



**HAL**  
open science

# Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète

L. Olmos

► **To cite this version:**

L. Olmos. Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00521859

**HAL Id: tel-00521859**

**<https://theses.hal.science/tel-00521859>**

Submitted on 28 Sep 2010

**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.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque  
|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : «2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie»

préparée au laboratoire GPM2/SIMAP  
dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Energétique,  
Environnement, Procédés, Production (I-MEP2) »

présentée et soutenue publiquement

par

**Luis Rafael OLMOS NAVARRETE**

le 24 - Février - 2009

TITRE

**Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète**

JURY

M. Jérôme CHEVALIER, Président  
M. Dominique BERNARD, Rapporteur  
M. François VALDIVIESO, Rapporteur  
M. Christophe Martin, Examinateur  
M. Hans Eckart EXNER, Examinateur  
M. Didier BOUVARD, Directeur de thèse  
M. Daniel BELLET, Directeur de thèse

Lo que sabemos es una gota de agua ; lo que ignoramos es el océano. (Isaac Newton)

Dédié à Elena qui partage sa vie à mon côté...

## REMERCIEMENTS

Je veux exprimer ma gratitude au groupe du laboratoire GPM2 pour m'avoir donné l'opportunité et toutes les facilités de réaliser ma thèse. J'exprime aussi mon admiration pour l'extraordinaire ambiance existant dans le laboratoire où tout le monde est disposé à collaborer, je vous félicite vraiment et j'espère que cette petite mais productive unité de recherche restera très long temps.

Tout d'abord je veux remercier à Dominique Bernard et François Valdivieso pour avoir accepté d'être les rapporteurs et pour dédier son temps à lire ce manuscrit. J'aimerais aussi remercier à Jérôme Chevalier pour accepter d'être le président du jury.

I also want to be grateful to Pr. Hans E. Exner for accepting to be a part of this jury and for your time to read my thesis.

Je veux spécialement exprimer toute ma reconnaissance et admiration à Didier Bouvard d'abord pour avoir eu la confiance en moi et m'ouvrir les portes du GPM2 et avoir la patience de m'attendre 2 ans depuis le premier contact. De plus Je vous dire que lui a été le meilleur encadrant qu'un thésard puisse avoir, pour les connaissances scientifiques et humaines qu'il m'a apporté durant ces trois années.

Je veux aussi élargir ma reconnaissance à Christophe Martin pour sa patience et sagesse pour m'avoir appris sur les éléments discrets et pour sa disponibilité avec laquelle cette thèse est arrivée à bon terme.

Je remercie beaucoup à Daniel Bellet pour avoir être mon co-encadrant et apporté des idées pour améliorer le travail réalisé avec un point de vue différent.

Je veux remercier à Marco Di Michiel le contact à l'ESRF avec qui nous avons mené les expériences de tomographie.

Un remerciement spécial pour Tetsu Takahashi pour accepter de travailler avec moi toutes les nuits à l'ESRF pendant les manips de tomographie. Un très grand merci aussi à Alex Vagnon pour tous les conseils et sont temps dédié pour mettre en marche les manips à ID15.

Je veux aussi exprimer ma reconnaissance à Jean Michel Missiean et Luc Salvo pour sa disponibilité et son aide à propos du traitement des images grâce à laquelle je puisse développer le plus part de cette thèse.

Je veux remercier à tous les thésards du GPM2 pour la façon qu'ils m'ont accueilli et pour m'avoir aidé à tout moment, c'était une bonne ambiance pour travailler.

Je ne peux pas m'oublier de remercier aux techniciens du GPM2 pour sa disponibilité et plus spécialement à Charles et Frank avec qui je partage tous les jeudis à midi pour le foot.

Je veux aussi remercier à Claude et Claire sans qui toutes les démarches administratives seraient impossibles !!!

Je fais un remerciement spécial à CONACYT pour le support économique apporté pendant le temps de durée de ce travail d'un peu plus de trois ans.

Je remercie beaucoup le support moral de mes parents et de toute ma famille pendant tout ce temps loin d'eux et je sais qu'ils sont fiers de moi comme moi d'eux.

Enfin, Je remercie énormément le support, et la patience de Elena surtout pendant les derniers mois qui ont été très durs et dans lesquels elle a bien su m'encourager pour arriver à bien finir cette thèse, merci ma belle épouse...

## RESUME

Le frittage en phase solide de poudres est étudié par diverses approches expérimentales et de modélisation. Les cinétiques de densification de plusieurs systèmes à base de poudre de cuivre sont d'abord mesurées par dilatométrie. Ces matériaux sont ensuite observés par microtomographie in situ au synchrotron de Grenoble. Grâce à une analyse quantitative des images 3D obtenues, les paramètres caractérisant leur évolution microstructurale sont suivis tout au long du frittage. Une modélisation du frittage des mêmes matériaux est finalement effectuée à l'aide du code dp3D basé sur la méthode des éléments discrets, qui simule des assemblages aléatoires de particules en interaction aux contacts entre elles. La conjonction des résultats expérimentaux et numériques permet d'évaluer l'influence des phénomènes collectifs, notamment le réarrangement, liés aux hétérogénéités du système (distribution de taille de particules, défauts d'empilement, inclusions inertes) sur le frittage.

# Study of sintering powders by in situ microtomography and discrete simulations

## ABSTRACT

Solid state sintering of powders is investigated by miscellaneous experimental and modelling methods. Densification kinetics of several systems based on copper powders is first measured by dilatometry. These materials are next observed by in situ microtomography at Grenoble synchrotron. From a quantitative analysis of the 3D images obtained, the parameters characterizing their microstructural changes are followed throughout sintering. Modelling of the sintering of the same materials are finally achieved with dp3D discrete element code, which simulates random assemblies of particles interacting at the contacts between each other. The conjunction of experimental and numerical allows evaluating the influence of collective phenomena, as rearrangement, in relation with material heterogeneities (particle size distribution, packing defects, and inert inclusions) on the sintering process.

# TABLE DE MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>13</b>
<b>PRINCIPALES NOTATIONS</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1. GENERALITES</b>	<b>19</b>
<b>1.1.1 Métallurgie de poudres</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2 Fabrication et caractérisation de poudres</b>	<b>22</b>
<b>1.1.2.1 Procédé de fabrication</b>	<b>22</b>
<i>Atomisation</i>	22
<i>Procédés mécaniques</i>	23
<i>Voie chimique</i>	23
<b>1.1.2.2 Morphologie de particules</b>	<b>23</b>
<b>1.1.2.3 Distribution de taille de particules</b>	<b>24</b>
<b>1.1.2.4 Densité</b>	<b>25</b>
<b>1.1.2.5 Surface spécifique</b>	<b>25</b>
<b>1.1.2.6 Coulabilité</b>	<b>25</b>
<b>1.1.3 Mélange de poudres</b>	<b>26</b>
<b>1.1.4. Densité d'un compact</b>	<b>27</b>
<b>1.1.5 Mise en forme</b>	<b>27</b>
<i>La compression en matrice fermée</i>	28
<i>La compression isostatique</i>	29
<i>Moulage pour injection</i>	29



<i>Compression laminage</i>	30
<b>1.1.6 Frittage</b>	30
<i>Frittage en phase solide</i>	30
<i>Frittage en phase liquide</i>	31
<i>Frittage réactif</i>	32
<i>Frittage sous pression</i>	32
<b>1.2. Frittage en phase solide</b>	32
<b>1.2.1. Énergie d'interface ou tension superficielle</b>	33
<b>1.2.2. Les stades du frittage</b>	34
<i>1<sup>er</sup> stade du frittage</i>	35
<i>2<sup>ème</sup> stade du frittage</i>	35
<i>3<sup>ème</sup> stade du frittage</i>	35
<b>1.2.3. Mécanismes de transport de masse</b>	36
<b>1.2.3.1. Mécanismes avec retrait</b>	37
<i>Diffusion aux joints de grains</i>	37
<i>Diffusion en volume</i>	38
<i>Écoulement visqueux</i>	39
<b>1.2.3.2. Mécanismes sans retrait</b>	39
<i>Diffusion superficielle</i>	39
<i>Evaporation – condensation</i>	40
<b>1.2.4. Extensions et limites des modèles à deux sphères</b>	40
<b>1.2.5. Modélisation de la densification</b>	41
<i>L'approche champ moyen</i>	41
<i>Méthode des éléments discrets</i>	42
<i>Approche macroscopique</i>	42
<b>1.2.6. Frittage de systèmes hétérogènes</b>	42
<i>Frittage de mélanges</i>	42
<i>Frittage des matériaux poreux</i>	43
<b>1.3. Objectifs et plan de la thèse</b>	44
<b>1.4. Matériaux</b>	45
<i>Poudre de cuivre</i>	45

<i>Poudre d'alumine</i>	46
<b>1.5. Bilan</b>	47
<b><u>CHAPITRE 2. ANALYSE PAR DILATOMETRIE</u></b>	<b>49</b>
<b>2.1. Introduction</b>	51
<b>2.2. Expériences et équipement</b>	51
<i>Fabrication du composite</i>	52
<i>Fabrication de matériaux poreux</i>	52
<b>2.3. Frittage du cuivre</b>	53
<i>Bilan du comportement du cuivre au frittage</i>	59
<b>2.4. Frittage de systèmes incluant des inclusions inertes</b>	60
<i>Frittage à 1000 °C</i>	60
<i>Frittage à 1050 °C</i>	62
<i>Frittage de mélanges avec des inclusions de taille plus grande</i>	64
<i>Récapitulatif de l'effet des inclusions sur la vitesse de densification</i>	65
<b>2.4.1. Microstructures de composites frittées</b>	67
<b>2.5. Frittage de matériaux poreux</b>	70
<i>Comparaison avec le cuivre normal</i>	74
<i>Microstructure des compacts poreux frittés</i>	76
<b>2.6. Bilan</b>	76
<b><u>CHAPITRE 3. ANALYSE PAR MICROTOMOGRAPHIE</u></b>	<b>79</b>
<b>3.1. Introduction</b>	81
<b>3.1.1. Tomographie aux rayons X</b>	81
<i>Principe de la tomographie</i>	81
<b>3.1.2 Revue bibliographique</b>	83
<b>3.2 Dispositif expérimental</b>	84
<b>3.2.1 Conditions expérimentales à la ligne ID15</b>	85
<b>3.2.2 Expériences in situ</b>	87

<b>3.2.3 Préparation des échantillons</b>	88
<i>Cycles thermiques</i>	89
<b>3.3 Analyse visuelle des images</b>	90
<b>3.3.1 Méthodes d'analyse quantitative</b>	93
<i>Transformation des images en images binaires</i>	93
<i>Calcul de la densité relative</i>	95
<i>Séparation de grains</i>	96
<i>Distribution de taille de particules</i>	96
<i>Nombre de coordination</i>	98
<i>Mesure de contacts interparticuliers</i>	99
<i>Rapprochement des centres de particules</i>	100
<b>3.4. Résultats</b>	101
<b>3.4.1. Évolution de la densité relative</b>	101
<b>3.4.2. Nombre de coordination</b>	103
<b>3.4.3. Taille de grains</b>	105
<b>3.4.4. Analyse de la porosité</b>	107
<b>3.4.5. Évolution du frittage entre deux particules</b>	111
<i>Indentation</i>	111
<i>Évolution des cols interparticulaires</i>	115
<i>Comparaison entre taille de contact et indentation</i>	118
<b>3.4.6. Réarrangement des particules</b>	120
<b>3.4.7. Analyse locale de quelques pores</b>	127
<b>3.5. Bilan</b>	129
<b>CHAPITRE 4. ÉTUDE NUMERIQUE</b>	<b>133</b>
<b>4.1. Introduction</b>	135
<b>4.1.1 Revu bibliographique</b>	135
<b>4.2. Description du modèle</b>	136
<b>4.2.1. Les lois de contact</b>	137
<i>Composante normale de la force de contact</i>	137

<i>Composante tangentielle de la force de contact</i>	138
<b>4.2.2. Dynamique de particules</b>	139
<i>Pas du temps</i>	140
<b>4.2.3. Génération d'un empilement de particules</b>	140
<b>4.2.4. Création d'une microstructure numérique à partir d'une image tomographique</b>	141
<i>Empilement numérique avec la distribution réelle de taille de particules</i>	144
<b>4.2.5. Paramètres du matériau</b>	145
<b>4.3. Résultats</b>	146
<b>4.3.1. Effet de la taille de particule</b>	146
<b>4.3.2. Simulations avec des empilements réels issues de la tomographie</b>	150
<b>4.3.3. Comparaison des cinétiques numériques et expérimentales</b>	152
<b>4.3.4. Comparaison de la déformation microscopique ou locale</b>	155
<b>4.3.5. Réarrangement</b>	158
<b>4.3.6. Simulations des composites</b>	162
<b>4.4. Bilan</b>	166
<b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b>	<b>169</b>
<b>Conclusions</b>	171
<b>Perspectives</b>	172
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b>	<b>175</b>



## INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'intéresse au frittage en phase solide de poudres métalliques. Le frittage est l'étape clé du procédé de fabrication de pièces par métallurgie de poudres. C'est un traitement thermique au dessous de la température de fusion du matériau, pendant lequel les particules en contact se soudent les unes aux autres par des mécanismes de diffusion de matière. Ces mécanismes et leur effet sur le frittage ont été largement étudiés depuis un demi-siècle. L'analyse la plus classique est toujours basée sur les modèles à deux sphères qui ont été proposés dans les années 50 [Frenkel\_J.1945, Kuczynski\_G.C.1949, Kingery\_W.D.1955, Coble\_R.L.1958] et restent encore très utiles pour la compréhension des phénomènes. Ces modèles décrivent la cinétique de croissance du col formé entre deux particules en contact selon le mécanisme de diffusion prépondérant. La densification du matériau résultant du comportement aux cols est déduite en supposant que l'empilement de particules se déforme de façon homothétique par rapport à sa géométrie initiale (hypothèse dite de champ moyen). Cette approche ne prend pas en compte les phénomènes collectifs (réarrangement, évolution de la coordinance, ...), dont on soupçonne qu'ils jouent un rôle non négligeable sur la densification [Petzow\_G.1976], d'autant plus qu'on s'éloigne des conditions idéales des modèles qui traitent d'empilement compact de particules de même taille et de même composition.

Les modélisations les plus récentes, basées sur la méthode des éléments discrets, permettent de prendre en compte ces phénomènes collectifs et montrent qu'ils ont effectivement un effet sur la densification [Henrich\_B.2007]. Cependant la validation expérimentale est difficile avec les méthodes classiques qui consistent en l'observation par microscopie électronique de sections d'échantillons ayant subi différentes durées de frittage. La technique d'imagerie 3D par tomographie aux rayons X, en développement rapide dans la science des matériaux, semble parfaitement pertinente dans ce contexte. Le fort contraste d'absorption entre la phase solide et la porosité assure des images de bonne qualité. De plus la possibilité d'analyse in situ, c'est-à-dire en cours de frittage, est un gros avantage pour suivre des évolutions microstructurales à l'échelle des particules. Les premières applications de cette technique pour l'étude du frittage ont concerné des poudres de plusieurs dizaines de microns : une poudre de verre [Bernard\_D.2004], des poudres d'acier [Vagnon\_A.2005] et des poudres de cuivre [Vagnon\_A.2008]. Sur ce dernier matériau, Vagnon et al. ont montré une faible déviation de la déformation locale par rapport au modèle de champ moyen. Il est vrai que la poudre utilisée était caractérisée par une distribution de taille serrée et un empilement déjà très compact. Il semble nécessaire d'analyser maintenant des systèmes plus réalistes, avec une distribution large de taille de particules et des défauts d'empilement. Il est également important de s'intéresser au frittage de mélanges de poudres, notamment constitués de poudres métalliques et d'inclusions céramiques. C'est en effet un procédé relativement simple et économique pour élaborer des composites à matrice céramique mais qui pose des problèmes de densification lorsque la fraction volumique de renforts est élevée.

L'objectif principal de cette thèse est donc d'étudier le frittage de systèmes à base de poudre métallique par des approches expérimentales et numériques, en s'intéressant particulièrement aux phénomènes collectifs liés aux hétérogénéités locales de l'empilement. Nous utiliserons notamment deux techniques modernes, la microtomographie X in situ et la simulation numérique aux éléments discrets, que nous tenterons de coupler entre elles. Les systèmes de poudres analysés seront :

- un empilement compact de particules quasi sphériques de cuivre avec une large distribution de taille de particules (0-63  $\mu\text{m}$ ),
- un empilement de cette même poudre contenant de gros pores artificiellement créés,
- un mélange de la poudre de cuivre avec des inclusions d'alumine inertes.

Dans le premier chapitre seront présentées les différentes étapes du processus de fabrication de pièces par la technique de métallurgie de poudres. Nous insisterons évidemment sur l'étape de frittage et détaillerons l'état actuel des recherches dans le domaine du frittage en phase solide.

Dans le deuxième chapitre, nous mettrons en œuvre des outils classiques (dilatométrie et microscopie électronique à balayage) pour mesurer et comparer les cinétiques de densification des trois systèmes de l'étude et effectuer une première analyse des transformations microstructurales.

Dans le troisième chapitre une étude microstructurale plus poussée sera réalisée à partir d'images tridimensionnelles issues d'expériences de microtomographie réalisées au synchrotron européen de Grenoble (ESRF). Grâce à une analyse quantitative de ces images, nous pourrions suivre l'évolution de divers paramètres caractérisant chacun des matériaux à l'échelle des particules pendant le frittage et nous étudierons notamment les phénomènes de réarrangement des particules.

Le quatrième et dernier chapitre présentera une étude numérique du frittage des trois systèmes de poudres. Les simulations numériques seront menées avec le code dp3D développé au laboratoire SIMAP. Nous simulerons des empilements générés avec dp3D et ayant les mêmes propriétés macroscopiques que les empilements étudiés expérimentalement. Nous utiliserons aussi, comme microstructure initiale des simulations discrètes, des empilements directement issus d'images de tomographie. Les résultats numériques seront confrontés aux données obtenues dans les chapitres 2 et 3.

## PRINCIPALES NOTATIONS

$E$  ; énergie d'interface totale

$\gamma$  ; énergie libre interfaciale

$S$  ; aire

$P$  ; pression

$r$  ; rayon

$\theta_e$  ; angle de mouillage

$\Psi$  ; angle dièdre

$a$  ; rayon de contact (cou)

$\delta_j$  ; épaisseur du joint de grain

$D_j$  ; coefficient de diffusion aux joints de grains

$\Omega$  ; volume atomique

$k$  ; constant de Boltzmann

$T$  ; température

$t$  ; temps

$D_v$  ; coefficient de diffusion en volume

$\eta$  ; viscosité

$\delta_s$  ; épaisseur de la zone de diffusion

$D_s$  ; coefficient de diffusion en surface

$P_0$  ; pression de vapeur d'équilibre

$M$  ; masse molaire

$R$  ; constante de gaz parfaits

$\dot{\epsilon}$  ; vitesse de déformation

$\dot{h}$  ; vitesse de rapprochement de particules

$h$  ; indentation

$\rho$  ; densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$D$  ; densité relative

$D_0$  ; densité relative initial

$D_{0p}$  ; densité relative au début de palier du frittage

$\dot{D}$  ; vitesse de densification



$Q$  ; énergie d'activation

$f$  ; fraction volumique

$I$  ; intensité du faisceau

$\mu$  ; coefficient d'atténuation linéaire

$Z_a$  ; numéro atomique

$E_{pi}$  ; énergie de photons incidents

$N_R$  ; nombre de radiographies

$N_P$  ; nombre de pixels

$V$  ; volume

$H$  ; hauteur

$p$  ; taille du voxel

$Z$  ; nombre de coordination

$Z_0$  ; nombre de coordination initial

$r_p$  ; rayon du pore

$G$  ; taille de grain

$d_0$  ; distance entre les centres de gravité de deux particules en contact

$\hat{R}$  ; rayon équivalent

$\varepsilon_v$  ; déformation volumique

$\varepsilon_R$  ; déformation radiale

$\varepsilon_A$  ; déformation axiale

$\delta$  ; paramètre de rapprochement

$\theta$  ; angle entre les vecteur de déplacements des particules réel et champ moyen

$N_s$  ; force normale au contact

$\Delta_b$  ; paramètre de diffusion

$\beta$  et  $\alpha_{js}$  ; valeurs définis par  $\xi = \frac{\delta_b D_b}{\delta_s D_s}$

$T_s$  ; force tangentielle au contact

$u$  ; vitesse

$\eta_c$  ; paramètre visqueux au contact entre particules

$P_s$  ; pression macroscopique

$\bar{R}$  ; rayon moyen de particules

## Principales Notations

$\sigma_{jk}$  ; tenseur macroscopique de contraintes

$\epsilon_{jk}$  ; tenseur de vitesse de déformation

F ; force

$N_e$  ; force élastique au contact

$E_y$  ; module Young

$\nu$  ; coefficient de poisson

$a_e$  ; rayon de contact au limite élastique



# CHAPITRE 1

## *Généralités*



## 1.1 GENERALITES

### 1.1.1 Métallurgie de poudres

La métallurgie de poudres (mdp) est une technique utilisée pour la fabrication de pièces en partant de poudres. Le processus classique comprend les étapes suivantes : fabrication de la poudre, mélange de cette poudre avec des adjuvants (lubrifiant, élément d'alliage, etc., qui vont améliorer son comportement lors d'une étape suivante ou les propriétés finales du matériau), mise en forme, frittage, finition. La mise en forme de la pièce peut se faire à température ambiante ou à chaud. La mise en forme à température ambiante est généralement effectuée par compaction de la poudre dans une matrice, dont la forme est homothétique de la forme finale de la pièce souhaitée. Finalement la consolidation du matériau est obtenue par frittage, c'est-à-dire lors d'un traitement thermique à une température en dessous du point de fusion du composant principal du matériau. Durant la mise en forme à chaud, les étapes de pressage et frittage sont simultanées, ce qui peut se réaliser à une température plus basse mais l'équipement nécessaire est très coûteux.

La métallurgie de poudres a été utilisée depuis l'époque des Egyptiens pour la décoration des sculptures et pour la fabrication des instruments de fer. Néanmoins, la métallurgie de poudres s'est développée très lentement à cause de la difficulté de fabrication de la poudre, jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle quand une méthode a été mise au point par Wollaston pour produire un compact de platine. Au début du XX siècle le développement des lampes à incandescence aux Etats Unis a lancé la production de filaments de différents matériaux, principalement de tungstène, pour lequel il n'existe pas d'équipement capable de produire la très haute température de fusion (3410°C). Plus tard, pendant la deuxième guerre mondiale, a été développée la technologie de fabrication de poudres d'acier en Europe Centrale. Dans les années 70, la fabrication d'outils en acier et de pièces en superalliages a été réalisée par compactage isostatique à chaud. A la fin du 20 siècle la technologie de moulage par injection et la solidification rapide sont apparues aux Etats Unis. Actuellement la fabrication de nanomatériaux est très commode par métallurgie de poudres, grâce à la fabrication de nanopoudres et de nouvelles méthodes qui permettent de contrôler la taille de grains pendant le frittage [Metals1984].

Les événements qui se sont déroulés à travers l'Histoire pour le développement de la métallurgie de poudres sont énumérés dans le tableau 1.1 :

Date	Développement	Localisation
3000 A.C.	Fer « éponge » pour faire des outils	Egypte, Inde, Afrique
1200	Grains de platine cimentés	Sud Amérique (Incas)
1781	Alliages de platine - arsenic	France, Allemagne
1822	Fabrication d'un lingot solide en partant de poudres de platine	France
1826	Frittage à haute température de compacts de platine « éponge » de façon commerciale	Russie
1829	Méthode Wollastone pour produire un compact de	Angleterre

1830	platine (base de la technique de mdp moderne)	Europe
1859	Frittage de compacts de différentes poudres	Europe
1870	Procédé de fusion du platine	Etats Unis
	Brevet pour la production de paliers à partir de poudres métalliques	
1878-1900	Filaments pour lampes à incandescence	Etats Unis
1915-1930	Carbures cémentés	Allemagne
1900	Composites à matrice métallique	Etats Unis
1920's	paliers autolubrifiants (utilisés commercialement)	Etats Unis
1940's	Technologie de poudres d'acier	Europe central
1970's	Compaction isostatique à chaud, outils d'acier et superalliages	Etats Unis
1980	Technologie de solidification rapide et moulage par injection	Etats Unis

Tableau 1.1. Principaux développements dans l'histoire de la métallurgie de poudres [Metals1984]

La réduction des coûts de production, la possibilité de mieux contrôler la microstructure, la précision dimensionnelle des pièces et la combinaison de propriétés spécifiques sont les principaux avantages offerts par la métallurgie de poudres.

### 1.1.2 Fabrication et caractérisation de poudres

Les caractéristiques de la poudre jouent un rôle important dans le processus de fabrication des pièces solides par métallurgie de poudres et déterminent en partie leurs propriétés finales. La forme, la taille, la coulabilité, la densité apparente, la surface spécifique, etc., sont des propriétés de la poudre à l'issue de son élaboration. Il y a de nombreuses méthodes de fabrication de poudres qui peuvent être regroupées en 3 principales techniques : atomisation, procédés mécaniques, réaction chimique.

#### 1.1.2.1 Procédé de fabrication

##### Atomisation

L'atomisation consiste à pulvériser un filet de métal ou d'alliage fondu par un jet de gaz ou d'eau sous pression. Ce procédé est un des plus utilisés pour la fabrication de poudres car il permet d'obtenir des poudres avec une haute pureté et, dans le cas d'atomisation au gaz, les poudres sont sphériques. La centrifugation d'un jet de métal liquide sous vide permet de disperser les gouttelettes qui refroidissent dans sa trajectoire. La forme des particules est aussi sphérique. La poudre obtenue par cette méthode a besoin de traitements subséquents comme par exemple un calibrage pour contrôler sa distribution de taille de particule ou des éventuels traitements thermiques (recuit) pour la diffusion des éléments d'alliage.

## Procédés mécaniques

Le broyage est une méthode très utilisée pour fabriquer des poudres en partant de matériaux fragiles. Le matériau est placé dans un récipient en rotation contenant des billes dures, qui fragmentent les particules par impact et ainsi diminuent la taille moyenne de la poudre. La taille de la poudre dépend essentiellement du temps de broyage. Ce broyage peut être réalisé par voie sèche ou humide. Cette méthode permet aussi de fabriquer des alliages à partir de mélanges de poudres de différentes caractéristiques (mécanosynthèse).

## Voie chimique

Une réduction chimique peut s'effectuer en phase solide ou liquide. Dans le premier cas, les oxydes, facilement mis en poudre par broyage, sont transformés en poudres métalliques par réduction à chaud. La moitié des poudres de fer utilisées dans le monde est fabriquée par cette méthode (réduction du minerai vers 1200°C en présence de coke et de chaux). On utilise aussi la réduction par l'hydrogène pour élaborer de poudres de cuivre, cobalt, tungstène, etc. Dans un procédé de réduction chimique en phase liquide, le traitement d'un minerai par hydrométallurgie met en solution des sels métalliques. Ces sels sont ensuite réduits en solution par un gaz, qui fait précipiter la poudre métallique. L'électrolyse est une méthode qui part d'une solution aqueuse d'un sel métallique et conduit à un dépôt de poudre spongieux ou dendritique sur la cathode. Cette méthode est utilisée pour la fabrication de poudres de cuivre pures.

### 1.1.2.2 Morphologie de particules

La forme de particules est normalement observée par microscopie. Selon la taille des particules (micronique, submicronique, nanométrique, etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant ; les plus utilisés sont le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). Actuellement, avec la microtomographie aux rayons X, il est possible de déterminer la morphologie d'une particule (de quelques microns) plus précisément et avec une information tridimensionnelle. Néanmoins la résolution spatiale du TEM est la meilleure pour des particules de taille nanométriques. Les formes schématiques de particule les plus fréquentes sont montrées dans la figure 1.1

Les particules en forme de fibres sont utilisées pour les fabrications de composites anisotropes. Celles avec une forme plus sphérique sont plus souhaitables pour la mise en forme et le frittage. Dans la figure 1.2 on peut observer différentes micrographies de particules. Les particules de Cu et d'Astroloy (superalliage base Ni) sont sphériques. Les particules de Fe ont des formes irrégulières et des porosités internes et celles de Ni ont une surface granulaire.



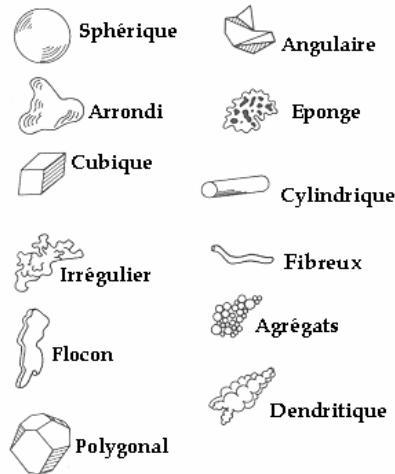


Figure 1.1 Morphologie de particules [German\_R.M.1997]

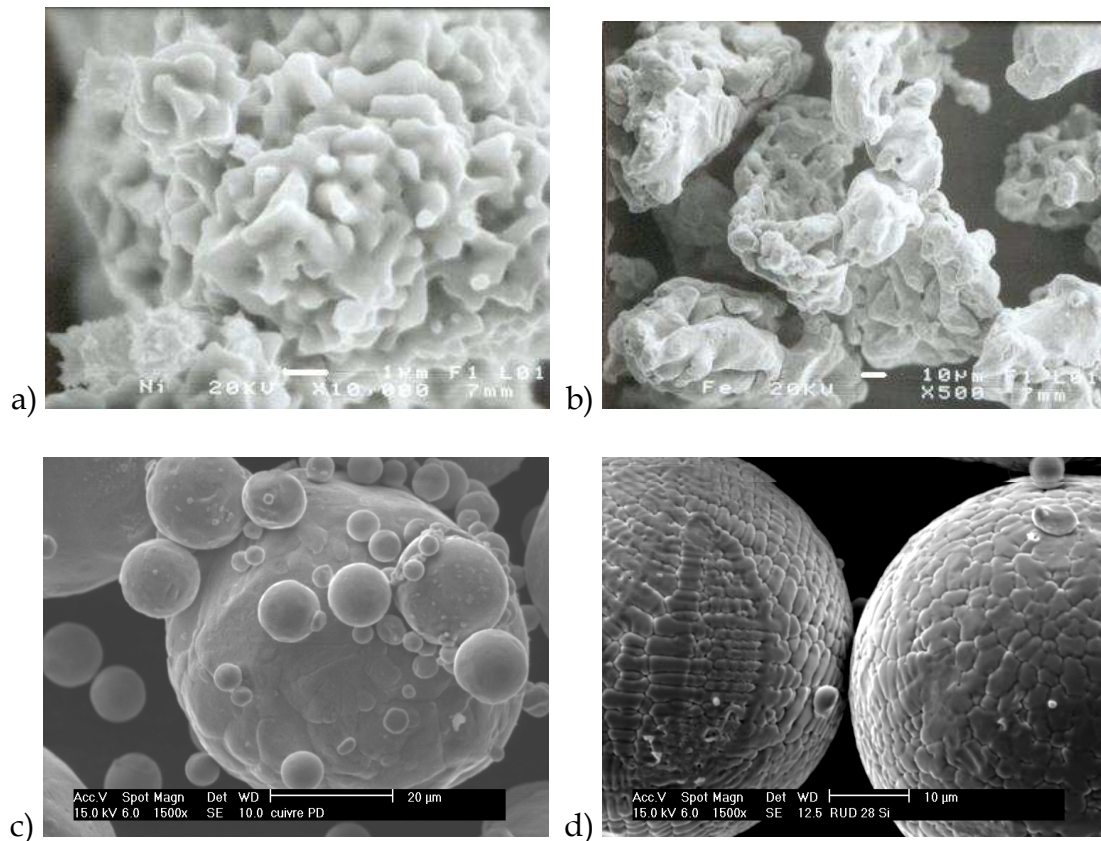


Figure 1.2 Photos obtenues par Microscopie Electronique à Balayage de différentes poudres, a) Ni, b) Fe, c) Cu et d) Astroloy

### 1.1.2.3 Distribution de taille de particules

La taille de particule est une caractéristique très importante qui dictera le comportement au frittage et les propriétés finales de la pièce; par exemple les particules plus petites, de plus grande surface spécifique, produisent une force motrice de frittage plus élevée et donc les temps et températures de frittage

nécessaires pour arriver à une densification complète sont plus faibles. La distribution de taille de particules est mesurée par différentes méthodes, la plus utilisée étant le tamisage, réservé cependant aux tailles supérieures à 40  $\mu\text{m}$ . Il existe d'autres méthodes, plus sophistiquées, basée par exemple sur la sédimentation ou la diffraction laser. La microscopie est aussi utilisée pour déterminer la taille des particules mais le problème de cette technique est la représentativité de l'échantillon analysé. La méthode par adsorption de gaz (BET) est souvent utilisée pour calculer la taille moyenne des poudres céramiques de l'ordre des quelques microns ou inférieure.

#### **1.1.2.4 Densité**

Cette propriété nous donne une information sur la porosité interne de la poudre, à ne pas confondre avec celle du compact. La densité de la poudre est calculée par pycnométrie, en utilisant un liquide ou un gaz inerte. La méthode de Beckman consiste à faire passer du gaz à travers d'une masse de poudre pesée et versée dans un pycnomètre de volume connu. On mesure le volume du gaz nécessaire pour remplir le pycnomètre et par différence de volume (volume du pycnomètre, des poudres et du gaz) on obtient la densité avec une très bonne précision (environ 0,01).

#### **1.1.2.5 Surface spécifique**

La surface spécifique de la poudre (aire de la surface des particules par unité de masse de poudre) est une propriété très importante. Cette caractéristique a une grande influence sur l'énergie de surface d'un compact, qui détermine en grande partie son comportement durant le frittage. La surface spécifique est le plus souvent mesurée par la méthode d'adsorption de gaz sur la surface de la poudre. La méthode dite BET est la plus utilisée.

#### **1.1.2.6 Coulabilité**

Pour arriver à mieux connaître une poudre il n'est pas suffisant de connaître les caractéristiques des particules comme celles décrites plus haut, on doit aussi avoir des informations sur le comportement collectif des particules. En production industrielle il faut remplir la matrice le plus rapidement possible, ce qui nécessite une poudre qui s'écoule facilement. On parle de « coulabilité ». Cette propriété est mesurée par le temps d'écoulement d'une quantité de poudre donnée dans un entonnoir standard, qui est montré sur la figure 1.3. Le temps d'écoulement décroît quand le rayon  $r$  du trou en bas de l'entonnoir augmente, suivant l'équation :  $t \approx \frac{1}{r^n}$ ,  $n$  étant de l'ordre de 2,5 pour la plupart des poudres métalliques. La coulabilité est réduite quand la taille des particules diminue.

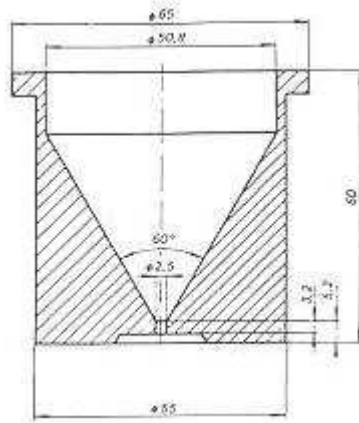


Figure 1.3 Entonnoir pour mesurer l'écoulement de la poudre (d'accord à DIN ISO 4490) [Schatt\_W.1977]

### 1.1.3 Mélange de poudres

Dans l'élaboration de matériaux composites par mdp, avec par exemple deux phases différentes, la distribution d'une phase par rapport à l'autre, est très importante pour assurer l'homogénéité de l'échantillon. Un compact qui a été mieux mélangé offrira un nombre plus élevé de points de contact entre les composants et donc une meilleure configuration initiale pour le frittage. Le mélange de poudres est spécialement important pour les systèmes frittés en présence d'une phase liquide. On peut trouver différentes configurations de répartition d'une phase par rapport à l'autre dans le compact, comme le montre la figure 1.4. L'arrangement aléatoire est le plus convenable dans la plupart des cas. Néanmoins les autres arrangements peuvent être intéressants pour obtenir des caractéristiques spécifiques.

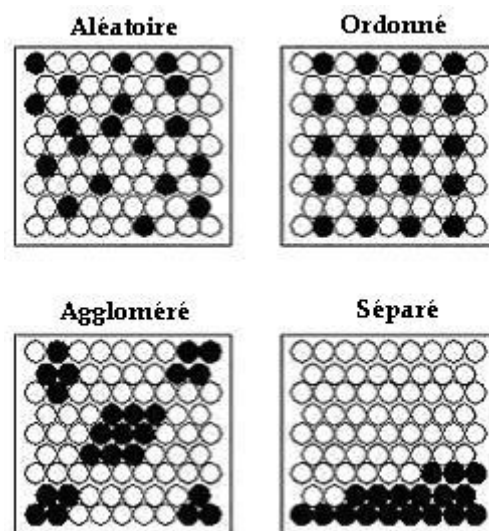


Figure 1.4. Distribution des phases dans un mélange de poudres. (Le cas ordonné est très improbable dans la réalité) [Thümmeler\_F.1993]

Le mélange de poudres doit être réalisé sous conditions contrôlées pour éviter la détérioration de la poudre. Les poudres peuvent être mélangées à sec ou dans un milieu liquide (eau ou solutions chimiques).

#### 1.1.4. Densité d'un compact

La densité (masse volumique) d'un compact de poudres est calculée en pesant une masse de poudre et en mesurant son volume occupé. Il y a plusieurs termes utilisés pour faire référence à la densité, par exemple ; la densité apparente est la densité initiale de la poudre quand elle est dans l'état libre sans aucune vibration. La densité apparente dépend de la morphologie de la poudre comme indiqué dans la figure 1.5. Dans les cas du composite elle dépend aussi de la distribution de phases. Une façon d'augmenter la densité apparente est de vibrer les poudres pour leur permettre un meilleur remplissage du conteneur ou de la matrice. La densité plus élevée qui peut être obtenue par vibration et sans aucune force de compaction externe est appelé densité tapée. Pendant la mise en forme on utilise la densité relative du compact, qui est obtenue en divisant la densité (masse volumique) du compact par la densité théorique ou la densité sans pores.

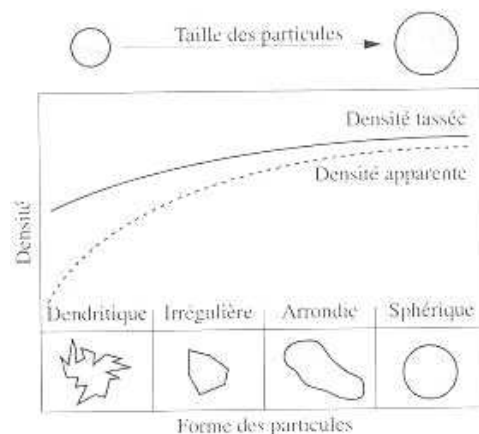


Figure 1.5. Influence de la taille et de la morphologie des particules sur la densité apparente et la densité tassée [Bouvard\_D.2002]

#### 1.1.5 Mise en forme

La mise en forme des poudres sert à créer un compact de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable (on parle de résistance à vert), de forme proche de la forme finale (sachant que le frittage entraîne en général des variations dimensionnelles) et avec une porosité réduite par rapport à l'empilement de particules (permettant une diminution de temps de frittage pour parvenir à une densité proche de la densité théorique). La mise en forme est le plus souvent réalisée par compactage de la poudre dans une matrice, de géométrie homothétique de la pièce finale.

La densification durant le compactage est produite par différents phénomènes. A basse contrainte (inférieure à quelques dizaines de MPa), le réarrangement de

particules est responsable de la densification. Les particules bougent, ce qui réduit les plus grosses porosités. Une distribution de taille de particules large et une forme sphérique permettent d'avoir un meilleur réarrangement. Lorsque les contraintes appliquées deviennent suffisamment importantes, les particules qui sont bloquées les unes par les autres commencent à subir des déformations plastiques, si elles sont ductiles, ou se fragmentent si elles sont fragiles. La déformation plastique permet le rapprochement entre les particules, l'augmentation du nombre de contacts et des surfaces de contact et donc le remplissage des porosités interparticulaires. On peut théoriquement parvenir à une densité relative de 1. La fragmentation entraîne une nouvelle phase de réarrangement et donc un surcroît de densification, qui ne permet cependant pas en général d'atteindre des densités relatives supérieures à 0,7.

La compaction de poudres peut être effectuée en matrice fermée ou en condition isostatique. D'autres méthodes utilisées plus marginalement sont le moulage par injection et le laminage.

### *La compression en matrice fermée*

La forme d'une pièce fabriquée par compression en matrice fermée est déterminée par les outils (parois de la matrice ou poinçons) et la densification s'obtient par application d'une force axiale, qui génère des contraintes radiales, assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales des outils. Le procédé de compaction est constitué de plusieurs étapes : remplissage, fermeture de l'outil, application de la force, décharge et finalement l'éjection de l'échantillon comme on montre dans la figure 1.6.

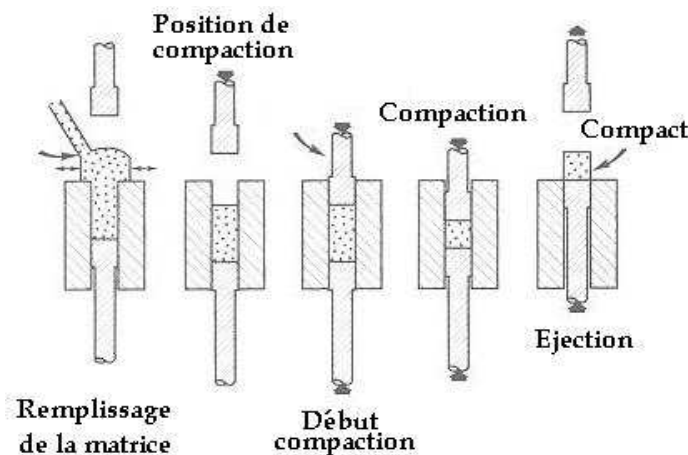


Figure 1.6. Cycle de compaction de poudres [Schatt\_W.1977]

Un des plus grands problèmes pour une compaction uniaxiale concerne la distribution de contraintes à l'intérieur du comprimé. Les contraintes générées par la compression deviennent plus faibles quand on s'éloigne du poinçon qui applique la charge, à cause du frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Cette différence de contraintes produit une différence dans la densité à l'intérieur du

compact : la densité est plus élevée près des outils et plus faible au centre de l'échantillon. Ceci crée des propriétés hétérogènes dans le compact.

Finalement l'éjection du comprimé par déplacement du piston inférieur est une étape délicate à cause du relâchement localisé des contraintes et du frottement avec les parois de la matrice. Ces efforts peuvent causer la fissuration du comprimé.

### *La compression isostatique*

Comme on l'a mentionné précédemment, les principaux désavantages de la compaction en matrice fermée sont la distribution non-uniforme de densité et l'anisotropie des comprimés. La compression isostatique permet de pallier ces inconvénients. Le résultat est une résistance plus élevée et une densité à vert plus homogène et plus élevée en comparaison avec celle obtenue par compaction en matrice. Par exemple la résistance à vert pour une poudre d'acier pressée de façon isostatique peut être 50% plus élevée que celle obtenue en matrice à la même pression. Dans cette méthode, la poudre est introduite à l'intérieur d'un moule élastique (généralement du polyuréthane). Ensuite le moule avec la poudre est placé dans une enceinte haute pression en acier et la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide, souvent de l'huile. Le schéma de l'installation est montré sur la figure 1.7. Cette technique est souvent employée pour la fabrication de grandes pièces cylindriques. Ses désavantages sont les faibles cadences de production, la précision dimensionnelle et l'état de surface médiocres.

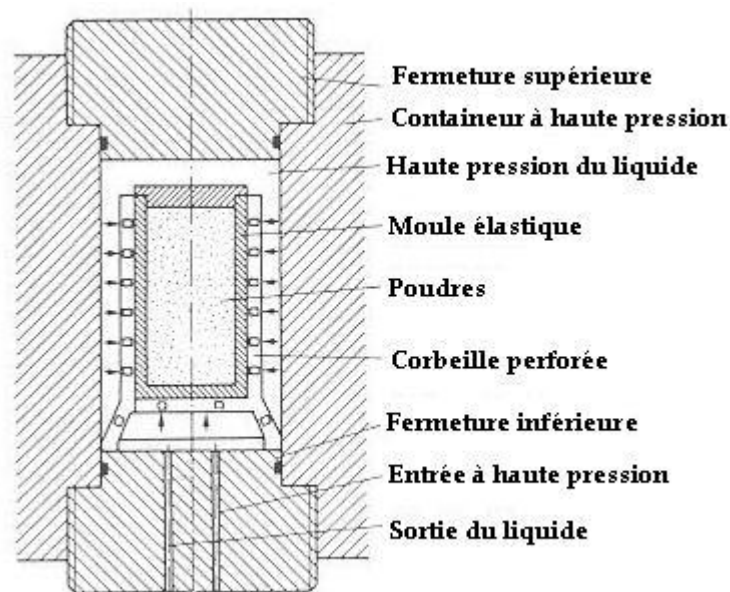


Figure 1.7 Schéma d'un système de compaction isostatique [Schatt\_W.1977]

### *Moulage pour injection*

Dans cette technique la poudre est mélangée avec une grande quantité de liant organique (jusqu'à 50%) pour former une pâte. Celle-ci est injectée sous pression

dans un moule avec la forme de la pièce à élaborer, qui peut être très complexe. La pièce est alors démoulée, déliantée et frittée. Les pièces fabriquées ainsi ont des densités qui peuvent aller jusqu'à 95%. Le problème le plus sensible est l'élimination du liant, qui peut générer des fissures dans les pièces.

### *Compression laminage*

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de plaques métalliques. La méthode consiste à comprimer les poudres entre deux rouleaux en rotation, ce qui permet d'avoir une production en continu. La densité du produit comprimé dépend de la morphologie de la poudre mais c'est surtout le frottement entre la poudre et les rouleaux et la géométrie de la zone de compression qui sont les facteurs dominants du procédé.

#### **1.1.6 Frittage**

La dernière étape dans la production des matériaux par mdp est la consolidation par frittage, au cours de laquelle la pièce acquiert la résistance et les dimensions du composant final. Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au dessous du point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). Le cycle de frittage comprend généralement une période de chauffage à la température de frittage, ensuite une période isotherme et finalement un refroidissement. Les vitesses de chauffage et refroidissement doivent être contrôlées pour éviter une fissuration, surtout dans les matériaux céramiques. L'élimination des lubrifiants et liants ajoutés à la poudre avant la mise en forme se déroule au début de la période de chauffage. Le palier isotherme permet la croissance des liaisons interparticulaires et la densification du matériau et entraîne parfois un grossissement de grains.

Le frittage peut se faire en phase solide ou en présence d'une phase liquide. Industriellement le frittage en phase solide est le plus utilisé, surtout pour la fabrication de pièces métalliques, car le changement de dimensions est faible. Le frittage avec phase liquide est surtout utilisé pour la fabrication de composites de matrice métallique ou céramique. D'autres méthodes de consolidation d'une poudre sont le frittage réactif et le frittage sous pression.

### *Frittage en phase solide*

La poudre est chauffée à haute température mais aucun des constituants ne fond. Les liaisons entre les particules se font principalement par déplacement d'atomes, on parle de diffusion de matière à l'état solide. La force motrice de ce processus spontané, activé par la température, est la réduction de la grande énergie de surface présente dans le matériau au début du frittage. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de matière, selon le système en question. On parle de frittage actif lorsque l'atmosphère du frittage interagit avec le matériau.

L'atmosphère peut être neutre (vide, argon), réductrice (hydrogène, azote) ou oxydante. Nous décrirons plus en détail les différentes étapes de ce type de frittage dans le paragraphe 1.2.

### *Frittage en phase liquide*

Dans ce procédé de frittage l'un des constituants (minoritaire) du mélange de poudres passe en phase liquide. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage. La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution- reprécipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la figure 1.8. Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut mettre être conséquente pour certains systèmes. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement.

Les applications industrielles de cette technique de frittage sont les alliages lourds (W-Ni, W-Ni-Cu), les carbures cémentés (WC-Co, notamment), les alliages Fe-Cu et Cu-Sn, les amalgames dentaires Ag-Sn-Hg, et de nombreuses céramiques.

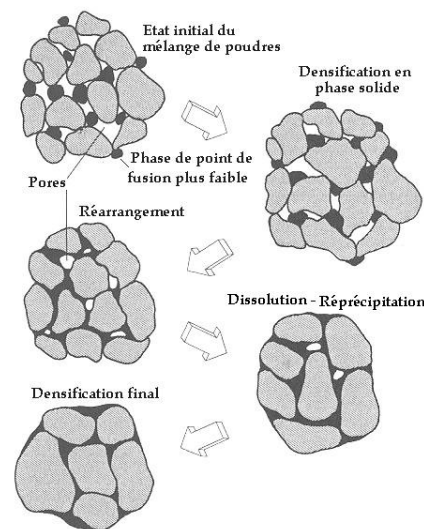


Figure 1.8. Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [German\_R.M.1996]



## *Frittage réactif*

Ce type de frittage se réalise en provoquant une réaction chimique entre les différentes poudres d'un mélange à haute température. Il est aussi possible de produire un frittage réactif entre la poudre et un liquide ou un gaz.

## *Frittage sous pression mécanique*

Le frittage sous contraintes est effectué quand on veut obtenir une densification plus complète ou utiliser une température plus basse. Pour appliquer la pression on peut mettre en oeuvre la compaction en matrice ou la compaction isostatique. Les contraintes appliquées activent la diffusion aux contacts particulières à des températures relativement basses par rapport au frittage conventionnel et peuvent, pour les métaux, entraîner une déformation plastique. Les dislocations ainsi créées accélèrent encore les phénomènes de diffusion.

Comme nous l'avons montré, toutes les étapes du processus d'élaboration d'un matériau par mdp sont très importantes. Néanmoins le frittage est la plus critique parce qu'elle produit les propriétés finales du matériau. Dans la suite, nous allons décrire plus en détail les phénomènes qui se produisent durant le frittage en phase solide.

### 1.2. Frittage en phase solide

Le frittage est un traitement thermique qui permet de passer d'un matériau à l'état de poudre ou de comprimé de poudre à un matériau solide. Le traitement se déroule à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Sa force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces le plus énergétiques comme les interfaces solide - gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide - solide. A l'équilibre thermodynamique, le système se réduirait à une seule particule sphérique et monocristalline, comme on le montre pour deux sphères en contact sur la figure 1.9. Si  $\gamma_{sv}$  est indépendant de l'orientation cristalline.

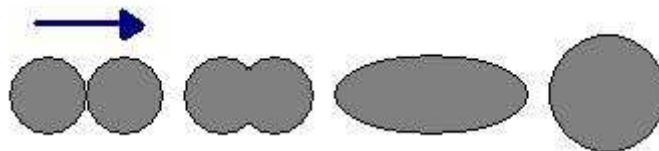


Figure 1.9. Évolution schématique du frittage de deux sphères

Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les bases du frittage en phase solide. Nous parlerons d'abord de l'énergie d'interface, ensuite des mécanismes de

transport de matière et finalement des différentes étapes de l'évolution de la microstructure durant le frittage.

### 1.2.1. Énergie d'interface ou tension superficielle

La contrainte nécessaire pour séparer deux milieux (solide, liquide ou gaz) est connue comme la tension superficielle ; celle entre deux solides ou deux liquides est nommée tension interfaciale. Dans le cas du frittage en phase solide, pour un matériau polycristallin monophasé, l'énergie du système fait intervenir une contribution des interfaces solide - gaz, d'aire  $S_{SG}$  et d'énergie libre interfaciale  $\gamma_{SG}$ , ainsi qu'une contribution des interfaces solide - solide aux joints de grains, d'aire  $S_{SS}$  et d'énergie interfaciale  $\gamma_{SS}$  :

$$E = \gamma_{SG} S_{SG} + \gamma_{SS} S_{SS} \quad (I.1)$$

Au voisinage d'une interface entre deux milieux 1 et 2, comme le montre la figure 1.10, il existe une différence de pression de part et d'autre de l'interface, qui peut être exprimée par l'équation de Laplace :

$$P_1 - P_2 = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (I.2)$$

$P_1$  et  $P_2$  indiquent la pression au voisinage de la surface dans les milieux 1 et 2,  $\gamma$  est l'énergie de surface et  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbure principaux.

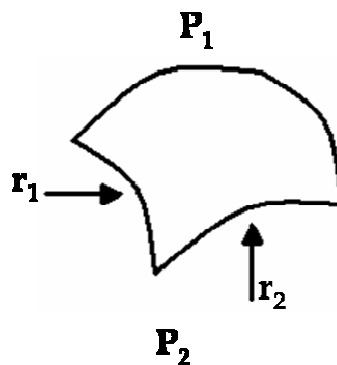


Figure 1.10. Interface courbe séparant deux milieux

Il y a équilibre quand la différence de pression est nulle, par exemple quand la surface qui sépare les deux milieux est plane. Quand deux interfaces s'intersectent, une contrainte s'exercera sur la ligne d'intersection ; l'équilibre des tensions interfaciales imposera un angle de contact d'équilibre, comme indiqué dans la figure 1.11a. Dans le cas où les trois surfaces sont associées à des états différents (soit solide - liquide - gaz), l'angle d'équilibre est connu comme étant l'angle de mouillage, et vérifie l'équation suivante :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_e \quad (I.3)$$

où  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LG}$ , sont les tensions interfaciales solide – gaz, solide – liquide et liquide – gaz, respectivement. Quand  $\gamma_{SG}$  est plus grande que  $\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$ , aucun équilibre n'est possible et le liquide s'étale sur toute la surface du solide.

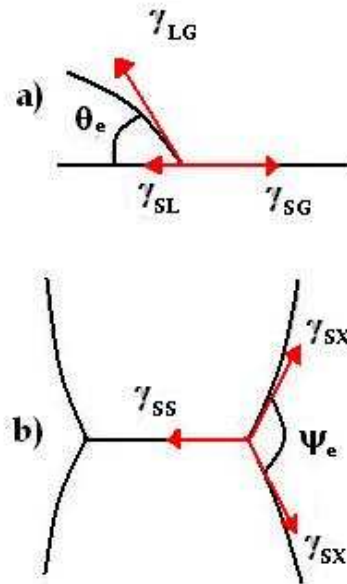


Figure 1.11. a) Mouillage partiel d'un solide par un liquide et b) mise à l'équilibre d'un joint de grains avec une deuxième phase gazeuse (X=G) [Bouvard\_D.2002]

De la même manière pour le frittage en phase solide, à l'intersection de trois surfaces, par exemple deux grains solides en contact avec une phase gazeuse et entre eux, on peut définir un angle dièdre d'équilibre  $\psi_e$ , tel que (figure 1.11b) :

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SG} \cos \frac{\psi_e}{2} \quad (I.4)$$

Quand  $\gamma_{SS}$  est supérieur à  $2\gamma_{SG}$ , aucun équilibre n'est possible et il ne peut pas se former de joint de grains, c'est-à-dire que le frittage naturel du système est impossible.

### 1.2.2. Les stades du frittage

La réduction de l'énergie interfaciale durant le frittage est liée à la croissance de cous interparticulaires conduisant ainsi vers l'équilibre thermodynamique. Ceci entraîne une évolution microstructurale. Selon la forme de la porosité, le frittage a été divisé en trois stades par Coble [Coble\_R.L.1961] et Ashby [Ashby1974]. Lorsque la poudre a subi une compaction avant le frittage, tous les stades de frittage n'apparaissent pas forcément. Dans les cas étudiés durant ce travail, à l'état initial les particules sont non déformées et les contacts sont ponctuels, donc les trois stades du frittage montrés sur la figure 1.12., sont présents.

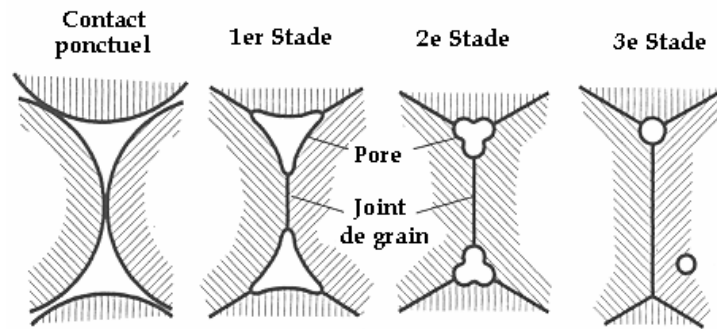


Figure 1.12. Évolution de la forme du pore durant le frittage et schématisation des 3 stades de frittage [German\_R.M.1996]

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

### *1<sup>er</sup> stade du frittage*

Le premier stade du frittage est normalement achevé durant la période de chauffage, avant d'atteindre la température du palier de frittage. Pendant ce stade, se créent les premiers contacts entre les particules (à noter que quelques auteurs considèrent une étape d'adhésion préliminaire au premier stade) et les cous commencent à croître. La croissance des cous interparticulaires entraîne une réduction de l'énergie interfaciale de plus de 50 % et une faible densification. La fin du premier stade se produit quand le rapport du rayon de contact au rayon de particule vaut environ 0.3 pour des particules de même taille. Mais elle pourrait aussi être déterminée par d'autres paramètres comme le retrait, l'aire de la surface libre des particules ou la densité.

### *2<sup>ème</sup> stade du frittage*

Le deuxième stade de frittage est particulièrement associé à la densification du compact et s'accompagne d'un grossissement de grains et de l'arrondissement de pores. Les pores quasi cylindriques forment un réseau interconnecté. À la fin du 2<sup>ème</sup> stade, les pores deviennent sphériques et sont principalement situés en périphérie des joints de grains, et l'élimination de petits grains entraîne une coalescence de pores attachés aux coins des joints de grains, au fur et à mesure que la densification du compact progresse. Les gros pores croissent aux dépens des plus petits, en utilisant les joints de grains comme trajectoires de transport.

### *3<sup>ème</sup> stade du frittage*

Le troisième stade du frittage commence quand les pores se ferment, approximativement à 8% de porosité. Les pores continuent à se combler par

transport de matière, soit depuis les joints de grains, soit depuis le cœur des grains. Le troisième stade est relativement lent comparé aux stades précédents. Le grossissement de grains se déroule par migration de joints de grains. Durant ce stade du frittage il peut se produire un phénomène de séparation entre les pores et les joints de grains. Pendant la croissance de grains, un pore attaché à un joint de grain peut ralentir le déplacement du joint quand il est moins mobile que le joint. Ce joint se courbe alors, jusqu'à une situation critique où le pore se sépare du joint de grain, comme on le montre sur la figure 1.13. L'élimination ultérieure de ce pore au milieu d'un grain, qui peut se faire seulement par diffusion en volume, est généralement très difficile

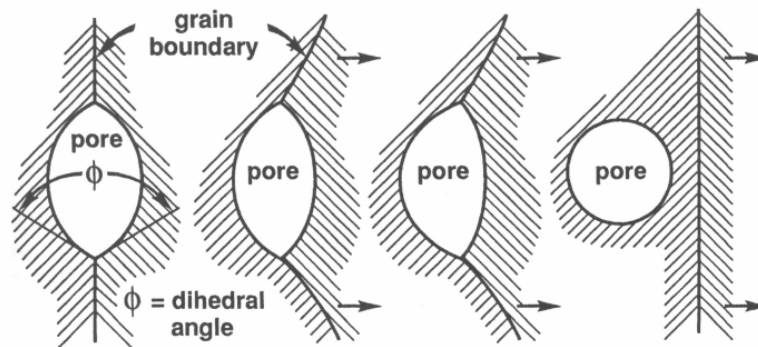


Figure 1.13. Séquence de la séparation du pore et de joint de grain, durant le stade final du frittage [German\_R.M.1996]

### 1.2.3. Mécanismes de transport de masse

La réduction d'énergie interfaciale s'opère par transport de matière vers les contacts, où se forment les cous interparticulaires. Les mécanismes de transport sont généralement classés en deux catégories, ceux qui entraînent un rapprochement relatif des centres de particules, donc une densification de l'empilement de particules et ceux qui ne créent pas de densification. Dans le 1<sup>er</sup> cas, on trouve la diffusion aux joints de grains, la diffusion en volume et l'écoulement visqueux. Dans le second, la diffusion en surface et le mécanisme d'évaporation-condensation. Les trajectoires correspondantes sont montrées sur la figure 1.14 pour deux particules en contact pendant le 1<sup>er</sup> stade de frittage.

Par exemple, avec la diffusion en volume la matière transférée au contact entre deux particules provient du centre du point de grain (figure 1.14b) donc les particules se rapprochent. Tandis que la diffusion en surface transfère de la matière le long de la surface de particules sans rapprochement des particules (figure 1.14a). Les vitesses de diffusion dans tous ces mécanismes dépendent de la température, de la composition (notamment des impuretés) et de la courbure de la surface libre des particules.

Durant le frittage, différents mécanismes peuvent être actifs en même temps, mais dans la plupart des systèmes, il y a un mécanisme prédominant à une température et

à une étape de frittage données. Pendant les premières études réalisées sur le frittage en phase solide [Kuczynski\_G.C.1949, Alexander\_B.H.1957, Kingery\_W.D.1955, Frenkel\_J.1945], les auteurs ont mis en évidence les paramètres intervenant dans les différents mécanismes de frittage ; en utilisant des modèles avec deux sphères, ils ont obtenu des équations analytiques pour décrire la croissance du col entre deux particules.

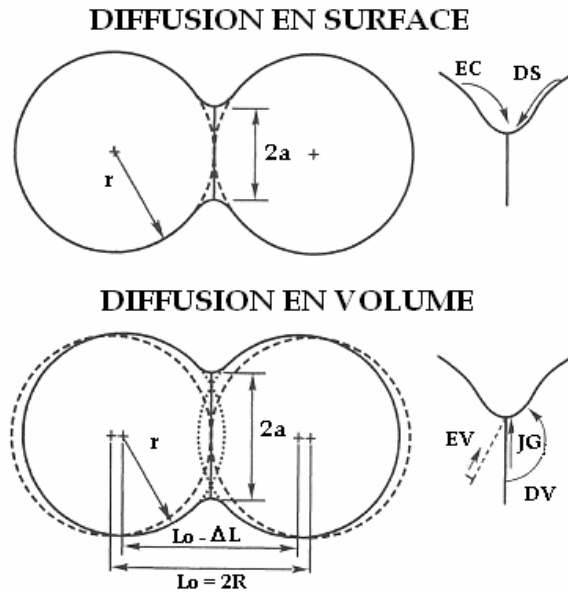


Figure 1.14. Trajectoires du transport de masse selon le mécanisme, EC évaporation condensation, DS diffusion superficielle, EV écoulement visqueux, JG joint de grain et DV diffusion en volume [German\_R.M.1996]

### 1.2.3.1. Mécanismes avec retrait

#### *Diffusion aux joints de grains*

Le mécanisme de diffusion aux joints de grains est souvent prédominant dans le frittage de poudres métalliques. Le flux de matière qui se dépose dans la région du cou provient des joints de grains. Ce mécanisme a été mis en évidence par Coble [Coble\_R.L.1958]. Les joints de grains entre les particules et aussi les grains à l'intérieur des particules (dans les cas où elles sont polycristallines) agissent comme des sites d'annihilation de lacunes par glissement et rotation. En partant de la géométrie de deux sphères sécantes et avec quelques hypothèses sur la trajectoire de diffusion et la géométrie du cou, on obtient une équation pour la croissance du rayon du cou,  $a$  :

$$\left(\frac{a}{r}\right)^6 = \frac{48\delta_j \mathcal{D}_j \Omega}{kTr^4} t \quad (I.5)$$

où  $r$  est le rayon de particules (en supposant qu'elles sont toutes de même taille),  $\delta_j$  est l'épaisseur du joint de grain,  $\mathcal{D}_j$  est le coefficient de diffusion au joint de grains,  $\Omega$

est le volume atomique,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $t$  est le temps de frittage. À un temps de frittage donné, le rayon de cou normalisé, qui caractérise l'avancement du frittage, est inversement proportionnel au rayon de la particule à la puissance  $2/3$ . D'autres équations pour calculer la vitesse de croissance du cou ont été proposées par différents auteurs. La différence entre ces équations est liée à la géométrie supposée par l'auteur. Parmi les équations on peut notamment citer celle proposée par L. Johnson [Johnson\_D.L.1968], qui prédit une vitesse de croissance de cou quatre fois plus rapide que l'équation I.5 :

$$\left(\frac{a}{r}\right)^6 = \frac{192\delta_j\gamma D_j\Omega}{kTr^4}t \quad (I.6)$$

Le rapprochement des centres de deux particules en contact,  $h$ , peut être calculé en utilisant la formule issue du modèle géométrique proposé par Coble [Coble\_R.L.1958] :

$$\frac{da}{dt} = \frac{r}{a} \frac{dh}{dt} \quad (I.7)$$

Après intégration on obtient :

$$a^2 = 2rh \quad (I.8)$$

Ce qui signifie que l'aire de contact est proportionnelle au rapprochement des centres. Le facteur 2 est plus élevé que celui obtenu en élasticité ( $\sqrt{1/2}$ ) et en plasticité (1,5).

### *Diffusion en volume*

Dans le mécanisme de diffusion en volume, la matière est transportée vers le cou à cause de gradients de concentration en lacunes entre les zones situées au voisinage immédiat de la surface latérale du cou. Il existe différentes trajectoires de diffusion de lacunes: de la surface du cou vers la surface de la particule via l'intérieur de la particule ; de la surface du cou vers le joint de grain interparticulaires. Les mouvements de lacunes peuvent être obtenues par montée de dislocations. Ces trajectoires sont illustrées dans la figure 1.15.

Une expression qui détermine la croissance du cou par diffusion en volume a été proposée par Coble [Coble\_R.L.1958] :

$$\left(\frac{a}{r}\right)^4 = \frac{16\gamma D_v\Omega}{kTr^3}t \quad (I.9)$$

où  $D_v$  est le coefficient de diffusion en volume. Kingery [Kingery\_W.D.1955], Johnson [Johnson\_D.L.1968] et d'autres auteurs [Cabrera\_N.1950,

Rockland\_JGR.1957] ont trouvé un exposant différent (notamment 5) à partir d'autres hypothèses. On trouve ici un exposant  $\frac{3}{4}$  entre  $a/r$  et  $r$ .

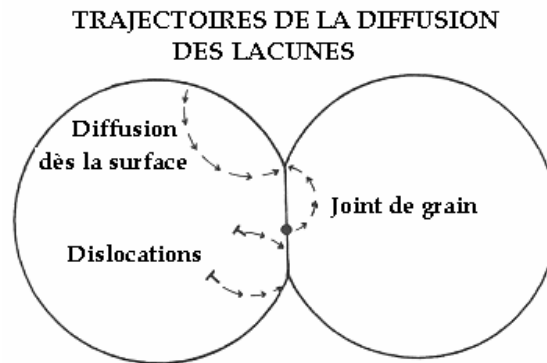


Figure 1.15. Différentes trajectoires de la diffusion de lacunes en volume, dans le modèle de deux sphères [German\_R.M.1996]

### Écoulement visqueux

Ce mécanisme est actif pour les matériaux amorphes. Dans ce cas le frittage s'effectue par fluage visqueux des zones en compression (surface de contact des grains) vers les zones en tension (surface du cou). L'équation d'évolution du contact en fonction du temps se calcule en écrivant l'égalité entre l'énergie libérée par diminution de la surface et celle dissipée dans l'écoulement de la matière, comme décrit par Frenkel [Frenkel\_J.1945]. On aboutit à l'expression suivante :

$$\left(\frac{a}{r}\right)^2 = \frac{3\gamma}{2\eta r} t \quad (\text{I.10})$$

où  $\eta$  est la viscosité du matériau à la température de frittage. L'exposant entre  $a/r$  et  $r$  trouvé dans ce mécanisme est de  $\frac{1}{2}$ .

#### 1.2.3.2. Mécanismes sans retrait

##### *Diffusion superficielle*

Le mécanisme de diffusion superficielle a été proposé par Kuczynski [Kuczynski\_G.C.1949] ; il suppose que les lacunes excédentaires au voisinage de la surface extérieure du cou diffusent superficiellement vers la surface libre des particules. Des atomes proches de ces surfaces viennent les remplacer et contribuent à la croissance de cou. La diffusion superficielle est généralement active durant la phase de chauffage précédant la température du frittage. L'énergie d'activation de la diffusion superficielle est d'habitude plus faible que celle des autres mécanismes de transport. L'expression proposée pour la croissance du cou est la suivante :



$$\left(\frac{a}{r}\right)^7 = \frac{56\delta_s \gamma D_s \Omega}{kTr^4} t \quad (\text{I.11})$$

où  $\delta_s$  est l'épaisseur de la zone intéressée par la diffusion, et  $D_s$  est le coefficient de diffusion superficielle. Ce mécanisme est prédominant à basses températures et l'exposant trouve entre  $a/r$  et  $r$  est de  $4/7$ .

### *Evaporation - condensation*

Ce mécanisme a été introduit par Kingery [Kingery\_W.D.1955] et Kuczynski [Kuczynski\_G.C.1949]. L'évaporation des atomes se produit à la surface des particules ; puis les atomes se déplacent dans le gaz et condensent à la surface du cou, ce qui entraîne une croissance du cou sans densification. Pour la plupart des matériaux, la diffusion par évaporation - condensation est très lente aux températures du frittage et donc ignorée. La cinétique de croissance du cou est calculée par l'expression suivante :

$$\left(\frac{a}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2M(RT)^3}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma\Omega^2 P_0}{r^2}\right) t \quad (\text{I.12})$$

où  $M$  est la masse molaire du matériau,  $P_0$ , la pression de vapeur d'équilibre et  $R$ , la constante des gaz parfaits.

#### **1.2.4. Extensions et limites des modèles à deux sphères**

Tous les modèles présentés plus haut sont normalement valables pendant le premier stade du frittage. Des modèles spécifiques ont été développés pour décrire le deuxième stade du frittage, comme ceux proposés par Beere [Beere\_W.1975, Beere\_W.1976], qui incluent des hypothèses sur la courbure et la taille des pores. D'autres auteurs ont proposé des modèles qui donnent la vitesse de densification sous l'action de processus simultanés en prenant en compte l'évolution de la surface spécifique et de la courbure du pore [Hansen\_J.D.1992, German\_R.M.1978]. Les modèles des différents stades de frittage ont conduit au tracé des cartes du frittage, telles celles d'Ashby [Ashby\_M.F.1974, Swinkels\_S.B.1981], qui permettent d'identifier le mécanisme de transport de matière prédominant pendant un cycle de frittage, pour un matériau donné. D'ailleurs Hunghai et Johnson [Hunghai\_S.2005] proposent une courbe maîtresse du frittage laquelle prédit la densification d'un système de poudres ne dépendant que du profil thermique

Les hypothèses de tous ces modèles sont évidemment très simplistes pour décrire des phénomènes qui paraissent beaucoup plus compliqués dans la réalité. Pourtant différents auteurs [German\_R.M.1996, Kuczynski\_G.C.1949, Alexander\_B.H.1957, Kingery\_W.D.1955, Frenkel\_J.1945, Coble\_R.L.1958, Johnson\_D.L.1968] ont montré un accord satisfaisant avec certains résultats expérimentaux pour le premier stade du frittage. S'agissant du 2<sup>ème</sup> stade les vitesses de densification sont plus rapides que

celles prédites par les modèles, ce qui pourrait être dû à l'hypothèse d'une microstructure uniforme. Une révision critique de ces équations a été faite par Exner [Exner\_H.E.1980, Exner\_H.E.1998]. Parmi les conclusions d'Exner, la plus marquante est que les résultats obtenus par ces modèles ne sont pas suffisamment fins pour prédire de façon réaliste la densification ou l'évolution microstructurale. Malgré la faiblesse des hypothèses du modèle de deux sphères, il reste encore la base de nombreuses études numériques, qui ont apportés des nouveaux raffinements, notamment en décrivant plus finement la géométrie des particules en contact et en couplant deux différents mécanismes de transport de masse [Svoboda\_J.1995, Svoboda\_J.1995\_2, Bouvard\_D.1996, Parhami\_F.1998, Hansen\_J.D.1992], ou plus récemment plus de trois mécanismes [Maximenko\_A.L.2004, Hwang\_K.S.1991]. Wakai [Wakai\_F.2006] a proposé un modèle tridimensionnel qui prend en compte l'interaction entre la forme des interfaces et les forces à l'échelle de la particule. Il décrit le retrait des pores jusqu'à leur disparition et finalement montre que le nombre de coordination a un effet important sur le mouvement de particules, le retrait des pores, le grossissement de grain. On peut aussi faire référence à la revue bibliographique réalisée par cet auteur [Wakai\_F.2006].

### 1.2.5. Modélisation de la densification

Dans la section 1.2 nous avons introduit les descriptions classiques du frittage de deux particules à l'état solide, comme les stades du frittage et les trajectoires de transport de masse. Maintenant nous allons présenter les méthodes permettant de calculer le retrait macroscopique ou la densification. Il y a trois différents types d'approches pour modéliser cette densification : l'hypothèse de champ moyen, la méthode des éléments discrets et l'approche de type milieux continus.

#### L'approche champ moyen

La théorie du champ moyen permet de déduire le comportement macroscopique d'un milieu de son comportement à l'échelle microstructurale en supposant que les variables du problème (contraintes et déformations, par exemple) sont uniformes dans le matériau. Dans le cas du frittage on fait l'hypothèse que la vitesse de déformation macroscopique peut être calculée à partir de la vitesse de rapprochement des centres de deux particules en contact, par exemple pour deux particules de rayon  $r$  :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{2r} \quad (\text{I.13})$$

La vitesse de densification est déduite avec l'hypothèse d'isotropie:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{-3\dot{h}}{2r} \quad (\text{I.14})$$

où  $\rho$  est la densité de l'échantillon.

## Méthode des éléments discrets

Les modélisations du frittage basé à la méthode des éléments discrets prennent en compte le problème du réarrangement et les interactions collectives d'un empilement de poudres [Parhami\_F.1999, Mori\_M.1998, Martin\_C.L.2003, Martin\_C.L.2006, Henrich\_B.2007]. Nous reviendrons plus loin en détail sur cette approche qui est au cœur de notre travail. C.L. Martin a validé les résultats de vitesse de densification obtenus par son modèle avec des résultats expérimentaux sur le frittage de poudre de cuivre de 13  $\mu\text{m}$  [Martin\_C.L.2006]. Bien que les modélisations par éléments discrets apportent de nouvelles informations à propos de phénomènes collectifs, la validation expérimentale reste encore insuffisante, parce que l'évolution microstructurale d'une poudre est très difficile à suivre pendant le frittage.

## Approche macroscopique

Les études du comportement du frittage à l'échelle macroscopique sont basées sur la mécanique de milieux continus en considérant que les hétérogénéités au niveau local ont un effet négligeable sur le comportement macroscopique. Ce comportement est généralement décrit par un modèle de fluide newtonien dans lequel est ajouté un terme de vitesse de densification naturelle, c'est-à-dire sans contrainte, que l'on peut obtenir à l'aide des modèles précédents ou d'expériences. La densité relative est la seule variable interne, qui prend en compte dans les paramètres du modèle l'état microstructural du matériau en chaque point et à chaque instant. L'emploi de ce modèle est réaliste quand le comportement de la poudre est isotrope et ne dépend localement que de la densité. Lorsque le matériau a un comportement anisotrope ou que d'autres variables locales, comme par exemple la taille de grains, jouent un rôle important, il devient plus compliqué de formuler la loi de comportement.

Dans ce contexte des simulations par éléments finis utilisant la loi de comportement présentée au dessus ont été réalisées pour prédire les propriétés et formes finales de pièces frittées [Mori\_K.2006, Scherrer\_G.W.1992, Riedel\_H.1990, Du\_Z.Z.1992, Du\_Z.Z.1992\_2].

### 1.2.6. Frittage de systèmes hétérogènes

Jusqu'à présent, nous avons parlé de frittage de poudres de façon idéale, puisque les empilements utilisés dans les analyses précédentes ne contenaient pas d'hétérogénéité, comme des grosses porosités ou des particules d'une autre phase. Ces situations sont régulièrement rencontrées dans le frittage de systèmes réels. Dans la suite nous allons parler de l'effet sur le frittage de ce type de défauts.

## Frittage de mélanges

On fritte classiquement des mélanges de poudres pour fabriquer des matériaux composites, mais aussi quand on ajoute des additifs pour accélérer la densification ou pour freiner la croissance de grains. Ici on va s'intéresser au mélange d'une poudre active pendant le frittage et d'une poudre « inerte », dont les particules

(appelées inclusions) ne réagissent pas quand elles sont en contact entre elles ou avec les particules de l'autre poudre et ne se déforment pas à la température de frittage du mélange. C'est le cas des composites à matrice céramique et inclusions céramiques (par exemple ZnO-SiO et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) ou plus couramment de composites à matrice métallique avec des inclusions céramiques (par exemple Cu-TiB<sub>2</sub>, Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La fabrication de tels composites par compaction isostatique à chaud a été beaucoup étudiée [Bouvard\_D.2000]. Cependant ce procédé est très cher. Le frittage libre offre une alternative de fabrication quand la densité complète n'est pas nécessaire.

De nombreux auteurs ont présenté des travaux expérimentaux sur la densification de mélanges de poudre en frittage libre [De Jonghe\_L.C.1986, Raj\_R.1989, Sudre\_O.1992]. Dans la plupart des cas les matériaux étaient composés de particules céramiques (la « matrice ») mélangées avec des inclusions céramiques beaucoup plus grosses. Ces études ont montré que même une faible fraction d'inclusions (typiquement 3% en volume) pouvait affecter de façon significative la densification. Cet effet a été attribué à différents phénomènes comme le développement de contraintes induites par les inclusions [Raj\_R.1989, Hsueh\_C.H.1986], l'hétérogénéité du système et la formation d'un réseau d'inclusions [De Jonghe\_L.C.1989].

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le comportement au frittage de tels mélanges [Hsueh\_C.H.1986, Onoda\_G.Y.1977, Evans\_A.G.1982, Lange\_F.F.1987]. Par exemple, à partir d'un calcul analytique, Lange [Lange\_F.F.1987] conclut que la densification est stoppée quand les inclusions forment un réseau percolant, ce qui se produit quand la fraction d'inclusions - supposées sphériques - par rapport au volume total est de l'ordre de 0,16 [Lange\_F.F.1991]. Jagota et Scherer [Jagota\_A.1995] ont calculé par la méthode des éléments discrets la viscosité effective d'un mélange de sphères molles (déformables) et dures (inclusions inertes) au cours du frittage. Ils ont trouvé que quand les liaisons entre les particules dures étaient fortes la fraction d'inclusions à partir de laquelle le mélange n'était plus densifiable coïncidait avec le seuil de percolation géométrique. Par contre, lorsque les inclusions pouvaient glisser les unes sur les autres, la densification était possible même pour des fractions d'inclusions très élevées.

Sudre et al. [Sudre\_O.1992\_3] ont mis en évidence un frittage hétérogène avec grossissement des particules de la matrice dans les zones situées entre deux inclusions et un « défrittage » dans les autres zones à cause de contraintes internes de traction. Des modèles numériques basés sur des calculs par éléments finis ont aussi été utilisés [Sudre\_O.1992\_2, Hong\_W.1995]. Ces modèles considèrent la matrice comme un milieu continu, ce qui est raisonnable quand les particules qui la composent sont beaucoup plus petites que les inclusions. Hong et Dharani [Hong\_W.1995] concluent de leurs simulations que la densification est ralentie quand il y a des agglomérats d'inclusions.

### **Frittage des matériaux poreux**

La fabrication de matériaux poreux est intéressante pour de nombreuses applications industrielles, comme par exemple les filtres utilisés à haute température, les

biomatériaux, les matériaux de catalyse. Les pores sont obtenus soit naturellement, soit grâce à des éléments porogènes introduits au moment de la mise en forme et éliminés juste avant le frittage. Des défauts de mise en forme peuvent aussi générer des gros pores non souhaités. Ce problème est particulièrement fréquent dans les compacts obtenus à partir d'agglomérats de poudres nanométriques, dans lesquels se créent des pores de la taille des agglomérats, c'est-à-dire beaucoup plus gros que les particules. Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler la taille et la morphologie des pores dans le matériau au cours du frittage, qui influent fortement sur les propriétés du matériau final.

La première recherche à propos de l'évolution de gros pores dans un compact a été réalisée par Kingery et François [Kingery\_W.D.1967]. Ces auteurs ont conclu l'existence d'une « barrière thermodynamique » pour le retrait d'un pore, qui dépend fortement du nombre de grains autour du pore, et ont défini une valeur critique du nombre de coordination (nombre de grains entourant le pore), au dessus duquel le pore grossit au lieu de se réduire. Cependant, les travaux expérimentaux plus récents vont à l'encontre de cette théorie [Slamovich\_E.B.1992, Flinn2000]. Slamovich et Lange [Slamovich\_E.B.1993] ont proposé un modèle pour la cinétique de pores sphériques et isolés dans le dernier stade du frittage. Ils ont fait trois hypothèses. Premièrement ils supposent un transport de masse depuis les grains vers les pores, qui est piloté par le rapport de la vitesse de croissance de grain et celle du retrait du pore. La deuxième hypothèse est un arrangement périodique de pores. La dernière est que la matière est transportée par les joints de grains. Ces auteurs ont conclu que le potentiel pour le transport de matière vers le pore croît quand la taille de pore augmente mais est indépendant de la courbure de la surface du pore, contrairement à ce que trouvent Kingery et François. Plus récemment des auteurs ont proposé que le potentiel de frittage dépende seulement de la taille du pore et non du nombre de coordination [Cocks\_A.C.F.2001, Pan\_J.2005]. La distribution de taille des grains entourant un pore a aussi une influence importante [Slamovich\_E.B.1992]. Les théories pour l'évolution de pores dans un compact sont diverses, toutes ont été comparées avec succès avec certaines données expérimentales obtenues sur des systèmes particuliers mais ne marchent pas forcément si on les applique à d'autres systèmes. Il est important de noter que tous ces modèles et les observations microstructurales associées sont développés en 2D alors que la connectivité des pores en 3D joue nécessairement un rôle important. On peut aussi penser que le réarrangement des grains influence l'évolution des pores. Exner et petzow [Exner\_H.E.2006] ont résumé les mécanismes qui collaborent à l'évolution de la porosité dans un échantillon.

### 1.3. Objectifs et plan de la thèse

Le frittage est un phénomène qui a été largement étudié et modélisé depuis les années 50. Cependant les équations analytiques à l'échelle des particules décrivent presque toujours des situations idéales, avec des particules sphériques et de même taille, arrangées dans des empilements compacts et sans défaut. Récemment, des modélisations basées sur la méthode des éléments discrets ont montré l'importance de prendre en compte les détails de l'arrangement des particules et les phénomènes

collectifs comme le réarrangement, l'agglomération, la percolation, notamment dans les systèmes hétérogènes. Simultanément avec le développement de cette approche, il est nécessaire de mettre au point des méthodes d'observation plus avancées que la microscopie traditionnelle pour mettre en évidence ces phénomènes. La microtomographie des rayons X in-situ est une nouvelle technique particulièrement pertinente pour étudier le comportement au cours du frittage d'empilement de particules de quelques dizaines de microns.

On propose dans ce travail d'étudier le frittage libre en phase solide de systèmes modèles de poudres, homogènes et hétérogènes, en utilisant notamment les nouveaux moyens d'observation et de modélisation que sont la méthode des éléments discrets et la microtomographie in situ. Les systèmes étudiés sont basés sur une poudre de cuivre atomisée. Nous étudierons le comportement de cette poudre dans un état « normal », ainsi que son comportement en présence de deux types de défauts, des porosités artificielles et des inclusions céramiques inertes. Dans les trois cas nous nous intéresserons aux paramètres typiques qui caractérisent le frittage, comme les ponts interparticulaires, la taille des particules et des pores, le rapprochement des particules, le nombre de coordination, la densification, et à d'autres éléments plus originaux comme le réarrangement des particules. Nous souhaitons estimer l'importance des effets collectifs non pris en compte dans les descriptions classiques du frittage et évaluer la capacité de la méthode des éléments discrets à décrire ces effets.

Pour atteindre ces objectifs, nous allons d'abord mesurer les cinétiques de densification des différents systèmes étudiés par dilatométrie. Ensuite nous présenterons les résultats d'expériences de microtomographie in-situ du frittage des trois systèmes et les méthodes d'analyse des images 3D qui ont permis d'en tirer des données quantitatives. Et finalement nous effectuerons des simulations du frittage avec l'aide d'un code numérique de type éléments discrets et nous comparerons les résultats obtenus avec les informations tirées des diverses expériences réalisées.

## 1.4. Matériaux

Pour cette étude nous avons choisi de fritter une poudre de cuivre atomisée, qui a été fournie par ECKA Granules. Les poudres sont fabriquées par atomisation à l'eau. La poudre est composée de particules à peu près sphériques. Nous la mélangeons pour certains essais avec des particules d'alumine jouant le rôle d'inclusions inertes. La poudre de cuivre a été déjà utilisée comme matériau modèle pour différentes recherches avec des résultats satisfaisants.

### 1.4.1. Poudre de cuivre

Par tamisage nous avons préparé deux poudres, l'une avec des particules de diamètre inférieur à 63  $\mu\text{m}$  et une autre avec une distribution de taille plus serrée, entre 40 et 63  $\mu\text{m}$ . La figure 1.16a montre une photo de la poudre prise par MEB. La plupart des particules sont quasiment sphériques mais quelques unes sont allongées. Sur la figure 1.16b, s'observe que les particules de cuivre sont polycristallines. La

densité (masse volumique) des particules est supposée égale à  $8,96 \text{ g/cm}^3$ , la densité (masse volumique) théorique du cuivre.

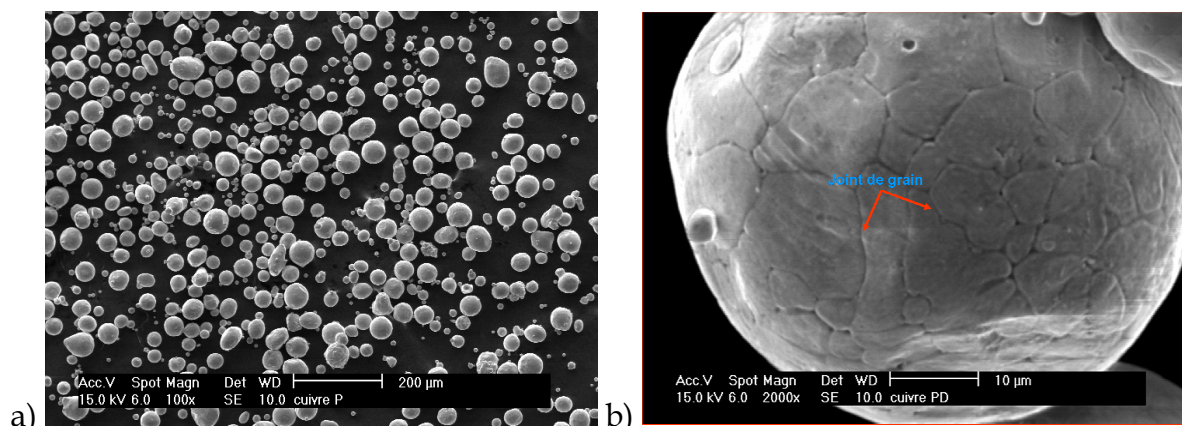


Figure 1.16. Observation par Microscopie Electronique à Balayage de particules de cuivre utilisées lors du présent travail

Nous avons obtenu une distribution de tailles de particules de la poudre tamisée à  $63 \mu\text{m}$  en partant des images de microtomographie. Nous avons mesuré le rayon de plus de 50 000 particules supposées sphériques (la procédure sera expliquée en détail plus loin). Les distributions de rayons en nombre et en volume sont présentées sur la figure 1.17. On peut noter que le diamètre plus fréquent de particule change, pour les mêmes poudres, de  $24 \mu\text{m}$  pour l'analyse en nombre, à  $48 \mu\text{m}$  pour celui en volume. Nous avons calculé la moyenne et le diamètre moyen en nombre a été de  $36 \mu\text{m}$ , alors qu'en volume il est de  $44 \mu\text{m}$ .

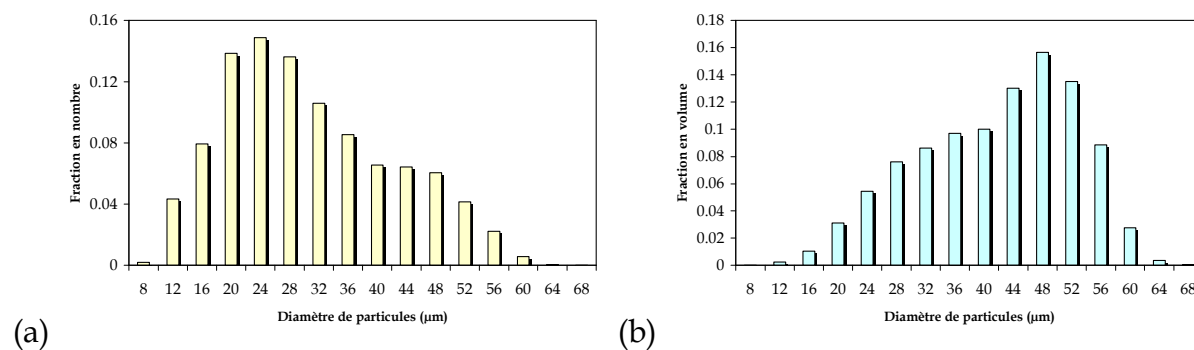


Figure 1.17. Distribution de tailles de particule, a) en nombre et b) en volume

### 1.4.2. Poudre d'alumine

Les particules d'alumine (figure 1.18) sont des agrégats poreux de cristallites. Elles ont une forme plutôt sphérique. Leur masse volumique calculée par la méthode d'Archimède est  $1,45 \text{ g/cm}^3$ , ce qui correspond à une densité relative de 37%. Leur porosité n'est pas détectée en surface avec le grossissement utilisé. On observe sur la plupart des particules des cous dont l'origine n'est pas connue. Cette poudre a été tamisée entre  $40$  et  $63 \mu\text{m}$ . À cause d'un très faible contraste dans les images de

tomographie entre ces particules et les pores interparticulaires, nous n'avons pas pu déterminer une distribution de taille comme pour la poudre de cuivre.

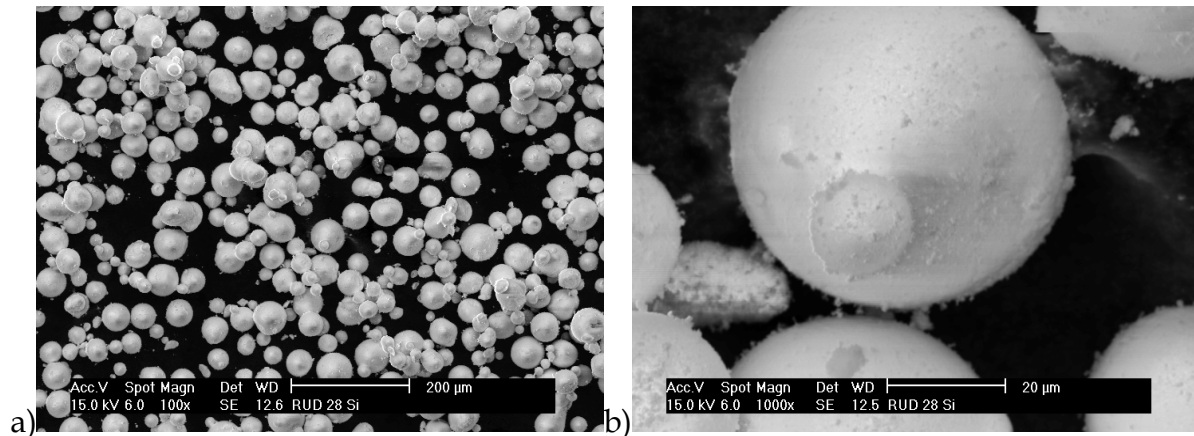


Figure 1.18. Observation par MEB de la forme et taille de particules d'alumine, utilisées comme inclusions durant ce travail

### 1.5. Bilan

Durant ce chapitre nous avons décrit la procédure pour fabriquer une pièce par métallurgie de poudres et l'importance du frittage dans le procédé. Le frittage en phase solide a été détaillé plus profondément car il sera le sujet principal de ce travail. Les différents stades du frittage sont mentionnés ainsi que les mécanismes de diffusion de matière actifs durant le frittage. La pertinence du modèle à deux sphères et de la modélisation numérique a été discutée et la problématique sur ces modèles a été signalée, notamment sur les systèmes hétérogènes de poudres. En partant de ceci nous avons établi les objectifs principaux de ce travail et la voie proposée pour les atteindre. Finalement quelques caractéristiques importantes des poudres qui nous serviront comme modèles ont été montrés, (forme et distribution de taille de particules).





# CHAPITRE 2

## *Analyse par Dilatométrie*



## 2.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement macroscopique en cours de frittage de la poudre de cuivre choisie, ainsi que l'effet de l'inclusion de défauts sur la densification. Nous allons étudier deux types différents de défauts, des particules d'alumine, qui vont s'avérer inertes à la température de frittage du cuivre, et des grosses porosités introduites artificiellement. Pour accomplir notre objectif nous allons mesurer les changements dimensionnels au cours du frittage des différents matériaux par dilatométrie. Ensuite nous observerons la microstructure des échantillons frittés à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Le dilatomètre est un appareil qui permet de mesurer la variation de hauteur d'un compact soumis à un cycle de température. Différents types de dilatomètres ont été construits, basés sur des concepts différents [De Jonghe\_L.C.1984, Hackenberger\_W.S.1994, Aulbach\_E.2004]. L'information obtenue des essais de dilatométrie a été utilisée par exemple pour calculer les énergies d'activation des divers mécanismes de transport de masse actifs durant le frittage de différents matériaux [Wang\_J.1990, Dominguez\_O.1995, Panigrahi\_B.B.2005, Panigrahi\_B.B.2006]. En supposant que la déformation était homogène, Panigrahi a estimé la cinétique de croissance de cou pour une poudre de titane de taille micronique [Panigrahi\_B.B.2005]. Avec certains dilatomètres il est possible d'appliquer une force contrôlée sur la surface du compact. La réponse du compact à une contrainte mécanique peut alors être analysée. En appliquant des charges intermittentes pendant le palier du frittage, on en déduit notamment la viscosité du matériau à différentes étapes du frittage [Cai\_P.Z.1997, Gillia\_O.1999, Gillia\_O.2001, Pieczonka\_T.1997]. L'effet de la vitesse de chauffage est un paramètre qui peut être étudié par dilatométrie. Dans le cas de poudres d'acier, par exemple, il a été trouvé que la vitesse de chauffage influençait la vitesse de densification au début du palier mais que la densité finale était très légèrement affectée. O. Lame a étudié l'évolution du frittage en corrélant la résistivité électrique et la déformation de compacts d'acier durant le cycle de frittage [Lame\_O.2003]. Les essais de dilatométrie ont été aussi utilisés pour observer la déformation au cours du frittage de composites, en présence ou non d'une phase liquide [Nowacki\_J.2004, Simichi\_A.2006]. Finalement les lois de comportement macroscopiques des certains matériaux ont été déduits d'essais de dilatométrie dans les thèses réalisées par Lame [Lame\_O.2002] et Vagnon, [Vagnon\_A.2005].

Dans ce chapitre nous allons commencer par expliquer les expériences réalisées, l'équipement et les échantillons utilisés pour étudier le frittage de la poudre de cuivre avec ou sans défaut. Ensuite nous allons montrer les résultats obtenus avec le cuivre seul et les comparés avec ceux obtenus pour les matériaux contenant des défauts. Finalement nous présenterons un bilan des résultats obtenus.

## 2.2. Expériences et équipement

Nous avons mené des expériences de frittage naturel de la poudre de cuivre versée dans un creuset d'alumine de 8 mm de diamètre. Nous avons obtenu après frittage

des échantillons d'environ 7,5 mm de diamètre et 4 mm d'hauteur, comme le montre la figure 2.1.

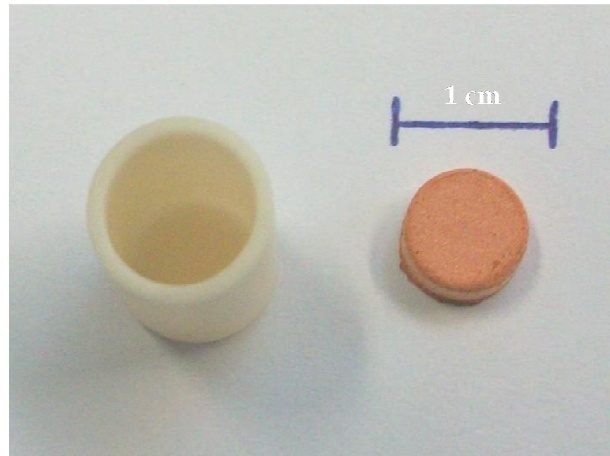


Figure 2.1. Creuset utilisé durant le frittage et l'échantillon de cuivre obtenu après frittage

### ***Fabrication du composite***

Nous avons fabriqué des matériaux composites en mélangeant la poudre de cuivre avec une distribution de tailles complète (0-63  $\mu\text{m}$ ) ou réduite (0-40  $\mu\text{m}$ ) avec les particules d'alumine en différentes proportions en volume de 5 à 30 %. Les mélanges ont été homogénéisés dans un turbula durant 45 min à sec. Ces mélanges ont été versés dans un creuset et le frittage a été réalisé de la même façon que pour la poudre de cuivre.

### ***Fabrication de matériaux poreux***

Les échantillons poreux ont été fabriqués en utilisant une procédure dérivée du travail de Mortensen et Marmottant pour la fabrication de mousses d'aluminium. Leur technique a consisté en la fabrication de comprimés de sel, l'infiltration de ces comprimés par de l'aluminium liquide et la dissolution du sel [San Marchi\_C.2001, Marmottant\_A.2006]. La poudre de sel utilisée dans ce travail a une taille inférieure à 125  $\mu\text{m}$  et nous l'avons tamisée pour obtenir une distribution entre 40 et 63  $\mu\text{m}$ . La poudre de cuivre 0-63  $\mu\text{m}$  est mélangée avec 15% en volume de particules de sel de diamètre compris entre 40 et 63  $\mu\text{m}$  dans un turbula à sec. Ensuite les mélanges de poudres sont versés dans un creuset d'alumine et ils sont chauffés et maintenus à une température de 450°C durant 30 min. Pendant cette période, le cuivre subit un léger frittage mais aucune réaction entre les poudres de cuivre et de sel ne se produit, comme on le montrera plus loin. Ensuite les échantillons sont extraits du creuset et introduits dans un récipient contenant de l'eau distillée. Ils restent dans l'eau pendant une journée jusqu'à ce que le sel soit complètement dissous. A la fin du processus nous avons des pastilles de cuivre préfrittée de 8 mm de diamètre avec une hauteur d'environ 4 mm contenant des pores dont la taille est à peu près celle des particules de sel.

Le frittage a été réalisé dans un dilatomètre vertical SETARAM / SETSYS 16/18, qui est montré sur la figure 2.2. Le dilatomètre comprend un support en alumine sur lequel l'échantillon est posé et une tige en alumine dont l'extrémité inférieure est en contact avec la partie supérieure de l'échantillon et l'extrémité supérieure est située dans la partie froide du dilatomètre, où son déplacement est mesuré. Nous avons placé une pastille d'alumine entre l'échantillon et la tige d'alumine. Le système de chauffage du four consiste en un résistor en graphite. La chambre contenant le résistor est sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation. La chambre contenant l'échantillon est séparée de la chambre des résistances, ce qui permet de réaliser le frittage sous une atmosphère différente. Finalement le dilatomètre contient un système de contrôle du gaz, grâce auquel on peut sélectionner le type de gaz et fixer le flux de gaz. Nous avons utilisé dans tous les essais un mélange d'azote et hydrogène en proportion atomique de 5 % d'hydrogène.

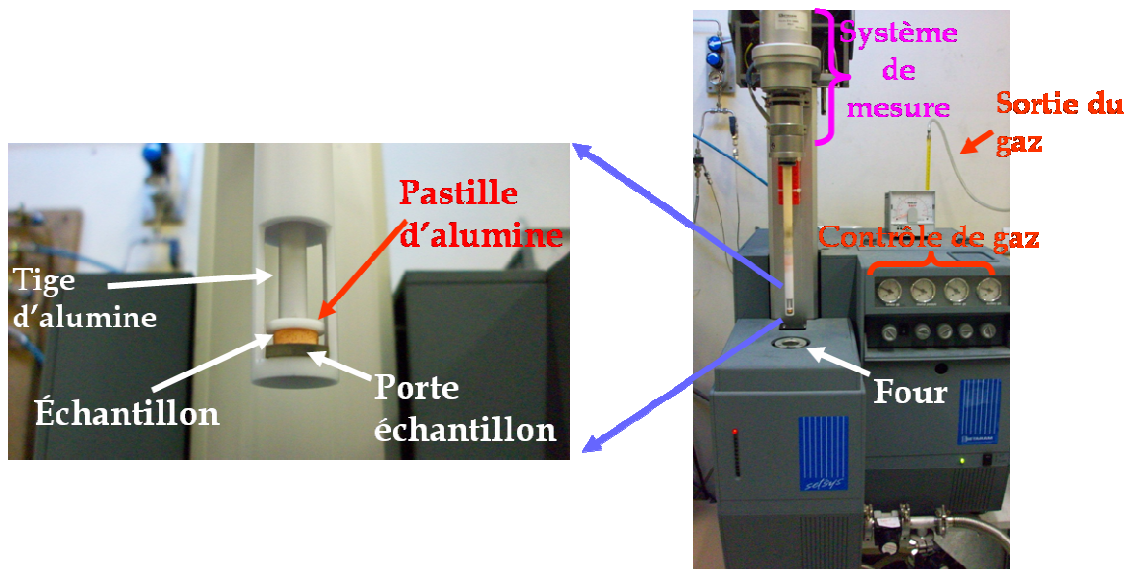


Figure 2.2. Dilatomètre SETARAM / SETSYS 16/18

### 2.3. Frittage du cuivre

Nous avons commencé par observer le comportement au frittage de la poudre de cuivre en utilisant la distribution de taille 0-63  $\mu\text{m}$ . Le frittage a été effectué à 1000°C durant 2 h avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 30 °C / min. On montre la déformation axiale durant le frittage dans la figure 2.3.

Les phénomènes qui se produisent durant le cycle thermique sont identifiés sur la même figure. Tout au début on observe une déformation positive (dilatation) d'environ 1,6% due à la dilatation thermique du matériau. Ensuite vers 450°C le matériau subit une déformation importante, de l'ordre de 2,5% à cause de la libération de l'oxygène contenu à l'intérieur des particules de cuivre [Upadhyaya\_A.1998]. L'oxygène forme de la vapeur d'eau en réagissant avec l'hydrogène du gaz de frittage et la libération de cette vapeur est à l'origine du gonflement des particules et donc une expansion macroscopique est observée.

L'endommagement des particules de cuivre causé par la libération de l'oxygène est montré sur la figure 2.4. Les photos proviennent d'un échantillon chauffé à 450°C durant 30 min. On observe des porosités autour de grains à la surface des particules.

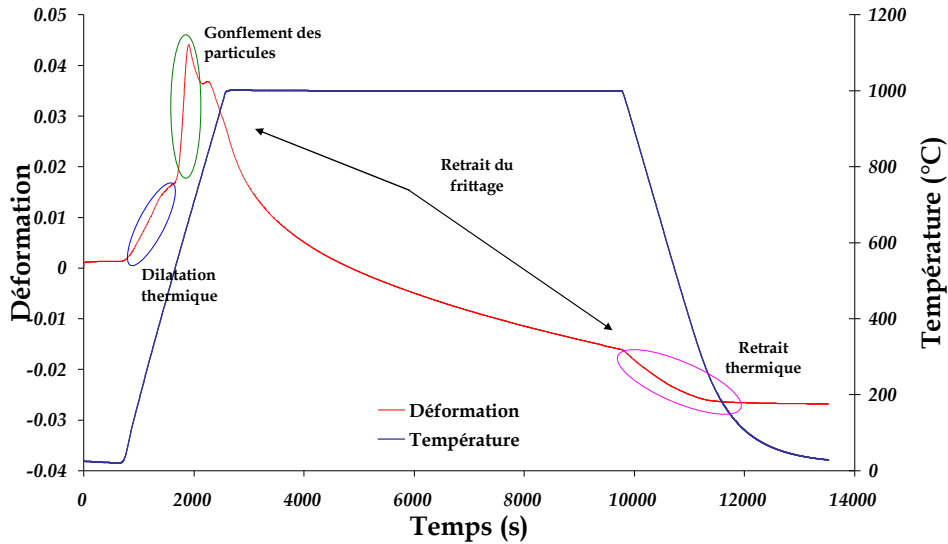


Figure 2.3. Déformation axiale de l'échantillon durant le frittage de la poudre de cuivre 0-63  $\mu\text{m}$  à 1000°C

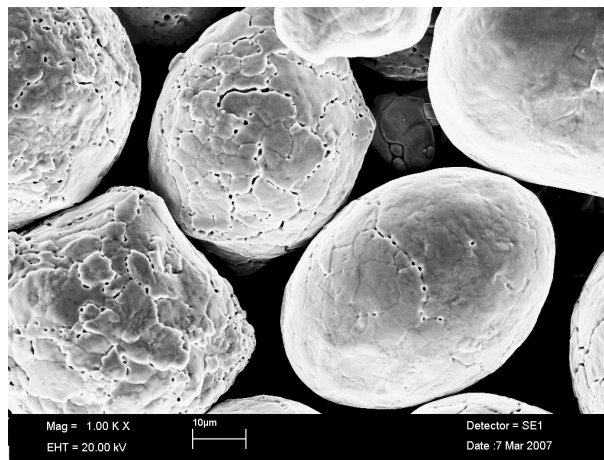


Figure 2.4. Photo MEB des particules de cuivre après l'élimination de l'oxygène

A partir d'environ 850°C et jusqu'à la fin du palier, on observe une déformation négative de près de 6% qui traduit le retrait de frittage. Finalement on observe au cours du refroidissement un changement dans la pente de déformation, qui est lié à la contraction thermique.

Nous allons maintenant étudier l'effet de la taille de particules. Nous avons fritté deux autres poudres de taille 40-63  $\mu\text{m}$  et 0-40  $\mu\text{m}$  avec le même cycle thermique. Dans la figure 2.5 nous comparons la déformation axiale des trois poudres au cours du frittage. Le gonflement est plus grand pour la poudre 40 - 63  $\mu\text{m}$ , probablement

parce que les particules plus grosses contiennent plus d'oxygène interne. Le gonflement se produit dans certains cas en deux étapes, ce que nous savons pas expliquer. Ensuite on trouve que la déformation finale obtenue pour la poudre 0-40  $\mu\text{m}$  est deux fois plus grande que celle de la poudre 0-63  $\mu\text{m}$ . On peut observer que les pentes des courbes après le gonflement sont très proches. Une déformation finale quasiment nulle est observée pour la poudre 40-63  $\mu\text{m}$ , ce qui est notamment lié au gonflement initial de l'échantillon. Si on prend en compte seulement le retrait du frittage, les déformations obtenues pour les poudres 40-63  $\mu\text{m}$  et 0-63  $\mu\text{m}$  sont proches, 0,055 et 0,059 respectivement, alors que la déformation de la poudre 0-40  $\mu\text{m}$  est égale à 0,0818, soit 50% plus élevée.

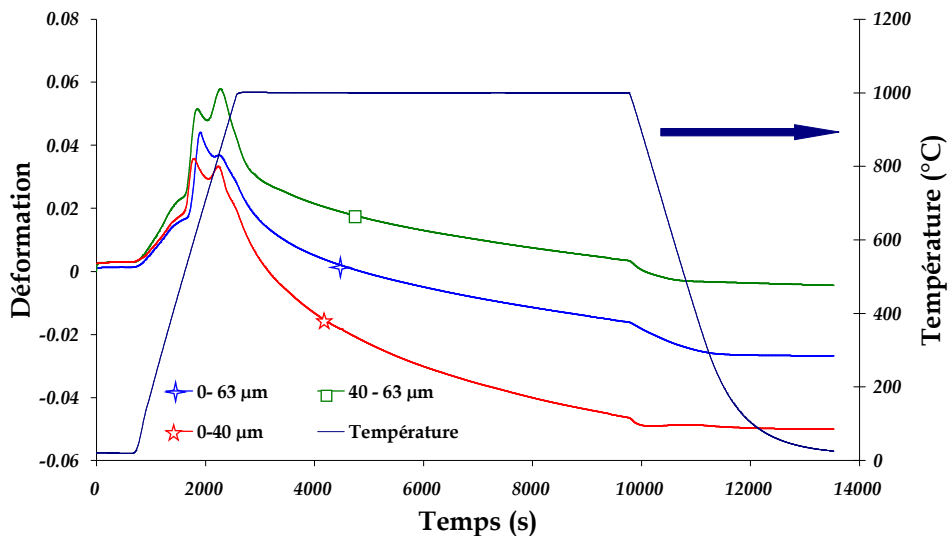


Figure 2.5. Déformation axiale durant le frittage des poudres de cuivre à 1000° avec différentes distributions de tailles de particules

Les densités relatives à vert et à la fin du frittage des échantillons ont été calculées à partir des dimensions des échantillons et de leur masse. Nous avons trouvé que la déformation de l'échantillon n'était pas isotrope. Donc nous avons calculé la déformation radiale en multipliant la déformation axiale (mesurée par le dilatomètre) par le rapport entre les déformations axiale et radiale à la fin du frittage. Des déformations axiale et radiale et de la densité initiale, nous avons déduit la densité à chaque instant du cycle. Pour comparer la densification de différents matériaux avec des densités initiales différentes, nous utiliserons parfois « un rapport de densification » défini comme  $(D-D_0)/D_0$  où  $D$  est la densité relative courante et  $D_0$  est la densité relative initiale. Dans certains cas nous prendrons comme valeur initiale la densité au début du palier de frittage ( $D_{0p}$ ).

La figure 2.6 montre l'évolution de la densité relative en fonction de la température pour les 3 poudres. On trouve que la densité relative initiale la plus élevée (0,67) est obtenue pour la poudre 0-63  $\mu\text{m}$ , qui a la distribution de taille la plus large, et la plus faible (0,65) pour la poudre 40-63  $\mu\text{m}$ , avec une distribution de taille serrée. On observe que le gonflement des trois poudres commence à la même température,



environ 450 °C. Comme il est moins important pour la poudre la plus fine, la densité de celle-ci a rejoint celle de la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  au début du palier tandis celle de la poudre 40-63  $\mu\text{m}$  reste beaucoup plus faible. Pendant le palier c'est la poudre la plus fine 0-40  $\mu\text{m}$  qui densifie le plus et la poudre à granulométrie serrée 40-63  $\mu\text{m}$  qui densifie le moins. Finalement, après refroidissement, la poudre 0-40  $\mu\text{m}$  atteint 82% de densification, la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  76% et la poudre 40-63  $\mu\text{m}$  70%.

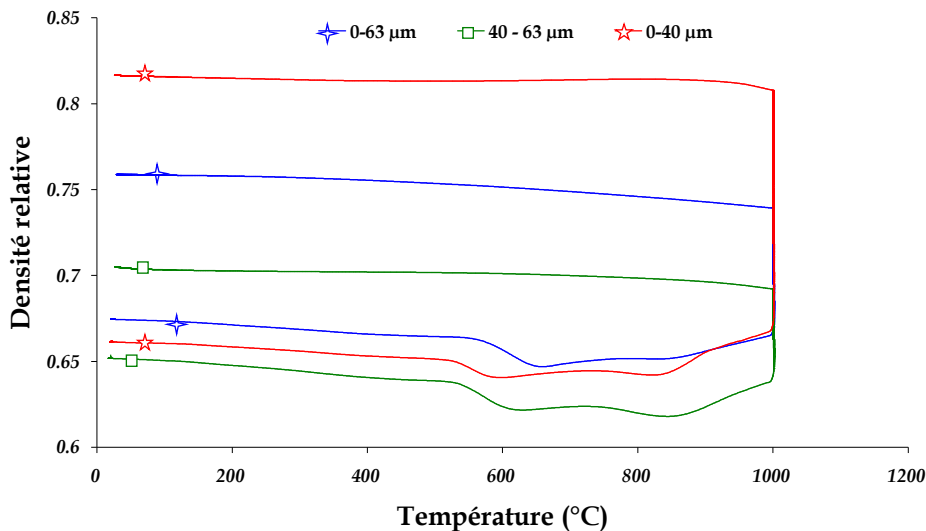


Figure 2.6. Variation de la densité relative en fonction de la température pour les 3 poudres de cuivre pendant le frittage à 1000°C

La figure 2.7 présente la vitesse de densification durant le palier du frittage à 1000°C pour les trois échantillons, ainsi que celle de la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  pendant un palier de frittage à 1050°C. On observe que la vitesse de densification diminue dans tous les cas. A 1000°C, elle est plus élevée pour la poudre 0-40  $\mu\text{m}$  et plus faible pour la poudre 40-63  $\mu\text{m}$ . Quand on compare les vitesses de densification à la même densité relative, on note qu'il y a un rapport de 10 entre la poudre 0-40  $\mu\text{m}$  et la poudre 40-63  $\mu\text{m}$  à 0,68 de densité relative. Ceci est dû à l'effet de la taille de particules mais aussi à la densité relative plus faible au début du palier de la poudre 40-63  $\mu\text{m}$ , qui a subi le plus fort gonflement. On observe plus clairement l'effet de la taille de particule quand on compare les poudres 0-63  $\mu\text{m}$  et de 0-40  $\mu\text{m}$ , ceci est parce qu'ils commencent le palier de frittage presque avec la même densité relative 0,67. La vitesse de densification est 5 fois plus grande pour la poudre 0-40  $\mu\text{m}$  à la densité relative de 0,72. Ce rapport est grossièrement compatible avec l'exposant 4 de l'équation tirée du modèle à 2 sphères dans le cas de diffusion aux joints de grains.

Nous avons trouvé un rapport de 1,2 seulement entre les vitesses de densification au début du palier pour la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  fritté à 1000°C et à 1050°C, car la densité au début du palier de l'échantillon fritté à 1050°C est plus élevée que celle de l'échantillon fritté à 1000°C. Ensuite nous avons comparé les vitesses de densification à une densité relative similaire pour les deux, 0,72, et nous avons trouvé que la

vitesse de densification de l'échantillon fritté à 1050°C est 6 fois plus grande. Nous utiliserons cette information plus loin pour estimer une énergie d'activation du mécanisme de frittage.

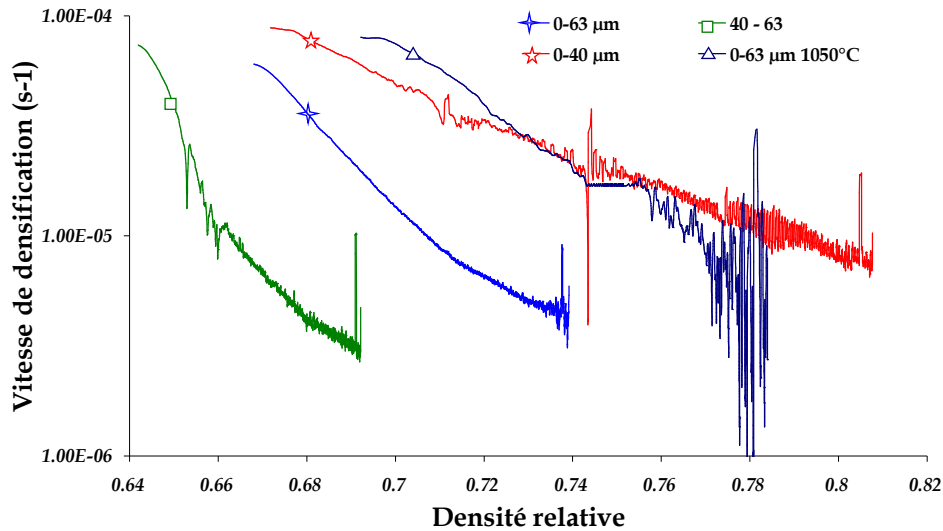


Figure 2.7. Vitesse de densification pour les trois poudres de cuivre pendant le palier de frittage

La microstructure des échantillons (0-63  $\mu\text{m}$ ) frittés à 1000°C et 1050°C est montrée sur la figure 2.8. On observe les cols interparticulaires et des porosités de formes et de tailles différentes. Certains pores sont très petits et cylindriques, comme dans le schéma du 2<sup>ème</sup> stade de frittage alors que d'autres sont encore de taille importante et de forme étoilée, notamment dans le matériau fritté à 1000°C. Certains pores entre trois particules ont été complètement éliminés dans le matériau fritté à 1050°C. On en déduit que même dans une poudre homogène la microstructure est relativement hétérogène et les géométries des trois stades de frittage cohabitent à des densités de l'ordre de 80%. Dans les figures 2.8 c et d, nous pouvons observer que la porosité générée par le gonflement des particules à 450°C a bien disparu. On voit que les grains à l'intérieur des particules ont grossi (cf. par exemple la micrographie 1.16b de la poudre avant frittage).

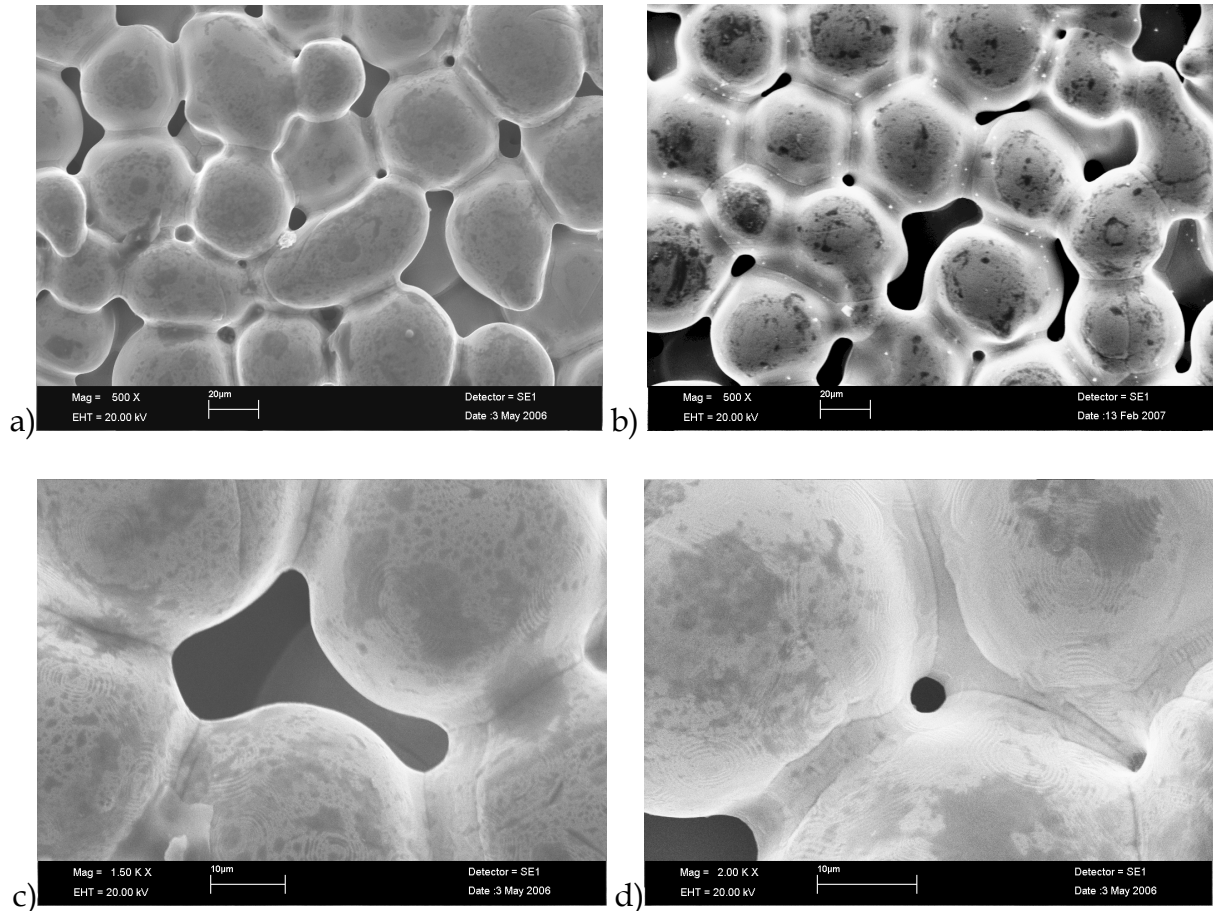


Figure 2.8. Microstructure après frittage du cuivre à 1000°C a), c) et d) et à 1050°C b)

Nous avons également réalisé un essai de frittage de la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  à 950°C pour essayer d'estimer l'énergie d'activation, en comparant les vitesses de densification à 950, 1000 et 1050°C. Nous avons supposé la relation suivante :

$$\frac{\dot{D}}{D} = f(D) \cdot e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (\text{II.1})$$

où  $\dot{D}$  est la vitesse de densification,  $D$ , la densité relative,  $Q$ , l'énergie d'activation,  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température. Nous avons calculé le rapport des vitesses de densification à différentes températures pour plusieurs valeurs de la densité relative. Ensuite nous avons tracé la courbe d'Arrhenius (figure 2.9) et finalement nous avons calculé l'énergie d'activation moyenne à partir de la pente de la droite ajustée aux points expérimentaux. Nous avons obtenu 306 kJ/mol. Cette valeur est 3 fois plus grande que les valeurs données dans la littérature [German\_R.G.1997, Swinkels\_S.B.1981] pour la diffusion aux joints de grains, 104 kJ/mol, et 1,4 plus grand que les valeurs données pour la diffusion en volume, 213 kJ/mol. Comme, dans la figure 2.9 on observe une discontinuité dans la pente à la température de 1000°C, nous avons décidé de calculer deux valeurs d'énergie d'activation. La valeur trouvée pour les températures plus basses (950-1000°C) est de 140 kJ/mol, proche de celle de diffusion aux joints de grains, tandis que l'énergie

calculé pour les températures plus élevées (1000-1050°C) est de 490 kJ/mol, trop grande par rapport aux mécanismes de diffusion.

Les différences trouvées entre les énergies d'activations calculées pour les températures inférieures et supérieures à 1000 °C indiquent un changement du mécanisme de diffusion. Mais la valeur trouvée pour les températures supérieures à 1000°C est nettement très élevée que celles des mécanismes générant la densification (soit la diffusion aux joints de grains ou en volume) durant le frittage du cuivre, qui ont été suggérés par Alexander et Balluffi [Alexander\_B.H.1957] comme les responsables du frittage du cuivre.

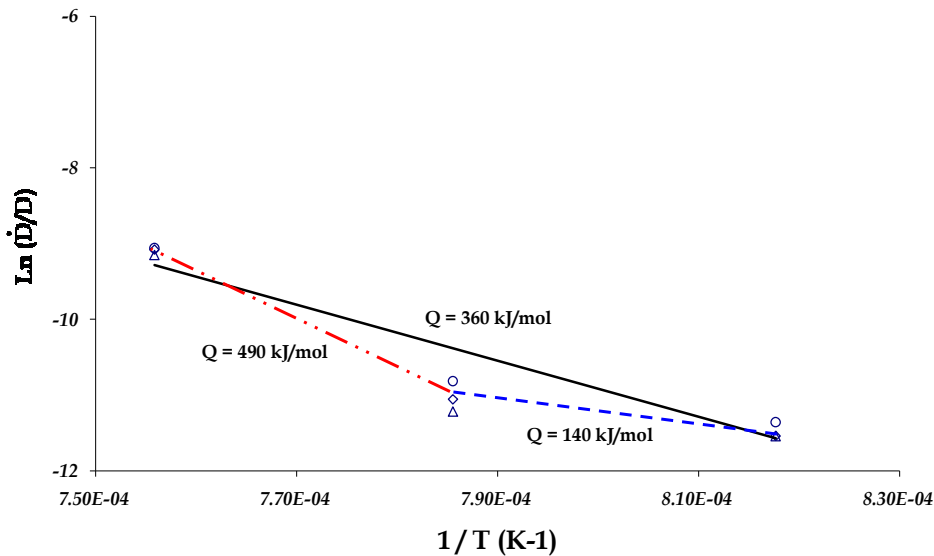


Figure 2.9. Courbe d'Arrhenius pour estimer l'énergie d'activation

### Bilan du comportement du cuivre au frittage

Nous avons observé le comportement au frittage des poudres de cuivre et l'effet de la taille des particules sur leur densification. L'ampleur du gonflement observé durant la période de chauffage à environ 450°C dépend de la distribution de taille. Ceci pourrait être dû à la quantité d'oxygène à l'intérieur des particules. La contamination de la poudre par l'oxygène est liée au procédé de fabrication et la quantité d'oxygène contenue dans les particules selon leurs tailles est difficilement mesurable. La poudre avec la distribution de taille de particules la plus large, 0-63 µm, a présenté la densité initiale la plus élevée. Pendant le palier à 1000°C, c'est la poudre la plus fine, 0-40 µm, qui fritte le mieux (rapport de densification 0,24), et la poudre avec la distribution la plus serrée, 40-63 µm, c'est-à-dire sans petites particules, qui fritte le moins bien (rapport de densification 0,08). Ce comportement est cohérent avec la théorie du frittage. L'énergie d'activation estimée à partir des essais de dilatométrie à trois températures est nettement plus élevée que les valeurs données dans la littérature pour les mécanismes de transport de masse qui produisent un retrait volumique dans un matériau cristallin, diffusion aux joints de grains et diffusion en volume. Cette différence peut être expliquée par le fait que les mécanismes actifs

pendant le frittage ne sont pas exactement les mêmes que ceux décrits par les analyses classiques, à cause des impuretés de la poudre (oxydes, notamment) et de son caractère polycristallin.

## 2.4. Frittage de mélanges cuivre-alumine

### Frittage à 1000 °C

Nous allons étudier maintenant l'effet causé par l'introduction de particules inertes dans la poudre de cuivre. Nous avons mélangé la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  avec des particules d'alumine de taille 40-63  $\mu\text{m}$ .

La densité d'un composite peut être estimée par la loi de mélanges si on connaît les densités théoriques et les fractions volumiques de chaque phase incluse dans le matériau:

$$\rho_c = f_i * \rho_i + f_j * \rho_j \quad (\text{II.2})$$

où  $\rho_c$ ,  $\rho_i$  et  $\rho_j$  représentent les densités théoriques du composite, de la phase i et de la phase j respectivement et f est la fraction volumique de la phase correspondante. Nous avons utilisé la valeur théorique du cuivre (8,96 g/cm<sup>3</sup>) et pour l'alumine la valeur utilisée est celle mesurée par la méthode d'Archimède (1,45 g/cm<sup>3</sup>). La densité du composite diminue avec l'addition d'alumine. Ceci est logique car la densité de l'alumine est plus faible que celle du cuivre. Donc pour obtenir la densité relative du composite la densité du matériau fritté sera divisée par la densité théorique du composite. Cette densité relative sera utilisée dans la suite de la thèse.

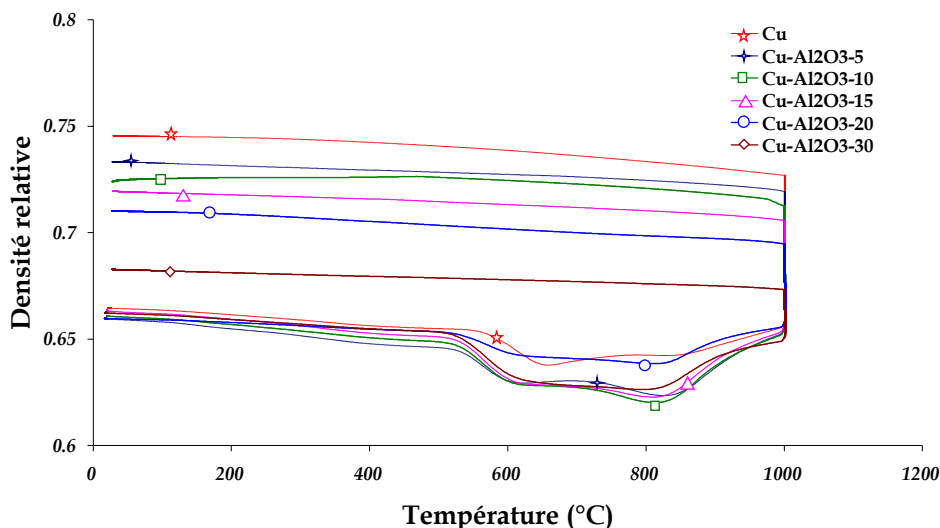


Figure 2.10. Variation de la densité relative durant le frittage du cuivre pur et des mélanges Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1000°C

L'évolution de la densité tout au long du cycle thermique de frittage a été tracée pour le cuivre et les mélanges avec différentes fractions en volume des particules d'alumine (5, 10, 15, 20, et 30%) sur la figure 2.10. La densité initiale est légèrement plus basse pour les composites que pour le cuivre seul. On observe une réduction de la densité relative initiale à cause du gonflement et ensuite les matériaux densifient continûment pendant la fin du chauffage. On note que la densité relative au début du palier est quasiment la même pour tous les échantillons bien que la déformation causée par le gonflement n'ait pas été la même pour tous. L'addition d'inclusions d'alumine supposées inertes dans la poudre métallique entraîne une réduction de la densification du matériau. Cette réduction est d'autant plus forte que la fraction volumique d'inclusions est élevée. Pendant le palier, la densité atteinte pour les échantillons est d'autant plus faible que la fraction d'alumine est élevée. La densité finale est particulièrement basse pour le mélange avec 30% d'inclusions. En fin de frittage la densité du cuivre est d'environ 0,75 alors que celle du mélange avec 30% d'alumine est 0,68.

Dans la figure 2.11 est tracée la vitesse de densification en fonction de la densité relative. Cette vitesse diminue évidemment quand la fraction d'inclusions augmente. Pour les composites les moins chargés (5 et 10%, voire 15%), les courbes sont à peu près parallèles à celle du cuivre. Pour les composites les plus chargés (20 et 30%) la vitesse chute brutalement après le début du palier. Nous avons aussi comparé le rapport de la vitesse de densification des échantillons avec inclusions normalisée par la vitesse de densification du cuivre pur à une densité relative de 0,69. Nous avons trouvé une réduction de la vitesse de densification des échantillons les moins chargés de 15, 35 et 56% (tableau 2.1) respectivement par rapport à celle du cuivre pur. Dans le cas de l'échantillon avec 20% d'inclusions la réduction est de 82%. Finalement pour une fraction d'inclusions de 30%, la vitesse de densification à une densité relative de 0,67 est 30 fois plus faible que celle du cuivre pur, probablement à cause de la rigidité du réseau percolant des inclusions [Bouvard\_D.1997].

% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vitesse de densification à 1000°C (E-5)	Vitesse de densification à 1050°C (E-5)
0	1,21	7,9
5	1,02	3,1
10	0,79	2,15
15	0,54	1,33
20	0,22	1,04

Tableau 2.1. Vitesse de densification des échantillons à la même densité relative (0,69)

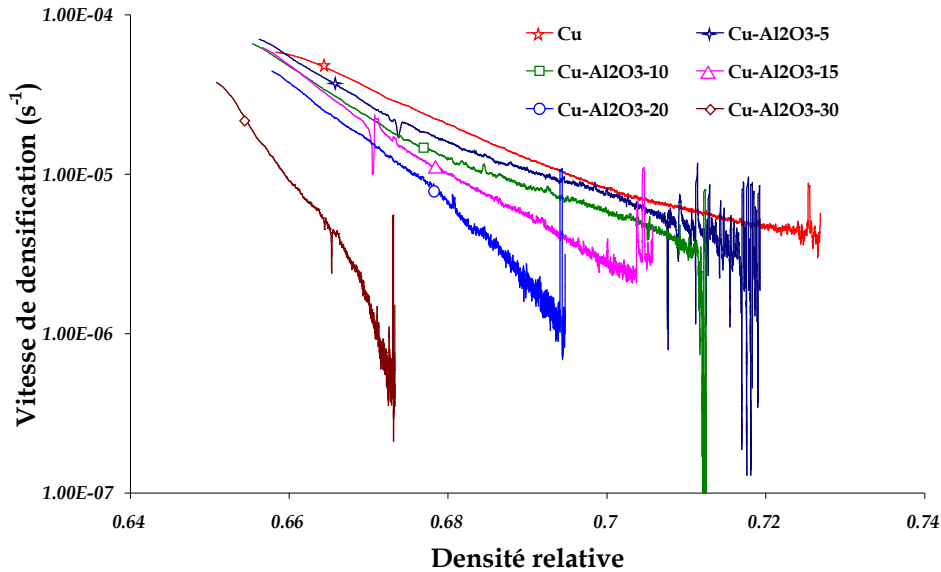


Figure 2.11. Vitesse de densification du cuivre et des composites  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  pendant le palier de frittage à  $1000^\circ\text{C}$

### Frittage à $1050^\circ\text{C}$

Nous avons augmenté la température du palier de frittage pour le système de cuivre avec des inclusions inertes, pour observer si les échantillons atteignent une densité plus élevée. Le cycle de frittage est le même que celui utilisé dans le cas précédent, sauf que la température du palier est  $1050^\circ\text{C}$ .

La variation de la densité relative est montrée dans la figure 2.12. On voit que le gonflement a lieu à peu près à la même température que dans les expériences décrites précédemment. Cependant, à la différence du cas antérieur, la densité relative au début du palier du frittage n'est pas la même pour tous les échantillons. Ceci pourrait être causé par la densification atteinte par les échantillons durant la période du chauffage avant d'arriver à la température du palier ( $1050^\circ\text{C}$ ). Le rapport de densification du cuivre à la fin du chauffage est 1,4 fois plus grand que celui de l'échantillon avec 30% d'inclusions. De l'autre côté la plus grande diminution de la densité relative causée par le phénomène de gonflement joue un rôle prépondérant pour que les échantillons n'aient pas atteint une densité plus proche au début du palier comme on l'a observé dans le cas précédent.

Durant le palier du frittage les échantillons densifient continûment et on observe que la densité relative maximale atteinte par le cuivre pur est supérieure à celle atteinte durant le frittage à  $1000^\circ\text{C}$  (0,80 et 0,74 respectivement pour  $1050^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). Nous pouvons noter à nouveau que l'addition d'inclusions diminue la densité relative, d'autant plus que la fraction d'inclusions est plus élevée. Curieusement la densité relative atteinte pour l'échantillon avec 20% d'inclusions est presque la même pour les deux différents cycles thermiques utilisés, 0,71 pour le palier à  $1000^\circ\text{C}$  et 0,72 pour le palier à  $1050^\circ\text{C}$ . Finalement la densité finale de l'échantillon avec 30% d'inclusions est très faible, même plus faible que celle observée durant le frittage à  $1000^\circ\text{C}$ . Cette

différence peut être due au fait que la densité au début du palier était très faible à cause du fort gonflement.

La vitesse de densification durant le palier du frittage des échantillons est montrée dans la figure 2.13. On trouve bien sûr que la vitesse de densification est plus faible pour les échantillons contenant des inclusions. On observe que les échantillons les moins chargés en inclusions (5, 10 et 15%) présentent un comportement similaire durant le palier, la vitesse de densification diminue régulièrement quand la densité relative augmente, le log de la vitesse montrant une variation linéaire. Nous avons comparé la vitesse de densification du cuivre pur par rapport à celle des échantillons avec 5, 10 et 15% d'inclusions, à la même densité relative 0,69 (tableau 2.1). La réduction de la vitesse de densification est de 60, 73 et 84% par rapport à celle du cuivre pur ; on observe que la diminution a été plus forte que dans le frittage à 1000°C.

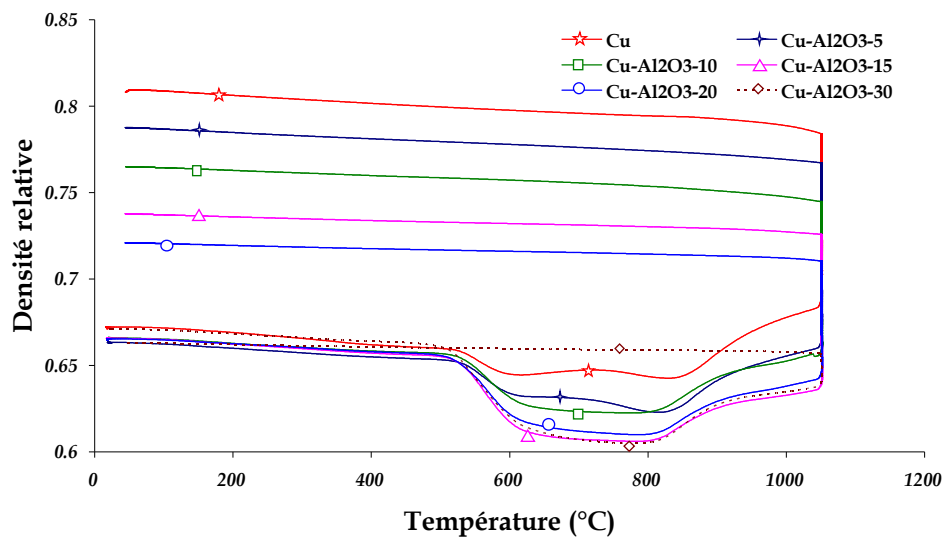


Figure 2.12. Variation de la densité relative durant le frittage du cuivre pur et des composites  $Cu-Al_2O_3$  à 1050 °C

Pour les échantillons les plus chargés en inclusions (20 et 30%), on observe qu'il y a une densité relative à partir de laquelle la vitesse de densification chute brutalement. Dans le cas de 20 % d'inclusions cette chute se produit à une densité relative de 0,69. On observe que la vitesse de densification à cette densité relative est 7,5 fois plus lente que celle du cuivre, légèrement plus bas que pour l'échantillon fritté à 1000°C (5,5). Alors que à la finale densité relative atteinte (0,71) est d'environ 20 fois plus lente que celle du cuivre pur. Pour l'échantillon avec 30% d'inclusions, la vitesse de densification devient très faible presque au début du palier, à 0,65 de densité relative. À cause des différences en densité au début du palier nous ne pouvons pas comparer les vitesses de densification du cuivre pur et de l'échantillon avec 30% d'inclusions.



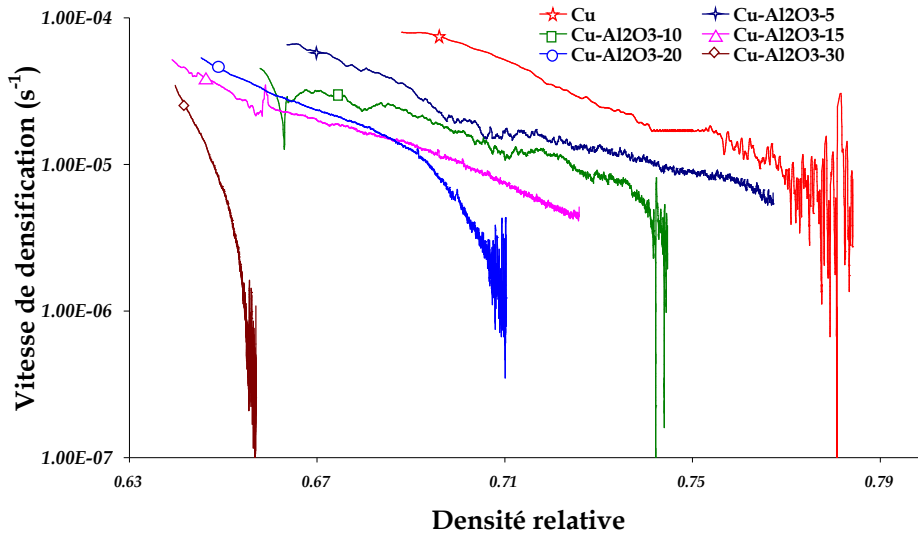


Figure 2.13. Vitesse de densification du cuivre et des composites  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  pendant le palier de frittage à  $1050\text{ }^\circ\text{C}$

#### **Frittage de mélanges avec des particules de cuivre plus petites ( $0\text{-}40\text{ }\mu\text{m}$ )**

Jusqu'à présent nous avons montré l'effet sur le frittage de poudres de cuivre causé par l'inclusion des particules inertes de taille à peu près égale à celle des particules de cuivre. Maintenant nous allons regarder cet effet quand les particules de la matrice sont inférieures à  $40\text{ }\mu\text{m}$ , donc plus petites que celles des inclusions.

Nous avons fritté les échantillons à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  avec un palier de 2h et une vitesse de chauffage de  $30^\circ\text{C}$  par minute, c'est-à-dire avec le même cycle thermique que nous avons utilisé dans le premier cas. L'évolution de la densité relative des échantillons est tracée en fonction de la température sur la figure 2.14. Le gonflement est plus fort quand la quantité d'inclusions est plus élevée. En conséquence la densité au début du palier est plus faible pour les échantillons contenant des inclusions. La densité relative finale atteinte pour le cuivre pur a été de 0,82, alors que les échantillons les moins chargés en inclusions (5 et 10%) sont arrivés jusqu'à 0,76 et 0,74 respectivement. Les échantillons les plus chargés en inclusions (15 et 20%) n'ont quasiment pas densifié durant le palier du frittage, leurs densités relatives finales étant 0,7 et 0,68.

Pour comparer l'effet du rapport de taille de particules entre la matrice et les inclusions, nous avons calculé la réduction du rapport de densification durant le palier des échantillons contenant des inclusions en fonction de la densification atteinte par l'échantillon sans inclusions. Nous avons obtenu une diminution de 10% sur la densification pour l'échantillon avec 5% d'inclusions quand les particules de la matrice étaient à peu près de même taille, et une diminution de 37% quand les particules de la matrice étaient plus petites, durant un cycle thermique similaire. Dans le cas du matériau avec 15% d'alumine nous avons obtenu une diminution de

30% quand les inclusions étaient de même taille et de 70% quand les particules des inclusions étaient plus grandes que celles de la matrice.

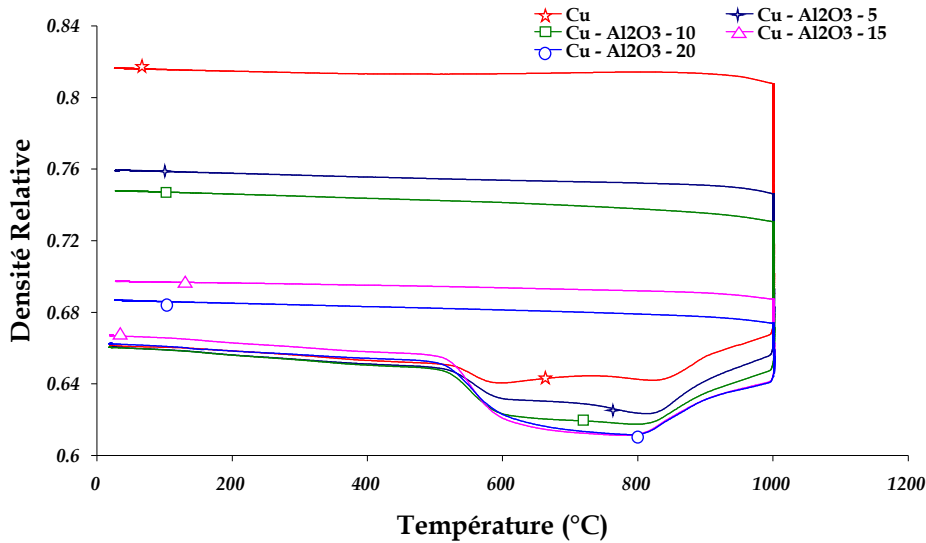


Figure 2.14 Variation de la densité relative durant le frittage à 1000 °C de la poudre de cuivre 0-40  $\mu\text{m}$  avec des inclusions d'alumine de taille 40-63  $\mu\text{m}$

La vitesse de densification durant le palier a été tracée en fonction de la densité relative dans la figure 2.15. Nous observons que la courbe de la vitesse de densification pour les échantillons moins chargés en inclusions (5 et 10%) présente une décroissance plus accentuée que celle du cuivre pur jusqu'à 0,70 de densité et ensuite la courbe semble être parallèle à celle du cuivre. De l'autre côté la vitesse de densification des échantillons avec 15 et 20% d'inclusions chute brutalement tout au début du palier, comme nous l'avons observé pour l'échantillon avec 30% d'inclusions quand les inclusions et les particules de la matrice étaient de la même taille.

### Récapitulatif de l'effet des inclusions sur la vitesse de densification

Nous avons calculé le rapport de vitesse de densification du cuivre et des échantillons avec 5 et 10% d'inclusions à une densité relative de 0,69, et nous avons trouvé que dans le cas d'inclusions de taille similaire à celles de la matrice, ce rapport était de 0,85 et 0,65 respectivement, tandis que dans le cas où les inclusions sont légèrement plus grandes le rapport est de 0,29 et 0,18 respectivement. Nous avons tracé le rapport de la vitesse de densification des composites divisée par celle du cuivre à une même densité relative, pour le cas où les inclusions sont de la même taille et plus grande que les particules de la matrice, sur la figure 2.16. Pour toutes les fractions d'alumine, ce rapport est nettement plus faible quand les inclusions sont plus grosses que les particules de cuivre. Par exemple, pour les mélanges chargés à 10%, il vaut environ 0,7 avec la poudre de cuivre 0-63  $\mu\text{m}$  et 0,2 avec la poudre 0-40  $\mu\text{m}$ . Pour les mélanges chargés à 20%, le rapport de densification est extrêmement

faible (inférieur à 0,05) pour la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  alors qu'il varie entre 0,6 et 0,2 pour l'autre poudre.

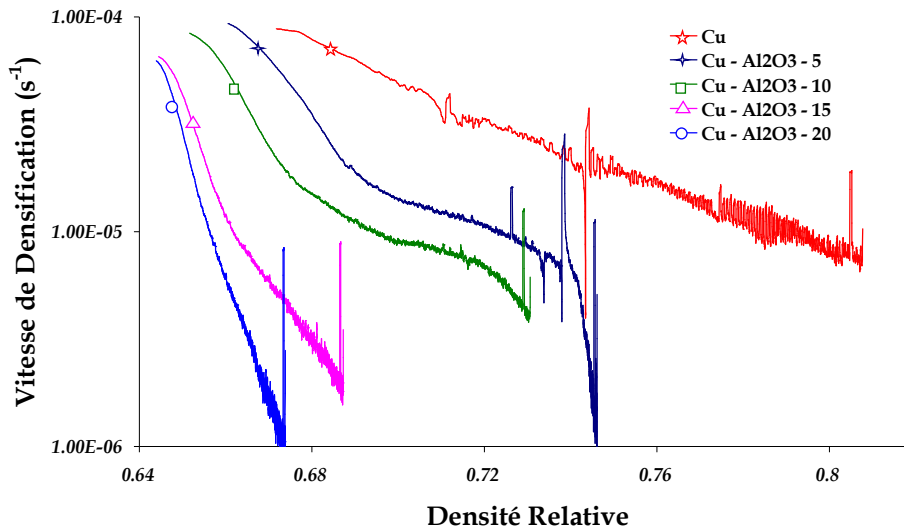


Figure 2.15. Vitesse de densification de la poudre de cuivre 0-40  $\mu\text{m}$  avec des particules d'alumine de taille 40-63  $\mu\text{m}$  pendant le palier de frittage à 1000°C

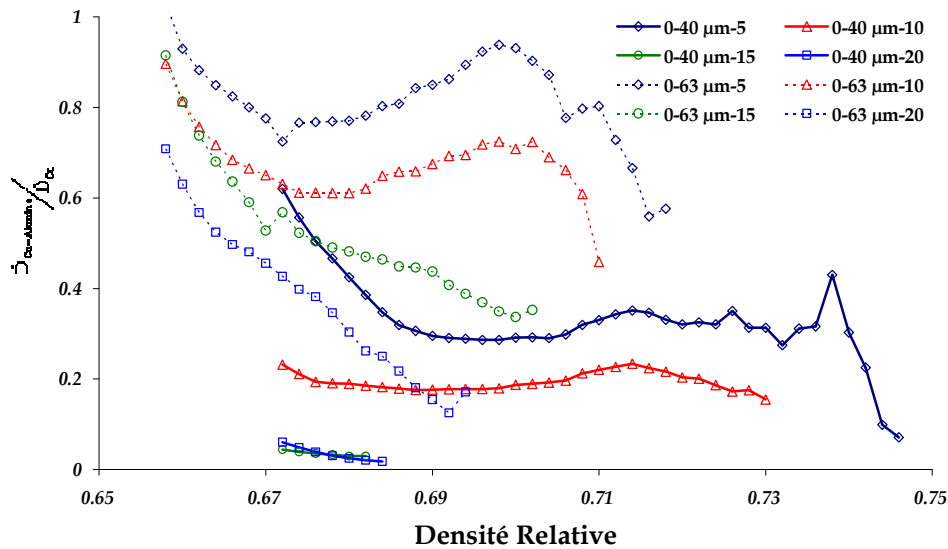


Figure 2.16. Rapport de vitesses de densification entre le composite et le cuivre à même densité durant le palier pour les mélanges avec des particules de cuivre 0-40  $\mu\text{m}$  et 0-63  $\mu\text{m}$

Les résultats montrés ci-dessus nous indiquent donc un effet plus fort des inclusions sur la densification quand leur taille est plus grande que celle des particules de cuivre, contrairement à ce qu'ont montré certains auteurs. Par exemple Bouvard et Lange [Bouvard\_D.1997] ont réalisé des simulations numériques d'empilements aléatoires de mélanges de particules sphériques pour différents rapports de taille de particules entre 0,33 et 3. Ils ont montré qu'un réseau percolant des inclusions se

formait pour une fraction volumique d'inclusions entre 0,3 et 0,35 quand les particules de la matrice étaient de la même taille et pour une fraction plus élevée quand elles étaient plus petites. Nos résultats expérimentaux semblent en contradiction avec ces calculs. Nous pouvons attribuer cette différence à plusieurs facteurs. D'abord la formation d'agglomérats entre les plus petites particules de cuivre, notamment dans la poudre avec la granulométrie la plus fine, peut modifier la distribution des inclusions dans les mélanges. D'autre part, dans les simulations numériques, les particules étaient de même taille alors que dans nos mélanges elles ont une distribution large, ce qui peut changer les seuils de percolation. Finalement la densité relative plus basse au début du palier pour les échantillons avec une fraction plus forte d'inclusions due au gonflement de particules, pourrait influencer la densification et la réduire durant le palier sans aucune percolation du réseau des inclusions.

#### 2.4.1. Microstructures de composites frittées

Pour mieux comprendre le frittage des mélanges nous avons observé la microstructure des matériaux après frittage, soit à la surface des échantillons, sans préparation particulière, soit à l'intérieur des échantillons. Pour ce faire, nous avons enrobé les échantillons avec de la résine, nous les avons découpés et finalement nous les avons polis. Ces expériences se sont avérées délicates car les particules d'alumine sont facilement arrachées à cause de la faible adhésion entre les particules de cuivre et d'alumine.

Nous avons d'abord cherché à vérifier le rôle inerte des particules d'alumine dans le frittage du cuivre. La figure 2.17a montre des particules de cuivre entourant une particule d'alumine en surface d'un échantillon. On note que des cous se sont formés au contact entre deux particules de cuivre, alors qu'il ne s'est rien passé aux contacts cuivre-alumine. Nous pouvons aussi observer sur la figure 2.17b l'absence de frittage aux contacts entre les particules d'alumine. Les mêmes conclusions peuvent être tirées de la figure 2.18, mais la qualité de ces micrographies est nettement moins bonne, notamment à cause de la présence de la résine.

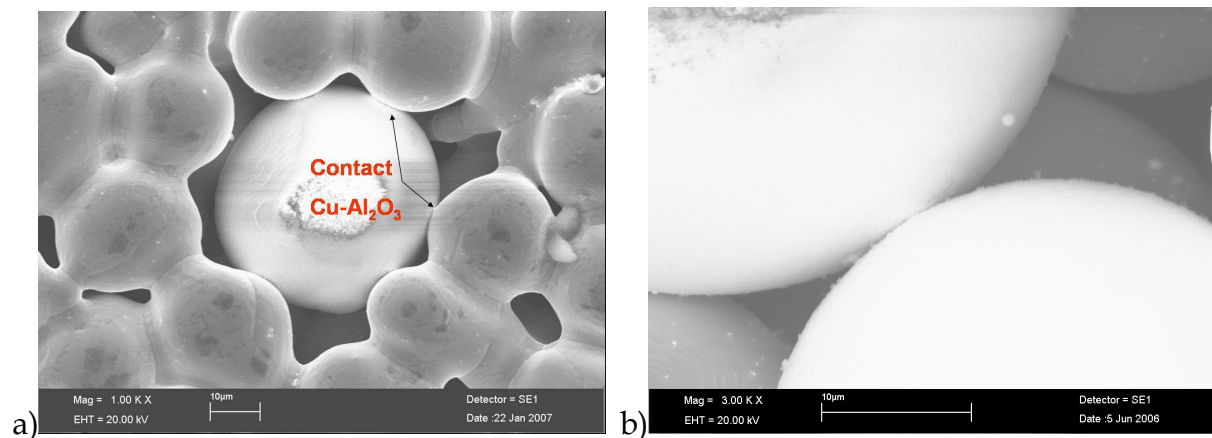


Figure 2.17. Micrographies de particules de cuivre autour d'une particule d'alumine a) et deux particules d'alumine en contact b), à la surface d'un échantillon après frittage

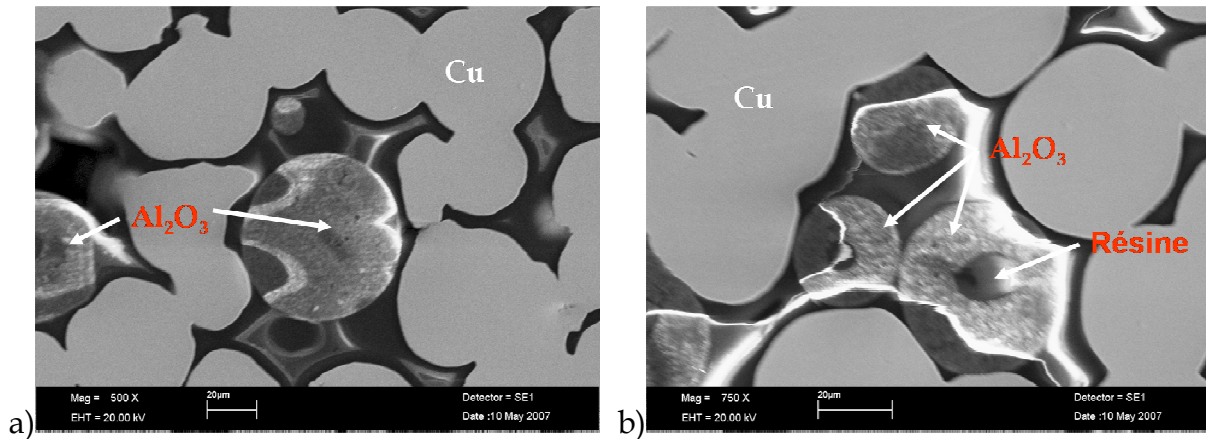


Figure 2.18. Micrographies de particules de cuivre autour des particules d'alumine, à l'intérieur d'un échantillon

Nous observons la distribution des particules d'alumine dans tout l'échantillon sur les micrographies prises avec MEB (figures 2.19 et 2.20). D'abord nous avons observé cette distribution sur la surface de l'échantillon avec 5% d'alumine (figure 2.19a). La micrographie montre les trois quarts de la surface. On voit que les particules d'alumine (tâches sombres dans l'image, comme les porosités, mais plus grosses) sont distribuées de façon à peu près homogène sur toute la surface de l'échantillon. Nous avons aussi observé l'intérieur de l'échantillon, figure 2.19b) et vérifié que la distribution des particules d'alumine était aussi homogène qu'à la surface.

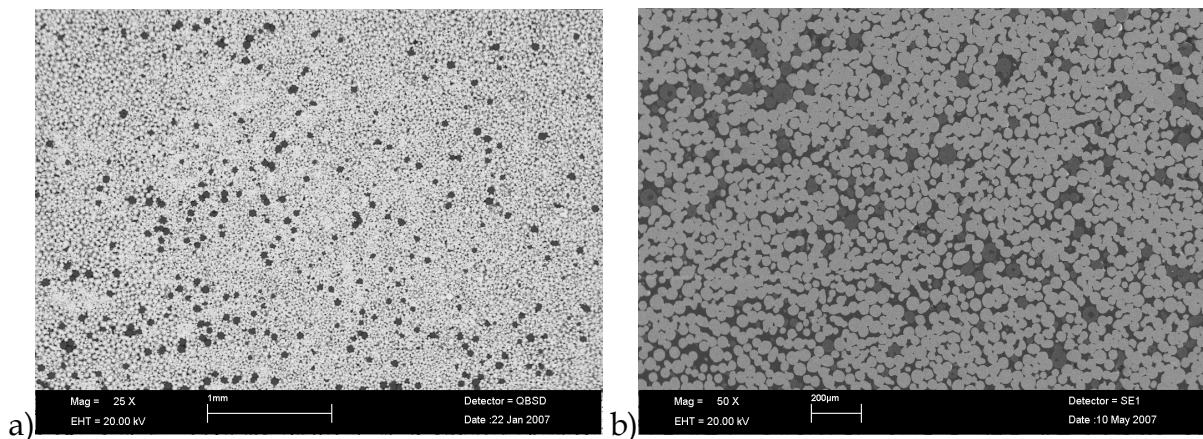


Figure 2.19. Micrographies MEB montrant la distribution des inclusions (5% en volume) dans la matrice de cuivre, a) en surface et b) dans le volume

La figure 2.20 montre la distribution des particules d'alumine pour des fractions volumiques de 15, 20 et 30%. Nous voyons que pour les fractions 15 et 30% les inclusions sont correctement dispersées sur toute la surface de l'échantillon alors que pour la fraction de 20% leur distribution est légèrement plus hétérogène. La bonne distribution des inclusions dans la matrice de cuivre peut être attribuée à la forme sphérique des particules de cuivre et d'alumine et au fait que leurs distributions de taille sont très proches.

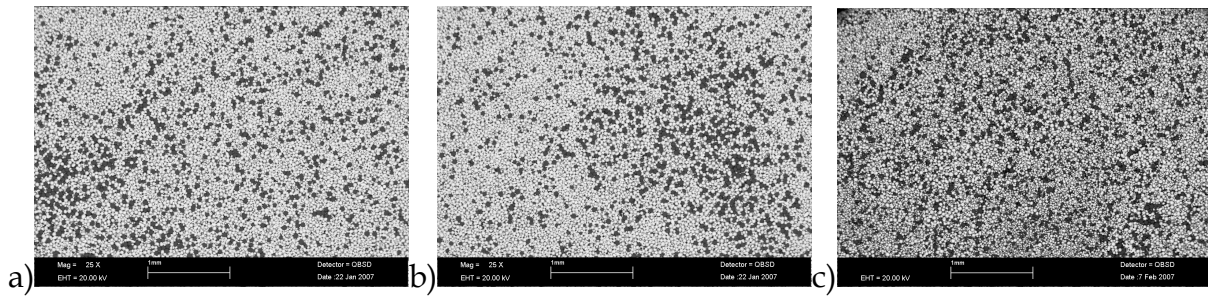
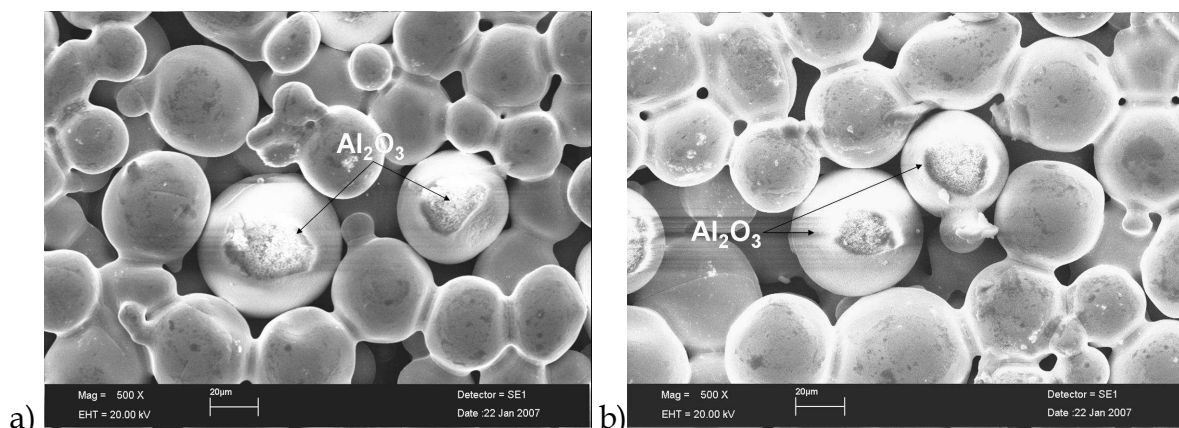


Figure 2.20. Micrographies (MEB) sur la surface des échantillons montrant la distribution des inclusions dans la matrice de cuivre, contenant différentes fractions en volume, a) 15%, b) 20% et c) 30%

La microstructure des composites avec la poudre 0-63  $\mu\text{m}$  après frittage est montrée sur la figure 2.21. On observe différentes situations liées à la distribution des inclusions dans la matrice du cuivre. Bien que ces micrographies ne donnent que des informations limitées et sans valeur statistique, elles permettent tout de même de mieux comprendre le comportement de nos mélanges. Nous pouvons observer que les échantillons moins chargés (5 et 10% d'inclusions) présentent majoritairement des particules d'alumine isolées, ainsi que des paires de particules. Une partie des cols entre les particules situées dans le voisinage d'une inclusion sont moins développés que ceux situés loin d'une inclusion, probablement à cause de la gêne due aux inclusions. De même les pores autour des inclusions sont plus gros que ceux situés dans un empilement de particules de cuivre. Ceci justifie que la vitesse de densification soit réduite dès l'introduction d'une faible fraction d'inclusions. Dans les matériaux les plus chargés, on détecte des clusters d'inclusions, dont il n'est pas possible d'estimer la taille dans des micrographies 2D, ni le caractère percolant. Au sein de ces clusters, des porosités sont très difficilement accessibles, voire inaccessibles aux particules de cuivre. Il est probable que le réseau d'inclusions percole dans le matériau avec 30% d'alumine mais c'est incertain dans celui avec 20% d'alumine.



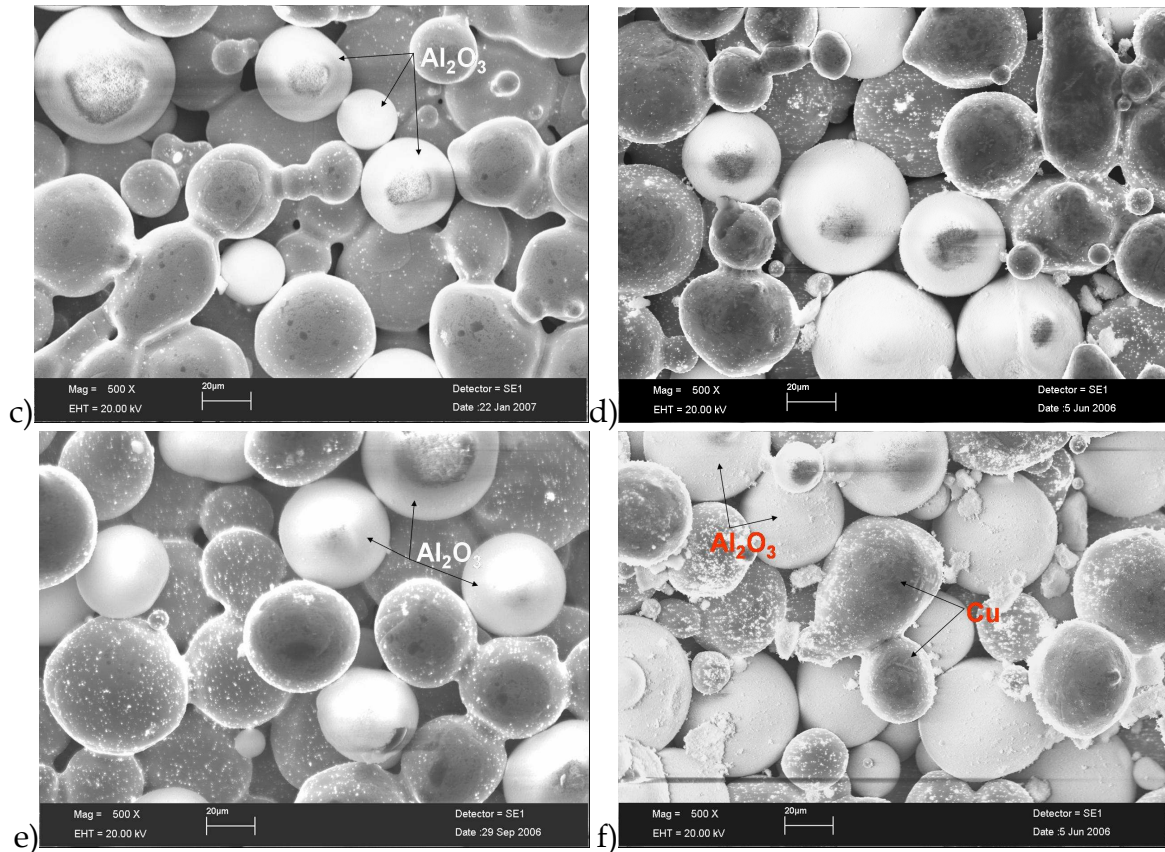


Figure 2.21. Micrographies de l'arrangement des particules des composites Cu 0-63  $\mu\text{m}$  / alumine. a), b), c), d), avec 5, 10, 15, 20 et e) et f) avec 30 % d'alumine respectivement

## 2.5. Frittage de matériaux poreux

Nous étudions dans ce paragraphe l'effet généré par l'introduction de grosses porosités dans une poudre de cuivre. Nous avons fabriqué des échantillons selon la procédure décrite au paragraphe 2.2. La poudre de cuivre utilisée avait la distribution 0-63  $\mu\text{m}$ . La figure 2.22 montre la microstructure d'un échantillon avant qu'il soit soumis au cycle de frittage. On voit sur la figure 2.22a que les gros pores (en noir) sont distribués sur toute la surface. Dans la figure 2.22b, nous pouvons observer un pore d'environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. La surface des particules de cuivre qui les délimitent est un peu endommagée à cause de la libération de l'oxygène contenu dans les particules, comme nous l'avons expliqué tout au début de ce chapitre. On peut distinguer des petits cols interparticulaires dus au préfrittage.

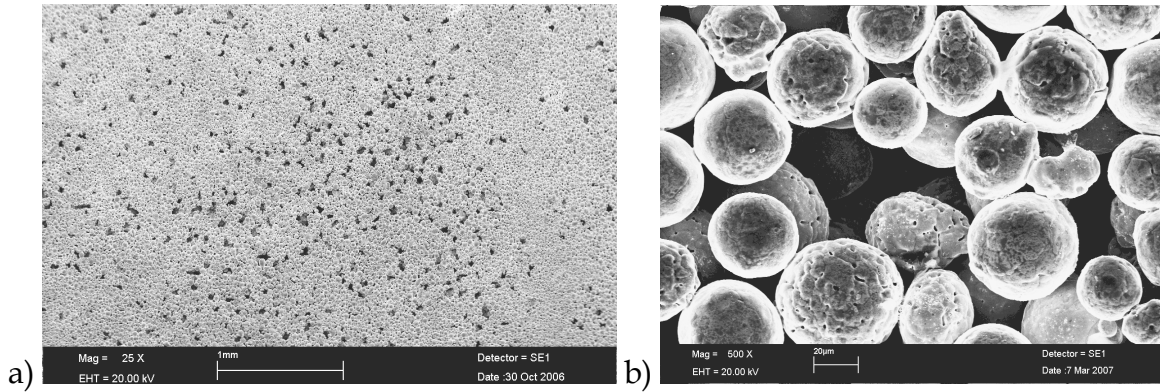


Figure 2.22. Microstructure d'un échantillon poreux après dissolution du sel observée avec deux grossissements

Nous avons réalisé une analyse EDS sur la surface polie des échantillons après pré-frittage et après frittage pour observer une éventuelle réaction entre le sel et le cuivre. Pour ce faire, les échantillons ont été enrobés dans de la résine avant polissage. La figure 2.23 montre les espaces occupés par les particules du sel, qui ont été dissolues durant le polissage. Sur la figure 2.23b, nous pouvons noter un morceau d'une particule du sel qui est resté après le polissage. Les particules du sel ayant été presque complètement dissoutes pendant le polissage, nous ne pouvons pas voir dans la figure 2.23 les contacts entre des particules de cuivre et de sel, qui auraient pu ainsi conduire à la création d'un nouveau composant dans l'échantillon. Nous avons fait une analyse EDS sur toute la surface de l'échantillon et nous avons trouvé les pics de diffraction caractéristiques des raies K alpha des éléments indépendants comme le cuivre (Cu), le chlore (Cl) et le sodium (Na) (figure 2.24). Le pic du carbone (C) est lié à la résine utilisée pour l'enrobage de l'échantillon. Nous avons aussi réalisé une analyse EDS au centre de la figure 2.24b et nous avons vérifié qu'effectivement c'était du sel que nous observions dans l'image.

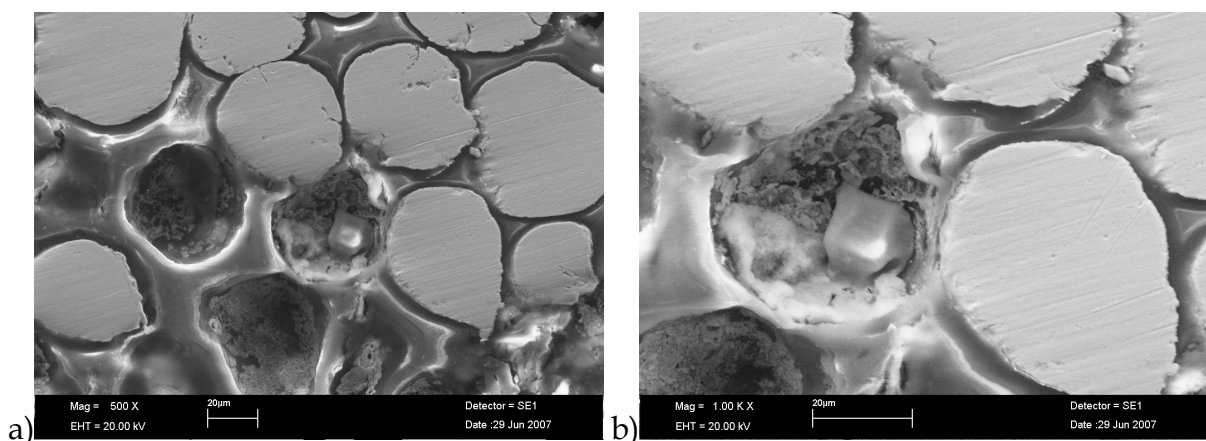


Figure 2.23. Microstructure du mélange de poudres cuivre – sel après pré-frittage à 450 °C durant 30 minutes



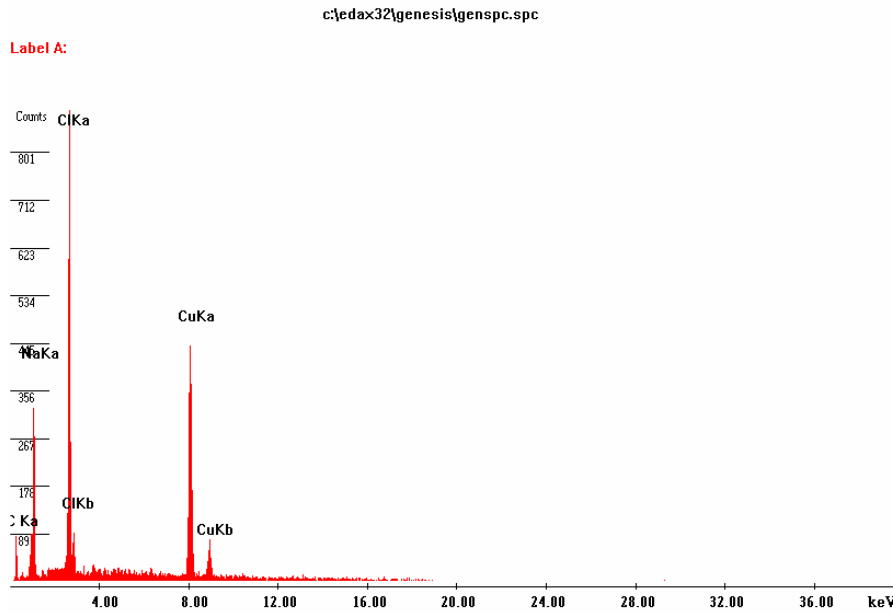


Figure 2.24. Analyse EDS d'un échantillon composé des poudres de cuivre et du sel pre-fritté à 450 °C durant 30 minutes

Ensuite nous avons observé en MEB une surface intérieure d'un échantillon après frittage à 1000°C. Dans ce cas nous avons choisi la technique d'électrons rétro-diffusés, qui est utilisée pour détecter différentes phases sur la surface d'un échantillon. La figure 2.25 montre la microstructure intérieure de l'échantillon après frittage. Nous observons seulement deux phases dans l'échantillon : le cuivre (clair) et la phase poreuse (noire). Nous n'avons pas trouvé trace d'un élément issu d'une réaction entre le sel et le cuivre qui pourrait changer la cinétique du frittage du cuivre. De plus nous avons réalisé une analyse EDS, sur toute la surface de l'échantillon et nous avons seulement trouvé les pics de diffraction caractéristiques du cuivre, du carbone et de l'oxygène (figure 2.26).

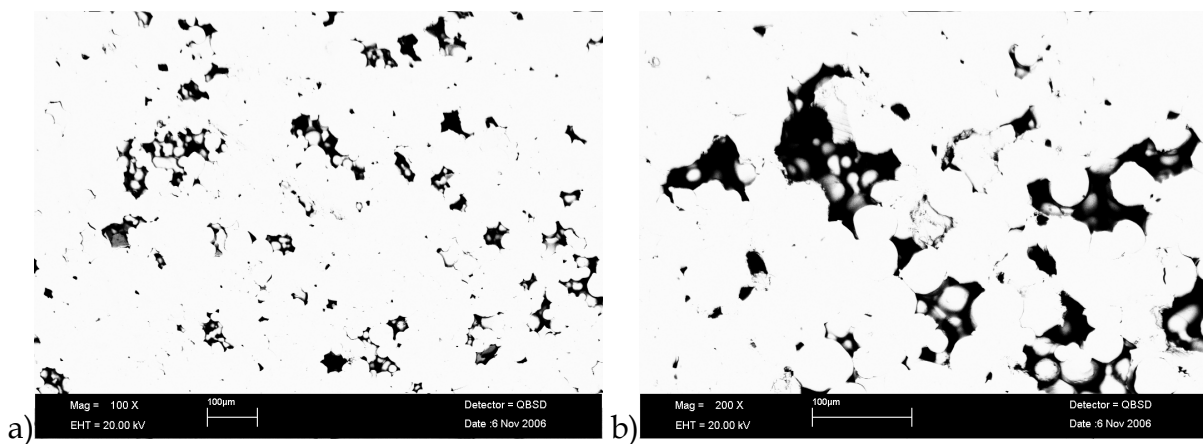


Figure 2.25. Photos MEB de la microstructure intérieure d'un échantillon poreux fritté à 1000°C, utilisant la technique d'électrons rétro-diffusés. a)magnification de 100 X et b) magnification de 200 X

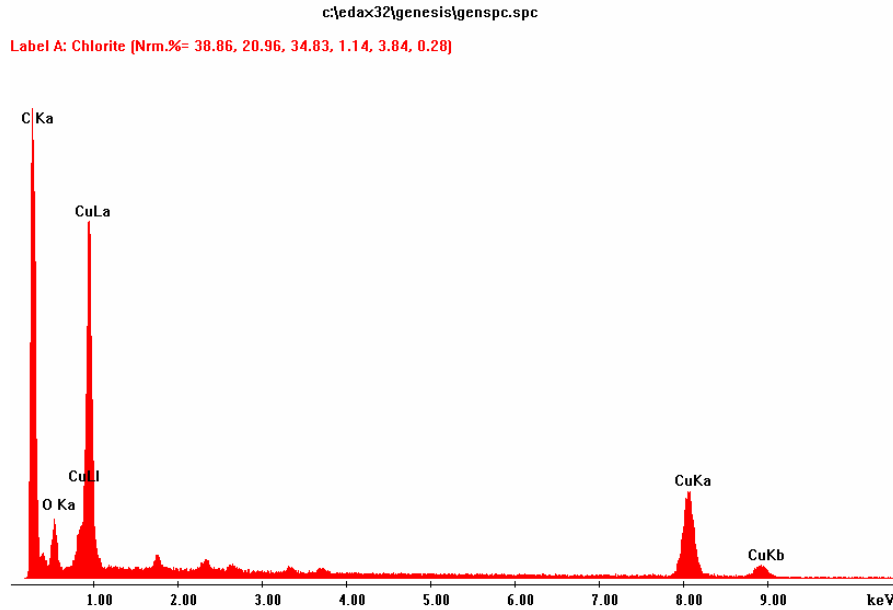


Figure 2.26. Analyse EDS d'un échantillon poreux de cuivre après frittage

Nous avons fabriqué des échantillons poreux avec la même fraction en volume du sel (15%) et ensuite nous les avons frittés à 1000°C et 1050 °C, pendant 2 heures après un chauffage à 30°C par minute.

Les densités relatives initiales des échantillons frittés à 1000°C et 1050°C étaient légèrement différentes (0,54 et 0,55 respectivement), comme on peut le voir sur la figure 2.27, qui présente l'évolution de la densité relative en fonction de la température. Durant la période de chauffage nous pouvons observer que les courbes sont parallèles, et qu'il n'y pas de gonflement comme pour le cuivre normal, à cause du préfrittage. Les échantillons commencent à densifier à environ 810 °C, comme nous l'avons déjà signalé plus haut. La densification est plus forte quand la température de palier de frittage est plus élevée. Finalement durant le refroidissement nous pouvons noter que les pentes de contraction thermique sont identiques dans les deux cas. La différence en densification observée entre les échantillons frittés à 1000 et 1050°C est en bon accord avec le rapport lié à l'énergie d'activation.

Ensuite nous avons tracé la vitesse de densification des échantillons poreux et du cuivre à 1000 et 1050°C sur la figure 2.28. On observe que le rapport des vitesses de densification entre les échantillons de cuivre poreux frittés à 1050 et 1000°C pour une densité relative de 0,6 est de 4, alors que pour le cuivre normal ce rapport à une densité de 0,7 est de 8.

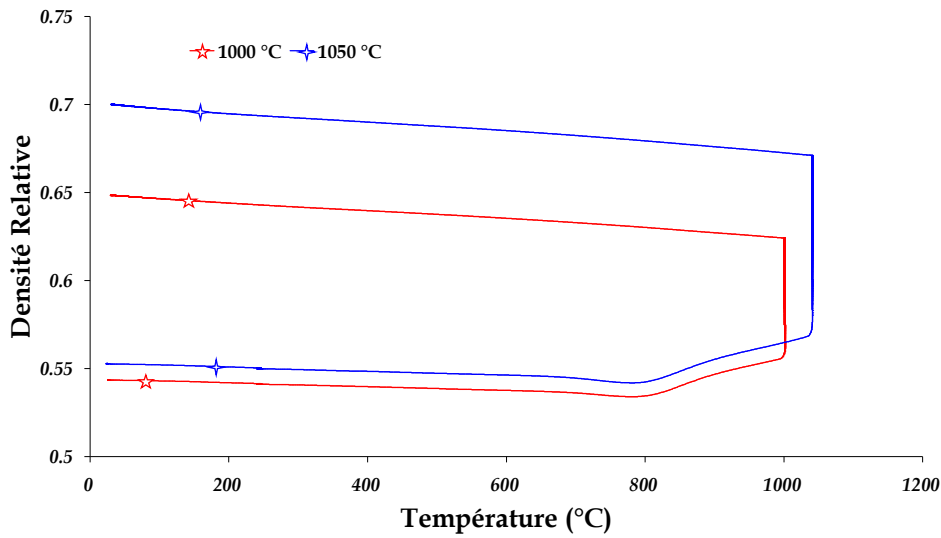


Figure 2.27. Évolution de la densité relative durant le cycle thermique du frittage des compacts poreux de cuivre

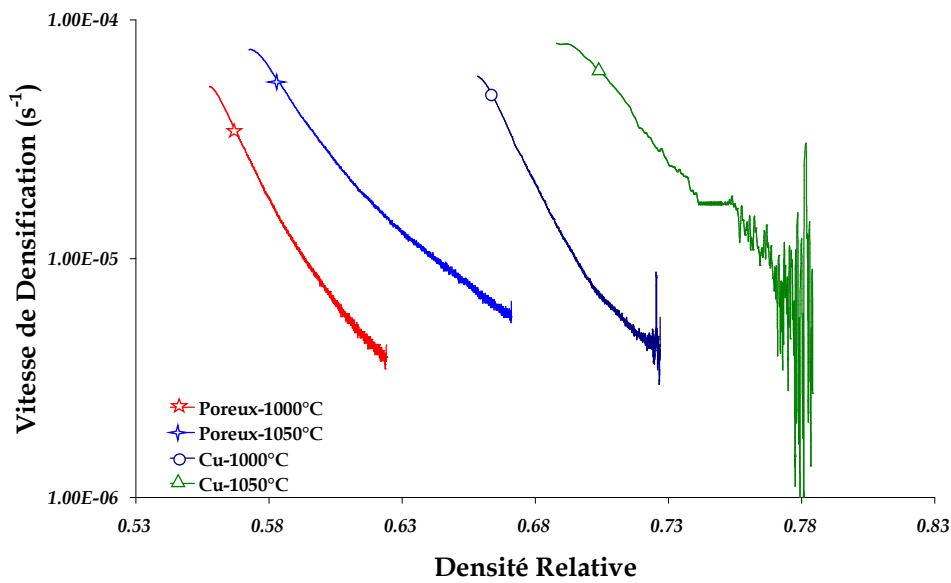


Figure 2.28. Vitesse de densification des échantillons poreux durant le palier du frittage

### Comparaison avec le cuivre normal

La figure 2.29 présente l'évolution de la densité en fonction du temps durant tout le cycle thermique pour les échantillons de cuivre normal et poreux. Alors que le cuivre poreux, qui a été préfritté, ne présente pas de gonflement en début de chauffage, il commence à fritter au même moment, et donc à la même température que le cuivre normal. Les courbes de densification des échantillons frittés à chaque température sont quasiment parallèles.

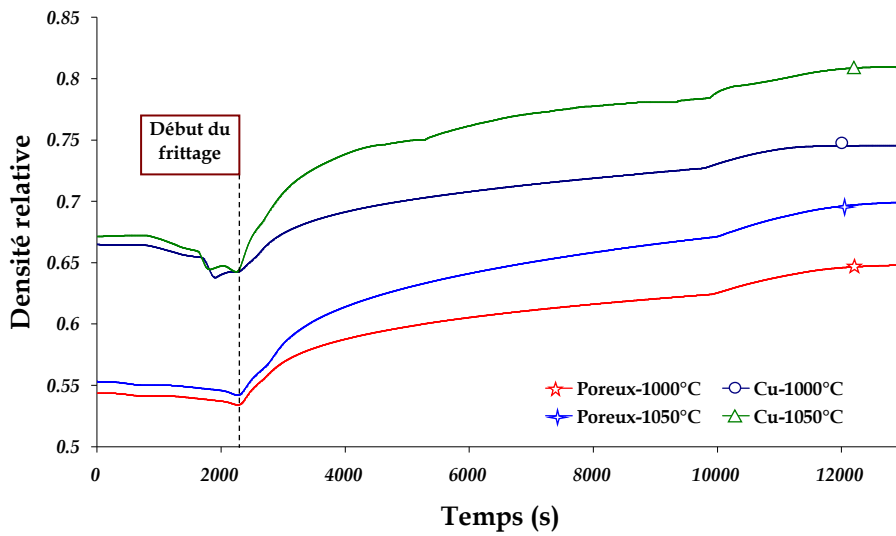


Figure 2.29. Evolution de la densité relative durant tout le frittage pour les échantillons de cuivre normaux et poreux frittés à 1000 et 1050°C durant un palier de 2 heures. Le début du frittage est signalé par la ligne en pointillée

Comme les densités initiales sont différentes, pour faire une comparaison plus pertinente de la densification durant le palier, nous avons utilisé un paramètre d'avancement de la densification pendant le palier, défini comme  $(D-D_{0p})/D_{0p}$ , où  $D_{0p}$  est la densité relative au début du palier. Nous comparons les vitesses de densification du cuivre avec et sans gros pores pour les deux températures du frittage, 1000°C et 1050°C en fonction de l'avancement de la densification sur la figure 2.30. On observe que les vitesses de densification obtenues pour le matériau poreux sont très proches de celles du cuivre normal dans les deux cas. Nous pouvons aussi noter que le rapport de densification durant le palier est 1,2 fois plus grand pour le matériau poreux dans les deux cas.

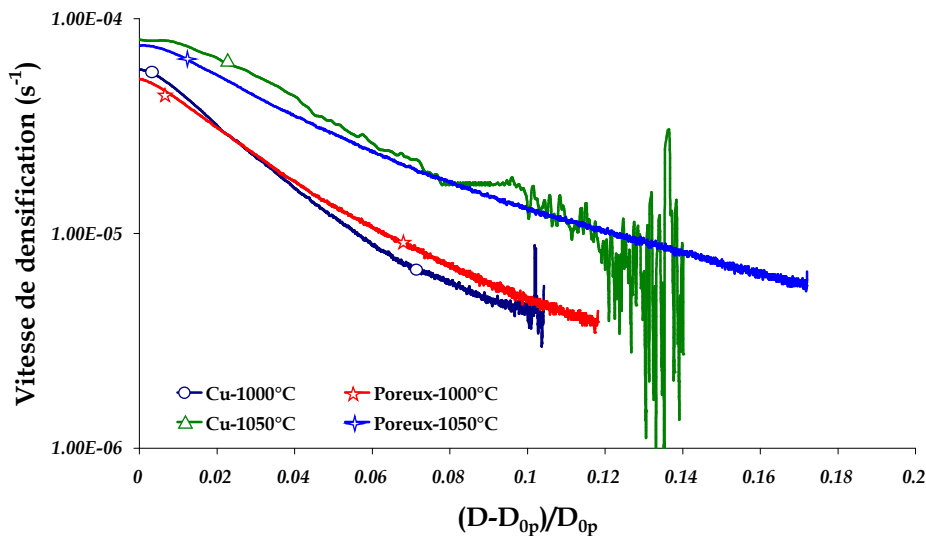


Figure 2.30. Vitesse de densification durant le palier de frittage des échantillons de cuivre normal et poreux

### Microstructure des compacts poreux frittés

La figure 2.31 montre la microstructure d'un compact fritté à 1050 °C durant deux heures. Dans la figure 2.31a on observe des particules de cuivre entourant un gros pore. Les cous interparticulaires entre ces particules ont été bien développés. Nous pouvons remarquer dans la partie gauche du pore, la coalescence de trois particules, qu'on distingue difficilement. Ces particules forment une couronne dense et probablement très rigide, qui rendrait la fermeture du pore difficile si on continuait le frittage. On trouve des situations analogues dans la figure 2.31b.

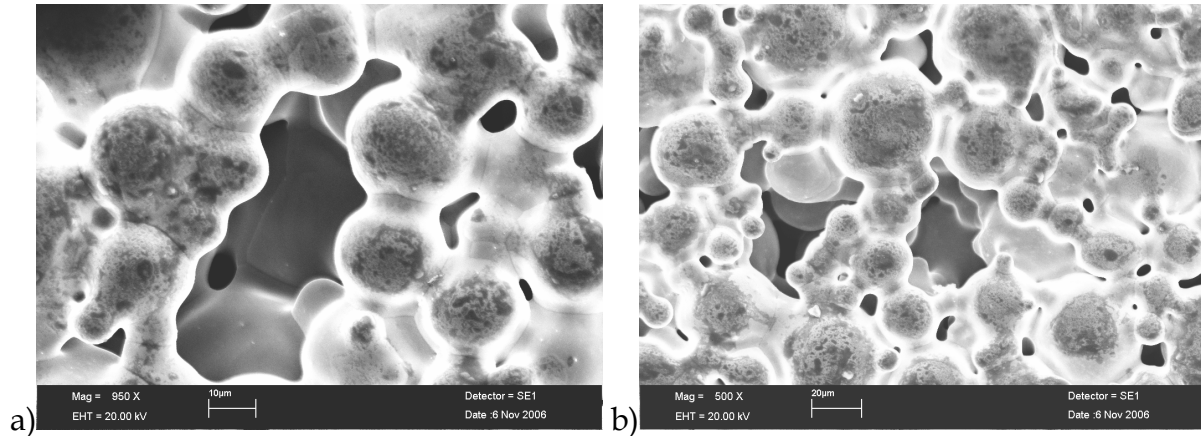


Figure 2.31. Microstructure de la surface d'un compact poreux fritté à 1050 °C durant 2 heures

Comme la porosité n'est pas fermée, il est difficile d'observer l'évolution de la taille et de la forme des gros pores avec des microstructures 2D obtenues en microscopie électronique à balayage. Une étude plus complète par microtomographie sera présentée durant le troisième chapitre de ce travail.

### 2.6. Bilan

Nous avons étudié le comportement au frittage de particules de cuivre normalement empilées ou incluant des défauts comme des inclusions inertes ou des grosses porosités. D'abord nous avons montré que la densification du cuivre était gênée par l'addition d'inclusions d'alumine (dont nous avons montré, à l'aide des micrographies, le caractère inerte pendant le frittage), même pour une fraction volumique de 5%. La densification est presque nulle quand on ajoute 30% en volume d'inclusions de même taille que les particules de la matrice et dès 20% quand les inclusions sont plus grosses. Ce phénomène semble être dû à la formation d'un réseau percolant d'inclusions, qui rigidifie la phase de cuivre. Le seuil de 30% pour les inclusions de même taille que les particules de cuivre est cohérent avec les travaux numériques et expérimentaux de différents auteurs [Lange\_F.F.1991, Bouvard\_D.1997]. Par contre le seuil de 20% observé dans le cas des inclusions plus grandes est surprenant. Nous avons imaginé plusieurs phénomènes liés à la distribution de tailles des particules et à leur agglomération pour expliquer cette différence. Les essais de frittage à 1050°C nous ont permis d'observer qu'à plus haute

densité relative l'effet causé par l'addition de faibles quantités d'inclusions est plus fort et que la déformation due au gonflement joue un rôle très important sur la densification durant le palier de frittage.

Nous avons montré que le sel utilisé pour la fabrication des compacts poreux n'avait pas réagi avec le cuivre à la température de pré-frittage. Nous n'avons pas observé la déformation due au gonflement dans les essais de matériaux poreux parce que l'élimination de l'oxygène s'était achevée durant le préfrittage. Ensuite nous avons étudié l'effet de la température sur la densification des échantillons poreux. Nous avons observé que l'inclusion de pores ne gênait pas le début de la densification car tous les échantillons avaient commencé à densifier en même temps. Ensuite nous avons trouvé que la vitesse de densification des matériaux poreux était similaire à celle du cuivre si on la comparait à la même valeur de taux de densification, durant le palier. Finalement, dans les micrographies, nous avons observé qu'en fin de frittage, à une densité d'environ 0,65, les gros pores étaient entourés de particules de cuivre fortement frittées qui forment une couronne dense. Cette dernière ne pourrait pas être déformée facilement si l'on continuait le frittage.



# Chapitre 3

## *Analyse par Microtomographie*





### 3.1. Introduction

Ce chapitre aura comme principal objectif d'étudier les phénomènes qui se produisent durant le frittage des poudres métalliques à l'échelle de la particule et à celle de l'empilement de particules. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude du frittage par microtomographie in situ des poudres qui ont été par ailleurs caractérisées par dilatométrie dans le chapitre précédent. Tout d'abord nous allons décrire le principe de la tomographie et le dispositif expérimental utilisé ici. Ensuite nous allons montrer les outils et méthodes mis en œuvre pour analyser les images issues de la tomographie. Puis, dans la première partie de l'analyse de résultats, nous nous intéresserons aux paramètres classiques du frittage (aire de contact, rapprochement des particules) en les comparant avec l'hypothèse du champ moyen. Finalement, dans une deuxième partie, nous quantifierons le phénomène de réarrangement de particules, qui n'est pas pris en compte dans les modélisations classiques mais dont l'importance a été montré par plusieurs auteurs [Exner\_H.1979, Exner\_H.E.2006, Henrich\_B.2007].

#### 3.1.1. Tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X est une technique qui permet d'obtenir des informations microstructurales sur un objet en trois dimensions de façon non destructive. L'objet est placé entre une source de rayons X et un détecteur. Ensuite des radiographies en deux dimensions sont prises à différentes positions angulaires de l'objet autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des rayons X. Finalement l'image 3D est reconstruite à partir de toutes ces radiographies. L'exemple d'application le plus connu est l'imagerie du corps humain en tomographie médicale. Actuellement il y a plusieurs techniques tomographiques utilisées pour étudier des objets en trois dimensions :

- ❖ Imagerie à résonance magnétique (IRM).
- ❖ Tomographie aux rayons X ou computed tomography (CT).
- ❖ Tomographie à émission de positron (TEP).
- ❖ Tomographie à émission monophotonique (SPECT, Single Photon Emission Computed Tomography).
- ❖ Microscopie à effet de champ.

Nous avons utilisé la tomographie aux rayons X pour la caractérisation du frittage de poudres dans ce travail ; nous allons donc expliquer le principe de cette technique.

#### *Principe de la tomographie*

Comme on l'a dit précédemment la tomographie est fondée sur le principe de la radiographie, dont la technique la plus classique utilise le principe de l'absorption des rayons X par les différentes phases constitutives du matériau. Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, son intensité est diminuée. Cette atténuation du faisceau est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons du matériau traversé. Quand un faisceau parallèle à l'axe des x et dont

l'intensité est  $I(x)$  traverse un matériau, l'atténuation du faisceau incidente  $I_0$  est donnée par la loi de Beer :

$$I(x) = I_0 e^{-\mu(E,M)x} \quad (\text{III.1})$$

où  $\mu(E,M)$  est le coefficient d'atténuation linéaire, qui dépend de l'énergie des photons incidents (E) et du milieu (M) et varie fortement en fonction de la matière et de l'énergie des photons. De manière générale (en excluant notamment les seuils d'absorption), il croît en fonction du numéro atomique du milieu et décroît en fonction de l'énergie du rayonnement :

$$\mu(x) = K\rho \frac{Z_a^4}{E_{pi}^3} \quad (\text{III.2})$$

où K est une constante,  $\rho$  et Z sont respectivement la densité et le numéro atomique du matériau étudié et E l'énergie des photons incidents.

Grâce à cette loi, il est possible d'expliquer le contraste observé dans une radiographie X d'un matériau avec différentes phases, ou dans le cas de matériaux contenant des pores, comme ceux fabriqués par métallurgie de poudres, le contraste entre les phases gazeuse et solide car leur coefficients d'atténuation sont très différents.

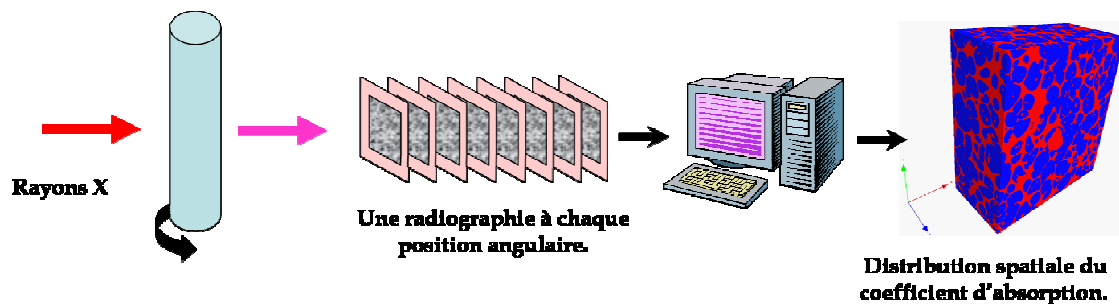
La tomographie repose sur l'acquisition de plusieurs centaines de radiographies, qui sont collectées en tournant l'échantillon progressivement de 0 à 180° autour de son axe vertical. Ensuite l'image 3D est construite grâce à un algorithme de rétro-projection, qui détermine la valeur du coefficient d'absorption associé à chaque voxel (équivalent du pixel mais à trois dimensions) de l'échantillon à partir des différentes radiographies. Pour que ce type de reconstruction soit possible, il est nécessaire que l'angle entre chaque radiographie soit faible. Le nombre minimum de radiographies  $N_R$  est donné par l'équation :

$$N_R = N_p \left( \frac{2}{\pi} \right) \quad (\text{III.3})$$

où  $N_p$  est le nombre de pixels sur la caméra dans une direction. Le nombre de radiographies est normalement augmenté par rapport à cette valeur minimale pour obtenir une meilleure résolution des images. Par exemple pour une caméra de 1024 x 1024 pixels, le nombre de radiographies minimum est de 700 et pour obtenir une taille de pixel plus petite ce nombre peut être augmenté.

Une schématisation de la tomographie est représentée sur la figure 3.1. Il existent trois différents appareils pour réaliser la tomographie aux rayons X, le scanner médical, industriel et le synchrotron. Dans les deux premiers cas les rayons X sont générés par freinage d'électrons dans un tube à rayons X alors que dans le synchrotron ils sont générés par changement de trajectoire dans un accélérateur de

particules. Dans les tubes à rayons X, les électrons sont accélérés et bombardés sur une cible métallique. Dans un synchrotron, ils sont accélérés à une vitesse proche de la lumière (électrons relativistes) puis déviés par un champ magnétique, ce qui crée l'émission d'un faisceau de photons tangentielllement à la courbe suivie par les électrons. Les tubes à rayons X délivrent des rayons d'énergie et d'intensité moins importantes et avec un spectre d'énergie moins large qu'un synchrotron. De plus, les faisceaux sont divergents contrairement à ceux délivrés par un synchrotron qui peuvent être considérés comme convergents. En terme de résolution spatiale, le scanner médical présente des résolutions de l'ordre de plusieurs centaines de microns, le scanner industriel de quelques dizaines de microns et le synchrotron de l'ordre du micron.



### 3.1. Principe schématique de la tomographie aux rayons X

#### 3.1.2. Revue bibliographique

La tomographie aux rayons X est une technique relativement récente, les premières images ont été obtenues dans la fin des années 50s. Cependant la technique est très utilisée dans le domaine médical depuis les années 70s. L'application de la tomographie aux rayons X dans le domaine des sciences de matériaux a commencé dans la fin des années quatre-vingt. Avec l'amélioration des conditions expérimentales, de la résolution, des dispositifs et des algorithmes de reconstruction d'images, la microtomographie est devenue une technique très utile par exemple pour les matériaux cellulaires [Maire\_E.2003, Maire\_E.2007], comme les mousses métalliques ou polymériques [Elmoutaouakkil\_A.2002, Adrien\_J.2007, Elliot\_J.A.2002], les matériaux composites avec un fort contraste entre la matrice et le renfort, les produits de l'industrie alimentaire comme le pain [Babin\_P.2007], et plus récemment pour les alliages en cours de solidification [Ludwig\_O.2005, Bernard\_D.2005] et les laines d'acier [Masse\_J.P.2006].

Dans le cas de matériaux produits par métallurgie de poudres cette technique est bien adaptée grâce au fort contraste entre les phases présentes dans le matériau : phase solide et pores. Les premières recherches sur le frittage ont été réalisées à l'ESRF par Bernard et al. avec des billes de verres de tailles entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  pour étudier le frittage visqueux [Bernard\_D.2004]. Ensuite le frittage de poudres métalliques comme le cuivre et l'acier a été observé, toujours à l'ESRF par Lame et al. avec le dispositif présenté précédemment et dans des conditions proches des nôtres

[Lame\_O.2004, Lame\_O.2003\_2]. Lame a réalisé une étude de tomographie sur une poudre de cuivre 40-63  $\mu\text{m}$  et des comprimés de poudre d'acier Distaloy. Les résultats sur les poudres de cuivre sont limités à l'analyse des déformations macroscopiques et locales observés dans les coupes virtuelles en 2D. Lame conclut que le retrait entre deux particules ne suffit pas pour décrire le comportement macroscopique de l'échantillon. Dans le cas du Distaloy il trouve que l'anisotropie de la cinétique de frittage est la conséquence de deux phénomènes, la résorption d'interfaces qui implique un retrait axial supérieur au retrait transversal et la diminution des porosités de grande taille. Plus récemment une analyse quantitative d'images 3D du frittage des mêmes poudres de cuivre a été réalisée par Vagnon et al [Vagnon\_A.2008]. Ces auteurs ont étudié les variations moyennes de la taille de contact, du nombre de coordination et de la distribution de pores, ainsi que la cinétique de densification. Ils montrent que les résultats sont en bon accord avec les modèles de champ moyen, qui supposent un retrait homogène du compact de poudres, et ils confirment que les hétérogénéités microstructurales ne sont significatives que pour les matériaux de faible densité à vert. Finalement Nöthe et al [Nöthe\_M.2006] ont confirmé l'uniformité du frittage par l'observation des petites rotations de particules de cuivre (1 mm de diamètre) après avoir pris des tomographies à différents étapes du frittage. Il faut signaler que dans tous les travaux mentionnés ci-dessus la distribution de taille de particules était très serrée et l'empilement dense.

Durant l'étude que nous avons réalisée, la distribution de taille a été plus large, pour modéliser des poudres plus réalistes et observer les éventuelles hétérogénéités liées à la distribution de taille. De plus nous avons analysé l'effet de défauts (inclusions, porosités), introduits ici artificiellement mais qui sont souvent présents durant la fabrication d'une pièce par métallurgie de poudres.

### 3.2 Dispositif expérimental

Les expériences de tomographie ont été réalisées au Synchrotron de Grenoble (ESRF). Le faisceau de haute brillance que fournit le synchrotron permet d'obtenir des images avec une bonne résolution grâce au bon rapport signal/bruit du rayonnement synchrotron. En tomographie classique les rayons X sont produits dans un tube à vide à partir des électrons accélérés et projetés sur une cible. Dans les synchrotrons de troisième génération comme celui de l'ESRF, les électrons sont émis par un canon, accélérés dans un accélérateur linéaire puis envoyés vers un accélérateur circulaire (Booster) jusqu'à ce qu'ils atteignent une énergie de 6 GeV (électrons ultra relativistes). Ensuite ils sont transférés dans l'anneau de stockage de 844 m de circonférence, dans lequel ils tournent à énergie constante pendant des heures à l'intérieur d'une chambre à vide. Finalement les électrons vont rayonner une onde électromagnétique dans le domaine des rayons X au sein des lignes de lumière du synchrotron grâce à des éléments d'insertion (insertion device, ID, en anglais) qui génèrent des champs magnétiques pour contrôler la trajectoire des électrons, et par la même leur rayonnement. Les lignes de lumière sont disposées tangentiellement à l'anneau. Chaque ligne est spécialisée, soit dans une technique ou

soit dans un domaine de recherche. La figure 3.2 présente le synchrotron de Grenoble.

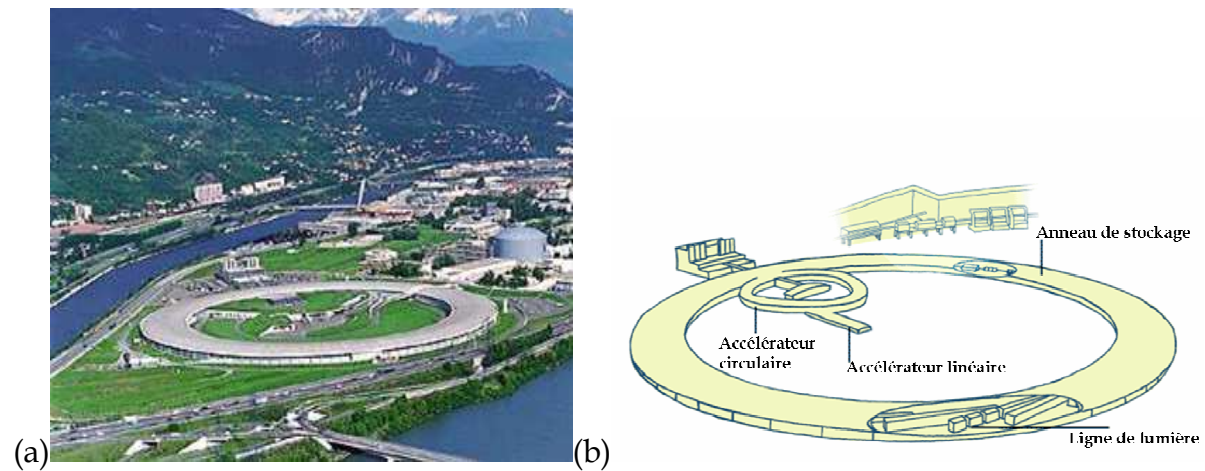


Figure 3.2. Synchrotron de troisième génération de l'ESRF à Grenoble : (a) vue aérienne et (b) illustration schématique

La gamme exploitable d'énergie du faisceau se trouve entre 6 et 150 keV. La tomographie avec ce type de rayonnement est aussi bien adaptée à l'imagerie de matériaux avec un faible numéro atomique, comme les polymères, les plantes, les animaux, qu'à celle des matériaux avec un fort coefficient d'absorption comme le fer et le cuivre. La brillance des faisceaux produits par le synchrotron (grand nombre de photons par unité de surface irradiée) assure des temps très courts d'acquisition, autour de 10 ms pour une radiographie. Ceci a permis le développement de la microtomographie rapide par M. Di Michiel sur la ligne ID15 [Di Michiel\_M.2005]. Les principaux paramètres qui affectent l'acquisition des données dans la microtomographie rapide sont le flux de photons, l'efficacité du détecteur et l'architecture du système d'acquisition des données. Cette technique est très appropriée pour le phénomène du frittage : les évolutions de microstructure au cours du frittage étant relativement rapides, il est important de réduire les temps d'acquisition d'une tomographie.

### 3.2.1. Conditions expérimentales de la ligne ID15

Comme l'absorption des rayons X par un échantillon de cuivre de 1 mm d'épaisseur est élevée, nous avons utilisé la ligne de haute énergie ID15 de l'ESRF. Pour les expériences de microtomographie un wiggler de sept périodes est utilisé. Le champ magnétique maximum est de 1,84 T, ce qui correspond à une énergie critique de 44keV. Les distances typiques entre l'échantillon et la source et l'échantillon et le détecteur sont 65 m et 0,2 m respectivement. Pour avoir un flux de photons plus élevé, la radiation blanche est utilisée au lieu de la radiation monochromatique [Di Michiel\_M.2005]. Pour éviter les artéfacts d'endurcissement, le faisceau de rayons X traverse différents filtres permettant ainsi d'éliminer les photons de faible énergie. Nous avons utilisé la ligne ID15 avec un « wiggler » constitué de 7 pôles de 1,8 Tesla. Ainsi nous avons utilisé une énergie d'environ 50 keV pour réaliser nos expériences.

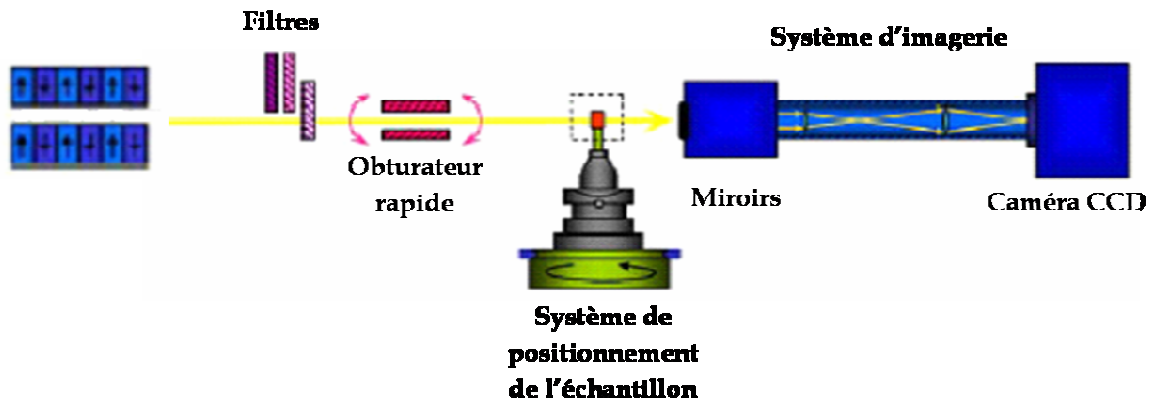


Figure 3.3. Schéma du dispositif expérimental à l'ESRF

Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure 3.3. L'échantillon est placé dans un système de positionnement qui nous permet de l'aligner parallèlement à l'axe du faisceau avec une très bonne précision. Ce système permet à l'échantillon de tourner par rapport au détecteur et en plus il permet le déplacement dans les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les rayons X traversant l'échantillon sont transformés en lumière visible par un écran phosphorescent et collectés par une caméra CCD. Pour éviter des vibrations durant les expériences, le système de positionnement et celui de collection des images sont montés sur une table de marbre. Les images de haute résolution ont été obtenues grâce à un scintillateur dopé en Europium d'un micron d'épaisseur. Ensuite les images sont grossies neuf fois avec un objectif de microscope et finalement enregistrées avec une camera Frelon  $2048 \times 2048$ . Les caractéristiques de la caméra sont une taille de pixel de  $1,4 \mu\text{m}$  et un temps d'acquisition d'une image complète de 200 ms. Nous avons pris 650 radiographies à différentes positions angulaires dans un intervalle angulaire de  $180^\circ$  pour réaliser une tomographie. La résolution spatiale et la qualité des images dépendent d'un ensemble de paramètres plus ou moins liés entre eux : la source de rayons X (taille, type et nature des rayons), l'échantillon (forme et taille), le détecteur (dimensions et résolution), le temps d'acquisition et la reconstruction des images (adaptation des méthodes et minimisation des artéfacts). La résolution est calculée par l'équation III.4 [Vagnon\_A.2005], en prenant en compte tous les paramètres mentionnés ci-dessus.

$$\text{Résolution} = \sqrt{R_{\text{opt}}^2 + R_{\text{mot}}^2 + T_{\text{pixel}}^2 + \dots} \quad (\text{III.4})$$

où  $R_{\text{opt}}$  est la résolution fixée par le dispositif optique utilisé (wiggler, onduleur,...) et les caractéristiques du faisceau,  $R_{\text{mot}}$  le défaut d'alignement de l'échantillon provoqué par la tolérance de coaxialité de l'axe moteur et  $T_{\text{pixel}}$  la taille de pixel donné par la caméra. La valeur la plus limitante est la taille du pixel de la caméra ( $1,4 \mu\text{m}$  dans notre cas). Dans les conditions des nos expériences la résolution (taille de pixel effectif) a été estimée à  $1,6 \mu\text{m}$ .

### 3.2.2. Expériences *in situ*

Pour ces expériences de frittage *in-situ*, nous avons utilisé un four électrique spécialement construit à l'ESRF. Ce four est schématisé dans la figure 3.4. Il contient trois orifices, un trou placé dans la partie inférieure du four qui nous permet d'introduire l'échantillon et deux autres pour laisser passer le faisceau, d'un côté et de l'autre. Le corps du four est un cylindre céramique de 10 mm de diamètre entouré par des résistances électriques utilisées comme système de chauffage. La température maximale que peut atteindre le four est 1250 °C. Un gaz, qui permet d'obtenir une atmosphère contrôlée à l'intérieur du four, est introduit dans la partie supérieure du four et s'échappe en bas, par le trou de passage de l'échantillon. Dans notre cas une atmosphère réductrice est nécessaire pour éviter l'oxydation des poudres de cuivre. Nous utilisons un mélange He-5% H<sub>2</sub>.

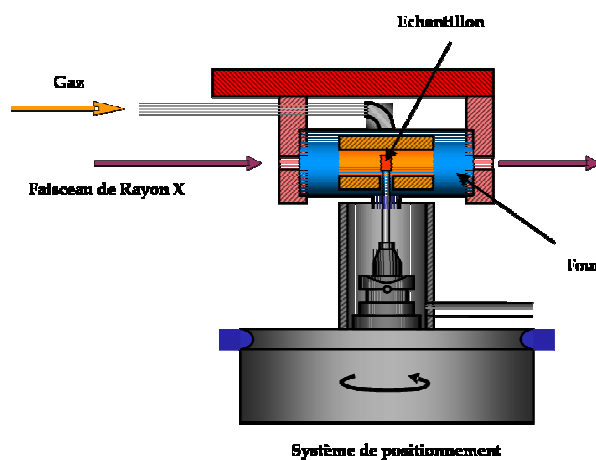


Figure 3.4. Schéma du four utilisé à l'ESRF pour réaliser les expériences du frittage *in-situ*

L'échantillon est collé sur une tige d'alumine, qui est fixée sur le système de positionnement. Un tube d'aluminium aide au refroidissement du gaz chaud à la sortie du four. Comme l'hydrogène est inflammable quand il est en contact avec l'oxygène, un flux d'azote est introduit à fin d'éviter que l'hydrogène chaud provenant du four ne s'enflamme à la sortie du four.

L'étalonnage de la température du four est empirique. La température est mesurée par un thermocouple placé dans le cylindre en céramique à quelques millimètres de l'échantillon. Malheureusement le flux du gaz froid rentrant dans le four entraîne une certaine hétérogénéité thermique au voisinage de l'échantillon donc la température mesurée n'est pas exactement celle de l'échantillon. En conséquence nous avons réalisé un étalonnage en mesurant la température donnée par le thermocouple à la fusion d'un échantillon de cuivre,  $T_f = 1083^\circ\text{C}$ , température proche de la température maximale d'utilisation du four. La valeur obtenue était autour de  $1120^\circ\text{C}$ . Nous avons supposé que l'écart entre la température mesurée et la température de l'échantillon était constant aux températures de frittage (autour de  $1050^\circ\text{C}$ ).



Une photo du dispositif expérimental à la ligne ID15 est montrée sur la figure 3.5.

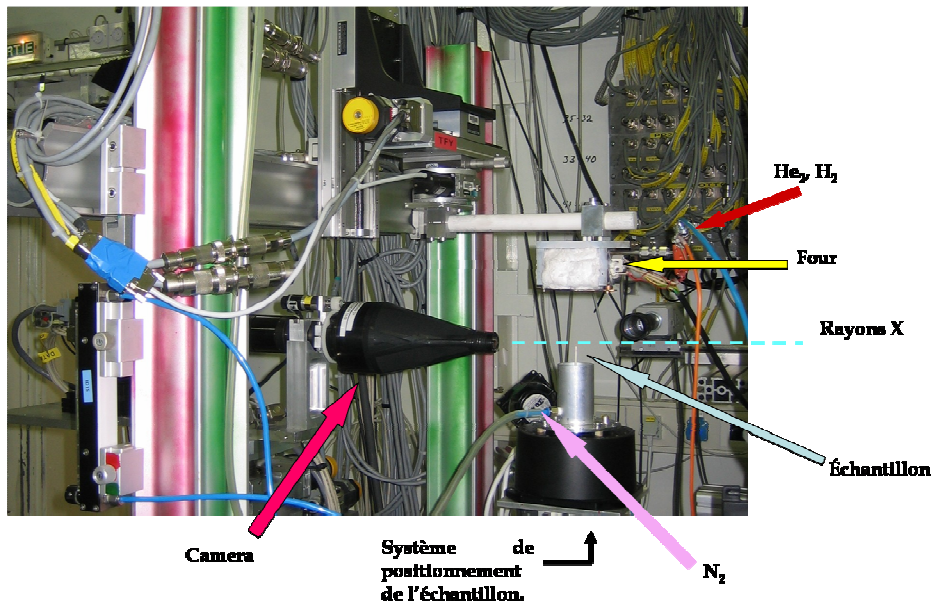


Figure 3.5. Dispositif expérimental utilisé à l'ESRF

### 3.2.3. Préparation des échantillons

Pour étudier le frittage de systèmes hétérogènes de poudres nous avons préparé trois différents types d'échantillons. Le premier consiste en une poudre de cuivre avec une distribution de taille large (0-63  $\mu\text{m}$ ). Pour ce type d'échantillon, nous avons versé la poudre à l'intérieur d'un capillaire de quartz d'un millimètre de diamètre intérieur. Ensuite nous avons coupé le capillaire pour obtenir une longueur d'environ 6 mm. Finalement le bas du capillaire a été enfilé et collé dans une tige d'alumine avec une colle céramique résistante à haute température. La tige d'alumine a été introduite dans un tube d'alumine de 3 mm de diamètre, qui a été fixée sur le système de positionnement de l'échantillon décrit plus haut.

Le deuxième échantillon est un mélange de poudres de cuivre et d'alumine avec 16% en volume d'alumine ; la même distribution de taille de particules de cuivre a été utilisée et les particules d'alumine ont été tamisées entre 40 et 63  $\mu\text{m}$ . Nous avons homogénéisé le mélange de poudres dans un turbula comme nous l'avons déjà expliqué dans le paragraphe 2.2. Ensuite nous avons versé le mélange de poudres à l'intérieur du capillaire comme nous l'avons fait précédemment pour le cuivre.

Le troisième type d'échantillon a été réalisé à partir d'un mélange de poudres de cuivre et de sel avec 15% en volume de sel dans le but d'obtenir un matériau poreux. Ce mélange a été versé dans un capillaire et pré-fritté à 450 °C durant une demi heure dans un four sous atmosphère réductrice ( $\text{N}_2 + 10\%\text{H}_2$ ). Ensuite le capillaire a été enlevé et le sel dissous dans de l'eau distillée. Finalement l'échantillon obtenu a été à nouveau introduit dans un capillaire et collé à une tige d'alumine de la même façon que les échantillons précédents.

Les poudres utilisées pour la préparation des échantillons sont décrites dans la section 1.4. Nous présentons un schéma des échantillons utilisés et une photo du cylindre poreux prise au microscope électronique à balayage dans la figure 3.7. Nous pouvons observer à la surface du cylindre les gros pores créés par l'élimination du sel.

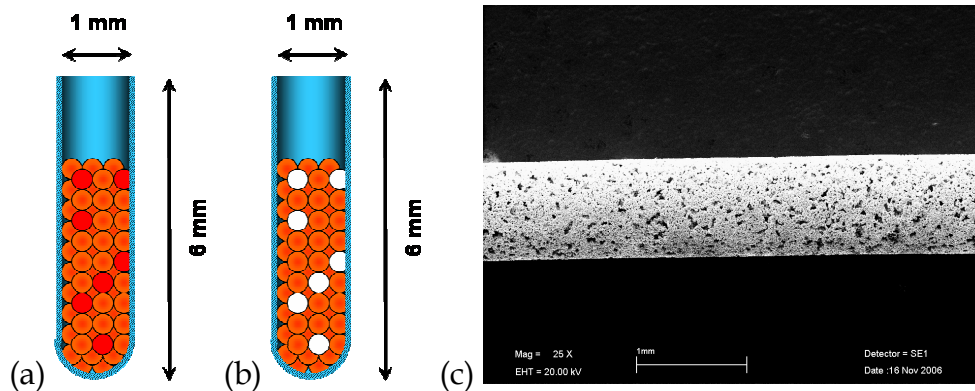


Figure 3.7. Échantillons utilisés pour les expériences de microtomographie in-situ, (a) cuivre normal, (b) composite cuivre-alumine et (c) cylindre poreux de cuivre

### Cycles thermiques

Les cycles thermiques utilisés pour le frittage des trois échantillons sont montrés dans la figure 3.6. Le temps et la température auxquels les tomographies ont été prises sont indiqués avec des symboles. Nous avons pris 4 tomographies à différentes positions le long de l'axe vertical de l'échantillon avant de commencer le chauffage, à fin de pouvoir reconstruire un empilement qui sera utilisé pour réaliser des simulations numériques dans le dernier chapitre. La vitesse de chauffage et de refroidissement a été de 40 °C par minute, et nous avons fait des paliers d'environ deux minutes pour prendre des tomographies aux températures inférieures à la température du palier. Le frittage s'est déroulé dans deux paliers successifs à 1050 et 1060°C. Les temps du palier n'ont pas été les mêmes pour les 3 matériaux. La durée du 1<sup>er</sup> palier a été de 120 min pour le cuivre « normal », 90 min pour le poreux et 70 min pour le composite. Les durées du deuxième palier ont été 75, 60 et 30 min respectivement.

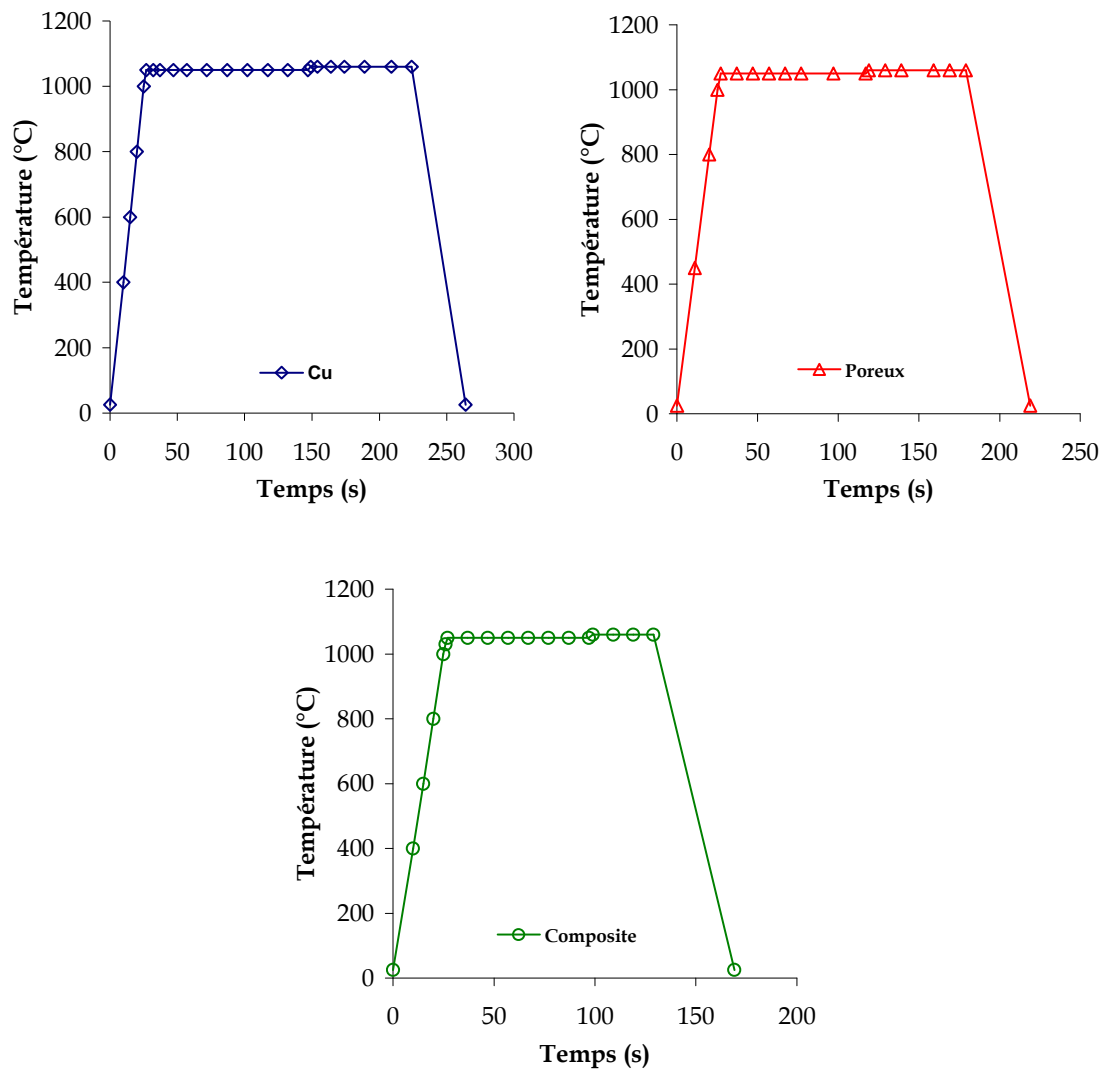


Figure 3.6. Cycles de température utilisés pour les essais de frittage *in situ* pour les trois échantillons avec indication des temps auxquels ont été pris les tomographies (symboles)

### 3.3 Analyse visuelle des images

Dans la figure 3.8, nous montrons des images en 2D (coupes virtuelles) obtenues après la reconstruction pour les trois échantillons avant et après frittage. Nous pouvons par exemple observer les gros pores générés par l'élimination du sel dans les figure 3.8c et d. Nous pouvons noter que les particules d'alumine sont difficilement discernables de la porosité à l'œil. Leurs niveaux de gris sont très proches, à cause de la faible densité des particules d'alumine,  $1,45 \text{ g/cm}^3$ . En conséquence nous ne pourrions pas faire la distinction numériquement. Malgré le faible contraste nous observons une distribution à peu près homogène des particules d'alumine à l'intérieur de l'échantillon.

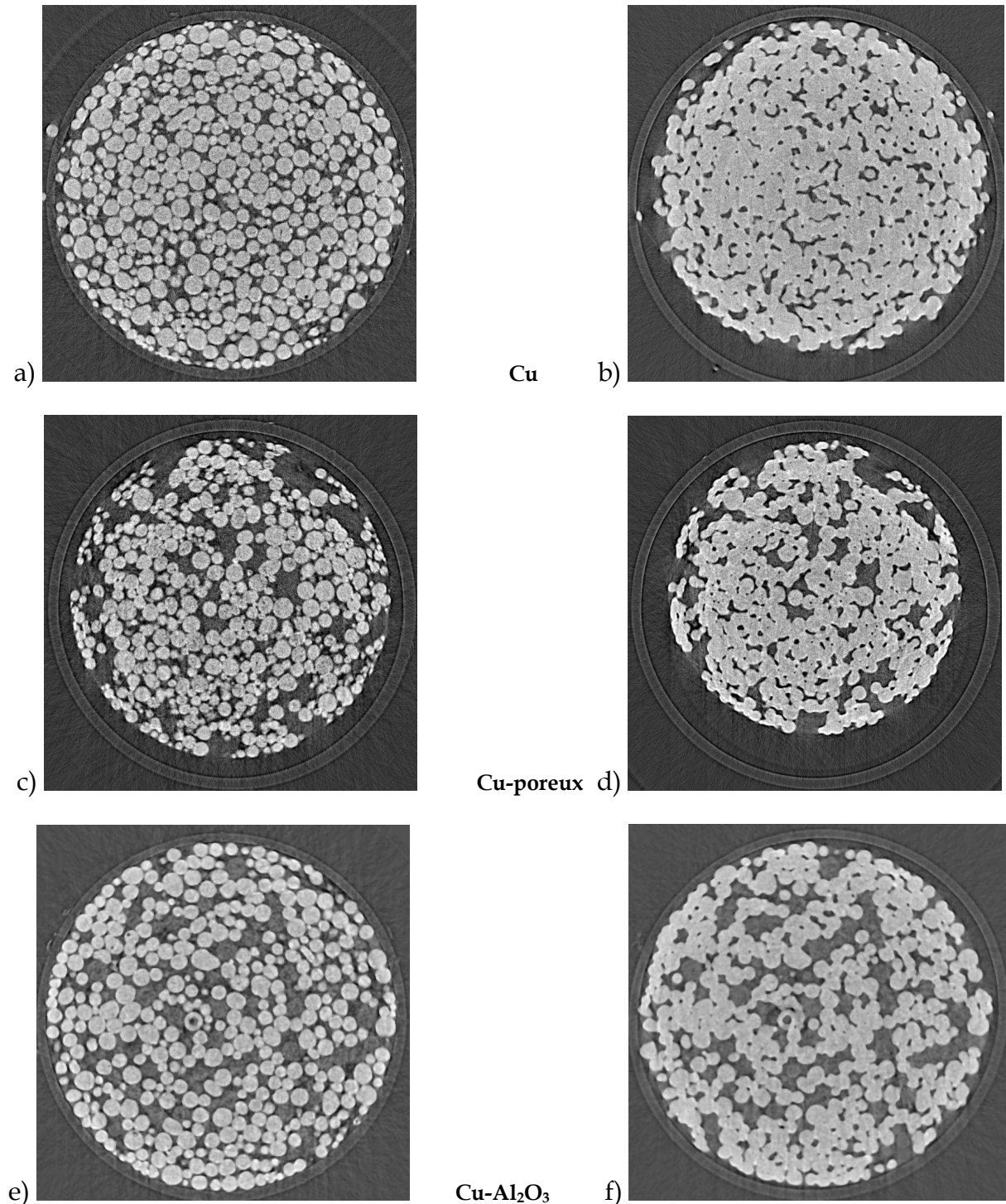


Figure 3.8. Coupes virtuelles avant de chauffer a), c) et e), et après frittage b), d) et f) des matériaux cuivre, poreux et composite respectivement

Nous présentons le volume complet des trois échantillons dans la figure 3.9. Dans le cas du matériau poreux (figure 3.9d) nous observons que les gros pores sont distribués de façon à peu près homogène. Dans le composite, comme précédemment, nous distinguons à peine les particules d'alumine au centre des plus grosses porosités.

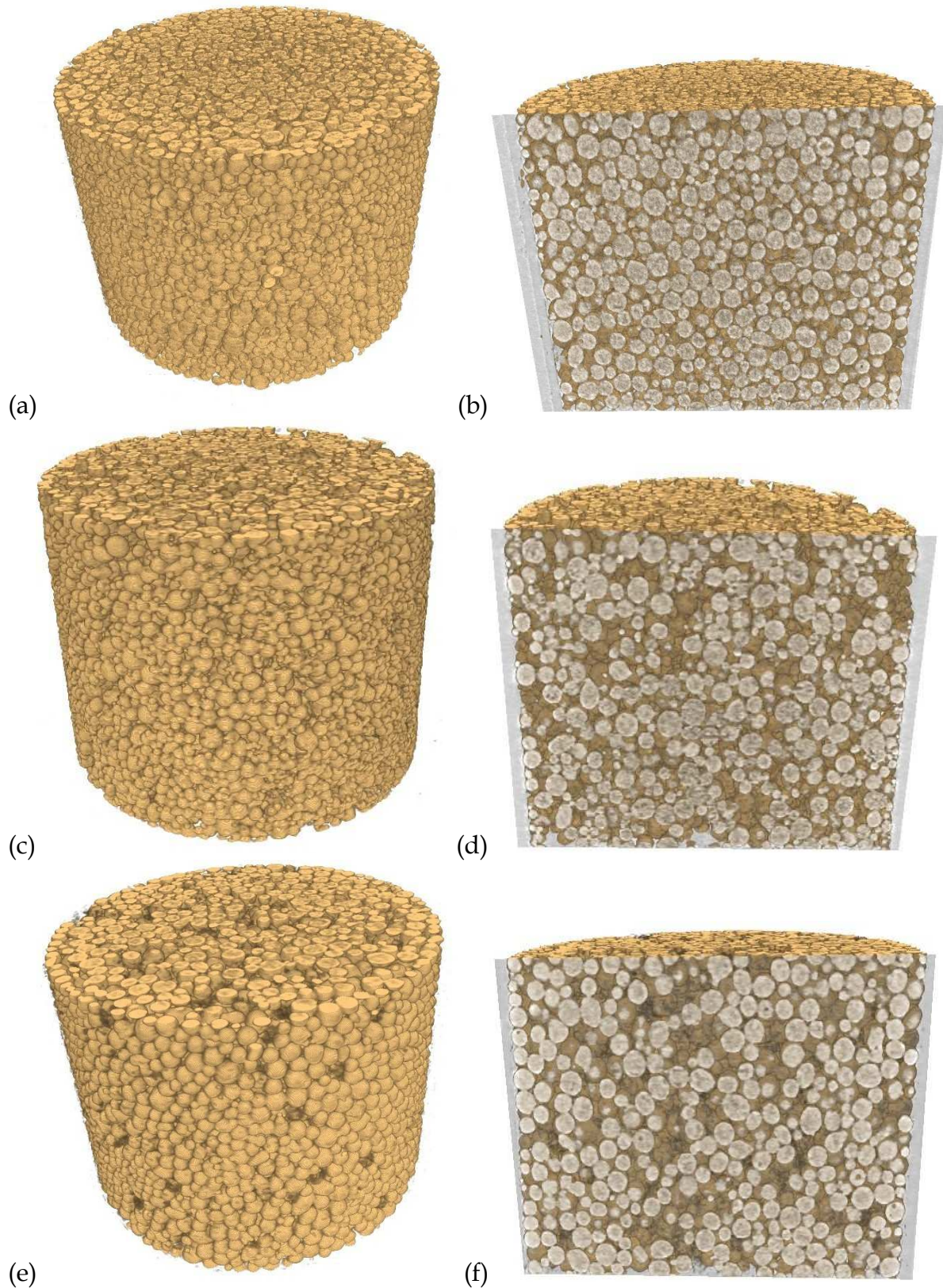


Figure 3.9. Images 3D reconstruites du volume maximal observé par microtomographie des 3 type d'échantillons. Les représentations sont respectivement vues de l'extérieur ou selon une coupe virtuelle au sein de l'échantillon pour : (a) et (b) cuivre normal, (c) et (d) matériau poreux, (e) et (f) composite. Le diamètre des échantillons est environ 1 mm

### 3.3.1 Méthodes d'analyse quantitative

Les images obtenues de la reconstruction des essais de tomographie ont été traitées avec la finalité d'analyser différentes caractéristiques du frittage, comme l'évolution de taille de grains et pores, le nombre de coordination, la taille des cols, le rapprochement des centres des particules et le déplacement des particules. Ce paragraphe va présenter les méthodes utilisées pour chaque analyse réalisée.

#### *Transformation des images en images binaires*

Les images brutes reconstruites de la tomographie présentent un histogramme avec différents niveaux de gris, contenant principalement deux pics, un représentant les pores et le capillaire et l'autre associé aux particules. Cependant le niveau de gris de particules présente des défauts car celles situées au centre de l'échantillon sont plus foncées que celles placées au bord. En plus la différence des niveaux de gris d'une même particule peut varier entre le centre et le bord de la particule, (les valeurs de niveaux de gris vont de 170 à 240). Ce défaut dans les images n'est pas si évident à voir à l'œil mais il est détecté automatiquement et comme conséquence le seuillage n'est pas facile. Pour corriger ces défauts nous avons utilisé un filtrage moyen pour homogénéiser les niveaux de gris à l'intérieur de chaque particule et dans tout l'ensemble des particules. La figure 3.10 montre une image avant et après filtrage.

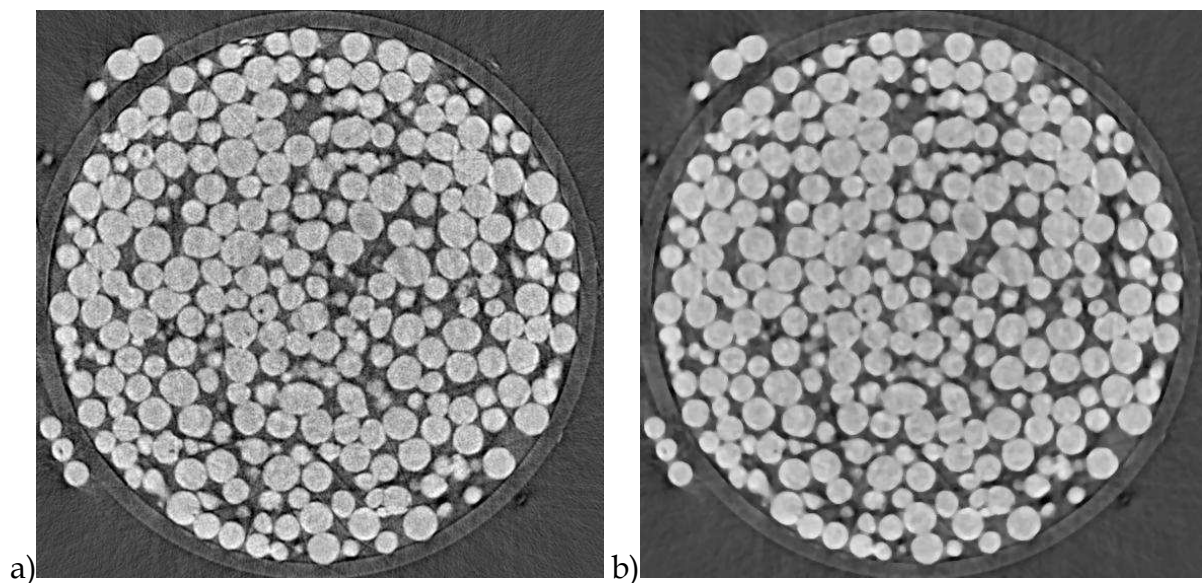


Figure 3.10. Coupes virtuelles 2D du volume de cuivre, a) avant et b) après filtrage

Ensuite nous avons utilisé les images filtrées pour obtenir les images binaires. La procédure commence par un seuillage des images filtrées. Cette opération de seuillage permet de séparer la phase solide (particules) et la phase poreuse en donnant une image en blanc et noir. Le seuillage automatique proposé par le logiciel Aphelion a bien marché grâce au bon contraste de niveaux de gris de l'image filtrée. Cependant la densité relative calculée dans l'image de départ après seuillage était très élevée pour un empilement de ce type (environ 0,69). Nous avons réalisé un

seuillage manuel, avec comme critère le fait d'obtenir la densité relative d'un empilement de poudres compact dense, c'est-à-dire autour de 0,64. Une fois que cette densité a été obtenue, les mêmes conditions de seuillage ont été utilisées pour toutes les autres images analysées. Ensuite nous avons réalisé une fermeture conditionnelle (dilate l'image d'entrée et reconstruit l'image résultante sur celle-ci en effectuant des érosions géodésiques) pour éliminer les défauts à l'intérieur de grains (petits trous), comme on l'observe dans l'image 3.11a. Mais les plus gros trous sont difficiles à éliminer. Ensuite nous avons fait une ouverture conditionnelle (érode l'image d'entrée et reconstruit l'image résultante sous celle-ci en effectuant des dilations géodésiques) avec la finalité d'éliminer des petits points blancs qui ne font pas partie des particules. La figure 3.11 montre la séquence suivie pour obtenir l'image binaire corrigée.

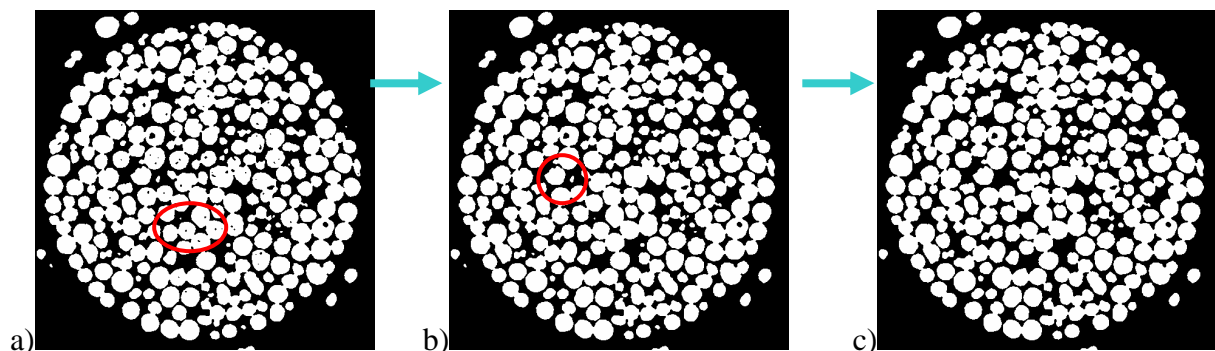


Figure 3.11. Traitement des images binaires, a) seuillage, après b) fermeture et c) ouverture conditionnelles

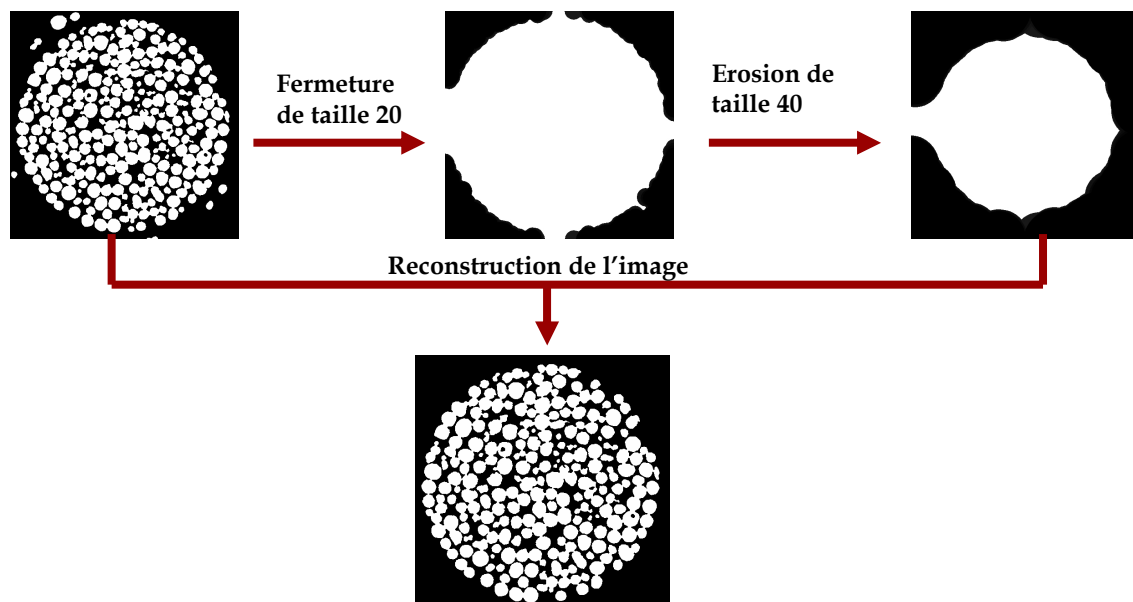


Figure 3.12. Élimination des grains à l'extérieur du capillaire

Pour éliminer les particules de cuivre à l'extérieur du capillaire nous avons réalisé une fermeture de taille 20 pixels pour fermer toute la porosité dans l'échantillon et

ensuite une érosion, comme on le montre dans la figure 3.12. Après l'érosion la nouvelle image est reconstruite en combinant cette image avec l'image de départ, et les grains placés à l'extérieur du capillaire sont éliminés.

### *Calcul de la densité relative*

Les conditions expérimentales nous permettent d'observer un volume d'environ 1 mm<sup>3</sup> de l'échantillon. Cependant le volume de poudres bouge par rapport au détecteur et au faisceau de rayons X à cause des déformations du système porte-échantillon et de l'échantillon lui-même soit en fonction de la température (dilatation thermique) soit en fonction du temps (frittage, dégazage). Nous avons seulement pu suivre un volume cylindrique de diamètre 1 mm et hauteur 0,48 mm du début à la fin du frittage.

Pour calculer la densité relative, nous avons utilisé les images binaires, en prenant un volume cubique à l'intérieur de l'échantillon de 380x380x380 μm<sup>3</sup>, qui a été le même tout au long de l'expérience. La densité relative est obtenue en divisant le nombre de voxels de la phase solide par le nombre total de voxels de l'image (i.e ; le volume géométrique). Nous montrons dans la figure 3.13 le volume de cuivre normal dans lequel nous avons mesuré la densité relative, en 3D et en coupe 2D, au début et à la fin du frittage.

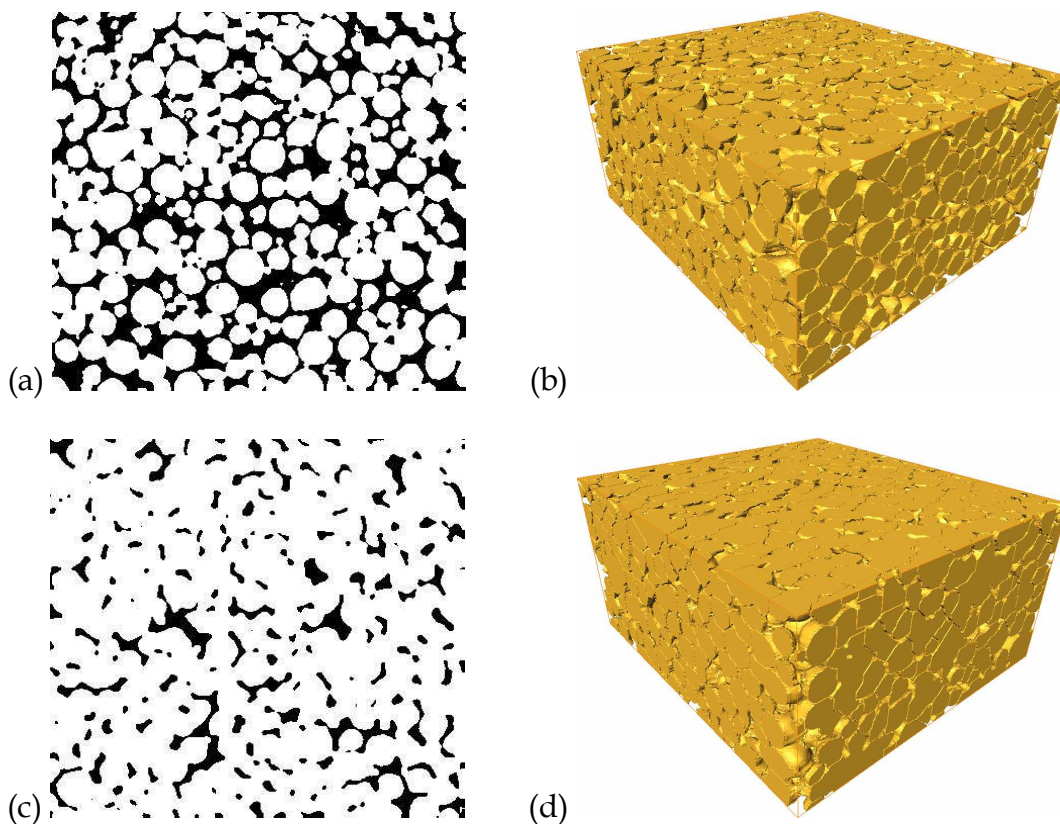


Figure 3.13. Volumes de 380x380x380 μm<sup>3</sup> et coupe virtuelle à l'intérieur de l'échantillon utilisés pour calculer la densité relative. a) et b) avant chauffage et c) et d) après frittage



Les densités relatives initiales et finales mesurées pour les trois échantillons sont montrées dans le tableau 3.1. La densité relative du composite correspond au rapport du volume de la matrice (Cu) sur la somme du volume des pores et des inclusions.

Matériau	Densité Relative Initiale ( $D_0$ )	Densité Relative finale ( $D_f$ )
Cu	0,645	0,800
Poreux	0,559	0,735
Composite	0,543	0,605

Tableau 3.1. Densités relatives avant et après frittage mesurées à partir des images reconstruites

### *Séparation de grains*

Nous avons utilisé les images binaires sans les grains extérieurs au capillaire. L'algorithme de séparation de grains est une adaptation de la méthode proposée par le logiciel Aphelion, qui est fondée sur la ligne de partage des eaux de la fonction distance, comme l'a fait J.P. Rivière [Rivière\_J.P.2005]. La séquence des opérations réalisées pour la séparation de particules est montrée dans la figure 3.14, l'algorithme de séparation des particules issu de la segmentation des images. Cette séparation est facilement observable au début du frittage et est de plus en plus difficile quand le frittage avance car les contacts entre particules grossissent et les changements de courbure entre deux particules sont moins prononcés. La séparation des particules a été pertinente jusqu'à 0,75 de densité relative. Nous avons commencé avec environ 1000 particules détectées dans une image et finalement les particules qui ont été suivies pendant le frittage ont été au nombre de 500 environ. Cette réduction du nombre de particules est notamment due aux défauts de « rings » dans les images, qui n'ont pas pu être totalement éliminés avec les outils utilisés dans ce travail.

### *Distribution de taille de particules*

Pour calculer la taille de particules nous avons utilisé deux méthodes ; dans la première les images des grains séparés ont été employées ; nous avons mesuré le volume de chaque grain et calculé le diamètre de la sphère de même volume. Ensuite les particules sont classées par leurs diamètres en ordre ascendant et le volume pour chaque classe de diamètre est calculé et divisé par le volume total des particules pour obtenir la fraction en volume. La distribution de taille obtenue au début du cycle pour le cuivre normal est montrée dans la figure 3.16. Cette méthode est affectée par la précision de la séparation de particules, qui se dégrade quand le frittage avance.

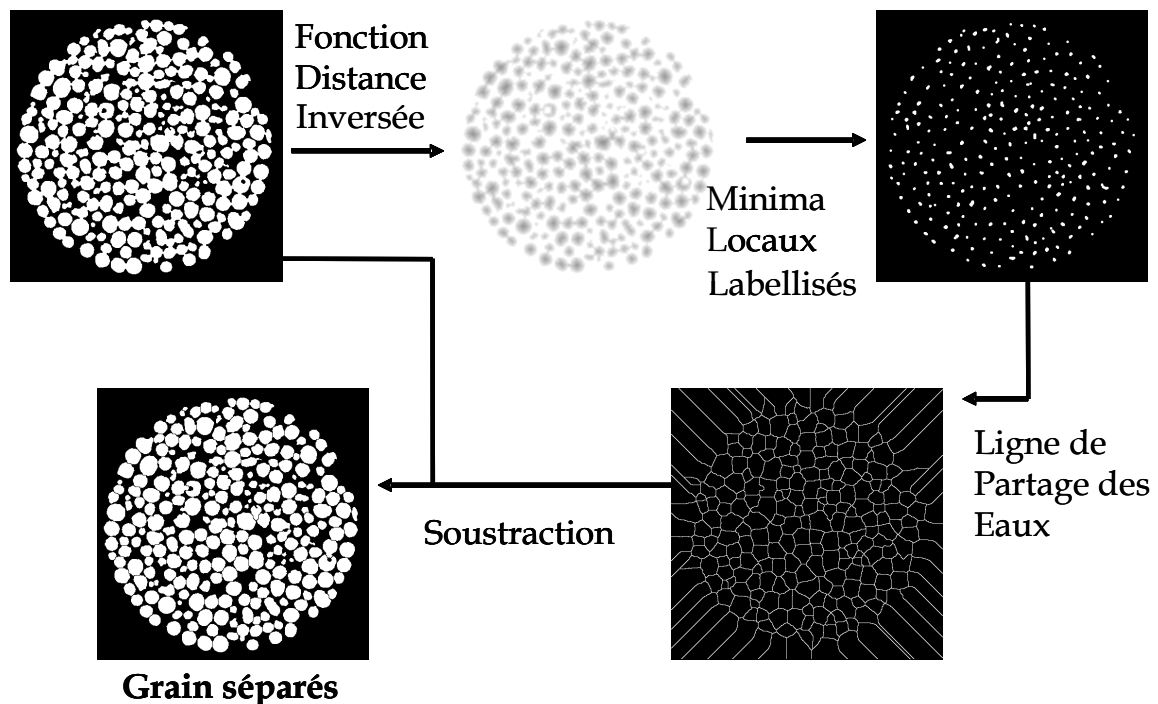


Figure 3.14. Algorithme de séparation de grains

La deuxième méthode a consisté à réaliser une granulométrie de la phase solide à partir des images binaires suivant la procédure schématisée sur la figure 3.15. Nous faisons une ouverture (érosion suivie d'une dilatation) par un élément structurant (dans le cas de la figure 3.15 un carré) de la taille 1 (contenant  $2n+1$  pixels) sur chacun des pixels de la phase étudiée. Après l'ouverture, le nombre de pixels qui a disparu est compté. Puis une seconde ouverture de taille 2 est réalisée et les nouveaux pixels disparus sont à nouveau comptabilisés. On continue les ouvertures en augmentant la taille de l'élément structurant jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'objet dans l'image. À la fin nous obtenons les résultats sous la forme d'une distribution de taille [Babin\_P.2005].

La limitation de cette technique est liée d'une part à la résolution des images, car la taille minimale accessible est deux fois la taille du voxel, c'est-à-dire, dans nos conditions expérimentales  $3,2 \mu\text{m}$ . D'autre part la forme de l'élément structurant choisi joue un rôle important. Nous avons choisi un octaèdre, qui semblait le plus approprié car les particules sont quasiment sphériques. Les résultats obtenus pour notre poudre de cuivre au début du frittage sont présentés sur la figure 3.16. Nous avons seulement pris en compte les particules qui ne touchaient pas le bord des images. Cette méthode donne une distribution plus large, avec beaucoup plus de petites particules. Elle nous semble meilleure car elle ne dépend pas du processus de séparation des particules.

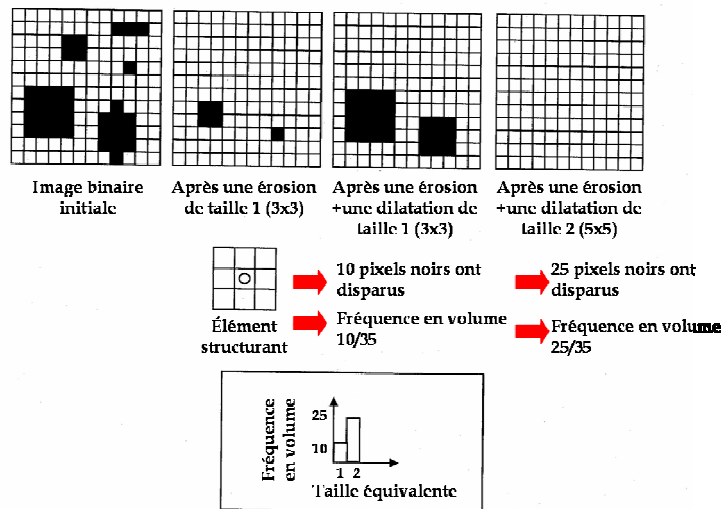


Figure 3.15. Principe de la granulométrie. Séquences d'érosion et dilatation sur un exemple d'image binaire. Histogramme de tailles d'objet résultant [Babin\_P.2005]

Nous avons utilisé la même technique pour mesurer la distribution de taille de la porosité en utilisant aussi un octaèdre comme élément structurant.

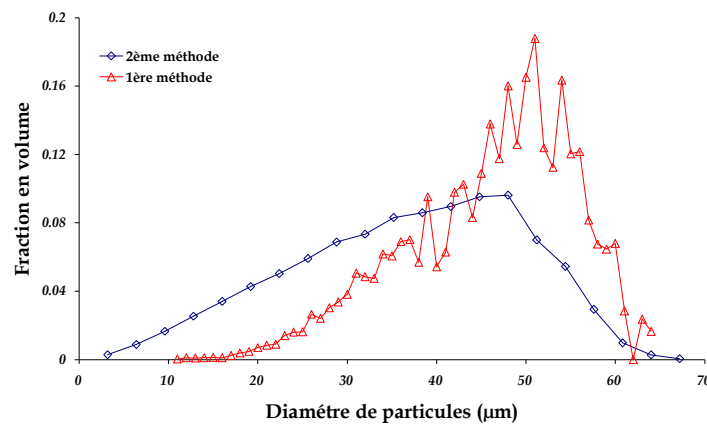


Figure 3.16. Granulométrie de la poudre de cuivre obtenue en utilisant les deux méthodes

### Nombre de coordination

Pour obtenir la coordianance de particules nous avons utilisé des images de grains séparés et des images de cols, qui sont obtenues en faisant la différence entre les images binaires et celles avec les grains séparés. Nous avons labellisé les images en donnant un numéro à chaque objet (grain ou col). L'algorithme prend une particule et trouve les cols à la condition que la distance entre les deux particules soit au moins supérieure à la taille d'un pixel. Ensuite il cherche les particules qui sont liées au même col. S'il y a des particules qui se trouvent deux fois, le numéro répété est éliminé. Finalement nous obtenons un histogramme du nombre de coordination

comme on le montre dans la figure 3.17. Cette technique a été antérieurement utilisée par Marmottant et al. pour mesurer la coordination de compacts de NaCl [Marmottant\_A.2008].

Le nombre de coordination médian est celui avec la plus grande fréquence dans l'histogramme ; le nombre moyen est obtenu en faisant une moyenne en nombre de particules. Dans l'exemple de la figure 3.17, on trouve un nombre médian de 7 et un nombre moyen de 8,1.

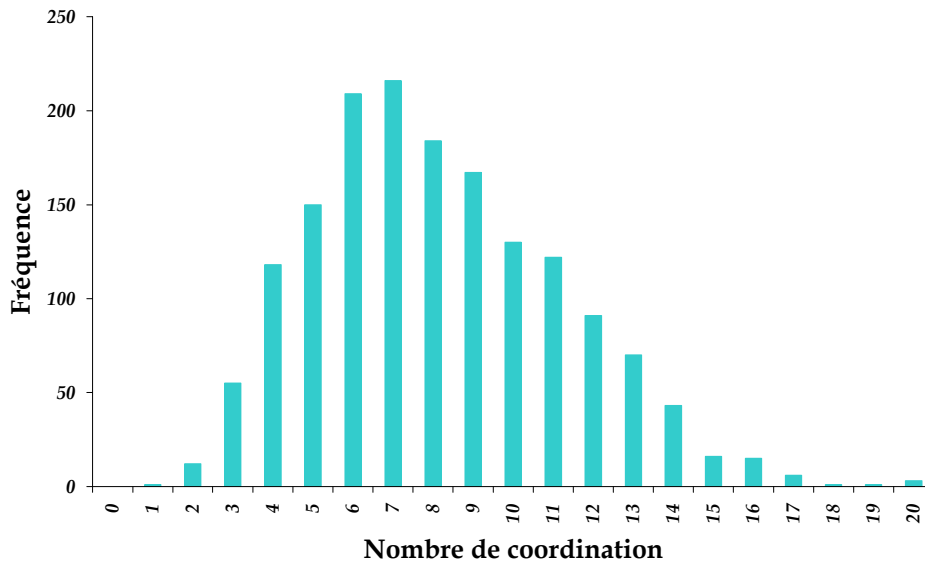


Figure 3.17. Exemple d'histogramme du nombre de coordination

### Mesure de contacts interparticulaires

L'obtention de la taille du col formé entre deux particules en contact au cours du frittage est un peu plus compliqué car il faut faire des hypothèses sur la forme de col. Le plus logique est de supposer que les cols ont une forme cylindrique de hauteur  $H$  égale à 1 voxel. Donc le rayon du col  $a$  est calculé en partant du volume  $V$  du col dont la détermination a été expliquée dans le paragraphe « Nombre de coordination » :

$$a = \sqrt{\frac{V}{\pi H}} \quad (\text{III.5})$$

Cependant la précision sur la taille du col n'est assez bonne pour les cols avec des formes très irrégulières. L'erreur peut atteindre plus de 50%. Un problème additionnel est lié à la résolution des images : les cols très petits ne sont pas mesurables. Le rayon de contact minimum détectable entre deux particules de même taille est estimé par la formule [Vagnon\_A.2008] :

$$\frac{a_{\min}}{r} \approx \sqrt{\frac{2p}{r}} \quad (\text{III.6})$$

où  $r$  est le rayon de particules et  $p$  est la résolution des images (taille du voxel) ; dans notre cas  $p$  est égal à  $1,6 \mu\text{m}$ . Une image 3D des cols au début et en fin de frittage est présentée dans la figure 3.18. Nous pouvons noter qu'avant de commencer le chauffage les cols ont déjà une taille significative, à cause de la résolution limite dans les images. À la fin du frittage les cols forment un réseau connecté dans tout l'échantillon. Nous avons quand même utilisé cette méthode et les résultats obtenus seront commentés plus loin, mais ces résultats seront analysés avec grande prudence.

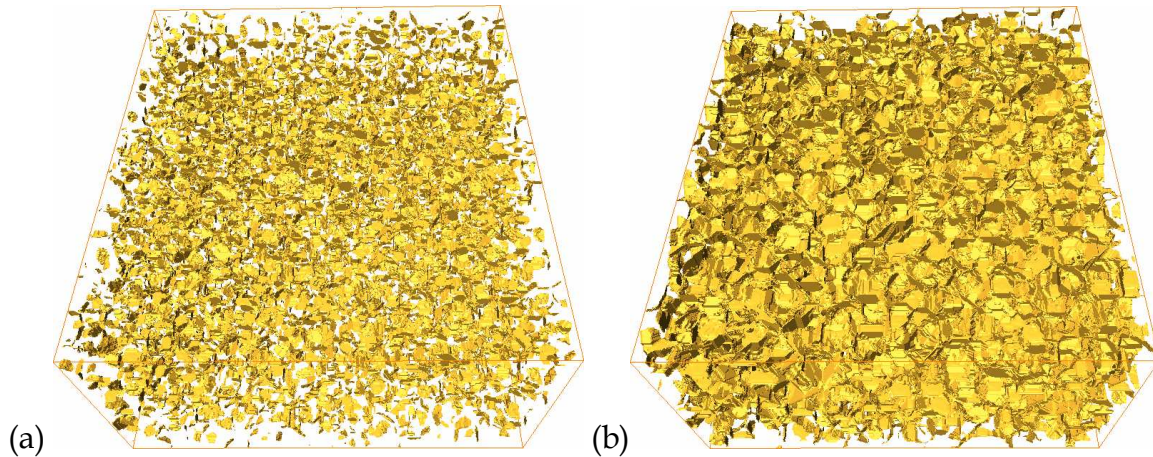


Figure 3.18. Image de cols au début (a) et fin (b) du frittage

### ***Rapprochement des centres de particules***

La densification pendant le frittage est associée au rapprochement de centres de particules en contact. Pour mesurer l'évolution de la distance entre deux particules en contact, nous avons développé un programme en langage C, qui est capable d'identifier une même particule dans toutes les images. Le programme prend le centre de gravité et le volume d'une particule dans la première image et ensuite cherche les coordonnées du centre de gravité d'une particule qui se trouve le plus près dans la deuxième image. Après il compare les volumes entre les particules des deux images pour vérifier s'il s'agit bien de la même particule. Finalement il nous donne les numéros de la particule dans la première et deuxième image et nous calculons la distance entre les centres de gravité de deux particules en contact à chaque image prise. Nous avons aussi utilisé les coordonnées des particules pour suivre leurs déplacements durant le frittage. La figure 3.19 montre deux particules en contact au début et après frittage; on observe la croissance du contact et le rapprochement entre les deux particules.

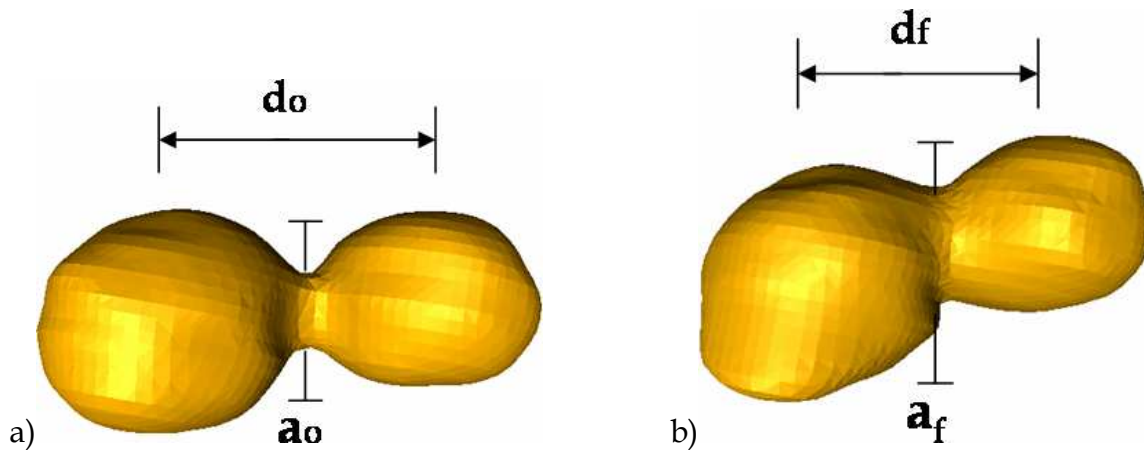


Figure 3.19. Couple de particules en contact à l'état initial a), et final b)

### 3.4. Résultats

Les techniques d'analyse d'images décrites ci-dessus nous ont permis d'obtenir une série de données quantitatives, permettant de suivre l'évolution microstructurale au cours du frittage. Maintenant nous allons étudier ces données pour les différents matériaux choisis, avec pour but de mieux comprendre le phénomène de frittage. Nous allons commencer par les paramètres classiques qui nous renseignent sur l'évolution de la microstructure au cours du frittage comme la densité, la porosité, le nombre de coordination, le rapprochement des centres des particules et la taille de contacts. Ensuite nous analyserons le réarrangement des particules durant le frittage et nous proposerons une façon de le quantifier.

#### 3.4.1. Évolution de la densité relative

La densité relative des trois échantillons est tracée en fonction de la température dans la figure 3.20. Pour le composite nous avons calculé la fraction d'alumine dans le volume analysé en supposant que la densité relative de départ était 0,65. La différence entre cette valeur et la densité relative obtenue à partir des images qui intègrent l'alumine dans la porosité nous donne une fraction en volume d'alumine de 16%. Comme les particules d'alumine ne réagissent pas avec le cuivre, la fraction des inclusions reste constante durant tout le cycle du frittage. Nous pouvons donc estimer la densité à chaque instant.

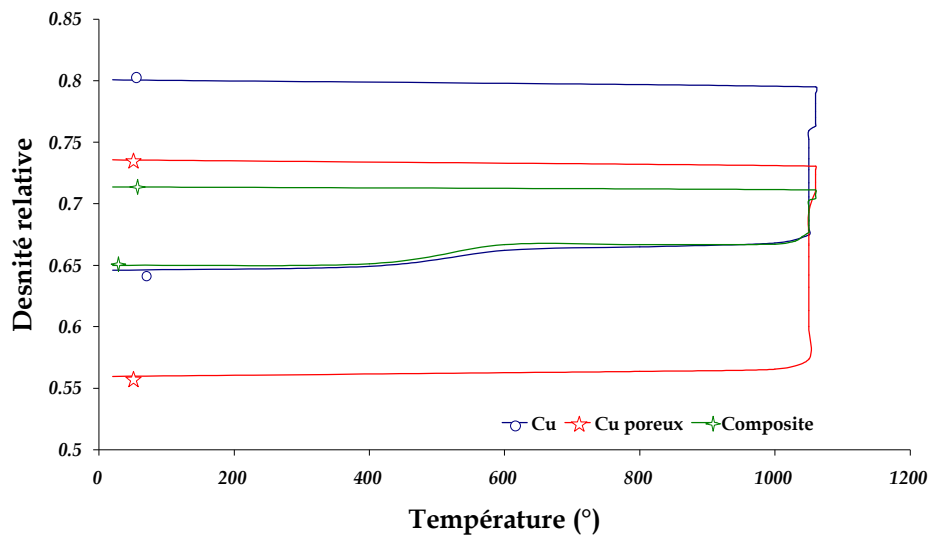


Figure 3.20. Variation de la densité relative au cours du cycle de frittage

On observe que les comportements du cuivre et du composite sont similaires durant la période du chauffage. Cependant, durant le premier palier de frittage, la densification du composite est gênée par la présence des inclusions. Dans le cas du matériau poreux, la densité relative du départ est plus faible mais la densification est plus importante.

Le rapport de densification utilisé dans la section 2.3, a été calculé pour les trois échantillons après frittage (tableau 3.2). Le matériau poreux a montré le plus grand rapport (0,31) ensuite le cuivre normal (0,24), puis le composite (0,1). Néanmoins comme les cycles thermiques ont été différents pour les trois échantillons, la comparaison à la fin du frittage n'est pas très pertinente, donc nous avons calculé ce rapport à l'issue du palier commun de 60 min à 1050°C. On trouve que le rapport de densification du matériau poreux (0,17) est deux et quatre fois plus grand que celui du cuivre normal et composite respectivement.

Matériau	Densité relative initiale ( $D_0$ )	Densité relative au début palier ( $D_{0p}$ )	Densité relative après 60 à 1050°C ( $D_{60}$ )	$\frac{D_f - D_0}{D_0}$	$\frac{D_{60} - D_{0p}}{D_{0p}}$
Cu	0,645	0,665	0,727	0,24	0,09
Poreux	0,559	0,57	0,670	0,31	0,17
Composite	0,65	0,673	0,698	0,10	0,04

Tableau 3.2. Densités relatives et rapports de densification à différents temps de frittage

### 3.4.2. Nombre de coordination

A cause de la résolution spatiale des images le nombre de coordination est systématiquement surestimé. Nous avons approximativement calculé l'erreur introduite du fait de la résolution, en utilisant l'équation donnée par Vagnon et al. [Vagnon\_A.2008] qui suppose que toutes les particules sont de même rayon  $R$  :

$$\Delta Z \approx 15.5 \frac{2p}{2R} \quad (\text{III.7})$$

où  $\Delta Z$  est la surestimation du nombre de coordination et  $p$  la taille du voxel. Le rayon moyen en nombre a été calculé avec environ 40 000 particules obtenues de l'analyse des différentes images prises avant de chauffer la poudre. Avec notre résolution  $p = 1,6 \mu\text{m}$ , et le rayon moyen,  $R = 18,5 \mu\text{m}$ , on obtient une surestimation du nombre de coordination d'environ 1,3. Cette valeur a donc été soustraite du nombre de coordination trouvée. A noter que, la distribution de taille de particules étant large, l'hypothèse d'un rayon constant peut aussi entraîner une erreur dans le calcul de  $\Delta Z$ . Pour valider la surestimation du nombre de coordination calculé avec l'équation III.7, nous avons appliqué le traitement d'images à un empilement numérique créé avec le code dp3D (cf. chapitre 4), contenant la même distribution de taille de particules et le nombre de coordination moyen obtenu est comparé à celui donné par le code. La surestimation a été d'environ 1,1, ce qui est proche de la valeur calculée avec la équation III.7.

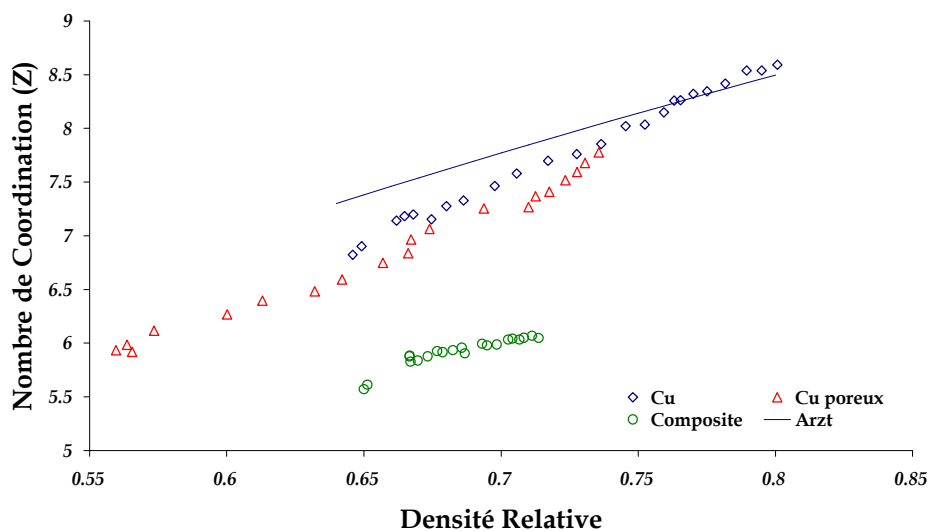


Figure 3.21. Evolution du nombre de coordination entre particules Cu-Cu des 3 échantillons testés et l'évolution prédite par Arzt [Arzt\_E.1982]

L'évolution du nombre de coordination moyen dans les volumes étudiés est tracée en fonction de la densité relative dans la figure 3.21. Nous montrons aussi l'évolution de la coordiance proposé par Arzt [Arzt\_E.1982] :



$$Z = Z_0 + 15,5 \left[ \left( \frac{D}{D_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (\text{III.8})$$

où  $Z$  et  $Z_0$  sont les nombres coordination actuel et initial et  $D$  et  $D_0$  les densités relatives actuelle et initiale de l'échantillon.

Dans le composite, il y a trois types de contacts, cuivre-cuivre, alumine-alumine et cuivre-alumine. Dans la figure 3.21, nous montrons seulement l'évolution de la coordination cuivre-cuivre, puisque nous n'avons pas pu séparer les particules d'alumine de la phase poreuse. Pour le cuivre normal et pour l'échantillon poreux on observe une augmentation du nombre de coordination quasi linéaire, de 6,8 à 8,5 et de 5,9 à 7,7 respectivement. Dans le cas du composite l'augmentation de la coordination entre particules de cuivre est très faible, de 5,6 à 6.

Il est intéressant de signaler que les courbes de coordination du cuivre et du matériau poreux sont très proches dans l'intervalle de densité : quand le matériau poreux atteint la même densité relative que le cuivre pur, le nombre de coordination est quasiment le même. Dans le cas du composite la coordination entre particules de cuivre est plus faible à même densité et augmente moins vite.

L'évolution du nombre de coordination moyenne a été comparée avec celle obtenue théoriquement par Arzt. Le nombre de coordination initial proposé par Arzt est plus élevé (7,3) que celui obtenu pour le cuivre (6,8) à la même densité. Puis on observe une augmentation plus rapide dans les expériences jusqu'à une densité de 0,75, où le nombre de coordination prédit par Artz est « rattrapé » par celui obtenu par analyse d'images. A partir de cette densité l'accord entre l'expérience et le modèle de Arzt devient bon. Rappelons que le modèle de Arzt est basé sur un modèle affine de la densification et sur une linéarisation de la fonction de distribution radiale des particules dans un empilement aléatoire dense (ce qui conduit à la surestimation du nombre de coordination initial 7,3 au lieu de la valeur 6 classiquement observée pour les empilements aléatoires compacts).

Pour comparer l'évolution de la coordination dans les trois échantillons nous avons tracé dans la figure 3.22 le rapport  $Z/Z_0$  ( $Z_0$ : nombre de coordination initial de chaque échantillon) en fonction du rapport  $D/D_0$ . Nous observons que les trois courbes sont linéaires et assez proches. La pente des courbes est de l'ordre de 1, c'est-à-dire que  $Z$  peut être décrit par la relation :

$$Z = Z_0 \frac{D}{D_0} \quad (\text{III.9})$$

Nous avons aussi tracé la courbe correspondant au modèle de Arzt. Elle sous-estime le taux de croissance du nombre de coordination, comme nous l'avons vu précédemment. Les différences entre Arzt et les résultats obtenus de la tomographie sont liées à la surestimation du nombre de coordination initial.

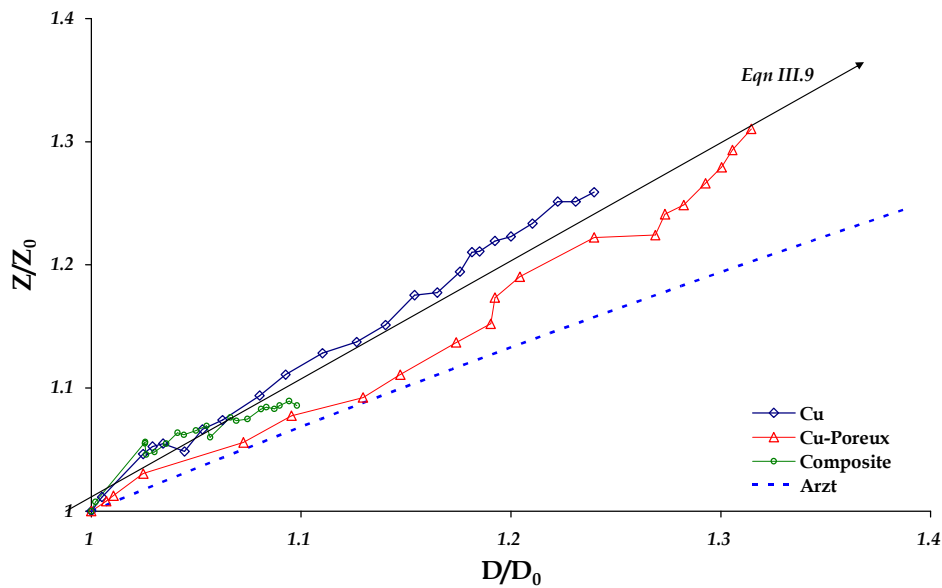


Figure 3.22. Évolution de la coordination normalisée en fonction de la densification

### 3.4.3. Taille de grains

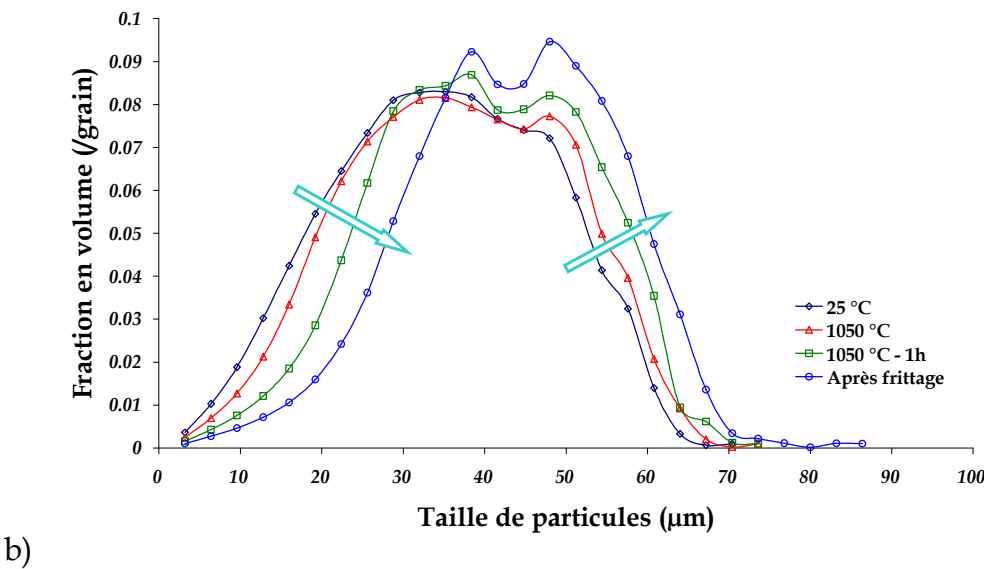
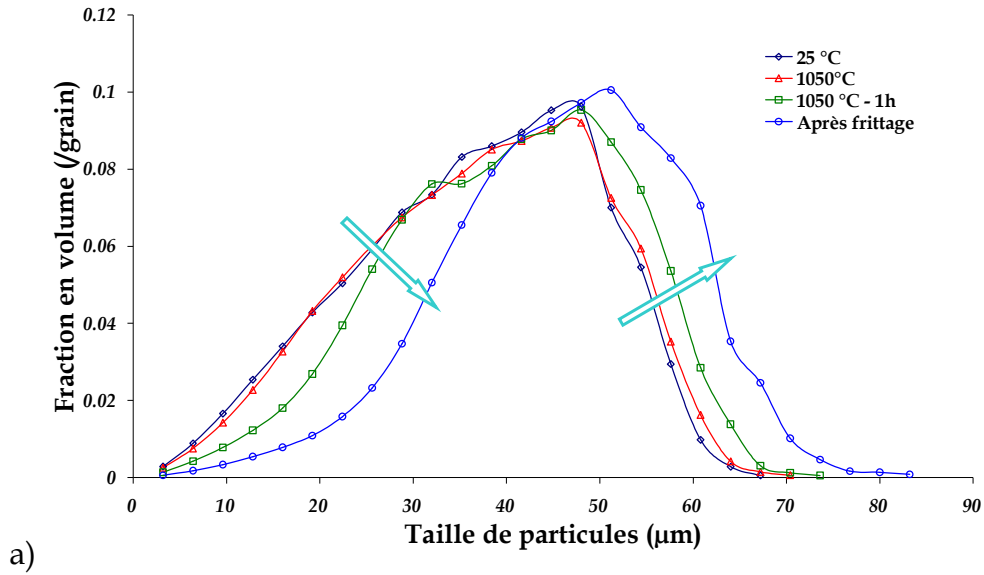
Nous avons réalisé une granulométrie de la phase solide dans les images binaires (2<sup>ème</sup> méthode présentée plus haut) pour obtenir l'évolution de la taille de grains durant le frittage. La figure 3.23 montre l'évolution de la distribution en volume de la taille des particules au cours du frittage pour les trois échantillons. On observe que la fraction des particules plus petites est réduite durant le frittage alors que celle des particules les plus grosses augmente.

La taille moyenne des particules en nombre et en volume a été calculée pour les trois échantillons. Les valeurs sont présentées dans le tableau 3.3. La taille moyenne initiale en nombre varie entre 33 et 42  $\mu\text{m}$  alors qu'en volume la taille moyenne initiale est légèrement plus grande, entre 38 et 45  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la taille moyenne est du même ordre pour le cuivre normal et le cuivre poreux alors que pour le composite cette augmentation est très faible.

Matériau	Taille moyenne initiale en nombre ( $\mu\text{m}$ )	Taille moyenne finale en nombre ( $\mu\text{m}$ )	Taille moyenne initiale en volume ( $\mu\text{m}$ )	Taille moyenne finale en volume ( $\mu\text{m}$ )
Cu	37	43	40	45
Poreux	33	40	38	43
Composite	42	44	45	45

Tableau 3.3. Taille moyenne de particules avant et après frittage pour les trois échantillons

On note que la fraction de petites particules est plus faible dans le composite que dans les deux autres échantillons, et donc la taille moyenne est plus élevée. La différence initiale est le fait du hasard car nous avons utilisé la même poudre dans les trois cas. On peut penser d'autre part que la présence des inclusions dans le composite freine la coalescence entre particules petites et grosses.



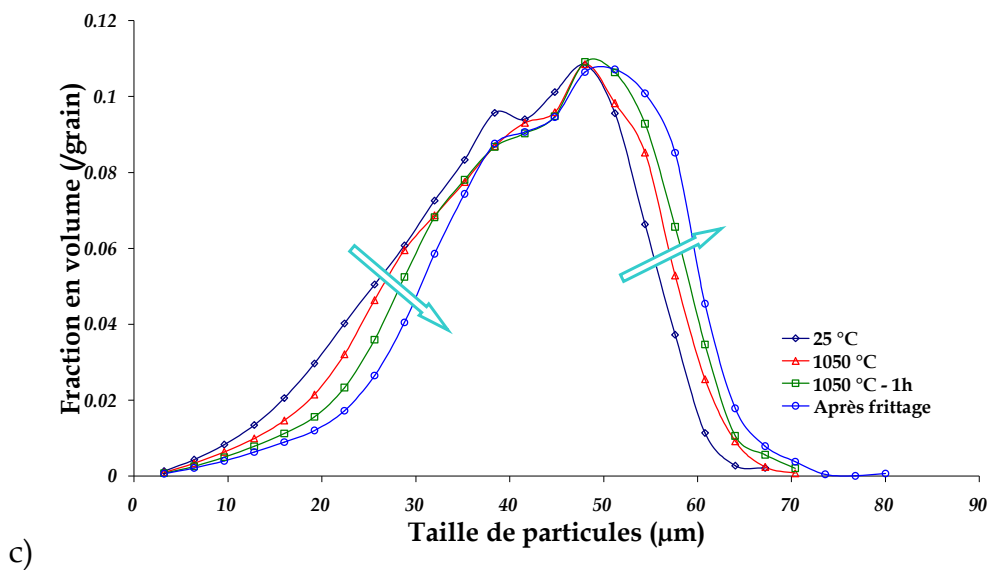
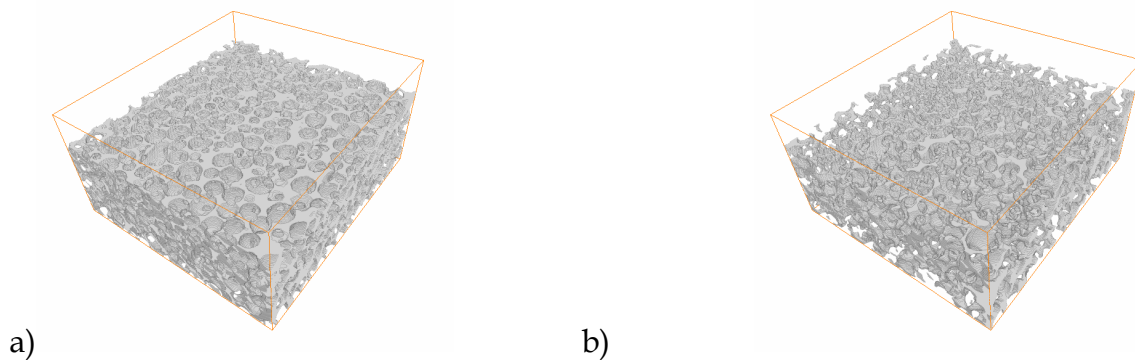


Figure 3.23. Distribution de taille des particules au cours du frittage du cuivre pur a) du matériau poreux b) et du composite c)

### 3.4.4. Analyse de la porosité

La réduction de la porosité et l'évolution de la forme et de la taille des pores est une conséquence directe de la densification durant le frittage. Pour étudier l'évolution de la taille des pores, nous avons analysé un volume à l'intérieur de l'échantillon. Nous avons réalisé une granulométrie des pores sur un volume de  $600 \times 600 \times 320 \mu\text{m}$  suivant la méthode décrite précédemment. La figure 3.24 montre la porosité dans le volume analysé au début et à la fin du frittage de trois échantillons. Nous observons dans le cas du cuivre et poreux (figure 3.24a-d), la réduction de la porosité, mais les pores plus gros ont été difficile à éliminer et restent dans la structure à la fin du frittage. Nous observons que la porosité reste interconnectée, ce qui est logique car à la fin du frittage il reste environ 20% de pores. Dans le cas du composite nous observons la disparition de petits pores, alors que les gros, qui incluent des particules d'alumine, restent à peu près de la même taille et sont légèrement arrondis à la fin de frittage (figure 3.24e-f).



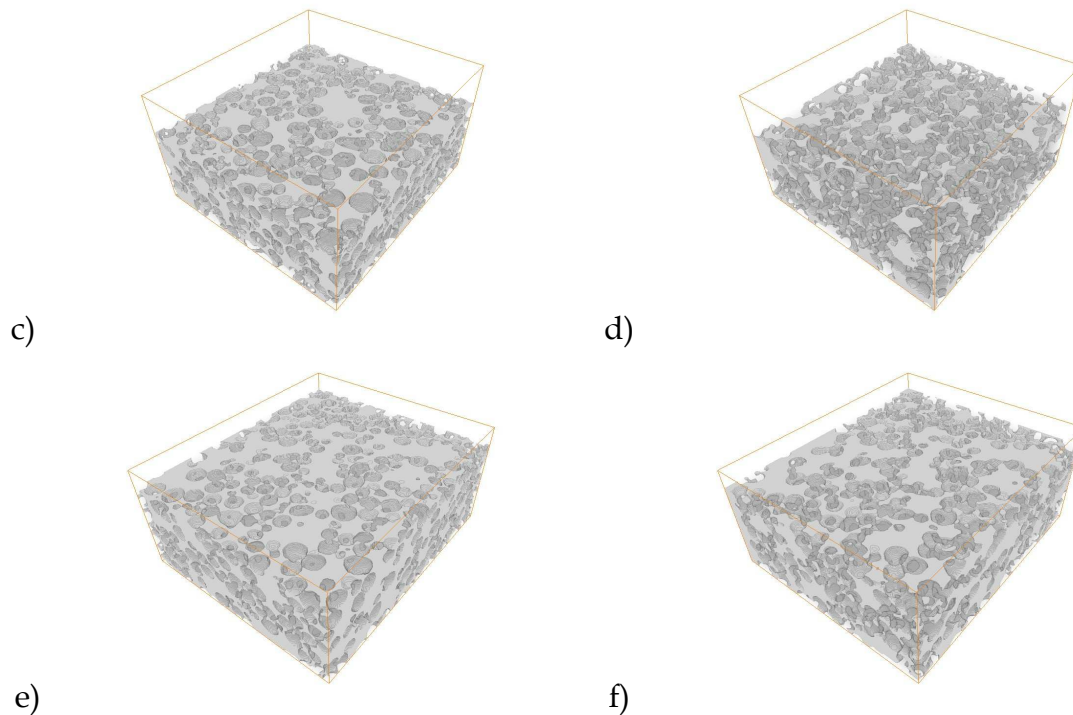


Figure 3.24. Porosité en 3D des trois échantillons avant et après frittage, cuivre a) et b), matériau poreux c) et d), et composite e) et f) respectivement

Les résultats de la granulométrie en volume réalisée sur les volumes de la figure 3.24 sont présentés dans la figure 3.25 soit normalisés par la fraction de grains, qui reste constante durant tout le frittage, soit normalisés par la fraction de pores, qui évolue au cours du frittage.

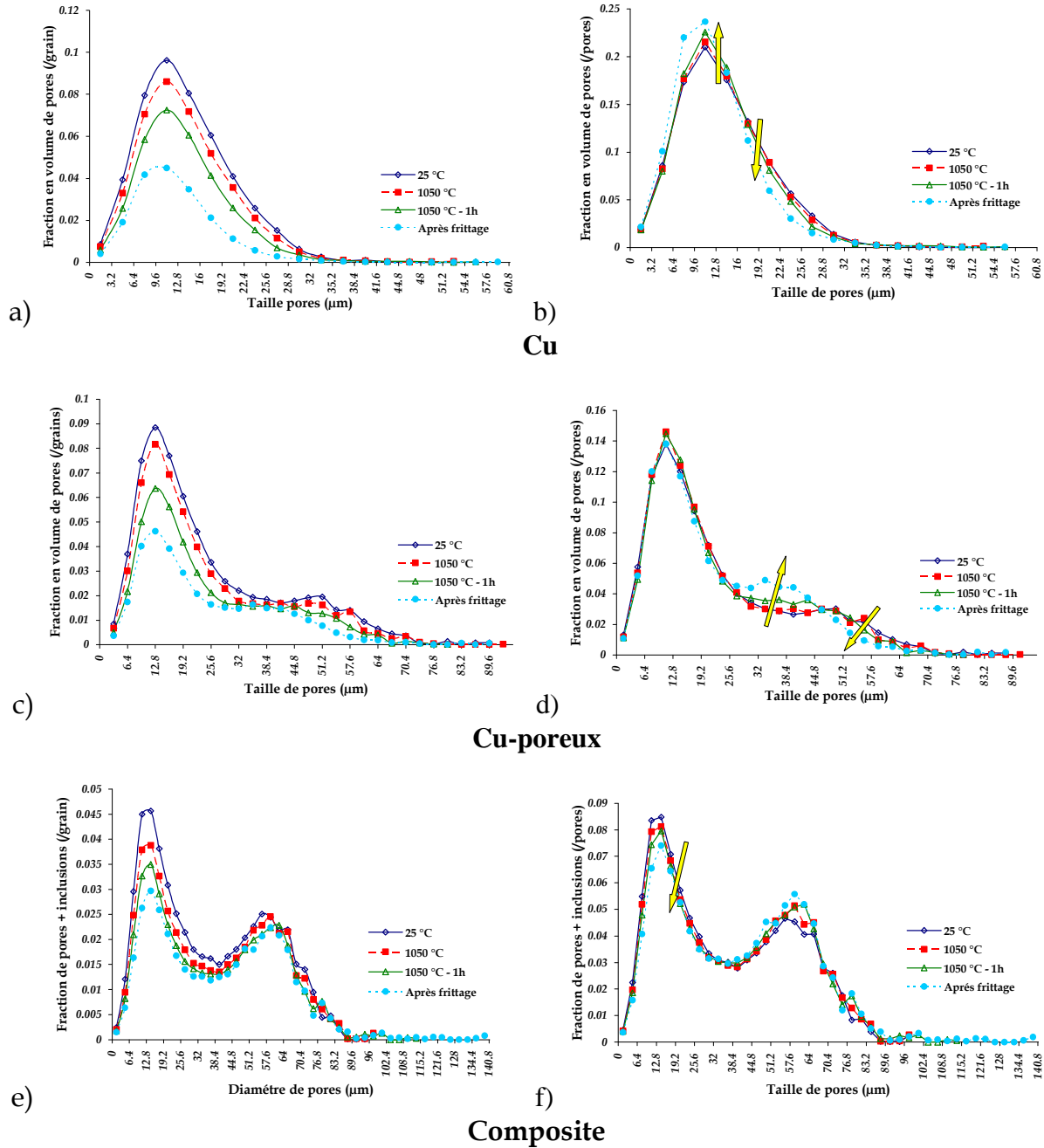
La distribution de taille de la porosité du cuivre avant de commencer le chauffage (figure 3.25a) est comprise entre 0 et 40  $\mu\text{m}$  et les pores d'autour 11  $\mu\text{m}$  (27% de la taille moyenne en volume des particules) ont le plus grand volume. Nous observons dans la figure 3.25a que leur volume diminue au cours du frittage quelle que soit leur taille. La plus grande réduction de la porosité s'opère durant le palier du frittage. Cependant durant le chauffage, à cause du réarrangement et du début de frittage autour de 850  $^{\circ}\text{C}$ , 7% de la porosité est réduite, alors qu'à la fin 57% de la porosité a été éliminée. Nous pouvons noter que les pores d'environ 11  $\mu\text{m}$  restent toujours les plus nombreux à la fin du frittage. On remarque que les pores plus grands que 30  $\mu\text{m}$  ont disparu durant le frittage et aucune formation de gros pores par coalescence n'a été observée. En fait, dans la figure 3.25b, nous observons que la fraction des pores de taille supérieure à 19  $\mu\text{m}$  diminue pendant le frittage, alors que la fraction de pore de taille inférieure augmente. Nous avons calculé que les fractions de pores entre 9 et 11  $\mu\text{m}$  présentaient les plus grands accroissements, de 5 et 3% respectivement.

Le matériau poreux (figure 3.25c) comprend avant le chauffage des pores de 0 à 80  $\mu\text{m}$ , cette taille maximale étant deux fois plus grande que celle dans le cuivre. Nous observons que la fraction de pores la plus grande correspond à la classe de 11  $\mu\text{m}$ , comme dans le cas précédent. La distribution montre un plateau entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ ,

correspondant aux pores introduits artificiellement et finalement une faible fraction de pores plus grands que  $60\ \mu\text{m}$ . Après frittage nous observons une réduction de la porosité quelle que soit la taille. Le pic de la distribution reste à  $11\ \mu\text{m}$ . Cependant la diminution de la fraction de pores entre  $30$  et  $50\ \mu\text{m}$ , par rapport au volume des grains, est plus faible,  $19\%$ , en comparaison de  $50\%$  pour la taille de  $11\ \mu\text{m}$ . Comme le volume de pores diminue au cours du frittage, on trouve une augmentation de cette fraction quand on calcule son volume par rapport à la porosité restante (figure 3.25d). Dans cette représentation, nous observons en effet que la fraction de pores augmente pour les pores de tailles comprises entre  $30$  et  $50\ \mu\text{m}$ , alors qu'elle diminue pour toutes les autres tailles. Contrairement à ce qu'on a vu pour l'échantillon de cuivre, où la fraction de pores de taille inférieure à  $19\ \mu\text{m}$  augmentait.

L'évolution de gros pores au cours du frittage a été étudiée par différents auteurs comme nous l'avons mentionné dans l'introduction. Parmi les différentes théories proposées, celle de la taille critique a été proposée par Kingery [Kingery\_W.D.1955] qui trouve qu'un pore plus grand que la moitié de la taille des particules grossit au cours du frittage. Si la théorie de Kingery était vérifiée, tous les pores plus grands que  $20\ \mu\text{m}$  devraient grossir, ce qui n'est pas le cas. Nous observons en effet une réduction de la fraction de porosité de toutes les tailles, plus faible pour les pores compris entre  $30$  et  $50\ \mu\text{m}$ . Ces résultats sont en accord avec Flinn et al [Flinn2000], qui ont trouvé que des pores beaucoup plus grands que la taille de grains rétrécissaient. Pan et al. [Pan\_J.2005] ont développé un modèle numérique pour expliquer pourquoi la théorie de Kingery n'était pas vérifiée.

Dans le cas du composite les pores sont compris entre  $0$  et  $100\ \mu\text{m}$  (figure 3.25e), ceci parce que la phase poreuse dans les images contient la phase des particules d'alumine. On observe deux pics à  $14$  et  $60\ \mu\text{m}$  sur la distribution, celui de  $14\ \mu\text{m}$  représente les pores les plus nombreux. Cette taille est un peu plus élevée que celle du pic trouvé dans les deux échantillons précédents, probablement parce que la taille moyenne des particules dans le composite est plus grande. Le deuxième pic est dû aux particules d'alumine que nous avons utilisées dans le composite. À la fin du frittage on peut observer que la fraction de pores inférieurs à  $30\ \mu\text{m}$  a diminué d'un tiers et celle des pores supérieurs à  $40\ \mu\text{m}$  d'un cinquième seulement. Finalement on observe un petit pic à  $100\ \mu\text{m}$ , qui doit correspondre à des groupes de 3 particules d'alumine. On voit dans la figure 3.25f une augmentation de la fraction de pores plus grands que  $40\ \mu\text{m}$  qui s'explique facilement : l'espace occupé par les inclusions reste constant durant tout le cycle de frittage tandis que le volume de la phase poreuse diminue.



3.25. Distribution de tailles de pores normalisée soit par rapport volume total de particules a), c) et e), soit par rapport à la porosité du compact b), d) et f), pour le cuivre, matériaux poreux et composite respectivement

Pour essayer de mieux comprendre l'origine de la taille de pores plus fréquente observée durant l'analyse de la porosité des trois échantillons étudiés, nous avons calculé la taille maximale d'une sphère qui puisse rentrer dans l'espace formé entre des particules sphériques de même diamètre «  $d$  » dans un arrangement cubique. Nous avons trouvé  $(\sqrt{2}-1)d$  pour l'arrangement cubique simple et  $0,16d$  pour l'arrangement cubique faces centrées. Ensuite nous avons calculé le rapport de la taille de pore divisé par la taille moyenne en volume de particule initiale pour les

trois échantillons et nous avons trouvé un rapport de 0,27d pour le cuivre normal, 0,29d pour le poreux et 0,31d pour le composite. Les résultats se rapprochent donc de la valeur de l'arrangement cubique simple. D'ailleurs, nous avons calculé la taille de pores pour le cuivre normal, en utilisant l'équation (III.10) proposé par Wong et Pask [Wong\_B.1979] pour estimer un rayon de pores cylindriques quand la porosité est ouverte en faisant certaines hypothèses sur la répartition spatiale de ces pores :

$$r_p = 0,2GP^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

où  $r_p$  est le rayon du pore,  $G$  la taille de grain (diamètre de particule dans notre cas) et  $P$  la fraction de pores. En utilisant cette formule pour notre matériau, nous trouvons que le diamètre de pores doit varier d'environ 10 à 8  $\mu\text{m}$  entre le début et la fin du frittage, ce qui n'est pas loin de la valeur de 11  $\mu\text{m}$  trouvée précédemment.

### 3.4.5. Évolution du frittage entre deux particules

L'évolution de la microstructure durant le frittage de poudres peut être étudiée en analysant la croissance de cols interparticulaires ou le rapprochement des centres de particules proches voisines. C'est ce second paramètre que nous analyserons en priorité car nous le mesurons avec une bien meilleure précision que le col interparticulaire.

#### *Indentation (h)*

La déformation microscopique ou locale peut être définie comme le rapprochement entre centres de deux particules en contact (que nous appellerons aussi indentation),  $h$ , divisé par la distance initiale entre ces centres, c'est-à-dire deux fois le rayon,  $2r$ . Cette déformation locale est liée à la déformation macroscopique par l'équation I.13 avec une hypothèse de champ moyen.

Comme la poudre étudiée présente une distribution de taille large (0-63  $\mu\text{m}$ ) nous avons calculé la moyenne de l'indentation normalisée par ( $d_0$ ) la distance entre centres de gravité (somme des rayons quand les particules sont sphériques), c'est-à-dire la moyenne de la déformation locale et nous l'avons tracée en fonction de la densité relative pour les trois échantillons sur la figure 3.26. Nous comparons ces évolutions à celles calculées avec l'équation I.13.

Les courbes du cuivre et du composite sont proches. On observe au début une légère densification de l'échantillon avec une indentation presque nulle. Ensuite l'indentation augmente continûment quand l'échantillon densifie, en accord avec la pente de la courbe théorique. Par contre, pour le matériau poreux, nous observons une augmentation de l'indentation avec une faible densification au début, puis c'est l'inverse et on reste en dessous de la courbe théorique. Nous pensons que les différences de début de courbe sont liées aux phénomènes se produisant durant le chauffage des échantillons. Par exemple pour le cuivre et le composite, la formation de ponts interparticulaires doit être retardée à cause du gonflement des particules,



que nous avons largement discuté durant le deuxième chapitre, tandis que pour le poreux, il n'y a pas de gonflement et des petits cols se sont déjà formés durant la période de préfrittage de l'échantillon.

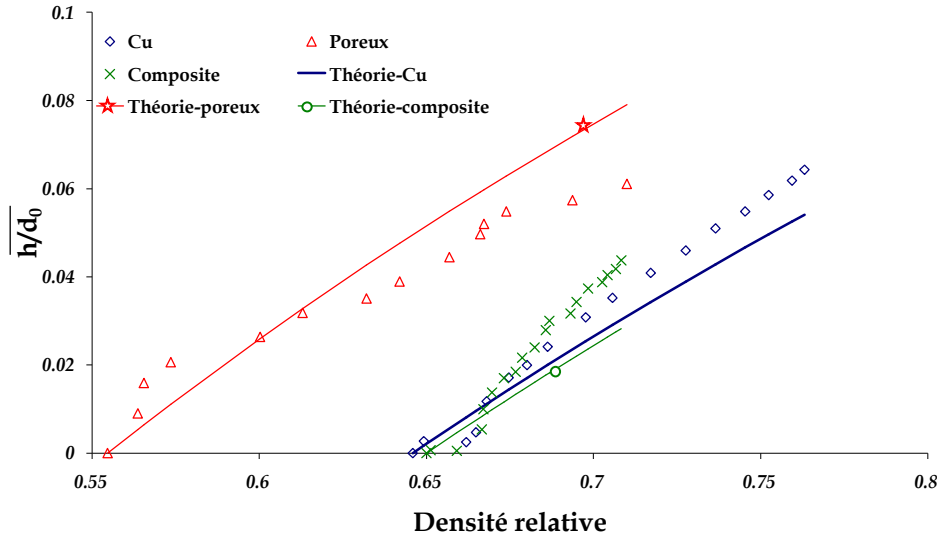


Figure 3.26. Évolution de la moyenne de l'indentation de contact normalisée (déformation locale) au cours du frittage et comparaison avec l'hypothèse de champ moyen (théorie)

La moyenne de la déformation locale dans le cas du cuivre est supérieure de 16% à celle prédite par l'équation I.13, à la fin du frittage. Pour le composite elle est supérieure de 35%. Pour le matériau poreux elle est inférieure de 20%. Ces écarts ne sont pas étonnants car l'hypothèse de champ moyen est forcément douteuse dans un matériau avec une large distribution de tailles des particules et la présence de défauts. D'autre part la moyenne réalisée sur tous les contacts peut entraîner un biais car elle donne trop d'importance aux nombreuses petites particules par rapport à la fraction de volume qu'elles occupent. Cependant la différence de comportement observée ici entre le cuivre normal et le cuivre poreux n'est probablement pas fortuite ; on y reviendra plus loin, après avoir étudié le réarrangement des particules.

Pour étudier l'effet de la taille des particules sur l'indentation, nous définissons un rayon équivalent ( $\hat{R}$ ) pour chaque paire de particules en contact :

$$\hat{R} = \frac{2r_1r_2}{r_1 + r_2} \quad (\text{III.11})$$

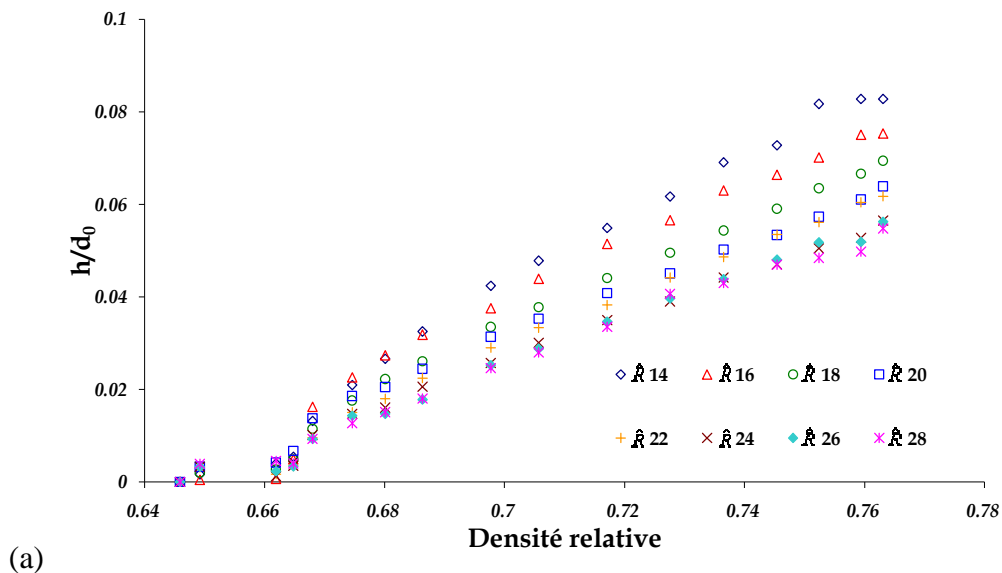
où  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons des particules en contact. Cette relation a été proposée par Pan et est utilisée notamment par Martin [Martin\_C.L.2003] dans ses simulations numériques. Ensuite nous avons classé les couples par valeurs de rayon équivalent. Nous avons calculé la moyenne de l'indentation normalisée pour les couples de particules en contact qui ont à peu près le même  $\hat{R}$  (figure 3.27). On observe dans tous les cas que l'indentation est plus forte pour les couples de particules avec un  $\hat{R}$

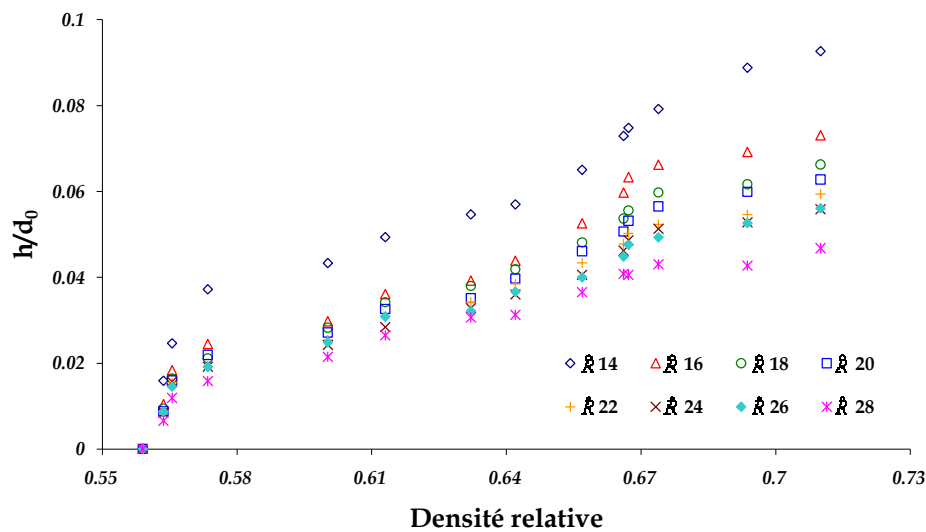
plus faible. Ce résultat est en accord avec l'effet de la taille de particule sur la cinétique de frittage, effet mis en évidence théoriquement et expérimentalement.

Nous avons cherché à savoir si ces résultats pouvaient nous renseigner sur les mécanismes des diffusions actifs durant le frittage. Pour ce faire, nous avons calculé le rapport de l'indentation en fin de frittage subie par les couples ayant une certaine valeur de  $\hat{R}$  sur l'indentation des couples avec une autre valeur de  $\hat{R}$ . Nous comparons les valeurs de ce rapport avec celles prédites par le modèle à deux sphères quand la diffusion aux joints de grains (cf. §I.6) ou la diffusion en volume (cf. §I.9) sont respectivement les mécanismes actifs. Le tableau 3.4 présente cette comparaison pour le rapport entre les couples avec  $\hat{R}$  égal à 14 et 20  $\mu\text{m}$  et  $\hat{R}$  égal à 14  $\mu\text{m}$  et 28  $\mu\text{m}$  pour les trois échantillons. Le résultat n'est pas vraiment convaincant même si les valeurs résultant du mécanisme de diffusion aux joints de grains sont un peu plus proches des valeurs expérimentales.

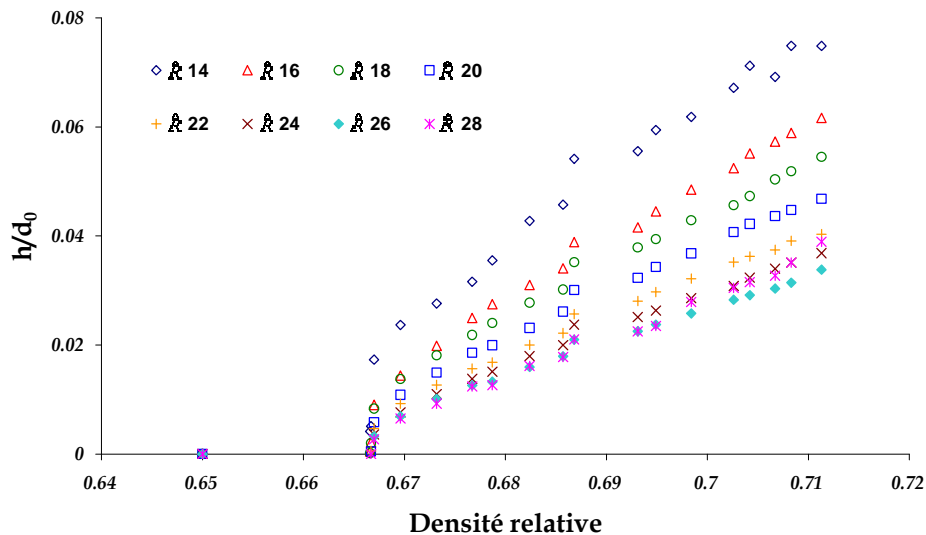
	Cu	Poreux	Composite	Diffusion Joints de Grains	Diffusion En Volume
$\frac{h}{d_0}$ $\hat{R} 14/20$	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7
$\frac{h}{d_0}$ $\hat{R} 14/28$	1,7	2	2,2	2,5	2,8

Tableau 3.4. Rapports des indentations normalisées pour différents  $\hat{R}$  obtenues des expériences et calculées par des équation dérivées des modèles à deux sphères





(b)



(c)

Figure 3.27. Indentation entre particules de différentes tailles normalisée par la distance entre centres de particules pour le cuivre (a), poreux (b) et composite (c)

Comme les densités initiales des trois échantillons sont différentes, pour pouvoir faire une comparaison et mieux observer l'effet généré par les défauts dans l'empilement régulier du cuivre, nous avons tracé l'indentation pour trois différentes valeur de  $\hat{R}$ , 14, 20 et 28  $\mu\text{m}$ , en fonction du rapport de densification  $((D-D_0)/D_0)$  sur la figure 3.28. Quand on regarde l'indentation au même rapport de densification, le composite présente la plus grande indentation pour les trois classes de  $\hat{R}$  et l'échantillon poreux la plus faible, sauf au début du frittage où le rapprochement de centres est plus grand pour le matériau poreux. Nous avons justifié ce dernier effet précédemment. La plus forte indentation observée dans le composite peut s'expliquer de la façon suivante : comme les inclusions ne se déforment pas, pour atteindre une densification similaire à celle du cuivre normal, l'indentation entre les

particules de cuivre doit être plus élevée. Dans le cas du cuivre poreux, on peut imaginer qu'il est plus facile pour les particules de se réarranger et que ce réarrangement contribue de façon significative à la densification, en plus de l'indentation.

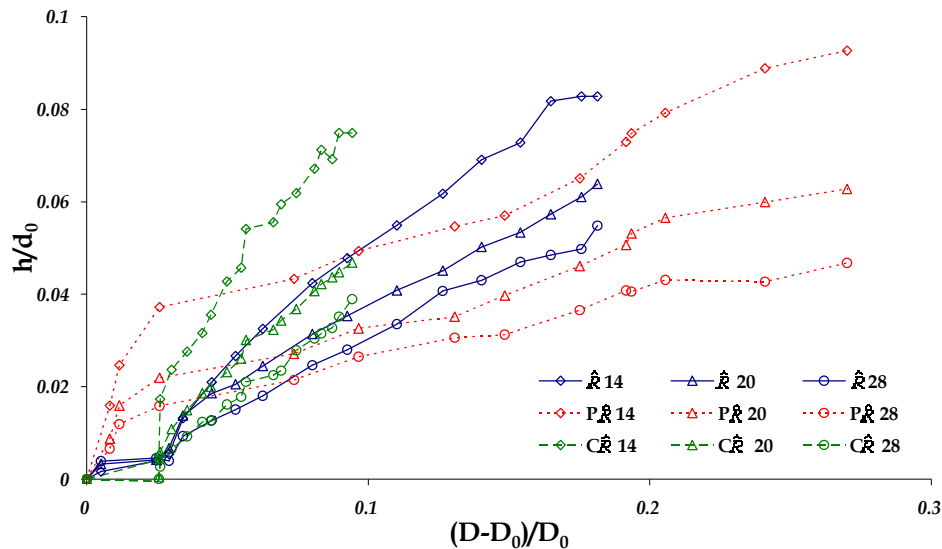


Figure 3.28. Comparaison du rapprochement de centres durant le frittage du cuivre ( $\hat{R}$ ), poreux ( $P \hat{R}$ ) et composite ( $C \hat{R}$ )

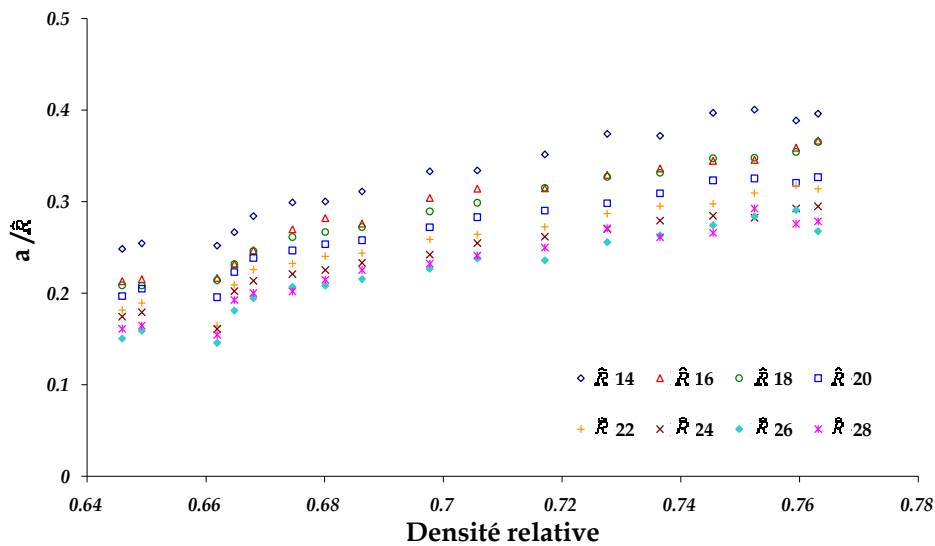
### Évolution des cols interparticulaires

L'évolution microstructurale d'une poudre durant le frittage est principalement caractérisée par la formation et la croissance des cols interparticulaires. La taille des cols conditionne largement les propriétés du matériau fritté, notamment les propriétés mécaniques et les propriétés de conduction. Nous avons mesuré l'évolution des cols entre deux particules en contact tout au long du frittage grâce aux images 3D. Néanmoins la résolution des images est insuffisante pour mesurer des petites tailles de contact. La taille de contact minimale détectable peut être estimée par l'équation III.6 [Vagnon\_A.2008]. Dans notre cas le rapport  $a/\hat{R}$  minimal est compris entre 0,15 et 0,25. D'autres incertitudes sont liées à la méthode de mesure qui suppose des cols cylindriques et à la coalescence des cols quand la densité devient élevée. Dans la figure 3.29 nous présentons l'évolution de la taille de contact normalisée par  $\hat{R}$  pour les trois échantillons étudiés. Nous pouvons noter qu'au début du frittage la taille de contact est déjà grande et indépendante de la densité. Ceci est dû à la résolution limite qui ne nous permet pas d'accéder aux plus petits cols. Après que le contact ait atteint la taille observable, nous pouvons observer que sa taille de contact augmente durant le frittage. Dans tous les cas la taille de contact est plus élevée quand le rayon équivalent du couple de particules est plus petit, ce qui est cohérent avec les mesures d'indentation montrées ci-dessus.

Comme nous l'avons fait pour l'indentation, nous avons calculé le rapport des tailles de contact de classes de différents  $\hat{R}$  pour le comparer avec celui calculé en supposant différents mécanismes de frittage, diffusion aux joints de grains (§I.6), diffusion en volume (§I.9) et, en plus, diffusion en surface (§I.11). Nous observons dans le tableau 3.5 que les valeurs trouvées pour le cuivre normal sont proches de celles résultant de la diffusion en surface, alors que pour le poreux elles se rapprochent de la diffusion en volume et pour le composite de la diffusion aux joints de grains ! Ce qui ne crédibilise pas cette comparaison. Etant donné l'incertitude sur les mesures de taille de contact, on n'en tirera pas de conclusion sur la validité des modèles à deux sphères.

	Cu	Poreux	Composite	Diffusion aux Joints de Grains	Diffusion en Volume	Diffusion en Surface
$a/\hat{R}$ $\hat{R} 14/20$	1,21	1,37	1,28	1,26	1,31	1,23
$a/\hat{R}$ $\hat{R} 14/28$	1,48	1,68	1,51	1,59	1,69	1,48

Tableau 3.5. Rapports des tailles de contact pour les différents  $\hat{R}$  déduits des expériences et calculés par des équation dérivées du modèle à deux sphères



(a)

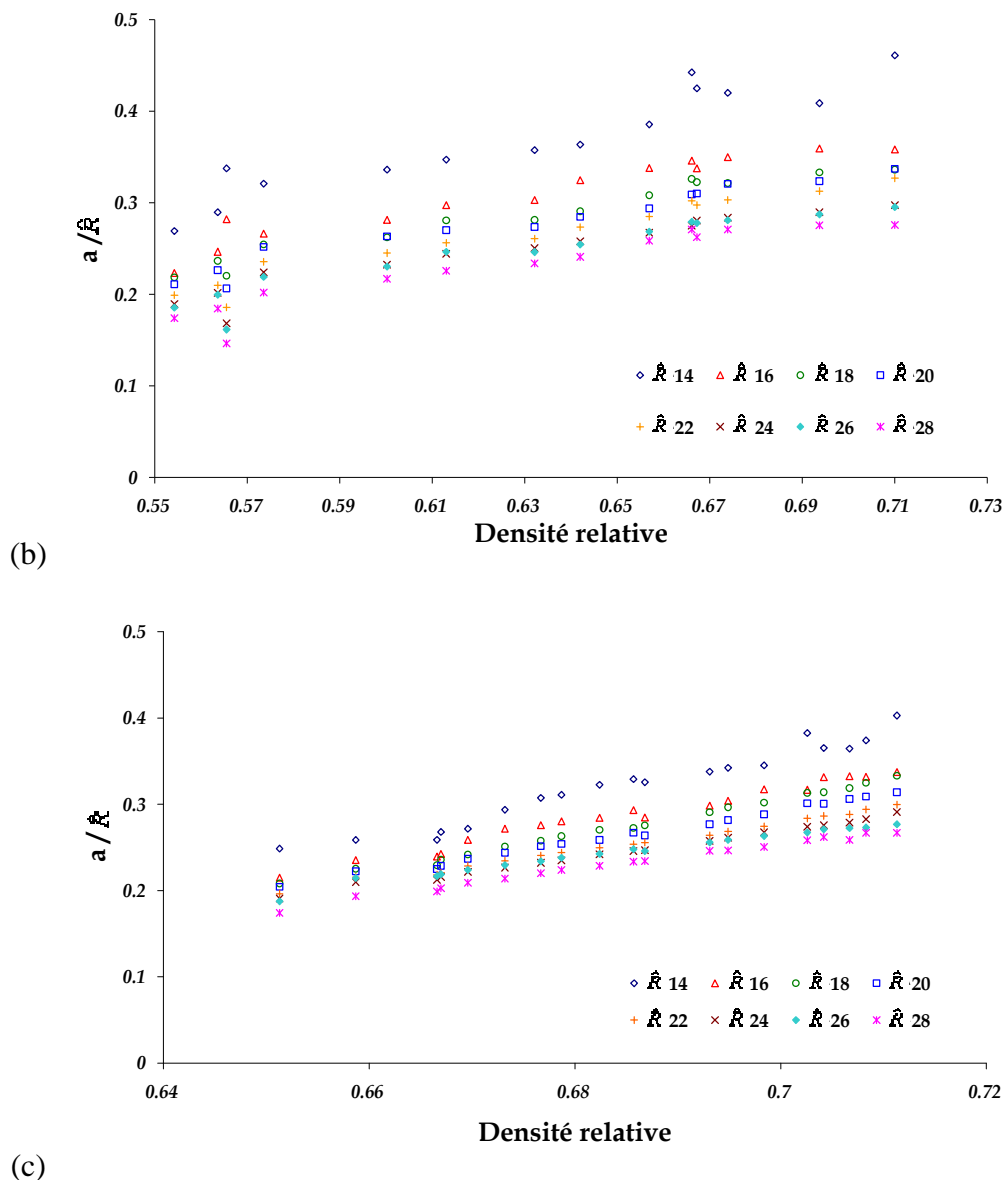


Figure 3.29. Évolution des rayons des cols interparticulaires normalisés par le rayon équivalent pour différentes valeurs de rayon équivalent durant le frittage. (a) cuivre, (b) poreux et (c) composite

Dans la figure 3.30 nous comparons l'évolution des cols des trois échantillons à même rapport de densification. Nous observons que les contacts dans le composite sont légèrement plus grands que ceux dans le cuivre ou le matériau poreux à n'importe quel rapport de densification. Nous pouvons aussi noter que les courbes du cuivre normal et du cuivre poreux sont très proches pour les trois différents  $\hat{R}$  montrés dans la figure. Ce résultat est un peu différent de celui obtenu pour le rapprochement des centres, qui montrait un rapprochement nettement plus faible pour le matériau poreux notamment aux rapports de densification supérieurs à 0,1.

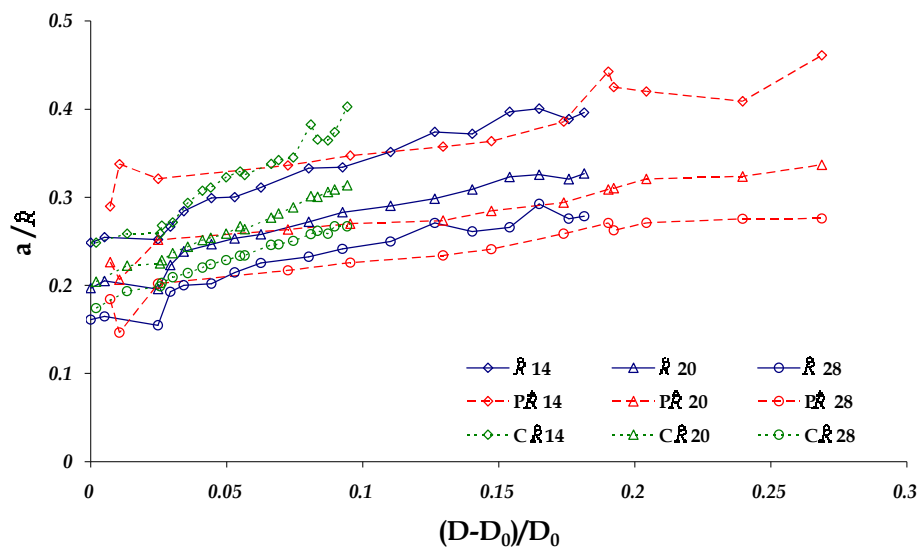
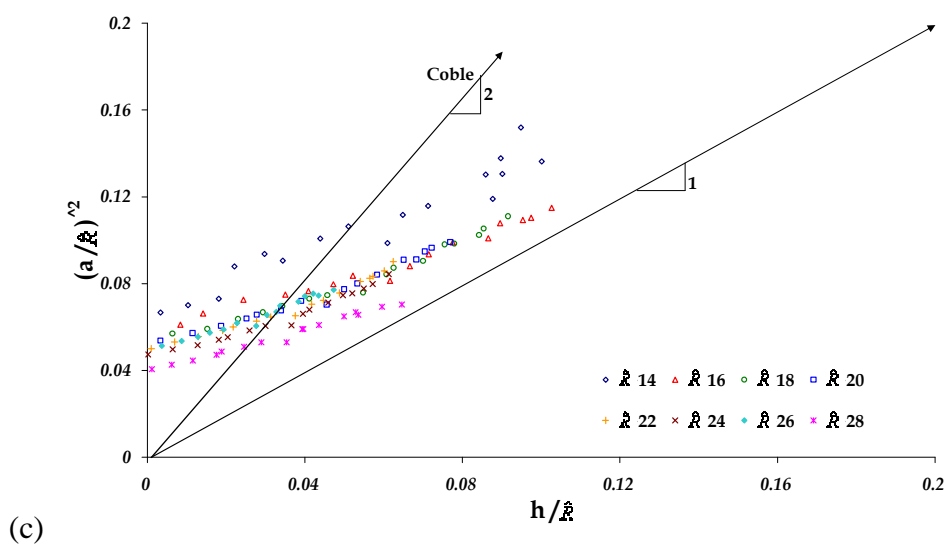
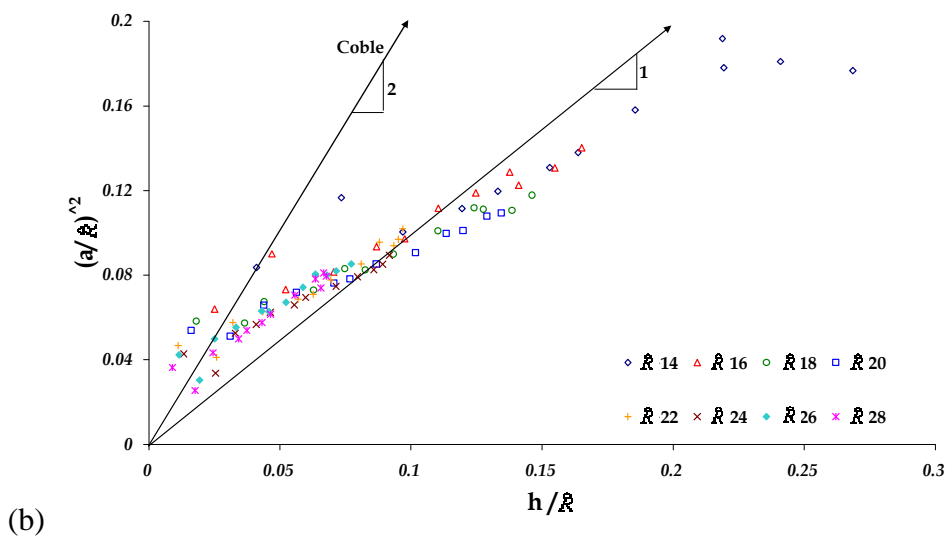
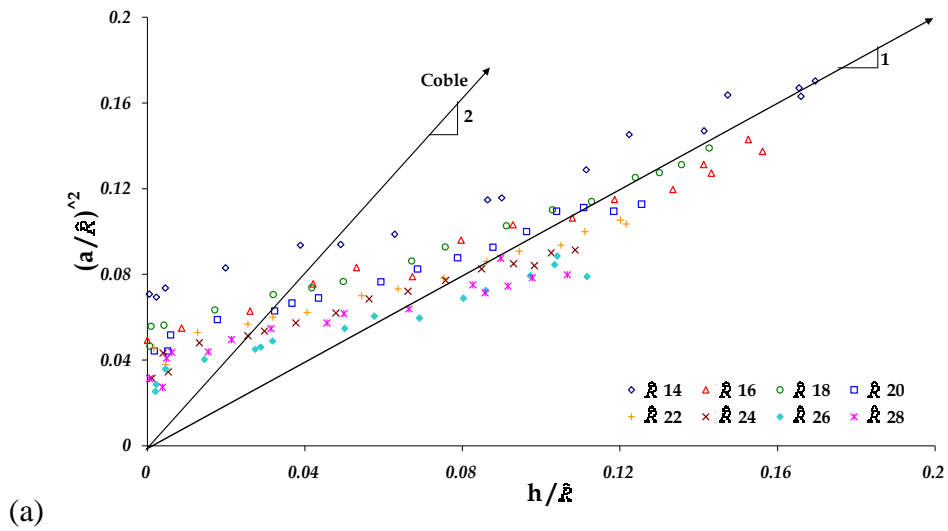


Figure 3.30. Évolution de la taille de contact normalisé par le rayon équivalent ( $\hat{R}$ ) par rapport à la densification de l'échantillon. Cuivre ( $\hat{R}$ ), poreux ( $P\hat{R}$ ) et composite ( $C\hat{R}$ )

### Comparaison entre taille de contact et indentation

L'évolution des cols durant le frittage est classiquement liée à l'indentation par l'équation proposée par Coble [Coble\_R.L.1958] (équation I.8). Dans la figure 3.31 nous traçons l'évolution du carré du rayon du col normalisé par le rayon équivalent en fonction de l'indentation également normalisée par  $\hat{R}$ , pour différents rayons équivalents et pour les trois échantillons.

Nous observons que pour le cuivre normal et le matériau poreux les points sont à peu près alignés selon une droite de pente égale à 1, la moitié de celle prédite par Coble; pour le composite la pente est de l'ordre de 1,5. La différence entre les données expérimentales et l'équation de Coble peut être expliquée par différentes raisons. D'une part il y a une grande incertitude sur les valeurs de rayon de contact déduites des images 3D, comme on l'a déjà discuté dans le paragraphe 3.2, notamment au commencement du frittage. D'autre part l'équation de Coble est basée sur des hypothèses fortes, en particulier la présence d'une seule taille de particules, alors que notre poudre est polydispense. L'utilisation de  $\hat{R}$  pour prendre en compte cette diversité pourrait être questionnable. Malgré tout, les résultats montrent une relation linéaire entre l'indentation et le carré du rayon de col (donc la section du col) pour n'importe quel rayon équivalent, ce qui suggère que le rayon équivalent défini est pertinent.



3.31. Comparaison de la taille de contact avec l'indentation normalisées par le rayon équivalent. (a) cuivre, (b) poreux et (c) composite



### 3.4.6. Réarrangement de particules

Le frittage d'une poudre peut induire un phénomène de réarrangement des particules sous l'effet des efforts de contact interparticulaire comme les forces tangentielles et les moments qui apparaissent à cause du caractère non régulier de l'empilement des particules. L'importance de ce phénomène a été suggérée par différents auteurs [Martin\_C.L.2003, Exner\_H.1979, Petzow\_G.1976, Wakai\_F.2007]. Petzow et Exner [Petzow\_G.1976] ont réalisé une étude sur le réarrangement durant le frittage à l'état solide de poudres cristallines et amorphes. Ils ont montré que le réarrangement était lié aux mouvements de rotation et de glissement aux contacts entre particules. Selon eux ces mouvements sont dus principalement à deux effets : 1) les moments générés aux cols interparticulaires asymétriques à cause des différences de rayons de courbures, et 2) les contraintes produites par les différences de vitesse de rapprochement des particules en contact dans un empilement irrégulier, qui peuvent être dus à la formation de nouveaux contacts ou au frittage de particules de différentes tailles. Ils ont conclu que le réarrangement dépendait de plusieurs facteurs, notamment la forme de particules, la distribution de taille, les hétérogénéités de l'empilement, et qu'il avait un effet important sur la cinétique de densification. Cependant il est difficile de mettre en évidence par les techniques conventionnelles de microscopie électronique ou optique. Grâce à la microtomographie in situ, nous sommes capables de suivre individuellement chaque particule du volume analysé tout au cours du frittage et de mesurer ses déplacements. Néanmoins suivre le déplacement d'une particule par rapport à une autre, comme cela est parfois présenté dans la littérature, ne suffit pas pour quantifier le phénomène de réarrangement. Nous proposons ici de mesurer le degré de réarrangement en comparant les déplacements des centres de toutes les particules analysées par rapport au centre de gravité de l'échantillon aux déplacements calculés par la théorie du champ moyen. Rappelons que cette théorie suppose que le déplacement de chaque point du matériau se déplace en accord avec la déformation macroscopique. Nous allons utiliser la vraie déformation macroscopique obtenue par analyse d'images pour calculer le déplacement champ moyen. La déformation radiale est déduite directement de la mesure du diamètre de l'échantillon à chaque image prise au cours du frittage. Comme nous n'avons pas d'accès direct à la déformation axiale, nous l'avons calculée en utilisant les équations ci-dessous :

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{D}{D_0}\right) \quad (\text{III.12})$$

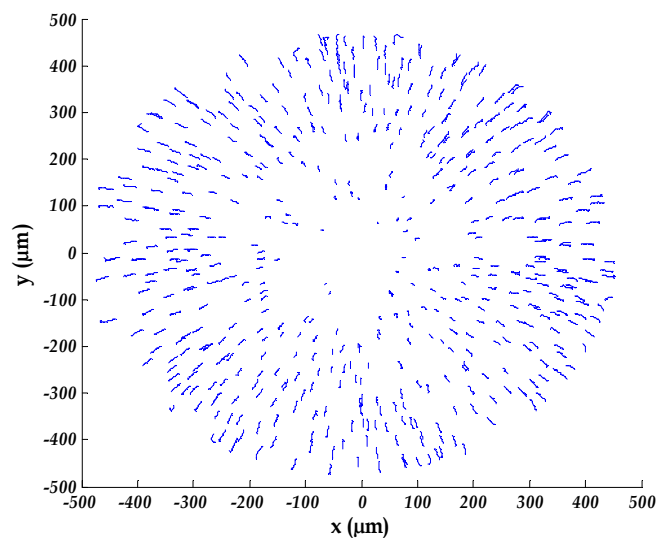
$$\varepsilon_v = 2\varepsilon_R + \varepsilon_A \quad (\text{III.13})$$

où  $\varepsilon_v$ ,  $\varepsilon_R$ , et  $\varepsilon_A$  sont les déformations volumique, radiale et axiale respectivement. Ensuite la position de chaque particule avec l'hypothèse de champ moyen est calculée avec l'équation suivante:

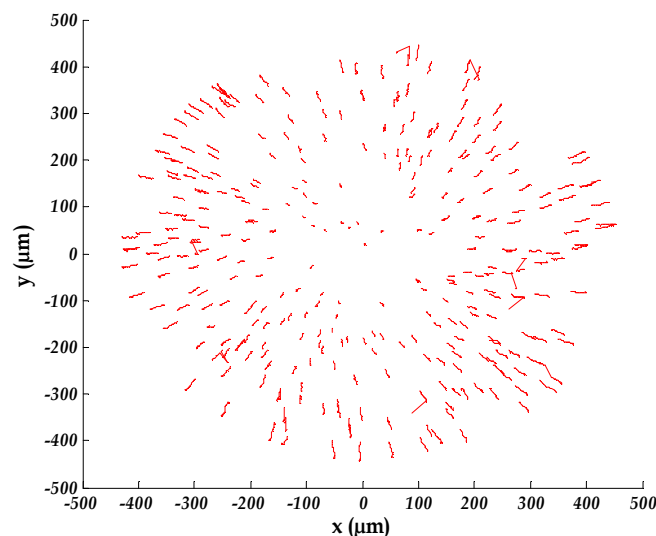
$$\vec{\chi} = (r_0 e^{-\varepsilon_R}, \phi, z_0 e^{-\varepsilon_A}) \quad (\text{III.14})$$

où  $\vec{\chi}$  est la vecteur définissant la position finale de la particule,  $r_0$  et  $z_0$  les coordonnées initiales,  $\varepsilon_R$  et  $\varepsilon_A$  les déformations, radiale et axiale respectivement et  $\phi = a \tan(y/x)$  et  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$

Pour déterminer les déplacements réels des centres des particules nous avons étudié un volume de  $1 \times 1 \times 0.16$  mm comprenant les particules du bord des échantillons. Les trajectoires des particules au cours du frittage pour les trois échantillons sont présentées dans la figure 3.32 ; nous montrons les projections des déplacements dans un plan horizontal en 2D parce qu'il est plus facile de représenter des trajectoires en 2D mais la comparaison quantitative avec le champ moyen a été faite avec les données 3D. Dans le cas du cuivre normal et du poreux nous ne suivons pas beaucoup de particules dans le centre de l'échantillon à cause d'un défaut de « ring » dans les images, que malheureusement nous n'avons pas pu totalement éliminer. Le nombre de particules analysées a été différent dans les trois échantillons à cause des problèmes mentionnés plus haut : pour le cuivre 500, pour le poreux 350 et pour le composite 650.



(a)



(b)

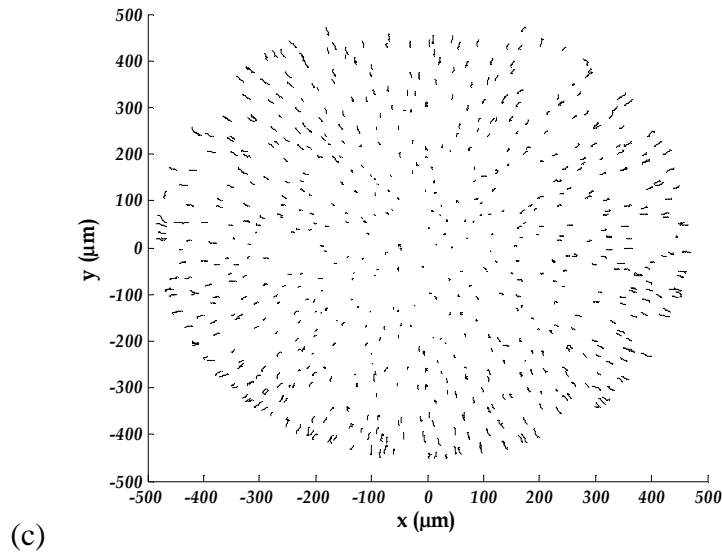


Figure 3.32. Projections horizontales des trajectoires des centres des particules dans un plan virtuel de l'échantillon au cours du frittage, (a) cuivre, (b) matériau poreux et (c) composite

Nous observons que la plupart des trajectoires des particules sont dirigées vers le centre de l'échantillon, notamment dans le cuivre normal (figure 3.32a), alors que dans le matériau poreux (figure 3.32b) quelques trajectoires de particules ont des directions perpendiculaires à la direction radiale. Les déplacements dans le composite (figure 3.32c) sont les plus faibles à cause des inclusions qui ont réduit la densification de l'échantillon. Nous arrivons à distinguer quelques trajectoires légèrement déviées ou même perpendiculaires, probablement à cause des inclusions qui forcent les particules de cuivre à tourner autour d'elles. Sur la figure 3.33 nous avons superposé les trajectoires réelles et celles issues du champ moyen pour le matériau poreux.

Pour quantifier ces observations, nous comparons les vecteurs déplacements obtenus à partir des images de microtomographie entre l'état initial et un état donnée avec les vecteurs calculés avec l'hypothèse de champ moyen. Nous calculons deux paramètres, l'angle entre le vecteur champ moyen et le vecteur « réel »,  $\theta$ , et la projection du vecteur réel dans la direction radiale,  $U_{ra}$ . (cf. figure 3.33). A partir de  $U_{ra}$ , nous définissons un « paramètre de rapprochement », qui compare les rapprochements des déplacements réel et champ moyen :

$$\delta = \left| \frac{U_{ra}}{U_a} - 1 \right| \quad (\text{III.15})$$

Quand  $\delta=0$ , la particule se rapproche du centre du volume exactement comme le prévoit l'hypothèse de champ moyen. Plus  $\delta$  est grand et plus ce rapprochement est grand ou petit par rapport à celui prédit par le champ moyen.

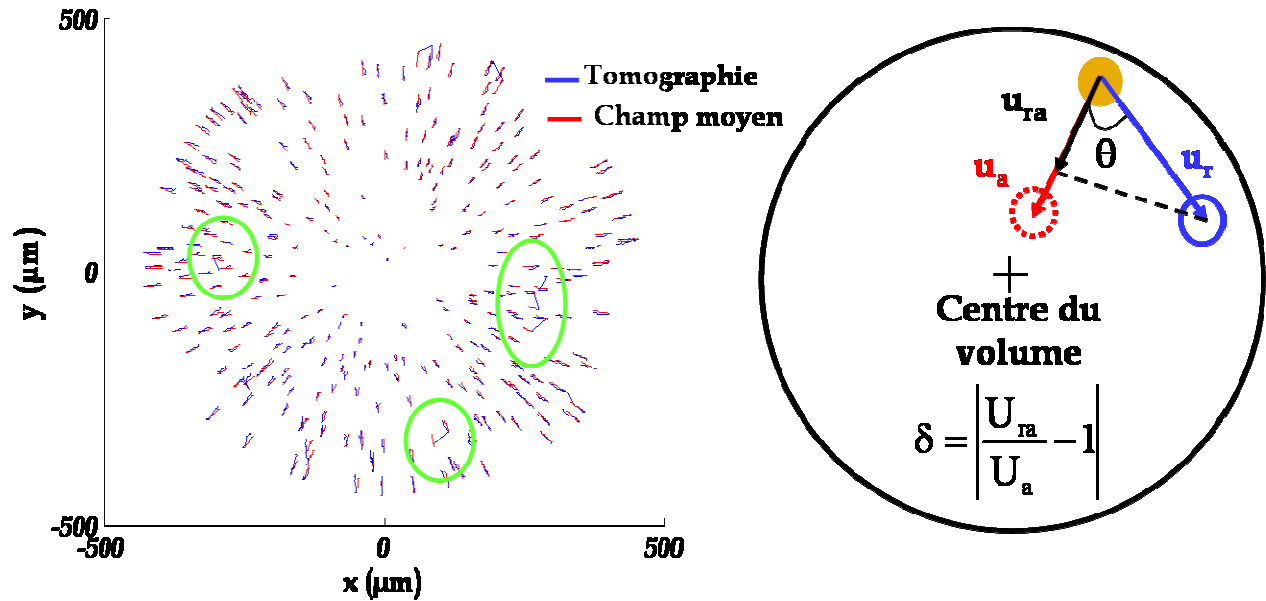


Figure 3.33. Déplacement des particules au cours du frittage, réel  $U_r$  et calculé par champ moyen  $U_a$ , pour le matériau poreux et définition des paramètres  $\theta$  et  $\delta$

La figure 3.34 montre les valeurs de  $\delta$  et  $\theta$  pour toutes les particules analysées dans chaque échantillon après la période de chauffage et après la fin du frittage. Durant la période de chauffage des trois échantillons (figures 3.34 a, c et e), les déplacements des particules ne sont pas du tout en accord avec le champ moyen. Nous notons une fraction significative de particules qui vont dans la direction opposée au centre de l'échantillon ( $\theta > 90$ ) : 23% dans le cuivre normal, 7% dans le composite et seulement 2% dans le poreux. Ce pourcentage aussi élevé dans le cuivre normal doit être dû à la libération de l'oxygène qui provoque un gonflement entraînant un déplacement non uniforme des particules non encore frittées. La différence entre le composite et le cuivre normal est attribuée aux inclusions qui gênent le libre déplacement des particules pendant le gonflement. Le matériau poreux ayant été préfritté, il est logique que les particules soient moins mobiles pendant le chauffage. Il faut noter cependant que l'erreur dans la mesure de déformation peut être importante parce que pendant le chauffage la déformation radiale est très faible, inférieure à 1%.

À mesure que la densification avance dans les échantillons, la séparation de particules dans les images est de plus en plus difficile. A cause de la croissance de cols entre particules les différences de courbures sont de moins en moins distinguables avec l'algorithme de séparation d'images. En conséquence nous arrêtons l'observation du déplacement de particules à différents rapports de densification pour les trois échantillons, 0,18 pour le cuivre, 0,28 pour le poreux et 0,1 pour le composite (fin du cycle thermique dans ce cas).

Nous présentons dans les figures 3.34 b, d et f toutes les valeurs de  $\delta$  et  $\theta$  à la limite de séparation des particules, qui correspond aux rapports de densification suivants : 0,18 pour le cuivre normal, 0,28 pour le cuivre poreux et 0,095 pour le composite. Nous observons dans les trois matériaux que les déplacements sont plus près du

champ moyen que dans le cas précédent. Dans le cuivre normal aucune particule ne recule, dans le poreux une seule. Dans le composite il y en a encore 7 (1%) qui reculent.

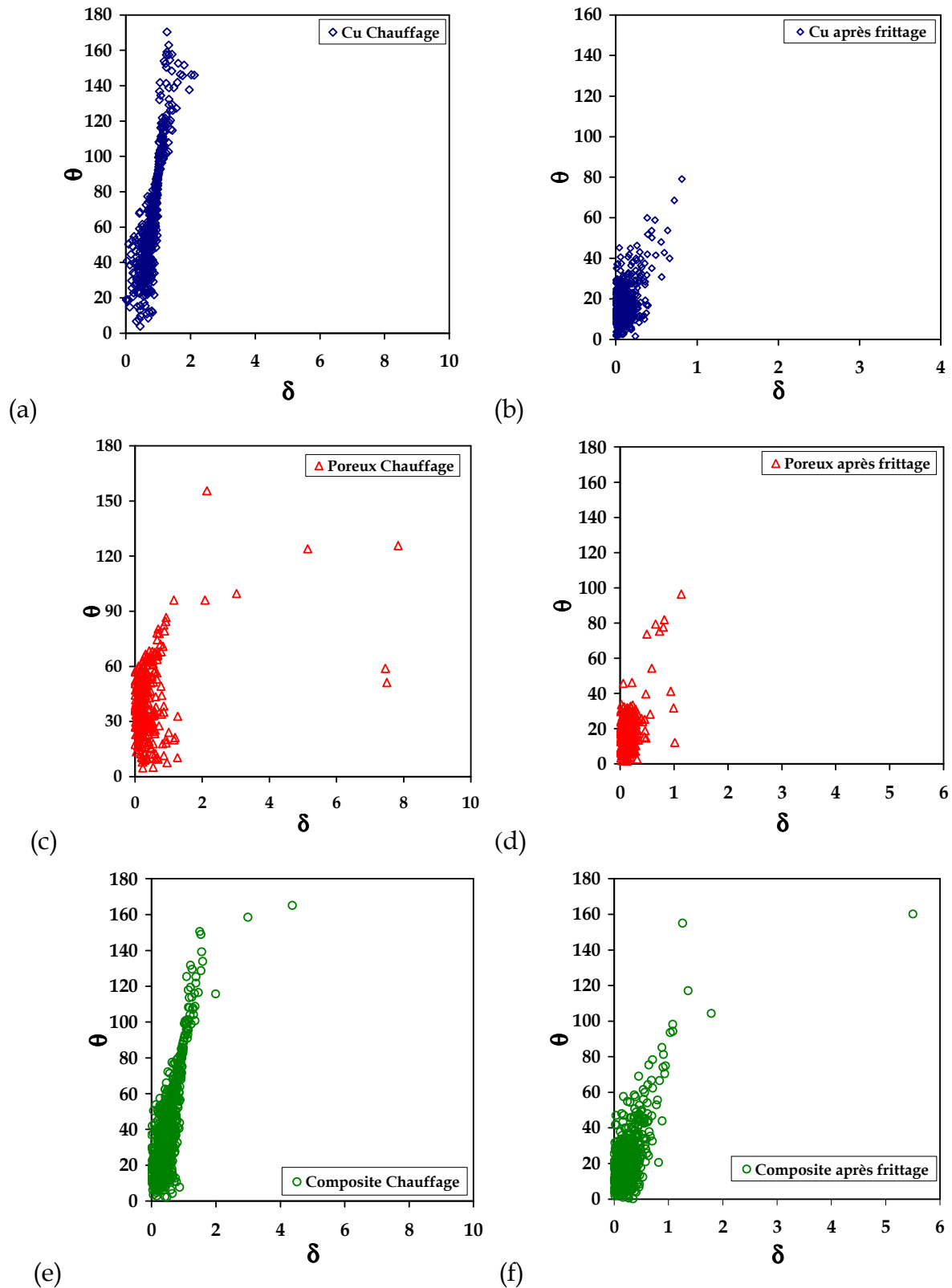


Figure 3.34. Valeurs des paramètres  $\delta$  et  $\theta$  pour toutes les particules analysées, après la période de chauffage et à la limite de séparation de particules

Pour mieux comparer les trois échantillons, nous avons calculé les moyennes de  $\theta$  et  $\delta$  à différents moments du cycle thermique et nous les avons tracées en fonction du rapport de densification dans la figure 3.35. Au tout début de la densification les courbes du cuivre normal et du composite présentent des pics très marqués, liés à la période de chauffage. Les pics sur les courbes du poreux sont un peu plus bas et décalés vers des rapports de densification plus élevés. Les valeurs de pics sont cependant douteuses à cause de l'incertitude sur les petites valeurs de la déformation macroscopiques et des déplacements. Après ces pics, les moyennes de  $\delta$  et  $\theta$  baissent régulièrement et semblent tendre vers des asymptotes. Ce comportement asymptotique n'est pas si clair pour le composite, pour lequel le rapport de densification reste faible, mais les courbes de ce matériau restent toujours très proches de celles du cuivre normal. Les valeurs finales du cuivre normal ( $\delta=0,13$  et  $\theta=18$ ) sont plus basses que celles du poreux ( $\delta=0,21$  et  $\theta=20$ ), ce qui suggère que le réarrangement est globalement plus fort dans le poreux.

Pour évaluer l'homogénéité des déplacements des particules dans l'échantillon nous avons tracé sur la figure 3.37 le déplacement radial de chaque particule en fonction de sa distance au centre du volume et le paramètre de rapprochement  $\delta$  en fonction de la position de la particule, mesurée par l'angle  $\alpha$  défini sur la figure 3.36.

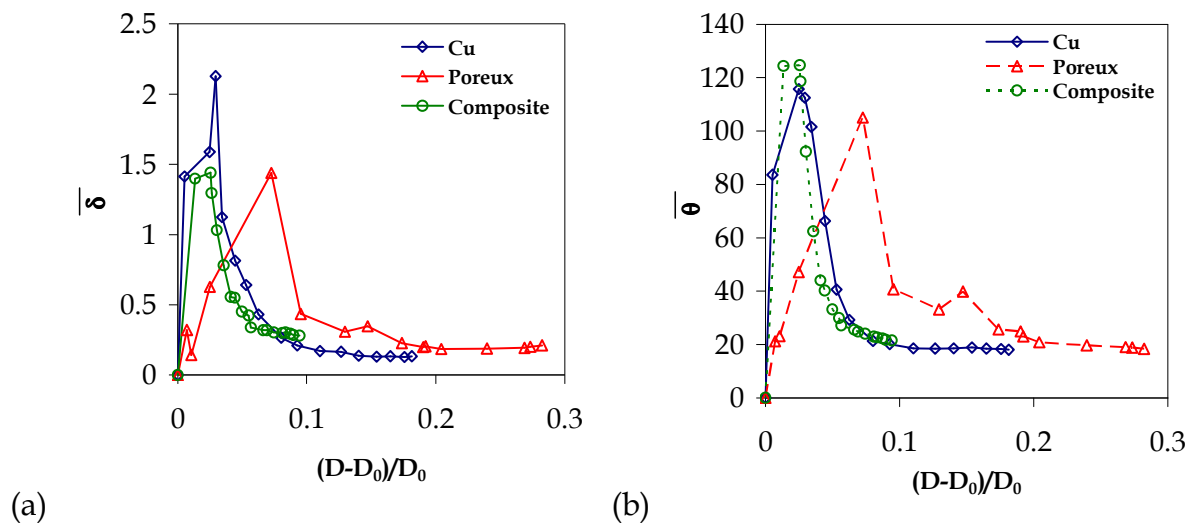


Figure 3.35. Déviation moyenne des trajectoires réelles de particules au cours du frittage par rapport au champ moyen. (a) Déplacement et (b) direction

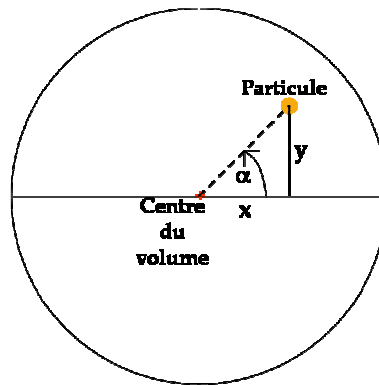
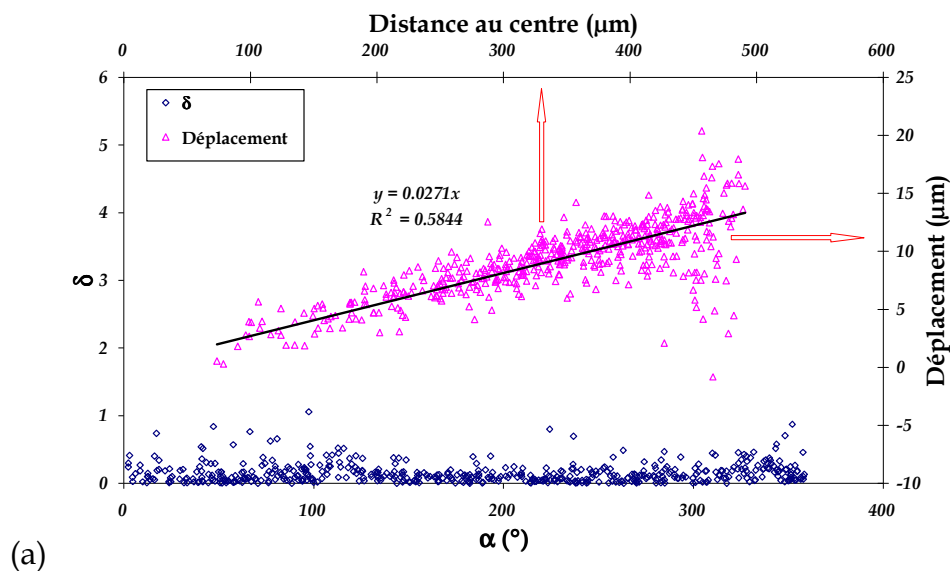


Figure 3.36. Définition de l'angle  $\alpha$  donnant la position angulaire d'une particule dans un plan horizontal

Globalement le déplacement radial varie proportionnellement à la distance de la particule au centre. Dans le cas du cuivre normal (figure 3.37a) et du cuivre poreux (figure 3.37b), pour les particules plus éloignées du centre de l'échantillon le déplacement montre une dispersion un peu plus grande que pour les autres, ce qui est probablement dû aux contacts avec le capillaire. C'est le matériau composite qui présente la plus grande dispersion, notamment au bord de l'échantillon (figure 3.37c). Pour les trois matériaux, le paramètre de rapprochement  $\delta$  ne semble pas dépendre de l'angle  $\alpha$ .

Nous n'avons donc pas trouvé des hétérogénéités de déplacement dans les trois échantillons qui auraient été le signe d'une densification non homogène au cours du frittage.



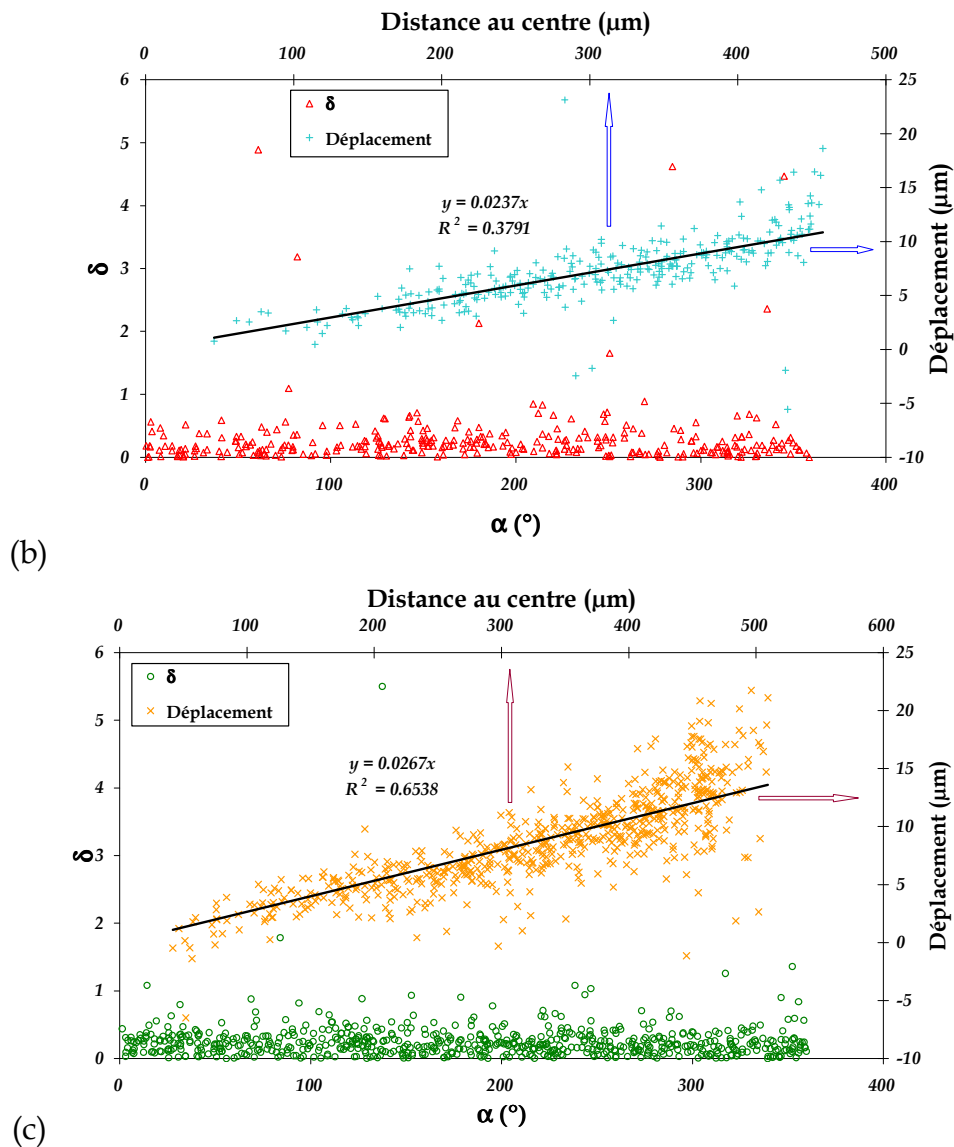


Figure 3.37. Hétérogénéités des déplacements des particules au cours du frittage pour les trois échantillons, (a) cuivre, (b) poreux et (c) composite: déplacement des centres des particules en fonction de la distance au centre du volume et paramètre de rapprochement en fonction de la position angulaire de la particule

### 3.4.7. Analyse locale de quelques pores

Nous avons quantifié l'ampleur du réarrangement des particules au cours du frittage à l'aide de paramètres moyens. Il semble intéressant d'observer aussi localement le comportement des particules pour essayer de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent, sans que cette analyse ait forcément de valeur statistique. Nous nous sommes concentrés sur le matériau poreux, Nous avons étudié les déformations au voisinage de trois gros pores choisis au hasard. Pour chaque pore nous avons identifié les particules entourant le pore et intersectant un plan de coupe. Nous avons ensuite mesuré les variations de la distance entre les centres de couples de particules diamétralement opposés, comme on le montre sur la figure 3.38. La figure montre des coupes 2D pour une meilleure lisibilité mais les calculs ont été effectués en 3D.



Nous avons aussi mesuré la variation de longueur de la ligne reliant les centres des particules, que nous appelons « périmètre du pore » (figure 3.39).

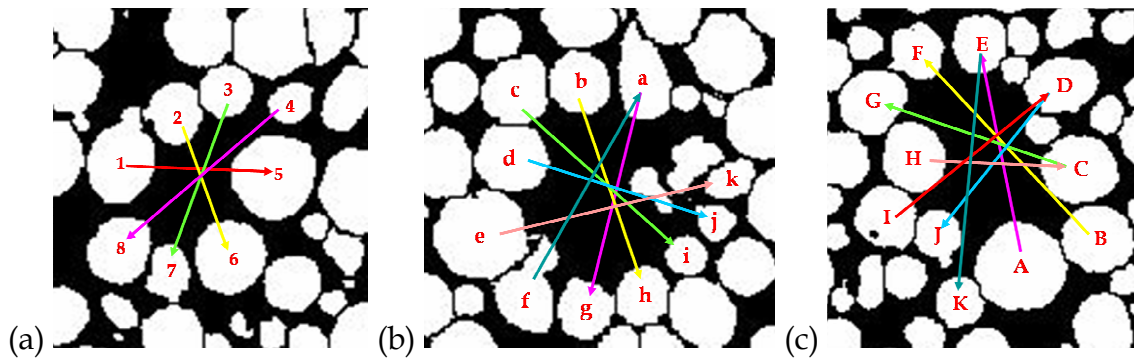


Figure 3.38. Coupes virtuelles 2D de trois différents pores (a), (b) et (c) au début du frittage, indiquant les distances entre particules mesurées

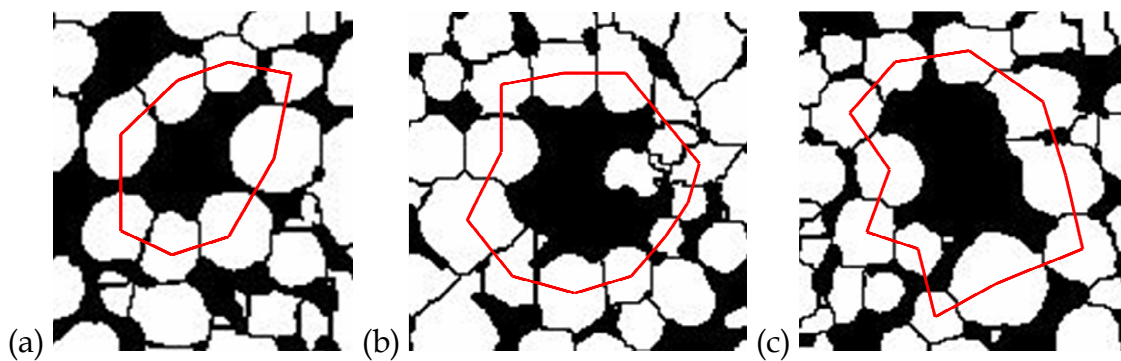


Figure 3.39. Coupes virtuelles 2D de trois différents pores (a), (b) et (c) à la fin du palier du frittage à 1050°C, indiquant les périmètres mesurés

Les valeurs des déformations pour les trois pores entre l'état initial et la fin du palier à 1050°C sont présentées dans le tableau 3.6. Nous observons que les déformations des segments reliant les particules sont assez hétérogènes, avec des valeurs entre 3,3% et 8,8%. Si l'on calcule les moyennes de ces déformations pour chaque pore, on trouve des valeurs plus resserrées, 6,9% pour le pore (a), 6,1% pour le pore (b) et 5,7% pour le pore (c). Ces valeurs sont à comparer à la déformation macroscopique de l'échantillon, 5,9%. Elles sont donc plutôt supérieures, ce qui pourrait indiquer que les déformations sont généralement un peu plus grandes autour d'un gros pore que dans une zone où les particules présentent un empilement compact, du fait que les particules entourant un pore sont moins contraintes et ont donc plus de liberté pour se réarranger. Cependant il est difficile de généraliser ce résultat obtenu en considérant seulement 3 pores.

La mesure des variations de périmètre (tableau 3.6) nous indique que les trois pores ont rétréci durant le frittage, de 6%, 5,1% et 4% respectivement, donc avec des valeurs toujours du même ordre de grandeur que la déformation macroscopique. Ces faibles variations sont en accord avec l'analyse de la porosité présentée dans la

section 3.4.4 qui montraient que la taille des gros pores n'évoluait pas de façon spectaculaire pendant le frittage.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Martin et al [Martin\_C.L.2008\_2]. Ces derniers montrent par simulation discrète qu'une fissure au milieu d'un empilement de particules de même taille que l'épaisseur de la fissure se referme nettement plus rapidement que ne le prévoit la déformation macroscopique. Mais la géométrie de ce défaut est très différente de celles de nos pores.

Pore	Particules	$\epsilon_L$	$\epsilon_L$ moyen	$\epsilon_P$	$\epsilon_M$
a	1-5	0,074	0,069	0,06	0,059
	2-6	0,088			
	3-7	0,065			
	4-8	0,048			
b	a_g	0,072	0,061	0,051	
	a_f	0,088			
	b_h	0,033			
	c_i	0,055			
	d_j	0,07			
	e_k	0,047			
c	A_E	0,053	0,057	0,04	
	B_F	0,045			
	C_G	0,069			
	C_H	0,054			
	D_I	0,048			
	D_J	0,078			
	E_K	0,05			

Tableau 3.6. Déformations locales ( $\epsilon_L$ ) autour de trois pores et variations de leurs périmètres ( $\epsilon_P$ ) – Comparaison avec la déformation macroscopique ( $\epsilon_M$ )

### 3.5. Bilan

Durant ce chapitre nous avons étudié le frittage de poudres de cuivre avec ou sans défauts avec l'aide des images 3D obtenues par microtomographie aux rayons X et d'outils d'analyse quantitative de ces images. Les principaux résultats sont présentés ci-dessous.

Nous avons étudié l'évolution du nombre moyen de contacts entre particules de cuivre et montré que ce nombre augmentait proportionnellement au rapport de densification dans les trois échantillons, et ce même dans le cas du composite. Nous avons trouvé que le modèle classique d'Arzt sous-estimait cette augmentation du nombre de coordination.

Nous avons observé une forte diminution de la présence de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$  dans tous les échantillons. La taille moyenne de particules a légèrement augmenté au cours du frittage pour les trois échantillons en conséquence de la coalescence des grosses particules au détriment des plus petites.

L'évolution de la porosité au cours du frittage a été évaluée à partir de la distribution de taille des pores. Dans l'analyse du composite, la phase poreuse incluait les particules d'alumine. Nous avons observé une réduction systématique de toutes les tailles de pores au cours du frittage pour les trois échantillons. La taille de pores la plus fréquente était toujours voisine d'un tiers de la taille moyenne des particules. La fraction des pores inclus artificiellement dans le cuivre poreux a très peu diminué jusqu'à la densité finale atteinte, 0,73. Les fractions de gros pores dans le composite sont restées constantes car ces pores contenaient des inclusions d'alumine.

La déformation microscopique a été évaluée en mesurant le rapprochement des centres des particules en contact - appelé indentation - et a été comparée avec la déformation macroscopique déduite de l'hypothèse de champ moyen. Nous avons trouvé que la déformation microscopique moyenne était un peu plus élevée que la déformation macroscopique pour le cuivre normal. Elle est plus faible pour le cuivre poreux et plus forte pour le composite. Les couples de particules avec un rayon équivalent  $\hat{R}$  plus petit présentent une indentation plus grande dans les trois échantillons, ce qui prouve que ce rayon équivalent permet bien de prendre en compte l'effet de taille dans le phénomène de frittage.

La précision dans la mesure de la taille de contacts a été médiocre à cause de la résolution des images. Néanmoins nous avons trouvé, en accord avec les données d'indentation, que les couples de particules avec un rayon équivalent  $\hat{R}$  faible présentaient une taille de contact plus élevée. Globalement les contacts sont plus grands dans le composite que les deux autres échantillons au même rapport de densification.

Nous avons essayé de valider l'équation géométrique de Coble qui associe la taille de contact et le rapprochement des centres de particules durant la densification. Nous avons trouvé une relation linéaire entre le carré du rayon du col (ou l'aire de contact) et l'indentation, comme cela a été proposé par Coble mais avec une pente deux fois plus faible. Il est difficile de dire si cette différence est due à une mauvaise mesure de la taille de contact ou bien si l'équation de Coble doit être remise en cause.

La dernière partie de ce chapitre a été dédiée à l'étude du réarrangement des particules au cours du frittage. Nous avons comparé le déplacement des particules au cours du frittage à celui prédit par la théorie du champ moyen grâce à deux paramètres mesurant la déviation angulaire ( $\theta$ ) et le rapprochement au centre du volume ( $\delta$ ). Les moyennes de ces deux paramètres à chaque instant du frittage ont permis de quantifier le réarrangement. Nous avons noté que le plus fort réarrangement se réalisait au début du frittage, quand les contacts entre particules étaient peu développés et donc les particules plus mobiles. Plus tard le

développement de ces contacts rigidifie le réseau des particules et donc les déplacements ne peuvent plus s'éloigner beaucoup du champ moyen. Parmi les trois échantillons étudiés nous avons observé globalement un réarrangement un peu plus important dans le matériau poreux, ce qui semble logique et est cohérent avec les mesures d'indentations décrites précédemment.

Enfin une étude locale de quelques gros pores dans le matériau poreux nous a montré que les déformations locales autour de ces pores étaient hétérogènes mais en moyenne proches de la déformation macroscopique.



# Chapitre 4

## Étude numérique



## 4.1. Introduction

Ce chapitre sera dédié à la simulation numérique du frittage en utilisant un code de simulation basé sur la méthode des éléments discrets. Les résultats des simulations seront confrontés aux données obtenues à partir de l'analyse des images tomographiques discutée dans le chapitre précédent avec la finalité d'étudier le frittage de systèmes hétérogènes. Les comparaisons pourront apporter de nouvelles idées pour améliorer notre compréhension des phénomènes collectifs qui se produisent au cours du frittage. Nous allons commencer par une revue bibliographique à propos de la méthode des éléments discrets (DEM) appliquée au frittage, puis nous donnerons des détails sur le code DEM que nous avons utilisé. La méthode de fabrication des empilements numériques sera ensuite exposée. Puis nous présenterons les premières simulations numériques, qui prendront en compte la distribution de taille de particules de la poudre de cuivre réelle. Ensuite la deuxième partie sera consacrée aux tentatives de simulation numérique du frittage d'empilements issus de microstructures réelles obtenues par tomographie. La comparaison entre résultats numériques et expérimentaux sera discutée, avec notamment une partie dédiée à l'analyse des cinétiques de frittage. Finalement nous montrerons des simulations de composites avec des empilements formés de particules de même taille et contenant des inclusions inertes.

### 4.1.1 Revue bibliographique

La modélisation du procédé de fabrication d'un matériau constitue une aide afin d'optimiser les paramètres du procédé et de prédire les propriétés de la pièce obtenue. Dans le cas de la métallurgie de poudres, l'étape la plus importante est le frittage, qui donne au matériau sa microstructure et ses propriétés finales. Nous avons déjà discuté la modélisation du frittage dans le premier chapitre (cf. §1.2.5). Les mécanismes du frittage ont été étudiés depuis les années 50. Les modèles à deux sphères ont été utilisés pour décrire le transfert de masse entre deux particules pour différents mécanismes de frittage [Coble-R.L.1961, Kuczynski\_G.C.1949, Kingery\_W.D.1955, Frenkel\_J.1945, Cabrera\_N.1950]. Ces modèles sont valides pour le début du frittage et dans le cas où les particules sont de même taille. Plus récemment, des simulations avec des géométries de particules et de pores plus réalistes ont couplé plusieurs mécanismes de transfert de masse agissant simultanément [Ashby\_M.F.1974, Arzt\_E.1982]. Les premières simulations numériques du frittage dans le cadre de la mécanique des milieux continus ont été développées avec la méthode des éléments finis dans les années 1980. Ces modèles ont été capables de prédire la densification de pièces hétérogènes en densité et avec des formes complexes en prenant en compte la densification et le comportement visqueux [Svoboda1995, Gillia\_O.2001, Bordia\_R.K.1988, Bordia\_R.K.1988\_2]. Néanmoins ce type de simulation ne prend pas en compte explicitement les interactions entre particules car l'échelle de simulation reste celle de la pièce. Il n'est donc pas possible par exemple d'étudier l'effet de défauts ou d'hétérogénéités locales sur l'avancement du frittage et l'évolution de la microstructure. Au contraire la méthode des éléments discrets (DEM, Discrete Element Method) est bien adaptée à ce type de problème. Elle est adéquate pour étudier le comportement d'empilements



tridimensionnels de particules sous des sollicitations diverses parce qu'elle prend en compte la nature granulaire de l'empilement en considérant chacune des particules en interaction avec ses voisines. La DEM a été initialement utilisée pour les matériaux de la géomécanique [Cundall\_P.A.1979]. Des simulations numériques de différentes opérations du procédé de métallurgie des poudres comme le remplissage de matrices [Bierwisch\_C.2005, Coube\_O.2005] et la compaction [Martin\_C.L.2003, Schmidt\_I.2005] ont été réalisées en utilisant cette méthode. Une autre caractéristique intéressante de la DEM est la possibilité d'imposer différentes propriétés aux particules modélisées, ce qui permet l'étude de matériaux composites.

Dans notre sujet d'intérêt, le frittage, le premier travail a été fait pour les étapes initiales du frittage par Soppe et al. [Soppe\_W. J.1994] sur un empilement d'une centaine de particules sphériques. Ensuite d'autres études ont simulées des particules bidimensionnelles [Mori\_M.1998, Lee\_S.M.1999, Luding\_S.2006]. Avant Parhami et McMeeking [Parhami\_F.1998] ont étudié le frittage libre et le frittage sous pression d'un empilement de sphères tridimensionnel. Leurs simulations ont été réalisées pour les premières étapes du frittage, et la formation de nouveaux contacts n'étant pas considérée. Ensuite Martin et al [Martin\_C.L.2006] ont reporté des simulations intégrant la formation de contacts couplée à un modèle de grossissement de particules. Les résultats ont montré un bon accord avec des expériences de dilatométrie sur des poudres de cuivre. Plus récemment, Henrich et al. [Henrich\_B.2007] à partir de simulations analogues ont montré que le réarrangement des particules jouait un rôle important sur la densification durant le frittage libre, surtout pour les empilements avec une densité initiale inférieure à 0,64. Les derniers développements ont concerné le frittage de films céramiques sur un substrat rigide [Martin\_C.L.2008] et l'initiation et l'évolution de défauts en frittage contraint [Martin\_C.L.2008\_2]. Dans notre travail nous avons utilisé le code dp3D développé au sein du groupe GPM2 du laboratoire SIMAP.

## 4.2. Description du modèle

Dans cette section nous décrivons le fonctionnement du modèle utilisé dans le code de simulation dp3D. Tout d'abord nous décrivons les lois de contact entre les particules qui constituent la base d'un modèle discret. Ces lois dépendent des mécanismes physiques actifs pendant le procédé que l'on veut simuler : élasticité et plasticité pour le compactage, diffusion pour le frittage qui nous intéresse ici, etc. Les particules qui constituent le matériau ne sont pas nécessairement de la même taille et elles peuvent avoir différentes propriétés, afin que nous puissions considérer des mélanges bimodaux (deux tailles différentes), des distributions de taille continues ou des composites (propriétés différentes).

Ensuite nous introduirons la méthode des éléments discrets (proche de la dynamique moléculaire) telle qu'elle a été implémentée dans dp3D pour décrire le frittage.

### 4.2.1. Les lois de contact

Dans le code, la force au contact entre deux particules est décomposée en une composante normale  $N_s$  et une composante tangentielle  $T_s$  (figure 4.1).

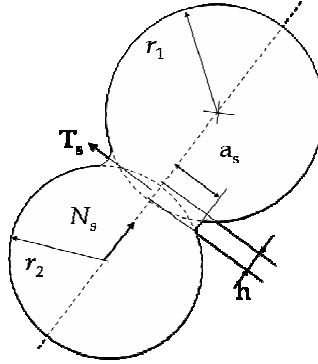


Figure 4.1. Schéma de deux particules sphériques en contact

#### Composante normale de la force de contact

La force de contact de frittage  $N_s$  est donnée par le modèle de Bouvard et McMeeking [Bouvard\_D.1996], qui considère que les mécanismes de transfert de masse sont la diffusion aux joints de grains et la diffusion en surface. Pour deux particules de même taille, elle s'écrit :

$$N_s = \frac{\pi a^4}{2\beta\Delta_b} \frac{dh}{dt} - \frac{\alpha_{js}}{\beta} \pi \gamma_s \quad (\text{IV.1})$$

où  $a$  est le rayon de contact,  $h$  l'indentation,  $\Delta_b$  le paramètre de diffusion (voir ci-dessous),  $t$  le temps,  $r$  le rayon des deux particules,  $\gamma_s$  l'énergie de surface et  $\alpha_{js}$  et  $\beta$  sont des paramètres qui dépendent du rapport de la diffusion aux joints de grains ( $\delta_b D_b$ ) sur la diffusion en surface ( $\delta_s D_s$ ) [Bouvard\_D.1996, Pan\_J.1998].

$$\xi = \frac{\delta_b D_b}{\delta_s D_s} \quad (\text{IV.2})$$

L'équation (IV.1) introduit un terme de viscosité qui s'oppose au mouvement relatif des deux particules ( $dh/dt$ ) et un terme attractif lié à la force motrice du frittage ( $\gamma_s$ ). Bouvard et McMeeking ont montré par des simulations numériques du frittage d'une paire de particules les valeurs suivantes :  $\beta = 4$  pour toutes les valeurs de  $\xi$  et  $\alpha_{js} = 9/2$  pour  $\xi = 2$ ,  $\alpha_{js} = 3$  pour  $\xi = 0,2$  et  $\alpha_{js} = 5/2$  pour  $\xi = 0,02$ .

Le paramètre de diffusion  $\Delta_b$  est défini comme :

$$\Delta_b = \frac{\Omega}{kT} \delta_j D_j \quad (\text{IV.3})$$

où  $\Omega$  est le volume atomique,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température.  $D_j$  varie en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$D_j = D_{0j} e^{\left(-Q_j/RT\right)} \quad (\text{IV.4})$$

où  $R$  est la constante de gaz parfaits et  $Q_j$  l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains.

La taille de contact croît avec l'indentation en suivant le modèle géométrique de Coble [Coble\_R.L.1958] (equation I.7). Ce modèle a présenté un bon accord avec des simulations numériques du frittage de couples de particules de même taille [Bouvard\_D.1996, Pan\_J.1998].

Pour prendre en compte le frittage entre deux particules de différentes tailles, un rayon équivalent a été défini par l'équation III.11. Le modèle de Bouvard et McMeeking et celui de Coble ont été généralisés pour des contacts de particules de tailles différentes en remplaçant  $r$  par  $\hat{R}$  dans les équations IV.1 et I.8. L'utilisation du rayon équivalent a été suggérée par F. Parhami et al. [Parhami\_F.1999] et puis validée par les simulations numériques réalisées par Pan [Pan\_J.1998], pour des rapports de rayons modérés ( $r_1/r_2 < 4$ ) et pour les première et deuxième stades du frittage.

### *Composante tangentielle de la force de contact*

La force de contact tangentielle est reliée à la viscosité au contact. Elle est opposée à la composante tangentielle de la vitesse relative au contact,  $du/dt$  et est donnée par [Riedel\_H.1994, Raj\_J.1994]:

$$T_s = -\eta_c \frac{\pi r_s^2 r^2}{2\beta\Delta_b} \frac{du}{dt} \quad (\text{IV.5})$$

où  $\eta_c$  est un paramètre adimensionnel qui caractérise le comportement visqueux aux contacts entre particules. Il est difficile de le quantifier mais nous savons que sa valeur doit être inférieure à 0,5, car le terme visqueux normal de l'équation IV.1 doit être du même ordre ou supérieur au terme tangentiel [Martin\_C.L.2008\_2]. De plus Parhami et McMeeking [Parhami\_F.1998] utilisent une valeur de  $T_s$  issue de la littérature [Swinkels\_S.B.1981] et qui conduit à une valeur de  $\eta$  d'environ  $3 \times 10^{-3}$ . Henrich et al [Henrich\_B.2007] utilisent dans leurs simulations numériques une valeur de  $\eta$  de 0,3. Dans les simulations numériques réalisées ici, nous avons utilisé  $\eta=0,001$ .

Dans le cas du frittage il est loisible de supposer que les contacts entre particules sont toujours suffisamment grands pour s'opposer à la rotation de particules.

### 4.2.2. Dynamique des particules

Les simulations numériques du frittage libre sont réalisées sans force externe mais pour assurer la stabilité numérique on impose pendant le calcul une petite pression macroscopique externe  $P_s$ , qui est suffisamment faible pour que sa contribution à la cinétique de frittage soit négligeable :

$$P_s = \frac{0,008\gamma_s}{2\bar{R}} \quad (IV.6)$$

où  $\bar{R}$  est le rayon moyen des particules. A chaque incrément de temps  $\Delta t$ , le tenseur macroscopique des contraintes ( $\sigma_{jk}$ ) pour l'empilement est calculé suivant l'équation de Love :

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{V} \left( \sum_c l_{pq} N_s n_j \cdot n_k + \sum_c l_{pq} T_s n_j \cdot t_k \right) \quad (IV.7)$$

où  $V$  est le volume de la boîte,  $N_s$  est donné par l'équation IV.1,  $T_s$  donné par IV.5,  $n$  est la normale au contact,  $t$  un vecteur tangent au contact et  $l_{pq}$  est la distance centre à centre entre les deux sphères formant le contact ( $l_{pq} = r_p + r_q - h$ ).

Les trois composantes principales du tenseur de contrainte sont comparées à la pression  $P_s$  que l'on veut imposer. Les trois composantes principales du tenseur de vitesse de déformation à imposer à l'incrément de temps suivant sont calculées pour que les trois composantes du tenseur des contraintes tendent vers  $P_s$ . On utilise pour cela un contrôleur qui augmente ou diminue la vitesse de densification macroscopique suivant l'écart à la pression  $P_s$ . L'effet du contrôleur est, par exemple, d'augmenter la vitesse de densification si la pression macroscopique dépasse la valeur  $P_s$ .

Une fois les 3 composantes principales du tenseur de vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{ij}$  calculées, tous les centres des particules de l'empilement sont déplacés d'un incrément  $\Delta x_i$  :

$$\Delta x_i = \dot{\epsilon}_{ij} x_j \Delta t \quad (IV.8)$$

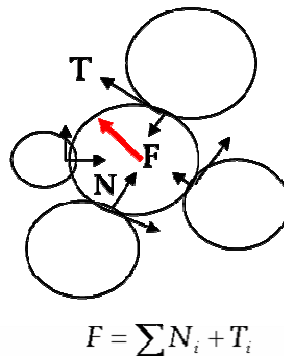


Figure 4.2. Forces agissant sur une particule

À l'issue de ce déplacement, la liste des contacts est actualisée et les forces de contact sont calculées. On obtient alors la force totale agissant sur chaque particule (figure 4.2), et on résout de manière explicite la seconde loi de Newton ( $m\ddot{x} = \sum F$ ) via un algorithme de Verlet en vitesse pour trouver la vitesse et la position de chaque particule à la fin du temps. Le déplacement des particules s'effectue donc en deux temps ; le premier est donné par l'équation IV.8 et impose à chaque particule un déplacement homogène à la déformation macroscopique de l'empilement (dit encore champ moyen ou champ affine). Le second permet de tendre vers l'équilibre mécanique. Le deuxième déplacement donne donc l'écart par rapport à la solution du champ moyen à un pas de temps donné, cet écart caractérisant le réarrangement des particules. Cet écart peut donc introduire à la fois une composante tangentielle et une composante normale.

### *Pas du temps*

Le pas de temps utilisé dans le code pour le frittage est calculé par :

$$\Delta t_1 \propto \frac{m}{a^4} \text{ ou } \Delta t_2 \propto \frac{\sqrt{m}}{V_n a^2 \hat{R}}; \text{ donc } \Delta t = \text{Min}(\Delta t_1, \Delta t_2) \quad (\text{IV.9})$$

où  $m$  est la plus petite masse des deux particules du contact et  $V_n$  sa vitesse normal. L'utilisation de cette équation (IV.9) est pour assurer la stabilité du calcul. Cependant pour les propriétés typiques d'une poudre métallique, l'équation IV.9 conduit à un pas de temps de l'ordre de  $10^{-15}$  secondes. Associés aux déformations nécessaires du frittage, ce pas du temps conduirait à des temps de calcul prohibitifs. Nous utilisons donc une renormalisation de masses qui permet de ramener le pas du temps à une valeur raisonnable. Cette renormalisation de masses est classique lorsque l'équilibre des forces est obtenue de manière explicite en DEM. Elle conduit à diminuer les accélérations et les vitesses de plusieurs ordres de grandeur mais ne modifie ni les forces ni les déplacements. La position à l'équilibre des particules n'est pas perturbée par cette renormalisation si les vitesses de déformation macroscopiques sont faibles.

### **4.2.3. Génération d'un empilement de particules**

La fabrication d'un empilement numérique de particules avec le code est relativement simple. Pour commencer nous devons définir la distribution de taille des particules, monomodale, bimodale ou quelconque, via une liste de classes de taille. Puis on indique le nombre de particules, leurs propriétés et les conditions aux limites de la boîte. Ces conditions peuvent être périodiques ou de type paroi rigide (cylindre ou plan). Le code génère alors un gaz de particules dans la boîte de simulation. Les particules sont placées successivement et aléatoirement dans ce volume sans toucher aucune de celles qui sont déjà dans la boîte de simulation. A l'issue de cette étape, la densité du gaz de particules est typiquement de l'ordre de 0.30-0.35 pour une distribution monomodale. Ensuite une pression isostatique faible (typiquement 0.02 MPa pour les particules considérées ici) est imposée avec un schéma numérique similaire à celui décrit à la section précédente. Les interactions

entre particules sont purement élastiques à ce stade de la préparation de l'empilement numérique et on supprime en général tout frottement entre les particules. Le gaz de particules est ainsi densifié jusqu'à une valeur finale qui mène à la densité relative souhaitée avec une indentation des particules négligeable ( $h/R \approx 0,0017$ ). Pour un empilement monomodal on atteint ainsi une densité de l'ordre de 0,63.

Durant cette étude nous allons utiliser essentiellement des conditions de surface libre ou des conditions périodiques. Avec ce type de conditions aux limites lorsqu'une particule sort d'une des faces de la boîte de simulation, une autre particule identique apparaît sur la face opposée, comme le montre le schéma de la figure 4.3. Cette procédure revient à simuler un volume élémentaire représentatif loin des parois. Les conditions de parois rigides peuvent être utilisées par exemple pour étudier le frittage sur un substrat [Martin\_C.L.2008].

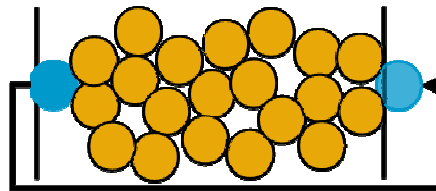


Figure 4.3. Schéma des conditions périodiques aux limites de la boîte de simulation

Pour les empilements monomodaux, 4000 particules sont typiquement utilisées car il a été observé que, pour des conditions périodiques, les résultats (taille de contact, nombre de coordination, etc.) étaient quasiment identiques quand on utilisait un nombre de particules plus élevé. Dans le cas des empilements bimodaux on prend un nombre plus élevé des particules, d'autant plus que le rapport de taille est élevé.

#### 4.2.4. Création d'une microstructure numérique à partir d'une image tomographique

Pour réaliser la simulation numérique du frittage en utilisant une microstructure numérique aussi proche que possible de la microstructure réelle, nous avons tenté de la fabriquer à partir d'une image 3D de tomographie. Nous avons réuni les 4 images, prises à différentes positions sur l'axe vertical de l'échantillon avant de commencer le cycle thermique du frittage pour obtenir une image contenant 20 000 particules dans l'empilement. D'abord la liaison entre les images a été faite en trouvant leur volume commun. Puis nous avons recoupé l'image en plusieurs tranches car les limitations de mémoire ne nous permettaient pas de réaliser le traitement du volume complet jusqu'à la séparation des particules. Ensuite pour réassembler les tranches, un volume en commun entre deux tranches a été pris, afin d'assurer que les particules touchant le bord supérieur et inférieur des images étaient entièrement dans l'une de deux tranches considérées. Le volume commun a une épaisseur d'environ 70  $\mu\text{m}$ , c'est à dire un peu plus grand que la taille de la particule la plus grosse. Puis nous avons éliminé les particules touchant le bord de chaque tranche et nous avons

assemblé toutes les tranches. Toutes les particules qui ont été comptabilisées deux fois ont été éliminées grâce à un programme qui identifie les coordonnées de chaque particule et son volume. L'assemblage final a une hauteur d'environ 2,5 mm et un diamètre de 1 mm. Finalement, pour créer un fichier qui puisse être utilisé par le code dp3D, nous avons dû supposer que toutes les particules étaient sphériques. Dans dp3D, une particule est définie par les 3 coordonnées de son centre et par son rayon. Nous avons choisi comme rayon de chaque particule de l'image de tomographie le rayon de la sphère de même volume. Nous montrons dans la figure 4.4 un schéma qui présente la procédure suivie dans la reconstruction de l'empilement réel.

L'hypothèse de particules sphériques est lourde de conséquences. Elle entraîne des problèmes comme la perte de contacts et une indentation peu représentative, entre les particules en contact dans l'empilement final obtenu. Pour essayer de résoudre ces problèmes nous avons réalisé une étape de traitement de l'empilement numérique. D'abord nous avons introduit des plans tangents aux particules dans les parties supérieure et inférieure de l'échantillon. Puis un cylindre rigide tangent à l'empilement a été introduit. Ensuite, on a laissé l'échantillon se rééquilibrer sous l'action d'une légère pression macroscopique (1 MPa). A ce stade, les interactions entre particules sont élastiques avec une composante adhésive. Ainsi les contacts trop indentés se relâchent à cause de la répulsion élastique, tandis que d'autres contacts sont créés sous l'action des forces adhésives (figure 4.4). L'arrêt de cette étape de rééquilibrage de l'échantillon est un compromis entre la nécessité d'augmenter le nombre de contacts et celle de ne pas trop s'éloigner de la microstructure réelle.

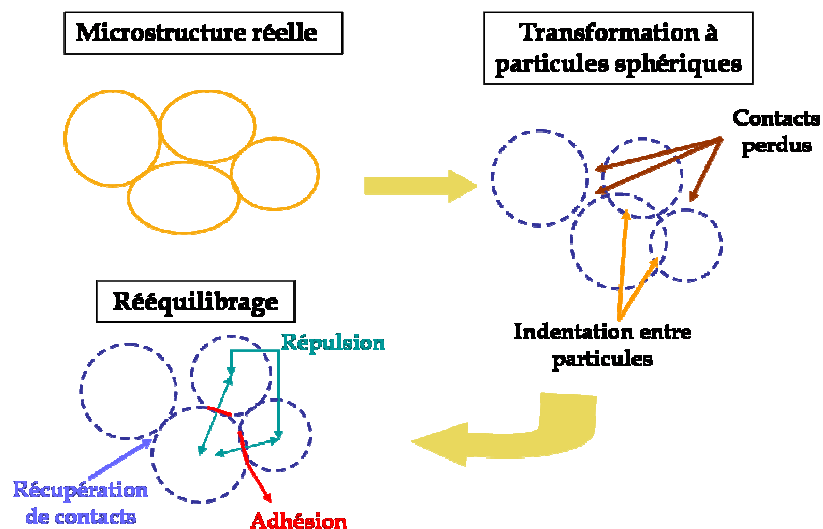


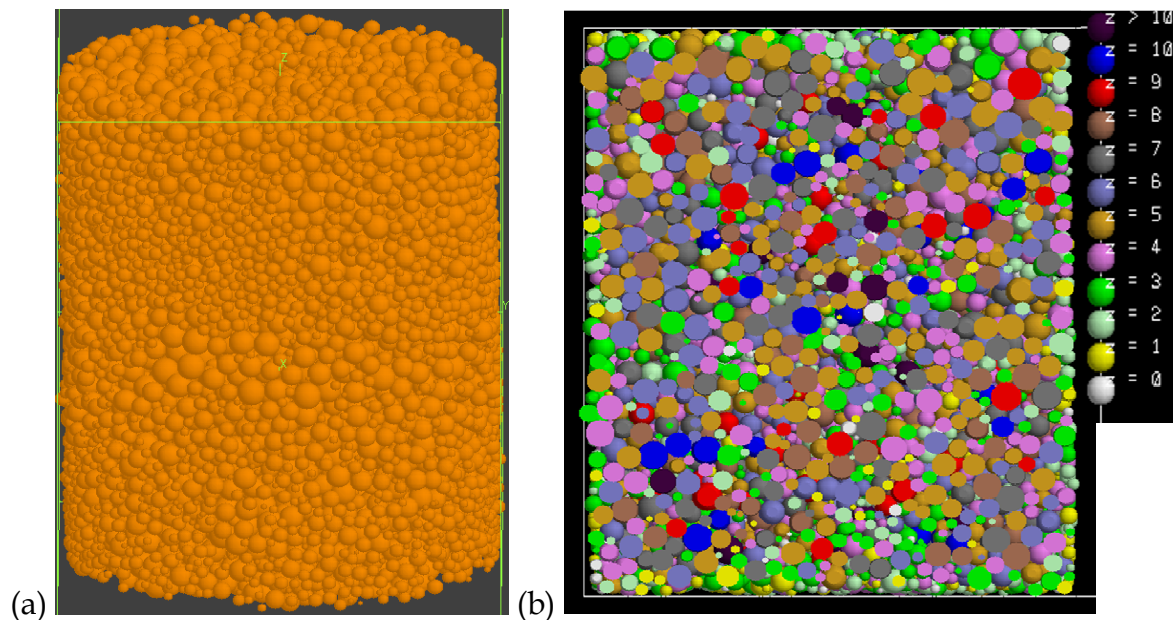
Figure 4.4. Schématisation des étapes suivies pour la création d'un fichier contenant une microstructure proche de la microstructure réelle de celle observée en microtomographie

Nous avons éliminé les particules qui étaient trop indentées, c'est-à-dire celles dont plus de 50% du volume était contenu dans une autre. Bien que nous ayons éliminé la plus petite des deux particules trop indentées avec ce schéma, la densité relative a été

réduite après la dernière étape par rapport à la densité initiale mesurée à partir de la microtomographie.

Finalement nous avons obtenu un empilement qui représente approximativement la microstructure réelle. Des images de cet empilement nommé DEM-Cu-Tomo sont présentées dans les figures 4.5a et b. La méthode utilisée pour convertir la microstructure des images 3D en microstructure numérique a entraîné une réduction de la densité relative de 5%. La densité relative réelle était de 0,646 alors que celle de l'empilement final est de 0,616. La réduction du nombre de coordination est de l'ordre de 40%, le nombre de coordination de l'empilement DEM-Cu-Tomo étant 4,1 tandis que le vrai nombre de coordination était 6,8.

En utilisant la méthode précédemment décrite, nous avons obtenu un matériau numérique à partir de la microstructure de l'échantillon poreux analysé dans le chapitre antérieur; nous ferons référence à lui comme DEM-Poreux-Tomo. L'empilement final est montré dans les figures 4.5c et d. Comme les pores sont difficiles à distinguer, quelques uns sont signalés. La densité obtenue avec cet empilement est à peine plus basse (1%) que celle du matériau poreux (0,56 contre 0,553). La diminution de la coordination a été de 38%, à peu près la même que dans le cas du cuivre (3,6 au lieu de 5,9). La distribution du nombre de coordination à l'intérieur de l'échantillon est montrée dans les figures 4.5 b et d. Nous pouvons constater que le nombre de particules ayant plus de dix voisines (particules noires) est du même ordre dans les deux empilements normal et poreux.





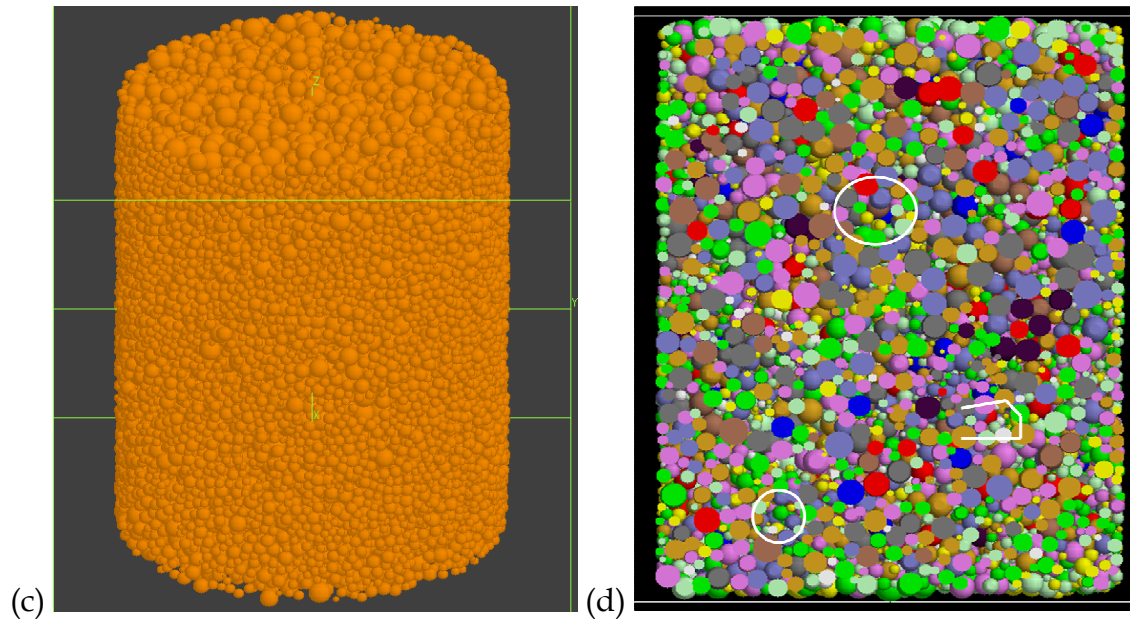


Figure 4.5. Empilement DEM obtenu à partir des images 3D de tomographie pour le cuivre normal et le cuivre poreux, (a) et (c) et coordination des particules à l'intérieur de l'échantillon (b) et (d), respectivement

#### ***Empilement numérique avec la distribution réelle de taille de particules***

Pour éviter les soucis décrits ci-dessus relatives aux empilements obtenus directement à partir des images issues de la microtomographie, nous avons créé des empilements (que nous allons appeler « numériques ») dans une boîte cubique périodique, avec la méthode mise en oeuvre normalement dans le code dp3D (cf. §4.2.1) et en utilisant la distribution de taille de particules issue des images de tomographie. Avec cette méthode, l'empilement de cuivre obtenu a une densité relative à peine plus élevée (0,65) que la densité réelle (0,646). Néanmoins le nombre de coordination est sensiblement plus faible, 5,4 par rapport à 6,8, mais quand même 20% plus élevée que celui de DEM-Cu-Tomo.

Pour fabriquer l'empilement numérique de l'échantillon poreux, les distributions réelles de tailles de particules et des pores obtenus de l'analyse des images 3D ont été utilisées. Pour générer les gros pores nous avons calculé la fraction en volume de chaque taille des pores artificiellement ajoutés (partie droite de l'histogramme présenté au § 3.3.2). Ces pores ont été supposés sphériques. Ensuite le nombre de pores sphériques qui peuvent remplir la fraction volumique correspondante de chaque taille de pores a été calculé. Un gaz de particules a été alors généré comme dans le cas précédent, mais cette fois avec deux classes de particules, une représentant les particules de cuivre et l'autre les gros pores. Nous avons obtenu un empilement avec une densité à peu près égale à celle de l'échantillon précédent. Finalement les particules représentant les pores ont été enlevées. L'empilement numérique obtenu a une densité relative finale (0,553) proche de celle mesurée dans les images 3D (0,559). L'avantage par rapport à l'empilement DEM-Poreux-Tomo est

que le nombre de coordination est de 4,6 contre 3,6. Cependant il reste encore 20% inférieur au nombre de coordination réel.

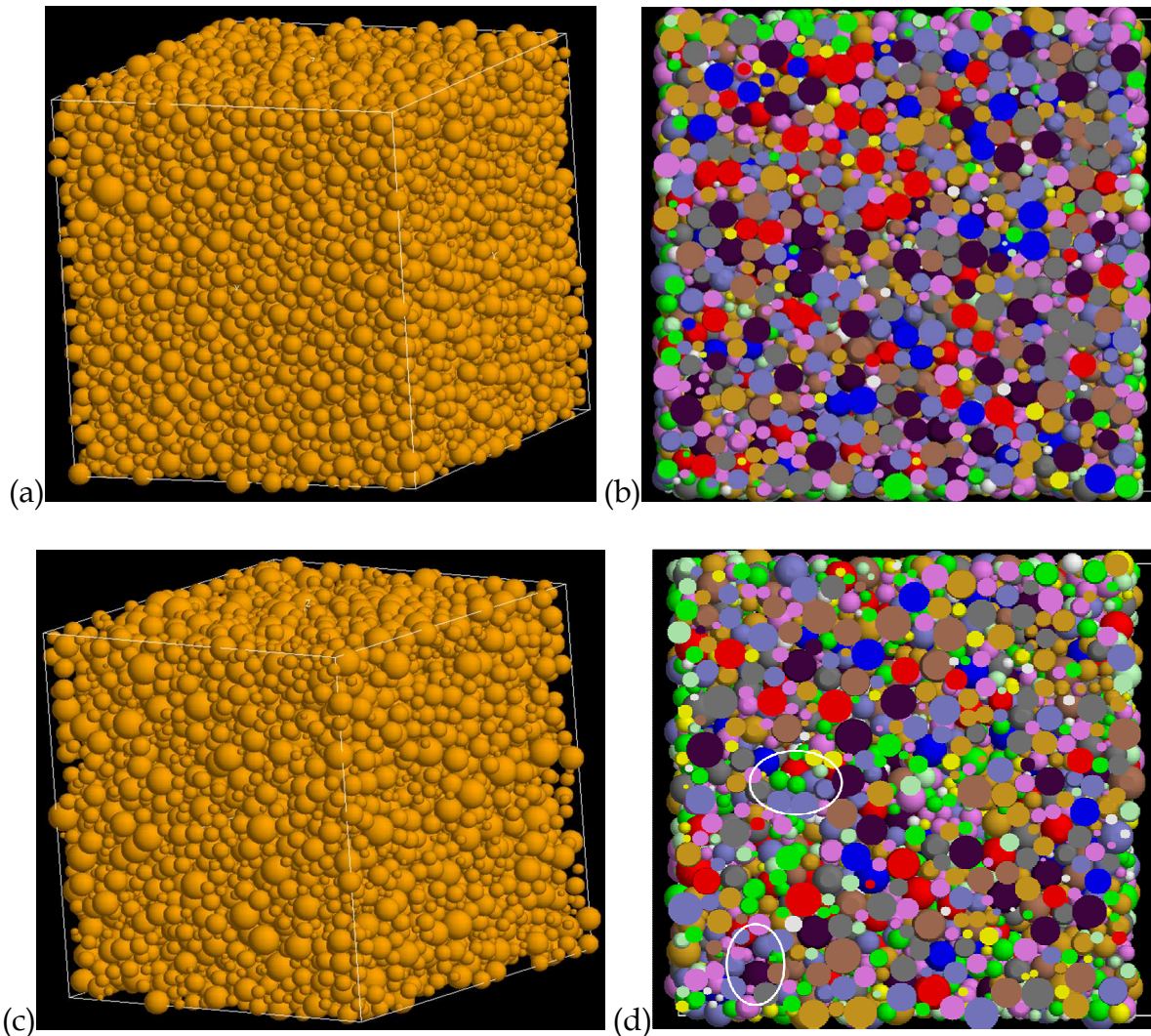


Figure 4.6. Empilements numériques fabriqués avec la procédure classique et contenant des particules avec la distribution de taille réelle, cuivre a) et b) et poreux c) et d)

Les deux empilements numériques sont montrés sur la figure 4.6. Les pores artificiellement créés (de 1 à 3 fois la taille moyenne de particule) ne sont pas visibles sur la figure à cause des particules qui se trouvent au fond des pores, nous en avons signalé quelques-uns. Les figures 4.6b et d montrent le nombre de coordination de chaque particule, avec le même code de couleurs que dans la figure 4.5. On observe que les particules ayant un nombre de coordination plus élevé que 10 (particules noires) sont deux fois plus nombreuses dans le cuivre normal que dans le poreux.

#### 4.2.5. Paramètres du matériau

Dans toutes les simulations réalisées nous avons utilisé les paramètres trouvées dans la littérature pour le cuivre [Swinkels\_S.B.1981, Parhami\_F.1999, Storakers\_B.1997], comme le coefficient de diffusion aux joints de grains ( $\delta_b D_b$ ), l'énergie d'activation

( $Q_b$ ), le volume atomique ( $\Omega$ ), et l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ). Ils sont montrés dans le tableau 4.1.

$\delta_b D_{0b}$ (m <sup>3</sup> /s)	$Q_b$ (kJ/mol)	$\Omega$ (m <sup>3</sup> )	$\gamma_s$ (J/m <sup>2</sup> )
$5.12 \times 10^{-15}$	105	$1.18 \times 10^{-29}$	1.72

Tableau 4.1. Paramètres du cuivre

La température du frittage a été 1000 ou 1050°C, selon l'expérience à laquelle nous comparerons les simulations numériques.

### 4.3. Résultats

#### 4.3.1. Effet de la taille de particule

La poudre utilisée durant les expériences de dilatométrie et de tomographie présente une distribution de taille assez large (0-63  $\mu\text{m}$ ) et nous avons observé dans le 2<sup>ème</sup> chapitre (§2.3), que la cinétique était accélérée (dans l'intervalle de densité étudiée) quand la distribution de taille était plus large. Nous avons essayé dans un premier temps de vérifier cet effet avec les simulations numériques. Pour ce faire nous avons réalisé deux simulations du frittage, l'une avec un empilement avec la distribution de taille (0-63  $\mu\text{m}$ ) obtenue à partir des images de tomographie et l'autre avec un empilement monomodal avec la taille moyenne - en volume - de la distribution (44  $\mu\text{m}$ ). La simulation de l'empilement distribué servira plus tard pour les comparaisons avec les résultats issus de la tomographie. Pour cette simulation, la température de frittage était de 1050°C. Nous avons comparé les cinétiques de densification des deux simulations entre elles et avec l'équation analytique déduite des équations de contact (IV.1 et IV.4) et de l'hypothèse de champ moyen en utilisant la taille moyenne de la poudre (44  $\mu\text{m}$ ) :

$$\frac{h}{d_0} = \frac{1}{3} \frac{D - D_0}{D_0} \quad (\text{IV.10})$$

En combinant les équations IV.1, I.8 et IV.10 nous avons :

$$\frac{D - D_0}{D_0} = \frac{9}{4} \left( \frac{\gamma_s \Delta_b}{r^4} t \right)^{1/3} \quad (\text{IV.11})$$

La figure 4.7 montre le résultat de cette comparaison. La densité relative initiale est un peu plus basse pour l'empilement monomodal environ 0,64, par rapport à celle de l'empilement distribué, environ 0,65. Ensuite la cinétique de frittage de l'empilement 0-63  $\mu\text{m}$  est plus rapide que celle de l'empilement monomodal. Le temps pour atteindre une densité relative de 0,8 est 2 fois plus faible avec l'empilement 0-63  $\mu\text{m}$ . Si la moyenne en nombre de la poudre est utilisée dans l'empilement monomodal la

cinétique de frittage est légèrement plus élevée (environ 6%) que celle de l'empilement distribué. Cet effet a été observé par Wonish A et al. [Wonish\_A.2008], cependant la moyenne en volume est celle utilisée dans la pratique pour caractériser une poudre. Nous pouvons noter que la courbe analytique est presque identique à celle obtenue avec l'empilement monomodal.

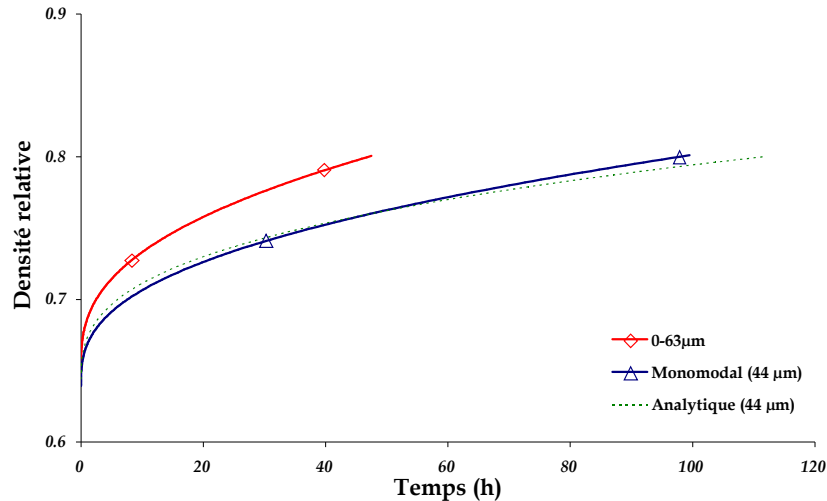


Figure 4.7. Évolution de la densité relative calculée en utilisant un empilement monomodal et un empilement distribué. Comparaison avec l'équation analytique IV.11

Le deuxième paramètre évalué est l'indentation entre particules en contact en fonction du rapport de densification, qui définit la déformation macroscopique (cf. équation IV.10). La figure 4.8 montre que l'indentation est toujours plus élevée pour l'empilement 0-63  $\mu\text{m}$  par rapport à l'empilement monomodal à même rapport de densification. L'indentation calculée avec l'équation analytique est plus proche de celle de l'empilement distribué. On aurait pu s'attendre à ce qu'elle se rapproche de celle de l'empilement monomodal mais en fait la différence doit venir du fait que dans la simulation les nouveaux contacts qui se créent au cours du frittage présentent une faible indentation et réduisent la moyenne. Nous montrons dans la figure 4.9 les histogrammes de l'indentation normalisée par le rayon équivalent pour les deux empilements simulés au même rapport de densification (0,23). On observe que la distribution de taille de l'indentation est plus étendue dans l'empilement 0-63  $\mu\text{m}$  et que la valeur de l'indentation au pic de distribution est presque la même que la moyenne, 0,16 contre 0,15, alors que pour le monomodal la valeur moyenne est sensiblement inférieure aux valeurs les plus fréquentes, à cause de la formation de nouveaux contacts comme on le voit dans la partie gauche du graphe. Donc la valeur moyenne de l'indentation dans l'empilement monomodal ne représente pas bien l'état de déformation locale à la différence du cas de l'empilement distribué. On a ajouté la valeur moyenne de l'indentation sans prendre en compte les nouveaux contacts et dans ce cas on observe que la moyenne du monomodal tombe bien dans les valeurs les plus fréquentes, tandis que pour l'empilement distribué les deux valeurs sont très proches.

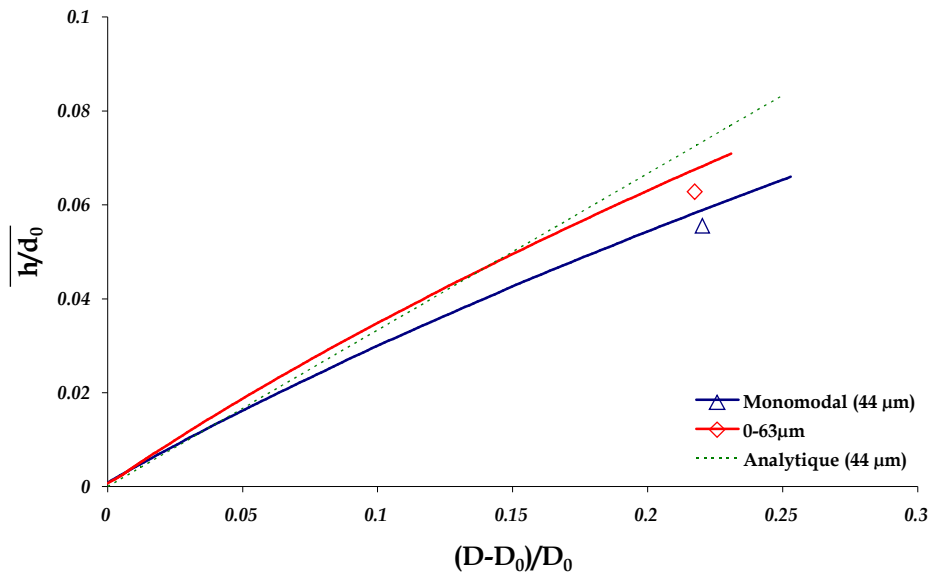


Figure 4.8. Moyenne de l'indentation normalisée par la distance initiale entre particules en fonction du rapport de densification des échantillons

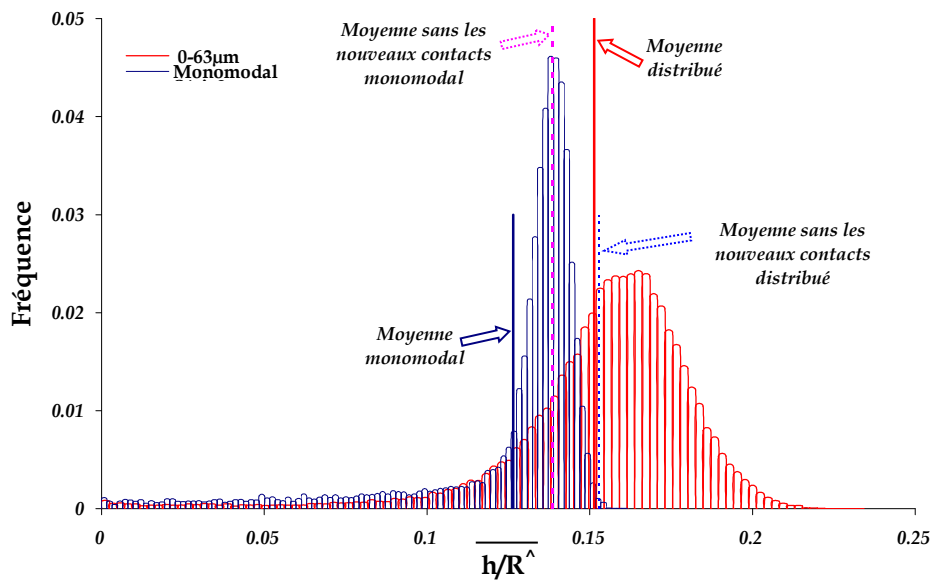


Figure 4.9. Histogrammes de l'indentation normalisée par  $\hat{R}$  calculée pour les deux empilements  $44 \mu\text{m}$  et  $0-63 \mu\text{m}$

Le nombre de coordination moyen est un paramètre qui doit être affecté par la présence de particules plus petites dans l'empilement. Nous pouvons imaginer que la coordinance est plus grande à cause de la distribution de taille, cependant nous avons trouvé que la moyenne du nombre de coordination était plus grande dans l'échantillon monomodal. Ce résultat s'explique par un effet de moyenne car les plus petites particules (40% de particules ont une taille inférieure à la moitié de la taille de particules les plus grosses) ont un nombre de coordination plus faible que les plus grosses. Dans la figure 4.10a on voit que les évolutions du nombre de coordination

déduites des deux simulations sont un peu près parallèles. Cette observation est confirmée par la figure 4.10b, qui montre que les évolutions de la coordination normalisée par sa valeur initiale en fonction du rapport  $D/D_0$  sont quasiment confondues. Nous comparons les résultats avec le modèle proposé par Arzt et nous notons que le nombre de coordination initial (7,3) est largement surestimé dans ce modèle. Rappelons que le modèle de Arzt est basé sur un modèle affine de la densification et sur une linéarisation de la fonction de distribution radiale des particules dans un empilement aléatoire dense (ce qui conduit à la surestimation du nombre de coordination initial 7,3 au lieu de la valeur 6 classiquement observée pour les empilements aléatoires compacts). Le nombre de coordination atteint par l'empilement monomodal à 0,77 de densité relative rattrape la courbe de Arzt, alors que le nombre de coordination dans l'empilement distribué est toujours plus faible. Dans la figure 4.10b on voit que le taux d'augmentation de la coordination est beaucoup plus bas dans le modèle de Arzt que dans les simulations, comme conséquence du nombre de coordination initial erroné.

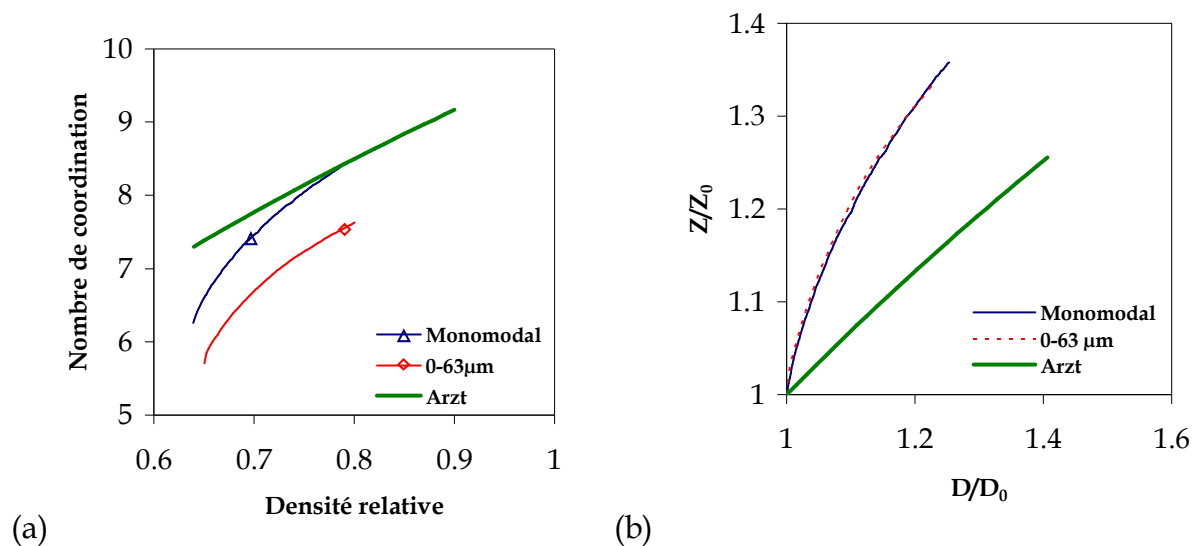


Figure 4.10. Évolution du nombre de coordination durant les simulations de frittage avec un empilement monomodal et avec une distribution de taille de particules, (a) coordination en fonction de la densité relative et (b) coordination normalisée en fonction de la densité normalisée

La comparaison des simulations des empilements distribué et monomodal montre que la cinétique du frittage est plus rapide pour un empilement distribué que pour un empilement monomodal avec la même taille moyenne. La cinétique plus rapide pourrait être due à une densification plus rapide des petites particules au début du frittage. En effet, en début de frittage, ce sont les petites particules qui imposent la cinétique de densification. Plus tard dans la densification, les petites particules déjà frittées ne peuvent plus aider à la densification et ce sont les grosses particules qui imposent alors la cinétique de densification.

### 4.3.2. Simulations avec des empilements réels issues de la tomographie

Comme nous l'avons observé dans le paragraphe ci-dessus, la distribution de taille de particule joue un rôle important dans la densification. La simulation réalisée avec une seule taille de particules représentant la moyenne de la distribution réelle en volume conduit à une cinétique de densification plus lente que celle réalisée avec la distribution réelle (fig. 4.7). Pour se rapprocher encore plus du matériau réel et prendre en compte exactement l'empilement des particules, nous avons construit des matériaux numériques à partir des microstructures initiales du cuivre normal et du cuivre poreux observée par tomographie (DEM-Cu-Tomo et DEM-Poreux-Tomo, cf. section 4.2.2). Nous avons fritté numériquement ces empilements à 1050°C et nous comparons les résultats avec ceux des simulations réalisées en utilisant des empilements créés selon la procédure standard de dp3D avec les distributions de taille de particules et de pores obtenues à partir de l'analyse tomographique (DEM-Cu-Num et DEM-Poreux-Num).

La figure 4.11 compare les cinétiques de densification des quatre empilements. Les simulations ont été arrêtées à la densité maximale atteinte par les échantillons analysés par tomographie durant le palier du frittage à 1050 °C, c'est-à-dire 0,76 et 0,72 pour le cuivre normal et le poreux respectivement. On observe que la densité initiale de DEM-Cu-Tomo est nettement plus basse que celle de DEM-Cu-Num. La cinétique est toujours plus rapide pour les empilements dits numériques que pour les empilements dits tomographiques. La raison est que la cinétique est fortement influencée par la taille de contact entre particules, qui est plus petite (contacts initialement ponctuels) dans les empilements numériques que dans les empilements tomographiques (taille initiale non nulle et densité initiale faible, ce qui entraîne des contacts plus grands que dans les empilements numériques à même densité relative).

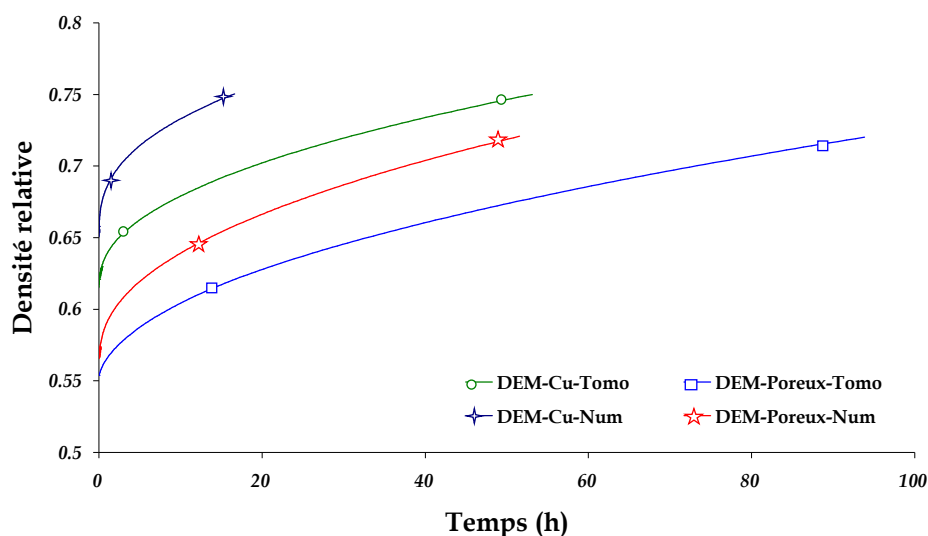


Figure 4.11. Comparaison des cinétiques de densification des simulations DEM

La moyenne de l'indentation normalisée par la distance initiale entre particules en fonction de la densité relative est tracée dans la figure 4.12 pour toutes les simulations. Dans les empilements DEM-Tomo on observe que l'indentation initiale n'est pas nulle ; elle est plus grande pour l'empilement DEM-Poreux-Tomo. Les courbes obtenues avec les empilements numériques semblent être parallèles, comme si les gros pores n'avaient aucun effet dans la densification. Les courbes des empilements tomographiques ont quasiment la même allure, sauf à faible densité pour le DEM-Poreux-Tomo. Nous pouvons noter que l'indentation est toujours plus forte dans les empilements DEM-Tomo à n'importe quelle densité relative. Par exemple à une densité de 0,75 l'indentation est 1,5 plus forte dans DEM-Cu-Tomo, que dans l'empilement numérique. La comparaison entre les figures 4.11 et 4.12 montre bien que la cinétique de densification est inversement corrélée à l'indentation moyenne entre les particules. On retrouvera cette observation dans toutes les simulations discrètes.

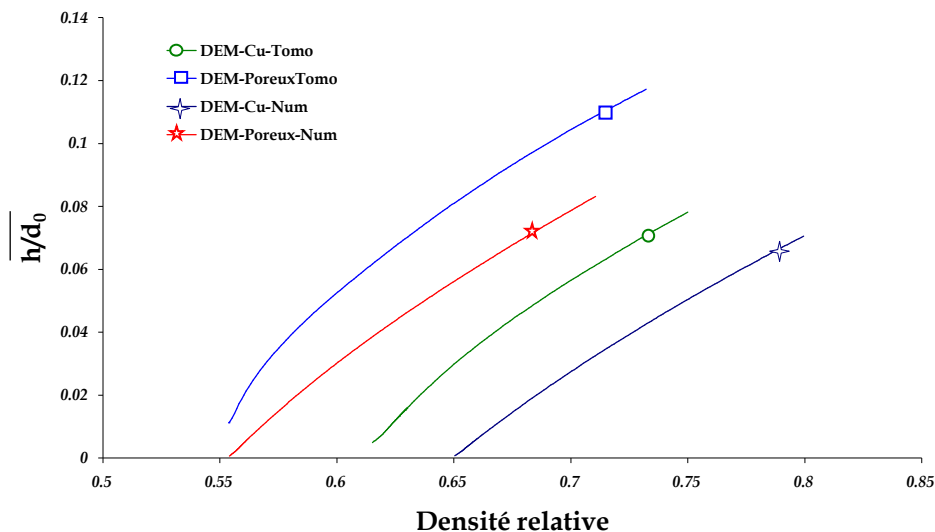


Figure 4.12. Moyenne de l'indentation normalisée par la distance initiale obtenue à partir des simulations numériques

La dernière comparaison concerne le nombre de coordination. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce paramètre pose problème dans les empilements DEM-Tomo. Dans la figure 4.13 nous avons tracé le nombre de coordination moyen en fonction du rapport de densification dans les simulations numériques et dans les expériences. Pour le cuivre normal, l'évolution de la coordinance dans les simulations est plus ou moins parallèle à celle des données expérimentales mais le nombre de coordination est toujours plus bas, surtout dans la simulation DEM-Tomo. Pour le cuivre poreux, l'écart initial entre la coordinance expérimentale et celle de l'empilement numérique s'estompe au cours de la densification et la simulation DEM-Tomo montre à nouveau un nombre de contacts plus faible. Finalement la courbe de Arzt surestime les données expérimentales du cuivre normal en début de densification, puis s'en rapproche, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre III.



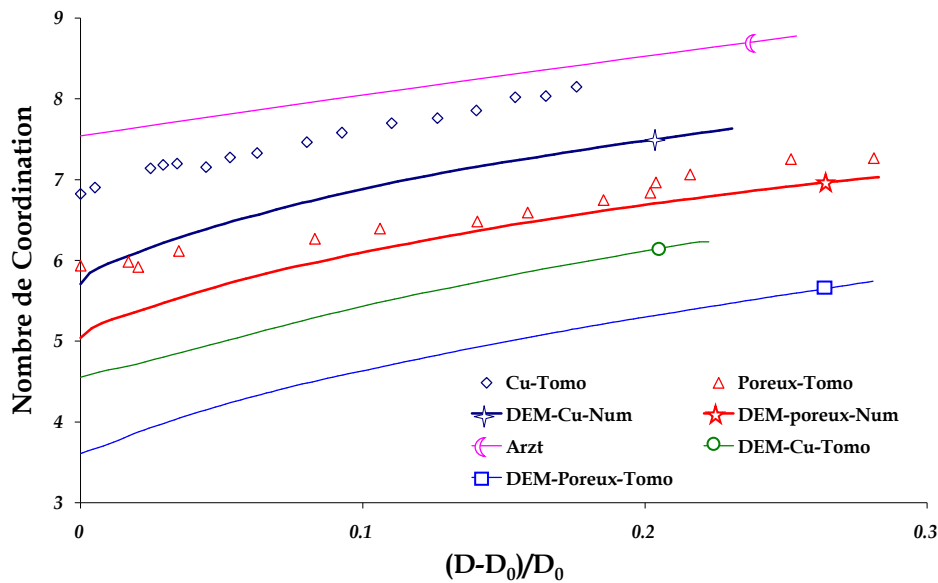


Figure 4.13. Évolution du nombre de coordination durant les simulations numériques et les expériences et comparaison avec le modèle de Arzt

La tentative de fabriquer un empilement numérique à partir d'une image de tomographie n'est donc pas une réussite. Les particules réelles n'étant pas parfaitement sphériques, l'empilement obtenu possède un nombre de coordination moyen beaucoup trop faible, ce qui a des conséquences dramatiques sur la cinétique de densification. La procédure utilisée pour augmenter ce nombre n'a pas permis de parvenir à un matériau numérique suffisamment proche du matériau réel. Par contre, les empilements numériques fabriqués avec la procédure standard avec la distribution de taille des particules réelles donnent satisfaction en termes d'indentation, coordination et densification. Ce sont ces empilements que nous utiliserons par la suite pour continuer la comparaison entre expériences et simulations.

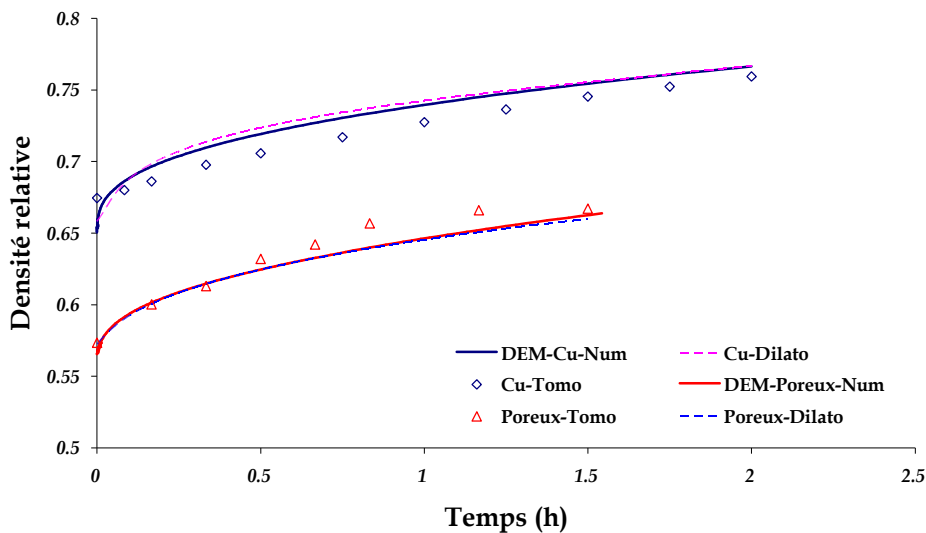
#### 4.3.3. Comparaison des cinétiques numériques et expérimentales

La cinétique de densification du cuivre normal est beaucoup plus rapide que celle issue de la simulation DEM-Cu-Num. Il a fallu 2 heures pour atteindre une densité relative de 0,76 pendant l'expérience et 24 heures dans la simulation. La vitesse de densification lors des simulations est directement proportionnelle au coefficient de diffusion aux joints de grains. Nous avons choisi une valeur donnée dans la littérature qui avait donné de bons résultats pour simuler le frittage d'une poudre de cuivre fine [Parhami\_F.1998]. Néanmoins la pertinence de ce coefficient pour la poudre étudiée ici n'est pas évidente. En fait, c'est d'abord le modèle de contact utilisé, qui suppose, comme tous les modèles classiques, que les particules sont monocristallines, qui devrait d'abord être mis en cause. En l'absence d'autres modèles plus adaptés, nous nous sommes contentés d'ajuster le coefficient de diffusion pour que la simulation décrive au mieux la cinétique mesurée expérimentalement. Pour ce calage nous avons préféré choisir les vitesses de densification obtenues par dilatométrie, plus précises que celles déduites de la

tomographie. Nous avons trouvé que le meilleur ajustement pour le cuivre normal était obtenu en multipliant le coefficient de diffusion par 12 (et en conservant identique l'énergie de surface  $\gamma_s$  et l'énergie d'activation  $Q_b$ ).

La figure 4.14 montre les courbes de densification des essais de dilatométrie, de la microtomographie et de la simulation numérique avec ce coefficient, pour le cuivre et le poreux. Les courbes prédites par les simulations du cuivre normal et du poreux sont presque identiques à celles de la dilatométrie. C'est cette comparaison qui a conduit au choix du coefficient de diffusion. L'accord est assez bon avec la densité calculée à partir de l'analyse d'images de tomographie (nous ne montrons la densité relative que durant le palier du frittage à 1050 °C). Nous remarquons que l'accord entre la simulation, une fois que le coefficient de diffusion est calé, et les résultats de tomographie pour le matériau poreux est également satisfaisant, ce qui rassure quand à la cohérence de toutes ces données.

On peut noter que pour le cuivre normal la densité relative dans les images 3D au début du palier est plus élevée que celle dans les simulations et dans les essais de dilatométrie. Ceci pourrait être une conséquence de la façon de mesurer la densité dans les images ; en effet dans le volume analysé l'effet du gonflement n'est pas observable donc la diminution de densité initiale due à ce phénomène n'est pas prise en compte comme dans les essais de dilatométrie. Nous pouvons voir que la densité relative est plus cohérente dans le cas du matériau poreux parce que ce matériau n'a pas subi le gonflement durant la période de chauffage.



#### 4.14. Comparaison des cinétiques calculées par simulation et celles obtenues lors des essais de dilatométrie et de tomographie

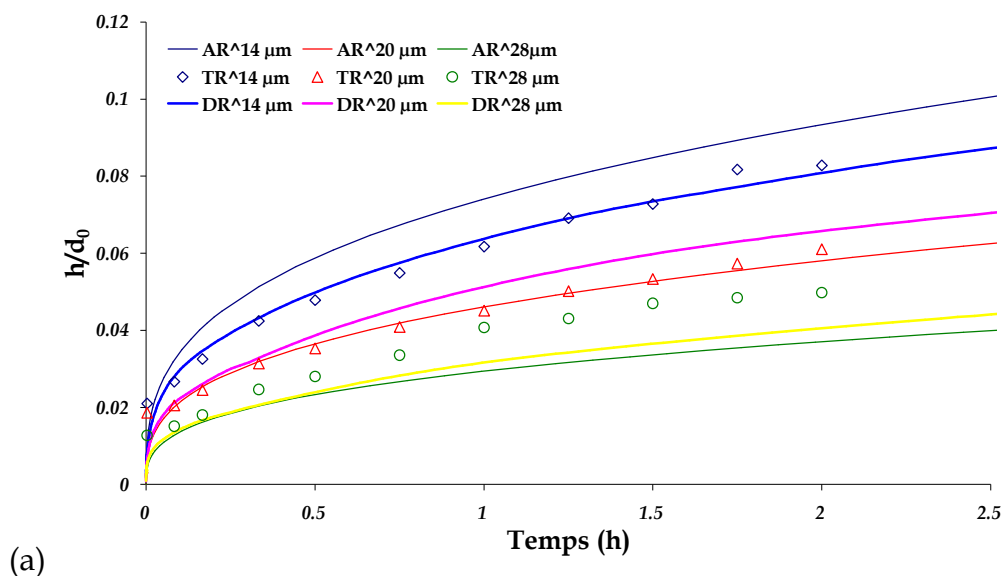
Nous notons que le simple ajustement du coefficient de diffusion fait que les simulations numériques reproduisent correctement les cinétiques de densification. En déduire que le mécanisme actif est la diffusion aux joints de grains serait

présomptueux. Disons plutôt que la forme de l'équation de contact déduite des modèles de diffusion aux joints de grains convient au frittage de notre poudre de cuivre, malgré le fait que ses caractéristiques soient probablement assez éloignées des hypothèses de ces modèles (particules monocristallines et pures).

Maintenant nous allons étudier les cinétiques d'indentation entre particules de différentes tailles déduites des simulations. Nous avons tracé dans la figure 4.15 l'évolution de l'indentation normalisée par la distance initiale entre couples de particules avec différents rayons équivalents ( $\hat{R} = 14, 20$  et  $28 \mu\text{m}$ ) en fonction du temps. Une dizaine de couples avec à peu près le même rayon équivalent ont été suivis au cours de la simulation et nous avons calculé l'indentation moyenne pour chaque groupe de particules. Les résultats obtenus lors de l'analyse des images sont inclus pour faire une comparaison, ainsi que les courbes calculées avec l'équation analytique pour chaque rayon de particule.

Dans le cas du cuivre normal, nous observons sur la figure 4.15a que l'indentation trouvée dans les simulations numériques ( $D\hat{R}$ ) est un peu plus faible que celle calculée avec l'équation analytique ( $A\hat{R}$ ) pour les rayons équivalents de  $14$  et  $20 \mu\text{m}$ , alors que pour le rayon de  $28 \mu\text{m}$  l'indentation est légèrement plus grande dans les simulations. L'indentation mesurée à partir des images 3D ( $TR$ ) est très proche de celle calculée par les simulations sauf pour  $\hat{R} = 28 \mu\text{m}$ . Le rayon équivalent semble donc reproduire correctement l'effet de taille qui est observée lors du frittage : les petites particules frittent plus rapidement que les grosses. Ainsi, le choix du rayon équivalent est qualitativement validé.

Dans les cas du matériau poreux (figure 4.15b) le comportement est assez similaire. Mais l'accord entre expérience, simulation numérique et équation analytique est plutôt meilleure et c'est pour le rayon équivalent le plus petit que l'écart est le plus grand.



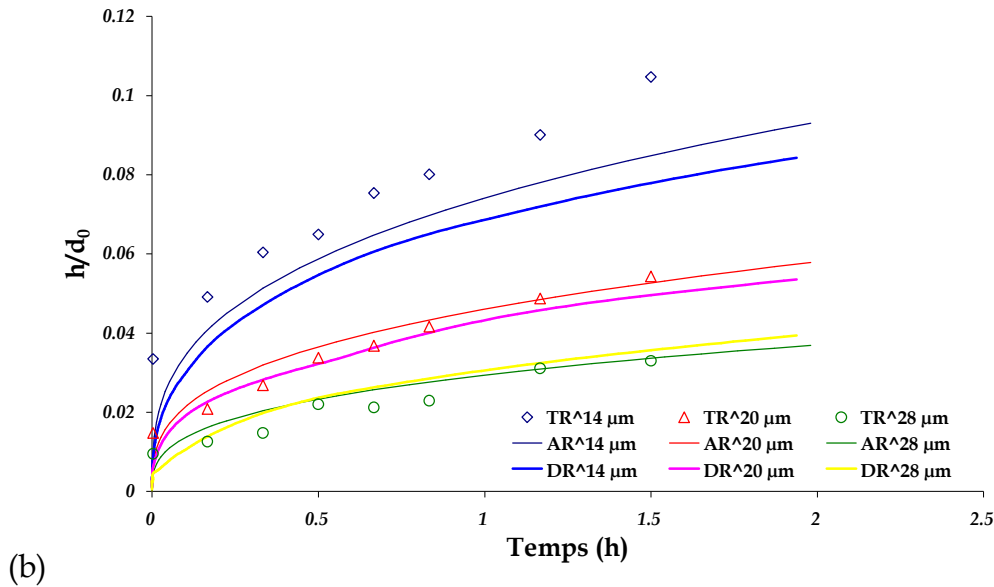


Figure 4.15. Indentation normalisée moyenne pour des couples de particules de trois différents rayons équivalents calculée par la simulation numérique (D), par l'équation analytique (A) et mesurée à partir des images 3D (T). (a) cuivre normal et (b) matériau poreux

#### 4.3.4. Comparaison de la déformation microscopique ou locale

Nous avons comparé ci-dessus les valeurs d'indentation pour trois familles de contact caractérisées par la taille de leur contact équivalent  $\hat{R}$  (14, 20 et 28 $\mu\text{m}$ ). Sans être parfaites, les comparaisons entre les simulations discrètes et les observations expérimentales sont correctes. Il serait tentant ensuite de comparer directement la moyenne de l'indentation (normalisée par  $d_0$ ) pour l'empilement numérique et pour l'empilement expérimental. Cette approche ne conduirait pas cependant à une comparaison correcte entre empilements numériques et expérimentaux. En effet, les contacts entre 'petites' particules (faibles valeurs de  $\hat{R}$ ) seraient tous pris en compte dans la moyenne issue de la simulation numérique alors qu'ils ne le sont pas pour l'observation microtomographique. Il est donc nécessaire de concevoir une moyenne de l'indentation qui permette une comparaison appropriée entre simulations et expériences.

Pour réaliser une comparaison plus appropriée nous avons donc d'abord observé la distribution de couples de particules au début du frittage dans le volume analysé en tomographie et nous l'avons comparée avec celle obtenue avec les empilements numériques dans la figure 4.16. On trouve que la fraction en nombre de couples de particules ayant un  $\hat{R}$  entre 16 et 22  $\mu\text{m}$  est plus grande dans l'empilement numérique que dans le volume analysé en tomographie (figure 4.16a), mais la valeur correspondant au maximum de la distribution est similaire entre les expériences et la simulation, 18  $\mu\text{m}$ . Pour le matériau poreux (figure 4.16b) les couples de particules avec  $\hat{R}$  entre 12 et 20  $\mu\text{m}$  montrent une fraction supérieure à celle observée par

tomographie et la valeur au pic se trouve entre 14 et 16  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire plus bas que celle du cuivre normal.

Ensuite nous avons calculé la moyenne de l'indentation normalisée par la distance initiale pour chaque groupe de particules ayant un  $\hat{R}$  assez proche, comme nous avons fait pour la tomographie. Finalement nous avons estimé une moyenne de l'indentation pondérée par la fraction en nombre de chaque groupe de couples de particules, pour les expériences et les simulations, en ne considérant que les couples ayant  $\hat{R}$  entre 14 et 28  $\mu\text{m}$ . L'équation IV.12 montre la façon d'obtenir la moyenne pondérée, qui est la somme des indentations pour chaque groupe de particules multipliées par la fraction en nombre de couples dans l'échantillon.

$$\frac{\overline{h}}{d_0} = \left(\frac{h}{d_0}\right)_{\hat{R}14} * f_{\hat{R}14} + \left(\frac{h}{d_0}\right)_{\hat{R}16} * f_{\hat{R}16} + \dots + \left(\frac{h}{d_0}\right)_{\hat{R}28} * f_{\hat{R}28} \quad (\text{IV.12})$$

Pour le calcul de la moyenne pondérée (figure 4.17a) la formation de nouveaux contacts n'a pas été pris en compte, permettant ainsi que les fractions en nombre soient toujours les mêmes et pour se rapprocher des conditions expérimentales. En plus de cette moyenne pondérée nous avons calculé une moyenne « tronquée », qui est calculée en utilisant tous les contacts ayant un  $\hat{R}$  supérieur à 14  $\mu\text{m}$ , en incluant la formation de nouveaux contacts (figure 4.17b).

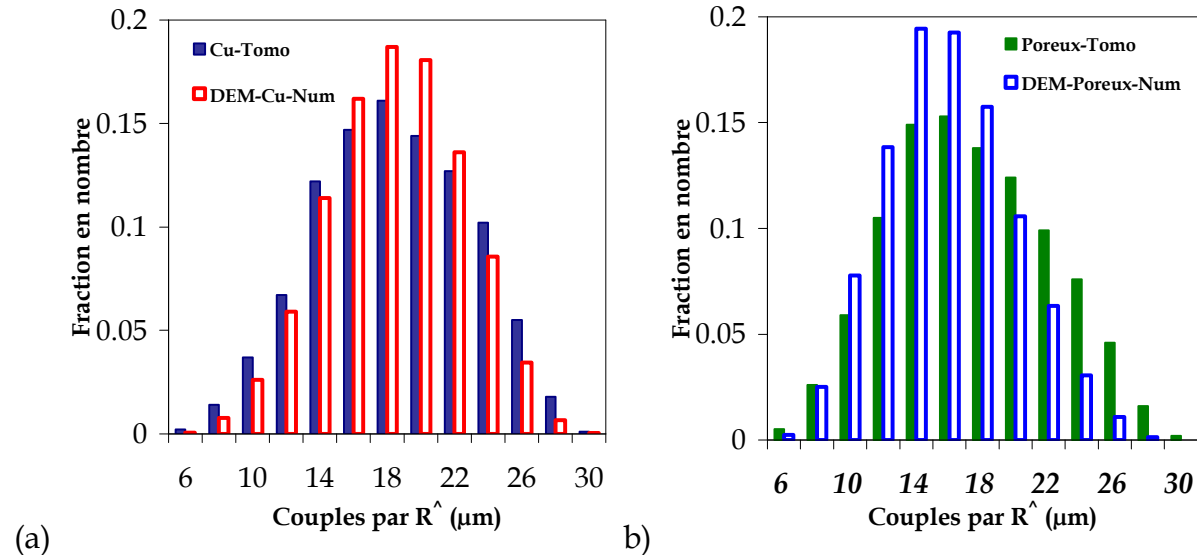


Figure 4.16. Distributions des couples de particules classées par leur valeur  $\hat{R}$  au début de frittage

La figure 4.17 présente les moyennes pondérée et tronquée en fonction du rapport de densification. Dans le cas des expériences nous montrons les résultats durant le palier du frittage à 1050  $^{\circ}\text{C}$ . On observe que l'indentation prédite par les simulations est plus faible dans le cas du poreux pour n'importe quel rapport de densification. Nous notons que la courbe du cuivre prédite par les simulations s'éloigne légèrement

des données expérimentales quand la densification avance, spécialement pour la moyenne prenant en compte la formation de nouveaux contacts, (figure 4.17b). Par contre dans le cas du poreux, pour les faibles rapports de densification ( $<0,1$ ) l'indentation prédite est légèrement plus faible et l'accord devient bon à plus haute densité. Les différences observées au début de la densification pourraient être expliquées par les phénomènes qui se produisent durant la montée en température et qui ne sont pas pris en compte par les simulations. Les deux moyennes représentent bien le comportement observé expérimentalement, néanmoins la moyenne tronquée est légèrement plus faible que la moyenne pondérée parce que les indentations des nouveaux contacts ont été pris en compte, comme nous l'avons montré précédemment. Donc les valeurs obtenues lors des expériences se rapprochent plus de la moyenne pondérée des résultats de la simulation parce que celle-ci représente mieux le paramètre déduit de la tomographie. Ceci nous indique qu'il faut être vigilant quand on fait des comparaisons entre les simulations numériques et les expériences.

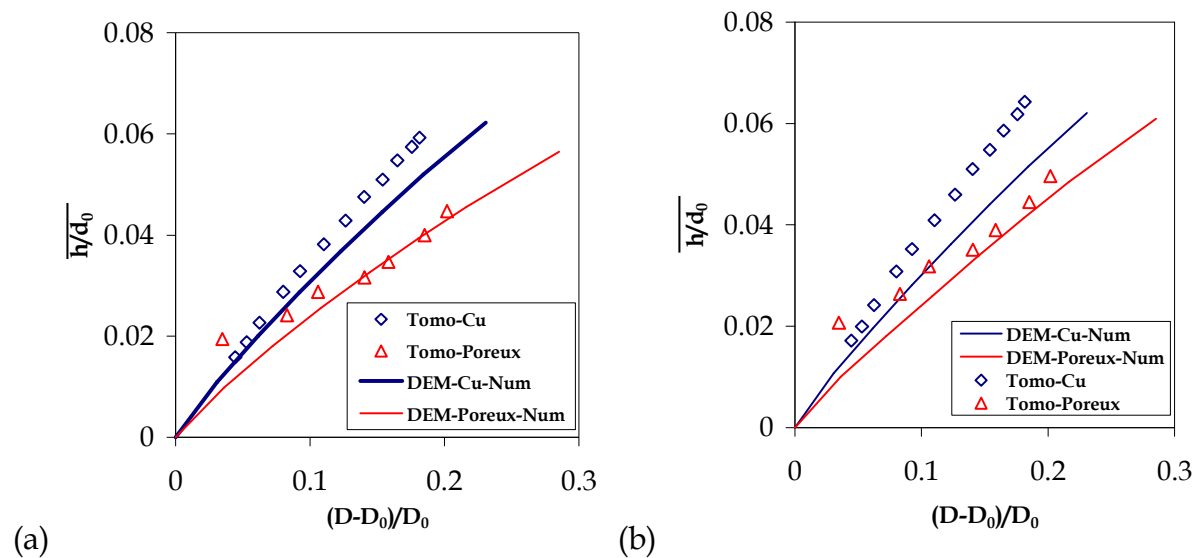


Figure 4.17. Moyennes pondérée et tronquée de l'indentation normalisée par la distance initiale en fonction du rapport de densification prédite par les simulations DEM et obtenue lors des expériences de tomographie, pour le cuivre normal et poreux.

D'ailleurs la comparaison précédente entre les deux simulations pourrait être faussée par le fait que la moyenne pondérée ou tronquée prend en considération seulement une population de couples de particules de l'échantillon. Donc pour vérifier l'effet de pores sur la relation indentation-densification, l'indentation moyenne par groupe de particules en fonction du rapport de densification est tracée dans la figure 4.18 pour les deux empilements numériques. On observe que l'indentation est toujours plus faible dans le cas du matériau poreux pour toutes les valeurs de  $\hat{R}$  et quelque soit le rapport de densification. Cette observation confirme l'effet observé dans la figure 4.17. Il est en bon accord qualitatif avec les observations expérimentales présentées dans le chapitre précédent (cf. § fig 3.28).

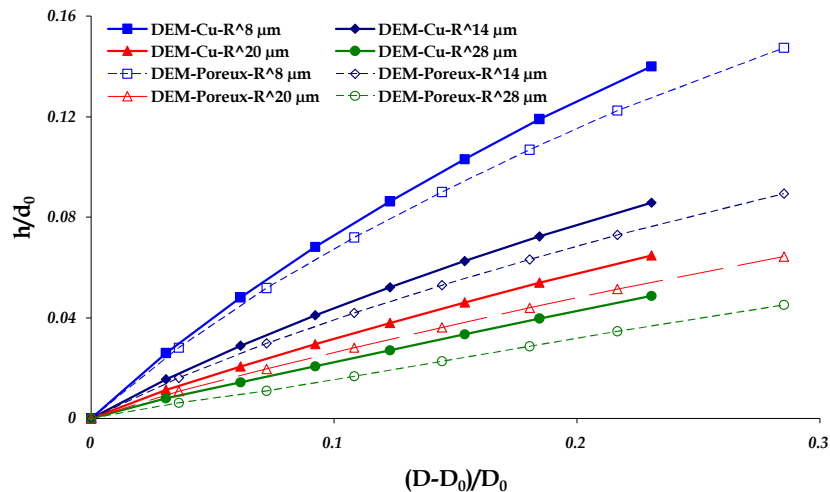


Figure 4.18. Comparaison du rapprochement entre centres de particules au cours du frittage prédite par les simulations DEM du cuivre normal et poreux

#### 4.3.5. Réarrangement

Dans les figures 4.17 et 4.18 on observe que l'indentation nécessaire pour atteindre un certain taux de densification est plus faible dans l'échantillon poreux que dans le cuivre normal. Nous avons fait l'hypothèse dans le chapitre 3 que la densification était favorisée par le réarrangement des particules au cours du frittage. Par ailleurs, les simulations numériques permettent de prendre en compte le réarrangement des particules. Il est donc intéressant d'évaluer l'amplitude du réarrangement avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour analyser les images tomographiques dans la section 3.3.4. Les déplacements des centres des particules pendant la simulation ont été comparés avec les déplacements déduits du modèle de champ moyen. Pour réaliser une comparaison plus pertinente, nous avons calculé le réarrangement des particules dans les expériences tomographiques à partir du début du palier du frittage. Ceci permet de nous affranchir du phénomène du gonflement subi par la poudre de cuivre durant le chauffage. Dans la figure 4.19, nous avons tracé l'angle de déviation ( $\theta$ ) en fonction du paramètre de déplacement de particules ( $\delta$ ), pour toutes les particules de l'empilement normal et de l'empilement poreux au même rapport de densification (0,1). Dans le cuivre normal (figure 4.19a) 98% de particules présentent un angle  $\theta$  inférieur à  $20^\circ$  et 95% une valeur de  $\delta$  inférieure à 0,1. Dans le cas du poreux (figure 4.19b) le réarrangement est plus important : 94% de particules possèdent un angle  $\theta$  inférieur à  $20^\circ$  et pour 87%  $\delta$  est inférieure à 0,1. Les valeurs des paramètres de réarrangement restent faibles en comparaison avec les résultats de tomographie ; pour le même rapport de densification durant le palier du frittage à  $1050^\circ\text{C}$  (0,1) en tomographie, pour le cuivre normal 50% des particules présentent un angle  $\theta$  inférieur à  $20^\circ$  et 30% une valeur de  $\delta$  inférieure à 0,1 et pour le poreux, 43% des particules présentent un angle  $\theta$  inférieur à  $20^\circ$  et 20 % une valeur de  $\delta$  inférieure à 0,1.

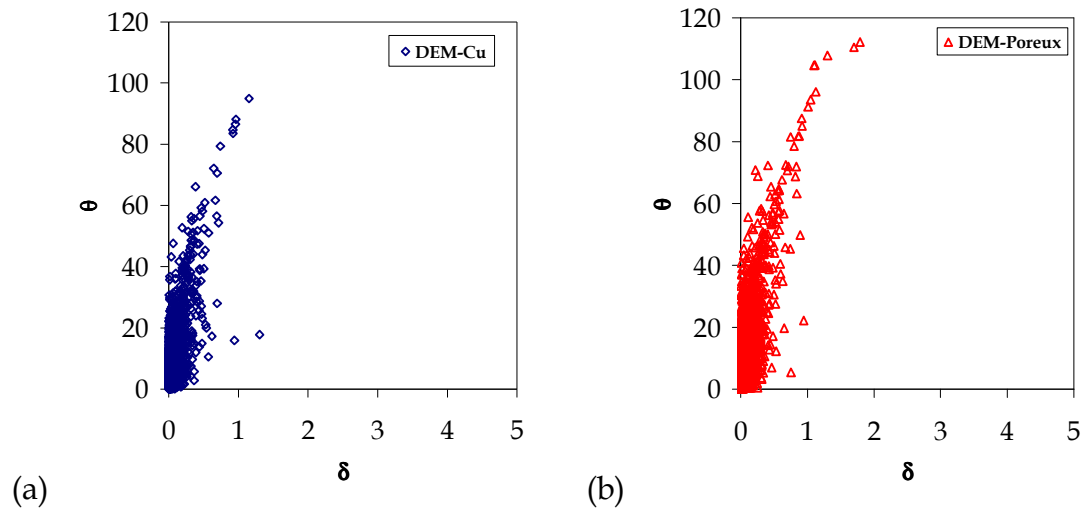


Figure 4.19. Paramètres de réarrangement des particules des simulations DEM à la fin du frittage. (a) cuivre normal et (b) poreux

La valeur moyenne pour chacun des paramètres ( $\delta$ ,  $\theta$ ) a été tracée en fonction du rapport de densification durant le palier du frittage à 1050 °C dans la figure 4.20. Dans les deux simulations ces valeurs moyennes augmentent continûment, alors que les données expérimentales montrent un pic marqué et puis descendent pour atteindre une valeur un peu près constante. Ce comportement nous indique qu'au début du frittage les particules sont plus libres de bouger car les contacts entre elles sont peu développés alors qu'après une certaine densification les déplacements de particules sont dictés par la déformation macroscopique, donc se rapprochent des déplacements calculés par le champ moyen. Dans les simulations on n'observe pas ce pic aux faibles densités. Finalement dans les deux cas nous trouvons un palier indiquant la différence par rapport au champ moyen, donc le réarrangement en « régime permanent ». Comme les expériences, les simulations prédisent plus de réarrangement dans l'échantillon poreux, tout au moins pour les fortes densifications. Néanmoins les moyennes de  $\delta$  et  $\theta$  issues de la DEM sont toujours plus faibles en comparaison avec les expériences, de 40 et 50% respectivement.

Pour essayer d'augmenter le réarrangement dans les simulations numériques nous avons divisé la masse des particules par un facteur 1000. Ceci doit permettre que les particules bougent plus facilement et que le champ de déplacement s'éloigne de la solution affine. Rappelons que la simulation utilise une masse beaucoup plus élevée (typiquement  $\times 10^{13}$ ) que la masse réelle pour accélérer le calcul (cf. §4.2.2). Après division par 1000 elle reste encore très éloignée de la taille réelle. Nous avons vérifié que les valeurs de l'indentation et la cinétique du frittage n'étaient quasiment pas modifiées. Cependant le temps de calcul pour atteindre la densité finale est beaucoup plus grand. Les valeurs des moyennes des paramètres de réarrangement sont présentées sur la figure 4.21. Nous observons que la moyenne de  $\delta$  a fortement augmenté (figure 4.21a) par rapport aux simulations antérieures (figure 4.20). Au tout début de la densification l'évolution de  $\delta$  présente un pic, comme dans les expériences mais avec une valeur plus faible, une diminution, puis une nouvelle



augmentation jusqu'à un palier. Dans le cas du cuivre normal la valeur finale est très proche du niveau du 1<sup>er</sup> pic et de la valeur obtenue à partir des images de microtomographie. Tandis que dans le cas de l'empilement poreux la valeur finale est 1,5 fois plus élevée que le niveau du pic, ce qui semble pas réaliste, et que la valeur déduite des expériences. En ce qui concerne la déviation angulaire  $\theta$  (figure 4.21b), les courbes ont même allure que celles déduites des premières simulations montrées dans la figure 4.20, mais les valeurs maximales sont plus élevées, notamment pour le cuivre poreux (augmentation de 8,9° à 13,2°).

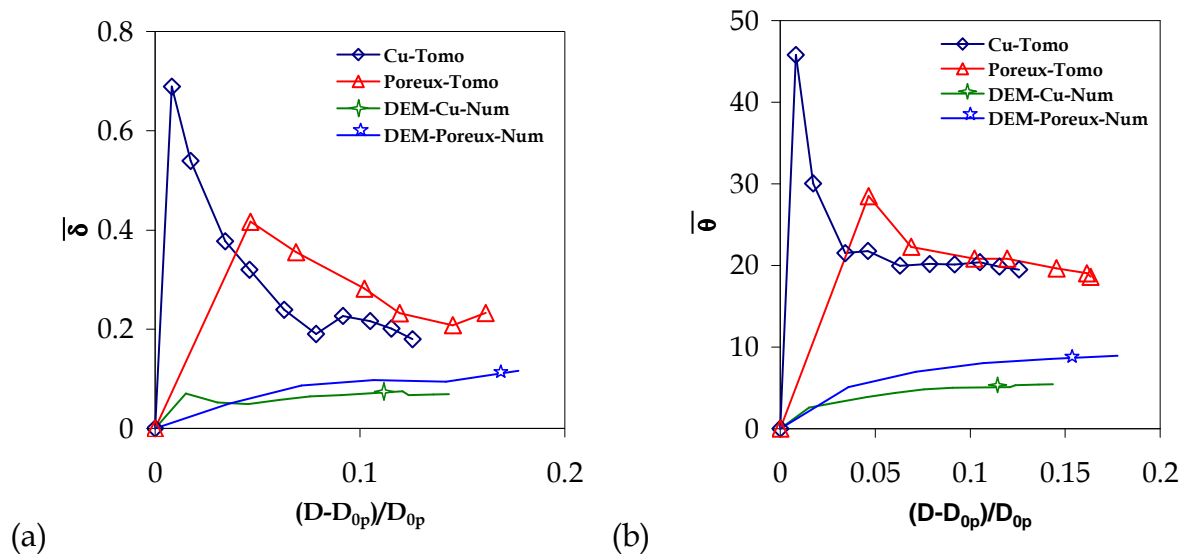


Figure 4.20. Comparaison des moyennes des paramètres de réarrangement des deux matériaux dans les simulations et les expériences

Le réarrangement durant la densification prédit par les simulations numériques est moindre que celui observé dans les expériences. Nous avons trouvé que ce réarrangement était très sensible à la masse des particules mais, même après avoir divisé par 1000 cette masse, les valeurs moyennes des deux paramètres de réarrangement sont encore significativement plus faibles que celles tirées des expériences, sauf pour le paramètre  $\delta$  dans l'empilement poreux, dont la valeur finale apparaît étonnamment élevée. Une explication de la sous-estimation de la déviation angulaire  $\theta$  pourrait être que la gravité n'est pas prise en compte dans les simulations. Quoi qu'il en soit, il reste du travail à faire pour bien comprendre les facteurs régissant le réarrangement dans les simulations et rapprocher ce réarrangement de celui qui se produit dans les expériences. Il est intéressant de constater que dans la simulation ni la déformation locale ni la densification ne sont sensiblement affectées par l'ampleur du réarrangement.

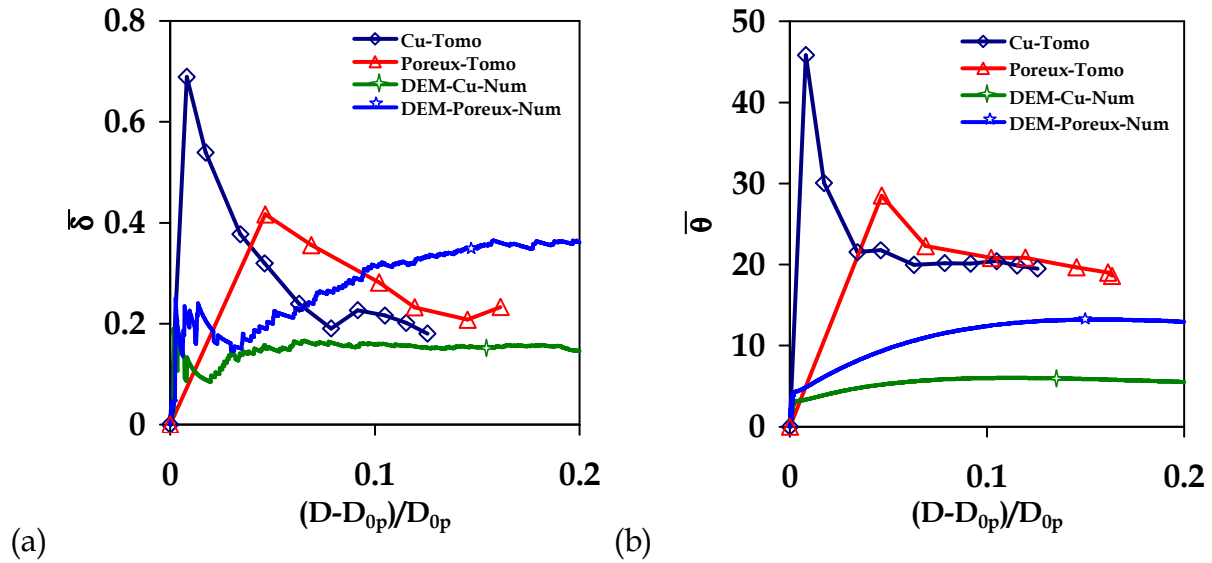


Figure 4.21. Comparaison des moyennes des paramètres de réarrangement des deux matériaux dans les expériences et les simulations en utilisant une masse de particules 1000 fois plus faible

Malgré que le réarrangement soit sous-estimé dans les simulations numériques, en comparaison avec les résultats de tomographie, la déformation locale et la cinétique sont bien décrites. Une dernière analyse des résultats numériques, qui pourrait éventuellement nous éclairer sur cette contradiction, s'intéresse à la déformation de deux gros pores choisis au hasard dans le matériau poreux. Comme nous l'avons fait dans le chapitre 3 (cf. §3.4.7), nous avons mesuré les distances entre centres de particules diamétralement opposées autour de chaque pore. Ainsi la figure 4.22 montre les pores et les particules choisis à l'état initial (pore 1 (a) et pore 2 (b)) et à l'état final (pore 1 (a') et pore 2 (b')).

Les déformations trouvées sont hétérogènes (tableau 4.2) comme prévu. Les valeurs de déformations vont de 5,3% à 15%. Cependant la valeur moyenne pour chaque pore (0,099 et 0,105 respectivement) est proche de la déformation macroscopique (0,09). Il faut noter que la déformation macroscopique dans les simulations est plus élevée que celle issue de la tomographie parce que les comparaisons ont été réalisées à une densité relative de 0,8. D'autre part on trouve que la variation du périmètre des pores est du même ordre que la moyenne de déformations calculées pour chaque pore.

Ces résultats sont en accord avec ceux montrés au chapitre 3. Bien qu'ils n'aient pas de valeur statistique, ils montrent que les pores artificiels n'ont pas d'effet spécifique sur la densification, en tout jusqu'aux densités atteintes dans cette étude, ce qui est cohérent avec les résultats de dilatométrie (cf. figure 2.30).

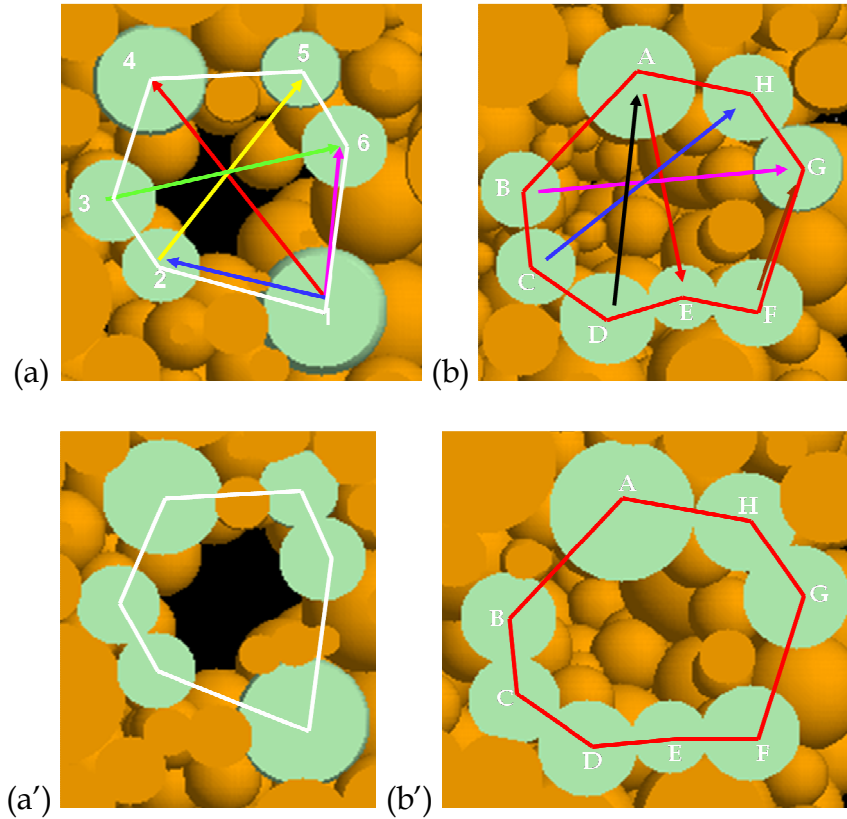


Figure 4.22. Coupes 2D de deux différents pores (a) et (b) au début du frittage, et (a') et (b') à la fin du frittage, indiquant les distances entre particules mesurées et le périmètre du pore

Pore	Particules	$\epsilon_L$	$\epsilon_L$ moyen	$\epsilon_P$	$\epsilon_M$
a	1-4	0,11	0,99	0,106	0,09
	2-5	0,076			
	3-6	0,15			
	1-2	0,106			
	1-6	0,053			
b	A_D	0,127	0,105	0,1	0,09
	A_E	0,11			
	B_G	0,104			
	C_H	0,08			
	F_G	0,106			

Tableau 4.2. Déformations locales ( $\epsilon_L$ ) autour de deux pores et variations de leurs périmètres ( $\epsilon_P$ ) – Comparaison avec la déformation macroscopique ( $\epsilon_M$ )

#### 4.3.6. Simulations de composites

Nous avons réalisé des simulations numériques du frittage de mélanges de cuivre et de particules d'alumine inertes, tels que ceux qui ont été étudiés expérimentalement

par dilatométrie dans le chapitre II. À cause de la complexité du système, les simulations ont été réalisées avec des empilements numériques monomodaux, qui ont été fabriqués par la procédure indiquée plus haut (cf.§4.2.3). Toutes les particules de cuivre et d'alumine sont supposées avoir le même diamètre, 44  $\mu\text{m}$ , qui est le diamètre moyen des poudres utilisées dans les expériences. Nous avons utilisé le même facteur correctif pour le coefficient de diffusion trouvé dans la section 4.3.3. La fraction volumique d'inclusions varie entre 0 et 30%. Les particules d'alumine sont supposées élastiques. Le contact entre une particule de cuivre et une particule d'alumine est calculé en supposant que la particule d'alumine a un rayon infini (particule plane, équation IV.1). Avec ce schéma la nature visqueuse de la phase molle (cuivre) est prise en compte et tend à s'étaler sur l'alumine. Cela revient à simuler le frittage d'une particule sur un plan de rayon infini de la même phase, c'est-à-dire que la vitesse d'indentation entre une particule de cuivre et d'alumine est approximativement 16 fois plus lente que celle entre deux particules de cuivre de même taille.

Le contact entre deux particules d'alumine de propriétés élastiques ( $E_y$ ,  $\nu$ ) est supposé Hertzien, avec la force au contact donnée par :

$$N_e = \frac{4}{3} \frac{E_y}{1-\nu^2} r^2 \left( \frac{h}{2r} \right)^{3/2} \quad (\text{IV.13})$$

Nous avons utilisé un module Young faible,  $E_y = 10$  GPa, pour assurer l'équilibre de forces dans un temps de calcul acceptable. Cette hypothèse n'a aucun effet sur la densification car toutes les forces aux contacts sont très faibles, ce qui assure que les valeurs d'indentation restent négligeables pour les contacts entre deux particules d'alumine ( $h/\hat{R} < 0,005$ ). La taille d'un contact élastique est définie par :

$$a_e = \sqrt{\frac{1}{2} rh} \quad (\text{IV.14})$$

La température du frittage est 1000 °C, comme dans les essais.

L'évolution des rayons moyens normalisés des différents types de contacts (cuivre-cuivre, cuivre-alumine et alumine-alumine) pour une fraction volumique d'inclusions de 15% est montrée dans la figure 4.23. Les contacts alumine-alumine sont les plus petits, ils croissent tout au début de la densification, puis diminuent et se stabilisent à une valeur très faible ( $a/r=0,03$ ). Les contacts cuivre-alumine augmentent régulièrement, moins vite cependant que les contacts cuivre-cuivre ( $a/r=0,5$  pour la densité finale de 0,75). Nous avons ajouté la courbe de l'évolution de la taille de contact entre particules de cuivre pour un empilement sans inclusions (ligne pointillée). A même densité, les contacts dans le composite sont toujours plus gros. Ceci est en bon accord avec les résultats de tomographie présentés dans le chapitre 3, qui montraient une indentation plus forte pour le composite que pour le matériau normal.

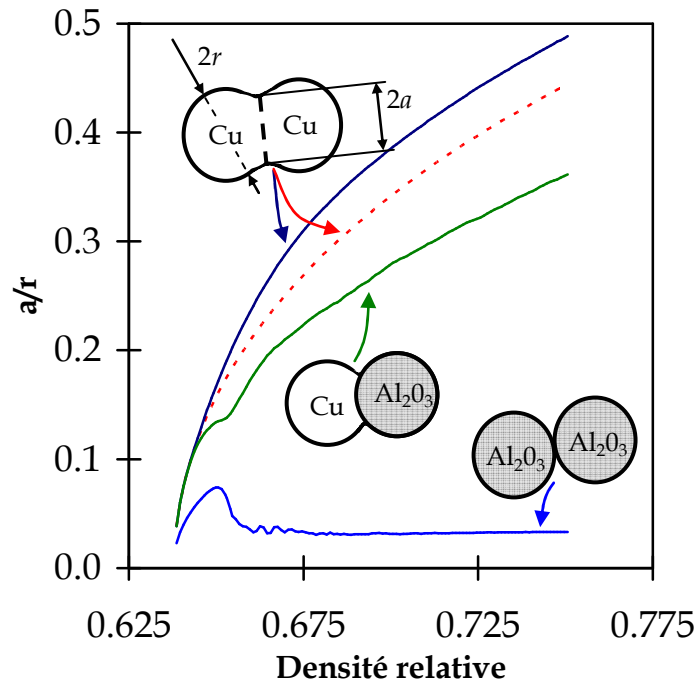


Figure 4.23. Évolution du rayon de contact moyen normalisée par le rayon de la particule, pour les contacts cuivre-cuivre, cuivre-alumine et alumine-alumine. Les lignes pleines sont pour les simulations avec 15% en volume d'alumine et la ligne pointillée pour le cuivre sans inclusions.

La vitesse de densification en fonction de la densité relative est tracée dans la figure 4.24, pour les échantillons contenant 0, 5, 10, 15, 20 et 30% en volume d'inclusions. Nous observons que la vitesse de densification diminue quand la fraction d'inclusions augmente. Les courbes des échantillons pour des fractions entre 0-20% semblent être quasiment parallèles, alors que la courbe de la simulation avec 30% d'inclusions montre une chute brutale juste après 1% de densification.

La comparaison avec les résultats obtenus par dilatométrie pour le frittage à 1000°C est présentée sur la figure 4.24. La vitesse prédite par les simulations numériques est plus lente que celle obtenue par dilatométrie dans tous les cas. Le rapport entre la vitesse de densification obtenue par dilatométrie et celle calculée par la simulation pour le cuivre sans inclusions varie de 1,5 au début du frittage à 1,3 à la fin. Cette différence pourrait être liée au choix de réaliser les simulations avec des empilements monomodaux ; comme nous l'avons discuté plus tôt dans le chapitre, la densification est accélérée par la présence de petites particules. Cependant l'intérêt de cette étude est plutôt d'observer l'effet de la présence des inclusions inertes.

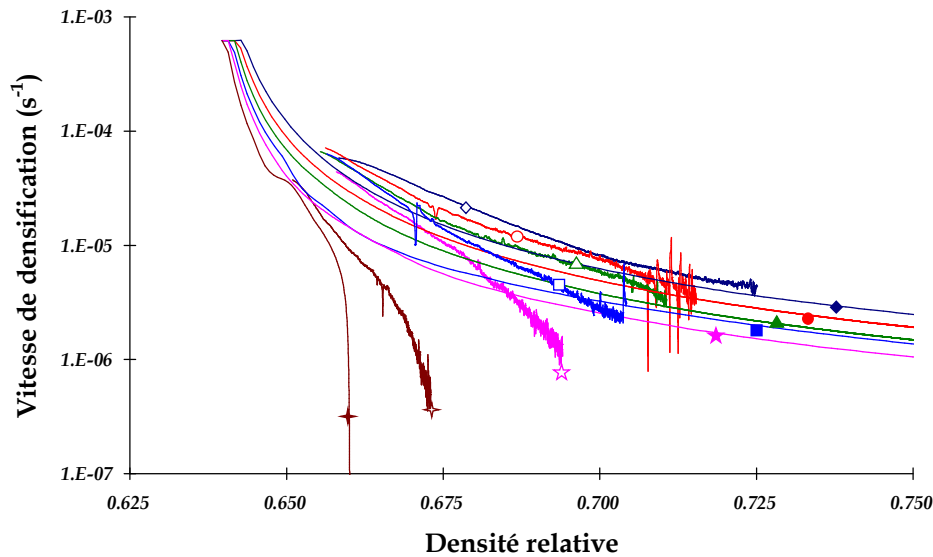


Figure 4.24. Comparaison des vitesses de densification obtenues lors des expériences de dilatométrie (symboles pleins) et calculée par les simulations numériques (symboles vides) ;  
 ◆:0 vol.%; ●: 5 vol.%; ▲:10 vol.%; ■: 15 vol.%; ★:20 vol.%; ✦:30 vol.%

Une analyse plus précise montre que les courbes des simulations numériques sont à peu près parallèles entre elles durant la densification pour les fractions d'inclusions comprises entre 0 et 20%, alors que les courbes expérimentales pour les fractions de 15% et plus montrent une forte chute à partir d'une certaine valeur de densité, qui dépend de la fraction d'inclusions.

Pour mieux mettre en évidence les différences entre les simulations et les expériences, nous avons normalisé les vitesses de densification des échantillons contenant des inclusions par la vitesse de densification de l'échantillon sans inclusion à la même densité relative (figure 4.25). Le rapport de densification prédit par la DEM est à peu près du même ordre que celui observé dans les résultats expérimentaux pour les échantillons les moins chargés en inclusions. Par exemple le rapport pour 10% d'inclusions est autour de 0,7 dans les deux cas. Mais les allures des courbes sont très différentes. Les courbes de simulations montrent une décroissance au début de la densification et ensuite un plateau, alors que les courbes déduites des expériences présentent des oscillations et globalement une décroissance. Ce sont les simulations avec 20% d'inclusions qui sont les plus éloignées des expériences. Pour 30% d'inclusions la chute brutale de la vitesse a été bien observée dans les simulations comme dans les expériences.

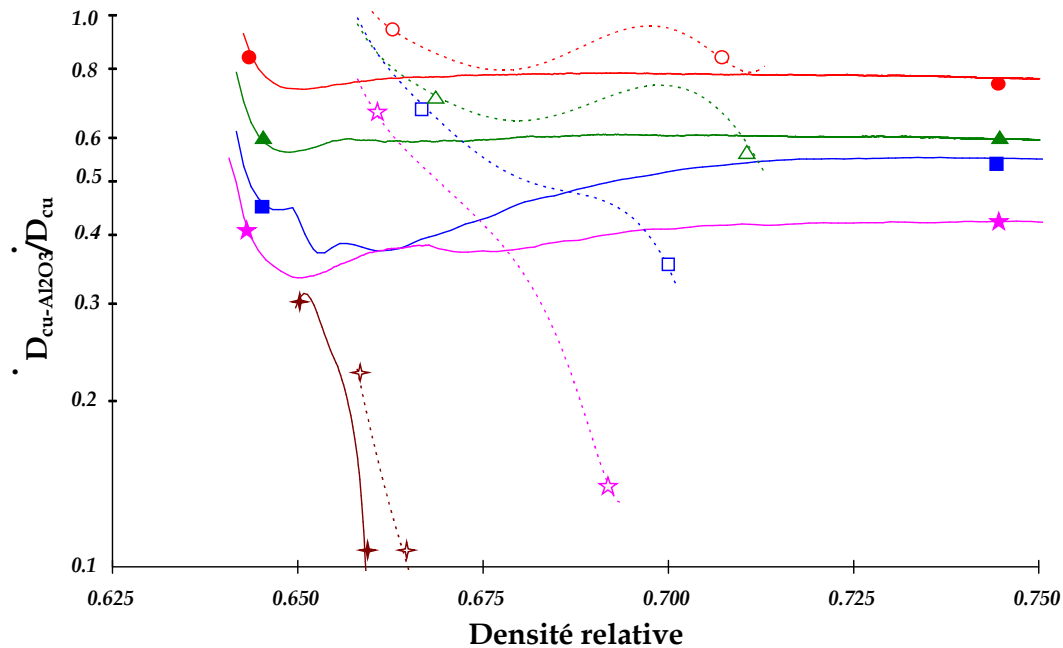


Figure 4.25. Rapport de la vitesse de densification (composite/cuivre) obtenue lors des expériences de dilatométrie (symboles pleins) et calculée par les simulations numériques (symboles creux) ; ●: 5 vol.%; ▲:10 vol.%; ■: 15 vol.%; ★:20 vol.%; ☆:30 vol.%

Les simulations numériques ont montré qu'un réseau continu d'inclusions se forme quand la fraction en volume atteint 0,3 par rapport au volume solide de l'échantillon, et 0,19 par rapport au volume complet de l'échantillon. Ceci est en accord avec des études présentées par différents auteurs sur la percolation [Bouvard\_D.1997, Lange\_F.F.1991]. Le cas de l'échantillon avec une fraction volumique de 0,2 n'est pas tout à fait clair car, si la formation de clusters entre les inclusions est logique, il est difficile d'imaginer un réseau percolant. Cependant la distribution de taille de particules de cuivre et des inclusions utilisées dans les expériences pourraient abaisser le seuil de percolation. Cet effet n'est pas pris en compte dans les simulations des empilements monomodaux. De plus, les forces de frottement (aux contacts cuivre-alumine) n'ont pas été incluses dans le modèle discret utilisé et ces forces pourraient imposer des contraintes supplémentaires à la cinématique des particules et donc conduire à un ralentissement de la densification.

#### 4.4. Bilan

Durant ce chapitre nous avons utilisé le code dp3D pour la simulation numérique du frittage de poudres de cuivre et de systèmes hétérogènes contenant deux différents types de défauts : des inclusions inertes et des grosses porosités. Tout d'abord nous avons étudié l'effet d'une distribution de taille de particules sur la densification. Nous avons montré que la cinétique de densification d'un empilement avec la distribution de taille réelle de la poudre de cuivre était deux fois plus rapide que celle d'un empilement monomodal de particules avec un diamètre égal au diamètre moyen de la poudre réelle. Nous avons vérifié que la densification de l'empilement

monomodal était prédite par un simple modèle analytique utilisant l'équation de champ moyen. De plus nous avons observé que l'indentation est très hétérogène dans le cas de l'empilement distribué et qu'il fallait être particulièrement vigilant pour le calcul relatif à une moyenne de l'indentation.

Les résultats obtenus avec la simulation basée sur une microstructure réelle ne sont pas comparables avec les expériences car le passage des particules réelles, de forme irrégulière, aux particules numériques parfaitement sphériques mène à un empilement avec un nombre de coordination beaucoup trop faible et des contacts trop grands, ce qui n'est pas représentatif du matériau réel. L'empilement numérique fabriqué avec la vraie distribution de taille de particules semble au contraire réaliste et montre un très bon accord avec les données expérimentales du point de vue de l'indentation, même si le nombre de coordination initial est un peu plus bas que la valeur expérimentale. Ce nombre augmente de façon similaire en fonction de la densité dans la simulation et l'expérience. S'agissant du matériau poreux, les simulations ont bien pris en compte le rapport entre l'indentation et la déformation macroscopique en comparaison avec le cuivre normal, même si la valeur du nombre de coordination a également été plus faible que dans les expériences.

Nous avons observé que la cinétique de frittage était bien prédite par les simulations numériques en prenant un coefficient de diffusion corrigé à partir des données obtenues en dilatométrie. De plus l'utilisation du rayon équivalent défini dans le chapitre précédent semble pertinente pour simuler le frittage entre particules de différentes tailles.

S'agissant du réarrangement, mesuré avec les paramètres définis dans le chapitre précédent, les simulations montrent qu'il est plus fort dans le matériau poreux, mais dans tous les cas, il est plus faible que dans les expériences. Notamment les valeurs élevées mesurées dans les matériaux réels au début du frittage ne sont pas retrouvées numériquement. Cette mauvaise adéquation locale entre simulations et observations expérimentales ne semble pourtant pas se répercuter au niveau macroscopique puisque les valeurs d'indentation (et la cinétique) sont correctement reproduites par la simulation aussi bien pour l'empilement homogène que pour l'empilement poreux.

Les dernières simulations ont été réalisées avec des empilements monomodaux pour étudier l'effet de l'introduction de particules inertes de la même taille que celles de la matrice. Nous avons trouvé, conformément aux données expérimentales de dilatométrie, que la vitesse de densification diminuait régulièrement avec l'augmentation de la fraction volumique des inclusions, de 5 à 20%, alors que pour 30% d'inclusions la vitesse de densification montrait une chute brutale après 1% de densification. Quantitativement, l'effet des inclusions sur la vitesse de densification est approximativement reproduit par les simulations numériques.





# Conclusions et Perspectives



## CONCLUSIONS

Le frittage de systèmes hétérogènes de poudres a été étudié à l'aide de différentes méthodes expérimentales et de modélisation, classiques ou originales. Nous avons utilisé une poudre de cuivre atomisée avec une large distribution de taille de particules comme matériau modèle. Nous y avons introduit des porosités artificielles pour mettre en évidence l'effet de défauts d'empilement et des particules d'alumine pour analyser l'effet d'inclusions inertes.

Nous avons commencé par une mesure de la cinétique de densification des différents systèmes choisis par la technique courante de dilatométrie. Nous avons retrouvé l'effet classique de gonflement dû la libération de l'oxygène contenu à l'intérieur des particules de cuivre pendant le chauffage autour de 450°C et constaté que ce gonflement était atténué dans les mélanges cuivre-alumine. S'agissant du frittage proprement dit, nous avons montré que la vitesse de densification du matériau poreux était quasiment égale à celle de la poudre ordinaire quand on les comparait à même taux de densification, au moins jusqu'à un taux de 0,18. Nous avons montré que l'effet d'inclusions inertes sur la cinétique de densification était déjà significatif pour une fraction volumique d'inclusions de 5% et que la densification était quasiment impossible lorsque cette fraction atteignait une valeur de 20 à 30%, selon la distribution de taille des particules, à cause de la formation d'un squelette d'inclusions.

Nous avons ensuite décrit la partie la plus novatrice de ce travail qui a consisté à caractériser les changements microstructuraux des mêmes matériaux à partir d'une analyse quantitative d'images 3D obtenues par microtomographie in situ à l'ESRF. Nous avons pu notamment mesurer avec une bonne précision la distribution de taille des pores, le nombre de coordination et la déformation locale (indentation) entre particules en contact, et suivre le déplacement des centres des particules tout au long du frittage. La mesure de la taille des cols interparticulaires, a par contre été décevante à cause de la résolution insuffisante des images. S'agissant du nombre de coordination, nous avons trouvé qu'il suivait une simple relation linéaire par rapport à la densité relative dans tous les systèmes étudiés. La distribution de taille de pores présente à toute densité un pic à une valeur d'environ 1/3 de la taille moyenne des particules. Dans le cas du matériau poreux, le volume des plus gros pores ne change quasiment pas pendant la densification. L'indentation aux contacts interparticulaires est évidemment très hétérogène, même dans le matériau standard, notamment à cause de la distribution de taille des particules et nous avons défini un rayon équivalent qui prend en compte cet effet de taille. Cependant si on calcule sa moyenne on retrouve quasiment la déformation macroscopique, comme le prévoit le modèle de champ moyen, notamment dans le cas de la poudre standard. Enfin, pour quantifier le réarrangement, nous avons comparé le déplacement des particules à celui déduit d'un champ de déplacement homogène et nous avons trouvé que ce réarrangement était plus important dans le matériau poreux, ce qui est cohérent avec le fait qu'en moyenne l'indentation nécessaire pour atteindre un certain taux de densification est plus faible dans le matériau poreux que dans la poudre normale.

Dans la dernière étape nous avons effectué des simulations discrètes du frittage avec le code dp3D du laboratoire SIMAP. Nous avons tenté de construire des empilements directement à partir d'images de tomographie. Le résultat a été décevant : à cause de la forme non sphérique des particules extraites de ces images, les empilements numériques, qui utilisent par hypothèse des particules sphériques, n'étaient pas réalistes, notamment en termes de nombre de coordination. Nous nous sommes donc concentrés sur des empilements aléatoires obtenus numériquement en utilisant la distribution de taille de particules réelles. Nous avons d'abord montré que la simulation numérique permettait une bonne description des cinétiques de densification des matériaux étudiés après ajustement d'un coefficient de diffusion et s'éloignait largement d'un modèle analytique classique à cause de la non-uniformité de la distribution granulométrique. Les paramètres microscopiques (coordination, indentation) sont également correctement prédits dans l'ensemble, ainsi l'effet des défauts introduits dans la poudre (pores, inclusions). Cependant nous avons trouvé que le réarrangement des particules était plus limité dans les simulations que dans les expériences.

Il est important de rappeler que ce travail a été limité au premier stade du frittage pour deux raisons. D'une part la résolution des mesures de tomographie oblige à travailler avec des particules relativement grosses, pour lesquelles il n'est pas possible de dépasser 85% de densité avec un temps de frittage raisonnable. D'ailleurs cette valeur est également à peu près la limite de validité de la modélisation DEM. D'autre part, lorsque la densité est supérieure à 75%, nous ne savons pas séparer les particules dans les images 3D, ce qui réduit l'intérêt de l'analyse quantitative.

## PERSPECTIVES

Les potentialités de la microtomographie aux rayons X pour améliorer la compréhension du frittage et aider au développement de la modélisation sont encore très importantes, surtout s'il l'on anticipe les progrès qui vont être accomplis en termes de résolution et de temps d'acquisition.

Avec une résolution un peu meilleure on aura la possibilité de travailler avec des poudres métalliques plus fines et accéder à des densités plus élevées, pour étudier par exemple le passage de la porosité ouverte à la porosité fermée et suivre l'évolution des derniers pores. Pour pouvoir se tourner vers les poudres céramiques dont la taille est souvent submicronique, il faudra bénéficier de résolutions bien meilleures. Cela ouvrira cependant un nouveau champ d'activité très large à la microtomographie aux rayons X.

Avec des temps d'acquisition plus courts, il sera raisonnable de s'intéresser au frittage avec phase liquide, et notamment à la phase très rapide de mouillage et de réarrangement des grains solides, qui est encore mal comprise et qu'il est quasiment impossible d'étudier avec les techniques de caractérisation conventionnelles.

S'agissant de la simulation numérique basée sur la méthode des éléments discrets, dont nous avons vu qu'elle prenait bien en compte les phénomènes collectifs pendant le 1<sup>er</sup> stade de frittage, elle nous semble encore perfectible. Les améliorations doivent porter sur les lois de contact interparticulaires (particules de taille différentes, grossissement de particules) et sur la géométrie des particules ; la possibilité de traiter des particules non sphériques, par exemple ellipsoïdales, pourrait en effet faciliter la reconstruction de microstructures réelles d'images 3D. Pour modéliser le frittage à des densités plus élevées, la méthode des éléments finis apparaît la plus adaptée. Il faudrait alors être capable de construire un maillage d'éléments finis à partir d'un empilement DEM partiellement densifié pour gérer la transition entre les deux techniques.



## BIBLIOGRAPHIE

- [Adrien\_J.2007] Adrien J., Maire E., Gimenez N. et Sauvant-Moynot V., "Experimental study of the compression behaviour of syntactic foams by in situ X-ray tomography", *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 1667-1679, 2007.
- [Alexander\_B.H.1957] Alexander B.H. et Balluffi R.W., "The mechanism of sintering of copper", *Acta Metallurgica*, Vol. 5, pp. 666-677, 1957.
- [Arzt\_E.1982] Arzt E. "Influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, pp. 1883-1890, 1982.
- [Ashby\_M.F.1974] Ashby M.F., "A first report on sintering diagrams", *Acta Metallurgica*, Vol. 22, pp. 275-289, 1974.
- [Aulbach\_E.2004] Aulbach E. et Rödel J., "Laser-assisted high-resolution loading dilatometer and applications", *Experimental Mechanics*, Vol. 44, pp. 71-75, 2004.
- [Babin\_P.2005] Babin P., "Matériaux alvéolaires à base de bio-polymères : structure et propriétés mécaniques", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [Babin\_P.2007] Babin P., Della Valle G., Dendievel R., Lourdin D. et Salvo L., "X-ray tomography study of the cellular structure of extruded starches and its relations with expansion phenomenon and foam mechanical properties" *Carbohydrate Polymers*, Vol. 68, pp. 329-340, 2007.
- [Beere\_W.1975] Beere W., "The second stage sintering kinetics of powder compacts", *Acta Metallurgica*, Vol. 23, pp. 139-145, 1975.
- [Beere\_W.1976] Beere W., "The intermediate stage of sintering", *Metal Science Journal*, Vol.10, pp. 294-296, 1976.
- [Bernache\_D.1993] "Chimie-physique du frittage", coordinateur D. Bernache Assollant, ed. Hermes, 1993.
- [Bernard\_D.2004] Bernard D., Gendron D., Heintz J.M., Bordère S. et Etourneau J., "First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography", *Acta Materialia*, Vol. 53, pp. 121-128, 2004.



- [Bernard\_D.2005] Bernard D., Nielsen O., Salvo L., et Cloetens P., "Permeability assessment by 3D interdendritic flow simulations on microtomography mappings of Al-Cu alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. 392, pp. 112-120, 2005.
- [Bierwisch\_C.2005] Bierwisch C., Henrich B., Kraft T., Moseler M. et Riedel H., "3D modelling of the die filling", *Euro PM2005*, Shrewsbury: EPMA; 3. pp. 331-337, 2005.
- [Bordia\_R.K.1988] Bordia R.K. et Scherer G.W., "Constrained sintering: I, Constitutive model for a sintering body", *Acta metallurgica*, vol. 36, pp. 2393-2398, 1988.
- [Bordia\_R.K.1988\_2] Bordia R.K. et Scherer G.W., "Constrained sintering: II, Constitutive model for a sintering body", *Acta metallurgica*, vol. 36, pp. 2399-2409, 1988.
- [Bouvard\_D.1997] Bouvard D. et Lange F.F., "Relation between percolation and coordination in binary powder mixtures", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, pp. 3083-3090, 1991.
- [Bouvard\_D.1996] Bouvard D. and McMeeking R.M., "Deformation of interparticle necks by diffusion controlled creep", *Journal of American Society*, Vol. 79, pp. 666-672, 1996.
- [Bouvard\_D.2000] Bouvard D., "Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure", *Powder Technology*, Vol. 111, pp. 231-239, 2000.
- [Bouvard\_D.2002] *Métallurgie de poudres*, D. Bouvard, Ed. Hermes, 2002.
- [Cabrera\_N.1950] Cabrera N., "Sintering metallic particles", *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers Journal of Metals*, Vol. 188, pp. 667-668, 1950.
- [Cai\_P.Z.1997] Cai P.Z., Messing G.L. et Green D.L., "Determination of the mechanical response of sintering compacts by cyclic loading dilatometry", *Journal of American Society*, Vol. 80, pp. 445-452, 1997.
- [Coble\_R.L.1958] Coble R.L., "Initial sintering of alumina and hematite", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 41, pp. 55-62, 1958.
- [Coble-R.L.1961] Coble R.L., "Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models", *Journal of Applied Physics*, Vol. 32, pp., 787-792, 1961.

- [Cocks\_A.C.F.2001] Cocks A.C.F., "Constitutive modelling of powder compaction and sintering" *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 201 - 229, 2001.
- [Coube\_O.2005] Coube O., Cocks A.C.F. et Wu C.Y., "Experimental and numerical study of die filling, powder transfer and die compaction", *Powder Metallurgy*, Vol. 48, pp. 68-76, 2005.
- [Cundall\_P.A.1979] Cundall P.A., "A discrete element model for granular assemblies", *Strack ODL Geotechnique*, Vol.29, pp. 47-65, 1979.
- [Darcovich\_K.2003] Darcovich K., Béra L. and Shinagawa K., "Particle size distribution in an FEM model of sintering porous ceramics", *Materials Science and Engineering*, Vol. A341, pp. 247 - 255, 2003.
- [De Jonghe\_L.C.1984] De Jonghe L.C. et Rahaman M.N., "Loading dilatometer", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 55, pp. 2007-2010, 1984.
- [De Jonghe\_L.C.1986] De Jonghe L.C, Rahaman M.N, Hsueh C.H, "Transient stresses in bimodal compacts during sintering", *Acta Metallurgica*, Vol. 34, pp. 1467-1471, 1986.
- [De Jonghe\_L.C.1989] De Jonghe L.C, Rahaman M.N, "Densification of particulate ceramic composites: the role of heterogeneities", *Processing Science of Advanced Ceramics, Symposium*, Vol. 155, pp. 353-61, 1989.
- [Di Michiel\_M.2005] Di Michiel M., Merino J.M., Fernandez-Carreiras D., Buslaps T., Honkimäki V., Falus P., Martins T. et Svensson O., "Fast microtomography using high energy synchrotron radiation", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 76, pp. 043702-7, 2005.
- [Dominguez\_O.1995] Dominguez O. et Bigot J., "Material transport mechanisms and activation energy in nanometric Fe powders based on sintering experiments", *Nano Structured Materials*, Vol. 6, pp. 877-880, 1995.
- [Du\_Z.Z.1992] Du Z.Z. and Cocks A.C.F., "Constitutive models for the sintering of ceramic components - I. Material models", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 40, pp. 1969 - 1979, 1992.
- [Du\_Z.Z.1992\_2] Du Z.Z. and Cocks A.C.F., "Constitutive models for the sintering of ceramic components - II. Sintering of inhomogeneous bodies", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 40, pp. 1981 - 1994, 1992.

- [Elliot\_J.A.2002] Elliot J.A., Windle A.H., Hobdell J.R., Eeckhaut G., Oldman R.J., Ludwig W., Boller E., Cloetens P. et Baruchel J., "In situ deformation of an open-cell flexible polyurethane foam characterised by 3D computed microtomography", *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1547-1555, 2002.
- [Elmoutaouakkil\_A.2002] Elmoutaouakkil A., Salvo L. et Maire E.J.M., "2D and 3D Characterisation of metal foams using X ray tomography", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 4, pp. 803-807, 2002.
- [Evans\_A.G.1982] Evans A.G., "Considerations of inhomogeneity effects in sintering", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 65, pp. 497-501, 1982.
- [Exner\_H.1979] Exner H., "Principles of single phase sintering", *Rev. Powder Metal Physics Ceramic*, Vol. 1, pp. 7-251, 1979.
- [Exner\_H.E.1980] Exner H.E. and Petzow G., "A critical evaluation of shrinkage equations", In: G.C. Kuczynski, Editor, *Sintering Processes*, Materials Science Research, Plenum Press, pp. 107-120, 1979.
- [Exner\_H.E.1998] Exner E. and Kraft T. "Review on computer simulations of sintering processes", *PMWorld congress, sintering*, 1998.
- [Exner\_H.E.2006] Exner H.E. and Petzow G., "A critical assessment of porosity coarsening during solid state sintering", *Advances in Science and Technology*, Vol. 45, pp. 539 - 548, 2006.
- [Flinn2000] Flinn B.D., Bordia R.K., Zimmermann A. and Rödel J., "Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 2561 - 2568, 2000.
- [Frenkel\_J.1945] Frenkel J., "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", *Journal of Physics (Moscow)*, 1945.
- [German\_R.M.1978] German R.M., "Surface area reduction kinetics during intermediate stage sintering", *Journal of American Society*, Vol. 61, pp. 272-274, 1978.
- [German\_R.M.1996] "Sintering theory and practice", R. M. German, Ed. John Wiley and Sons, 1996.
- [German\_R.G.1997] "Powder metallurgy science", second edition, R. M. German, Metal Powders Industries Federation, 1997.

- [Gillia\_O.1999] Gillia O., Laptev A., Missiaen J.M. et Bouvard D., "Experimental characterisation of densification kinetics and viscosity of copper powders", Proceedings of Sinter 1999 conference, Penn State, Novembre 1-3, 1999.
- [Gillia\_O.2001] Gillia O., Jossierond C. et Bouvard D., "Viscosity of WC-Co compacts during sintering", Acta Materialia, Vol. 49, pp. 1413-1420, 2001.
- [Hackenberger\_W.S.1994] Hackenberger W.S. et Speyer R.F., "A fast firing shrinkage rate controlled dilatometer using an infrared image furnace", Review of Scientific Instruments, Vol. 65, pp. 701-706, 1994.
- [Hansen\_J.D.1992] Hansen J.D., Rusin R.P., Teng M.H. and Johnson D.L., "Combined-stage sintering model", Journal of American Ceramic Society, Vol. 75, pp. 1129-1135, 1992.
- [Henrich\_B.2007] Henrich B., Wonisch A., Kraft T., Moseler M. et Riedel H., "Simulations of the influence of rearrangement during sintering", Acta Materialia, vol. 55, pp. 753-762, 2007.
- [Hong\_W.1995] Hong W., Dharani LR, "Pressureless sintering of a ceramic matrix with multiple rigid inclusions: finite element model", Journal of American Ceramic Society, Vol. 78:66, pp. 1593 -1600, 1995.
- [Hsueh\_C.H.1986] Hsueh C.H., Evans A.G., Cannon R.M., and Brook R.J., "Viscoelastic stresses and sintering damage in heterogeneous powder compacts", Acta Metallurgica, Vol 34, pp. 927-36, 1986.
- [Hunghai\_S.2005] Hunghai S. et Johnson D.L., "Master sintering curve: A practical approach to sintering", Journal of American Society, Vol. 79, pp. 3211-3217, 2005.
- [Hwang\_K.S.1991] Hwang K.S., German R.M. et Lenel F.V., "Analysis of initial stage sintering through computer simulation", Powder Metallurgy International, Vol. 23, pp. 86 - 91, 1991.
- [Jagota\_A.1995] Jagota A., and Scherer G.W., "Viscosities and Sintering Rates of Composite Packings of Spheres", Journal of American Ceramic Society, Vol. 78, pp. 521-528, 1995.
- [Johnson\_D.L.1968] Johnson D.L., "New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data", Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. 192-200, Jan. 1968.

- [Kingery\_W.D.1955] Kingery W.D. et Berg M., "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation and self diffusion", *Journal of Applied Physics*, Vol. 26, pp. 1205-1212, 1955.
- [Kingery\_W.D.1967] Kingery W.D. and François B., "The sintering of crystalline oxides. I. Interaction between grain boundaries and pores", *Sintering and Related Phenomena*, Kuczynski, G. C. ;Hooton, N. A. ;Gibbon, C. F. (eds.). Gordon and Breach; New York, pp 471-98, 1967.
- [Kuczynski\_G.C.1949] Kuczynski G.C., "Self-diffusion in sintering of metallic particles", *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers Journal of Metals*, Vol. 185, pp. 169-178, 1949.
- [Lame\_O.2002] Lame O., "Etude expérimentale in situ de la déformation en cours de frittage de poudres métalliques compactées et formulation d'une loi de comportement dans le cadre de la thermodynamique hors équilibre", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [Lame\_O.2003] Lame O., Bordère S., Denux D. et Bouvard D., "Following the progress of sintering in steel powders compacts through original experiments", *Materials Science and Engineering*, Vol. A363, pp. 126-137, 2003.
- [Lame\_O.2003\_2] Lame O., Bellet D., Di Michiel M. et Bouvard D., "In situ microtomography investigation of metal powder compacts during sintering", *Nuclear Instruments Methods in Physics Research B*, Vol. 200, pp. 287-294, 2003.
- [Lame\_O.2004] Lame O., Bellet D., Di Michiel M. et Bouvard D., "Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 977-984, 2004.
- [Lange\_F.F.1987] Lange F.F., "Constrained network model predicting densification behaviour of composite powders", *Journal of Materials Research Society*, Vol. 2, pp. 59-65, 1987.
- [Lange\_F.F.1991] Lange F.F., Atteraa L., Zok F., Porter J.R., "Deformation consolidation of metal powders containing steel inclusions", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, pp. 209-219, 1991.

- [Lee\_S.M.1999] Lee S.M., Chaix J.M., Martin C.L., Allibert C.H. et Kang S.-J.L., "Computer simulation of particle rearrangement in the presence of liquid" *Metals and Materials*, Vol. 5, pp.197-203, 1999
- [Ludwig\_O.2005] Ludwig O., Di Michiel M., Salvo L., Suéry M. et Falus P., "In-situ three-dimensional microstructural investigation of solidification of an Al-Cu alloy by ultrafast X-ray microtomography" *Metallurgical and Materials Transactions A.*, Vol. 36, pp. 1515-1523, 2005.
- [Luding\_S.2006] Luding S., Manetsberger K. et Mullers J., "A discrete model for long time sintering", *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 53, pp. 455-491, 2006.
- [Maire\_E.2003] Maire E., Fazekas A., Salvo L., Dendievel R., Youssef S., Cloetens P. et Letang J.M., "X ray tomography applied to the characterisation of the cellular materials. Related finite element modelling problems", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2431-2443, 2003.
- [Maire\_E.2007] Maire E., Colombo P., Adrien J., Babout L. et Biasetto L., "Characterisation of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 1973-1981, 2007.
- [Marmottant\_A.2006] Marmottant A., "Structure et propriétés de mousses d'aluminium élaborées par réplique de préformes du sel", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
- [Marmottant\_A.2008] Marmottant A., Salvo L., Martin C.L. et Mortensen A., "Coordination measurements in compacted NaCl irregular powders using X-ray microtomography", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2441-2449, 2008.
- [Martin\_C.L.2003] Martin C.L., Bouvard D. et Shima S., "Study of particle rearrangement during powder compaction by the discrete element method", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 51, pp. 667-693, 2003.
- [Martin\_C.L.2006] Martin C.L., Schneider L.C.R., Olmos L. et Bouvard D., "Discrete element modeling of metallic powder sintering", *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 425 - 428, 2006.

- [Martin\_C.L.2008] Martin C.L. et Bordia R.K., "The effect of a substrate on the sintering of constrained sintering", *Acta Materialia*, Vol. 57, pp. 549-558, 2009.
- [Martin\_C.L.2008\_2] Martin C.L., Camacho Montes H., Olmos L., Bouvard D. et Bordia R.K., "Evolution of defects during sintering - discrete element simulations", *Journal of the American Ceramic Society*, Accepted, 2009.
- [Masse\_J.P.2006] Masse J.P., Salvo L., Rodney D., Bréchet Y. et Bouaziz O., "Influence of relative density on the architecture and mechanical behaviour of a steel metallic wool", *Scripta Materialia*, Vol. 54, pp. 1379-1383, 2006.
- [Maximenko\_A.L.2004] Maximenko A.L. et Olevsky E.A., "Effective diffusion coefficients in solid state sintering", *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 2953-2963, 2004.
- [Metals1984] *Metals handbook*, Vol. 7, 9th edition, American Society for Metals, 1984.
- [Mori\_K.2006] Mori K. "Finite element simulation of powder forming and sintering", *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 195, pp. 6737 - 6749, 2006.
- [Mori\_M.1998] Mori M., Ohashi M. et Osakada K., "Simulation of microscopic shrinkage behavior in sintering of powder compact", *International Journal of Mechanics Science*, Vol. 40, pp. 989 - 999, 1998;
- [Nöthe\_M.2006] Nöthe M., Pischang K., Ponizil P., Kieback. B. et Ohser J., "Investigation of sintering processes by microfocus computer tomography ( $\mu$ -CT)", *Proceeding of the 2006 World PM Congress, Busan, Korea, 2006*.
- [Nowacki\_J.2004] Nowacki J. et Pieczonka T., "Dilatometric analysis of sintering of iron-boron-cobalt P/M metal matrix composites", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 157-158, pp. 749-754, 2004.
- [Onoda\_G.Y.1977] Onoda G.Y., and Messing G.L., "Packing and sintering relation for binary powders", *Materials Science Research, Processing of Crystalline Ceramics*, Vol. 11, New York, 1977
- [Pan\_J.1998] Pan J., Le H., Kucherenko S. et Yeomans J.A., "A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion" *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 4671-4690, 1998.
- [Pan\_J.2005] Pan J., Ch'ng H.N. and Cocks A.C.F., "Sintering of large pores", *Mechanic of Materials*, Vol. 37, pp. 705 - 721, 2005.

- [Panigrahi\_B.B.2005] Panigrahi B.B., Godkhindi M.M., Das K., Mukunda P.G. et Ramakrishnan P., "Sintering kinetics of micrometric titanium powder", *Material Science and Engineering*, Vol. A396, pp. 255-262, 2005.
- [Panigrahi\_B.B.2006] Panigrahi B.B. et Godkhindi M.M., "Dilatometric study of Ti-50Ni elemental powders", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 130-135, 2006.
- [Parhami\_F.1998] Parhami F. et McMeeking R.M., "A network model for initial stage sintering", *Mechanics of Materials*, Vol. 27, pp. 111-124, 1998.
- [Parhami\_F.1999] Parhami F., McMeeking R.M., Cocks A.C.F. et Suo Z., "A model for sintering and coarsening of rows of spherical particles", *Mechanics of Materials*, Vol. 31, pp. 43-61, 1999.
- [Petzow\_G.1976] Petzow G. et Exner H., "Particle rearrangement in solid state sintering", *Z. Metallkd.*, Vol. 67, pp. 279-293, 1976.
- [Pieczonka\_T.1997] Pieczonka T., Kazior J., Tiziani A. et Molinari A., "Dilatometric study of solid state sintering of austenitic stainless steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 65, pp. 327-334, 1997.
- [Raj\_J.1994] Raj J. et Ashby M.F., "On grain boundary sliding and diffusional creep", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 2, pp.1113-1117, 1994.
- [Raj\_R.1989] Raj R., Bordia R.K., "Sintering of bimodal powders compacts", *Acta Metallurgica*, Vol. 32, pp. 1003 -19, 1989.
- [Riedel\_H.1990] Riedel H. "A constitutive model for the finite element simulation of sintering distortions and stresses", *Ceramic Powder Science Ceramic Transactions*, Vol. 12, pp. 619 - 630, 1990.
- [Riedel\_H.1994] Riedel H., Zipse H. et Svoboda J., "Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering—II. Diffusional densification and creep", *Acta Metallurgica*, vol. 42, pp. 445-452, 1994.
- [Rivière\_J.P.2005] Rivière J.P. "Etude du frittage du cuivre par tomographie de rayons X" Rapport de fin d'étude, Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), 2004.
- [Rockland\_JGR.1957] Rockland J.G.R., "The determination of the mechanism of sintering", *Acta Metallurgica*, Vol. 15, pp. 267-286, 1957.



- [San Marchi\_C.2001] San Marchi C. et Mortensen A., "Deformation of open-cell aluminum foam", *Acta Materialia*, Vol. 49, Issue 19, pp. 3959-3969, 2001.
- [Schatt\_W.1977] "Powder metallurgy processing and materials", W. Schatt and K.P. Wieters, EMPA (European Powder Metallurgy Association), Liveseys Ltd, Shrewsburg, 1977.
- [Scherrer\_G.W.1992] Scherrer G.W., "Constitutive models for viscous sintering", *Mechanics of Granular Materials and Powder Systems*, ASME, Vol. 37, pp. 1 - 18, 1992.
- [Schmidt\_I.2005] Schmidt I., Wonisch A, Henrich B. Moseler M. et Riedel H., "Computation of macroscopic yield surfaces by particle methods", *Euro PM2005*, Vol. 3, pp. 363-368, Shrewsbury, 2005.
- [Simichi\_A.2006] Simichi A., Rota A. et Imgrund P. "An investigation on the sintering behaviour of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites", *Materials Science and Engineering*, Vol. A424, pp. 282-289, 2006.
- [Slamovich\_E.B.1992] Slamovich E.B. and Lange F.F., "Densification of large pore: I. Experiment", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, pp. 2498 - 2508, 1992.
- [Slamovich\_E.B.1993] Slamovich E.B. and Lange F.F., "Densification of large pore: II. Driving potentials and kinetics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 76, pp. 1584 - 1590, 1993.
- [Soppe\_W.J.1994] Soppe W. J., Janssen G. J. M., Bonekamp B. C., Correeia L. A. et Veringa H. J., "A computer-simulation method for sintering in 3-dimensional powder compacts", *Journal of Material Science* Vol. 29, pp. 754-761, 1994
- [Storakers\_B.1997] Storakers B., Biwa S. et Larsson P.-L., "Similarity analysis of inelastic contact", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 34, pp. 3061-3083, 1997.
- [Sudre\_O.1992] Sudre O., Lange F. F., "Effect of inclusions on densification. I. Microstructural development in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix containing a high volume fraction of ZrO<sub>2</sub> inclusions", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, pp. 519-524, 1992.
- [Sudre\_O.1992\_2] Sudre O., Bao Gang, Fan Bo, Lange F. F., Evans A. G., "Effect of inclusions on densification. II. Numerical model", *Journal of American Ceramic Society*, Vol 75, pp. 525-531, 1992.

- [Sudre\_O.1992\_3] Sudre O., Lange F.F., "The effect of inclusions on densification: III. The desintering phenomenon", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, pp. 3241-51, 1992.
- [Svoboda\_J.1995] Svoboda J. and Riedel H., "Quasi-equilibrium sintering for coupled grain boundary and surface diffusion", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, pp. 459-506, 1995.
- [Svoboda\_J.1995\_2] Svoboda J. and Riedel H., "New solutions describing the formation of interparticle necks in solid state sintering", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, pp. 1-10, 1995.
- [Swinkels\_S.B.1981] Swinkels S.B. and Ashby M.F., "A second report on sintering diagrams", *Acta Metallurgica*, Vol. 29, pp. 259-281, 1981.
- [Thümmeler\_F.1993] "Introduction to Powder Metallurgy", Thümmeler F. et Oberacker R., Jenkins I. et Wood J.V., Ed. Institute of Materials 1993.
- [Upadhyaya\_A.1998] Upadhyaya A. et German R.M., "Densification and dilatation of sintered W-Cu alloys", *International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 34, pp. 43-55, 1998.
- [Vagnon\_A.2005] Vagnon A., "Analyse multi-échelle du comportement anisotrope de comprimés de poudres d'acier au cours du frittage", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [Vagnon\_A.2008] Vagnon A., Rivière J.P., Missiaen J.M., Bellet D., Di Michiel M., Josserond C. et Bouvard D., "3D statistical analysis of a copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography", *Acta Materialia*, Vol. 56, pp. 1084-1096, 2008.
- [Wakai\_F.2006] Wakai F., "Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering", *Journal of American Society*, Vol. 89, pp. 1471-1484, 2006.
- [Wakai\_F.2007] Wakai F., Chihara K. et Yoshida M., "Anisotropic shrinkage induced by particle rearrangement in sintering" *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 4553-4566, 2007.
- [Wang\_J.1990] Wang J. et Raj R., "Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, alumina doped with zirconia or titania", *Journal of American Society*, Vol. 73, pp. 1172-1175, 1990.

## BIBLIOGRAPHIE

[Wong\_B.1979] Wong B et Pask J.A., "Models for kinetics of solid state sintering", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 62, pp. 138-141, 1979.

[Wonisch\_A.2008] Wonisch A., Kraft T, Moseler M. et Riedel H, "Effect of the particle size distribution on solid-state sintering: A microscopic simulation approach", *Journal of the American Ceramic Society*, soumis en Nov 2008.