-octets de "mémoire cache", reconstruit le même volume en moins d'une heure, avec un processeur Alpha .

Afin de bien comprendre les différentes étapes permettant de reconstruire une image 3D d'un matériau, l'exemple d'un échantillon contraint, fritté 30 minutes, tomographié à $6,66 \mu\text{m}$ de résolution, est traité dans son intégralité.

Tout d'abord, les bornes du domaine à reconstruire doivent être définies. Ce domaine est un parallélépipède défini par deux points diagonaux (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) déterminés à partir des projections à 0° , dans le plan (x, z) et à 90° dans le plan (y, z) . Le volume V à reconstruire se déduit donc de ces points :

$$V = (x_2 - x_1) \times (y_2 - y_1) \times (z_2 - z_1) = N_x \times N_y \times N_z$$

Il est important de déterminer ces deux points avec soin afin de reconstruire uniquement le volume nécessaire à l'étude et d'optimiser la taille mémoire des volumes reconstruits. La figure VI-8, montre les projections à 0 et 90° . Le substrat, plus dense que les billes de verre frittées, apparaît en sombre sur le bas des images. Les rectangles définissant le parallélépipède à reconstruire, en pointillés dans les plans (x, z) et (y, z) , comprennent l'empilement de billes de verre et une faible portion de substrat ($N_x = N_y = 920$ et $N_z = 950$ pixels).

Le volume reconstruit est codé en réels sur quatre octets, dans un intervalle $]-\infty, +\infty[$ et conduit à une taille de fichier élevée (2 Gigabytes pour un volume de $(1024)^3$ voxels). Le recadrage,

dans un intervalle $[0,255]$, sur un octet (variable de type caractère), comporte le risque de perdre des informations mais permet de diviser par quatre la taille des fichiers.

Projection à 0 degré - Plan (x,z)

Projection à 90 degrés - Plan (y,z)

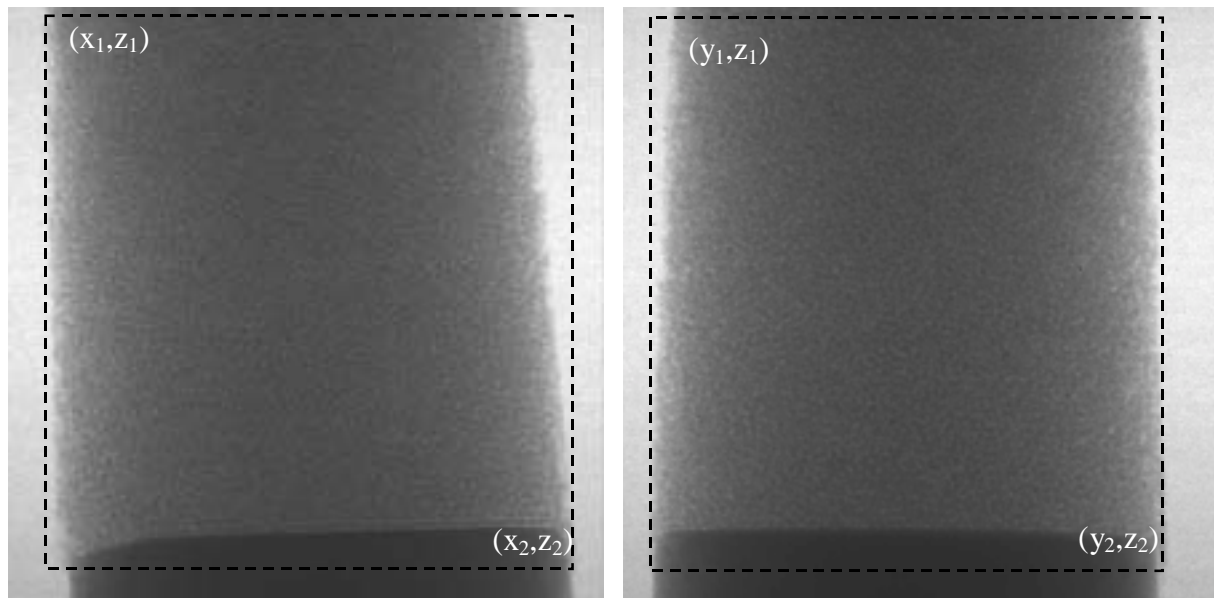


Figure VI-8 : Détermination des coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) des sommets diagonaux du parallélépipède à reconstruire. Les images, en 1024×1024 pixels, correspondent à $6,82 \times 6,82$ mm².

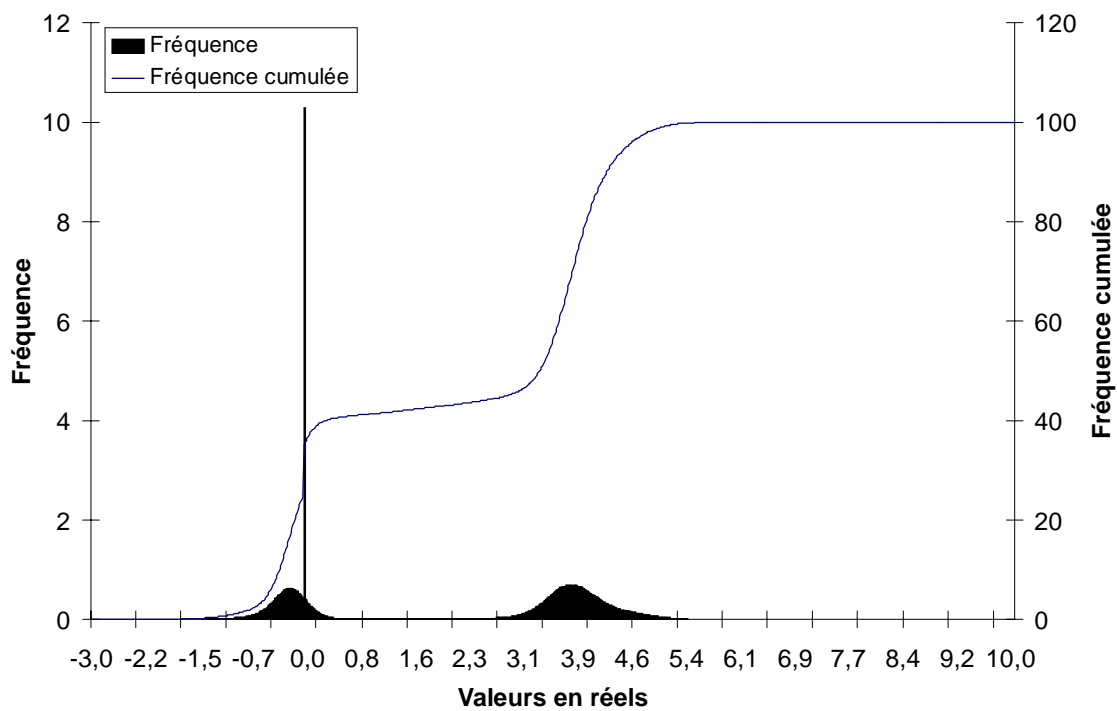


Figure VI-9 : Histogramme donnant la fréquence (%) de chaque niveau de gris, codé en réels, ainsi que l'histogramme cumulé.

Les bornes de l'intervalle à recadrer sont définies à partir de l'histogramme du volume reconstruit donnant la fréquence de chaque valeur, en réels. Sur notre exemple, l'histogramme de la figure VI-9 montre deux pics relativement larges et un très étroit. Ce dernier, centré sur zéro, correspond au niveau de gris du bord de l'image, en dehors de l'échantillon (figure VI-8). Le premier pic, assez large, est représentatif de la porosité à l'intérieur de l'échantillon et commence à un niveau de gris de $-1,7$. Le second, qui se finit vers $5,9$, correspond aux billes de verre. Le recadrage est donc effectué en 256 niveaux de gris, entre les valeurs réelles -3 et 6 . Les bornes de l'intervalle réel étant convenablement choisies, l'histogramme recadré, présenté sur la figure VI-10, est similaire à l'histogramme en réels de la figure VI-9.

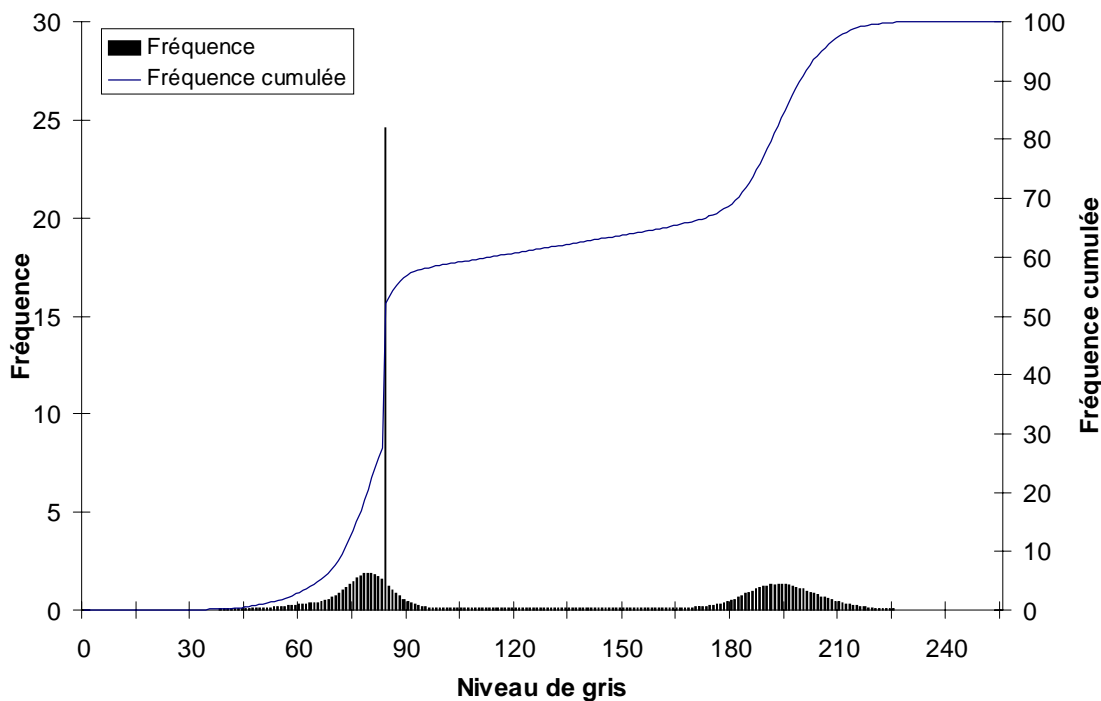


Figure VI-10: Histogramme recadré en caractères dans l'intervalle $[0,255]$ donnant la fréquence (%) de chaque niveau de gris ainsi que l'histogramme cumulé.

Un contrôle est effectué sur quelques sections, en haut ($N_z = 1$), au milieu ($N_z = 450$) et en bas ($N_z = 900$), du volume reconstruit (figure VI-11). Sur la section correspondant à $N_z = 900$, le substrat (incliné par rapport au plan de reconstruction) apparaît sur la partie gauche de l'image. L'histogramme de la figure VI-12, montre la fréquence de chaque niveau de gris, à l'intérieur du cadre en pointillés sur la figure VI-11, correspondant à une section médiane de l'échantillon ($N_z = 450$). Les bords de l'image n'étant plus pris en compte celui-ci ne présente que deux pics.

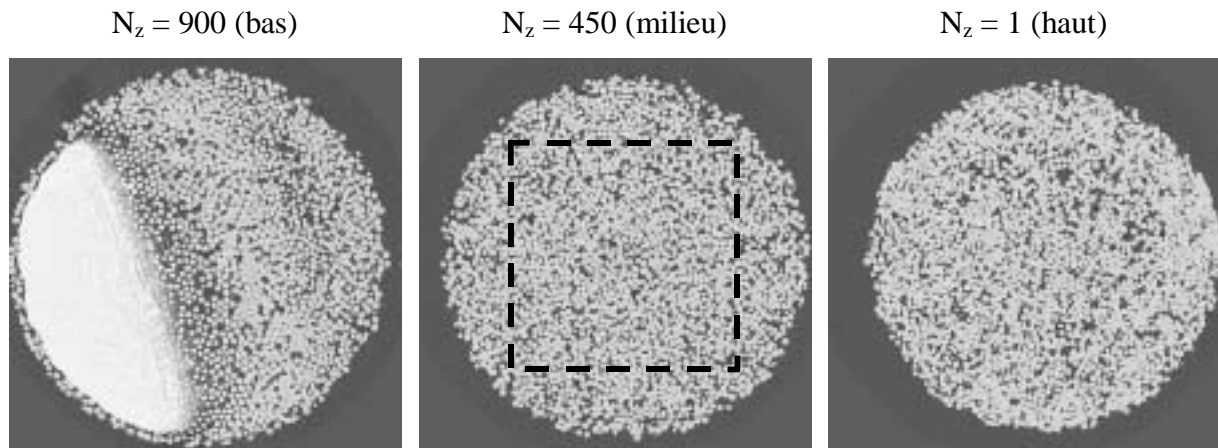


Figure VI-11 : Sections de contrôle reconstruites en haut, au milieu et en bas de l'échantillon. Les images sont en 920×920 pixels, soit un côté de 6,13 mm. Sur la section à $N_z = 450$, le carré en pointillé définit la zone de mesure de l'histogramme de la figure VI-12.

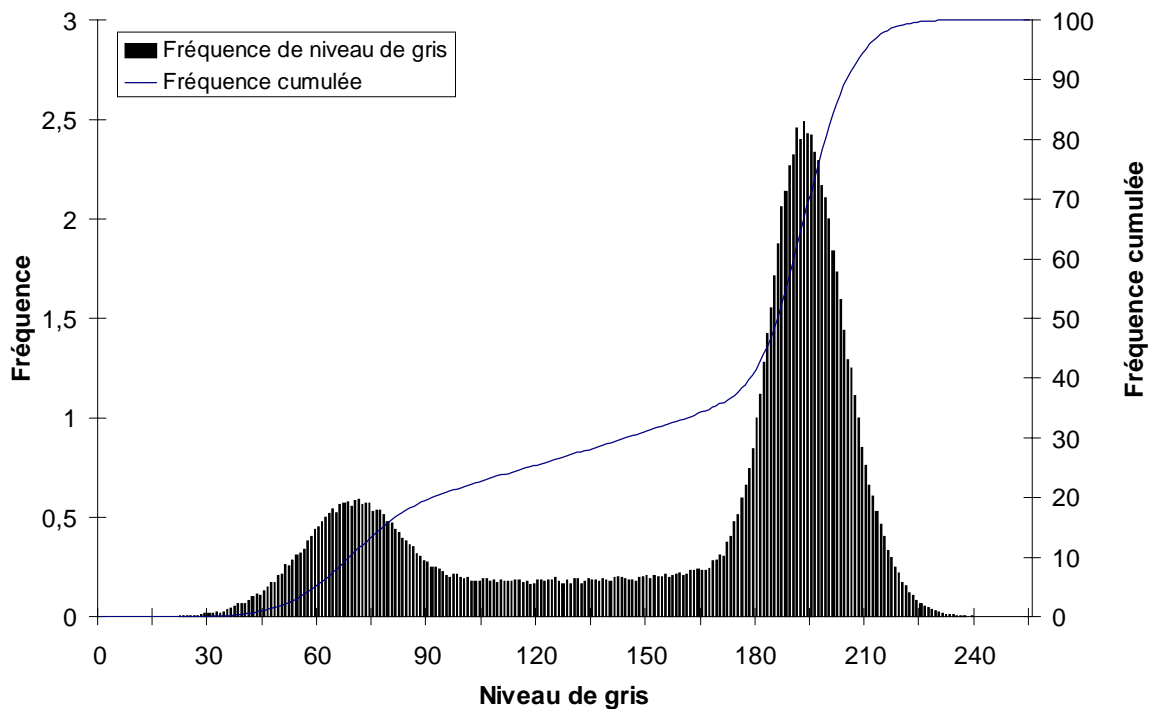


Figure VI-12 : Histogramme recadré en caractères dans l'intervalle $[0,255]$ donnant la fréquence (%) de chaque niveau de gris, ainsi que l'histogramme cumulé, de la section $N_z = 450$.

La visualisation 3D d'un volume peut être obtenue de la manière suivante : en considérant que l'ensemble des voxels représente une approximation discrète de la fonction μ sur une grille régulière, il est possible de construire une surface iso-valeur i.e., une surface dont tous les points seront associés à une même valeur de μ , en interpolant ces valeurs discrètes sur cette grille régulière. Un exemple simple est donné sur la figure VI-13 où l'iso-valeur $1/2$ est tracé à l'intérieur d'un cube dont 7 des 8 sommets sont au niveau 1, et un seul au niveau 0. Cette

surface iso-valeur correspond à un triangle qui passe par le milieu des trois arêtes du cube contenant le sommet d'indice 0.

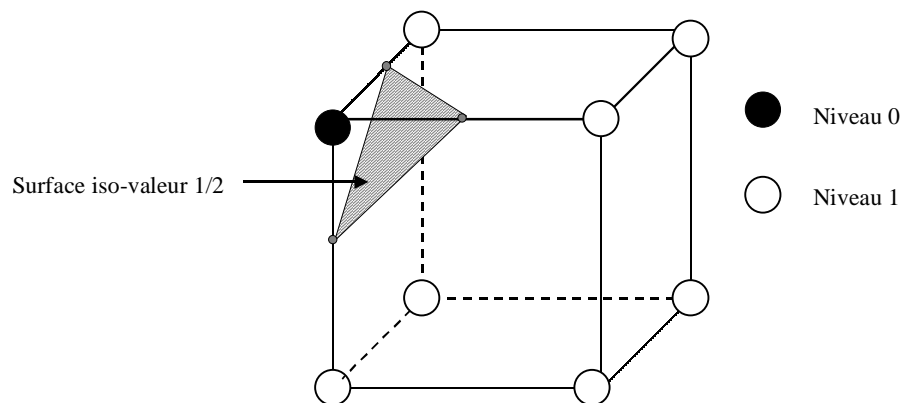


Figure VI-13 : Détermination de la surface iso-valeur 1/2 à l'intérieur d'un cube

Suivant le mode de fermeture de cette iso-valeur sur les frontières du volume reconstruit, soit la phase solide correspondant aux grains, soit la porosité est visualisée. L'iso-valeur permettant de séparer les grains de la porosité est prise à égale distance entre les sommets des deux pics de l'histogramme donnant la fréquence de chaque niveau de gris. Sur la figure VI-14, la surface iso-valeur 126, déterminée à partir de l'histogramme de la figure VI-12, est représentée pour un volume de $200 \times 200 \times 200$ voxels. Ce volume est pris au centre de l'échantillon et inclut une partie du substrat. Les visualisations sont réalisées avec le logiciel Explorer sur des stations de travail Silicon Graphics (SGI).

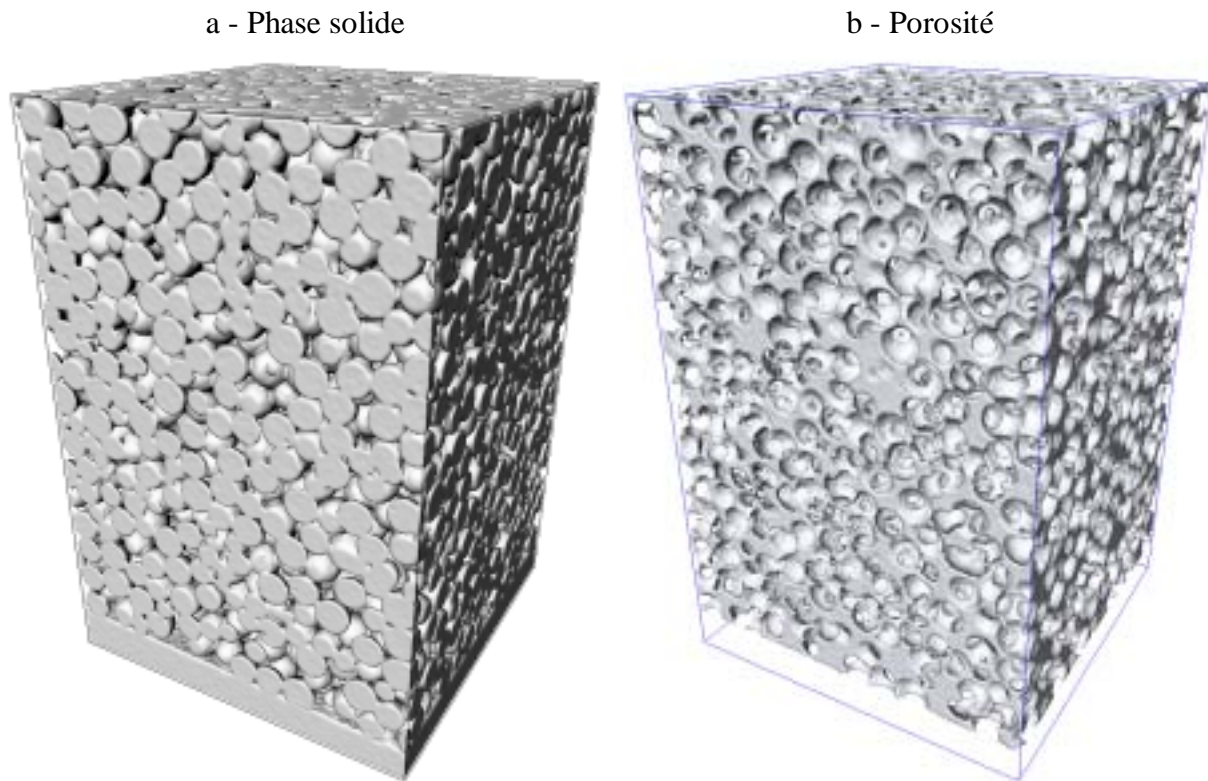


Figure VI-14 : Visualisation de la phase solide (a) et de la porosité (b) dans un volume de $200 \times 200 \times 300$ voxels, pris au niveau du substrat, ce qui correspond à un volume de $1,3 \times 1,3 \times 1,95 \text{ mm}^3$.

VI – 2.3. Evolutions microstructurales à l'échelle du grain

L'étude du frittage, à l'échelle du grain, a été effectuée en tomographie locale, avec une résolution de $1,9 \mu\text{m}$, sur un échantillon contraint de 3 mm de diamètre. Dans un premier temps, les évolutions morphologiques du système seront commentées sur les mêmes sections de l'échantillon, après différents temps de frittage. Puis, l'évolution morphologique de quelques grains, à l'intérieur d'un sous-volume, sera présentée. Enfin quelques résultats quantitatifs tels que les évolutions de la porosité et de la taille des cous entre les grains, seront discutés.

VI – 2.3.1. Evolution morphologique sur quelques sections

La tomographie est une technique de caractérisation non destructive, elle permet donc de suivre l'évolution de la même section interne de l'échantillon en cours de la densification. Cependant, il est nécessaire de retrouver celle-ci aux différents temps de frittage, à l'intérieur

des volumes reconstruits. Ce sont les petites bulles d'air, internes à certaines billes de verre, qui ont servi de repère. La figure VI-15 présente quatre sections situées approximativement à la même hauteur du même échantillon pour différents temps de frittage. Les carrés superposés aux images des sections indiquent la zone nous ayant servi à suivre les particules d'une tomographie à l'autre.

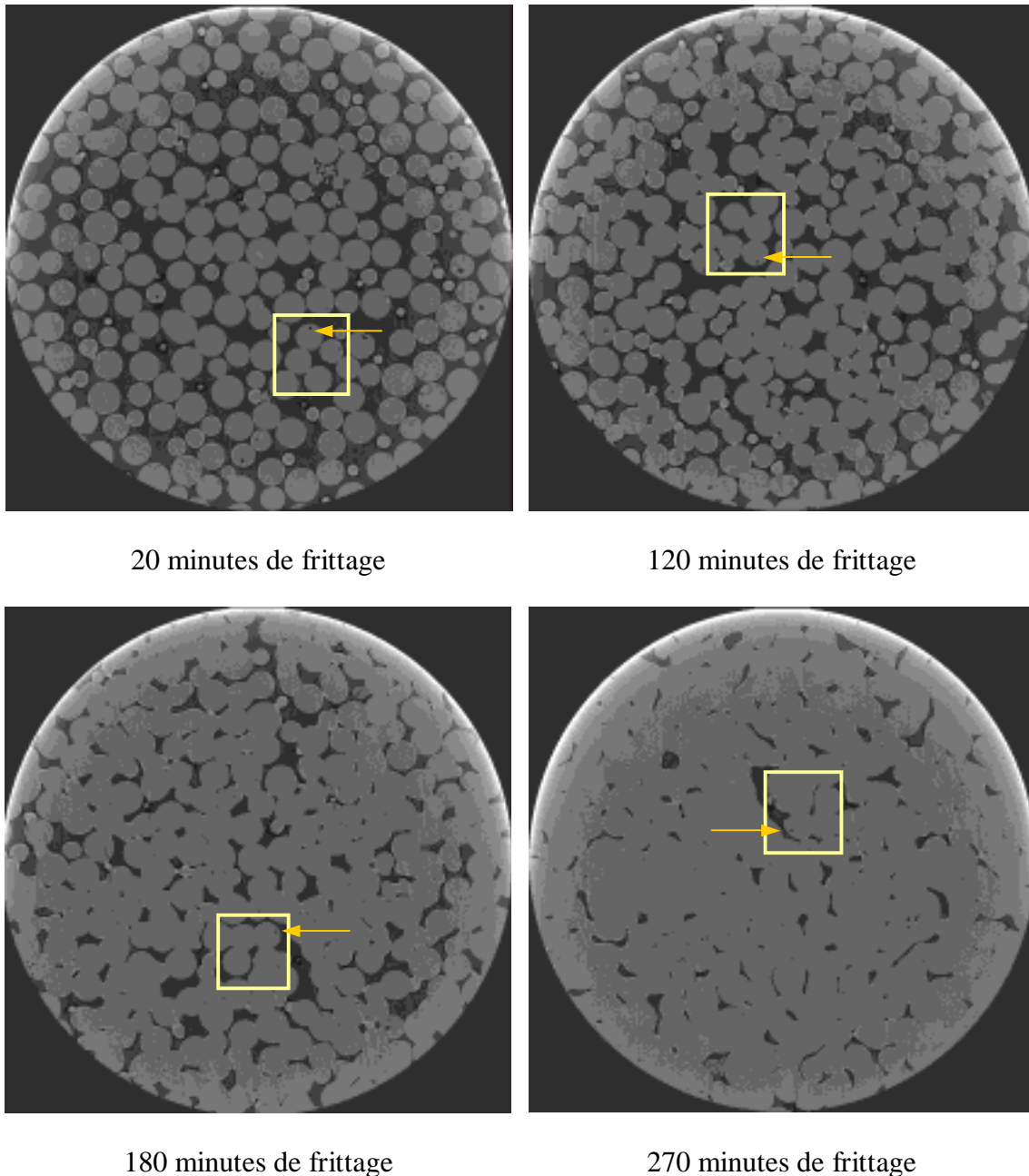


Figure VI-15 : Images à différents temps de frittage de la même section de l'échantillon étudié. Les carrés montrent la zone ayant servi de repère. Celles-ci sont identifiées à partir des bulles à l'intérieur des billes et indiquées ici par les flèches.

Après 20 minutes de frittage, les sections des grains apparaissent bien circulaires et régulières, le système est encore très proche de la configuration initiale (porosité surfacique de 36 % environ) correspondant à un empilement aléatoire compact de sphères. Seuls quelques grains ont été brisés lors de la compaction de l'échantillon. Après 120 minutes, la plupart des sphères sont maintenant connectées à plusieurs voisines mais restent facilement discernables. Le nombre de contacts a notablement augmenté et la porosité surfacique est maintenant égale à 27 %. Après 180 minutes, la porosité surfacique chute à 16 %. Les grains ne sont plus sphériques et deviennent difficiles à identifier. Après 270 minutes, la porosité est d'environ 8 %. Seuls les pores les plus gros subsistent. Ces pores correspondent aux zones initialement peu denses. C'est par exemple le cas de la zone située juste à côté du carré ayant servi de repère.

VI – 2.3.2. Evolution morphologique sur un volume de $(200 \mu\text{m})^3$

A partir des positions de la zone repérée (figure VI-15), des sous-volumes de $(200 \mu\text{m})^3$ ont été reconstruits afin de visualiser en 3D les évolutions morphologiques de quelques billes au cours du frittage. Ces images sont à notre connaissance les premières représentations de l'évolution d'un même système granulaire en cours de frittage. La figure VI-16 montre les deux modes de représentation de la micro-géométrie interne de ces volumes : à gauche, la phase solide et à droite, la porosité (ou espace poral). Sur ces images il est aisé d'identifier les bulles internes aux billes de verre (face avant des cubes) qui ont servi de repère pour retrouver le même ensemble de grains d'une acquisition à l'autre. Sur la phase solide, les grains ressemblent aux images classiques obtenues en microscopie électronique à balayage. Cependant, avec cette dernière technique, seule l'évolution de grains de la surface de l'échantillon pourrait être obtenue. La richesse de la tomographie tient surtout aux informations contenues dans l'espace poral qui met en évidence les phénomènes microstructuraux liés au frittage tels que l'augmentation de la taille des cous entre les grains, l'apparition et la coalescence des cous.

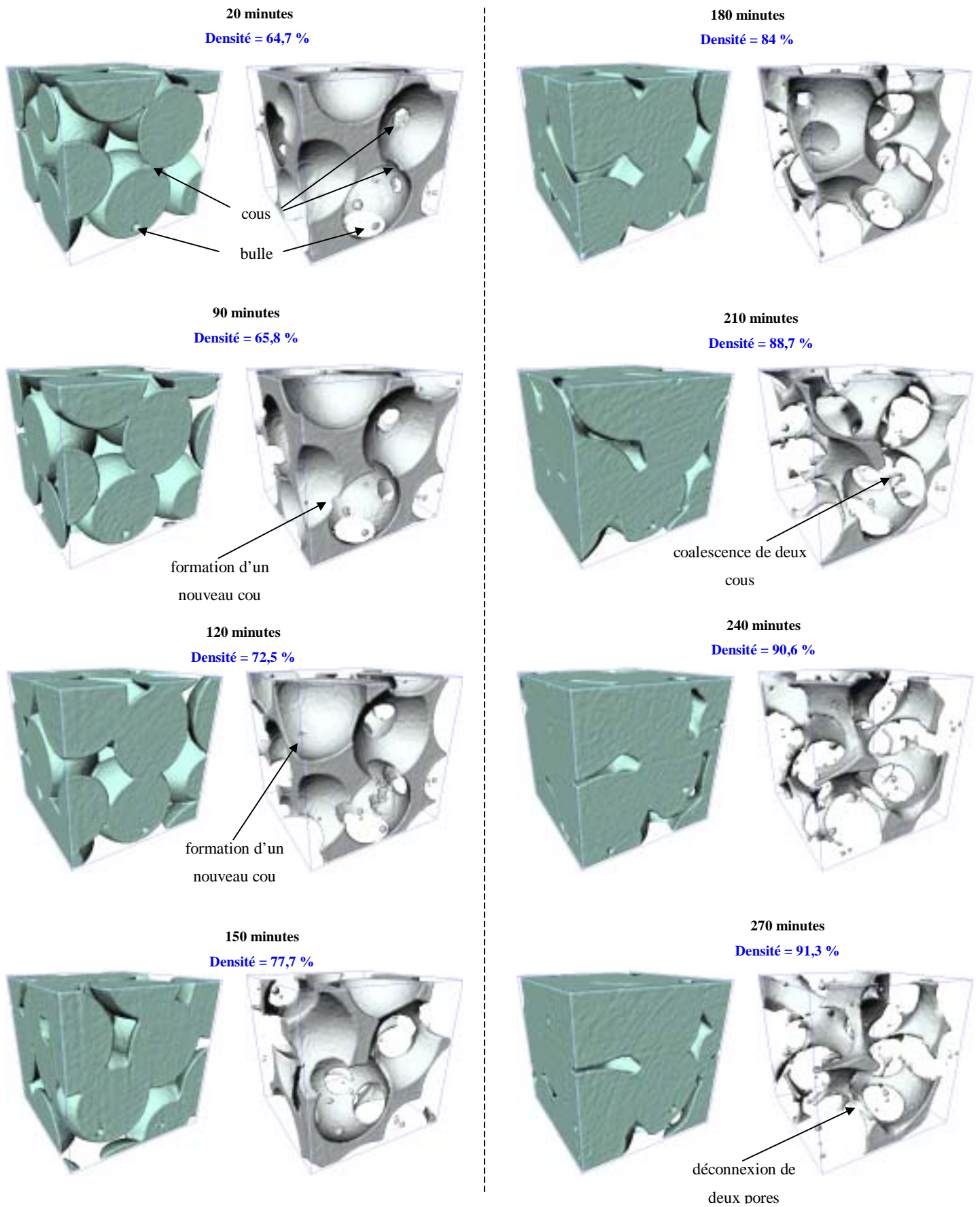


Figure VI-16 : Evolution du frittage à l'intérieur d'un échantillon contraint de 3 mm de diamètre. Le volume reconstruit correspond à $(200 \mu\text{m})^3$. Les images montrent la phase solide ainsi que l'espace poral correspondant.

Le commentaire de l'évolution morphologique du système ne peut être dissocié de l'évolution de la densité et de la taille des cous à l'intérieur de celui-ci. Leur mode de détermination sera décrit dans le paragraphe suivant. A partir de ces différentes données, les trois étapes du frittage sont mises en évidence :

- Première étape (entre 20 et 90 minutes de frittage) : elle se caractérise par la formation des cous entre les grains (donnant la tenue mécanique au système) et par une faible augmentation de densité. Dans le sous-volume, la taille des cous passe en moyenne de 10 à 15,7 μm de rayon, alors que l'augmentation de la densité est inférieure à 2%. Au cours de cette étape, de nouveaux cous se forment entre les grains (figure VI-16, 90 mn).
- Etape intermédiaire (entre 90 et 240 minutes de frittage) : cette étape correspond à une augmentation importante de la densité. La porosité est répartie sous la forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau. Ceci se retrouve bien à l'intérieur du sous-volume où la densité passe de 65,8 % à 90,6%. Pendant cette étape les cous continuent à augmenter en taille. Ils passent de 15,7 μm de rayon pour 90 minutes, à 34,5 μm pour 210 minutes de frittage. A partir de ce moment, les cous coalescent ce qui correspond au début de la déconnexion des pores. La visualisation de l'espace poral met en évidence combien une des représentations habituelles des pores par des cylindres est une simplification de la microstructure réelle.
- Troisième étape (à partir de 270 minutes) : Celle-ci prend place pour des densités relatives de l'ordre de 94 % lorsque le réseau interconnecté de pores s'est totalement scindé en pores isolés les uns des autres. La densification est ralentie alors que le grossissement des grains devient important. Dans le sous-volume, la densité atteint 91,7 %. La dernière étape du frittage est illustrée ici par la déconnexion de la porosité.

Ainsi, ces images illustrent donc superbement l'évolution morphologique associée aux différentes étapes du frittage telle qu'elle est classiquement présentée.

VI – 2.3.3. Quelques résultats quantitatifs obtenus dans ce sous-volume

VI – 2.3.3.1. Mesure de la densité relative

La mesure de la porosité nécessite de définir une valeur de seuil différenciant les niveaux de gris de la porosité et des billes de verre. Cette valeur est déterminée à partir des histogrammes cumulés du volume complet, recadrés en 256 niveaux de gris. Il a été vérifié que les pics relatifs à la porosité et aux billes de verre des histogrammes d'un même échantillon restent centrés sur les mêmes valeurs, quel que soit le temps de frittage. Ainsi, une seule et même valeur de seuil est utilisée d'une acquisition à l'autre. La mesure de la porosité est effectuée section par section, sur le volume considéré, en comptabilisant le nombre de voxels ayant un niveau de gris inférieur à la valeur de seuil. La porosité volumique est obtenue en calculant la valeur moyenne de toutes les tranches.

La figure VI-17 représente l'évolution de la densité à l'intérieur du sous-volume de $(200 \mu\text{m})^3$ et d'un volume de $2,3 \text{ mm}^3$. Ces acquisitions ayant été faites en tomographie locale, ce dernier ne correspond pas au volume total de l'échantillon mais au volume réellement éclairé par le faisceau de rayons X (cylindre de 1,9 mm de diamètre et 0,8 mm de hauteur).

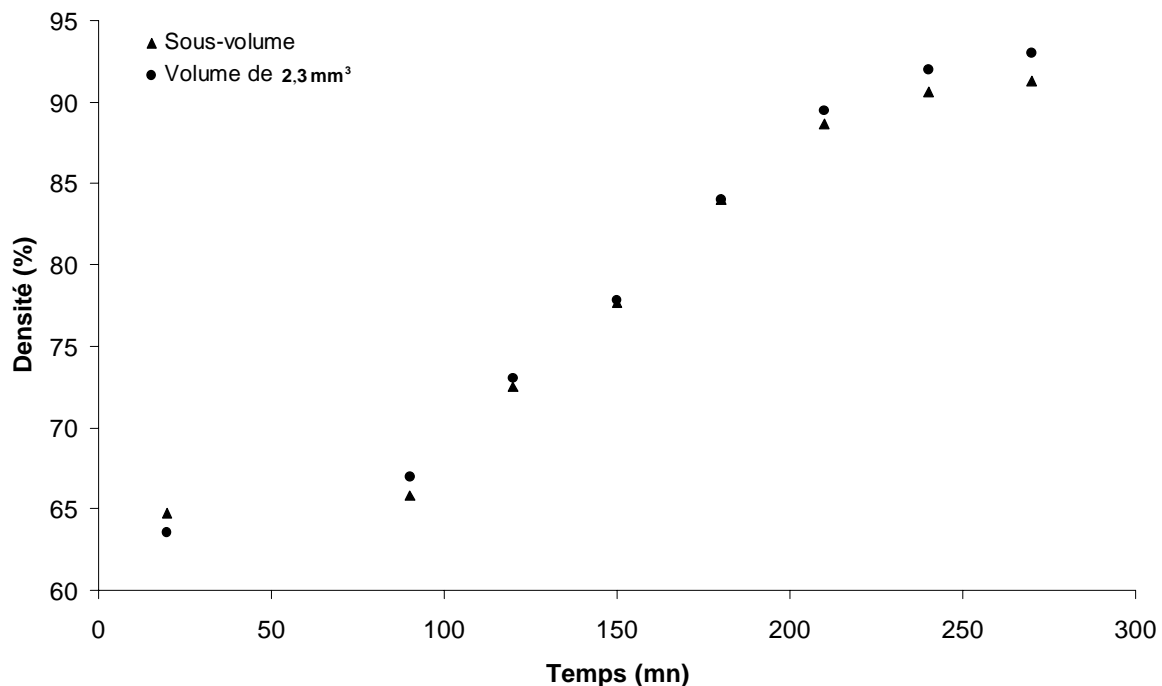


Figure VI-17 : Evolution de la densité dans le sous-volume de $200 \mu\text{m}^3$ dans le volume totalement reconstruit.

Dans le paragraphe précédent, l'évolution de la densité à l'intérieur du sous-volume et les évolutions morphologiques correspondantes ont permis de mettre en évidence les trois étapes du frittage. La figure VI-17 montre tout d'abord que la densité initiale de ce sous-volume est proche de celle du volume global de $2,3 \text{ mm}^3$ et que leur évolution est comparable. Ensuite, et c'est le fait intéressant de cette étude, celle-ci indique que l'évolution du sous-volume, bien que proche d'un défaut d'empilement, suit très fidèlement l'évolution globale de la densification du matériau. Cela pose donc la question de la mesure quantitative des effets de taille et de distance des défauts d'empilement sur la densification.

VI – 2.3.3.2. Mesure de la taille des cous

Les études microscopiques traditionnelles telles que la mesure de la taille des grains et de la taille des cous sont effectuées sur des coupes 2D des matériaux. Néanmoins, le problème de la représentativité 3D de ces mesures 2D se pose. La figure VI-18 illustre ce problème sur le cas simple de deux grains. Le diamètre des grains et la taille du cou mesurés diffèrent suivant la hauteur du plan de coupe. De plus, suivant celle-ci, le joint n'est pas systématiquement visible.

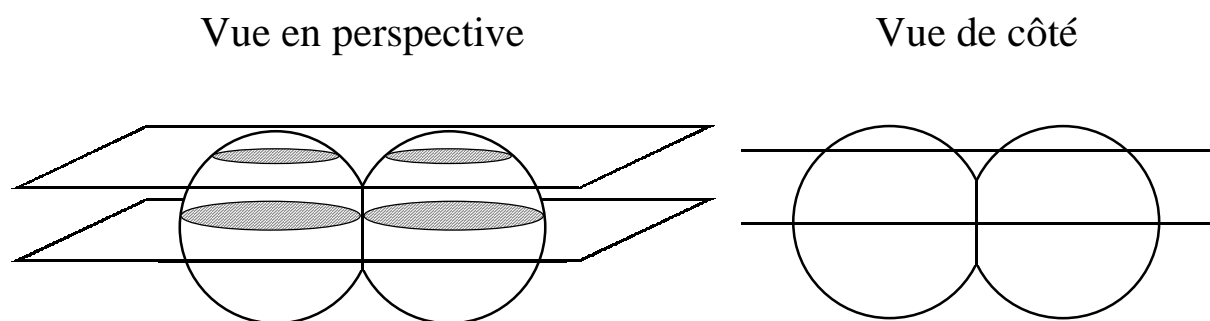


Figure VI-18 : Illustration du problème de la représentativité 3D de mesures effectuées sur des coupes 2D.

Grâce à la tomographie, il est possible de mesurer de manière précise la taille des grains et des cous les joignant. Ici, nous nous sommes contentés de mesurer l'évolution de la taille des cous, à partir des images de l'espace poral, à différents temps de frittage. Cette opération nécessite de manipuler l'image 3D, pour placer une grille de mesure dans le plan du contact entre deux grains. Les mesures ont été effectuées sur trois cous dont les tailles initiales sont proches et sur un quatrième cou qui apparaît après 90 minutes de frittage. Les tailles des cous sont mesurées selon deux axes perpendiculaires de la grille, X et Y.

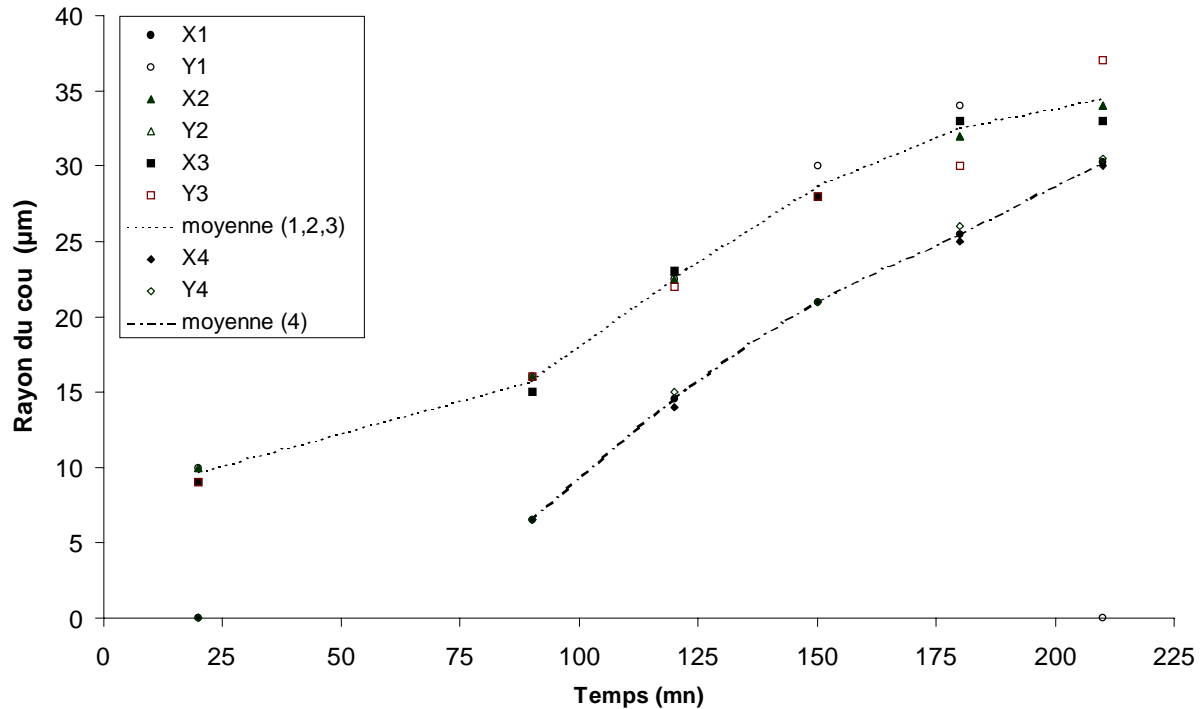


Figure VI-19: Evolution de la taille de quatre cous en fonction du temps de frittage. Les cous (1,2,3) sont présents après 10 minutes de frittage, le cou (4) apparaît à 90 minutes.

Sur la figure VI-19, il faut noter que les trois cous (1,2,3) évoluent de façon similaire pendant tout le processus de frittage, jusqu'à 210 minutes. De plus, ils restent relativement circulaires au cours du temps. Ce qui est remarquable, c'est que le quatrième cou (qui apparaît à 90 minutes) présente, lui aussi, une cinétique de croissance comparable aux trois autres.

VI – 2.3.4. Discussion et conclusion

La tomographie apparaît bien comme étant un outil parfaitement adapté pour décrire, en volume, les matériaux frittés. A l'échelle du grain, les évolutions morphologiques associées à chaque étape du frittage ont été mises en évidence, depuis la création des cous jusqu'à la fermeture de la porosité. Une comparaison à différents modèles de la littérature, faisant intervenir par exemple le nombre de coordination par grain en fonction de la densité, ou une forme approchée de la porosité (cylindres), est une étape supplémentaire que nous devons réaliser dans le futur et qui permettra de valider ou non ces approches. En ce qui concerne les quelques mesures quantitatives qui ont été réalisées, elles montrent là encore l'intérêt de cette description réelle du matériau. Par exemple, pour les évolutions de densité, si dans l'exemple choisi, il y a bien adéquation entre l'évolution locale et globale, il serait néanmoins intéressant de répéter cette mesure sur d'autres sous-volumes de densités initiales proches afin de

déterminer si ces volumes de $(200 \mu\text{m})^3$ suffisent à caractériser l'évolution du système. Il serait ensuite nécessaire de suivre la densification à l'intérieur de petits volumes contenant de larges défauts d'empilement dans leur structure initiale et pour pouvoir la comparer à l'évolution de la densité globale et quantifier ainsi l'influence des défauts. Les images de l'espace poral ont permis de mesurer précisément des tailles de cous. Ceux-ci semblent suivre une même cinétique de croissance quel que soit leur environnement. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude numérique du frittage libre et contraint précédente où il a été montré que la cinétique de croissance des cous est uniquement gouvernée par une minimisation locale de l'énergie de surface et ne dépend pas de l'environnement du grain. Toutefois, il faudrait mener une étude sur un plus grand nombre de cous, dans différentes parties des échantillons pour pouvoir conclure expérimentalement sur cette cinétique de croissance des cous.

VI – 2.4. Evolution de la porosité en frittage contraint

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence un gradient de porosité sur des échantillons de verre contraints. Cependant, l'évolution de la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat n'a été déterminée précisément, en microscopie optique. Par contre, il devient maintenant possible, à partir de l'analyse des données tomographiques, de suivre l'évolution de la porosité, section par section, depuis le substrat, sur toute la hauteur d'un échantillon et ce pour différents temps de frittage.

VI – 2.4.1. Distribution de la porosité sur un échantillon contraint de 3 mm

VI – 2.4.1.1. Sans correction d'inclinaison du substrat

Les premières mesures de porosité ont été effectuées pour chaque temps de frittage, sur un échantillon de 3 mm de diamètre pris dans sa globalité et sans corriger l'inclinaison du substrat due au positionnement de l'échantillon sur son support lors de l'acquisition. Sur ces premiers résultats (figure VI-20), une structuration caractérisée par des oscillations sur les premières couches de grains se devine. Celle-ci est plus ou moins visible selon l'inclinaison.

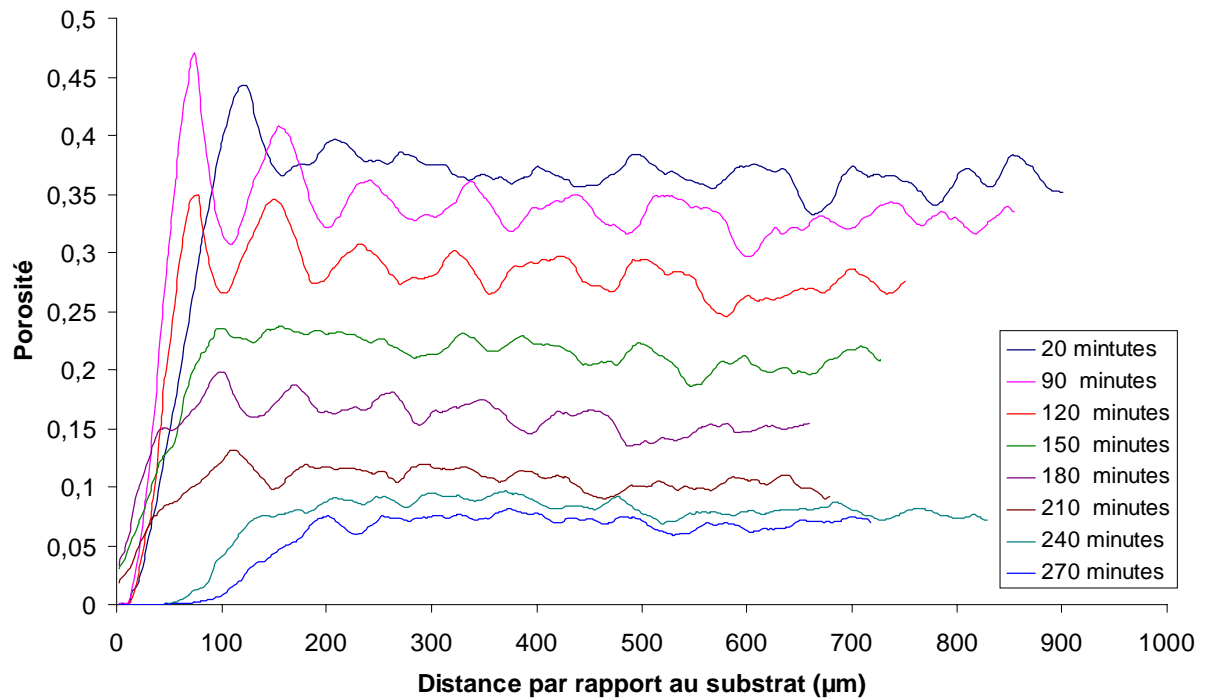


Figure VI-20 : Evolution de la porosité non corrigée de l'inclinaison du substrat, pour différents temps de frittage, sur un échantillon contraint de 3 mm de diamètre.

VI – 2.4.1.2. La méthode de correction de l'inclinaison du substrat

Il est possible de corriger l'inclinaison du substrat en repérant des points lui appartenant et de déterminer le plan moyen qui passe par ceux-ci. Un programme a donc été créé afin de déterminer une image donnant accès aux coordonnées de ces points.

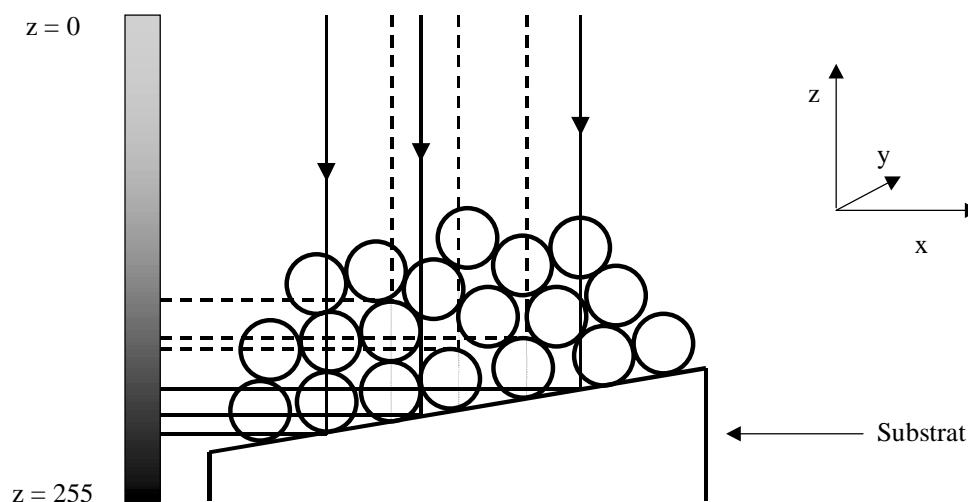


Figure VI-21 : Schéma du principe de la création de l'image permettant de corriger l'inclinaison du substrat. Les traits pleins correspondent à la détermination des points du substrat et les pointillés aux contacts entre billes et substrat.

Ce programme détermine, pour chaque couple (x,y) de l'échantillon reconstruit, l'ordonnée de la dernière transition porosité/solide en parcourant de haut en bas les 256 dernières couches de l'échantillon (de $z = 0$ à $z = 255$). L'ensemble de ces couples (x, y, z) génère donc une image dont le niveau de gris en chaque point correspond à l'ordonnée de la dernière transition. La figure VI-22 montre l'image (en tomographie locale) d'un échantillon de 3 mm contraint, fritté 150 minutes. La différence entre les niveaux de gris les plus bas (en plus sombre sur le demi-cercle supérieur de l'image) met en évidence l'inclinaison du substrat. Ils correspondent aux projections en traits pleins sur le schéma de la figure VI-21. Il suffit alors de repérer une vingtaine de points dans celui-ci pour déterminer les coordonnées (x,y,z) nécessaires au calcul précis de l'inclinaison. Les disques, en clair, correspondent à la taille des contacts entre les grains de la couche inférieure et le substrat. Et, les parties encore plus claires (donc plus hautes) sur ces disques sont le reflet des contacts de la dernière couche de grains avec les couches supérieures. Ces points de niveaux de gris élevés sont schématisés en pointillés sur la figure VI-21.

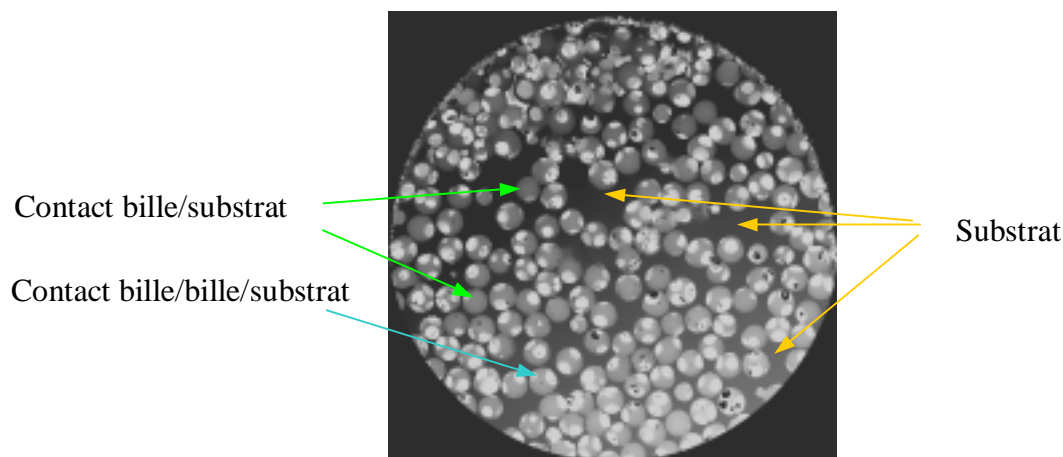


Figure VI-22 : Image résultant de la détermination de l'inclinaison du substrat. La taille de l'image est de 950×950 pixels, à 1,9 μm de résolution, soit un côté de 1,8 mm (tomographie locale).

VI – 2.4.1.3. Avec la correction de l'inclinaison du substrat

Après avoir corrigé l'inclinaison, les courbes donnant l'évolution de la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat et du temps de frittage sont présentées sur la figure VI-23.

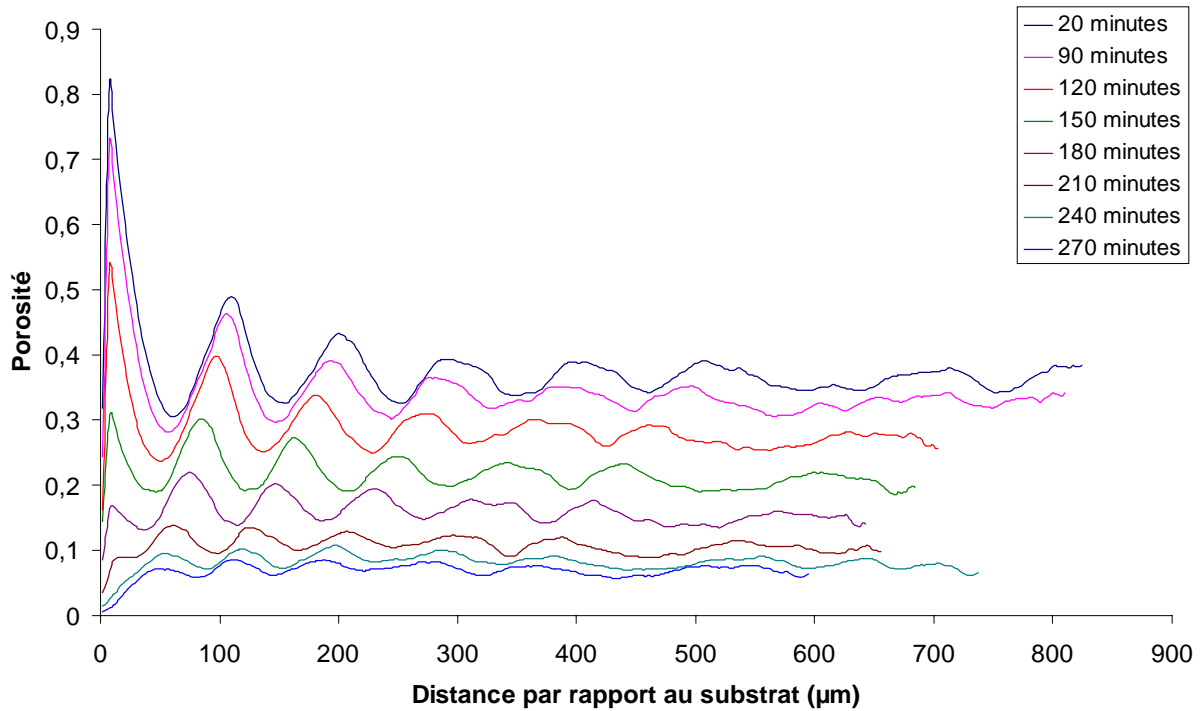


Figure VI-23 : Evolution de la porosité corrigée par rapport à l'inclinaison, en fonction de la distance par rapport au substrat et du temps de frittage.

Ces courbes corrigées montrent des oscillations nettement mieux définies que précédemment. Sur l'échantillon fritté 20 minutes, où les grains sont proches de l'état initial, la période des oscillations est proche de 120 microns, ce qui correspond au diamètre moyen des grains. Au niveau du substrat la porosité est très forte, elle atteint 0,82 et traduit la faible taille des contacts de la couche inférieure de grains avec le substrat. Ceci est explicité sur le schéma de la figure VI-24. Pour une demi-période, 60 µm plus haut, un minima valant 0,3 est atteint, il correspond à la première couche de grains tangents les uns aux autres (figure VI-23).

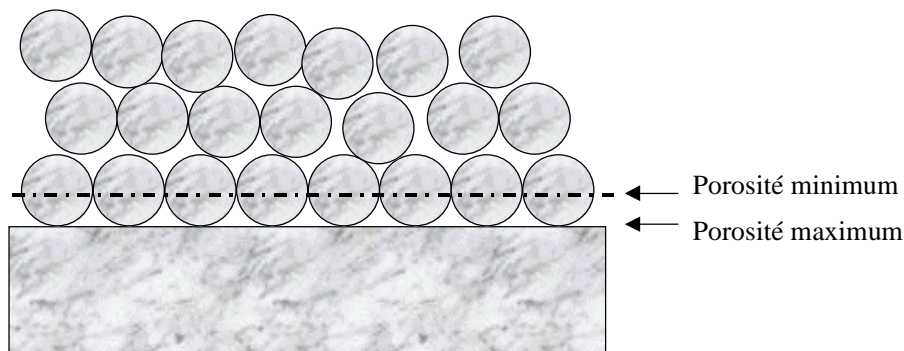


Figure VI-24 : Schéma montrant la structuration des grains au niveau du substrat et les oscillations de porosité.

La structuration par couche se retrouve au moins sur une hauteur équivalente à cinq diamètres de grains et s'atténue au fur et à mesure que la distance par rapport au substrat augmente. L'ordre local peut s'expliquer par les contraintes géométriques liées à la taille de l'échantillon cylindrique. Ce dernier ne peut contenir qu'approximativement 25 grains sur son diamètre [15, 16]. En augmentant le temps de frittage, la structuration est moins nette, cependant, il en reste encore une trace notable après 270 minutes, alors que les images de la figures VI-16 ne le laisserait absolument pas présager. Il est aussi remarquable de voir que plus le temps de frittage augmente et plus la période diminue ; ce rapprochement des pics reflète directement le retrait.

Cette étude sur les échantillons contraints de 3 mm de diamètre montre combien la microstructure initiale est prépondérante sur l'évolution de la densification. Néanmoins, un éventuel gradient de porosité, induit par le substrat, n'apparaît pas clairement compte tenu de la hauteur insuffisante des échantillons.

VI – 2.4.2. Evolution de la porosité sur un échantillon contraint de 6 mm

Sur les échantillons de 6 mm de diamètre, la correction de l'inclinaison a été effectuée de la même manière que sur les échantillons de 3 mm, afin de mesurer l'évolution de la porosité sur toute la hauteur de l'échantillon, en partant du substrat. La figure VI-25 montre cette évolution pour les différents temps de frittage.

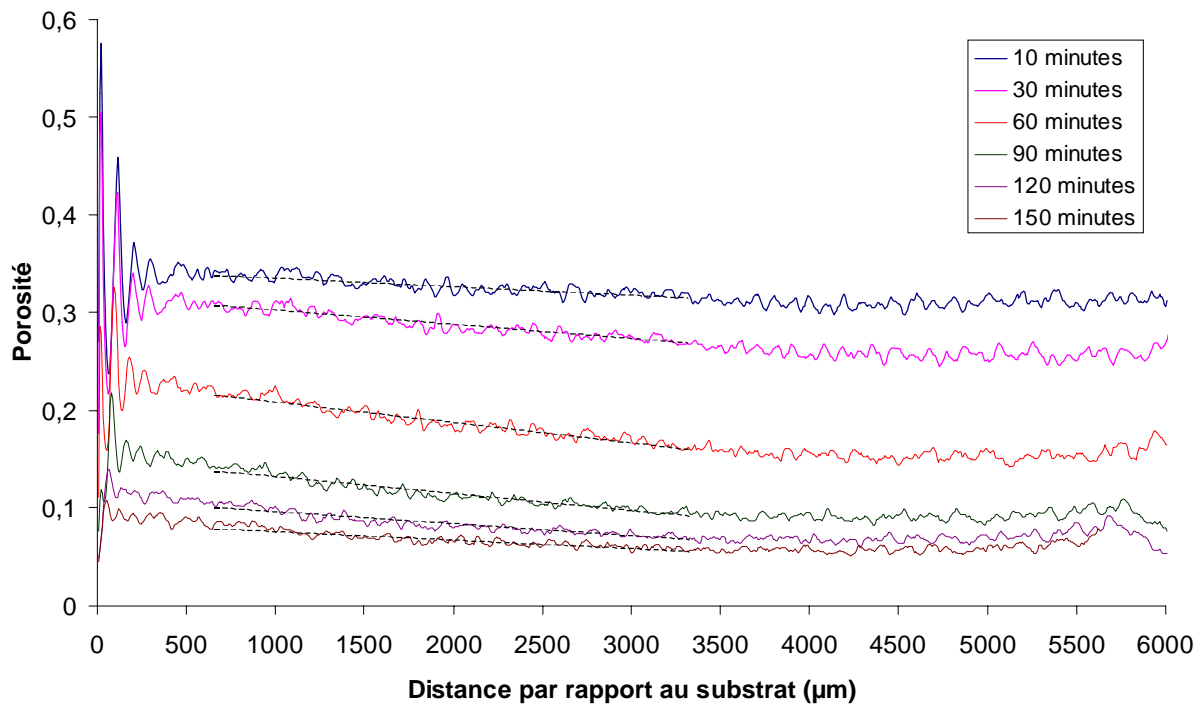


Figure VI-25 : Mise en évidence du gradient de porosité par rapport à la distance au substrat sur un échantillon contraint, en fonction du temps de frittage.

La structuration mise en évidence sur l'échantillon de 3mm n'est pas aussi nette sur l'échantillon de 6mm bien qu'elle soit toujours présente sur une épaisseur de quatre à cinq grains (figure VI-25). En effet, ce dernier étant plus grand, les contraintes géométriques sont plus faibles et un désordre d'empilement peut prendre place plus facilement .

Quel que soit le temps de frittage, la répartition de la porosité se décompose en trois zones suivant la hauteur par rapport au substrat. La première, jusqu'à 0,4 mm environ, correspond à la structuration induite par la présence du substrat. La suivante est comprise entre 0,6 mm et 3,5 mm et montre une décroissance linéaire de la porosité. La troisième va jusqu'en haut de l'échantillon et les valeurs de la porosité sont à peu près constantes.

L'évolution de la porosité est tout à fait en accord avec les résultats du chapitre précédent où nous avons montré (en microscopie optique) que la porosité est plus forte dans la tranche allant du substrat jusqu'à 800 μm plus haut. La tomographie permet de mettre en évidence, dans la zone perturbée, la décroissance linéaire de la porosité avec la distance par rapport au substrat. Cette décroissance est très nette dans la zone intermédiaire, mais existe aussi dans la zone structurée. Toutefois, la répercussion de la contrainte liée au substrat se ressent à plus longue distance (3,5 mm) sur cet échantillon cylindrique que sur les échantillons

parallélépipédiques utilisés pour l'étude en microscopie optique (800 μm). Cette différence peut s'expliquer par les différences de compacité initiale et/ou par la différence de taille des échantillons.

Les coefficients directeurs des droites approximant la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat, pour ce domaine intermédiaire, sont répertoriés dans le tableau VI-1, pour les différents temps de frittage.

Temps (mn)	10	30	60	90	120	150
Coefficient directeur ($10^{-6}\mu\text{m}^{-1}$)	8,9	14,7	20,8	17,6	12,5	9,1

Tableau VI-1 : Coefficient directeur donnant la porosité en fonction de la distance par rapport au substrat, pour différents temps de frittage.

Ce tableau montre que les pentes varient en fonction du temps de frittage en passant par un maximum pour un temps de frittage de 60 minutes, ce qui correspond à une densité moyenne d'environ 80% (figure VI-25). Le fait que le gradient initial et le gradient final soient faibles était prévisible, étant donné qu'avant frittage la densité est homogène (empilement aléatoire de compacité proche de 0,64) et qu'au final l'échantillon est très dense (environ 95% de densité). L'évolution du gradient au cours du temps doit se retrouver macroscopiquement en comparant l'évolution des densités moyennes d'un échantillon libre et contraint de densité initiale identique (voir courbe de la figure V-20, chap. V § V-2.3.1, relative à l'étude 2D du frittage de bille de verre). Nous avons schématisé cela sur la figure VI-26 donnant les cinétiques de densification associées au frittage libre et au frittage contraint. Dans un premier temps, l'augmentation du gradient de porosité doit freiner la cinétique de densification associée au frittage contraint et les deux courbes s'écartent l'une de l'autre. L'écart maximum est atteint lorsque le gradient est maximum. Puis, lorsque le gradient commence à diminuer, la courbe correspondant au frittage contraint rejoint peu à peu celle du frittage libre.

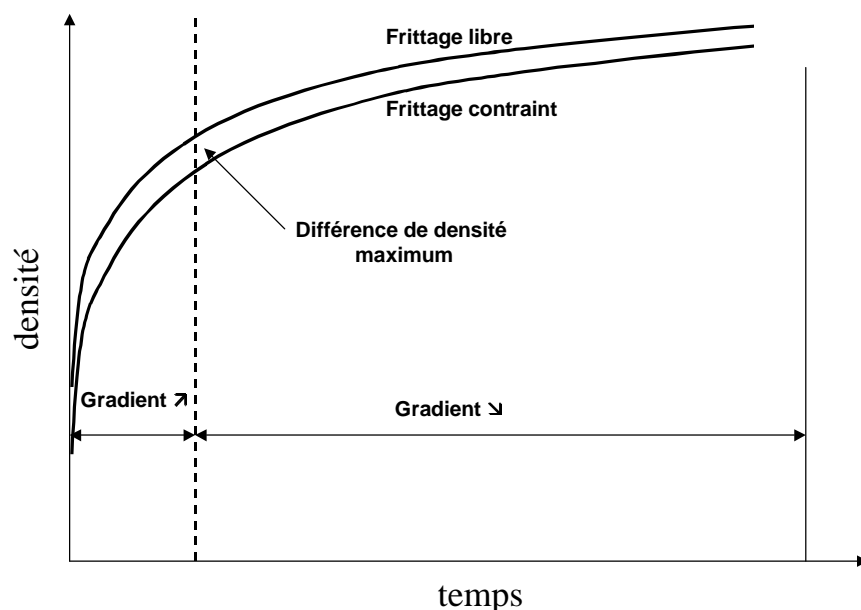


Figure VI-26 : Mise en évidence macroscopique de l'évolution du gradient de porosité en frittage contraint, en comparaison avec le frittage libre.

Il aurait bien sûr été intéressant de vérifier cette hypothèse en déterminant précisément l'évolution de la densité par tomographie pour des échantillons libres. Cependant, les expériences de frittage libre que nous avons réalisées n'ont pas été concluantes, en particulier, en raison de la nature du support sur lequel reposaient les échantillons. Une nouvelle campagne de mesure à l'ESRF n'a pas pu être entreprise pour caractériser le frittage libre de billes de verre sur un support en carbone vitreux, dans le temps imparti pour ce travail.

VI – 2.5. Conclusion partielle

Les deux objectifs principaux de cette étude en tomographie ont été atteints. Dans un premier temps, nous avons pu suivre les différentes étapes du frittage, sur quelques grains. De plus, quelques mesures quantitatives ont été effectuées (taille de cou, évolution de la densité). Puis, en suivant l'évolution de la densité en fonction de la distance par rapport au substrat, nous avons confirmé l'existence d'un gradient de porosité. Celui-ci passe par un maximum lorsque la densité est proche de 80 %. Néanmoins, la validation de notre hypothèse sur la manifestation macroscopique de la différence des cinétiques de densification associées au frittage libre et contraint, à partir de l'évolution du gradient de porosité, reste à être confirmée expérimentalement par cette technique.

VI – 3. Microtomographie sur des céramiques

L'étude du frittage de billes de verre ayant montré les potentialités de la tomographie pour suivre la densification, il a semblé intéressant d'appliquer cette méthode d'investigation à un matériau cristallisé dont les mécanismes de frittage diffèrent de ceux mis en jeu dans les matériaux amorphes.

Notre choix s'est initialement porté sur un des systèmes céramiques les mieux connus en terme de mécanismes de frittage : l'alumine. Le diamètre des grains de 5 μm , a été choisi en faisant le meilleur compromis entre la résolution ; la plus petite disponible à l'époque à l'ESRF (1 μm) et la température de frittage la plus haute accessible au laboratoire (1600°C). Cependant, le diamètre des grains s'est avéré être trop petit, compte tenu des phénomènes de contraste de phase qui viennent bruyamment la mesure d'absorption en générant une frange d'interférence blanc/noir à chaque transition grain/pore. Ces premiers résultats n'ont pas pu être exploités, le bruit étant trop important. Il aurait été préférable de travailler avec des grains ayant une taille proche de celle des billes de verre, mais, ceux-ci n'auraient alors pas fritté à 1600°C. Une nouvelle étude a donc été réalisée sur un composé cristallin, de type borate de lithium, dont les mécanismes de frittage n'ont pas été déterminés mais qui présente la particularité de fritter à basse température, pour des tailles de grains élevées (100 μm).

Nous présenterons, tout d'abord, la voie originale de préparation de grains sphériques cristallisés de borate de lithium puis les premières images obtenues pour différents stades du frittage.

VI – 3.1. Une voie originale de préparation de sphères cristallisées

Le borate de lithium, à une température de fusion T_F égale à 870°C, ce qui laisse présager une température de frittage proche de 700°C (0,8 T_F). La préparation du borate de lithium est bien maîtrisée au laboratoire sous forme de monocristaux massifs mais aussi sous forme de billes d'un diamètre proche de 500 μm [17]. Ce composé est étudié au laboratoire pour répondre à des applications industrielles, aussi, pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons pas donner sa composition chimique exacte. Pour fabriquer ces billes, une poudre de borate de

lithium broyé est placée dans des cavités cylindriques de 500 μm de diamètre percées dans un support en graphite puis portée à fusion, à 870°C pendant 10 heures, sous atmosphère d'argon-hydrogène afin d'éviter l'oxydation du support. A 870°C, le borate de lithium liquide prend une forme sphérique compte tenu de sa très faible mouillabilité sur le graphite (minimisation de la surface borate de lithium/graphite). Au cours du refroidissement les billes cristallisent en conservant leur forme sphérique. Enfin, à température ambiante, les sphères cristallisées sont récupérées par simple retournement de la nacelle. Pour préparer des billes de diamètre plus petit (environ 100 μm), il n'est plus possible d'utiliser des cavités cylindriques de 100 μm de diamètre car trop de billes restent piégées dans les cavités du support. Une plaque de graphite a donc été préparée en effectuant des stries de 100 μm de large dans lesquelles la poudre est répandue. Une fois fondue, celle-ci prend la forme de billes de diamètres variables. Après tamisage (80 – 120 μm), les billes sont nettoyées en surface. Néanmoins, certaines d'entre elles conservent quelques particules de graphite en surface (figure VI-27). Ces impuretés ne disparaissent que lors du premier cycle de frittage. Un diffractogramme des rayons X a été effectué sur quelques billes broyées afin de s'assurer que ces billes sont bien cristallisées. Il a été vérifié que les raies de ce diffractogramme (figure VI-28) sont bien caractéristiques du borate de lithium.

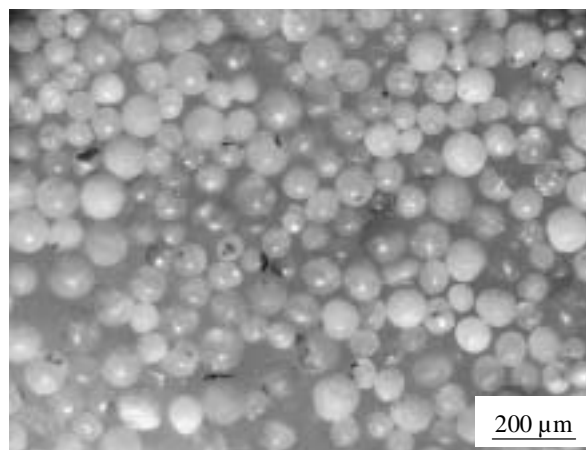


Figure VI-27: Billes de borate de lithium cristallisées, synthétisées à 870°C sous argon-hydrogène.

Les échantillons (pour la tomographie) ont été obtenus en pré-frittant les billes à 720°C pendant 10 minutes, dans une cavité cylindrique d'une nacelle en graphite, sous atmosphère d'argon. Après ce pré-frittage, les contacts entre les grains sont suffisants pour assurer la cohésion de l'échantillon. Ensuite, une série d'acquisitions en tomographie et de frittages sous air à 720°C est effectuée. La température de frittage choisie est de 720°C, car en dessous de

celle-ci la cinétique de frittage est trop lente et à plus haute température l'échantillon tend à se décomposer. Il est à noter qu'au cours du frittage la surface des échantillons, initialement lisse, se boursoufle. Ceci s'accompagne d'une perte de masse d'environ 7% en une heure. Après la dernière acquisition en tomographie (190 minutes de frittage), un diffractogramme de rayons X a été effectué afin de vérifier que le système reste cristallisé malgré les cycles de frittage. Les deux diagrammes, avant et après frittage, ne diffèrent que par la présence de deux pics pour $2\theta \approx 38,2$ et $2\theta \approx 44,5$. Ces deux pics sont en fait caractéristiques du support en aluminium sur lequel repose la poudre de borate de lithium broyé après frittage (faible quantité récupérée).

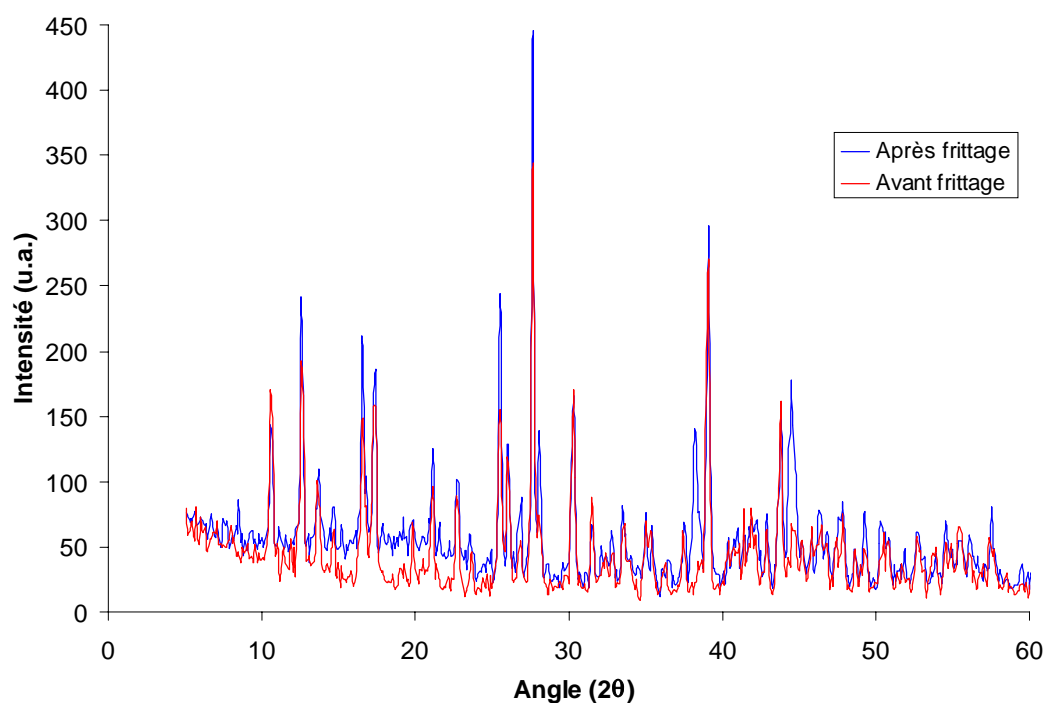


Figure VI-28 : Diagramme de diffraction du borate de lithium broyé montrant la cristallinité des billes de borate de lithium avant et après frittage.

Ainsi, à l'échelle de cette analyse par diffraction des rayons X, aucune modification cristallographique notable du borate de lithium n'apparaît au cours des cycles de frittage successifs. C'est donc bien le frittage d'un composé cristallin qui est étudié en tomographie.

VI – 3.2. Reconstructions

Avant de reconstruire les images en 3D, des sections de contrôle ont été visualisées sur l'échantillon fritté 10, 100 et 190 minutes. Les images de la figure VI-29 montrent en fait que les billes de borate de lithium ne sont pas homogènes.

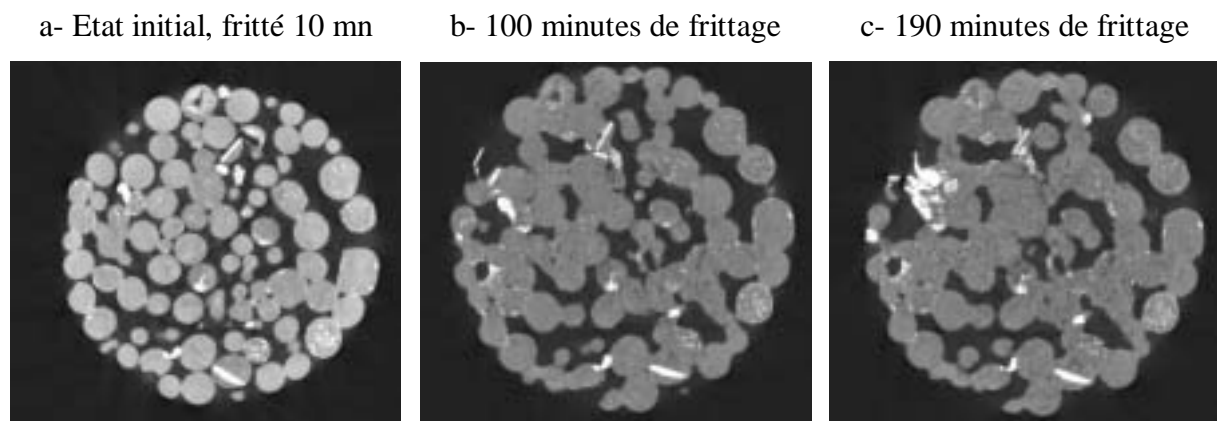
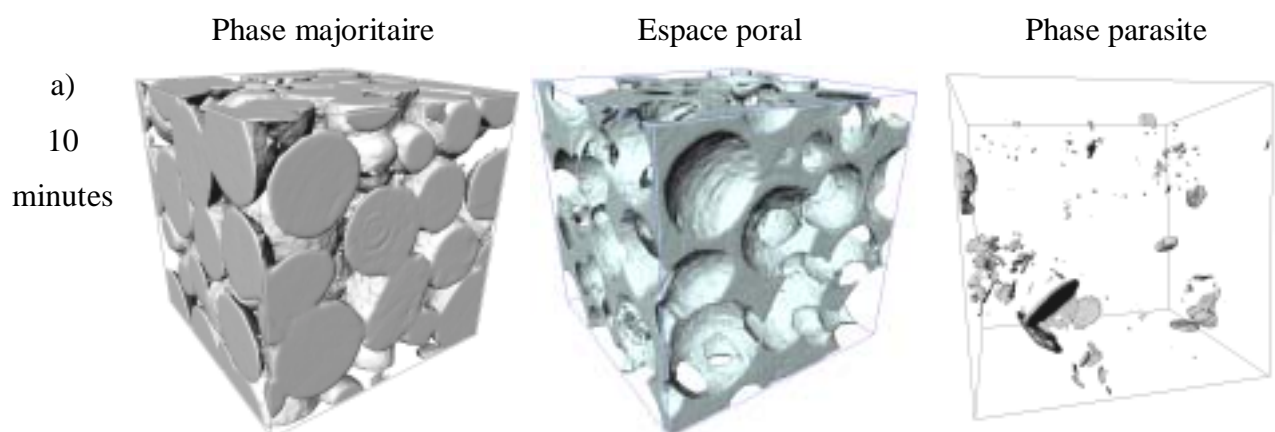


Figure VI-29 : Evolution du frittage d'une même section de l'échantillon de borate de lithium

Une phase parasite, plus absorbante, donc à un niveau de gris plus élevé sur les images (blanc), est présente à l'intérieur de certains grains. Cette phase, en très faible quantité, n'a pas été détectée par diffraction des rayons X. De plus, celle-ci apparaît en quantité d'autant plus importante que le temps de frittage est élevé. Ces images montrent aussi que la taille des trous augmente au cours du frittage, alors que la porosité ne diminue que peu.



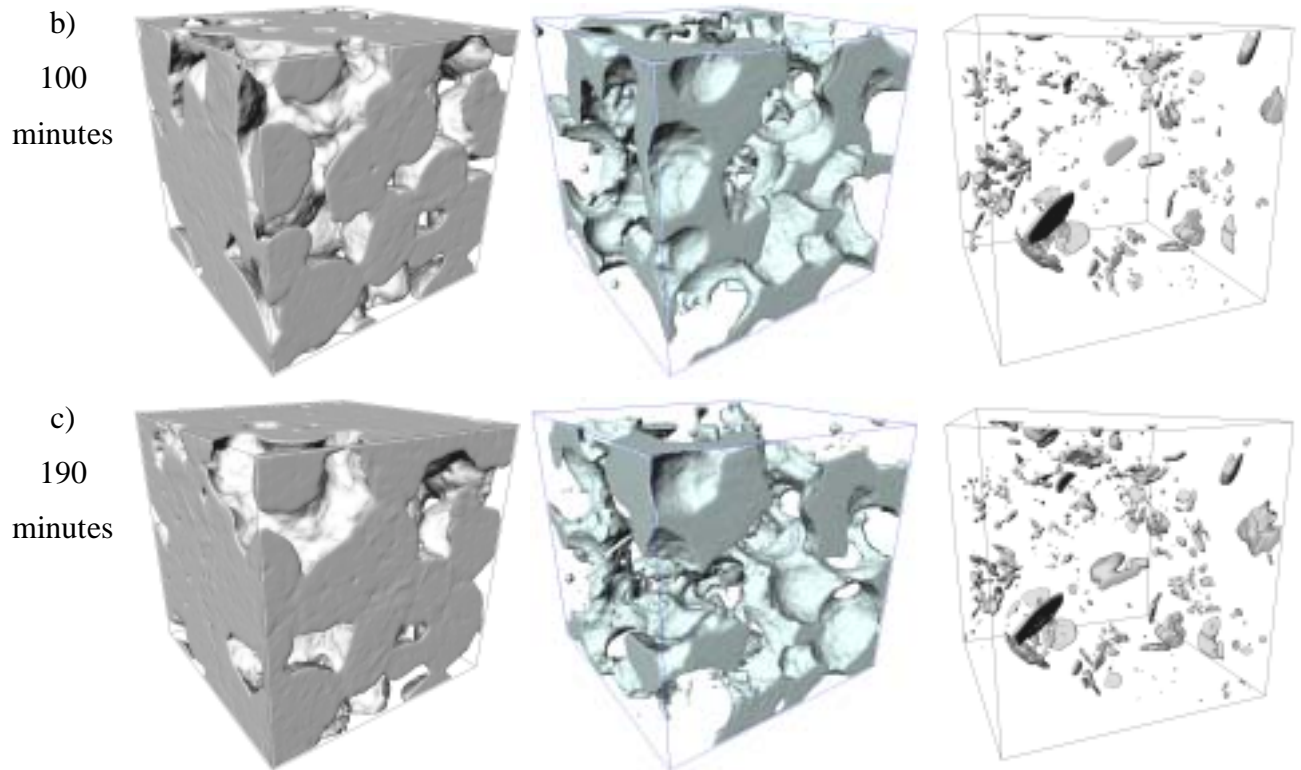


Figure VI-30 : Evolutions morphologiques du borate de lithium entre 10 et 190 minutes. La phase majoritaire est représentée sur la partie gauche, la porosité au centre et la phase parasite, à droite.

Afin de commenter ces images, nous avons mesuré l'évolution de la porosité à l'intérieur du sous-volume (figure VI-31) ainsi que l'évolution du pourcentage de la phase parasite (figure VI-31). Après 10 minutes de frittage, la densité est de 64,1 %, ce qui correspond à un arrangement aléatoire de sphères. Les cous entre les grains ont déjà des tailles élevées et la forme des ponts entre les grains est plus allongée que dans le cas du verre. La phase parasite, pour sa part, représente seulement 0,62 % du volume. Celle-ci se présente, soit sous forme de plaquettes, soit sous forme de micrograins. Après 100 minutes de frittage, la densité est de 71 %, le système a donc peu densifié alors que la taille des cous a considérablement augmenté. La phase parasite est en proportion plus importante que précédemment (0,78 %). Cette augmentation est due à l'apparition de nouveaux micrograins alors qu'il ne semble pas que les plaquettes aient évolué en dimension. Après 190 minutes de frittage, la densité atteint 74 %, les cous ont continué à augmenter en taille, en gardant une forme allongée. La phase parasite occupe maintenant 1 % du volume. Pendant les 90 minutes de frittage, quelques micrograins ont augmenté de volume (au centre) mais ce sont surtout de nouveaux micrograins qui sont apparus.

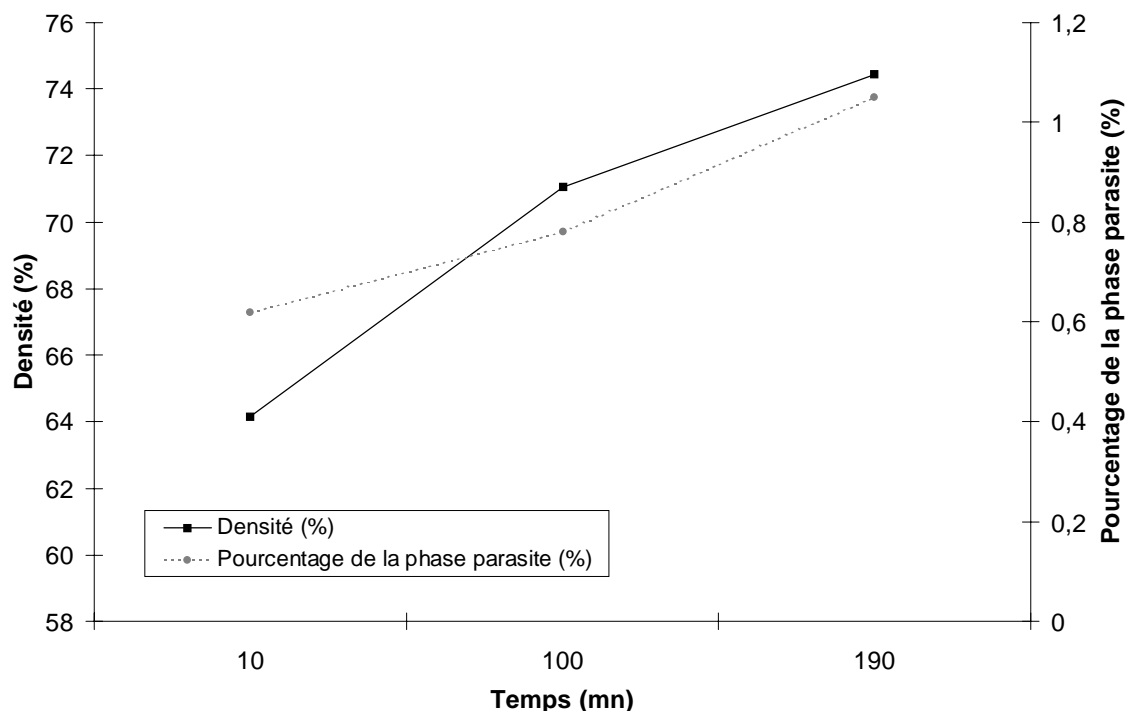


Figure VI-31 : Evolution de la porosité et de la phase parasite en fonction du temps de frittage sur les sous-volumes reconstruits.

La forme allongée des ponts entre les grains (visibles sur la figure VI-30), associée à la perte de masse au cours du temps et à la faible densification du matériau suggère que le frittage prend place par un mécanisme de type évaporation-condensation plutôt que de diffusion en surface. Toutefois, il n'existe pas d'étude sur le frittage de ce matériau dans la littérature venant supporter cette hypothèse.

Des travaux (confidentiels) menés sur la cristallisation ce borate de lithium ont montré que lorsque celui-ci est refroidi trop rapidement, des cristaux d'une seconde phase apparaissent [17]. Lorsque cette seconde phase métastable est montée en température, elle se décompose en borate de lithium et en une nouvelle phase. Cette dernière est plus dense que le borate de lithium. La présence de la phase parasite à l'intérieur de nos billes pourrait donc s'expliquer par une cristallisation trop rapide du borate de lithium. La nouvelle phase qui apparaît au cours des traitements thermiques, plus dense que le borate de lithium, serait bien plus absorbant et donnerait un niveau de gris élevé, ce qui correspondrait bien aux observations effectuées sur les sections (figure VI-29). Toutefois, nous n'avons pas pu, faute de temps, caractériser plus précisément cette phase en microsonde X, par exemple.

Ainsi, cet exemple a permis de montrer les évolutions morphologiques en cours de frittage d'un matériau cristallisé dont le mécanisme de frittage semblerait se rapprocher de celui de l'évaporation-condensation. Il montre aussi la potentialité des techniques de tomographie pour visualiser sans ambiguïté l'hétérogénéité de la phase de départ et pour suivre la croissance d'une nouvelle phase à l'intérieur des grains, parallèlement au frittage.

VI – 4. Perspectives

L'étude en tomographie du frittage d'un verre et d'une céramique a montré combien la tomographie se révèle un outil adapté à l'étude des mécanismes de frittage. Cependant, compte tenu de la richesse de ces données et de la difficulté informatique à les traiter, il n'a pas été possible d'exploiter l'ensemble de nos données. En construisant les outils informatiques adaptés pour exploiter de façon automatique les données, il serait possible de déterminer précisément l'évolution de la taille des cous entre grains, de déterminer si ces évolutions dépendent du nombre de contact par grain, de suivre l'évolution du nombre de coordination par grain et de déterminer à partir de quelle densité les pores se déconnectent et deviennent isolés. Ces résultats confrontés aux différents modèles de la littérature permettraient une nouvelle avancée dans la connaissance des mécanismes de frittage. De plus, des recherches sur la détermination des contours des grains sont aussi effectuées dans le cadre du groupe thématique Bordelais "CM3D" avec un même souci de simplifier la représentation 3D des éléments volumiques et d'utiliser ces données en modélisation numérique à une échelle macroscopique.

V – 5. Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à la tomographie, les bases nécessaires à la compréhension de cette technique ont tout d'abord été présentées ainsi que les différentes étapes donnant accès à la reconstruction d'une image en 3D. La méthode de rétro-projection filtrée a été brièvement décrite.

Puis, l'application à un matériau modèle, le verre, a montré combien la représentation en 3 dimensions, permet de rendre compte de manière efficace des évolutions d'un matériau en cours de densification. Les différentes étapes du frittage, telles qu'elles sont classiquement décrites, ont été illustrées à l'échelle du grain en 3D en suivant les évolutions à l'intérieur d'un petit volume. L'évolution de la taille des cous entre les grains a pu être mesurée précisément. Il semble que leur cinétique de croissance sont semblable quel que soit l'environnement des grains. Néanmoins il serait nécessaire de répéter ces mesures en différents endroits de l'échantillon pour s'en assurer, en automatisant cette procédure. L'étude d'un échantillon contraint de 6 mm de diamètre a permis de confirmer l'existence d'un gradient de porosité induit par la présence d'un substrat. Toutefois, une nouvelle campagne de mesures, sur les échantillons libres de 6 mm permettrait de comparer les cinétiques de densification en frittage libre et contraint et de relier celles-ci à l'évolution du gradient de porosité.

Enfin, les premières images du frittage d'un composé cristallin, ont été obtenues sur un borate de lithium, dont les billes ont été préparées au laboratoire par une voie originale. Aux vues de l'évolution de la cinétique de densification et de la forme des cous entre les grains, il semblerait que le mécanisme de frittage de ce matériau s'apparente à de l'évaporation-condensation. Cette étude a aussi montré que les billes ne sont pas homogènes et qu'au cours du frittage une phase parasite se développe à l'intérieur des grains. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour déterminer précisément celle-ci. Toutefois, la tomographie a une fois de plus montré son intérêt en science des matériaux. Elle pourrait être utilisée pour suivre des réactions en phase solide en partant des constituants de départ, dont la taille des grains serait compatible avec la résolution.

Références bibliographiques :

1. Baruchel, J., et al., *X-ray tomography in material science*. 2000, Paris: Hermès Sciences Publications. 204.
2. Bartholomew, R.N. and R.M. Casagrande, *Measuring solids concentration in fluidized systems by gamma-ray absorption*. *Ind. Engn. Chem.*, 1957. **49**(3): p. 428-431.
3. Duvauchelle, P., *Tomographie par diffusion des électrons Raheigh et Compton avec un rayonnement synchrotron : Application à la pathologie cérébrale*. 1998, Université de Grenoble 1.
4. Zhu, P., et al., *In-line density measurement system using X-ray Compton scattering*. *NDT & E Int.*, 1995. **28**(1): p. 3-7.
5. Thierry, R. *Simultaneous compensation for attenuation, scatter and detector response for 2D-emission tomography on nuclear waste within reduced data*. in *First world congress on industrial process tomography*. 1999. Umist Univ. (U.K.).
6. Kak, A.C. and M. Slaney, *Principles of computerized tomographic imaging*. 1987: IEEE Press.
7. Attix, F.H.R. and W.C. Roesch, *Radiation dosimetry*. 1968: Academic Press.
8. Feldkamp, L.A., L.C. Davis, and J.W. Kress, *Practical cone-beam algorithm*. *J. Opt. Soc.*, 1984. **1**(6): p. 612-19.
9. Cloetens, P., et al., *Phase objects in synchrotron radiation hard x-ray imaging*. *J. Phys. D.*, 1997. **29**: p. 133-46.
10. Censor, Y. *Finite serie-expansion reconstruction methods*. in *Proceedings of the IEEE*. 1983.
11. Herman, G.T., *Image reconstruction from projections : the fundamentals of computerized tomography*. 1980, New York: Academic Press.
12. Michelet, C., *Développement d'une technique de micro-tomographie par faisceau d'ions à l'échelle cellulaire*, in *Physique*. 1998, Université de Bordeaux I. p. 138.
13. Natterer, F., *Numerical methods in tomography*. *Acta. Num.*, 1999. **8**: p. 107-41.
14. Peyrin, F. *Local tomography in 3D SR CMT based on a nonseparable wavelet approach*. in *SPIE 44th ann. meeting, Developments in X-ray tomography II*. 1999. Denver USA.
15. German, R.M., *Sintering, theory and practice*, I. John Wiley & sons, Editor. 1996, Wiley-Interscience: New York. p. 180-190.

16. Bouvard, D. and F.F. Lange, *Correlation between random dense parking and random dense packing for determining particle coordination number in binary systems*. Phys. Rev. A, 1992. **45**(8): p. 5690-3.
17. Chaminade, J.P., et al., *Crystal growth and optical properties of new neutron detectors $Ce^{3+}: Li_6R(BO_3)_3$ ($R = Gd, Y$)*. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2001. **48**(4).

Conclusion générale

Pour conclure sur ce travail, nous allons reprendre point par point les apports à la connaissance des mécanismes de frittage que nous avons réalisés et les réponses que nous avons fournies aux questions que nous nous étions posées initialement.

Pour l'étude des verres, nous avons déterminé le terme cinétique et le terme de fluctuation de la modélisation Monte Carlo relative aux expériences que nous avons effectuées sur un verre borosilicate. Avec ces paramètres la modélisation Monte Carlo a mis en évidence un comportement viscoélastique caractérisé par un effet retard au niveau du retrait. Puis, nous avons comparé nos résultats expérimentaux au modèle analytique exact correspondant à une loi de comportement visqueuse et au modèle Monte Carlo simulant un comportement viscoélastique. Nous avons ainsi montré que le verre borosilicate suit une loi de comportement visqueux à 900°C, alors qu'à 950°C celui-ci se comporte de manière viscoélastique. Dans le cas du réseau carré infini, nous avons mis en regard le modèle des éléments de frontière faisant intervenir une loi de comportement visqueux et la modélisation numérique Monte Carlo décrivant un comportement viscoélastique. En modélisation Monte Carlo, l'effet retard a été observé sur la densification. Cependant, une fois que le retrait prend place pour le système viscoélastique, la cinétique de densification devient plus rapide que celle du système visqueux. Toutefois, il serait intéressant de retrouver ces comportements expérimentalement sur le verre borosilicate, sur un réseau carré. Enfin, en diminuant graduellement le terme de fluctuation, donc en diminuant la température, il serait aussi possible d'identifier la transition vers un comportement visqueux, en modélisation Monte Carlo.

Pour les composés cristallisés, nous avons cherché à mettre en évidence, pour un même coefficient de diffusion, l'influence du rapport des tensions de surfaces sur les évolutions morphologiques et sur les cinétiques de frittages. Les études consacrées au frittage de deux cylindres, d'une chaîne infinie et de cylindres disposés sur un réseau carré infini ont montré le même type de comportement : plus le rapport des tensions de surface solide/vapeur est élevée et plus la cinétique de frittage est lente. Lorsque celui-ci tend vers deux (valeur limite de frittage), la diminution de l'excès d'énergie d'interface est très faible entre l'état initial et l'état stable et les évolutions morphologiques s'effectuent par un transfert d'énergie entre les surfaces solide/vapeur qui diminuent et les surfaces solide/solide qui augmentent légèrement. Sur ces différents systèmes nous avons aussi tenu à comprendre comment le système évolue au fur et à mesure que le retrait prend place. Sur la chaîne infinie de grains, en comparant les

morphologies d'équilibre données par le modèle analytique aux morphologies obtenues en simulations Monte Carlo, nous avons montré qu'à partir du moment où l'angle d'équilibre est atteint entre les grains, la cinétique de frittage du système est ralentie et correspond à une succession d'états de quasi-équilibre avant d'atteindre l'état thermodynamiquement le plus stable. De plus, nous avons montré, en comparant le frittage libre et le frittage contraint sur un réseau carré, que la cinétique de croissance des cous s'effectue de manière identique jusqu'à l'état d'équilibre contraint, que le retrait prenne place ou non à l'intérieur du système et donc quelle que soient la forme du pore et la valeur de l'angle de contact entre les grains. L'augmentation de la taille des cous est donc gouvernée par la diminution locale de l'énergie de surface, au niveau des interfaces solide/solide. Nous avons aussi montré que la cinétique de densification (en frittage libre) est ralentie une fois que l'angle d'équilibre est atteint entre les grains. Ce ralentissement intervient d'autant plus tôt que la valeur de la tension de surface solide/solide est grande par rapport à la valeur de la tension de surface solide/vapeur.

Pour l'étude du frittage sur un substrat, à l'échelle de quelques grains, nous avons montré de très fortes similitudes entre l'approche expérimentale et l'approche numérique, dans le cas d'un verre et de l'alumine. Nous avons, entre autre, retrouvé l'influence de l'angle d'équilibre sur la cinétique du frittage. L'évolution du système se décompose en deux régimes. Dans le premier, les flux sont homogènes à l'intérieur des grains et l'énergie d'interface diminue rapidement. Puis, lorsque les angles de contact atteignent leur valeur d'équilibre, le système devient stable localement au niveau des pores. Une transition s'effectue vers un second régime, où les flux de matière deviennent coopératifs, depuis la surface extérieure vers le substrat. Dans ce régime, la surface extérieure du système s'aplatit et la taille des pores diminue en gardant leur forme d'équilibre. Comme dans les cas précédents, la diminution d'énergie est plus lente que celle observée dans le premier régime.

L'étude du frittage sur substrat, à l'échelle de la microstructure, a clairement mis en évidence l'influence du substrat sur la densification des billes de verre à son voisinage. Suffisamment loin de celui-ci, les grains se comportent comme en frittage libre. L'étude expérimentale sur l'alumine a montré une tendance comparable mais l'effet du substrat reste à confirmer, en utilisant une technique différente, telle que la laminographie. Compte tenu des effets de bords trop importants, la comparaison avec la modélisation numérique n'a pas permis de nous renseigner sur la distribution de la porosité à l'intérieur de la zone perturbée par la présence du substrat. Par contre, un nouveau type de modélisation, que nous allons évoquer dans les

perspectives, pourrait tout a fait s'appliquer à l'étude de ce système en gérant sans problème un nombre de grains "équivalent" à l'expérience.

La tomographie a permis de retrouver l'influence du substrat sur la densification en frittage contraint et surtout de montrer l'existence d'un gradient de porosité à son voisinage. Dans une première étape, ce gradient s'accroît au cours du temps de frittage, ce qui correspond à l'échelle macroscopique à une différence de densité croissante entre le frittage contraint et le frittage libre. Puis, à partir de quatre-vingt pour-cent de densité, le gradient de porosité diminue et la densité de l'échantillon contraint doit rejoindre les valeurs caractéristiques du frittage libre. Cette hypothèse reste à vérifier en effectuant une nouvelle campagne de mesure en tomographie sur des échantillons libres frittés sur un support en carbone vitreux. Enfin, nous avons montré comment la tomographie vient renseigner le céramiste sur les évolutions morphologiques d'un système en cours de frittage. Sur un système vitreux, nous avons mis en image (3D), les différentes étapes du frittage telles qu'elles sont classiquement présentées. L'étude équivalente sur un borate de lithium cristallisé a montré que le mécanisme de frittage de ce composé s'apparente à de l'évaporation/condensation. Cette hypothèse demande néanmoins à être vérifiée. En outre, nous avons montré qu'il est aussi possible de suivre, en tomographie, une réaction chimique en suivant la croissance d'une nouvelle phase à l'intérieur du système, lors du frittage.

Nous avons montré que la modélisation Monte Carlo permet facilement de gérer une interface solide/solide entre les grains, caractéristique des matériaux cristallisés, alors que cette interface est plus difficilement prise en compte par les modèles déterministes. Jusqu'à aujourd'hui, nous nous sommes limités à modéliser des systèmes dont le mécanisme de transport correspond à de la diffusion en volume. Il serait donc intéressant, en introduisant de nouvelles procédures de transport de matière dans l'algorithme de Monte Carlo, de rendre compte des mécanismes couplés de la diffusion en surface, de la diffusion aux joints de grains, voire de l'évaporation/condensation. En étudiant l'influence de ces différents mécanismes de transport, la modélisation Monte Carlo permettrait d'avancer encore plus loin dans la compréhension des mécanismes élémentaires du frittage des céramiques.

Toute personne intéressée par la modélisation numérique ne peut rester indifférente face aux images de tomographies. Celles-ci constituent une base idéale pour développer de nouveaux types de modélisation, basés sur une géométrie réelle. En partant de cette dernière et en développant des méthodes numériques 3D adaptées, il deviendrait possible de comparer, à

chaque étape du frittage, l'évolution numérique du système avec son évolution réelle. La méthode de type réseau conviendrait parfaitement à ce type de modélisation. Cette méthode nécessite au préalable de déterminer le squelette de l'arrangement granulaire réel. Ce squelette est constitué de nœuds, représentant le centre des grains et de liens entre les nœuds lorsque les grains sont en contact. Des éléments sont alors constitués à partir des paires de grains en contact. Ensuite, le comportement individuel de chaque élément, c'est à dire de chaque paire de grains déconnectée les unes des autres, est envisagé. Ce comportement correspondant aux cinétiques de croissance du cou et du retrait pourrait être obtenu par la modélisation Monte Carlo du frittage élémentaire de deux grains. C'est enfin l'algorithme de type réseau qui va rassembler le mouvement individuel de chaque élément en un comportement collectif d'un ensemble de grains. Cette simulation du frittage avec un modèle de réseau doit permettre d'accéder aux évolutions microstructurales d'un système granulaire (environ un million de grains) et constitue une voie intéressante pour appréhender le comportement macroscopique de la densification d'une poudre en tenant compte de sa spécificité granulaire et des défauts inhérents à l'empilement.

Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain

Ce travail porte sur les études expérimentale et numérique du frittage à l'échelle du grain. Dans un premier temps, la modélisation 2D de type Monte Carlo associée au frittage, basée sur un modèle énergétique non discret, est présentée. Puis celle-ci est appliquée à différents systèmes dont la complexité est croissante. En parallèle, des expériences menées sur des systèmes réels équivalents ont permis de valider la modélisation numérique du frittage d'un verre. De plus, un modèle analytique thermodynamique 2D a été développé pour caractériser les états stables d'un système en fonction du rapport des tensions de surface solide/solide et solide/vapeur. En comparant ces états à ceux obtenus en modélisation Monte Carlo, nous avons pu mettre en évidence des changements de comportement cinétique dès que l'angle de contact entre grains atteint sa valeur d'équilibre. Enfin, une étude de la densification d'un verre et d'une céramique a été réalisée en tomographie X. Pour la première fois, nous avons pu visualiser, en trois dimensions, les évolutions morphologiques d'un ensemble de grain en cours de frittage.

Mots clés : Frittage, Modélisation, Monte Carlo, Tensions de surface, Céramique, Verre, Tomographie

A numerical and experimental study of sintering at the grain scale.

This work deals with the experimental and numerical study of sintering processes, at the grain scale. In a first step, 2D Monte Carlo modelling of sintering, based on a non discrete energetic model is presented. It has been applied to different systems with increasing complexities. In parallel, equivalent experiments on real systems have been realised in order to validate the numerical modelling of the sintering of glass. Moreover, a thermodynamical and analytical model has been developed to characterise the stable configurations of a system, depending on the ratio of the solid/solid and solid/gas surface tensions. The comparison of these morphologies with the morphologies obtained using the Monte Carlo model, has shown a change in the kinetic behaviour, as soon as the contact angle between grains reached its equilibrium value. Finally, a tomography study has been performed both on glass and on ceramic materials during the sintering process. For the first time, it was possible to visualise, in three dimensions, morphological evolutions of grains during densification.

Key words: Sintering, Modeling, Monte Carlo, Surface tension, Ceramic, Glass, Tomography

Spécialité: Physico-chimie de la matière condensée.

Adresse

I.C.M.C.B. C.N.R.S. [U.P.R. 9048]
87, avenue du Dr. A. Schweitzer
33608 PESSAC cedex
FRANCE
+33 5 56 84 26 50
+33 5 56 84 27 61
<http://www.icmcb.u-bordeaux.fr>