



Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure

Howatchinou Tossoukpe

► To cite this version:

Howatchinou Tossoukpe. Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. <NNT : 2013EMSE0722>. <tel-00979312>

HAL Id: tel-00979312

<https://theses.hal.science/tel-00979312v1>

Submitted on 15 Apr 2014

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.



HAL Authorization

NNT : 2013 EMSE 0722

THÈSE

présentée par

Howatchinou TOSSOUKPE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

MODÉLISATION ET SIMULATION DU FRITTAGE DE MATÉRIAUX DOPÉS ET DE MULTIMATÉRIAUX À L'ÉCHELLE DE LA MICROSTRUCTURE

soutenue le 06 décembre 2013

Membres du jury

Président :	M. Christophe MARTIN	Pr., SIMAP - INPG, Grenoble
Rapporteurs :	M. Marc BERNACKI	M. Rech., CEMEF – ENSMP, Sophia-Antipolis
	M. Christophe MARTIN	Pr., SIMAP – INPG, Grenoble
Examineur :	M. Jacques LEHELLE	Ing. Rech., CEA, Cadarache
Co-encadrant de thèse :	M. Julien BRUCHON	M. Assistant, ENSMSE, Saint-Étienne
Co-directeur de thèse :	M. Sylvain DRAPIER	Pr., ENSMSE, Saint-Étienne
Directeur de thèse :	M. François VALDIVIESO	Pr., ENSMSE, Saint-Étienne

Spécialités doctorales :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
MECANIQUE ET INGENIERIE
GENIE DES PROCEDES
SCIENCES DE LA TERRE
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
MATHEMATIQUES APPLIQUEES
INFORMATIQUE
IMAGE, VISION, SIGNAL
GENIE INDUSTRIEL
MICROELECTRONIQUE

Responsables :
K. Wolski Directeur de recherche
S. Drapier, professeur
F. Gruy, Maître de recherche
B. Guy, Directeur de recherche
D. Graillet, Directeur de recherche
O. Roustant, Maître-assistant
O. Boissier, Professeur
JC. Pinoli, Professeur
A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSSE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURLOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmuth	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR (DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA (MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dédicace

À mes parents

Remerciements

Cette thèse ne serait arrivée au bout sans le soutien des mes directeurs de thèse : le Professeur François Valdivieso, le Docteur Julien Bruchon, et le Professeur Sylvain Drapier. Je tiens sincèrement à les remercier pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Leur apport scientifique considérable a été très utile pour mener à bien ce travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Christophe Martin, Directeur de Recherche au Laboratoire SIMAP - INP Grenoble, et à Monsieur Marc Bernacki, Chargé de Recherche au CEMEF - Mines ParisTech pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Egalement, je remercie Monsieur Jacques Lechelle, Ingénieur de Recherche au CEA Cadarache, pour avoir accepté d'être membre du jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Nicolas Moulin, Olivier Breuil, Thierry Louvancourt, membres de la plateforme numérique pour leur disponibilité à résoudre les problèmes informatiques pendant ces trois années.

J'exprime ma gratitude à tous les permanents du département Mécanique et Procédés d'Elaboration avec qui j'ai passé de moments agréables au cours de ces trois années. Je pense notamment à Christophe Meunier pour son soutien moral, à Dominique Goeuriot et à Sébastien Saunier pour leur proximité.

Je remercie tous les amis de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne : Daniel (mon ancien collègue de bureau avec qui j'ai eu des discussions scientifiques très riches), Benjamin, Lara, Dina, Fei, Arnaud, Nathalie, Maxime, Ameth, Johary, Omar, Matthias, Yves, Pierre-Yves, Amèvi, Aaron, Aly, Baptiste, Yujie, Monica, (et tous ceux que je n'ai pas pu citer) pour les moments de convivialité passés ensemble.

Et enfin, j'aimerais remercier ici mes parents et toute ma famille pour leur soutien sans faille tout au long de cette thèse, malgré les milliers de kilomètres qui nous séparent.

Table des matières

1	Etat de l'art	3
1.1	Procédé de frittage	3
1.1.1	Le frittage : une étape de la métallurgie des poudres	4
1.1.2	Le frittage : sa force motrice	7
1.2	Mécanismes de transport de matière	7
1.2.1	Les mécanismes avec retrait	8
1.2.2	Les mécanismes sans retrait	9
1.2.3	Les différents stades de la densification	9
1.3	Modélisation des phénomènes de diffusion	10
1.4	Modèles analytiques	13
1.5	Les paramètres du frittage	14
1.6	Frittage et dopage	15
1.7	Le codopage	16
1.8	Fabrication de matériaux composites par la métallurgie des poudres	18
1.9	Modélisations numériques du frittage	23
1.9.1	Approche Lagrangienne	24
1.9.2	Approche Eulérienne	31
1.10	Conclusion	32
2	Simulation du frittage dans le contexte Level-Set	33
2.1	Méthode Level-Set	33
2.1.1	La fonction Level-Set	34
2.1.2	Transport et réinitialisation de la fonction Level-Set	35
2.2	Filtre de la fonction Level-Set	37
2.3	Technique d'adaptation de maillage	39
2.4	Diffusion en surface dans le contexte Level-Set	44
2.5	Diffusion en volume dans le contexte Level-Set	46
2.5.1	Couplage des diffusions surfacique et volumique	48
2.6	Conclusion	51
3	Frittage de matériaux dopés et codopés	53
3.1	Modélisation du frittage : prise en compte du dopage	53
3.1.1	Notion de défauts ponctuels	54
3.1.2	L'alumine : éléments constitutifs	54
3.1.3	Transport de matière par diffusion dans l'alumine dopée-MgO	57
3.2	Diffusion en surface	63
3.2.1	Algorithme de résolution	65
3.2.2	Résultats	66
3.2.3	Effet du codopage	73

3.3	Conclusion	83
4	Frittage de multimatériaux	85
4.1	Problème mécanique	85
4.1.1	Formulation forte	87
4.1.2	Loi de Laplace	88
4.1.3	Formulations variationnelles mixtes	89
4.2	Stratégie numérique	90
4.2.1	Discrétisation en temps	90
4.2.2	Fonctions Heaviside	91
4.2.3	Couplage des formulations variationnelles	91
4.2.4	Discrétisation Éléments Finis et Stabilisation ASGS	92
4.2.5	Calcul des intégrales surfaciques	95
4.2.6	Approximation de la courbure	96
4.3	Champs de pression dans le composite	97
4.4	Vitesse de diffusion volumique	104
4.5	Simulations numériques	106
4.5.1	Evolution d'un grain sur une particule rigide	107
4.5.2	Effet de la fraction volumique des inclusions	109
4.5.3	Effet de la taille des inclusions	113
4.6	Conclusion	117
	Bibliographie	129

Introduction générale

Les procédés d'élaboration de matériaux par métallurgie des poudres métalliques ou céramiques se développent dans de nombreux domaines liés à l'énergie (nucléaire, photovoltaïque et pile à combustibles), au médical (prothèses de têtes fémorales, prothèses dentaires), aux applications structurales (réfractaires, outils de coupe), au transport (roulements, isolants, freinage, pot catalytique), Ces procédés de fabrication permettent aujourd'hui de mettre en forme des matériaux "multi-composants" avec la fonctionnalité (dureté, ductilité, diélectrique,...) désirée sur le volume et/ou la surface de l'objet considéré. Toutefois, les propriétés ne sont atteintes qu'après l'étape de consolidation par chauffage thermique, pendant laquelle le matériau atteint sa densité maximale et développe la microstructure désirée. La maîtrise et la prédiction des microstructures obtenues en fin du procédé de frittage sont un enjeu stratégique aussi bien pour le monde de la recherche que pour celui de l'industrie.

Les propriétés d'une pièce finie issue du frittage sont étroitement liées à l'état de la poudre initiale et aux conditions dans lesquelles s'est déroulé le frittage. Le compact initial subit en effet au cours du frittage d'importants changements géométriques à l'échelle granulaire : formation de cous entre les particules, évolution ou création ou encore élimination de porosités ouvertes ou fermées, etc.... Ces changements au niveau de la microstructure sont liés à l'action combinée de plusieurs mécanismes de diffusion : notamment les diffusions en surface, en volume et aux joints de grains.

Les évolutions microstructurales sont très sensibles à l'ajout d'éléments dopants (dopage ou codopage) dans la poudre, ces additifs modifient alors les équilibres physico-chimiques initiaux. Aussi, la présence d'inclusions dans la poudre peut impacter fortement à la fois la densification et les évolutions microstructurales au cours du frittage. Ces inclusions pourront être de même nature (mécanique, physico-chimique) ou non que les éléments de la matrice de fraction volumique plus importante.

Ces développements de microstructure de matériaux par frittage à partir d'un état initial donné (nature des phases, granulométrie, empilement granulaire, présence de défauts structuraux, présence de dopants, présence d'inclusions ...) ne sont pas faciles à maîtriser et à prédire. La simulation numérique peut être un outil très important pour aider à la compréhension de ces évolutions microstructurales. Mais ceci passe par la compréhension et la modélisation des phénomènes physiques qui sont à l'origine des développements microstructuraux au cours du frittage. Ces modélisations peuvent se faire à l'échelle macroscopique ou à l'échelle microscopique. Les modèles macroscopiques s'intéressent aux déformations obtenues dans la pièce finie par frittage. Ces déformations sont liées aux évolutions des grains à l'échelle de la microstructure. Une bonne description des phénomènes physiques du frittage et leur modélisation à l'échelle des grains seraient donc avantageuses pour une modélisation du frittage à l'échelle de la pièce. C'est dans ce cadre que, très récemment notre département (Mécanique et Procédés d'Elaboration) a débuté la modélisation et la simulation par éléments finis du frittage à l'échelle des grains, en se basant sur une stratégie numérique dite méthode Level-Set. Cette technique Level-Set permet de décrire finement et de suivre avec précision les évolutions qui interviennent dans les grains

au cours du frittage

Dans ce même contexte, ce travail porte sur la modélisation et la prise en compte dans les simulations numériques par éléments finis des deux aspects suivants. Tout d'abord le contrôle de la microstructure des matériaux frittés par l'ajout de dopants. Puis, le contrôle de la microstructure obtenue par frittage de multimatériaux de type composites à dispersoïdes. La modélisation prendra en compte les phénomènes de transport de matière au cours du frittage en phase solide : nous nous limiterons dans cette thèse à la prise en compte de la diffusion en surface et la diffusion en volume.

Ce rapport de thèse sera structuré comme suit :

- Le premier chapitre est dédié à une présentation générale du procédé de frittage. Une attention particulière est portée sur les aspects de dopage, de codopage et de multimatériaux. Les principaux modèles numériques rencontrés dans la littérature pour simuler le frittage à l'échelle granulaire y sont également abordés.
- Le deuxième chapitre présente la simulation du frittage avec la méthode Level Set adoptée dans cette thèse.
- Le troisième chapitre présente d'abord la modélisation physico-chimique mise en place dans le cadre du frittage de l'alumine dopée MgO . Des simulations numériques 3D sont ensuite réalisées pour cet aspect du frittage. Ces simulations sont généralisées sur les aspects de codopage grâce à la stratégie numérique adoptée.
- Le quatrième chapitre porte sur les développements qui ont été faits dans le cadre du frittage de multimatériaux de type composites à dispersoïdes rigides. Ici, la diffusion en volume est le principal moyen de transport de matière considéré pour le composite. Ceci nécessite la résolution du problème d'équilibre mécanique des différentes phases en présence.
- Le dernier chapitre sert de conclusion pour cette thèse.

Etat de l'art

Sommaire

1.1 Procédé de frittage	3
1.1.1 Le frittage : une étape de la métallurgie des poudres	4
1.1.2 Le frittage : sa force motrice	7
1.2 Mécanismes de transport de matière	7
1.2.1 Les mécanismes avec retrait	8
1.2.2 Les mécanismes sans retrait	9
1.2.3 Les différents stades de la densification	9
1.3 Modélisation des phénomènes de diffusion	10
1.4 Modèles analytiques	13
1.5 Les paramètres du frittage	14
1.6 Frittage et dopage	15
1.7 Le codopage	16
1.8 Fabrication de matériaux composites par la métallurgie des poudres	18
1.9 Modélisations numériques du frittage	23
1.9.1 Approche Lagrangienne	24
1.9.2 Approche Eulérienne	31
1.10 Conclusion	32

Le frittage est un procédé de consolidation d'un matériau pulvérulent connu depuis plusieurs millénaires [Kuczynski 1967]. De nos jours, le frittage fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Une présentation générale des différentes étapes de fabrication de pièces par métallurgie des poudres, et plus précisément l'étape du frittage sera détaillée dans ce chapitre. Les principaux mécanismes de transport de matière qui contrôlent les évolutions microstructurales du compact de poudre lors du frittage y seront également présentés. Nous aborderons aussi les modélisations des phénomènes de diffusion et les modèles analytiques traduisant les différents mécanismes du frittage. Les aspects du frittage, à savoir le dopage, le codopage et les multi-matériaux seront ensuite présentés dans ce chapitre. Nous détaillerons également les différentes approches proposées dans la littérature pour modéliser numériquement le frittage.

1.1 Procédé de frittage

Le frittage peut être décrit comme un processus faisant évoluer par traitement thermique en deça de son point de fusion, un système constitué de particules individuelles vers un matériau

cohérent. Ce procédé est utilisé pour fabriquer des pièces pour de nombreux domaines : Dans le médical, il intervient dans la fabrication des prothèses de hanches et dentaires. Dans le transport : les engrenages, les bougies d'allumage, sont quelques unes des applications. Le frittage trouve également des applications dans l'énergie, dans les applications structurales, dans la fabrication des pièces de filtration, des combustibles nucléaires, des aciers à outillages etc.

1.1.1 Le frittage : une étape de la métallurgie des poudres

Le frittage est une étape très importante du procédé de la métallurgie des poudres métalliques ou céramiques. Il sera rappelé succinctement ci-après les principales étapes de la métallurgie des poudres, résumées sur la Figure 1.1.

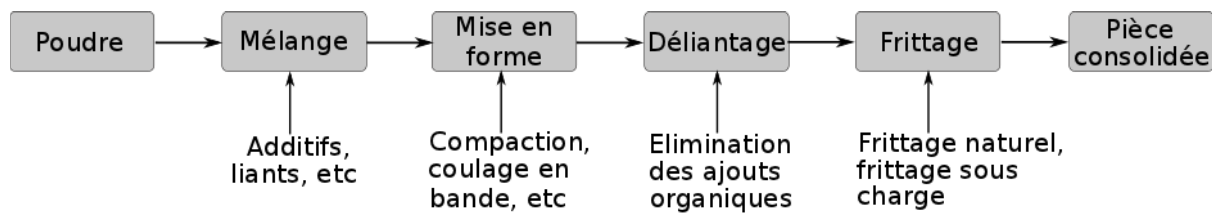


Figure 1.1 – Les principales étapes de la métallurgie des poudres

1. Élaboration et caractérisation des poudres

Élaboration des poudres

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la préparation des poudres : il s'agit des méthodes mécaniques, physiques, et chimiques. Les méthodes mécaniques utilisées sont généralement le broyage et la mécano-synthèse. Les méthodes physiques concernent souvent les techniques d'atomisation, et les méthodes chimiques font intervenir dans la préparation des poudres des espèces chimiques appelées réactant et réactif.

Les caractéristiques des grains dépendent de la méthode utilisée pour l'élaboration [Bouvard 2002].

Caractérisation des poudres

La nature granulaire des matériaux peut être caractérisée par la **morphologie** des grains ainsi que par la distribution en taille des particules. La Figure 1.2 montre des poudres métalliques caractérisées par leur morphologie : (a) aciculaire ; (b et e) sphériques ; (c) agrégats polygonaux ; d) allongés, (f) flocon.

La densité est une caractéristique importante qui renseigne sur la porosité d'un échantillon et est définie comme

$$\text{densité} = \frac{\text{Volume des particules}}{\text{Volume total (particules + pores)}} \quad (1.1)$$

La densité d'un compact dépend de la forme, de la taille, et de la distribution de la taille des particules. Un échantillon dont la densité initiale est relativement élevée sera plus favorable à la fabrication d'une pièce dense, en un temps de frittage faible, qu'un compact de densité initiale petite, dans les mêmes conditions de cycle thermique.

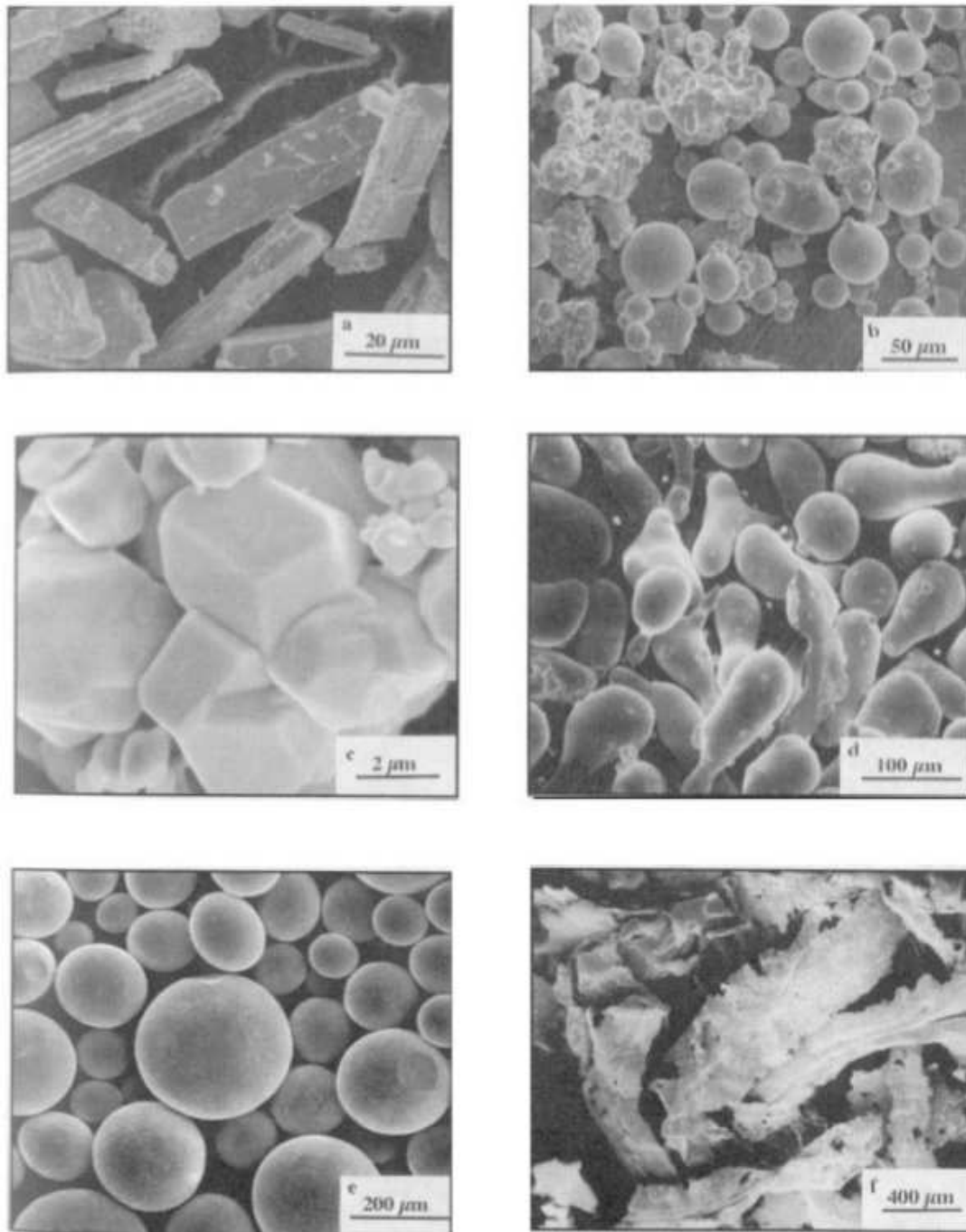


Figure 1.2 – Différentes morphologies de poudres métalliques. [German 1994]

2. Mélange des poudres

Après l'étape d'élaboration des poudres, les particules peuvent facilement se détacher les unes des autres. Pour palier à cela, la poudre est généralement dispersée dans un milieu liquide, créant une suspension colloïdale. D'autres éléments additifs tels que des dispersants, des liants, des plastifiants peuvent également être ajoutés à la suspension dans le but d'améliorer son homogénéité. Ces additifs généralement organiques, seront éliminés pendant l'étape de déliantage.

3. Mise en forme

L'objectif principal de cette étape est de réaliser une forme visée pour la pièce finale à partir de la poudre. Cette étape consiste souvent en la compaction de la poudre, généralement à température ambiante. Les techniques de compaction à froid les plus utilisées sont : la compression isostatique, la compression uniaxiale, le moulage par injection, l'extrusion.

A l'issue de la mise en forme, la pièce dite "pièce à vert" possède une certaine densité appelée densité à vert, mais est encore mécaniquement très fragile. Elle n'est constituée que de grains de poudres agglomérés, uniquement maintenus entre eux par accrochage mécanique. Sa tenue mécanique (appelée tenue à vert) est juste suffisante pour lui permettre d'être manipulée [Bouvard 2002]. C'est pourquoi il faut procéder à l'étape de frittage.

4. Déliantage

Il s'agit à cette étape de l'élimination des additifs organiques ajoutés lors du mélange de la poudre, par traitement thermique à relativement basse température (environ 500° C).

5. Frittage

Le frittage consiste en la consolidation de la "pièce à vert" par un traitement thermique. C'est cette étape qui confère à la pièce ses propriétés mécaniques, à travers le contrôle de l'évolution de la microstructure et de la densification. Le cycle thermique se déroule généralement en trois phases : une phase de chauffage à la température du frittage, ensuite une phase isotherme et finalement une phase de refroidissement. Il est indispensable de bien contrôler les vitesses de chauffage et de refroidissement afin d'éviter d'éventuelles fissurations dans la pièce fabriquée. A haute température, le palier isotherme permet le développement des cous entre les particules et la densification de la pièce, et entraîne parfois le grossissement des grains. Le frittage peut s'effectuer sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée) : il s'agit du frittage naturel. Une pression peut être simultanément appliquée au chauffage : c'est le frittage sous charge. Le frittage sous charge est effectué dans le but d'obtenir une densification plus complète ou d'utiliser une température plus basse que dans le cas du frittage naturel. En effet, les contraintes appliquées activent la diffusion aux contacts entre les particules à des températures plus basses par rapport au frittage conventionnel, et peuvent entraîner une déformation plastique dans le cas du frittage des métaux [Olmos 2009a].

Du point de vue physico-chimique, au moins deux types de frittage peuvent être distingués :

- **Frittage en phase solide**, au cours duquel le traitement thermique n'entraîne la fusion d'aucun des constituants. Les liaisons interparticulaires se font essentiellement par déplacement d'atomes : il s'agit de la diffusion de matière à l'état solide.

- **Frittage en phase liquide**, au cours duquel apparaît une quantité de liquide qui permet le réarrangement des particules, la diffusion des espèces, la formation de ponts liquides entre les grains, etc....

6. Finition

La finition est une étape supplémentaire. Elle dépend de l'application visée et peut consister en une étape d'usinage, de traitement de surface etc....

Dans le cadre de ce travail, la température de frittage reste largement inférieure à la température de fusion des matériaux, chaque constituant demeure ainsi en phase solide : ce travail traitera donc le cas du frittage naturel en phase solide. Nous nous intéresserons surtout à l'aspect modélisation du frittage.

1.1.2 Le frittage : sa force motrice

La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie interfaciale totale dans un compact de poudre. Cette énergie découle de la contribution des interfaces solide-gaz, d'aire S_{sg} et de tension superficielle γ_{sg} , et de l'apport des interfaces solide-solide aux joints de grains, d'aire S_{ss} et de tension interfaciale γ_{ss} . L'énergie interfaciale totale E peut donc être exprimée par l'Equation (1.2)

$$E = \gamma_{sg}S_{sg} + \gamma_{ss}S_{ss} \quad (1.2)$$

La notion de transport de matière et sa contribution aux évolutions de microstructure qui ont lieu dans un compact granulaire au cours du frittage seront présentées ci-après.

1.2 Mécanismes de transport de matière

Les évolutions de microstructure au cours du frittage sont dues aux mécanismes de transport de matière opérant dans un compact granulaire [Ashby 1974]. Ces phénomènes de transport de matière entraînent dans les premiers instants du frittage, la formation du cou entre les particules en contact, comme observé sur la Figure 1.3.

L'évolution des cous peut entraîner l'élimination de porosités entre les particules, ce qui conduit à une densification du compact. Les porosités peuvent être considérées comme une accumulation de lacunes c'est-à-dire des défauts, de sorte que l'élimination des porosités s'explique par les mouvements des lacunes [German 1996].

Les phénomènes de transport et d'annihilation des lacunes sont donc sources des évolutions des empilements granulaires au cours du frittage. Plusieurs mécanismes contribuent à la croissance des cous puis à la densification ou non entre les grains. Ces mécanismes peuvent donc être classés en deux catégories : ceux qui entraînent une simple consolidation entre les grains, et ceux qui conduisent à un rapprochement des centres des particules donc à une densification de l'empilement granulaire. Le premier cas concerne la diffusion en surface (DS), la diffusion volumique dont la matière provient de la surface (DVs) et le mécanisme d'évaporation-condensation (E-C). Ces différents chemins de diffusion superficielle sont montrés sur la Figure 1.4 pour deux grains sphériques et identiques en contact. Le deuxième cas englobe la diffusion en volume (DV) dont

la matière provient du joint de grains, la diffusion aux joints de grains (DJG), et l'écoulement plastique (EP) (Figure 1.4).

1.2.1 Les mécanismes avec retrait

Les mécanismes de transport dont la matière provient de l'intérieur des grains aboutissent non seulement à la croissance des cous entre les grains mais aussi au rapprochement des centres des particules. Ces mécanismes interviennent généralement à hautes températures.

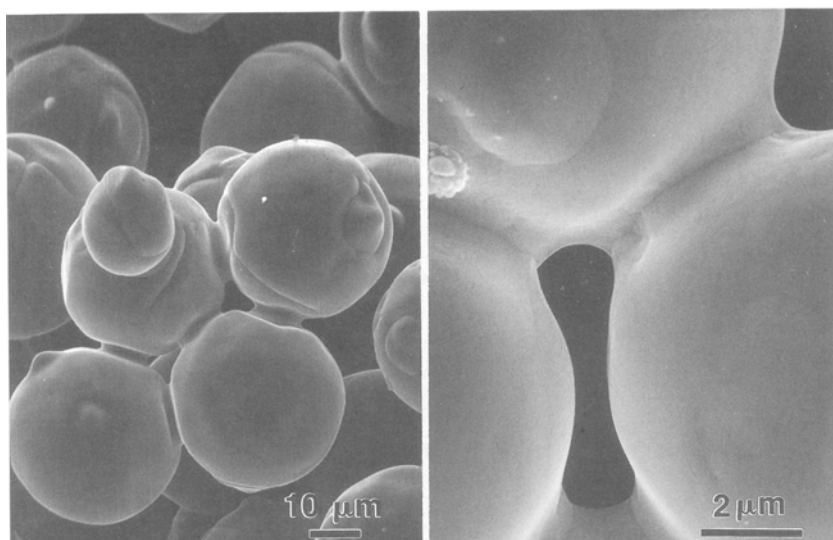


Figure 1.3 – Cou formé entre les particules au cours du frittage [German 1996]

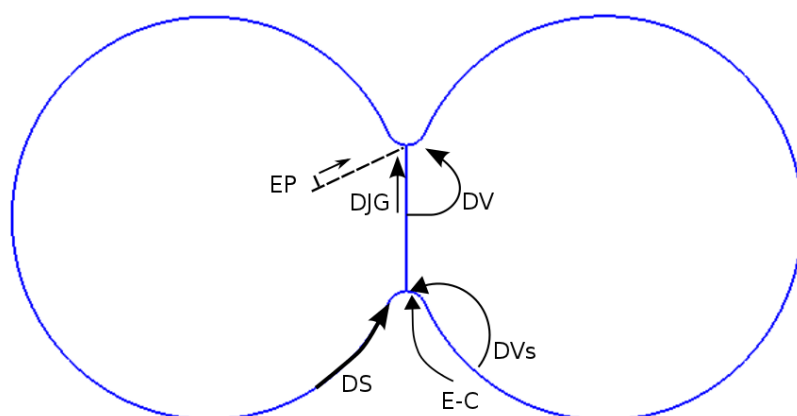


Figure 1.4 – Les différents mécanismes de transport de matière.

La diffusion aux joints de grains (DJG) est très importante pour la densification de la plupart des matériaux. Le flux de matière responsable de cette diffusion provient des joints de grains et se dépose aux points triples (lignes triples en 3D) formés entre les particules et

le gaz. Le transport de matière par diffusion aux joints de grains se réalise avec une énergie d'activation se situant généralement entre celles de la diffusion en surface et de la diffusion en volume [German 1996]. Son impact dépend néanmoins de la taille des grains ou de la densité de joints de grains.

La diffusion en volume (DV) qui conduit au retrait et à la densification du compact de poudre implique le transport de matière à travers les particules, cette matière se déposant ensuite dans le cou formé par ces particules. La température, la composition chimique et la pression sont des facteurs dominants qui influencent ce mécanisme de diffusion.

L'écoulement plastique (EP) correspond aux déplacements des dislocations, interagissant avec les lacunes pour améliorer les transports de matière au cours du frittage. Ces déplacements de dislocations sont favorisés par l'annihilation des lacunes.

1.2.2 Les mécanismes sans retrait

Les mécanismes de transport dont la matière est transférée à partir de la surface des grains n'entraînent pas le rapprochement des particules mais uniquement une croissance des cous. La diffusion en surface (DS) et l'évaporation-condensation (E-C) sont les mécanismes les plus importants dans le cas du frittage contrôlé par les mécanismes de transport superficiel.

La diffusion en surface (DS) est prépondérante pour le frittage à basse température de la plupart des matériaux. Elle provient des déplacements des défauts surfaciques des solides cristallins. Son énergie d'activation est généralement plus faible que celle des autres mécanismes de transport. La diffusion en surface ralentit quand les défauts surfaciques du solide sont annihilés ou après la diminution de la surface spécifique [German 1996].

L'évaporation-condensation (E-C) intervient plus dans le frittage des matériaux peu stables thermiquement, dans la plupart des cas, elle est négligeable. Elle commence par une évaporation d'atomes à la surface des grains, puis un transport de ces atomes à travers les pores suivit d'une condensation à la surface des cous.

Dès lors que les mécanismes de transport de matière sont connus, nous pouvons nous intéresser aux différentes étapes qui conduisent à la densification.

1.2.3 Les différents stades de la densification

Trois différents stades peuvent être distingués pendant la densification. Dans le cas d'un frittage isotherme, l'évolution dans le temps de la densité relative peut être représentée par la Figure 1.5.

1. Stade initial

À cette première étape, le compact de poudre a une densité relative faible de l'ordre de 0.5 et 0.6. Le stade initial est essentiellement marqué par la formation des joints de grains entre les particules, donnant une certaine consolidation au compact dont la densité relative peut atteindre 0.65.

2. Stade intermédiaire

Cette étape constitue la plus grande partie du processus de densification. Elle correspond à l'élimination progressive de la porosité ouverte (pores tubulaires). Elle s'accompagne

d'une densification importante, et entraîne la création de pores emprisonnés dans le solide (porosité fermée). La densité relative atteint à ce stade des valeurs de l'ordre de 0.92 [Bernache-Assollant 2005].

3. Stade final

Ce dernier stade confère au matériau sa microstructure. Il conduit dans le meilleur des cas à l'élimination complète de la porosité fermée. Le matériau atteint donc dans ce cas sa densité théorique (densité relative égale à 1).

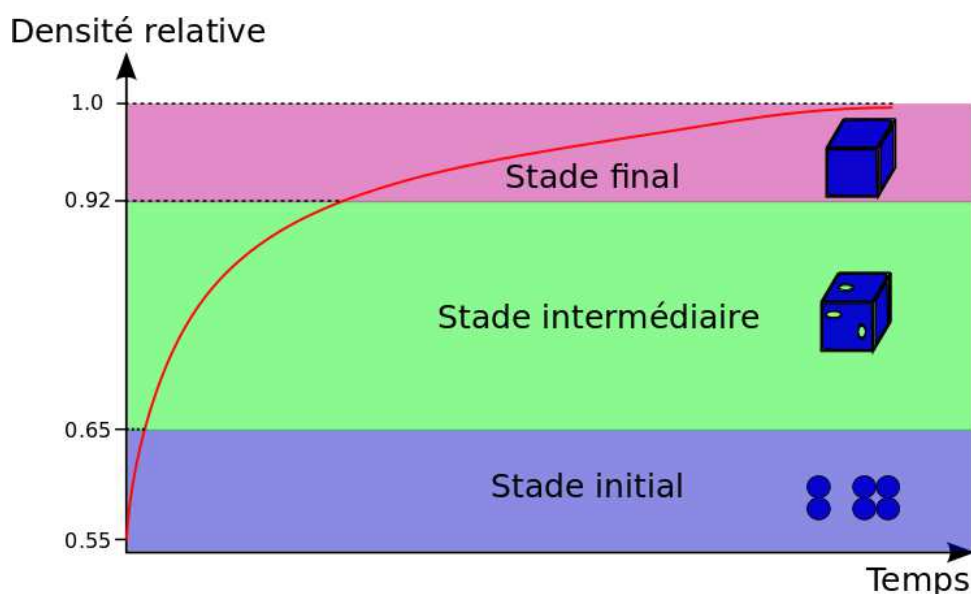


Figure 1.5 – Évolution de la densité relative au cours du frittage

Pour comprendre et maîtriser au mieux les évolutions de microstructures qui ont lieu dans les compacts granulaires au cours du frittage, une modélisation physico-chimique des mécanismes de transport de matière vient en appui aux observations et analyses expérimentales. Nous décrirons par la suite une modélisation des principaux phénomènes de diffusion : les diffusions en surface, en volume et aux joints de grains.

1.3 Modélisation des phénomènes de diffusion

Comme présenté dans la section précédente, les mécanismes de transport de matière par diffusion sont à l'origine de la consolidation, des évolutions de densification et de microstructure observées pendant le frittage. Les mécanismes de frittage sont donc reliés à des diffusions chimiques [Exner 1996], [Kuczynski 1949], [Herring 1951], [Ashby 1974], [Rahaman 1995]. Dans la modélisation, le flux de matière est proportionnel au gradient du potentiel chimique. Herring [Herring 1951], Garikipati et al. [Garikipati 2001] ont notamment considéré le cas d'un matériau solide dans lequel les lacunes sont les seuls défauts ponctuels présents. La présence des lacunes induit une déformation qui est prise en compte dans la détermination des contraintes du milieu granulaire. La Figure 1.6 illustre la distorsion du réseau causée par la présence d'une lacune.

Le flux de matière est donné par la relation (1.3)

$$\underline{j} = -\frac{D}{\Omega kT}(\nabla\mu_a - \nabla\mu_l) \quad (1.3)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante, Ω est le volume atomique du matériau, k est la constante de Boltzmann, T est la température, μ_a est le potentiel chimique d'un atome et μ_l est le potentiel chimique d'une lacune.

Selon le chemin de diffusion, les gradients de potentiels chimiques, et par conséquent les flux de matières seront déterminés.

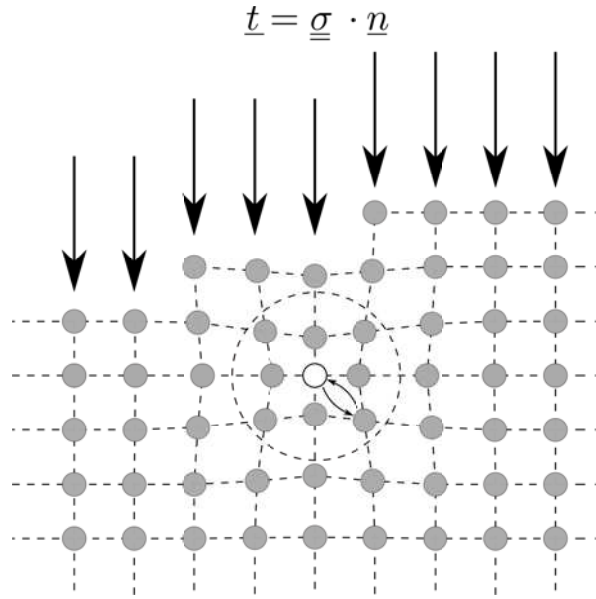


Figure 1.6 – Schéma montrant le réarrangement du réseau autour d'une lacune, \underline{t} étant un vecteur contrainte imposé sur le réseau.

Pour la **diffusion surfacique**, le potentiel chimique des atomes est donné par l'Equation (1.4), et celui des lacunes est donné par l'Equation (1.5).

$$\mu_a = \mu_{a_0} + p\Omega \quad (1.4)$$

$$\mu_l = p\Omega - \gamma_{sv}\kappa\Omega \quad (1.5)$$

où μ_{a_0} est le potentiel chimique des atomes libres de contrainte, p est la pression hydrostatique sur la surface considérée, γ_{sv} est l'énergie libre de surface ou tension de surface solide-vapeur, κ est la courbure moyenne de surface, soit $\kappa = (\kappa_1 + \kappa_2)/2$ si κ_1 et κ_2 sont les courbures principales en 3D.

Le flux de matière surfacique \underline{j}^s qui en découle s'écrit

$$\underline{j}^s = -\frac{\delta_s D_s \gamma_{sv}}{kT} \nabla_s \kappa \quad (1.6)$$

où δ_s est l'épaisseur de diffusion surfacique, D_s est le coefficient de diffusion surfacique et $\underline{\nabla}_s$ désigne l'opérateur de gradient surfacique.

Ce flux de matière induira un déplacement des interfaces solide/gaz des particules, en supposant que le flux de matière tangent à la surface ne s'accumule pas. Ce déplacement peut être caractérisé par une vitesse normale de l'interface. C'est la vitesse de diffusion surfacique donnée par :

$$\underline{v}^s = v^s \underline{n} \quad ; \quad v^s = -\Omega \underline{\nabla}_s \cdot \underline{j}^s \quad (1.7)$$

où \underline{n} est le vecteur normal à la surface des particules et $\underline{\nabla}_s \cdot$ est l'opérateur divergence surfacique.

Pour la **diffusion volumique**, le potentiel chimique des lacunes est donné par [Garikipati 2001], [Pino Muñoz 2013]

$$\mu_l = f p \Omega \quad (1.8)$$

où f est la fraction volumique des lacunes. Le potentiel chimique des atomes est le même que celui donné par l'Equation (1.4).

Le flux de matière volumique \underline{j}^v correspondant sera donc donné par

$$\underline{j}^v = -(1-f) \frac{D_v}{kT} \underline{\nabla} p \quad (1.9)$$

où D_v est le coefficient de diffusion en volume. La vitesse de diffusion volumique \underline{v}^v induite s'écrit

$$\underline{v}^v = v^v \underline{n} \quad ; \quad v^v = \Omega \underline{j}^v \cdot \underline{n} \quad (1.10)$$

Pour la **diffusion aux joints de grains**, les potentiels chimiques sont reliés à la contrainte normale [Herring 1951], [Pan 1995], [Wakai 2011]. Ceci donnera un flux de matière \underline{j}^{jdg} à travers les joints de grains qui s'écrit

$$\underline{j}^{jdg} = -\frac{\delta_{jdg} D_{jdg}}{kT} \underline{\nabla}_s \sigma_{nn} \quad (1.11)$$

où δ_{jdg} est l'épaisseur de diffusion aux joints de grains, D_{jdg} est le coefficient de diffusion aux joints de grains, et σ_{nn} est la contrainte normale. La vitesse de diffusion induite aux joints de grains peut s'écrire

$$\underline{v}^{jdg} = v^{jdg} \underline{n} \quad ; \quad v^{jdg} = -\Omega \underline{\nabla}_s \cdot \underline{j}^{jdg} \quad (1.12)$$

Dans ce cadre théorique du frittage, il existe dans la littérature une modélisation géométrique de l'évolution dans le temps de deux particules en contact.

1.4 Modèles analytiques

Les travaux de Frenkel [Frenkel 1945], Pines [Pines 1946], Herring [Herring 1950] et Kuczynski [Kuczynski 1949] marquent les débuts de la modélisation quantitative du frittage. Leur modèle s'appuie sur la description du frittage à partir des mécanismes de transport de matière par diffusion, en faisant des hypothèses simplificatrices sur la géométrie des particules et sur la distribution des champs de contraintes. La géométrie généralement utilisée est celle de deux grains sphériques, identiques de rayon r , et dont la zone de contact appelée pont est un tore cylindrique ayant deux rayons de courbure : l'un positif x , et l'autre négatif α . Cette représentation peut être observée sur la Figure 1.7 indiquant les cas où le frittage conduira au retrait ou non.

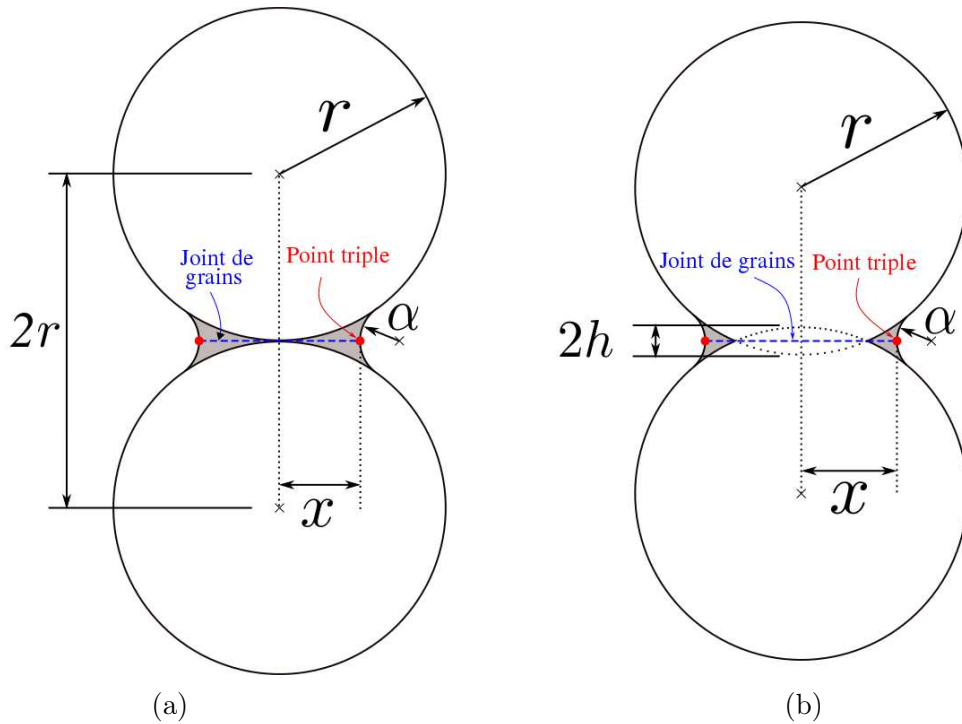


Figure 1.7 – Modélisation de deux grains sphériques en contact : (a) deux grains non densifiant ; (b) deux grains densifiant, h étant l'indentation

Ainsi de la simplification de la forme des grains (sphériques) et de leur cou (torique), il découle une relation analytique liant la taille des particules au temps pendant le frittage isotherme. L'Equation (1.13) représente l'expression de type loi puissance qui permet d'estimer l'évolution du cou en fonction du temps au cours du premier stade du frittage ($x/r < 0,3$) :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = Br^{-m}t \quad (1.13)$$

où r représente le rayon des grains, x est le rayon de courbure positif du cou, t le temps, n , m et B sont des constantes. La valeur de ces constantes dépend du mécanisme de diffusion considéré.

Le Tableau 1.1 présente les valeurs possibles que peuvent prendre les constantes m , n et B [Exner 1996].

Nous avons présenté jusqu'ici une généralité sur le frittage avec les différents mécanismes de transport de matière associés, ainsi que les modèles théoriques rencontrés dans la littérature. Nous allons traiter maintenant des paramètres qui ont un impact majeur au cours du frittage.

Chemins de diffusion	Valeurs		Valeurs plausibles		
	n	m	n	m	B
Diffusion surface	3-7	2-4	7	4	$\frac{23\gamma_{sv}D_s\delta_s\Omega}{kT}$
Diffusion en volume (DVs)	4-5	3	4	3	$\frac{20D_v\gamma_{sf}\Omega}{kT}$
Évaporation-condensation	3-7	2-4	3	2	$3\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{v\gamma_{sv}p_g\Omega^{3/2}\rho^{1/2}}{(kT)^{3/2}}$
Diffusion aux joints de grains	6	4	6	4	$\frac{96\Omega D_{jdg}\delta_{jdg}\gamma_{sv}}{kT}$
Diffusion en volume (DV)	4-5	3	5	3	$\frac{16D_v\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
Écoulement plastique	2	1	2	1	$\frac{3\gamma_{sv}}{2\eta}$

Table 1.1 – Plage des valeurs des constantes de l'Equation (1.13) [Exner 1996].

DVs et DV signifient respectivement la diffusion en volume à partir de la surface et la diffusion en volume à partir du joint de grains ; ρ est la densité, et η est la viscosité du matériau. .

1.5 Les paramètres du frittage

Plusieurs variables ou paramètres peuvent influencer l'évolution microstructurale d'un compact de poudre au cours du frittage. Ces paramètres sont liés soit au matériau, soit au procédé. Les paramètres liés au procédé sont essentiellement relatifs à la température de chauffage, à l'atmosphère de frittage, au type de frittage : naturel, sous charge, en phase solide, ou en phase liquide, etc.... L'ensemble des paramètres matériaux et technologiques déterminera la densification ou non du matériau et l'évolution microstructurale. Les paramètres liés au matériau impliquent la composition chimique du compact de poudre, la taille des grains de la poudre, la forme des grains, sa distribution granulométrique, le degré d'agglomération de la poudre, etc. En particulier, la composition chimique (incluant les impuretés, le dopage etc.) peut aider à atteindre une meilleure densité du compact de poudre en fin de frittage.

Il est aussi fréquent de combiner dans une seule pièce des matériaux granulaires de propriétés mécaniques différentes en vue d'une application donnée : c'est le cas par exemple, des matériaux composites Cer/Cer ou Cer/Met à dispersoïdes.

Ce travail de recherche portera essentiellement sur les paramètres suivants : le dopage, le codopage et les multimatériaux. La prise en compte dans les modélisations et dans les simulations de ces trois aspects du frittage constitue en effet le principal objectif de cette thèse.

1.6 Frittage et dopage

On appelle dopage, l'introduction volontaire d'atomes étrangers dans un matériau. Cet ajout de dopants modifie de façon significative l'évolution microstructurale et la densification de la poudre au cours du frittage. Il est généralement utilisé pour le frittage des oxydes afin d'améliorer les densités finales des matériaux frittés tout en contrôlant la taille des grains. Par exemple, l'oxyde de magnésium MgO , le dioxyde de titane TiO_2 , le dioxyde de silicium SiO_2 et le dioxyde de zirconium ZrO_2 sont utilisés comme dopants de l'alumine Al_2O_3 . La Figure 1.8 montre l'augmentation sensible du taux de densification de l'alumine par la mise en solution solide de quelques centaines de *ppm* (parties par million) de MgO lors du frittage de l'alumine.

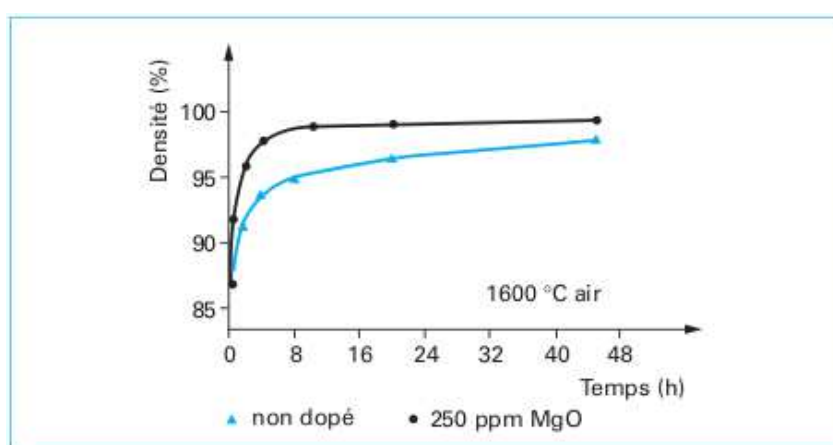


Figure 1.8 – Influence de l'ajout de MgO sur le frittage de l'alumine [Bernache-Assollant 2005].

Egalement le frittage de l'alumine dopée MgO conduit à une modification de la microstructure finale. La Figure 1.9 illustre les microstructures obtenues en fin de frittage de l'alumine non dopée et de l'alumine dopée MgO . Il faut remarquer le raffinement de la taille des grains de l'alumine dopée comparée à l'alumine non dopée.

Les mécanismes conduisant à cette modification de microstructure et de densification due à l'ajout de dopants, font l'objet de diverses interprétations dans la littérature [Harmer 1980], [Coble 1961], [Berry 1986]. Dans tous les cas, la compréhension de la notion de défauts ponctuels est indispensable puisque la concentration en défauts ponctuels est affectée par l'introduction de dopants dans le réseau cristallographique du matériau. Notamment le dopage modifie les concentrations de défauts ponctuels qui conditionnent la diffusion et qui, par conséquent, contrôlent la densification [Bigarre 1996]. Du point de vue théorique, très peu d'auteurs [Readey 1966a], [Gordon 1973] ont abordé la modélisation physico-chimique des matériaux contenant des éléments dopants. Quant à la simulation numérique de l'effet de dopant sur l'évolution de microstructure de compacts granulaires, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux dédiés à cette question. Nous traiterons de ce sujet dans le Chapitre 3.

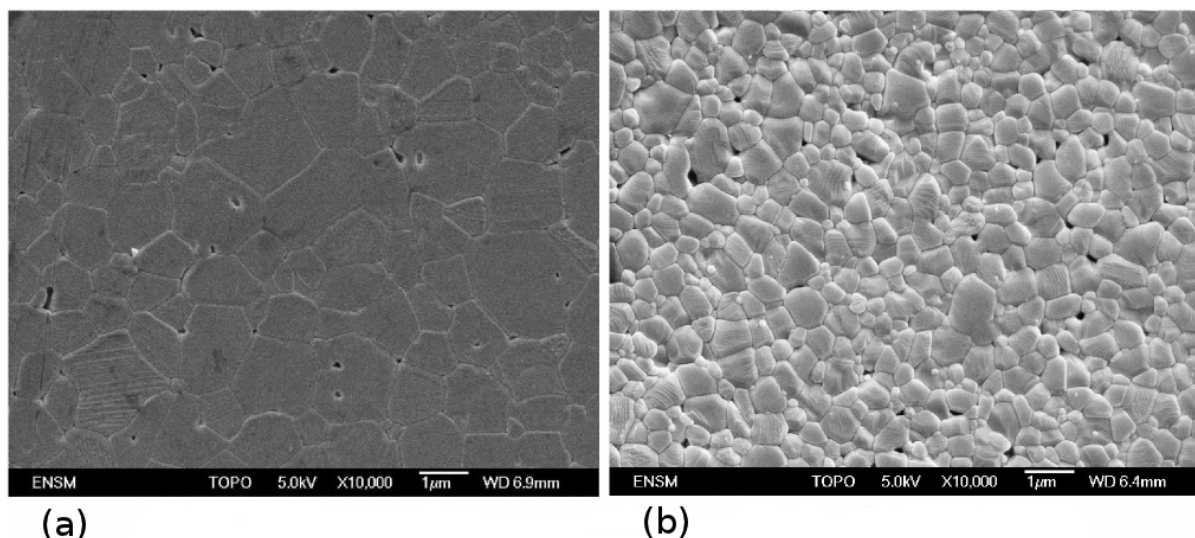


Figure 1.9 – Microstructures d'alumine : (a) non dopée, (b) et dopée MgO [Lance 2004].

1.7 Le codopage

Les évolutions de microstructures et la densification d'une poudre céramique diffèrent selon l'élément dopant ajouté. Il n'est pas rare d'étudier les effets cumulés des dopants sur les matériaux [Hilli 2009, Kebbede 2000, Kim 2000]. Le codopage consiste à doper un matériau avec un mélange de deux ou plusieurs types de dopants. Des microstructures issues des travaux de Hilli et Goeuriot [Hilli 2009] sur le monodopage avec l'oxyde de magnésium, le monodopage avec le dioxyde de zirconium, et le codopage avec l'oxyde de magnésium et le dioxyde de zirconium de l'alumine peuvent être observées sur la Figure 1.10. Ces résultats montrent que les microstructures de l'alumine monodopée (Figure 1.10 (a et b)) ont des grains plus allongés que dans le cas codopé (Figure 1.10 (c)). Ces auteurs [Hilli 2009] ont évalué la vitesse de densification ($\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$) en fonction de la densité relative. La Figure 1.11 montre l'évolution de ces densités dans les cas de monodopage de l'alumine dopée MgO , de l'alumine codopée MgO et TiO_2 , et de l'alumine codopée MgO et ZrO_2 . A la fin du frittage, l'alumine monodopée présente une densité relative plus élevée que les cas codopés.

Comme pour le cas du dopage, il n'existe pas à notre connaissance de simulations numériques du frittage prenant en compte le codopage dans l'évolution microstructurale d'un compact de poudre. Le Chapitre 3 traitera de ce type de simulations.

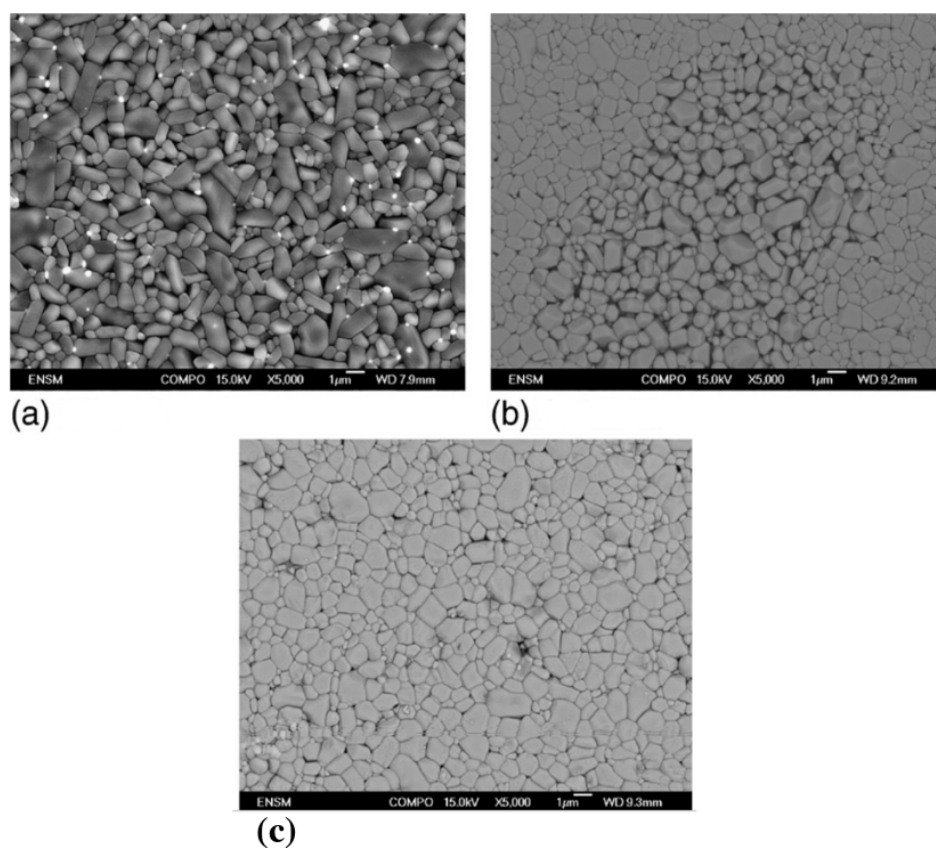


Figure 1.10 – Microstructures de l'alumine : (a) monodopée MgO , (b) monodopée ZrO_2 , (c) et codopée $MgO + ZrO_2$ [Hilli 2009].

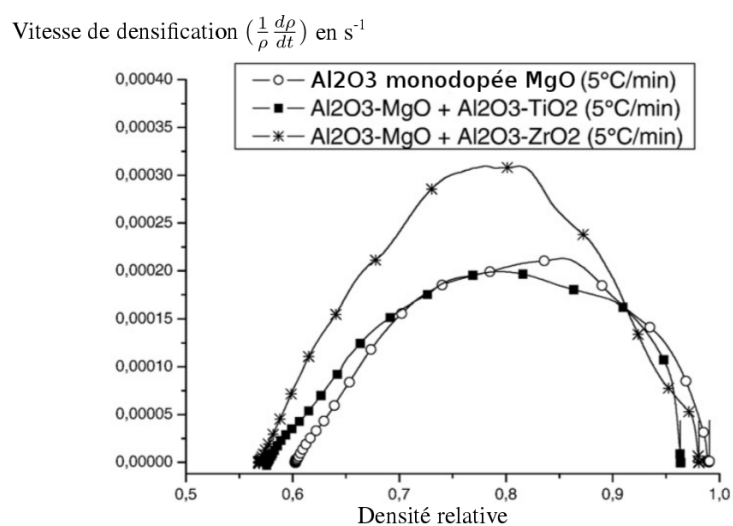


Figure 1.11 – Vitesse de densification en fonction de la densité relative pour l'alumine dopée ou codopée, chauffée à 5 °C/min jusqu'à 1550°C/min [Hilli 2009].

1.8 Fabrication de matériaux composites par la métallurgie des poudres

Les multimatériaux impliquent l'association d'au moins deux matériaux de natures ou de propriétés différentes dans une seule pièce, et dans le cadre de ce travail, consolidés ensuite par frittage. L'assemblage des matériaux peut se faire par multicouche (Figure 1.12 (a)), ou sous forme de matrice à dispersoïdes (Figure 1.12 (b)).

Le mélange de ces différentes phases se fait de façon très minutieuse surtout dans la fabrication de pièces par multicouches. L'étape de consolidation et frittage, quant à elle peut se réaliser en deux étapes séparées, (matrissage à température ambiante puis frittage naturel), ou en une seule opération (pressage à chaud).

Selon les propriétés désirées pour la pièce finie, le multimatériau peut combiner : métal/métal, céramique/céramique, ou encore métal/céramique. Dans tous les cas, la pièce finie possède des propriétés intéressantes multi-fonctionnelles qu'un matériau non composite ne peut avoir. Le pourcentage en volume de la phase minoritaire (considérée comme inclusionnaire) peut largement varier en fonction la pièce visée. Dans le cas de la fabrication d'un composite métal-céramique (à matrice métallique), la fraction volumique de la phase céramique varie généralement de 10% pour les applications structurales par exemple, à 50% pour les composants électriques ou nucléaires.

L'ajout d'inclusions métalliques ductiles permet par exemple d'augmenter la ténacité des solides fragiles [Tuan 1990], [Chou 1995], [Chen 1999], [Chen 2000], [Lu 2000], [Chen 2001]. Dans les travaux de recherche de Lu et al. [Lu 2000] sur la réalisation par frittage de pièces composites aluminine/nickel (nickel sous forme dispersoïde), il a été montré que non seulement le composite possède une bonne ténacité, mais également dispose de très bonnes propriétés diélectriques.

Malgré les nombreux avantages qu'offrent les matériaux composites (surtout le gain en multifonctionnalité), la présence des inclusions modifie fortement la cinétique du frittage.

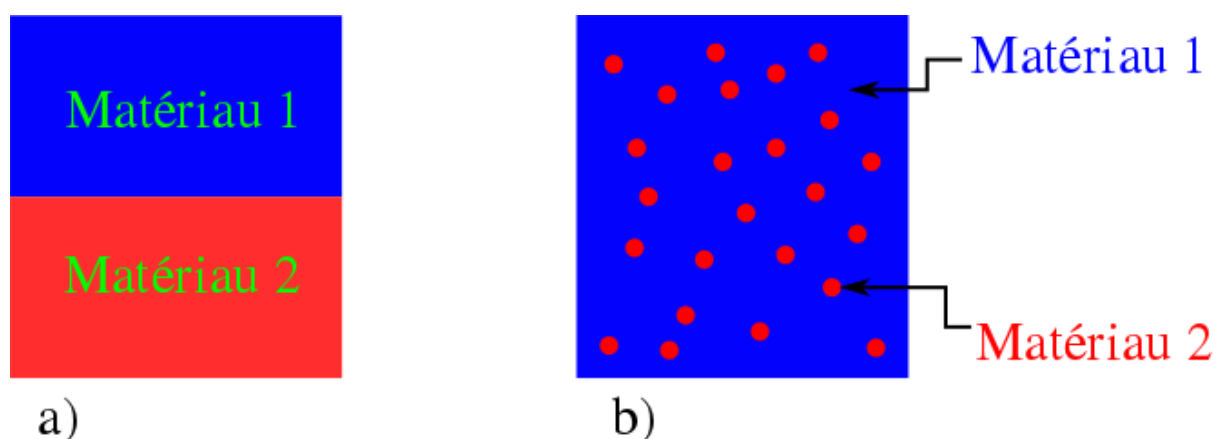


Figure 1.12 – Schématisation géométrique de multimatériaux : (a) bicouche, (b) matrice à dispersoïdes

En effet la vitesse de densification peut fortement être affectée par la présence des inclusions rigides et inertes au frittage, aussi bien dans les composites à matrice céramique que ceux à matrice métallique. L'évolution de la microstructure et la densification des matériaux composites, sont notamment influencées par les caractéristiques du mélange, telles que les fractions volumiques, la taille, la forme et les propriétés mécaniques de chaque phase.

De nombreux travaux de recherche ont été dédiés à l'étude de la densification des poudres composites [Lafer 1993], [Taylor 1993], [Zavaliangos 1996], [Roure 1999], [Besson 1992], [Huang 1996], [Turner 1996], [Bouvard 1991], [Bouvard 1993], [Bouvard 2000], [Kim 2003].

Typiquement, ces études concernent entre autres des matériaux à matrice métallique déformable par frittage sous charge, dans laquelle sont intégrées des inclusions céramiques rigides et inertes au frittage. Pour mieux évaluer l'effet des inclusions sur la densification des multimatériaux, généralement différentes investigations sont faites, d'abord sur les poudres monolithiques c'est-à-dire sans inclusions, puis sur des poudres composites pour une comparaison qualitative des résultats. En particulier Turner et al. [Turner 1996] ont abordé l'étude expérimentale sous pressage isostatique à froid de différents types de poudre décrits sur la Figure 1.13. Il s'agit de quatre groupes de poudres : les poudres monolithiques montrées en (a) ; les poudres composites avec des inclusions sphériques dispersées aléatoirement (b - d) ; les poudres composites avec un seul type d'inclusions (e) ; et les poudres composites contenant des fibres ou disques alignées (f) et (g) ou bien dispersées (h - j). Ces poudres ont donc été choisies de sorte que l'arrangement (alignées ou dispersées), la fraction volumique, la taille et la forme des inclusions, puissent être étudiés. Ce qu'il faut essentiellement noter de ces investigations est que certaines propriétés des inclusions influent plus sur la densification que d'autres :

- la fraction volumique des inclusions
- la taille relative des inclusions
- la morphologie des inclusions

1) La fraction volumique des inclusions rigides est un paramètre qui affecte de façon significative la densification des poudres composites. Ceci peut être clairement observé sur la Figure 1.14 [Bouvard 2000] dans le cas d'un superalliage de thulium mélangé respectivement avec 18 % et 35 % en volume d'alumine.

2) La morphologie des inclusions angulaires (Figure 1.15 (b)) affecte négativement la cinétique de densification comparativement aux particules sphériques (Figure 1.15 (a)). Une étude qualitative sur l'effet de la morphologie menée dans [Bouvard 2000] montre sur la Figure 1.16 qu'à fraction volumique d'inclusions égale, le composite à inclusions sphériques atteint une densité supérieure à celui avec des inclusions angulaires pour un temps de frittage donné. Le matériau monolithique quant à lui densifie plus que les composites.

3) L'arrangement des inclusions peut aussi avoir des effets assez importants sur le comportement des composites, notamment lorsque les inclusions forment une percolation, une dispersion ou des aggrégats. Une schématisation montrant ces cas de figure peut être observée sur la Figure 1.17. Lorsque la fraction volumique des inclusions rigides est faible, ces particules sont isolées les unes des autres. Malgré cette dispersion, les inclusions ralentissent la densification du composite. Toutefois, en appliquant une charge au frittage c'est-à-dire une pression suffisante ou en réalisant le frittage pendant un temps suffisamment long, les particules métalliques se déformeront pour remplir les porosités.

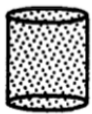









Type d'inclusion	Fraction volumique d'inclusion	Schématisation	Type d'inclusion	Fraction volumique d'inclusion	Schématisation
(a) Néant (monolithique)	—		(f) Fibres d'aluminium alignées diamètre: 4.8 mm	5%	
(b) Billes en verre diamètre: 3 mm	0 - 50%		(g) Disques d'aluminium alignés épaisseur: 5 mm	15%	
(c) Billes en verre diamètre: 5 mm	0 - 60%		(h) Fibres d'aluminium diamètre: 4.8 mm	0 - 50%	
(d) Billes en plastique diamètre: 12.7 mm	0 - 50%		(i) Fibres d'aluminium diamètre: 4.8 mm	0 - 30%	
(e) Cylindre d'aluminium	0 - 50%		(j) Disques d'aluminium épaisseur: 5 mm	0 - 50%	

Figure 1.13 – Description des modèles de poudres composites étudiées dans [Turner 1996]

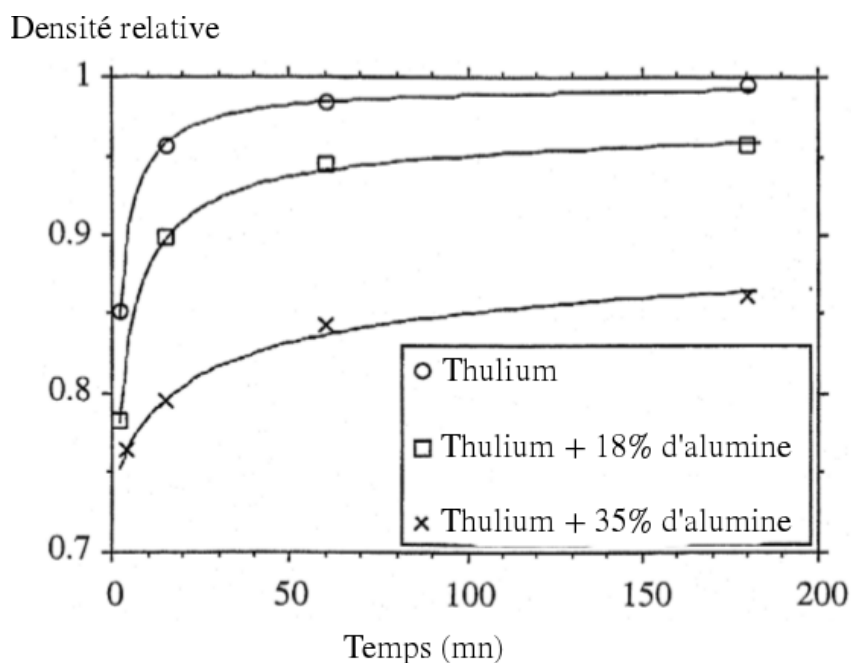


Figure 1.14 – Courbe de densification de la poudre de thulium pur, et des composites de thulium contenant des particules d'alumine, à 1000 °C [Bouvard 2000].

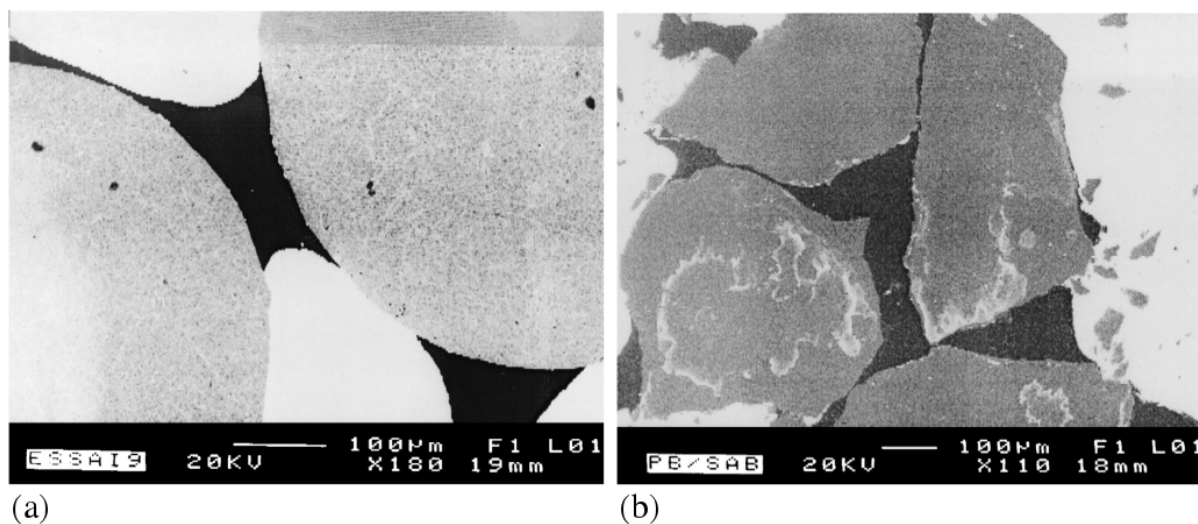


Figure 1.15 – Microstructures de poudres composites à base de plomb (en blanc) contenant des inclusions sphériques (a) ou angulaires (b) [Bouvard 2000]

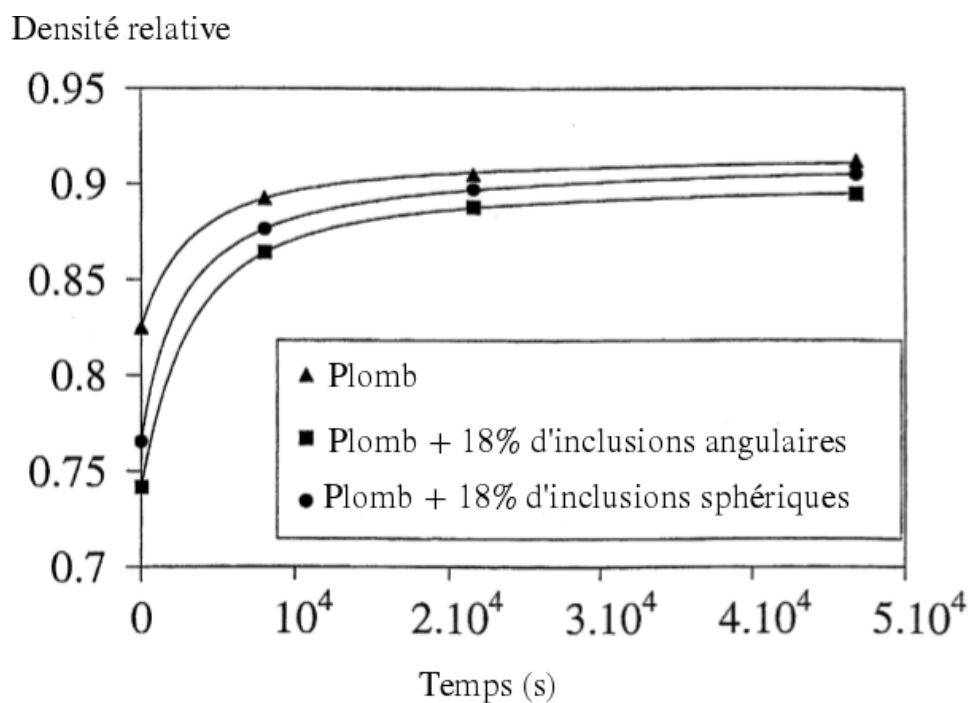


Figure 1.16 – Courbe de densification de poudre de plomb et de mélanges de poudre de plomb avec 18 % en volume d'inclusions sphériques et angulaires [Bouvard 2000]

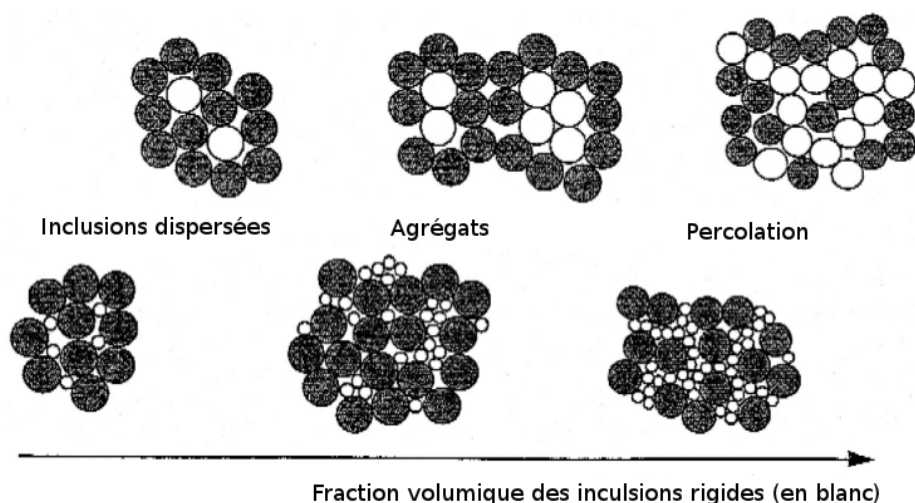


Figure 1.17 – Description de microstructures de poudres composites en fonction du ratio de taille des particules et des fractions des phases [Bouvard 2000]

Une observation peut être faite sur la Figure 1.18, [Bouvard 2000], montrant des microstructures d'un composite superalliage à base de thulium contenant en volume 35 % d'alumine. Les particules de la matrice métallique (en blanc) doivent se déformer pour combler les porosités situées au voisinage des zones de contacts, afin de densifier le composite. D'autres études [Bouvard 1993] ont prouvé que les pores se localisent préférentiellement dans le voisinage des inclusions durant la densification.

Les agrégats se forment lorsque la fraction des inclusions augmente, même si le mélange est homogène. Dans le cas où les inclusions forment un réseau percolant, la densification peut être occasionnée par le réarrangement des particules lorsque la pression appliquée est faible par rapport au champ de contraintes dans les particules déformables [Bouvard 2000]. Le frittage sous charge peut donc favoriser une densification d'un composite à inclusions formant un réseau percolant.

Du point de vue numérique, les simulations à l'échelle granulaire de l'effet des inclusions sur l'évolution microstructurale d'un compact de poudre de type CerMet (association de poudre céramique et métallique) sont quasi inexistantes. A notre connaissance, ce n'est qu'en 2009 [Olmos 2009b] que les premières simulations à ce sujet sont apparues. Des détails seront donnés sur ces approches dans la Sous-section 1.9.1, notamment la partie consacrée au modèle développé par Martin et al. [Martin 2006, Olmos 2009b, Yan 2013].

Nous avons présenté les modélisations physiques des principaux chemins de diffusion qui contribuent à l'évolution microstructurale et de densification d'un compact granulaire au cours du frittage. Pour réaliser les simulations numériques, ces équations de diffusion doivent être traitées par des modèles numériques. Les principales méthodes numériques permettant de résoudre les équations de diffusion en vue de simuler les évolutions microstructurales pendant le frittage seront présentées dans la section suivante.

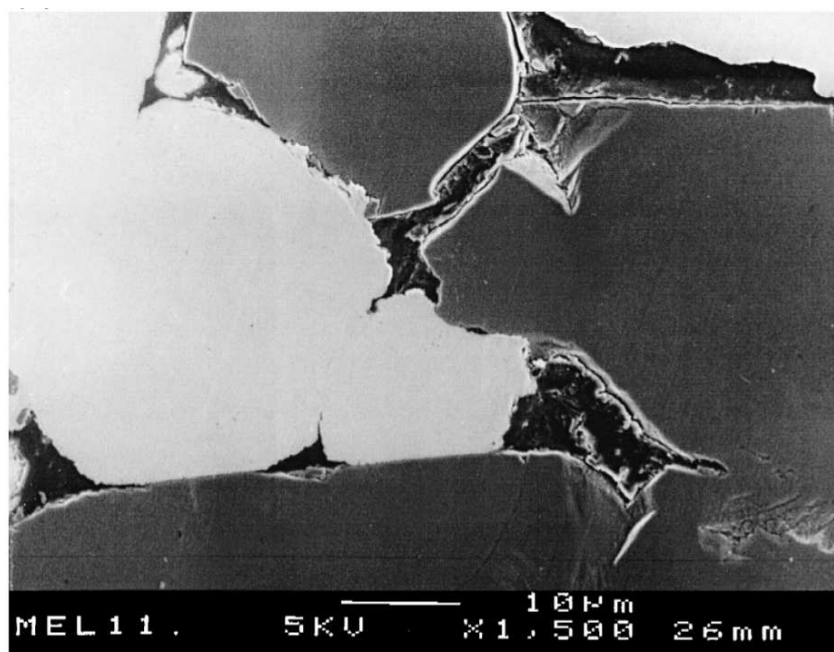


Figure 1.18 – Microstructures de poudres composites : nécessité de déformation de la matrice [Bouvard 2000].

1.9 Modélisations numériques du frittage

Au regard de la littérature, deux principaux types de modélisations numériques ont été développés pour simuler l'évolution microstructurale d'un compact de poudre au cours du frittage. Il s'agit des approches stochastiques basées sur des considérations statistiques et des approches déterministes prenant en compte la description des interfaces des particules.

Les approches stochastiques [Wu 1982], [Wu 1983], [Weaire 1986], [Holm 1991], [Chen 1990], [Hassold 1990], [Tikare 2003], [Braginsky 2005], [Qiu 2008], [Tikare 2010] bien que produisant d'intéressants résultats, dépendent d'un nombre important de paramètres issus de mesures expérimentales. D'autres part ces approches ne permettent pas de représenter avec précision la géométrie des grains, et ne prennent pas en compte tous les changements topologiques qui adviennent pendant les évolutions microstructurales et qui sont pourtant essentielles en vue de prévoir le comportement de la pièce finie. Ce type d'approche ne sera pas détaillé dans ce travail, voir [Pino Muñoz 2013] pour plus de précision.

Les approches déterministes

Selon la stratégie de description de la surface des grains, on peut distinguer les approches Lagrangiennes et Eulériennes.

Dans une **approche Lagrangienne**, le maillage est déformé avec l'évolution de la structure. Les compacts granulaires sont géométriquement décrits de façon explicite, ce qui fait que les conditions aux bords sont imposées avec précision à la surface des particules. Avec cette méthode,

il n'est pas aisé de suivre les changements de topologie qui apparaissent au cours des évolutions de microstructures.

La **méthode Eulérienne** utilise un domaine de calcul fixe, ce qui fait apparaître dans la modélisation une deuxième phase qui n'est rien d'autre que le milieu environnant. La surface des grains sépare les particules solides de leur milieu environnant.

1.9.1 Approche Lagrangienne

Les principaux modèles Lagrangiens développés en vue de simuler l'évolution de microstructures sous l'effet des phénomènes de diffusion concernent les travaux des auteurs comme Bross et Exner [Bross 1979], Zhang et Schneibel [Zhang 1995], Pan et al. [Pan 1995, Pan 1997, Pan 1998, Pan 2005, Ch'ng 2005, Ch'ng 2004], Riedel et al. [Riedel 1994], Bouvard et McMeeking [Bouvard 1996], Parhami et McMeeking [Parhami 1998], Chen [Chen 2002], Martin et al. [Martin 2006], Wakai et Brakke [Wakai 2011]. Ces auteurs utilisent soit la Méthode des Différences Finies (MDF), soit la méthode des éléments finis (MEF), ou encore la Méthode des Eléments Discrets (MED) pour résoudre numériquement les problèmes de diffusion en contexte Lagrangien.

Ce sont les travaux de Bross et Exner [Bross 1979] basés sur la MDF qui ont posés les premiers jalons de la simulation microstructurale du frittage. Cependant, ces simulations sont limitées au cas 2D et ne traitent que de géométries simples. La MDF a été également utilisée par bien d'autres auteurs [Zhang 1995], [Bouvard 1996], [Pan 1998], qui estiment que la diffusion surfacique et la diffusion aux joints de grains sont les mécanismes prépondérants du frittage. Ils établissent dès lors un couplage entre diffusion surfacique et diffusion aux joints de grains en prenant en compte l'effet de l'angle dièdre θ (Figure 1.19). Les simulations numériques qui en découlent sont limitées aux cas 2D.

Modèle de Pan et Cocks [Pan 1995]

Les premières formulations variationnelles utilisant la MEF, en vue de simuler les évolutions de microstructures au cours du frittage ont été développées par Pan et Cocks [Pan 1995]. Ces auteurs ont établi un couplage entre diffusion surfacique et diffusion aux joints de grains en utilisant certaines conditions.

- L'équilibre local des forces au niveau du point triple : l'angle dièdre 2θ reste constant :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sf}} \quad (1.14)$$

où γ_{sf} et γ_{ss} sont respectivement la tension de surface libre et la tension des joints de grains. Cette Equation (1.14) est une traduction géométrique de l'équilibre des forces.

- La conservation de la matière aux points triples est donnée par l'équation suivante :

$$\underline{j_b} = -(\underline{j_s^+}) + (\underline{j_s^-}) \quad (1.15)$$

$\underline{j_b}$ est le flux au joint de grains, $(\underline{j_s^+})$ et $(\underline{j_s^-})$ sont les flux sur les surfaces libres. Les signes + et - indiquent les deux surfaces libres se rejoignant au joint de grain. La Figure 1.19

extraite de [Pan 1995], montre la convention de signe pour les différents flux.

- La continuité des flux aux points triples constitués de n joints de grains est donnée par la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^n \underline{j}_{b,i} \cdot \underline{t}_i = 0 \quad (1.16)$$

où \underline{t}_i est un vecteur unitaire tangent au joint de grains d'indice i .

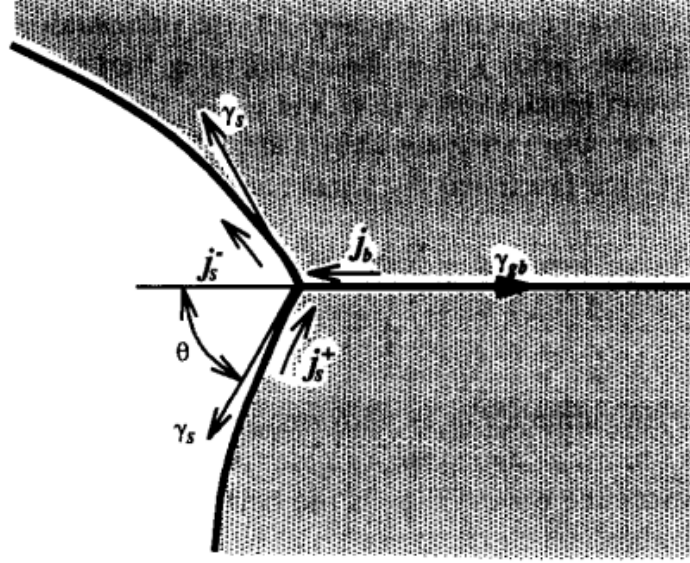


Figure 1.19 – Jonction entre joint de grains et surfaces libres [Pan 1995].

Dans leur première approche, la diffusion aux joints de grains a été gérée par la MEF, tandis que la MDF a été utilisée pour la diffusion en surface. La formulation variationnelle utilisée pour calculer le flux de matière par diffusion aux joints de grains est basée sur la minimisation de la fonctionnelle suivante :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \Pi = & \frac{1}{2} \int_{\Gamma_b} \underline{j}_b \cdot \underline{j}_b dA + \sum_{pt} \sigma_{pt} \underline{t} \cdot \underline{j}_{gb} - \int_{S_T} \underline{T} \cdot \underline{V} dS \\ & + \sum_{tp} \gamma_{sf} \parallel \underline{v}_{gb} \parallel \sin \theta - \sum_{pt} \left(\lambda \sum_{i=1}^n \underline{t}^i \cdot \underline{j}_b^i \right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

où \sum_{pt} est la sommation sur les tous les points triples, \underline{t} est le vecteur unitaire tangent au joint de grains et dirigé vers le point triple, S_T est la surface où la traction T est appliquée, V est la vitesse de la surface S_T , θ est l'angle dièdre et λ est le multiplicateur de Lagrange.

Une deuxième approche a consisté à traiter les deux problèmes de diffusion en surface et au joint de grains par des formulations Eléments Finis [Pan 1997], [Pan 2005], [Ch'ng 2005], [Ch'ng 2004]. Ces travaux de Pan et al. ont permis de simuler une large variété de problèmes d'évolutions de microstructures telles que les évolutions morphologiques de matériaux polycristallins et le frittage de deux grains de tailles différentes, en 2D. Ces modélisations n'ont pas

abordé le frittage des cas suivants : les matériaux dopés, codopés et les matériaux composites.

Approche de Ajdour [Ajdour 2006]

Les premières modélisations du frittage à l'échelle des grains au sein de notre laboratoire à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, concernent les travaux de Ajdour [Ajdour 2006]. Dans sa thèse, M. Ajdour a mis en place un code de calcul éléments finis dont l'objet est de réaliser la simulation numérique 3D des évolutions de microstructure opérant dans les grains au cours du frittage en phase solide, dans un cadre Lagrangien. Son approche tient compte non seulement des différents mécanismes de diffusion du frittage mais aussi et surtout du comportement mécanique des grains. Pour les mécanismes de diffusion, ce sont les gradients de contraintes dans les grains (dépendant des rayons de courbure) qui constituent la force motrice. Le modèle mis en place s'appuie sur l'équilibre mécanique des grains donné par la relation fondamentale de la dynamique :

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} = \underline{0} \quad (1.18)$$

$\underline{\nabla}$ est l'opérateur de divergence.

La contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ est reliée au tenseur de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$ via le tenseur élastique $\underline{\underline{C}}$:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (1.19)$$

Les conditions associées à l'Equation (1.18) concernent les interfaces solide/gaz, solide/solide et les lignes triples. En considérant deux grains g et g' en contact, sont exercées respectivement sur les interfaces solide/gaz et solide/solide les contraintes suivantes :

$$\underline{\underline{\sigma}}^g \cdot \underline{n}^g = -(\gamma_{sv}(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) + p)\underline{n}^g \quad \text{et} \quad \underline{\underline{\sigma}}^g \cdot \underline{n}^g = -\gamma_{jdg}(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})\underline{n}^g + \underline{\underline{\sigma}}^{g'} \cdot \underline{n}^g \quad (1.20)$$

La condition aux limites au niveau des lignes triples est donnée par

$$\gamma_{jdg} + \gamma_{sv_1} + \gamma_{sv_2} = 0 \quad (1.21)$$

Ce travail présente l'originalité de prendre en compte le comportement mécanique des grains. Cependant il est limité au cas de deux grains. Une difficulté, et non des moindres, à résoudre réside dans la description géométrique des grains. En effet, avec cette approche la géométrie des particules n'a pu être décrite correctement (Figure 1.20 (a)) : nous pouvons observer que la surface des grains est facettée. De sorte que malgré le couplage des diffusions en surface et aux joints de grains, l'évolution de ces deux particules en 3D n'a conduit qu'à l'état granulaire montré sur la Figure 1.20 (b). Il est difficile d'apprécier une différence en termes d'évolution par diffusion entre les états des grains montrés sur cette Figure 1.20 (a,b).

Nous pouvons donc affirmer ici que, pour une meilleure modélisation 3D du frittage à l'échelle de la microstructure, une approche qui est capable de rendre compte de la géométrie des grains de façon fine est indispensable pour les simulations, car c'est la géométrie qui contrôle la diffusion en premier lieu.

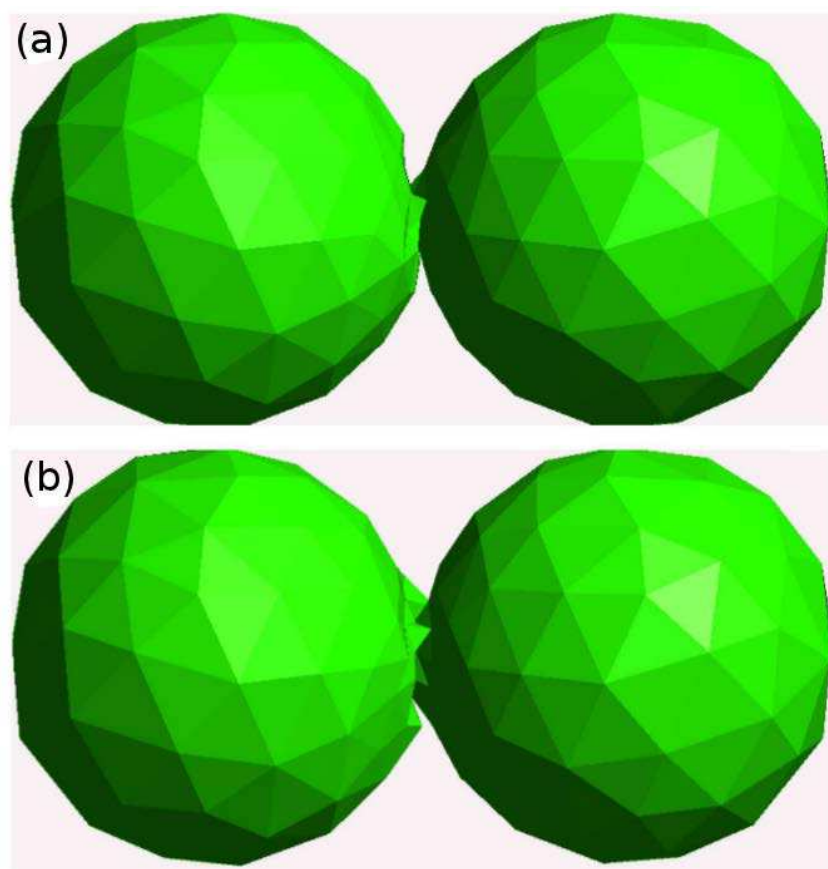


Figure 1.20 – Évolution de deux grains de tailles identiques sous l’effet de la diffusion en surface et aux joints de grains : (a) état initial ; (b) état final [Ajdour 2006]

La MED est de plus en plus utilisée pour la simulation du frittage [Parhami 1998], [Martin 2006], [Wakai 2011]. Elle a permis d’étudier en 3D, le comportement d’empilements granulaires soumis à diverses sollicitations, en prenant en compte les interactions entre les particules. Cette méthode offre l’avantage d’imposer des propriétés différentes aux particules, permettant ainsi d’étudier les matériaux composites [Martin 2006], [Olmos 2009b], [Olmos 2009a], [Yan 2013]. Un des principaux objectifs de ce travail étant la modélisation à l’échelle granulaire de multimatériaux, une description succincte du modèle de Martin et al. [Martin 2006], [Olmos 2009b], [Yan 2013] dédié à la simulation à l’échelle des grains, de matériaux composites, est présentée.

Modèle de Martin et al. [Martin 2006] [Olmos 2009b], [Yan 2013]

Ce modèle est basé sur la MED. Le domaine de calcul est rempli de billes sphériques rigides, pouvant éventuellement s’interpénétrer pour simuler la densification. Les interactions (lois de contact) imposées entre ces billes rendent compte des différents mécanismes de diffusion. Pour simuler le frittage, la force totale agissant sur chaque particule est calculée à partir de la somme des forces de contact. Ensuite un schéma dynamique basé sur la deuxième loi de Newton ($m\ddot{x} = \sum F$) est appliqué pour trouver la vitesse et la position de chaque particule, à chaque pas de temps. Avec ce schéma explicite, les nouveaux contacts sont facilement mis à jour lors de la

densification.

1. Les forces de contact

Les forces de contact sont décomposées en une force normale N_s et en une force tangentielle T_s , comme montrées sur la Figure 1.21.

(a) La force normale de contact

La composante normale de la force de contact qui décrit le frittage des particules, dérive des travaux de Parhami et McMeeking [Parhami 1998] basés sur le modèle de Bouvard et McMeeking [Bouvard 1996]. Dans ces modèles, la diffusion aux joints de grains et la diffusion en surface sont considérées comme les mécanismes de transport de matières dominants du frittage. Pour deux particules sphériques de rayon identique r , la force normale de contact s'écrit :

$$N_s = \frac{\pi a_s^4}{8\Delta_b} \frac{dh}{dt} - \pi \gamma_s \left[4r \left(1 - \cos \frac{\psi}{2} \right) + a_s \sin \frac{\psi}{2} \right] \quad (1.22)$$

où a_s est le rayon de contact, h est l'indentation, ψ est l'angle dièdre (qui a été défini par l'Equation (1.14) et illustré sur la Figure 1.19), γ_s est l'énergie de surface et Δ_b est le paramètre de diffusion défini comme

$$\Delta_b = \frac{\Omega}{kT} \delta_b D_b \quad (1.23)$$

avec $D_b = D_{0b} \exp(-Q_b/RT)$ le coefficient de diffusion aux joints de grains d'épaisseur δ_b et d'énergie d'activation Q_b , Ω est le volume atomique. Le premier terme de droite de l'Equation (1.22) est assimilé à une viscosité, et le deuxième terme est une force de frittage due à l'énergie de surface γ_s . Pour deux particules de rayons r_1 et r_2 différents, un rayon équivalent r est défini tel que :

$$r = \frac{2r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (1.24)$$

(b) La force tangentielle de contact

La force tangentielle de contact T_s s'oppose à la composante tangentielle de la vitesse relative au contact du/dt , et est donnée par :

$$T_s = -\eta \frac{\pi a_s^2 r^2}{8\Delta_b} \frac{du}{dt} \quad (1.25)$$

η étant un paramètre adimensionnel qui traduit le comportement visqueux aux contacts entres les particules.

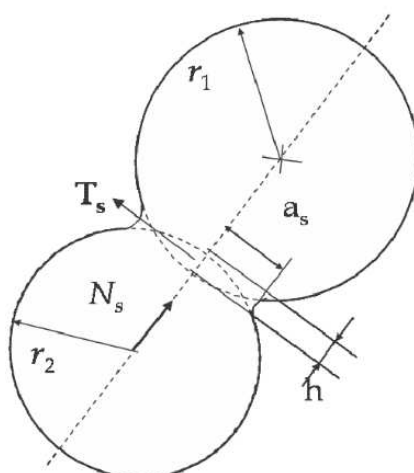


Figure 1.21 – Schéma montrant les forces de contact de deux particules [Olmos 2009a]

La Figure 1.22 montre quelques uns des résultats des développements de Martin et al. [Martin 2006] sur le frittage de monomatériaux. Il s'agit précisément de la simulation par MED du grossissement des grains. Ce modèle rend compte du grossissement des plus grandes particules au détriment des plus petites. Ceci entraîne éventuellement la disparition des plus petites particules. Ce modèle de grossissement dépend uniquement de la taille des particules.

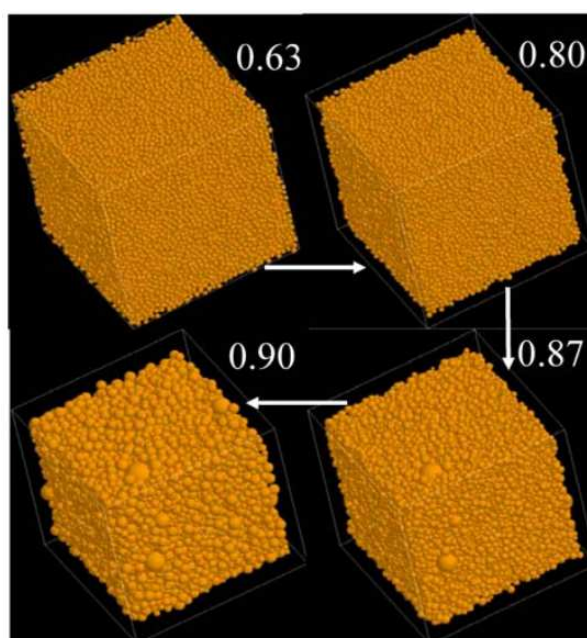


Figure 1.22 – Evolution 3D de microstructure d'un compact de poudre : le nombre initial de particules est de 40000 avec une densité relative initiale $D_0 = 0,63$ et finale $D = 0,90$ avec un nombre de particule égal à environ 10000 [Martin 2006].

Les développements de Martin et al. [Martin 2006], [Olmos 2009b], [Yan 2013] ont également permis de simuler l'évolution au cours du frittage de matériaux composites à inclusions rigides. Dans le cas de la modélisation du frittage des matériaux composites type matrice/inclusion, trois types de contact coexistent : contact inclusion-inclusion (*ii*), contact matrice-matrice (*mm*), et contact inclusion-matrice (*im*) [Yan 2013].

La force normale de contact N_{ii} entre deux particules d'inclusions de propriétés élastiques (E, ν) est modélisée par :

$$N_{ii} = -\frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \frac{a_{ii}^3}{r} - \pi w r \quad (1.26)$$

où a_{ii} est le rayon de contact entre les inclusions, w est le travail adhésif.

Le contact entre matrice et inclusion quant à lui est supposé plan, sans formation de cou. La force normale de contact est donnée dans ce cas par le terme de viscosité de l'Equation (1.22) ; et le rayon de contact est imposé par $a_{im}^2 = 2r_m h$, r_m étant le rayon des particules de la matrice. Une pression macroscopique externe P_s , quoique faible dans le cas du frittage libre, est souvent imposée pour assurer la stabilité numérique dans les simulations.

La Figure 1.23 montre des microstructures (1000 particules de tailles identiques pour la matrice) générées dans le cadre de la simulation du frittage de matériaux composites avec cette approche [Yan 2013]. La densité relative à vert de ce compact est égale à 0,55. Les inclusions sont dispersées de façon aléatoire dans la matrice. Le frittage isotherme a été réalisé à 800 °C, la densité relative finale est limitée à une densité maximale de 0,85. Le matériau choisi pour la matrice est le Nickel.

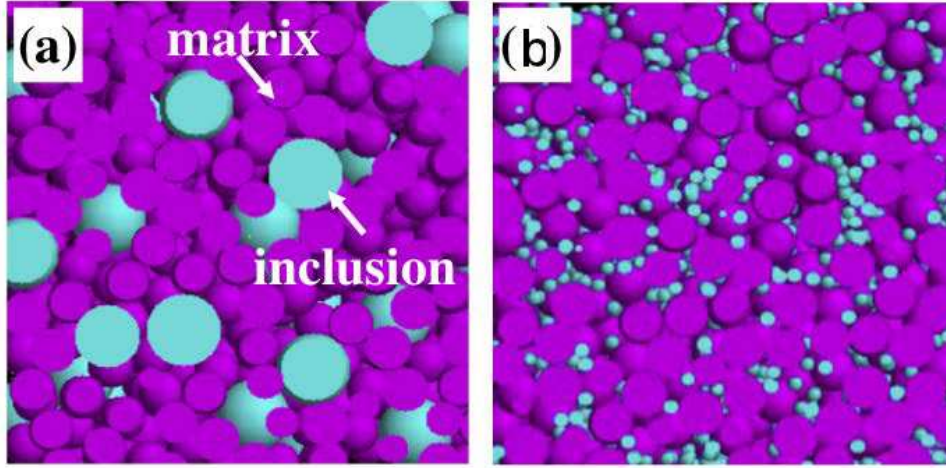


Figure 1.23 – Génération numérique de microstructure de composites : (a) 20 % d'inclusions de 300 nm ; (b) 10% d'inclusions de 60nm [Yan 2013].

Les effets de la fraction volumique des inclusions rigides ainsi que ceux de leur taille sur la densification ont été examinés. La Figure 1.24 montre la vitesse de densification ($\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$) en fonction de la densité relative de différents compacts. Le frittage de la matrice pure apparaît naturellement comme le plus rapide. La vitesse de densification des composites décroît avec la quantité d'inclusions pour une taille donnée (Figure 1.24 (a)). Il a également été démontré

à travers les simulations du frittage que la vitesse de densification décroît, pour une fraction d'inclusions donnée, lorsque la taille des inclusions décroît. Cet effet de la taille des inclusions peut être observé sur la Figure 1.24 (b).

Ces travaux menés par l'équipe de Martin [Martin 2006], [Olmos 2009b], [Yan 2013] constituent une avancée majeure dans la modélisation des évolutions de microstructure et de densification des empilements granulaires au cours du frittage. La MED adoptée permet de générer un nombre important de particules (jusqu'à 40000) en 3D. Le couplage de la diffusion surfacique et aux joints de grains a permis d'obtenir la densification dans la simulation du frittage. Dans la littérature, c'est la seule équipe (à notre connaissance) qui a travaillé sur la modélisation et la simulation du frittage de matériaux composites à inclusions rigides. Dans leur simulation, les effets de la taille des inclusions rigides et de leur fraction volumique sur la densification des compacts granulaires ont été étudiés.

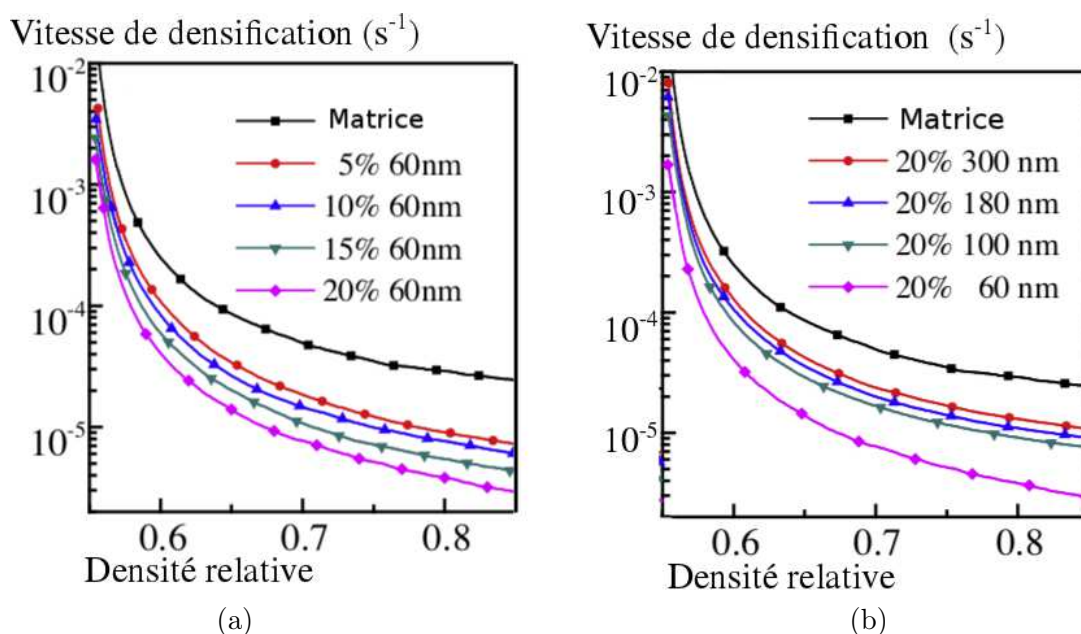


Figure 1.24 – Effet sur la vitesse de densification : (a) de la fraction volumique des inclusions ; (b) de la taille des inclusions [Yan 2013].

Cependant cette modélisation ne repose pas sur une description fine des mécanismes à l'échelle de la microstructure. De plus les lois de comportement des matériaux en présence ne sont pas modélisées, des lois de contact sont utilisées. Dans la modélisation, une forte hypothèse est également faite au niveau des particules de rayons différents. Aussi, le problème de la diffusion en volume n'est pas traité. Certains aspects du frittage tels que le dopage et le codopage ne sont pas abordés dans ces simulations.

1.9.2 Approche Eulérienne

Très récemment, Bruchon et al. [Bruchon 2010], [Bruchon 2011], [Bruchon 2012],

[Pino Muñoz 2013], [Tossoukpe 2013], [Bruchon 2013] ont abordé la modélisation du frittage à l'échelle des particules, dans une approche Eulérienne basée sur la Méthode des Eléments Finis. L'idée est de simuler le frittage des grains, directement à partir des modèles physiques de diffusion en surface, en volume et aux joints de grains décrits dans le Chapitre 1 par les Equations (1.6), (1.7), (1.9), (1.10), (1.11) et (1.12). La stratégie numérique de représentation des géométries adoptée est basée sur la Méthode Level-Set qui sera présentée dans le Chapitre 2. Cette approche, combinant la MEF et Level-Set, offre la possibilité de simuler les différents mécanismes de frittage séparément ou couplés, en trois dimensions. Elle permet de prendre en compte les lois de comportement mécanique des matériaux étudiés, et surtout de faire une description fine des géométrie des grains, pour gérer proprement tous les changements topologiques qui ont lieu au cours du frittage. De façon globale, les différentes étapes de la simulation du frittage peuvent être décrites comme suit : la mise en place de l'empilement granulaire, le calcul des flux de matière selon les chemins de diffusion, le calcul de la vitesse de diffusion associée au flux de matière, et l'évolution de l'empilement selon une équation de transport (voir Chapitre 2). Ces étapes se répètent à chaque pas de temps jusqu'à la fin de la simulation.

La diffusion en surface et la diffusion en volume, ainsi que leur couplage sont entièrement traités ; la diffusion aux joints de grains quant à elle, constitue les travaux actuels de recherche de l'équipe de Bruchon et al.

Par souci de clarté, la modélisation de frittage qui a été développée par cette équipe, ainsi que les stratégies numériques basées sur la méthode Level-Set et qui ont permis de réaliser les simulations éléments finis du frittage par diffusion surfacique et volumique ne seront pas présentées dans cette partie. Elles seront plutôt précisées dans le Chapitre 2.

1.10 Conclusion

Ce premier chapitre a d'abord permis de décrire le frittage et de le situer comme une étape importante du procédé d'élaboration de pièces par métallurgie des poudres. Il a permis de présenter les différents mécanismes mis en jeu au cours de ce procédé de consolidation. Ce chapitre a également permis de décrire l'effet des éléments dopants, ainsi que celui des inclusions sur l'évolution de la microstructure et de la densification des compacts de poudre. Les modélisations physiques, analytiques et numériques des principaux mécanismes de transport de matière à l'échelle particulaire rencontrées dans la littérature pour expliquer et compléter les acquis expérimentaux ont été détaillées.

Parmi les modèles numériques, l'approche eulérienne basée sur la méthode Level-Set permet de modéliser à l'échelle des grains le comportement réel des matériaux en présence, et surtout de décrire finement la géométrie des interfaces afin de suivre avec précision tous les changements topologiques dans les simulations 3D du procédé de frittage. Le présent travail se situe dans ce cadre eulérien, et plus précisément dans la continuité des développements de [Bruchon, Pino-Muñoz, Drapier et Valdivieso] en vue de prendre en compte les aspects de dopage et de multimatériaux au cours du processus du frittage. C'est pourquoi nous présenterons dans le Chapitre 2 les travaux de [Bruchon, Pino-Muñoz, Drapier et Valdivieso] et détaillerons la stratégie de la méthode Level-Set, base de ces développements, qui sera adoptée dans cette thèse.

Simulation du frittage dans le contexte Level-Set

Sommaire

2.1	Méthode Level-Set	33
2.1.1	La fonction Level-Set	34
2.1.2	Transport et réinitialisation de la fonction Level-Set	35
2.2	Filtre de la fonction Level-Set	37
2.3	Technique d'adaptation de maillage	39
2.4	Diffusion en surface dans le contexte Level-Set	44
2.5	Diffusion en volume dans le contexte Level-Set	46
2.5.1	Couplage des diffusions surfacique et volumique	48
2.6	Conclusion	51

Ce chapitre présentera la stratégie de la modélisation du frittage dans un contexte Level-Set que nous avons adopté dans cette thèse. Nous établirons les équations définissant cette technique Level-Set et l'équation qui permet le transport de la fonction définissant la Level-Set. Des techniques permettant de lisser la fonction level-set, combinées avec une technique d'adaptation de maillage y seront également présentées. Après la présentation de cette stratégie Level-Set, nous préciserons les développements effectués dans ce cadre par Bruchon et al. pour la simulation du frittage par diffusions surfacique et volumique.

2.1 Méthode Level-Set

La méthode Level-Set a été introduite dans les années 80 par Osher et Sethian [Osher 1988]. C'est une technique numérique qui permet de décrire et de suivre avec précision la position et l'évolution d'une interface donnée. Cette interface Γ correspond à l'iso-valeur zéro de la fonction Level-Set $\phi(\underline{x}, t)$:

$$\Gamma(t) = \{\underline{x} \in \mathbb{R}^d, \phi(\underline{x}, t) = 0\} \quad (2.1)$$

La méthode Level-Set offre de nombreux avantages. Elle permet de calculer naturellement les propriétés géométriques telles que les champs des normales aux surfaces et leur courbure moyenne. L'approche Level-Set est un outil qui aide à simuler une large variété de phénomènes physiques qui impliquent une évolution d'interfaces subissant de fortes déformations et des changements topologiques importants. Quelques unes de ces applications concernent les travaux

de Bernacki [Bernacki 2008] sur la modélisation de la recristallisation dans les matériaux polycrystallins, et la simulation numérique de flambage de fluides [Ville 2011]. Les travaux de Bruchon et al. sur la simulation d'évolution d'empilement granulaire par diffusion surfacique [Bruchon 2011, Bruchon 2012] et par diffusion volumique [Pino Muñoz 2013, Bruchon 2012] constituent des applications qui montrent l'intérêt de cette méthode pour la simulation du frittage à l'échelle des particules. Les détails sur cette modélisation du frittage dans le contexte Level-Set seront donnés à la fin de ce chapitre.

Nous présentons ici la formulation mathématique de la méthode Level-Set, son transport, et ses équations de réinitialisation.

2.1.1 La fonction Level-Set

Soit $\Omega \in \mathbb{R}^d$ un domaine de l'espace. Ω est composé de deux sous-domaines ayant pour interface Γ . La fonction $\phi : \Omega \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$ à valeur réelle, appelée Level-Set est décrite dans le temps et dans l'espace comme :

$$\phi(\underline{x}, t) \begin{cases} < 0 & \text{si } \underline{x} \in \Omega \\ > 0 & \text{si } \underline{x} \notin \Omega \\ = 0 & \text{si } \underline{x} \in \Gamma \end{cases} \quad (2.2)$$

où \underline{x} est un point de \mathbb{R}^d et ϕ est évaluée au temps t .

La fonction Level-Set ϕ est généralement considérée comme une fonction distance signée définie par l'Equation (2.3) :

$$\phi(\underline{x}, t) = \begin{cases} -d(\underline{x}, \Gamma) & \text{si } \underline{x} \in \Omega \\ d(\underline{x}, \Gamma) & \text{si } \underline{x} \notin \Omega \\ 0 & \text{si } \underline{x} \in \Gamma \end{cases} \quad (2.3)$$

où $d(\underline{x}, \Gamma)$ correspond à la distance de tout point \underline{x} du domaine à l'interface Γ . Dans ce cas la fonction Level-Set $\phi(\underline{x}, t)$ est une fonction continue dont la norme du gradient vaut l'unité : $\|\nabla\phi\| = 1$; ceci est une propriété intéressante qui sera exploitée par la suite.

La Figure 2.1 montre la fonction Level-Set à valeurs sur l'axe Z, pour un cercle de rayon $R = 0.3$.

Comme cela a été introduit, la methode Level-Set offre l'avantage de permettre le calcul de la normale, (Equation (2.4)), et de la courbure moyenne, (Equation (2.5)), de la surface considérée :

$$\underline{n} = \frac{\nabla\phi}{\|\nabla\phi\|} \quad (2.4)$$

$$\kappa = \nabla \cdot \frac{\nabla\phi}{\|\nabla\phi\|} = \nabla \cdot \underline{n} \quad (2.5)$$

Ces champs de normales et de courbures fournis par la fonction level-set sont définis en tout point du domaine de calcul.

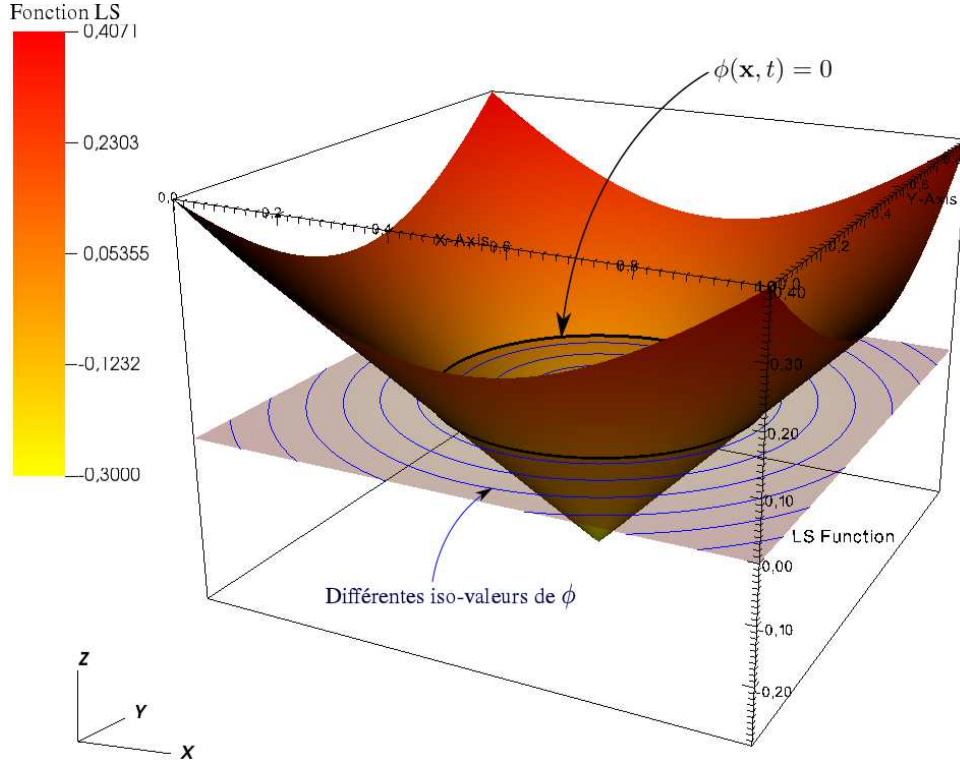


Figure 2.1 – Représentation géométrique d'une fonction Level-Set : cas d'un cercle

Maintenant, nous abordons l'aspect transport de la fonction Level-Set ainsi que la technique de réinitialisation qui l'accompagne.

2.1.2 Transport et réinitialisation de la fonction Level-Set

– Transport

Le but principal de la méthode Level-Set est de décrire l'évolution d'une interface. En considérant une interface Γ définie comme l'iso-valeur zéro de la fonction Level-Set ϕ , et une vitesse \underline{v} , l'évolution de ϕ est donnée par :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \phi = 0 \quad (2.6)$$

L'Equation (2.6) décrit la convection de la fonction Level-Set ; ce transport se fait à partir de la configuration initiale c'est-à-dire $\phi(\underline{x}, t = 0) = \phi_0(\underline{x})$ et dépend uniquement de la vitesse $\underline{v}(\underline{x}, t)$ qui sera fournie par le phénomène physique étudié. La condition aux limites de Dirichlet $\phi = a_0$ (a_0 est une constante) sera imposée sur le bord entrant du domaine de calcul défini par $\{\underline{x} \in \partial\Omega ; \underline{v} \cdot \underline{n} < 0\}$ où les champs normales \underline{n} sont orientés vers l'extérieur de Ω .

En transportant la fonction Level-Set avec la vitesse \underline{v} à l'aide de l'Equation (2.6), la propriété $\|\nabla \phi\| = 1$ n'est en général pas préservée [Osher 1988]. En particulier, la fonction ϕ , solution de l'Equation (2.6) peut développer des pics de gradients au voisinage de l'interface $\{\phi = 0\}$ et par conséquent la fonction Level-Set perd ses propriétés métriques. En outre, ces pics de gradients rendent très difficiles la résolution de l'équation de transport avec la méthode des éléments

finis classiques. Pour palier à ces problèmes, une étape dite de réinitialisation est généralement considérée [Malladi 1995, Peng 1999].

– **Réinitialisation**

L'étape de réinitialisation permet à la fonction Level-Set de recouvrer ses propriétés métriques à tout instant t , tout en conservant l'iso-valeur zéro de la surface inchangée. En suivant la méthodologie introduite dans [Sussman 1999], la technique utilisée pour la réinitialisation de ϕ consiste à résoudre de façon itérative l'équation de type Hamilton Jacobi [Peng 1999]

$$\begin{cases} \frac{\partial \beta}{\partial \tau} + s(\phi)(\|\nabla \beta\| - 1) = 0 \\ \beta(\underline{x}, \tau = 0) = \phi(\underline{x}, t) \end{cases} \quad (2.7)$$

jusqu'à l'état stationnaire $\partial \beta / \partial \tau = 0$, où τ est un paramètre réel considéré comme temps virtuel, $s(\phi)$ est le signe de $\phi(\underline{x}, t)$ et vaut zéro quand $\phi = 0$. De cette définition, l'isovaleur-zéro de β qui coïncide avec l'isovaleur-zéro de $\phi(\underline{x}, t)$ à $\tau = 0$, reste inchangée durant l'étape itérative. La fonction signe $s(\phi)$ est discontinue, c'est pourquoi elle est régularisée et prend la forme

$$s(\phi) = \frac{\phi}{\sqrt{\phi^2 + h_K^2}} \quad (2.8)$$

où h_K est la distance de réinitialisation, elle dépend du problème considéré.

Dans la pratique, l'état stationnaire de solution β_* (Equation (2.7)) n'a pas besoin d'être atteint : deux ou trois itérations suffisent pour recouvrer les propriétés métriques de ϕ de part et d'autre de l'isovaleur-zéro.

Il faut remarquer que l'Equation (2.7) peut être ramenée à une équation de type convection pure au même titre que l'Equation (2.6). Sa réécriture donne :

$$\begin{cases} \frac{\partial \beta}{\partial \tau} + \underline{v}_c \cdot \nabla \beta = s(\phi) \\ \beta(\underline{x}, \tau = 0) = \phi(\underline{x}, t) \end{cases} \quad (2.9)$$

avec l'utilisation de la relation $\nabla \beta \cdot \nabla \beta = \|\nabla \beta\|^2$ qui permet d'introduire la vitesse de convection \underline{v}_c de la forme

$$\underline{v}_c = s(\phi) \frac{\nabla \beta}{\|\nabla \beta\|} \quad (2.10)$$

Une nouvelle approche a été récemment développée dans [Coupez 2006] : elle consiste à intégrer l'étape de réinitialisation directement dans l'Equation (2.6) de transport (convection) : on parlera de réinitialisation convective.

– **Réinitialisation convective**

Le principal but de cette technique est de réduire les temps de calcul. Au lieu d'avoir à résoudre le problème de transport de la fonction Level-Set (Equation (2.6)), et ensuite réinitialiser cette fonction (Equation (2.7)), il suffira de résoudre une seule équation qui déplace la fonction Level-Set avec ses propriétés métriques.

Pour ce faire, un paramètre λ reliant le pas de temps fictif τ au pas de temps réel t est introduit :

$$\lambda = \frac{\partial \tau}{\partial t} \quad (2.11)$$

En écrivant :

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial \beta}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} = \lambda \frac{\partial \beta}{\partial \tau} \quad (2.12)$$

et en remplaçant l'Equation (2.12) dans l'Equation (2.9) on obtiendra une équation de réinitialisation dépendant cette fois-ci du temps réel

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} + \lambda \underline{v}_c \cdot \nabla \beta = \lambda s(\phi) \quad (2.13)$$

Du moment que la fonction β est évaluée en temps réel, on va considérer qu'elle évolue avec une vitesse réelle \underline{v} comme dans l'Equation (2.6). De là, l'Equation (2.13) sera réécrite maintenant comme une équation de convection-réinitialisation de la fonction Level-Set ϕ .

Une combinaison de vitesse de convection physique au voisinage de l'interface et de la vitesse de réinitialisation \underline{v}_c apparaît donc comme cela peut bien être remarqué dans :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} + (\underline{v} + \lambda \underline{v}_c) \cdot \nabla \phi = \lambda s(\phi) \\ \phi(\underline{x}, t = 0) = \phi_0(\underline{x}) \end{cases} \quad (2.14)$$

Ceci est une équation de convection pure, au même titre que l'Equation (2.6) ; elle se traite donc avec les méthodes stabilisées SUPG [Mesri 2009].

La méthode Level-Set et ses équations permettant de faire évoluer une structure sont maintenant connues. Une meilleure définition de la fonction Level-Set peut permettre d'avoir plus de précision dans les calculs numériques et aussi de réduire les temps de calcul. Nous présenterons pour ce faire ce qui suit.

2.2 Filtre de la fonction Level-Set

La méthode Level-Set peut être généralisée à une fonction ayant des propriétés plus intéressantes que celles d'une fonction distance. Cette technique donnera une fonction qui s'appellera une Level-Set "filtrée". C'est une stratégie qui permet de localiser les propriétés de la fonction Level-Set dans une bande relativement étroite autour de l'interface. Cette technique permet de réduire le coût de calcul et de limiter les instabilités numériques. Un filtre "tangente hyperbolique" ou un filtre "sinusoïdal" peut être appliqué à la fonction distance.

– Filtre tangente hyperbolique

Le filtre tangente hyperbolique de la fonction distance signée peut être donné au temps $t = 0$ par

$$\phi(\underline{x}, t = 0) = E \tanh \frac{d(\underline{x})}{E} \quad (2.15)$$

où $d(\underline{x})$ est la fonction distance signée à l'interface, et E est un paramètre numérique, pouvant être considéré comme l'épaisseur de l'interface.

La propriété de réinitialisation recherchée ne sera plus $\|\nabla \phi\| = 1$ comme dans le cas d'une fonction distance signée. En effet, le gradient de la fonction filtrée de l'Equation (2.15) s'écrit :

$$\nabla\phi = [1 - \tanh^2(\frac{d}{E})]\nabla d \quad (2.16)$$

où la relation $\frac{d}{dx}(\tanh(x)) = 1 - \tanh^2 x$ est utilisée. Comme d est une fonction distance, $\|\nabla d\| = 1$. Par ailleurs, de l'Equation (2.15), découle la relation $\tanh(d(x)/E) = \phi/E$. Par conséquent, la condition de réinitialisation à retrouver avec cette fonction Level-Set filtrée, peut être exprimée comme suit

$$\|\nabla\phi\| = |1 - \frac{\phi^2}{E^2}| \quad (2.17)$$

Ainsi l'étape de réinitialisation qui découle de la condition donnée par l'Equation (2.17) consiste à résoudre de façon itérative l'équation suivante

$$\begin{cases} \frac{\partial\beta}{\partial\tau} + s(\phi)\|\nabla\beta\| = s(\phi)\|1 - \frac{\beta^2}{E^2}\| \\ \beta(\underline{x}, \tau = 0) = \phi(\underline{x}, t) \end{cases} \quad (2.18)$$

– Filtre sinusoïdal

Une fonction sinus peut aussi être utilisée comme filtre de la fonction distance $d(\underline{x})$. Elle est définie dans les travaux de Coupez [Coupez 2006, Ville 2011] comme suit :

$$\phi(\underline{x}, t) = \begin{cases} \frac{2E}{\pi} & \text{si } d(\underline{x}) > E \\ \frac{2E}{\pi} \sin \frac{\pi}{2E}d & \text{si } -E \leq d(\underline{x}) \leq +E \\ -\frac{2E}{\pi} & \text{si } d(\underline{x}) < -E \end{cases} \quad (2.19)$$

E étant l'épaisseur de la bande autour de l'interface où $d(\underline{x})$ est filtrée. Avec cette définition, la dérivée de ϕ est écrite comme suit

$$\nabla\phi = \cos(\frac{\pi}{2E}d) \cdot \nabla d \quad (2.20)$$

Et ainsi en utilisant cette relation trigonométrique $\sin^2 k + \cos^2 k = 1$, la condition de réinitialisation devenant donc :

$$\|\nabla\phi\| = \sqrt{1 - \left(\frac{\pi}{2E}d\right)^2} \quad \text{si } -E \leq d(\underline{x}) \leq +E \quad (2.21)$$

Dans ce travail, une fonction filtre tangente hyperbolique sera utilisée. Nous montrerons toutefois une comparaison d'une fonction Level-Set filtrée avec ces deux fonctions dans la section qui suivra.

Pour résoudre toutes les équations liées à la méthode Level-Set, une discrétisation éléments finis s'impose. Une adaptation de maillage au niveau des interfaces est nécessaire pour la précision dans les calculs. Toutes les simulations qui sont présentées par la suite ont été réalisées avec la Librairie C++ *CimLib* qui est un code de calcul fortement parallèle développé au Centre des Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) de l'Ecole des Mines de Paris.

2.3 Technique d'adaptation de maillage

En vue d'une meilleure description des interfaces, la méthode Level-Set est combinée avec des techniques d'adaptation de maillage. Une stratégie d'adaptation anisotrope de maillage, développée par l'équipe de Coupez [Mesri 2008] sera utilisée dans ce travail. Cette technique permet de raffiner le maillage autour des interfaces, tout en gardant un nombre raisonnable de noeuds et de mailles. Une illustration d'adaptation de maillage en 3D sur deux grains tangents, de rayons identiques $r = 0,2 \mu m$ peut être observée sur la Figure 2.2. Cette adaptation anisotrope de maillage se fait de sorte que les éléments soient étirés dans la direction tangente à l'interface, alors que la taille de maille dans la direction normale à l'interface doit être petite. Cette technique d'adaptation de maillage est basée sur le calcul d'une métrique qui est un tenseur symétrique défini positif. Le calcul de cette métrique passe par la minimisation d'un estimateur d'erreur [Mesri 2008].

Pour illustrer les avantages de l'adaptation de maillage dans le contexte Level-Set, plusieurs configurations numériques et géométriques sont présentées en exemples. Deux grains tangents de rayons identiques $r = 0,2 \mu m$ sont immergés dans le domaine de calcul en 2D, dans différents cas. D'abord les deux grains sont représentés par une fonction Level-Set, distance signée (Equation (2.3)), et immergés dans un domaine sans que le maillage ne soit adapté autour de l'interface des grains, voir la Figure 2.3. L'isovaleur zéro de la fonction Level-Set est représentée en trait noir. Dans le deuxième cas (Figure 2.4), les grains sont décrits par une fonction Level-Set filtrée avec une fonction tangente hyperbolique (Equation (2.15), avec $E = 0,02 \mu m$), mais sans adaptation de maillage comme dans le cas précédent. La taille de maille minimale dans ces deux cas est de $0,008 \mu m$. Le troisième exemple est le même que le deuxième sauf qu'une adaptation de maillage est effectuée autour de l'interface, ceci peut être observée sur la Figure 2.5. Ici la taille de maille dans la direction tangente à l'interface est de $0,004 \mu m$ et de $0,002 \mu m$ dans la direction normale ; cette taille de maille devient de plus en plus grossière au delà de la bande d'épaisseur $E = 0,02 \mu m$. Le maillage de la Figure 2.5 est constitué de 17468 éléments et de 8746 noeuds, alors que le maillage initial non adapté (Figure 2.4) est constitué de 19800 éléments et de 9901 noeuds. On vérifie donc qu'à nombre d'éléments constants, l'adaptation permet d'améliorer la description de l'interface.

L'analyse des Figures 2.3 et 2.4 montre que le filtre permet d'avoir une fonction Level-Set quasi-constante en dehors d'une bande de largeur E autour de l'interface. Ceci permet d'annuler naturellement le terme convectif de l'Equation de transport (2.6) en dehors de cette bande, et donc limite les problèmes numériques liés à ce terme. L'adaptation de maillage qui peut être observée sur la Figure 2.5 permet une meilleure description des interfaces, et donc de sa normale et de sa courbure.

Nous illustrons sur la Figure 2.6 différentes configurations où la fonction Level-Set représentant les grains est en (a) non filtrée, en (b) elle est filtrée par la fonction tangente hyperbolique, en (c) le filtre sinusoïdal est utilisé. L'épaisseur de filtre choisi est $E = 0,02 \mu m$; le maillage est adapté dans ces 3 cas. Conformément à l'Equation (2.19) correspondant au filtre sinusoïdal, la fonction Level-Set vaut en valeur absolue $2\pi/E = 0,01273$ au delà de la bande d'épaisseur E . Dans les deux cas où la fonction Level-Set est filtrée, nous obtenons donc une distance constante au delà de la bande d'épaisseur E pour le filtre tangente hyperbolique, et $2\pi/E = 0,01273$ pour

le filtre en sinus. Le cas où la fonction Level-Set n'est pas filtrée, sa valeur varie entre $-0,19\mu m$ et $0,38\mu m$, ces valeurs dépendent de la taille des mailles.

La stratégie Level-Set telle que présentée jusqu'ici permettra de décrire avec précision la géométrie des interfaces et de suivre le mouvement d'une seule phase, par exemple solide dans le domaine de calcul. Elle sera donc bien adaptée dans le cadre de cette thèse au suivi des évolutions topologiques dans les matériaux monodopés.

Le codopage présenté dans le Chapitre 1, fait intervenir au moins deux phases de propriétés physico-chimiques différentes. Pour gérer cet aspect dans les simulations, une seule fonction Level-Set ne suffit pas pour décrire et suivre les évolutions des différentes phases. De même pour le cas de composites à inclusions rigides, nous sommes en présence de deux phases solides de propriétés mécaniques différentes et n'ayant pas la même réponse vis à vis de la diffusion. Les simulations du frittage en lien avec le codopage et les multimatériaux dans ce cadre eulerien nécessitent donc plus d'une fonction Level-Set.

Pour générer les empilements granulaires réguliers (Cubique Face Centrée, Cubique Centrée) ou non, ce sont les développements de Hitti et al. [Hitti 2011, Hitti , Hitti 2012], disponibles dans la librairie CimLib qui sont utilisés. La Figure 2.7 montre un exemple en 3D d'empilement de 2031 particules de taille comprise entre 0,02 et 0,08 μm , et de densité relative initiale égale à 0,602.

Par la suite, nous allons présenter les travaux de Bruchon et al. [Bruchon 2010] [Bruchon 2011], [Bruchon 2012], [Pino Muñoz 2013], [Bruchon 2013] dans le cadre Level-Set en vue de la simulation du frittage.

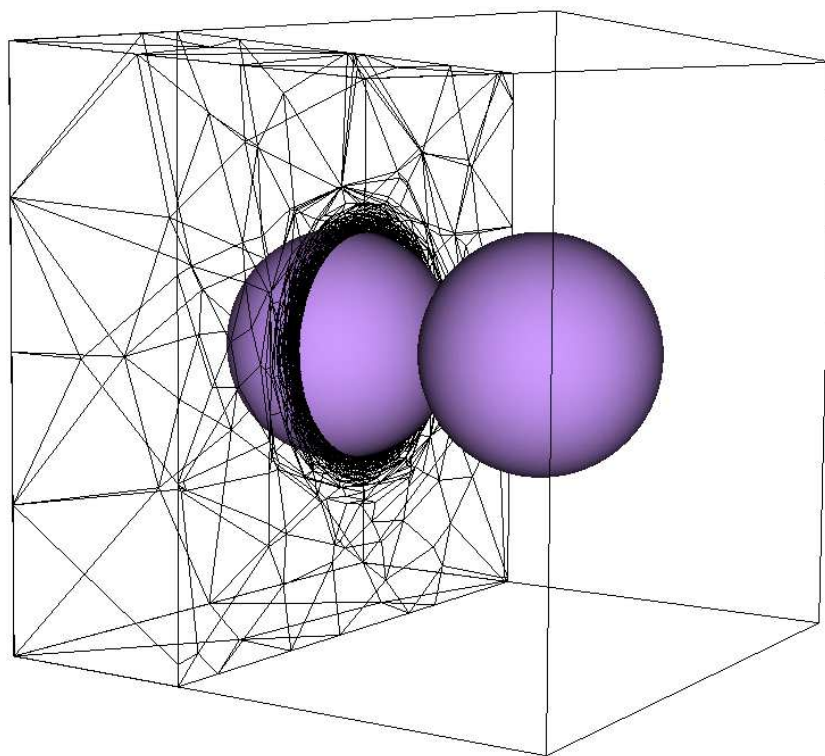


Figure 2.2 – Adaptation de maillage autour de l'interface de deux grains de rayon identique en 3D.

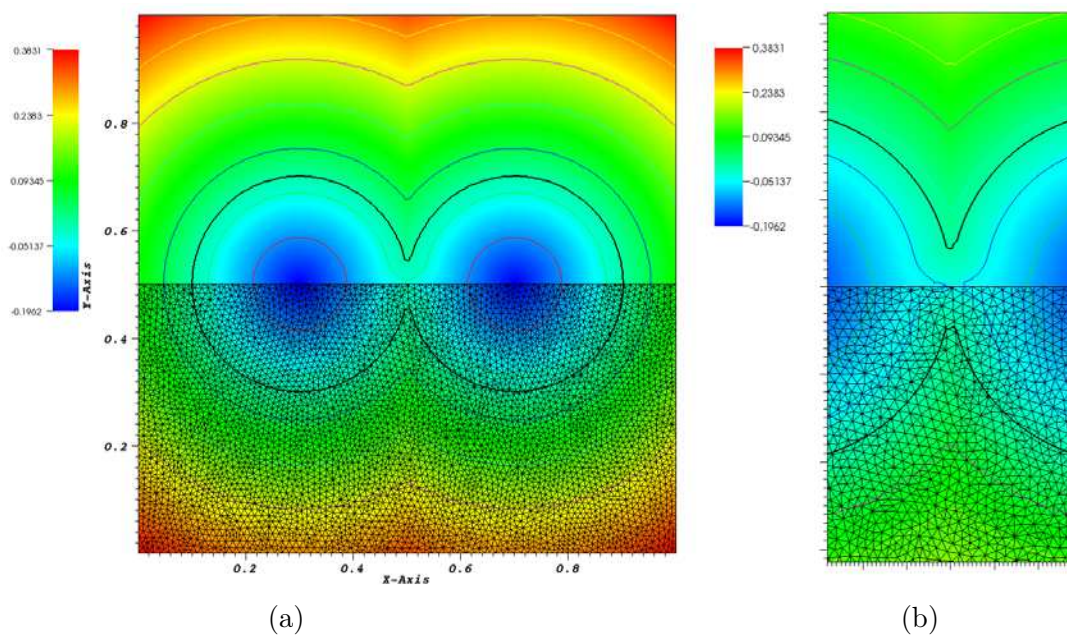


Figure 2.3 – (a) LS Initiale : non filtrée, l'isovaleur zéro est en noir ; (b) Zoom sur (a).

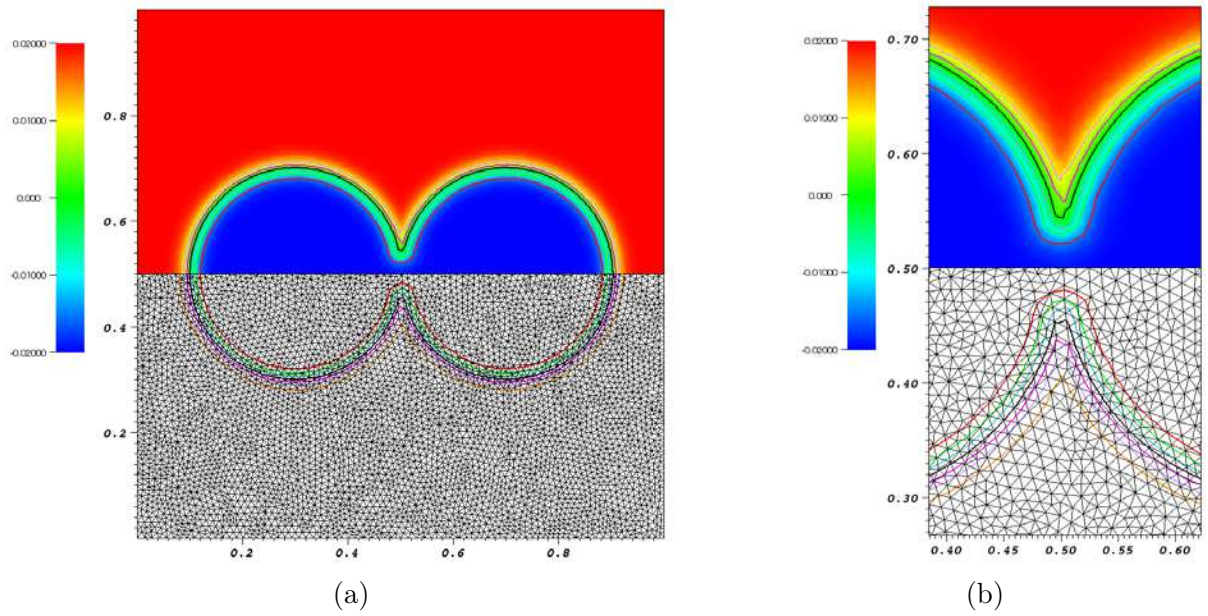


Figure 2.4 – (a) LS Filtrée sans adaptation de maillage; (b) Zoom sur (a).

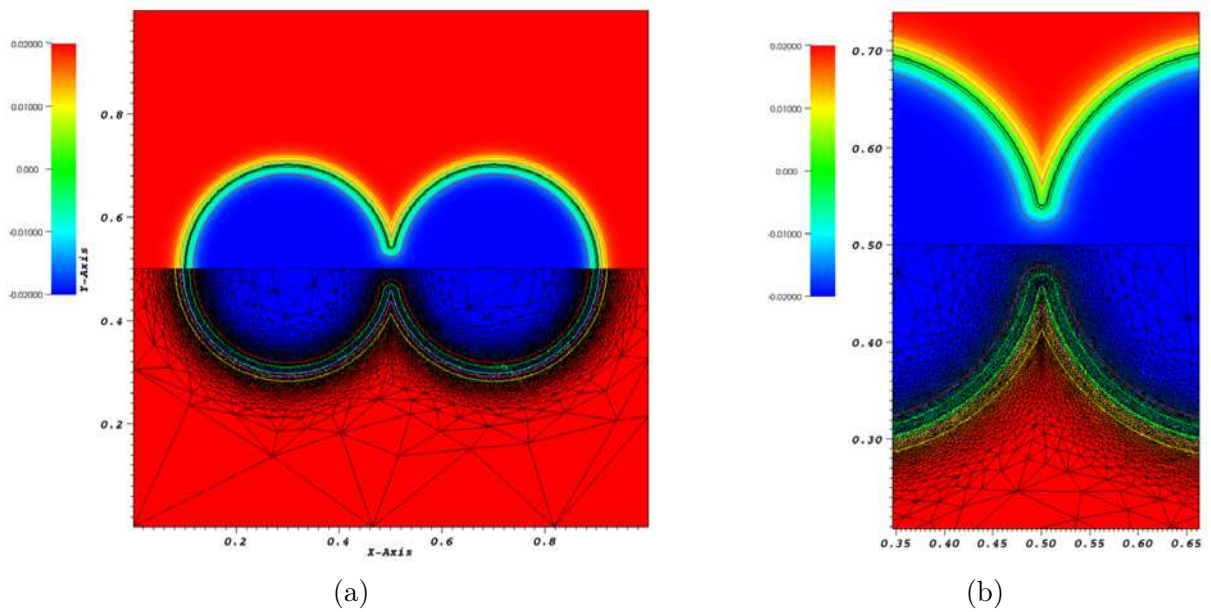


Figure 2.5 – (a) LS filtrée avec maillage adapté autour de l'interface des grains; (b) Zoom sur (a).

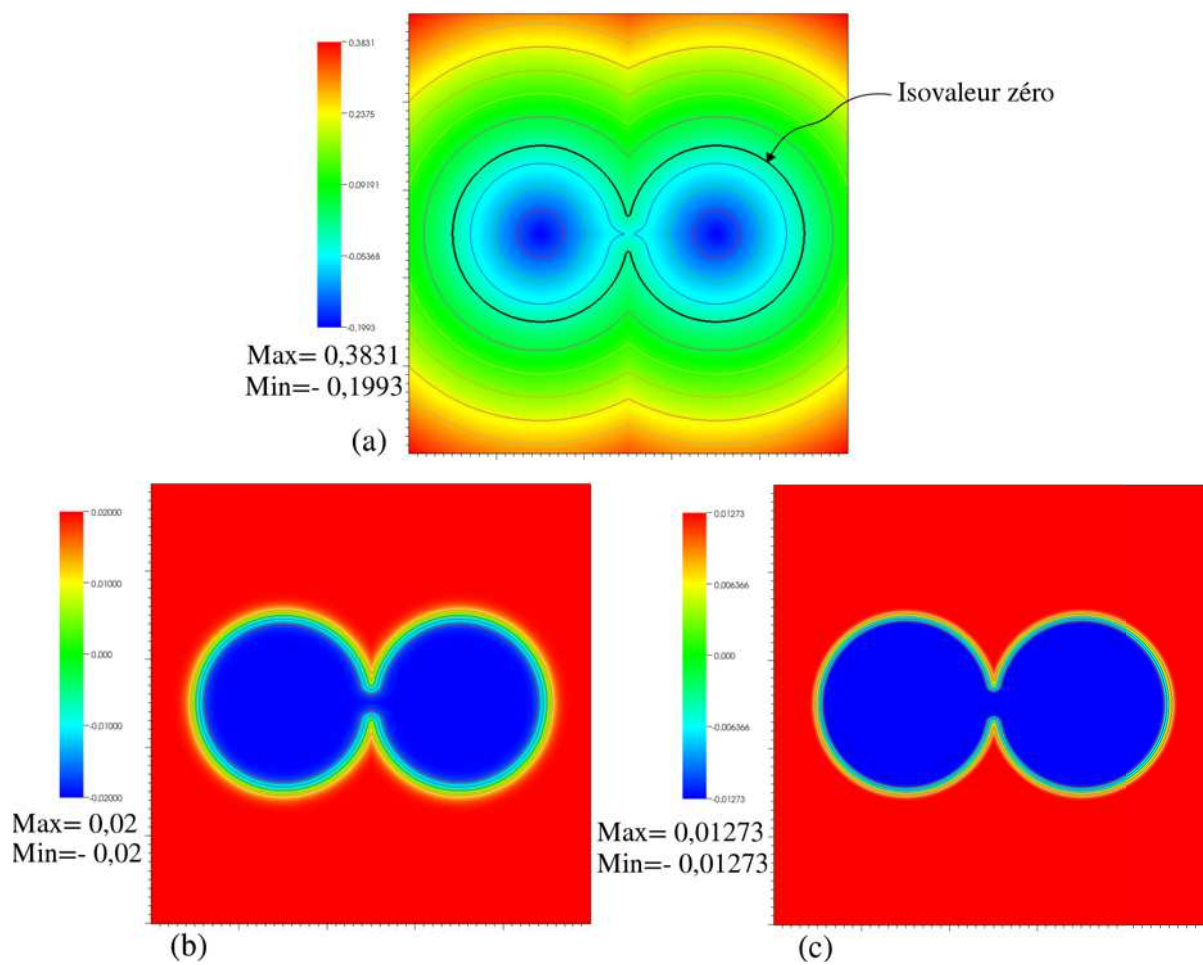


Figure 2.6 – Comparaison entre : (a) LS non filtrée, (c) LS filtrée en tangente hyperbolique, (b) LS filtrée en Sinus.

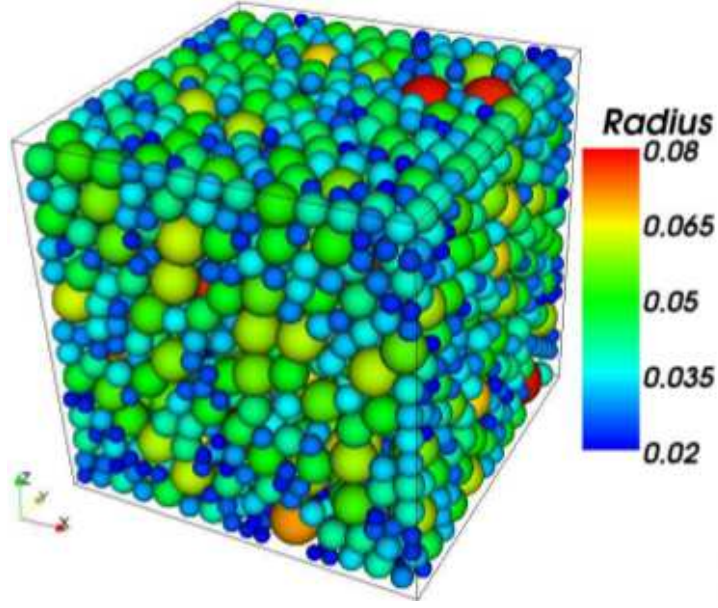


Figure 2.7 – Génération d’empilements granulaires [Hitti 2011]

2.4 Diffusion en surface dans le contexte Level-Set

Comme présenté dans la Section 1.3, le flux de matière surfacique \underline{j}^s est relié au gradient surfacique de la courbure

$$\underline{j}^s = -\frac{\delta_s D_s \gamma_{sv}}{kT} \underline{\nabla}_s \kappa \quad (2.22)$$

L’opérateur gradient surfacique $\underline{\nabla}_s$ est la composante tangentielle du gradient et est défini en fonction de la normale \underline{n} par

$$\underline{\nabla}_s \kappa = \underline{\nabla} \kappa - (\underline{\nabla} \kappa \cdot \underline{n}) \underline{n} = \underline{P} \underline{\nabla} \kappa \quad (2.23)$$

où \underline{P} est la matrice de projection sur le plan tangent à la surface libre des grains introduite, pour la simplicité de l’équation et est définie par :

$$\underline{P} = \underline{Id} - \underline{n} \otimes \underline{n} \quad (2.24)$$

\underline{Id} est la matrice identité, et \otimes est l’opérateur du produit tensoriel.

Le flux surfacique (Equation (2.22)), induit une vitesse de diffusion normale proportionnelle à la divergence de ce flux

$$\underline{v}^s = v^s \underline{n} = -(\Omega \underline{\nabla}_s \cdot \underline{j}^s) \underline{n} \quad \implies \quad v^s = \frac{D_s \gamma_{sv} \Omega}{kT} \Delta_s \kappa \quad (2.25)$$

où Δ_s est l’opérateur Laplacien surfacique.

En se référant à l'Equation (2.25) donnant la vitesse d'évolution des particules par diffusion surfacique, l'opérateur Laplacien surfacique $\Delta_s \kappa$ appliqué sur la courbure peut s'écrire dans le contexte Level-Set comme suit :

$$\Delta_s \kappa = \frac{1}{\|\nabla \phi\|} \nabla \cdot (\|\nabla \phi\| \nabla_s \kappa) \quad (2.26)$$

Ainsi la vitesse normale de diffusion peut être réécrite comme suit

$$v^s = B_0 \frac{1}{\|\nabla \phi\|} \nabla \cdot (\|\nabla \phi\| P(\phi) \nabla \kappa) \quad (2.27)$$

où $B_0 = D_s \gamma_{sv} \Omega / kT$.

Théoriquement, les Equations (2.4), (2.5), (2.23), (2.26) et (2.27) suffisent pour simuler le transport de matière par diffusion surfacique dans un context Level-Set. Cependant, l'expression de la vitesse de diffusion surfacique impliquant une dérivation d'ordre quatre de la fonction Level-Set, conduit à des problèmes de stabilité lorsque ces équations sont résolues par la méthode des éléments finis [Bruchon 2011]. D'autre part, dans ce travail la fonction Level-Set est considérée linéaire par élément ; son gradient, ou ses dérivées premières sont constantes par élément, et par conséquent ses dérivées d'ordre plus élevé valent zéro. Pour palier à ces difficultés numériques, Bruchon et al. [Bruchon 2010], [Bruchon 2011] ont proposé une technique qui consiste en une résolution d'une formulation mixte en courbure-Laplacien surfacique de courbure.

Le point clé de cette méthode est la stabilisation de cette formulation, en considérant à un temps t , la courbure moyenne qui sera définie par l'expression ci-après :

$$\kappa^t = \nabla \cdot \frac{\nabla \phi^{t+\frac{1}{2}}}{\|\nabla \phi^{t+\frac{1}{2}}\|} \quad (2.28)$$

où $\phi^{t+\frac{1}{2}}$ s'obtient par le développement au premier ordre de Taylor de la fonction ϕ au temps t :

$$\phi^{t+\frac{1}{2}} = \phi^t + \Delta t \frac{\partial \phi^t}{\partial t} \quad (2.29)$$

où Δt est le pas de temps.

Puisque la fonction Level-Set est solution de l'Equation de transport (2.6), $(\partial \phi^t / \partial t = -v_n^t \underline{n} \cdot \nabla \phi^t)$, le développement de Taylor (Equation (2.29)) peut être transformé en

$$\phi^{t+\frac{1}{2}} = \phi^t - \Delta t v_n^t \cdot \|\nabla \phi^t\| \quad (2.30)$$

En prenant en compte cette dernière expression dans l'Equation (2.28), un nouveau terme, couplant la courbure et le Laplacien de courbure apparaît. Ce terme est le terme de stabilisation fortement lié au pas de temps. La deuxième équation de la formulation mixte n'est rien d'autre que l'Equation (2.27). Les équations du système couplé s'écrivent alors comme suit :

$$\begin{aligned} \kappa^t + \nabla \cdot \left(\frac{\Delta t}{A} \nabla v_n^t \right) &= \nabla \cdot \left(\frac{1}{A} \nabla \phi^t \right) \\ v_n^t \|\nabla \phi^t\| - B_0 \nabla \cdot (\|\nabla \phi^t\| P(\phi^t) \nabla \kappa^t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

où $A = \|\nabla \phi^t - \Delta t \nabla v_n^{t-\Delta t}\|$.

Une formulation variationnelle sera développée pour la résolution de ce système couplé, plus de détails à ce sujet peuvent être trouvés dans [Bruchon 2011].

Les stratégies basées sur la méthode Level-Set, développées par Pino et al. [Pino Muñoz 2013], [Bruchon 2012], [Bruchon 2013] en vue de la simulation du frittage par diffusion volumique seront présentées dans la suite.

2.5 Diffusion en volume dans le contexte Level-Set

Conformément à la modélisation du frittage par diffusion en volume présentée dans le Chapitre 1, le flux en volume \underline{j}^v est proportionnel au gradient de la pression hydrostatique dans le matériau

$$\underline{j}^v = -A_1 \underline{\nabla} p \quad (2.32)$$

où $A_1 = (1 - f)D_v/kT$.

Ainsi, la détermination du flux volumique passe par le calcul de la pression hydrostatique et de son gradient dans les grains. Pour ce faire, une approche prenant en compte le comportement mécanique des particules a été développée par Pino et al. [Pino Muñoz 2013].

La méthode Level-Set est utilisée ici dans le cadre eulerien (domaine fixe). Le domaine de calcul ne contient pas que les particules solides : le milieu environnant est aussi pris en compte. Le problème mécanique résolu est donné par l'Equation (2.33) d'équilibre mécanique :

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} = \underline{0} \quad (2.33)$$

$\underline{\underline{\sigma}}$ représente le tenseur des contraintes de Cauchy des particules ou du fluide environnant, l'air.

La loi de comportement du milieu environnant (Equation (2.34)) sera associée à l'Equation (2.34) traduisant l'incompressibilité du fluide. Ainsi

pour le *milieu environnant* :

$$\underline{\underline{\sigma}}^f(\underline{v}) = 2\eta \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}(\underline{v}) - p \underline{\underline{\mathcal{I}}} \quad (2.34)$$

$$\text{div } \underline{v} = 0 \quad (2.35)$$

$\underline{\underline{\sigma}}^f$ étant le tenseur des contraintes dans le gaz, η est la viscosité dynamique, $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}$ est le tenseur taux de déformations, p est la pression et \underline{v} est la vitesse.

La loi de comportement du solide (Equation (2.36)) est associée à une relation entre la pression p et le déplacement \underline{u} (Equation (2.37)). Et donc

pour le *solide* :

$$\underline{\underline{\sigma}}^s(\underline{u}) = 2\mu_s \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{u}) - \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_s}{K_s}\right) p \underline{\underline{\mathcal{I}}} \quad (2.36)$$

$$\text{div } \underline{u} + \frac{p}{K_s} = 0 \quad (2.37)$$

$\underline{\underline{\sigma}}^s$ est le tenseur des contraintes dans le grain, $\underline{\underline{\varepsilon}}$ est le tenseur des déformations, μ_s et K_s sont respectivement le module de cisaillement et le module de compressibilité du solide.

Loi de Laplace

Le couplage entre le fluide et le solide est exprimé par la tension de surface agissant sur leur interface notée $\Gamma_{s/f}$:

$$[(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n})]|_{\Gamma_{s/f}} = \gamma_{sf} \kappa \underline{n} \quad (2.38)$$

où $[\cdot]|_{\Gamma_{s/f}}$ est le saut de pression à travers l'interface solide/gaz $\Gamma_{s/f}$, et \underline{n} est la normale sortante à $\Gamma_{s/f}$.

Par suite, les formulations variationnelles exprimées en vitesse-pression (\underline{v}, p) dans l'air, et en déplacement-pression (\underline{u}, p) dans les grains sont développées :

$$\int_{\Omega_f} 2\eta \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{v}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega_f} p \operatorname{div}(\underline{w}) dV = \int_{\Gamma_f} (\underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w} dS \quad (2.39)$$

$$\int_{\Omega_f} \operatorname{div}(\underline{v}) q dV = 0 \quad (2.40)$$

$$\int_{\Omega_s} 2\mu \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega_s} (1 - \frac{2}{3} \frac{\mu}{K}) p \operatorname{div}(\underline{w}) dV = \int_{\Gamma_s} (\underline{\underline{\sigma}}^s \cdot \underline{n}^s) \cdot \underline{w} dS \quad (2.41)$$

$$\int_{\Omega_s} \operatorname{div}(\underline{u}) q dV + \int_{\Omega_s} \frac{p}{K} q dV = 0 \quad (2.42)$$

\underline{w} et q sont les fonctions tests, Ω_f et Ω_s représentent les domaines occupés respectivement par le fluide (l'air), et le solide. $\Gamma_f = \partial\Omega^f$ est le bord du domaine occupé par le fluide (l'air) et $\Gamma_s = \partial\Omega^s$ le bord du domaine occupé par le solide.

Ces formulations faibles doivent être couplées en une seule formulation mixte en (\underline{v}, p) . Ainsi la vitesse sera définie par rapport à la dérivée temporelle du déplacement :

$$\underline{v} = \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} \quad (2.43)$$

Une discrétisation temporelle de type *Euler* sera ensuite introduite pour approcher l'Equation (2.43), ce qui permettra d'exprimer le déplacement \underline{u} à l'instant courant en fonction de la vitesse courante \underline{v} et du déplacement $\underline{u}^{t-\Delta t}$ à l'instant précédent ; soit :

$$\underline{u} = \underline{v} \Delta t + \underline{u}^{t-\Delta t} \quad (2.44)$$

Dans le but d'établir une seule formulation variationnelle couplée dans le cadre Level-Set, Pino et al. [Pino Muñoz 2013] ont introduit des fonctions de Heaviside qui dépendent de la fonction Level-Set, c'est-à-dire des fonctions présence. Soit $H^s(\phi)$, et $H^f(\phi)$ les fonctions de Heaviside du solide et du fluide respectivement :

$$H^s(\phi) = \begin{cases} 1 & \text{si } \phi < 0 \\ 0 & \text{si } \phi > 0 \end{cases} \quad (2.45)$$

$$H^f(\phi) = 1 - H^s(\phi) \quad (2.46)$$

ϕ étant une fonction Level-Set.

Finalement les formulations mixtes couplées en vitesse-pressure (\underline{v}, p) des Equations (2.39), (2.40), (2.41) et (2.42) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} 2(H^s \mu \Delta t + H^f \eta) \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{v}) : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega} (H^s \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu}{K}\right) + H^f) p \operatorname{div}(\underline{w}) dV \\ = \int_{\Gamma_{sf}} \gamma_{sf} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS + \int_{\bar{\Gamma}^f} (p_e \underline{n}) \cdot \underline{w} dS - \int_{\Omega} 2H^s \mu \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}^{t-\Delta t}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV \end{aligned} \quad (2.47)$$

et,

$$- \int_{\Omega} \operatorname{div}(\underline{v}) q dV - \int_{\Omega} \frac{H^s}{K \Delta t} p q dV = \int_{\Omega} \frac{H^s}{\Delta t} \operatorname{div}(\underline{u})^{t-\Delta t} q dV \quad (2.48)$$

où p_e est la pression de l'air correspondant à l'application d'une condition de type Neumann, une vitesse $\underline{v} = \underline{v}_c$ (condition de Dirichlet) est appliquée, $\Omega = \Omega^s \cup \Omega^f$ est le domaine de calcul, $\Gamma_{s/f} = \Omega^s \cap \Omega^f$ est l'interface solide/fluide, et $\bar{\Gamma}^f$ représente l'interface fluide/(bord du domaine de calcul).

Après la résolution du problème mécanique permettant de calculer la pression, et ensuite le flux volumique, il restera à déterminer la vitesse volumique qui fera évoluer la structure. La vitesse de diffusion volumique \underline{v}^v induite s'écrit conformément à l'Equation (1.10) présentée dans le chapitre précédent :

$$\underline{v}^v = v^v \underline{n} \quad ; \quad v^v = \Omega \underline{j}^v \cdot \underline{n}$$

où la vitesse normale v_v peut s'écrire dans le contexte Level-Set avec l'expression du flux en volume (Equation (2.32)) comme suit

$$v^v = \Omega A_1 \nabla p \cdot \frac{\nabla \phi}{\|\nabla \phi\|} \quad (2.49)$$

Les détails concernant la résolution complète du frittage par diffusion en volume dans le contexte Level-Set peuvent être retrouvés dans [Bruchon 2012], [Pino Muñoz 2013].

2.5.1 Couplage des diffusions surfacique et volumique

Le couplage entre les mécanismes de diffusion surfacique et volumique a été proposé par Pino et al. [Pino-Muñoz 2012], [Bruchon 2013]. Dans ces travaux les flux de matière en surface

$\underline{j}^s = -A_0 \nabla_s \kappa$ ($A_0 = D_s \gamma_{sv}/kT$) et en volume $\underline{j}^v = -A_1 \nabla p$ ($A_1 = (1-f) D_v/kT$) sont tout d'abord considérés indépendants. Ensuite ces deux mécanismes interviennent simultanément au cours de la simulation.

Comme présentées dans les sous-sections 2.4 et 2.5 les vitesses de diffusion surfacique \underline{v}^s et volumique \underline{v}^v sont orientées suivant la normale à l'interface :

$$\underline{v}^s = \Omega A_0 \Delta_s \kappa \underline{n} \quad (2.50)$$

$$\underline{v}^v = -\Omega A_1 (\nabla p \cdot \underline{n}) \underline{n} \quad (2.51)$$

où Ω est le volume atomique et \underline{n} est la normale sortante.

La vitesse de diffusion liée au couplage de ces deux mécanismes de frittage est donnée par :

$$\underline{v}^{couplage} = \underline{v}^s + \underline{v}^v = \Omega (A_0 \Delta_s \kappa - A_1 \nabla p \cdot \underline{n}) \underline{n} \quad (2.52)$$

La Figure 2.8 extraite de [Pino-Muñoz 2012] montre l'état géométrique du cou de deux grains identiques sous l'effet des mécanismes de diffusion en surface, en volume et du couplage de ces deux mécanismes de diffusion. Le couplage a conduit naturellement à un développement de cou plus avancé que les mécanismes de diffusion surfacique et volumique pris séparément. L'évolution du rayon du cou en fonction du temps, en échelle logarithmique a été évaluée pour ces trois cas (Figure 2.9). Les valeurs obtenues pour les pentes n , en diffusions surfacique et volumique correspondent à celles prédites par les modèles analytiques (voir Tableau 1.1).

Pino et al. [Pino-Muñoz 2012] ont généralisé leur simulation du frittage par diffusions en surface et en volume sur des empilements granulaires. Le cas d'un compact constitué d'environ 150 particules, soumis simultanément aux mécanismes de diffusion surfacique et volumique peut être observé sur la Figure 2.10.

La prise en compte des éléments dopants sur l'évolution microstructurale des compacts granulaires n'a pas été abordée dans ces simulations. De plus, la modélisation du frittage de multi-matériaux n'a pas été traitée dans ce contexte eulerien.

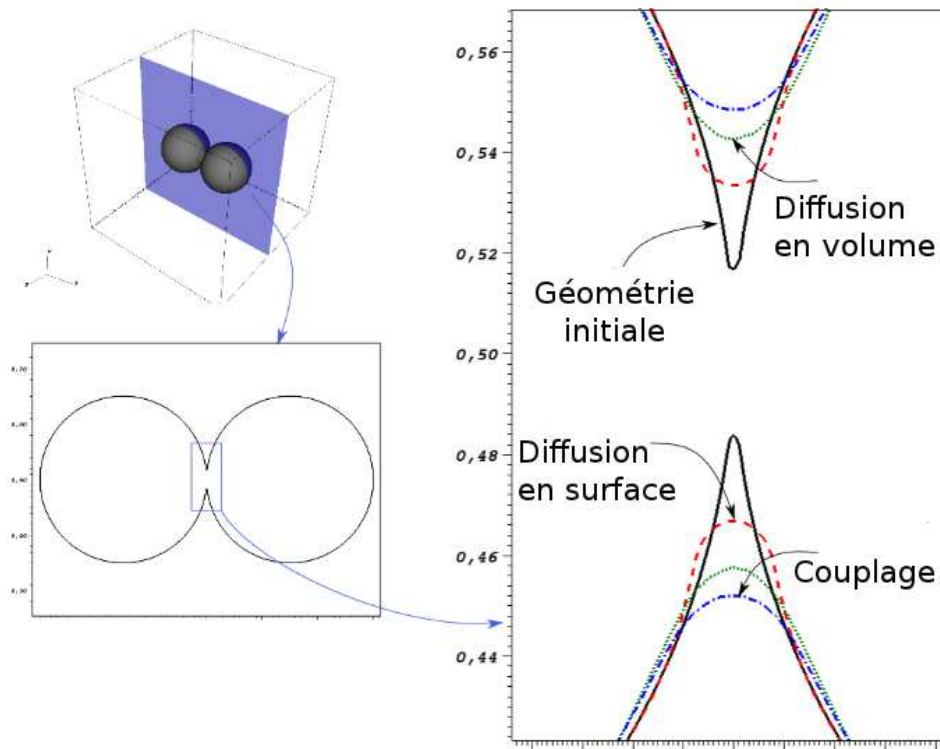


Figure 2.8 – Etat géométrique du cou entre deux grains après 65 pas de temps. [Pino-Muñoz 2012]

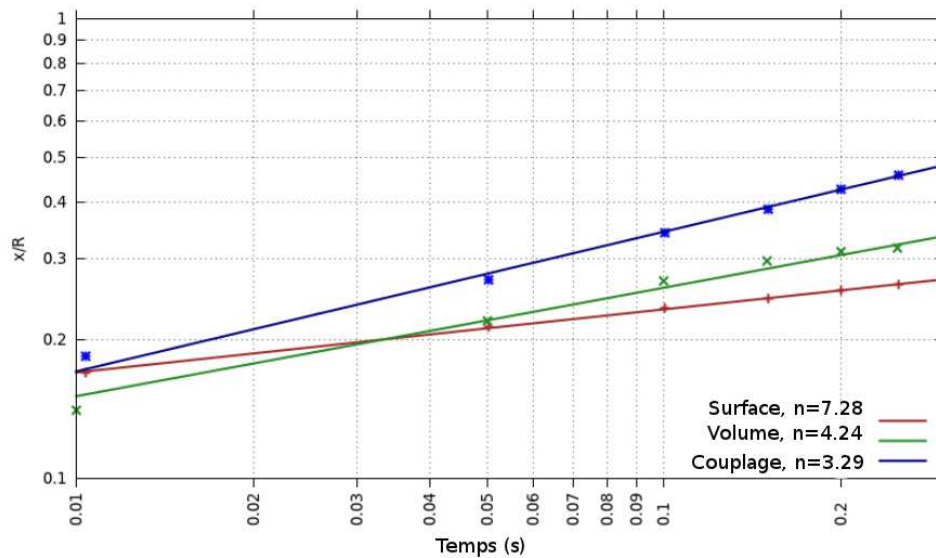


Figure 2.9 – Evolution dans le temps du rayon adimensionnel du cou x/R en échelle logarithmique. [Pino-Muñoz 2012]

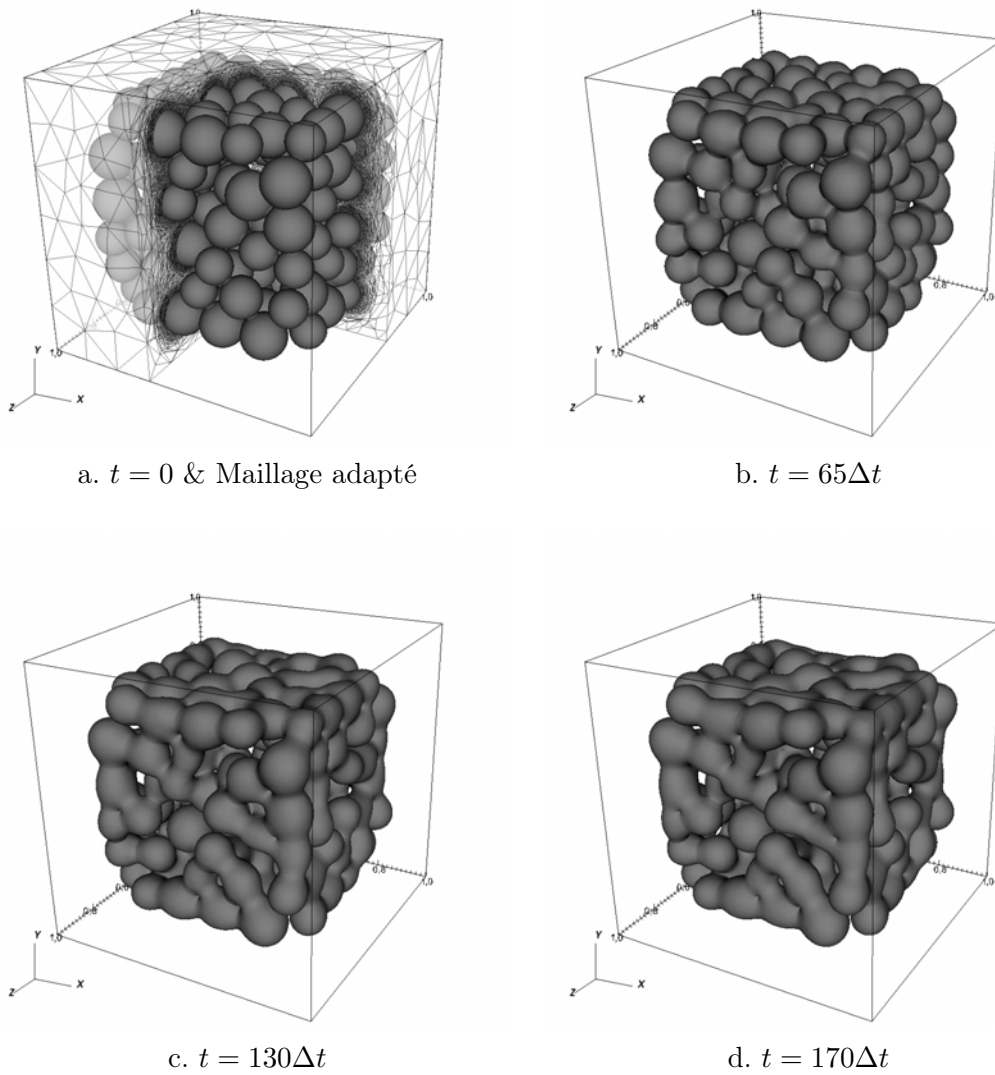


Figure 2.10 – Evolution dans le temps d’un compact granulaire soumis simultanément à la diffusion surfacique et la diffusion volumique.[Pino-Muñoz 2012]

2.6 Conclusion

Ce chapitre a été essentiellement consacré à la présentation de la stratégie numérique adoptée dans cette thèse : la méthode Level-Set. Les différentes équations formalisant cette méthode ont été détaillées. Dans ce cadre, des techniques permettant de lisser la fonction Level-Set, combinées avec une stratégie d’adaptation de maillage avec les éléments finis ont été présentées. Les développements effectués dans le contexte eulerien et plus précisément dans le cadre Level-Set par Bruchon et al., ainsi que certains de leurs résultats sur la simulation du frittage par diffusions surfacique et volumique ont également été présentés dans ce chapitre. Nous avons

souligné que du point de vue numérique, nos travaux concernant le monodopage seront traités par une seule fonction Level-Set, alors que les simulations du codopage et de multimatériaux feront intervenir plusieurs fonctions Level-Set.

Le chapitre suivant sera dédié à la modélisation et à la simulation des évolutions de microstructures dans un compact granulaire sous l'effet des phénomènes de diffusion en présence d'éléments dopants.

Frittage de matériaux dopés et codopés

Sommaire

3.1	Modélisation du frittage : prise en compte du dopage	53
3.1.1	Notion de défauts ponctuels	54
3.1.2	L'alumine : éléments constitutifs	54
3.1.3	Transport de matière par diffusion dans l'alumine dopée-MgO	57
3.2	Diffusion en surface	63
3.2.1	Algorithme de résolution	65
3.2.2	Résultats	66
3.2.3	Effet du codopage	73
3.3	Conclusion	83

Comme indiqué en début de ce manuscrit, les évolutions microstructurales et la densification des compacts de poudre sont très sensibles à l'ajout d'une petite quantité d'éléments dopants. Les mécanismes par lesquels les additifs conduisent à une densification complète sont diversement interprétés. Dans le cas de l'alumine dopée - MgO , Coble [Coble 1961] et d'autres auteurs [Harmer 1980, Berry 1986] ont soutenu que l'oxyde de magnésium MgO en solution solide dans l'alumine augmente la vitesse de densification par une augmentation du coefficient de diffusion volumique ou aux joints de grains. D'autres auteurs suggèrent que la magnésie augmente le coefficient de diffusion surfacique entraînant donc la croissance de grains [Harmer 1980] et une augmentation de la vitesse de densification [Heuer 1979]. Une modélisation complète qui prend en compte la physico-chimie des matériaux en présence, combinée avec une simulation numérique des évolutions de microstructure dans un empilement granulaire constituerait un outil important pouvant compléter les données expérimentales.

Ce chapitre est structuré de la façon suivante : la modélisation physico-chimique du frittage de matériaux dopés sera d'abord présentée, pour le cas de l'alumine. Les simulations numériques de la diffusion en surface prenant en compte l'effet du dopage et du codopage seront ensuite présentées.

3.1 Modélisation du frittage : prise en compte du dopage

Le modèle de dopage mis en place dans ce travail est une extension des développements de Readey [Readey 1966a] et repris par Gordon [Gordon 1973] sur le transport de matière dans un solide ionique dopé. La notion de défauts ponctuels sera rappelée, puis la modélisation sur le cas de l'alumine dopée magnésie sera développée.

3.1.1 Notion de défauts ponctuels

Dans un cristal réel, on peut distinguer deux principaux types d'éléments de structure ou éléments constitutifs [Sarrazin 2000] :

- ceux qui mettent en jeu des sites normaux du réseau, qu'ils soient cationiques (sites du sous-réseau des cations) ou anioniques (sites du sous-réseau des anions).
- ceux qui mettent en jeu des sites interstitiels matérialisés par des espaces laissés libres entre sites normaux du cristal parfait. Dans ce cas, c'est la nature de l'espèce chimique occupant ce type de sites dans le cristal réel qui permettra d'identifier le sous-réseau (anionique ou cationique) auquel ces éléments appartiennent.

Les lacunes sont des sites vacants normalement occupés par un atome alors que les interstitiels sont des atomes qui viennent s'insérer entre les atomes placés dans les sites normaux du réseau. Ce sont ces lacunes et atomes interstitiels qui constituent les principaux défauts ponctuels.

Ainsi lors du dopage, les cations étrangers s'introduisent préférentiellement dans le réseau cristallin pendant le frittage, c'est-à-dire en solution solide, et ils peuvent occuper les deux types de sites qui définissent les éléments de structure du cristal :

- *Les sites normaux* : on dit alors que l'atome étranger se positionne en substitution du cation ou de l'anion initialement en position normale.
- *Les sites interstitiels* : on dit que l'atome étranger s'insère en position interstitielle.

Le cas considéré dans ce travail concerne la diffusion dans l'alumine dopée $-MgO$. Les éléments de structure cristallographique de l'alumine et sa réponse vis à vis du dopage seront rappelés ici, en vue de la modélisation des problèmes de diffusion.

3.1.2 L'alumine : éléments constitutifs

La représentation de l'alumine (Al_2O_3) considère le réseau de l'oxygène définissant une structure hexagonale compacte dans laquelle l'aluminium occupe 2/3 des sites octaédriques, ce qui entraîne une légère distorsion de la maille hexagonale. Cette représentation peut être schématiquement observée sur la Figure 3.1.

Les principaux défauts ponctuels rencontrés dans le cas de l'alumine, sont les lacunes d'oxygènes $V_O^{\bullet\bullet}$, les lacunes d'aluminium V_{Al}''' et les ions aluminium interstitiels $Al_I^{\bullet\bullet\bullet}$ [Kroger 1984]. Un certain équilibre entre les défauts est nécessaire lorsque les ions normaux se déplacent dans le réseau cristallin. Les équilibres les plus connus pour l'alumine sont le désordre de Schottky et le désordre de Frenkel.

Le désordre de Frenkel admet que l'ion aluminium dans son mouvement, passe en position interstitielle, laissant son site normal inoccupé, ce dernier devient une lacune d'aluminium. Ceci entraîne donc la présence simultanée de lacunes d'aluminium et d'ions aluminium en position interstitielle (Figure 3.2 (b)) . L'équilibre de constitution du désordre de Frenkel s'écrit :

$$0 = Al_I^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Al}''' \quad (3.1)$$

A ce type de désordre est associée une constante dite de Frenkel donnée par :

$$K_F = [Al_I^{\bullet\bullet\bullet}][V_{Al}'''] \quad (3.2)$$

où $[V_{Al}''']$ et $[Al_I^{\bullet\bullet}]$ sont les concentrations respectives de lacunes et d'interstiels d'aluminium.

Concernant le désordre de Schottky, il correspond à la création simultanée de lacunes d'aluminium et d'oxygène : dans ce cas, l'ion aluminium quitte sa position normale pour se placer en une position inoccupée. La conservation de l'électroneutralité du cristal exigera la formation de trois lacunes d'oxygène pour deux lacunes d'aluminium créées (Figure 3.2 (a)). L'équilibre de la formation du désordre de Schottky s'écrit :

$$0 = 2V_{Al}''' + 3V_O^{\bullet\bullet} \quad (3.3)$$

Une constante K_S dite de Schottky est associée à ce désordre :

$$K_S = [V_{Al}''']^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 \quad (3.4)$$

où $[V_O^{\bullet\bullet}]$ est la concentrations en lacunes d'oxygène.

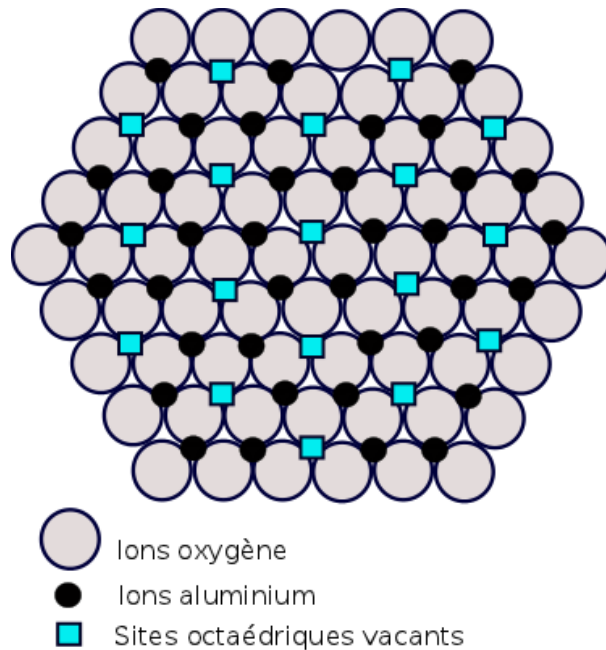


Figure 3.1 – Empilement des ions aluminium et oxygène dans l'alumine

Ces équilibres seront modifiés par l'introduction de dopants par diffusion dans le cristal. Cette modification dépend du degré d'oxydation du cation dopant par rapport à l'ion aluminium Al^{3+} . Ainsi, en considérant par exemple le MgO qui est un dopant pour l'alumine, l'ion magnésium Mg^{2+} de charge 2+, devra se substituer à l'ion aluminium Al^{3+} de charge 3+. Ceci provoquera un excès de charges négatives dans le cristal. La compensation de cette charge négative entraîne la création de lacunes d'oxygènes ou d'ions aluminium en position interstitielle.

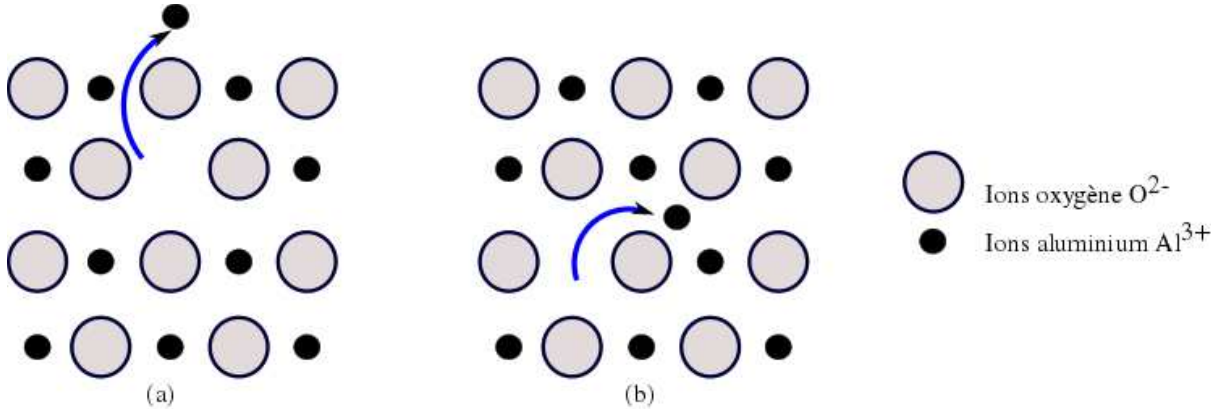


Figure 3.2 – Schématisation des défauts de l'alumine : (a) Désordre de Schottky, (b) Désordre de Frenkel [Papin 1997].

La neutralité électrique correspondant à cet équilibre s'écrit sous la forme :

$$3[V_{Al}'''] + [Mg'_{Al}] = 3[Al_I^{\bullet\bullet\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3.5)$$

où $[V_{Al}''']$, $[Mg'_{Al}]$, $[Al_I^{\bullet\bullet\bullet}]$ et $[V_O^{\bullet\bullet}]$ correspondent respectivement aux concentrations de lacunes d'aluminium, de magnésium en substitution de l'aluminium, d'interstitiels d'aluminium et de lacunes d'oxygène.

Cette Equation (3.5) d'équilibre peut être réécrite selon que l'alumine est considérée comme un solide de Schottky ou un solide de Frenkel.

Pour l'alumine de type Schottky dopée MgO , elle s'écrit

$$3[V_{Al}'''] + [Mg'_{Al}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3.6)$$

Cette équation montre que la concentration en lacunes d'oxygène augmente avec la quantité de dopant alors que celle des lacunes d'aluminium diminue quand la quantité en dopant augmente.

Pour l'alumine considérée comme un solide de Frenkel dopé MgO , l'Equation (3.5) donne la relation suivante

$$3[V_{Al}'''] + [Mg'_{Al}] = 3[Al_I^{\bullet\bullet\bullet}] \quad (3.7)$$

Avec cette Equation (3.7), il faut retenir que la concentration en aluminium interstitiel augmente avec la quantité de magnésium ajoutée alors que celle en lacunes d'aluminium diminue si la concentration en aluminium augmente.

Ces variations de concentrations de l'alumine de Schottky ou de Frenkel dopée MgO sont résumées en échelle logarithmique sur la Figure 3.3.

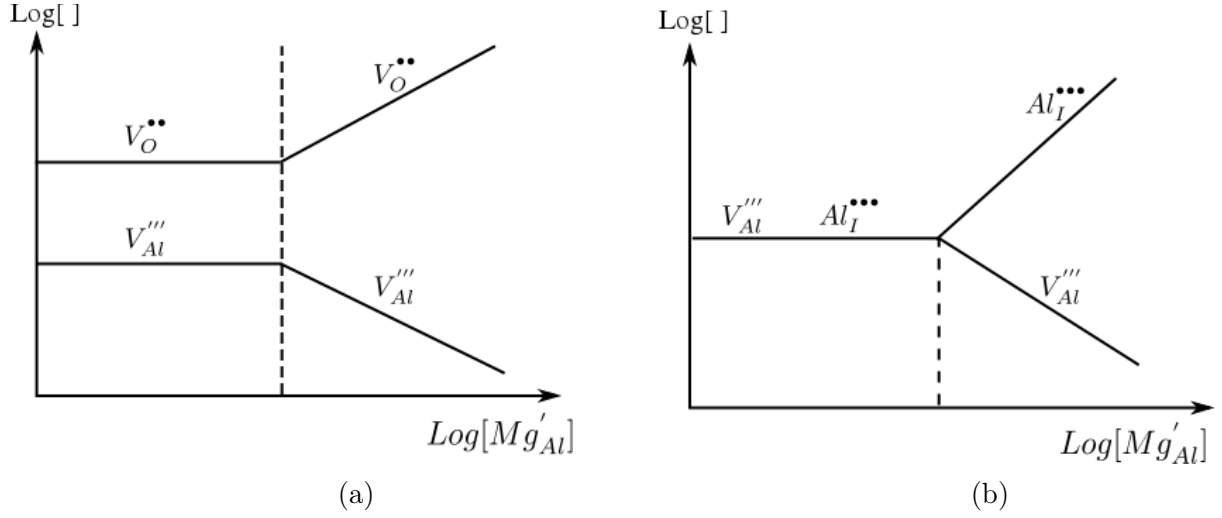


Figure 3.3 – Concentrations en défauts dans une alumine dopée au magnésium (a) purement Schottky; (b) purement Frenkel [Bernache-Assollant 1993].

3.1.3 Transport de matière par diffusion dans l'alumine dopée-MgO

L'alumine est donc considérée comme un composé ionique. La modélisation des mécanismes de diffusion au cours du frittage prend en compte les gradients de potentiels chimiques des espèces diffusantes. Un champ électrique interviendra dans cette modélisation : la présence des espèces anioniques (chargées négativement) et cationiques (chargées positivement) dans le matériau crée des moments dipolaires qui se traduisent par l'existence d'un champ électrique interne dit de Nernst \underline{E} [Howard 1964].

Ainsi les flux des différentes espèces chimiques considérées $i = Al, O, Mg$ sont donnés par l'Equation (3.8) :

$$\underline{J}_i = -L_i \underline{\nabla} \mu_i + \varepsilon_i L_i \underline{E} \quad (3.8)$$

où \underline{J}_i est le flux des espèces i , L_i est le coefficient d'Onsager, $\underline{\nabla} \mu_i$ est le gradient du potentiel chimique, ε_i sont les charges ioniques ($\varepsilon_{Al} = +3$, $\varepsilon_O = -2$, $\varepsilon_{Mg} = +2$) et \underline{E} est le champ électrique local.

Le coefficient d'Onsager L_i est donné par l'Equation (3.9) :

$$L_i = \frac{N_j^i X_i D_i}{kT} \quad (3.9)$$

où l'indice j représente les deux sous-réseaux (cationiques et anioniques) alors que l'indice i représente les espèces diffusantes, chacune de ces espèces appartenant à un sous-réseau j . Ainsi les espèces diffusantes Al et Mg appartiennent au sous réseau cationique, l'espèce O quant à elle appartient au sous-réseau anionique.

N_j^i est le nombre de sites du sous-réseau j par unité de volume ($j = Al, O$), X_i est la fraction de site de sous-réseau de l'espèce i , D_i est le coefficient d'autodiffusion de l'espèce i , k est la

constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Une attention particulière doit être portée sur la définition des coefficients d'autodiffusion des espèces. En effet le coefficient d'autodiffusion d'une espèce est liée à la concentration des défauts ponctuels du sous-réseau auquel appartient cette espèce et aux coefficients de diffusion intrinsèques de ces défauts [Philibert 1985]. Les principaux défauts ponctuels de l'alumine étant les lacunes d'oxygènes $V_O^{\bullet\bullet}$, les lacunes d'aluminium V_{Al}''' et les ions aluminium interstitiels $Al_I^{\bullet\bullet\bullet}$. Nous écrirons pour les deux sous-réseaux :

$$D_{Al} = X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}\theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} + X_{V_{Al}'''}\theta_{V_{Al}'''} \quad \text{et} \quad D_O = X_{V_O^{\bullet\bullet}}\theta_{V_O^{\bullet\bullet}} \quad (3.10)$$

où $X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}$, $X_{V_{Al}'''}$ sont les fractions de sites respectives des sous-réseau d'interstitiels et de lacunes d'aluminium; $\theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}$, $\theta_{V_{Al}'''}$, $\theta_{V_O^{\bullet\bullet}}$ sont respectivement les coefficients de diffusion intrinsèques des interstitiels d'aluminium, des lacunes d'aluminium et des lacunes d'oxygène.

Les flux de toutes les espèces diffusantes (Al, Mg, O) du système peuvent être écrits à partir de l'Equation (3.8) :

$$\underline{J}_{Al} = -L_{Al}\underline{\nabla}\mu_{Al} + 3L_{Al}\underline{E} \quad (3.11)$$

$$\underline{J}_O = -L_O\underline{\nabla}\mu_O - 2L_O\underline{E} \quad (3.12)$$

$$\underline{J}_{Mg} = -L_{Mg}\underline{\nabla}\mu_{Mg} + 2L_{Mg}\underline{E} \quad (3.13)$$

La présence d'anions et de cations dans le système va entraîner un équilibre chimique qui sera traduit par la relation d'électro-neutralité qui s'écrit en terme de flux de matière comme suit :

$$3\underline{J}_{Al} + 2\underline{J}_{Mg} - 2\underline{J}_O = 0 \quad (3.14)$$

En substituant les trois Equations ((3.11),(3.12), (3.13)) de diffusion de flux de matière dans l'Equation (3.14), on trouve la valeur du champ électrique de Nernst \underline{E} en fonction des gradients de potentiels chimiques des espèces :

$$\underline{E} = -\frac{3L_{Al}\underline{\nabla}\mu_{Al} + 2L_{Mg}\underline{\nabla}\mu_{Mg} - 2L_O\underline{\nabla}\mu_O}{9L_{Al} + 4L_{Mg} + 4L_O} \quad (3.15)$$

Connaissant les flux de matière de chaque espèce et les relations qui les lient les uns aux autres, il reste à déterminer le flux moléculaire de l'ensemble de ces espèces.

Le flux moléculaire $\underline{J}(Al_2O_3, MgO)$ est obtenu en utilisant l'équation suivante :

$$\underline{J} = \frac{\underline{J}_{Al}}{2} + \frac{\underline{J}_{Mg}}{3} = \frac{\underline{J}_O}{3} \quad (3.16)$$

La substitution de la valeur de \underline{E} dans les trois Equations de flux et la résolution de l'Equation (3.16), conduit au flux moléculaire \underline{J} :

$$\underline{J} = - \frac{L_{Al}L_O(2\underline{\nabla}\mu_{Al} + 3\underline{\nabla}\mu_O) + \frac{2}{3}L_{Mg}L_O(2\underline{\nabla}\mu_{Mg} + 2\underline{\nabla}\mu_O)}{9L_{Al} + 4L_{Mg} + 4L_O} \quad (3.17)$$

A ce stade, il reste à déterminer les gradients de potentiels chimiques dans l'Equation (3.17), ce qui permettra de simplifier au mieux le flux moléculaire complexe. Pour ce faire, nous allons procéder comme Readey [Readey 1966a], [Readey 1966b] à la construction de la fonction de partition [Hill 1960].

- Fonction de partition F

La fonction de partition F est une entité statistique qui décrit la façon avec laquelle l'énergie d'un système d'atomes est répartie parmi les éléments de structure du système. Dans le cas de l'alumine dopée-MgO, les éléments structuraux sont notamment $Al_I^{\bullet\bullet\bullet}$, V_{Al}''' , $V_O^{\bullet\bullet}$, Al , Mg , et O . Pour la clarté des équations, les notations simplifiées Al_I , V_{Al} , V_O désigneront respectivement $Al_I^{\bullet\bullet\bullet}$, V_{Al}''' , $V_O^{\bullet\bullet}$ dans l'écriture de la fonction de partition :

$$F = \sum_{N_{Al}, N_{Mg}, n_{Al_I}, n_{V_{Al}}, N_O, n_{V_O}} \frac{(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})! (N_O + n_{V_O})!}{N_{Al}! N_{Mg}! n_{Al_I}! n_{V_{Al}}!} \frac{(\lambda_{Al} q_{Al})^{N_{Al}} (\lambda_{Mg} q_{Mg})^{N_{Mg}} \dots}{(\lambda_O q_O)^{N_O} q_{V_{Al}}^{n_{V_{Al}}} q_{Al_I}^{n_{Al_I}} q_{V_O}^{n_{V_O}}} e^{-\frac{1}{kT} [(N_{Al} + N_O)U + N_{Mg}E_{Mg} + n_{Al_I}E_{Al_I} + n_{V_{Al}}E_{Al} + n_{V_O}E_O]} \quad (3.18)$$

où k est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, V est le volume du solide, $\lambda_i = e^{\frac{\mu_i}{kT}}$ est l'activité absolue de l'espèce i ($i = Al, O, Mg$), μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i , N_i est le nombre d'atomes de l'espèce i , $n_{V_{Al}}$ et n_{V_O} sont le nombre de lacunes des sous-réseaux Al et O respectivement, q_i est la fonction de partition de vibration de l'espèce i , q_{Al_I} , $q_{V_{Al}}$ et q_{V_O} sont respectivement la fonction de partition de vibration d'aluminium interstitiels et des lacunes des sous-réseaux, U est l'énergie par molécule d'alumine, E_{Al_I} , E_{Al} et E_O sont respectivement l'énergie de formation d'aluminium interstitiels et de lacunes de chaque sous-réseau, et E_{Mg} est l'énergie du réseau par ion dopant.

Chaque terme sommé dans la fonction de partition est proportionnel à la probabilité de trouver le système dans l'état d'énergie correspondant [Fowler 1940]. En supposant que le système est dans l'état le plus probable, les variables internes N_{Al} , N_{Mg} , n_{Al_I} , $n_{V_{Al}}$, N_O , n_{V_O} doivent maximiser le logarithme du terme générique sommé dans la fonction de partition F . Cette maximisation se fera sous les contraintes supplémentaires imposées par les Equations (3.19) et (3.20) respectivement de conservation de nombre de sites moléculaires η , et d'équilibre électrique local.

$$\frac{N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}}}{2} = \frac{N_O + n_{V_O}}{3} = \eta \quad (3.19)$$

$$3N_{Al} + 2N_{Mg} = 2N_O \quad (3.20)$$

Les développements liés à la maximisation de la fonction de partition sont présentés dans l'Annexe 4.6.

Ici est résumé le résultat conduisant aux équations liant les potentiels chimiques des différentes espèces à la pression dans le solide :

$$2\underline{\nabla}\mu_{Al} + 3\underline{\nabla}\mu_O = \Omega_m \underline{\nabla}p \quad (3.21)$$

$$2\underline{\nabla}\mu_{Mg} + 2\underline{\nabla}\mu_O = \frac{2}{3}\Omega_m \underline{\nabla}p \quad (3.22)$$

A ce stade, la construction de la fonction de partition a permis de déterminer les gradients de potentiels chimiques dont on a besoin pour calculer le flux moléculaire. Ainsi, en remplaçant maintenant les expressions des gradients de potentiels chimiques les Equations (3.21) et (3.22) dans l'Equation (3.17), l'expression du flux moléculaire $\underline{J}(Al_2O_3, MgO)$ devient :

$$\underline{J} = -\Omega_m \frac{L_{Al}L_O + \frac{4}{9}L_{Mg}L_O}{9L_{Al} + 4L_{Mg} + 4L_O} \underline{\nabla}p \quad (3.23)$$

D'après l'Equation (3.9) le coefficient d'Onsager L_i de chaque espèce diffusante peut s'écrire :

$$L_{Al} = \frac{N'_{Al}X_{Al}D_{Al}}{kT} \quad (3.24)$$

$$L_O = \frac{N'_OX_OD_O}{kT} \quad (3.25)$$

$$L_{Mg} = \frac{N'_{Al}X_{Mg}D_{Mg}}{kT} \quad (3.26)$$

N'_{Al} et N'_O sont respectivement, pour rappel, les nombres de sites du sous-réseau cationique et anionique par unité de volume.

Dans ce travail, la structure de l'alumine qui modélise le réseau de l'oxygène définissant une structure hexagonale compacte dans laquelle, l'aluminium n'occupe que 2/3 des sites octaédriques a été considérée. Ainsi les relations suivantes peuvent être écrites :

$$N'_O = \frac{3}{2}N'_{Al} \quad \text{et} \quad \Omega_m N'_{Al} = 2 \quad (3.27)$$

Le flux moléculaire peut s'écrire en remplaçant les L_i par leurs expressions (Equations (3.24),(3.25), (3.26)) et en utilisant l'Equation (3.27) :

$$\underline{J} = -\frac{1}{kT} \frac{3X_{Al}X_OD_{Al}D_O + \frac{4}{3}X_{Mg}X_OD_{Mg}D_O}{9X_{Al}D_{Al} + 4X_{Mg}D_{Mg} + 6X_OD_O} \underline{\nabla}p \quad (3.28)$$

Nous supposons que les éléments appartenant au sous-réseau cationique diffusent à la même vitesse, ce qui se traduit par l'Equation (3.29) :

$$D_{Mg} = D_{Al} \quad (3.29)$$

Nous ferons également les hypothèses que :

- la quantité de magnésium ajoutée sera très inférieure au nombre d'atomes d'aluminium

$$4X_{Mg} \ll 9X_{Al} \quad (3.30)$$

- les concentrations en atomes d'oxygène et d'aluminium sont presque invariables dans leur sous-réseau

$$X_O = 1 \quad \text{et} \quad X_{Al} = 1 \quad (3.31)$$

La prise en compte des Equations (3.29), (3.30) et (3.31) dans l'Equation (3.28) conduit à :

$$\underline{J} = -\frac{1}{kT} \frac{(1 + \frac{4}{9}X_{Mg})D_{Al}D_O}{3D_{Al} + 2D_O} \underline{\nabla} p \quad (3.32)$$

Le mécanisme du frittage d'une céramique étant limité par l'espèce la plus lente diffusant sur le chemin le plus rapide [Ruoff 1965], nous allons nous intéresser à une comparaison entre le coefficient de diffusion de l'aluminium et celui de l'oxygène.

Deux situations peuvent se présenter : une première approche peut considérer l'aluminium comme étant l'espèce limitante ; la deuxième possibilité sera donc de supposer l'oxygène comme l'élément limitant.

Dans le premier cas, nous pouvons supposer que l'aluminium possède un très faible coefficient de diffusion par rapport à l'oxygène. Ce qui se traduit par l'hypothèse suivante : $3D_{Al} \ll 2D_O$; nous pouvons donc écrire le flux moléculaire dénommé maintenant $\underline{J}_{Frenkel}$ comme suit :

$$\underline{J}_{Frenkel} = -\frac{(1 + \frac{4}{9}X_{Mg})D_{Al}}{2kT} \underline{\nabla} p \quad (3.33)$$

Le coefficient d'autodiffusion d'une espèce, (ici l'aluminium) étant lié aux fractions de sites donc aux concentrations d'interstitiels et de lacunes d'aluminium (Equation (3.10)), nous allons nous intéresser aux relations entre les concentrations des défauts cationiques : le désordre de Frenkel. Pour rappel, l'équation d'électro-neutralité en terme de concentration correspondant au désordre de Frenkel dans le matériau s'écrit :

$$3X_{Al_I^{\bullet\bullet}} = X_{Mg'_{Al}} + 3X_{V_{Al}'''} \quad (3.34)$$

Dans cette dernière équation nous envisageons une approximation qui met en relief l'effet du dopant c'est-à-dire que la concentration en magnésium est suffisamment grande devant celle des lacunes :

$$X_{Mg'_{Al}} \gg 3X_{V_{Al}'''} \quad (3.35)$$

L'équation d'électro-neutralité (3.34) devient avec l'approximation de l'Equation (3.35) :

$$X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} = \frac{X_{Mg'_{Al}}}{3} = \frac{X_{Mg}}{3} \quad (3.36)$$

La prise en compte du désordre de Frenkel comme unique type de désordre dans le solide implique que la concentration en aluminium interstitiel augmente avec la quantité de magnésium ajoutée. La concentration en lacunes d'aluminium diminue si la concentration en aluminium augmente, l'Equation (3.10) peut être réduite à :

$$D_{Al} = X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} \theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} \quad (3.37)$$

Cette approche rejoint les travaux de Harmer [Harmer 1980] stipulant que l'effet des dopants en magnésie se traduit essentiellement par l'augmentation du coefficient de diffusion des ions aluminium.

Le flux moléculaire de l'alumine dopée MgO avec la considération du désordre de Frenkel peut finalement être écrit dans ce cas comme :

$$\underline{J}_{Frenkel} = - \frac{(1 + \frac{4}{9}X_{Mg})X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}\theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}}{2kT} \underline{\nabla} p \quad (3.38)$$

Ce flux moléculaire résulte de la diffusion surfacique, volumique et aux joints de grains. Les chemins sont alors distingués par la pression p , la concentration en magnésium X_{Mg} et par le coefficient de diffusion $\theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}$ d'interstitiel d'aluminium.

A présent, nous pouvons nous intéresser à la deuxième situation qui considère l'oxygène comme l'espèce limitant le frittage. Dans ce cas, le coefficient de diffusion de l'oxygène sera donc supposé largement inférieur à celui de l'aluminium : $2D_O \ll 3D_{Al}$. Avec cette approximation, l'Equation (3.32) donnant le flux de matière pourra être écrite comme :

$$\underline{J}_{Schottky} = - \frac{(1 + \frac{4}{9}X_{Mg})D_O}{3kT} \underline{\nabla} p \quad (3.39)$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène apparaît dans cette dernière équation. Nous savons que ce coefficient de diffusion peut être relié à la concentration en lacune d'oxygène (Equation (3.10)). Le flux de matière peut donc s'écrire comme :

$$\underline{J}_{Schottky} = - \frac{(1 + \frac{4}{9}X_{Mg})X_{V_O^{\bullet\bullet}}\theta_{V_O^{\bullet\bullet}}}{3kT} \underline{\nabla} p \quad (3.40)$$

Cette expression du flux moléculaire nous amène à nous intéresser aux défauts qui interviennent dans le sous-réseau d'oxygène : le désordre de Schottky. Pour rappel, la relation de neutralité électrique liée au désordre de Schottky pour l'alumine dopée MgO donne : $3X_{V_{Al}'''} + X_{Mg'_{Al}} = X_{V_O^{\bullet\bullet}}$.

En mettant en relief l'effet du dopant dans cette dernière relation, la concentration $X_{V_{Al}''''}$ se trouvera largement inférieure à la quantité de dopant $X_{Mg'_{Al}}$:

$$3X_{V_{Al}''''} \ll X_{Mg'_{Al}} \quad (3.41)$$

Ainsi la concentration en lacunes d'oxygène peut être directement reliée à celle du magnésium :

$$X_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{1}{2}X_{Mg'_{Al}} \quad (3.42)$$

En prenant en compte l'Equation (3.42), le flux moléculaire (Equation (3.40)) que nous appelons flux de Schottky sera relié donc à la concentration en dopant et au coefficient de diffusion $\theta_{V_O^{\bullet\bullet}}$ des lacunes d'oxygène. Ce flux résulte des principaux chemins de diffusion tout comme dans le cas où le désordre de Frenkel a été considéré.

A l'aide des constantes de Frenkel et de Schottky données respectivement par les Equations (3.2) et (3.4), une relation peut être établie entre le flux moléculaire donné par le désordre de Frenkel et celui donné par le désordre de Schottky :

$$\underline{J}_{Schottky} = \frac{2K_S}{3K_F} \frac{\theta_{V_O^{\bullet\bullet}}}{\theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}} \frac{1}{X_{V_O^{\bullet\bullet}}^2 X_{V_{Al}''''}} \underline{J}_{Frenkel} \quad (3.43)$$

Soit

$$\underline{J}_{Schottky} = \beta \underline{J}_{Frenkel} \quad (3.44)$$

avec $\beta = (2K_S\theta_{V_O^{\bullet\bullet}})/(3K_F\theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}X_{V_O^{\bullet\bullet}}^2X_{V_{Al}''''})$

Ainsi nous pouvons passer du flux moléculaire donné par la considération du désordre de Frenkel à celui donné par les hypothèses de Schottky. Les seules difficultés résideront dans la détermination des paramètres du coefficient de proportionnalité β . Ces paramètres ne sont en effet pas aisés à trouver dans la littérature.

Par la suite, nous travaillerons uniquement avec le flux moléculaire donné par la considération du désordre de Frenkel. Pour la simplicité, il sera noté \underline{J} au lieu de $\underline{J}_{Frenkel}$.

La section suivante présente les développements liés au transport de matière par diffusion surfacique.

3.2 Diffusion en surface

Concernant la diffusion surfacique, la pression p dans le solide est reliée à la courbure moyenne en utilisant la loi de Laplace :

$$p = \gamma_s \kappa \quad (3.45)$$

où γ_s représente le coefficient de tension de surface solide/gaz γ_{sv} introduit précédemment, et κ la courbure moyenne. Cette dernière équation est valide lorsque la pression du gaz environnant est négligée.

Dans cette configuration, la matière sera transportée sur la surface libre des grains en suivant le gradient de la courbure, c'est-à-dire de la surface des grains vers le cou formé entre deux grains. Par conséquent le flux de matière le long de la surface libre sera donné par :

$$\underline{J}_s = - \frac{\gamma_s (1 + \frac{4}{9} X_{Mg}) X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} \delta_s \theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}}{2kT} (\nabla_s \kappa) \quad (3.46)$$

où ∇_s représente le gradient surfacique et δ_s est l'épaisseur de la couche dans laquelle le flux de matière diffuse en surface.

\underline{J}_s correspond au flux de diffusion surfacique de l'alumine dopée magnésie. La même expression sera utilisée pour le frittage de l'alumine non dopée : il suffira juste de considérer dans ce cas $X_{Mg} = 0$, et $X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}$ est la concentration initiale d'interstitiels d'aluminium donnée par l'équilibre de Frenkel. Ce flux est tangent à la surface des grains, et l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'accumulation de matière induit une vitesse \underline{v}_s normale à la surface :

$$\underline{v}_s = -\Omega_m (\nabla_s \cdot \underline{J}_s) \underline{n} = \frac{\Omega_m \gamma_s (1 + \frac{4}{9} X_{Mg}) X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} \delta_s \theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}}{2kT} (\Delta_s \kappa) \underline{n} \quad (3.47)$$

où \underline{n} est la normale unitaire orientée vers l'extérieur de la surface des grains. La Figure 3.4 montre la représentation du flux surfacique et de la vitesse associée.

Il faut remarquer que cette équation donnant la vitesse de diffusion en surface pour l'alumine dopée MgO est similaire à celle présentée dans le Chapitre 2 dans le cadre de la modélisation numérique du frittage par diffusion surfacique. C'est pourquoi l'Equation (3.47) sera réécrite comme suit :

$$\underline{v}_s = v_n \underline{n} \quad ; \quad v_n = C_0 \Delta_s \kappa \quad (3.48)$$

où $C_0 = \frac{\Omega_m \gamma_s}{2kT} (1 + \frac{4}{9} X_{Mg}) X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}} (\delta_s \theta_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}})$ est un paramètre caractéristique de diffusion.

Pour la résolution numérique de ce problème dans le cadre Level-Set, nous n'avons pas besoin de faire de développement supplémentaire dans ce cas de monodopage. En effet, la formulation variationnelle en courbure/Laplacien de courbure développée par Bruchon [Bruchon 2011] sera utilisée pour faire évoluer les structures granulaires par diffusion surfacique.

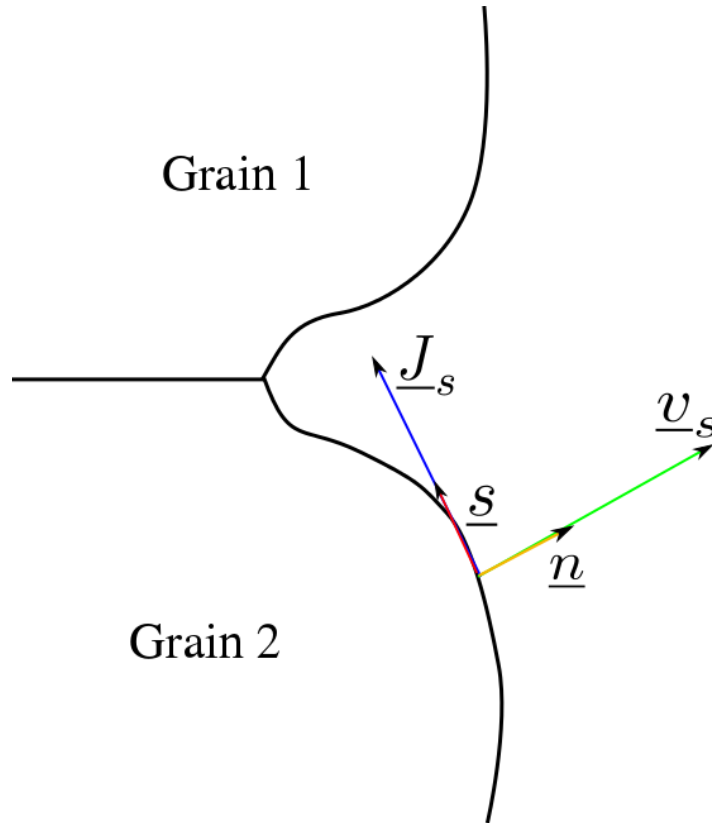


Figure 3.4 – Orientation du flux surfacique \underline{J}_s et de sa vitesse \underline{v}_s

Nous présentons dans le paragraphe suivant les différentes étapes du calcul permettant de réaliser les simulations numériques.

3.2.1 Algorithme de résolution

Le domaine de calcul est discrétisé avec des éléments triangulaires en 2D ou tétraédriques en 3D. La fonction Level-Set, la courbure moyenne et le Laplacien de la courbure moyenne sont approchées avec des fonctions continues et linéaires par élément.

Ci-dessous l'algorithme qui permet de simuler, l'évolution d'une microstructure par diffusion surfacique :

1. A $t = 0$, calcul de la fonction distance signée $d(x)$ prenant en compte la position initiale de la surface libre des grains, et calcul de $\phi(x, t = 0)$ à l'aide de l'Equation (2.15).
2. Au temps t , en supposant ϕ^t connue :
 - (a) Calcul de $(\kappa^t, \Delta_s \kappa^t)$ en résolvant le système mixte donné par l'Equation (2.31).
 - (b) Calcul de la vitesse de diffusion surfacique à partir de l'Equation (3.47) et en utilisant le vecteur normale unitaire donné par l'Equation (2.4).
 - (c) Calcul de $\phi^{t+\Delta t}$ en résolvant l'Equation de transport (2.6) en utilisant la vitesse de diffusion surfacique.

- (d) Etape d'adaptation de maillage.
- (e) Etape de réinitialisation de la fonction Level-Set en résolvant l'Equation (2.18) de façon itérative jusqu'à atteindre la solution de l'état stationnaire $\beta_*^t(\underline{x})$.
- (f) $\phi^t \leftarrow \beta_*^t(\underline{x})$

3. $t \leftarrow t + \Delta t$

Les différentes simulations réalisées sur des cas simples de deux grains à des fins de validation, puis des cas d'empilements granulaires plus complexes seront discutées dans le paragraphe suivant.

3.2.2 Résultats

Toutes les simulations qui suivent ont été réalisées avec la librairie Éléments Finis *CimLib*. En se référant à l'Equation (3.47) donnant la vitesse de diffusion qui fera évoluer les structures granulaires, la concentration $X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}$ en interstitiels d'aluminium apparaît comme un paramètre d'entrée du problème. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs réalistes correspondant à la concentration initiale de $Al_I^{\bullet\bullet\bullet}$ pour l'alumine pure. Toutefois nous savons pour l'alumine dopée MgO avec la relation (3.36) que cette concentration augmente avec la quantité de MgO ajoutée. Cette Equation (3.36) montre ainsi que la concentration initiale en $Al_I^{\bullet\bullet\bullet}$ dans le matériau pur doit être au moins trois fois inférieure à la quantité de magnésie ajoutée. Ce sera donc sur cette base que nous aurons cette donnée d'entrée $X_{Al_I^{\bullet\bullet\bullet}}$.

3.2.2.1 Cas de deux grains identiques

Pour traiter numériquement le problème de dopage, nous avons besoin d'une seule fonction Level-Set pour décrire les grains et réaliser les simulations. Le domaine de calcul se présente donc comme suit sur la Figure 3.5.

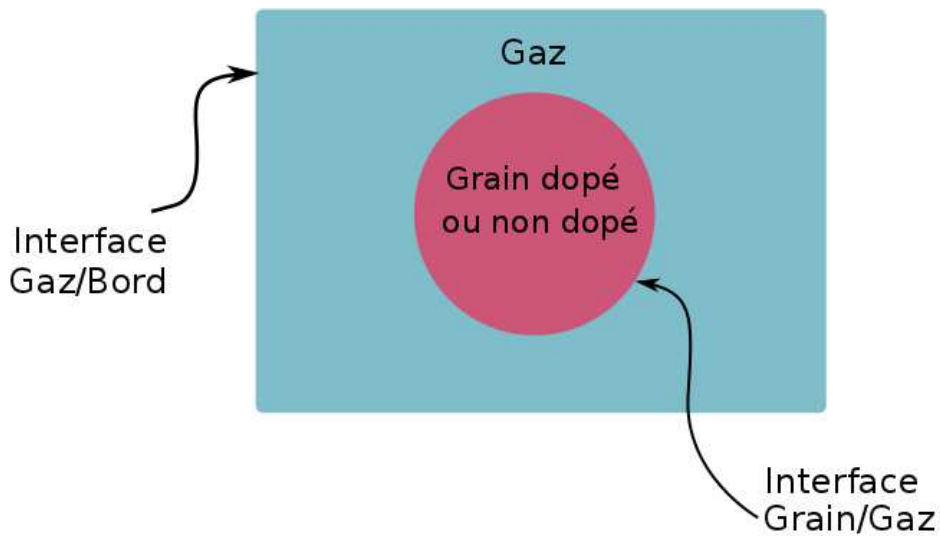


Figure 3.5 – Domaine de calcul dans le cas de monodopage.

Le premier cas étudié concerne deux grains identiques de rayon $r = 0,1 \mu\text{m}$. Différentes simulations ont été réalisées, avec des paramètres présentés dans le Tableau 3.1, et avec des concentrations de magnésie de 0, 150, 200, 300 et 400 ppm respectivement. Le pas de temps adimensionnel est égal à 12×10^{-8} . Au voisinage de l'interface, le maillage est anisotrope, avec une taille de maille égale à $0,0023 \mu\text{m}$ dans la direction tangentielle, et à $0,0008 \mu\text{m}$ dans la direction normale. Ailleurs, le maillage est isotrope avec une taille de maille d'environ $0,06 \mu\text{m}$. La géométrie du cou développée entre les grains est montrée sur la Figure 3.6, à un instant donné et pour différentes concentrations de magnésie.

$\Omega_m = 8,5 \text{ m}^3/\text{mol}$	$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	$X_{Al_I^{\bullet\bullet}} = 33 \text{ ppm}$
$\gamma = 0,9 \text{ J/m}^2$	$T = 1700 \text{ K}$	$\delta_s \theta_{Al_I^{\bullet\bullet}} = 5,6 \times 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$

Tableau 3.1 – Paramètres de simulations

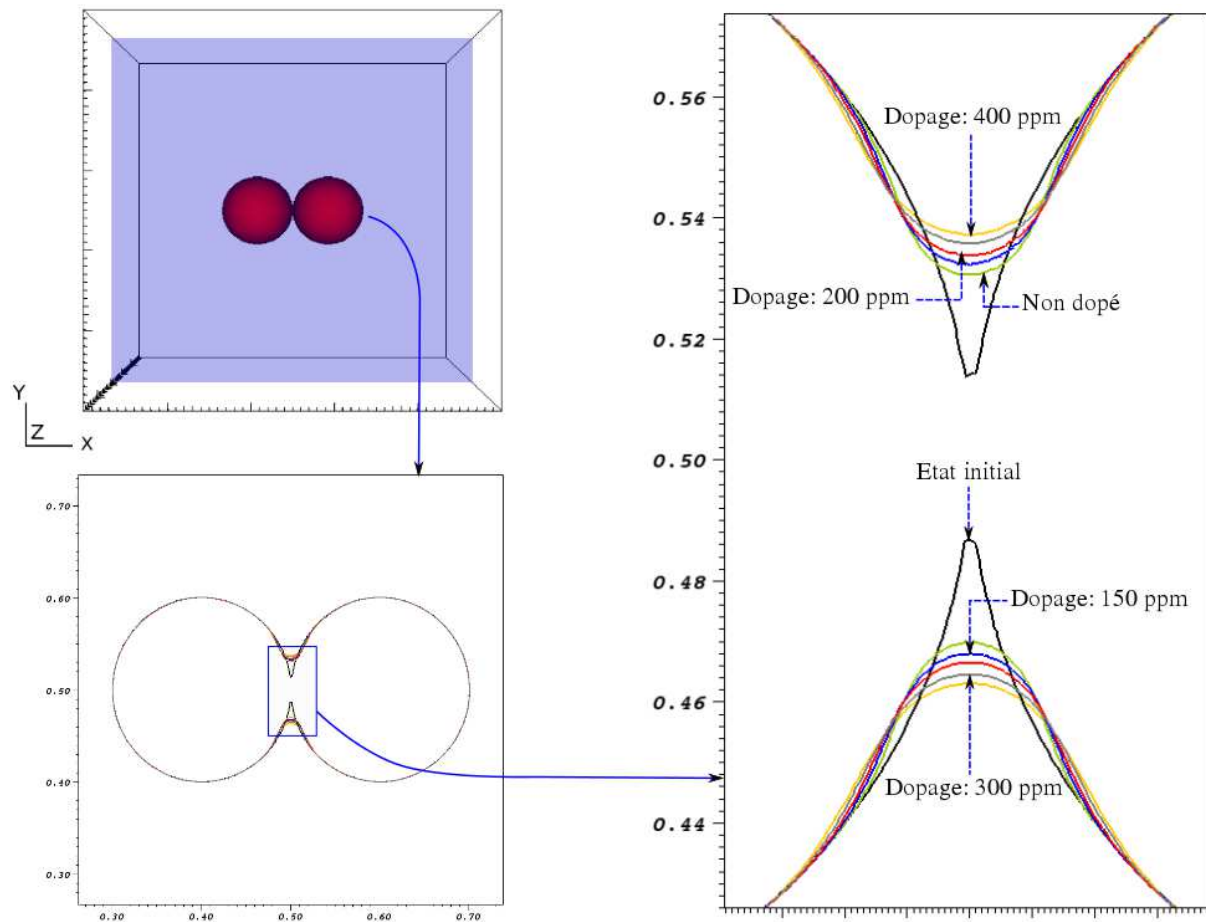


Figure 3.6 – Croissance de cou par diffusion en surface entre deux grains sphériques dopés et non dopés de même rayon $r = 0,1 \mu\text{m}$: $t^* = 0$ à l'état initial, et $t^* = 14 \times 10^{-5}$ à l'état intermédiaire.

Comme attendu, la vitesse de croissance du cou entre les grains augmente en fonction de la quantité de dopant, et ceci de façon linéaire (Figure 3.7). Ainsi, le temps auquel le rayon du cou atteint une valeur donnée (ici la valeur du rayon du cou obtenu à la fin de la simulation du cas non dopé, $x = 0,29r$) est tracé en fonction de la quantité de dopant. Le pente de la regression linéaire obtenue est égale à $-7,7 \times 10^{-7}$, avec une erreur d'ordre 2 de 10%.

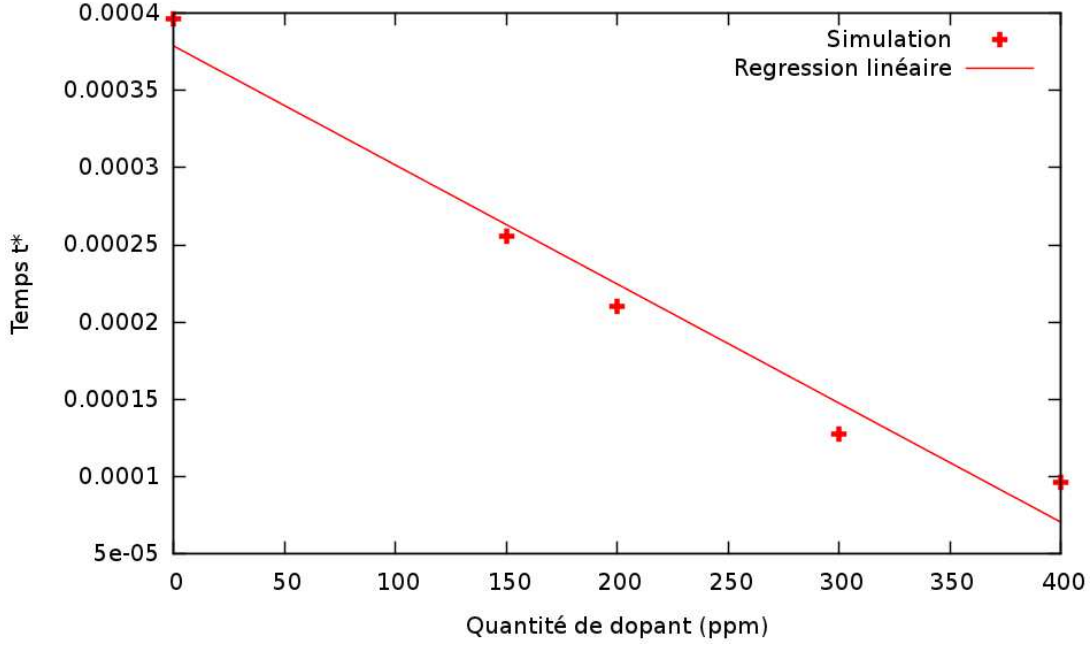


Figure 3.7 – Regression linéaire entre le temps auquel le cou développé entre deux grains atteint une valeur donnée ($x/r = 0,29$), et la quantité de dopant.

Nous pouvons maintenant comparer l'évolution du cou entre deux grains avec les modèles géométriques de la littérature [Rahaman 2003]. Comme présenté dans le Chapitre 1, les modèles analytiques basés sur des hypothèses géométriques des phénomènes de diffusion, considèrent [Rahaman 2003] :

$$\left(\frac{x(t)}{r}\right)^n = \frac{AC_0}{r^4}t = At^* \quad (3.49)$$

où r est le rayon des grains, x est le rayon du cou, A est une constante égale à 56 dans [Rahaman 2003], n est un paramètre numérique qui est compris entre 4 et 7 dans le cas de la diffusion surfacique, et $t^* = \frac{C_0}{r^4}t$ est le temps adimensionnel ; C_0 est égal à $\frac{\Omega_m \gamma}{2kT} (1 + \frac{4}{9}X_{Mg})X_{Al_I}^{\bullet\bullet\bullet} (\delta_s \theta_{Al_I}^{\bullet\bullet\bullet})$ dans ce cas. Il faut rappeler que l'expression (3.49) n'est valide que pour le rapport $x/r < 0.3$, et que rien dans notre modélisation n'impose une telle limitation.

L'évolution du rayon adimensionnel du cou entre les grains en fonction du temps adimensionnel, à l'échelle logarithmique, pour différentes concentrations de magnésie peut être observée sur la Figure 3.8. Pour chaque simulation, comme les grains sont initialement tangents, une période transitoire est d'abord observée, au cours de laquelle la surface de contact entre les deux grains se crée et devient circulaire (voir Figure 3.6). Après quelques incréments de temps, le cou se

développe grâce à la diffusion surfacique, et le coefficient n trouvé pour chaque simulation est égal à 7, ce qui est en conformité avec le modèle analytique [Rahaman 2003]. Il faut signaler ici que le pas de temps Δt^* utilisé pour ces simulations est choisi de sorte que le produit $C_0 \Delta t^*$ reste constant.

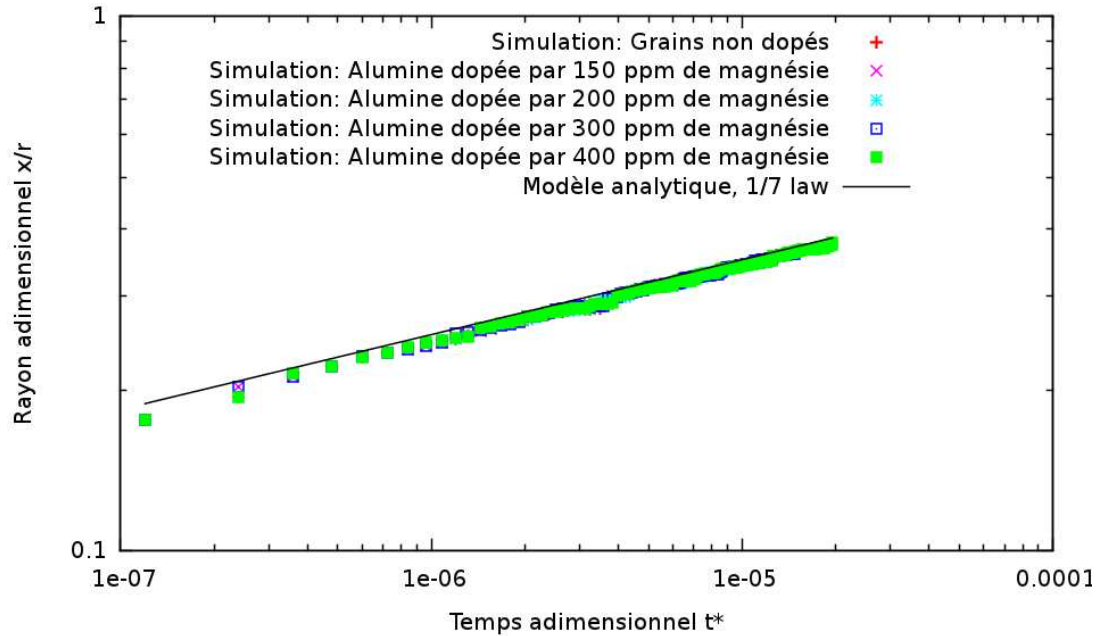


Figure 3.8 – Croissance par diffusion en surface du rayon addimensionnel du cou x/r en fonction du t^* (échelle logarithmique) de deux grains sphériques dopés, non dopés de même rayon $r = 0,1 \mu m$.

La simulation du frittage par ce mécanisme de diffusion pour deux grains identiques constitue une base pour valider les développements numériques. Dans la réalité, le frittage porte sur des compacts granulaires constitués de plusieurs milliers de particules. Nous allons nous intéresser donc dans le paragraphe suivant aux évolutions de microstructures dans un compact de poudre sous l'effet de la diffusion surfacique avec présence de dopant.

3.2.2.2 Cas d'un empilement granulaire

Le cas présenté ici concerne la simulation des évolutions engendrées par la diffusion surfacique dans un empilement granulaire, aussi bien quand l'alumine est non dopée que monodopée (c'est-à-dire dopée avec une seule espèce, la magnésie). Ce type de simulation a pour but de confirmer la validité de notre approche lorsqu'une structure beaucoup plus complexe que le cas de deux grains identiques est considérée. La Figure 3.9 ($t^* = 0$) montre l'état du compact de poudre composé de 154 grains sphériques (une seule population), avec une densité relative initiale de 0,4.

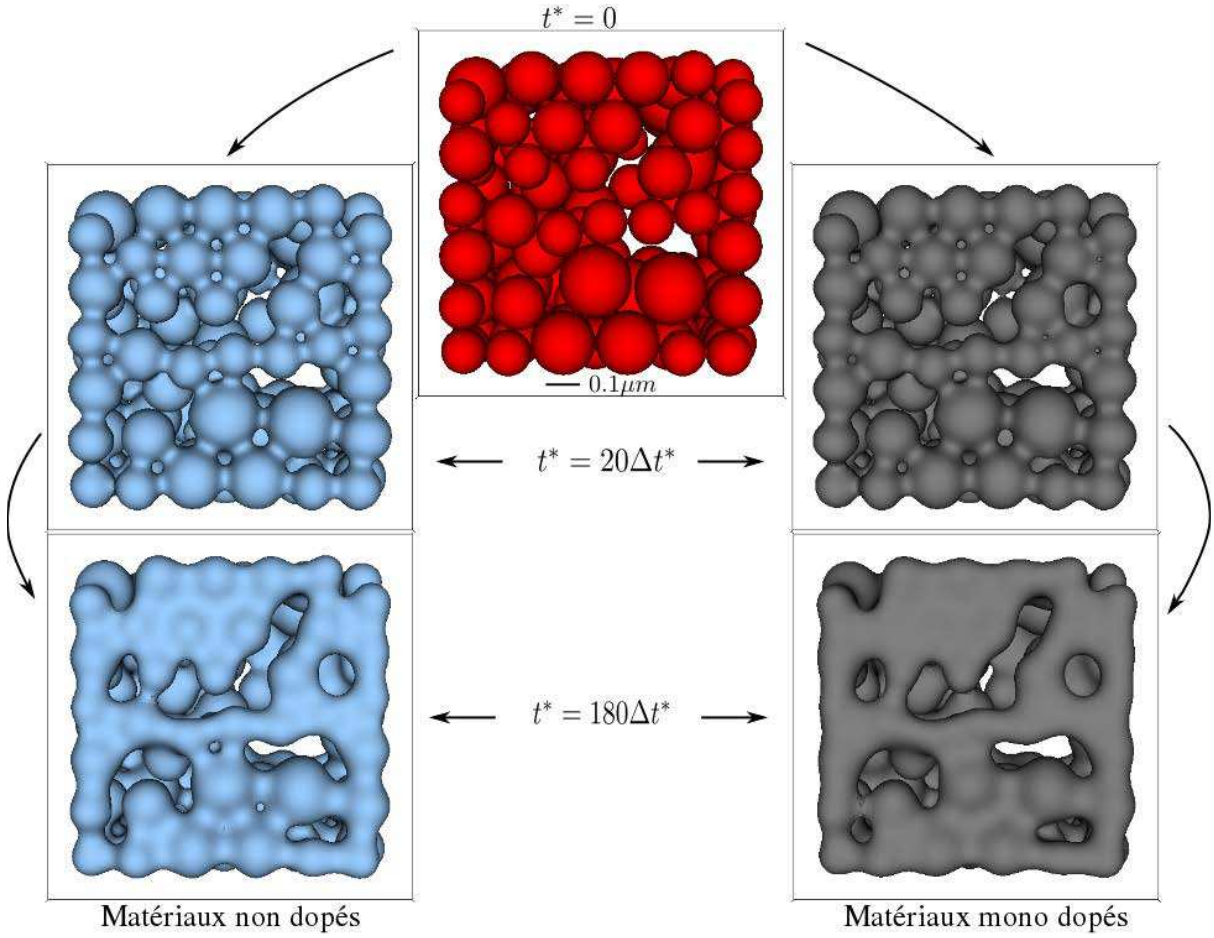


Figure 3.9 – Evolution d'une microstructure en 3D au cours du mécanisme de transport de matière par diffusion surfacique d'un compact granulaire dopé et non dopé.

Ces grains sont de tailles différentes : 40% ont un rayon égal à $0,05 \mu m$, 40% un rayon de $0,06 \mu m$, 10% un rayon de $0,07 \mu m$ et 10% un rayon de $0,08 \mu m$. Le domaine de calcul est un cube unitaire, discrétisé avec un maillage raffiné au voisinage de la surface des particules, et composé de 5 000 000 de tétraèdres. La taille de maille minimale est de l'ordre de $0,001 \mu m$ dans la direction normale à l'interface. Le pas de temps choisi est $\Delta t^* = 2 \times 10^{-4}$. L'étape de remaillage est mise en oeuvre chaque vingt pas de temps tout au long de la simulation. La Figure 3.9 montre les changements de microstructure respectivement dans le cas non dopé ($\delta_s \theta_{Al_T^{\bullet\bullet\bullet}} = 6,1 \times 10^{-22} m^3.s^{-1}$, qui donne $C_0 = 0,33 \times 10^{-5} m^4.s^{-1}$), et dans le cas d'ajout de 200 ppm de MgO, qui augmente le coefficient de diffusion d'un facteur de 2. Comme attendu, ces deux cas montrent des évolutions similaires. Un point important de ces simulations est la possibilité de pouvoir suivre également les évolutions de la surface de l'empilement granulaire tout au long de la simulation. Comme dans le cas de deux grains, des simulations ont été effectuées avec différentes quantités de dopant : 150, 200, 300 et 400 ppm. Sur la Figure 3.10, nous pouvons observer dans chaque cas la diminution de la surface relative $\Delta S/S_0 = (S - S_0)/S_0$, S est la surface de l'empilement

en un temps t donné et S_0 est la surface à l'état initial $t = 0$. Cette courbe montre logiquement que pour un temps t donné, la surface diminue avec la quantité de dopant ajoutée.

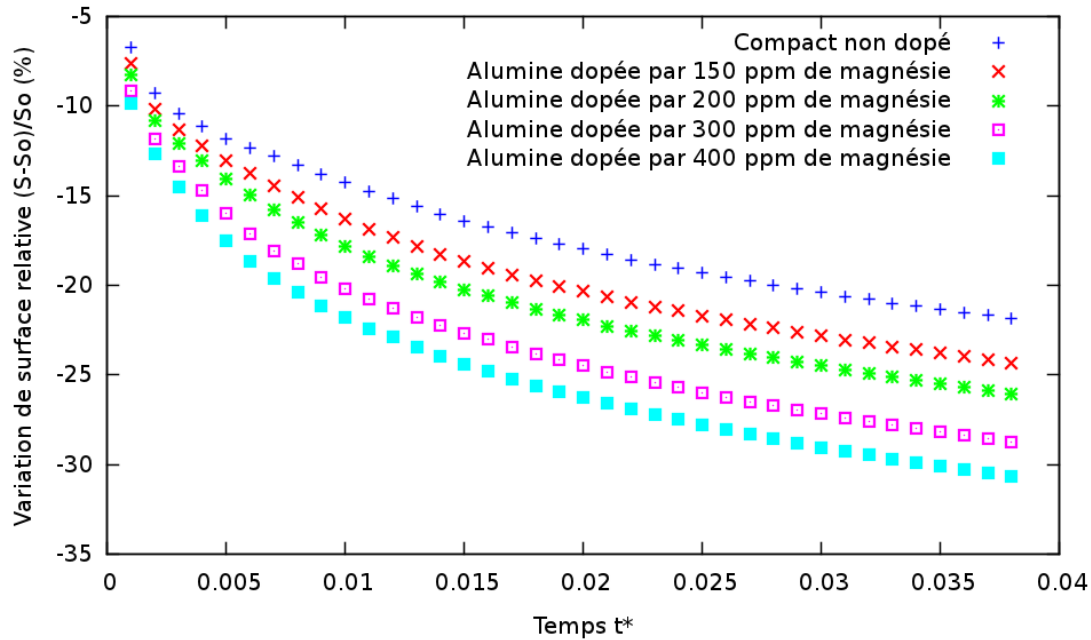


Figure 3.10 – Variation de la surface relative d'un compact granulaire au cours de la diffusion surfacique, par ajout de différentes quantités de dopant.

De plus la Figure 3.11 montre une relation linéaire entre la quantité de dopant et le temps auquel l'aire de la surface de l'empilement atteint une certaine valeur (choisie ici à la fin de la simulation du cas non dopé). La pente de la courbe de regression linéaire obtenue est égale à $-7,25 \times 10^{-5}$, avec une erreur d'ordre 2 de 10%. Cette linéarité montre la cohérence de nos résultats même lorsque des microstructures complexes sont considérées.

Il faut noter que le temps total de calcul CPU de la simulation est en moyenne de 23 heures pour 180 pas de temps, en utilisant une stratégie de calcul parallèle sur 16 coeurs à 2,66 GHz.

Finalement, nous avons étendu les simulations des cas non dopé et dopé 200 ppm montrés sur la Figure 3.9 sur une plus large période de temps. La Figure 3.12 montre la structure obtenue après un temps $t^* = 0,62$, soit l'équivalent de 3100 incréments avec le pas de temps initial. Cependant, la vitesse de frittage varie fortement au cours du temps. Elle est très rapide en début de simulation, car la courbure des cous est (en valeur absolue) très élevée, puis diminue au fur et à mesure que le cou croît, sans pour autant s'annuler. C'est pourquoi, ces structures ont été obtenues en multipliant par 100 le pas de temps initial après 100 incréments. Les grains ne sont plus identifiables à la fin de la simulation, la structure tend vers une seule entité.

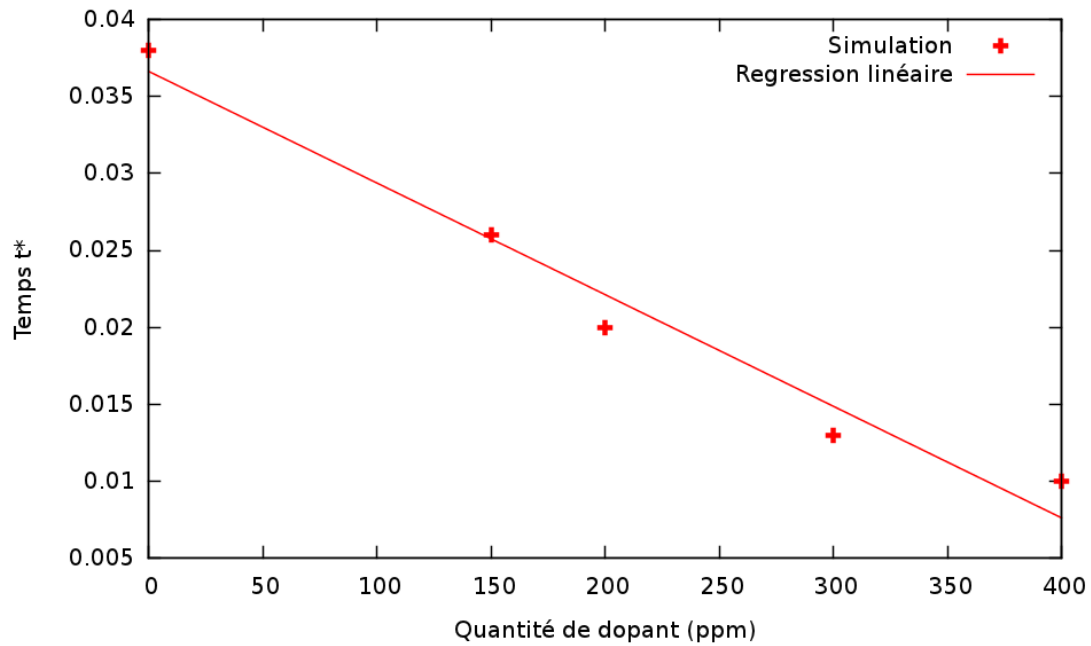


Figure 3.11 – Regression linéaire entre le temps auquel la surface d'un empilement granulaire atteint une valeur donnée ($5,2 \mu\text{m}^2$), et la quantité de dopant.

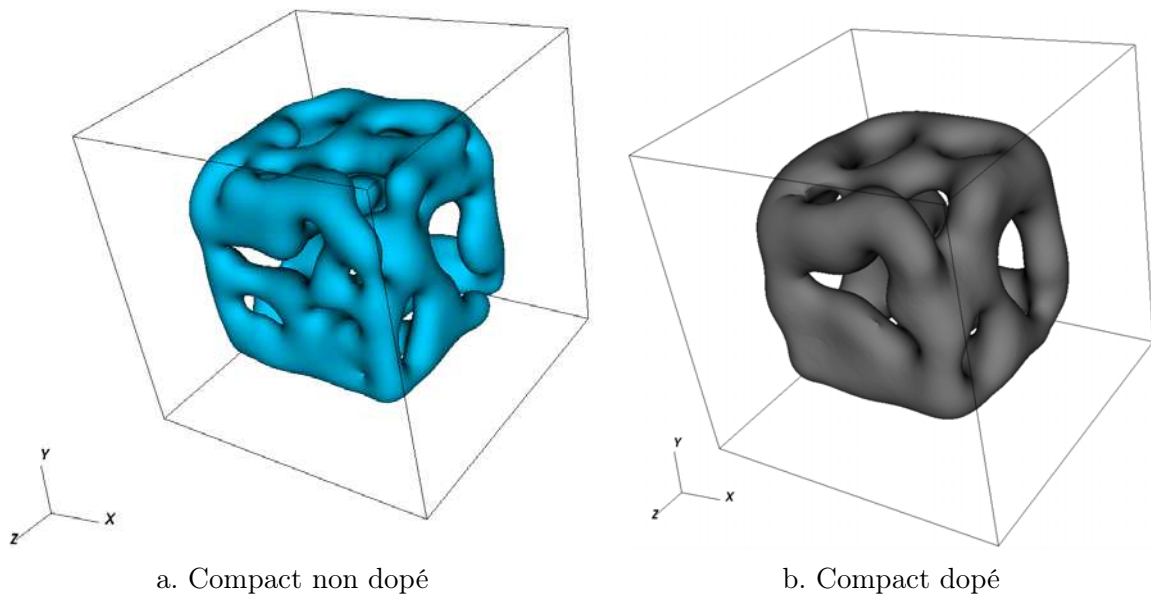


Figure 3.12 – Etat de microstructure obtenue par diffusion surfacique au temps $t^* = 3100\Delta t^*$ à partir de l'état initial $t^* = 0$ du compact granulaire de la Figure 3.9.

3.2.3 Effet du codopage

Cette section concerne l'investigation du codopage dans les changements de microstructure par diffusion surfacique. A la différence du monodopage présenté précédemment, le domaine de calcul contient ici deux populations de grains : une population de grains dopés et une autre de grains non dopés. Ceci peut être observé sur la Figure 3.13.

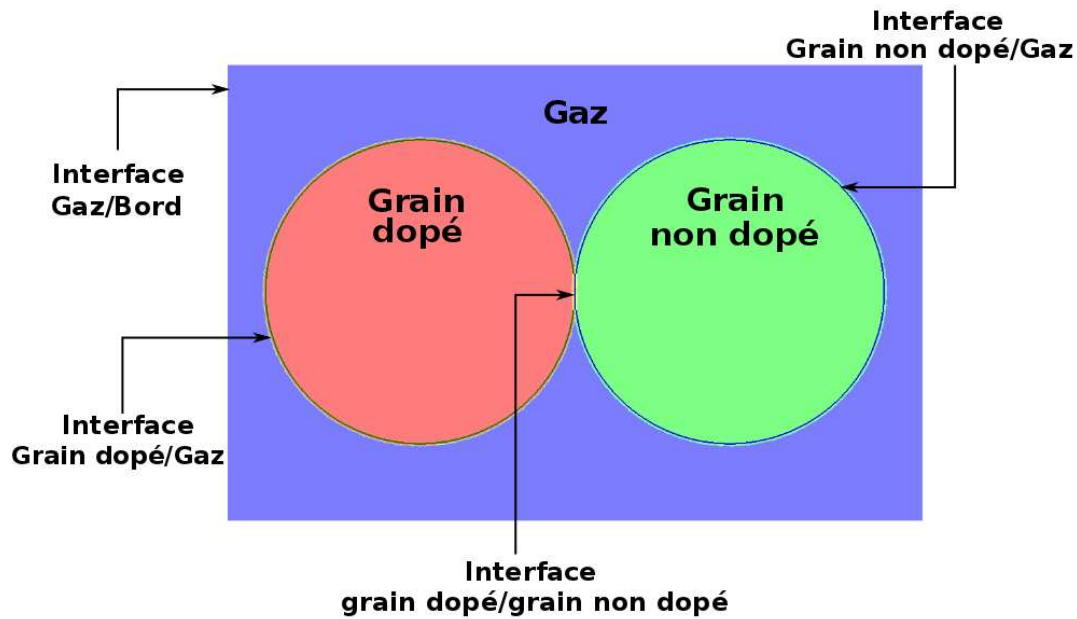


Figure 3.13 – Domaine de calcul dans le cas de codopage.

Deux fonctions Level-Set ϕ_A et ϕ_B seront donc utilisées pour décrire ces deux populations granulaires afin de suivre leur évolution dans le temps. Les champs des vecteurs normales, de courbure et de vitesse de diffusion surfacique sont calculés en utilisant une troisième fonction Level-Set qui décrit la surface libre des grains. Cette fonction ϕ appelée “Enveloppe” peut être calculée à chaque pas de temps comme le minimum de ϕ_A et ϕ_B : $\phi(\underline{x}) = \min(\phi_A(\underline{x}), \phi_B(\underline{x}))$. En utilisant cette définition, des problèmes numériques peuvent apparaître au voisinage des joints de grains, où $\phi_A(\underline{x}) \simeq 0$ et $\phi_B(\underline{x}) \simeq 0$. Aussi, $\phi(\underline{x})$ tend vers zéro dans cette zone au lieu d’avoir une valeur négative si l’enveloppe est correctement définie. Nous pouvons observer sur la Figure 3.14(b) les erreurs géométriques générées au niveau du joint de grains lorsque la fonction Level-Set de l’enveloppe est le minimum de $\phi_A(\underline{x})$ et $\phi_B(\underline{x})$. Pour cette raison, nous considérons la troisième fonction Level-Set indépendante, et calculée en respect avec la surface libre des grains. Pour calculer cette Level-Set indépendante, nous avons non seulement besoin des rayons des grains et des coordonnées de leurs centres, mais aussi de ceux des coues formés entre ces particules. La Figure 3.14(c) montre l’enveloppe calculée indépendamment des fonctions Level-Set $\phi_A(\underline{x})$ et $\phi_B(\underline{x})$. Dans ce cas le cou entre les grains est bien défini (le rayon du cou $\alpha = 0,001\mu m$), les problèmes géométriques ne se posent plus au niveau du joint de grains. La technique permettant d’effectuer ce calcul de Level-Set a été développée par Pino-Muñoz [Pino-Muñoz 2012] : la modélisation géométrique de l’enveloppe peut être observée sur la Figure

3.15. La fonction Level-Set de cette enveloppe est initialisée par l'Equation :

$$\phi(\underline{x}) = \begin{cases} \min_i [\|\underline{x} - \underline{C}_i\| - r_i] & \text{Pour } i = 1, 2 \quad ; \quad \text{si } \underline{x} \notin \text{Région A} \\ \min_i [\alpha - \|\underline{x} - \underline{N}_i\|] & \text{Pour } i = 1, 2 \quad ; \quad \text{si } \underline{x} \in \text{Région A} \end{cases} \quad (3.50)$$

où \underline{N}_1 et \underline{N}_2 sont les centres des cous de rayon α , r_1 et r_2 sont les rayons des grains, \underline{C}_1 et \underline{C}_2 sont les centres des grains. La "Région A" correspond au quadrilatère formé par les points $\{\underline{C}_1, \underline{N}_2, \underline{C}_2, \underline{N}_1\}$. Les détails sur ce calcul peuvent être trouvés dans [Pino-Muñoz 2012].

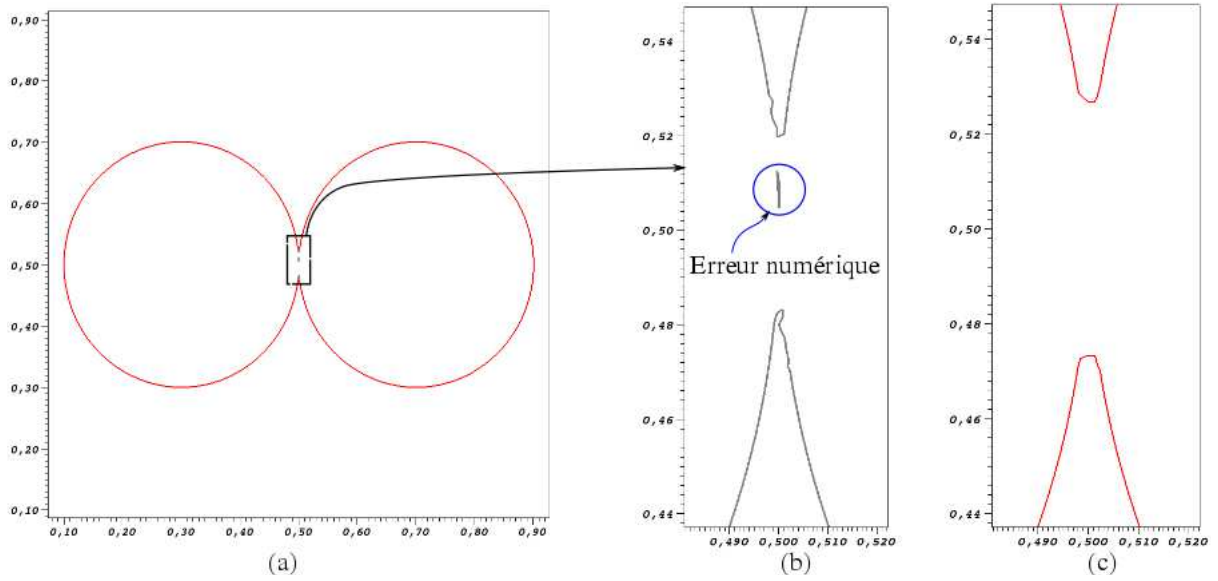


Figure 3.14 – (a) : Isovaleurs zéros de la fonction Level-Set de l'enveloppe calculée par (b) : $\phi(\underline{x}) = \min(\phi_A(\underline{x}), \phi_B(\underline{x}))$; (c) : $\phi(\underline{x})$ indépendante de $\phi_A(\underline{x})$ et $\phi_B(\underline{x})$.

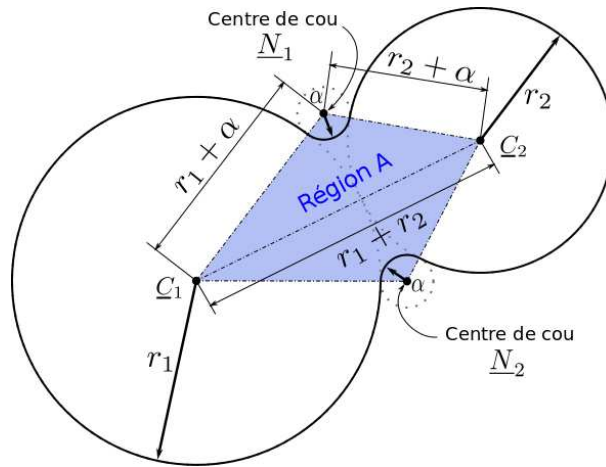


Figure 3.15 – Géométrie de deux grains, de rayon de cou α .

Une fois la vitesse de diffusion calculée, chaque fonction Level-Set est convectée indépendamment à l'aide de l'Equation (2.6). L'étape de réinitialisation est ensuite appliquée à chaque fonction Level-Set.

La structure initiale, Figure 3.16 (a) est un compact modèle de type cubique face centrée comportant quatorze grains identiques en taille, de rayon égal à $0,1 \mu m$. Cette structure quoique simple et symétrique, permet une compréhension et une analyse assez directe des simulations sur le codopage. Comme le montre la Figure 3.16, trois simulations ont été proposées et comparées : un cas non dopé avec $C_0 = 0,33 \times 10^{-5} m^4.s^{-1}$ (Figure 3.16 (b)), un cas monodopé avec $C_0 = 15,0 \times 10^{-5} m^4.s^{-1}$, (Figure 3.16 (c)), et finalement un cas codopé qui combine les deux situations décrites précédemment comme décrit sur la Figure 3.16 (d). Le compact codopé comporte sept grains non dopés et sept grains dopés. Dans chacun de ces cas, le domaine de calcul est un cube unité, discrétisé avec un maillage composé de 1 500 000 tétraèdres ; le pas de temps adimensionnel est $\Delta t^* = 2 \times 10^{-5}$.

Plusieurs observations peuvent être soulignées dans les simulations de codopage. La croissance des cous formés entre deux grains adjacents non dopés (Figure 3.16 (d)) est identique à celle observée dans le compact non dopé présenté sur la Figure 3.16 (b). De façon analogue, le cou formé entre deux grains dopés adjacents dans le compact codopé (Figure 3.17), se comporte de la même manière que le cas monodopé, Figure 3.16 (c). Le cou créé entre deux grains adjacents dopé et non dopé est borné à tout instant t , par les deux cas précédents, comme le montre la Figure 3.18. De façon similaire, la diminution de la surface des compacts non dopé, monodopé et codopé est évaluée dans le temps et montrée sur la Figure 3.19. La surface du compact codopé est comme attendue bornée par les celles des compacts non dopé et monodopé.

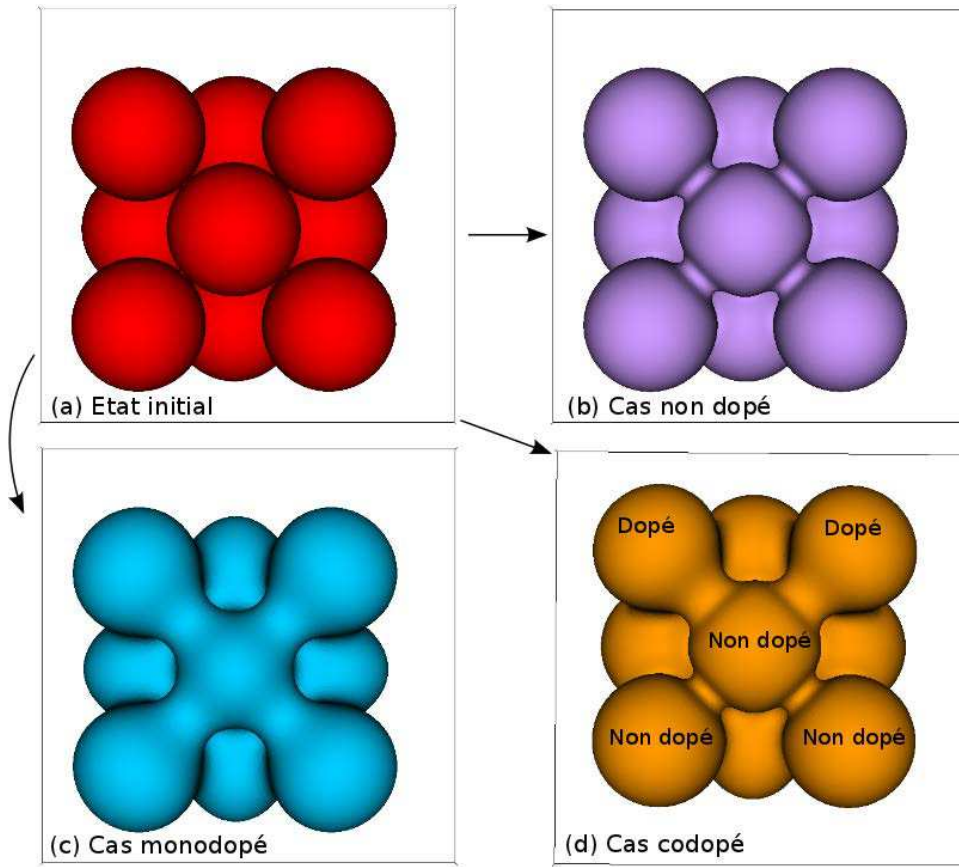


Figure 3.16 – Evolution de microstructures d’un empilement cubique face centré sous l’effet de la diffusion surfacique dans les cas : (a) non dopé, (b) monodopé (c) et codopé. (a) est l’état initial à $t^* = 0$; (b), (c), (d) correspondent à $t^* = 400\Delta t^*$.

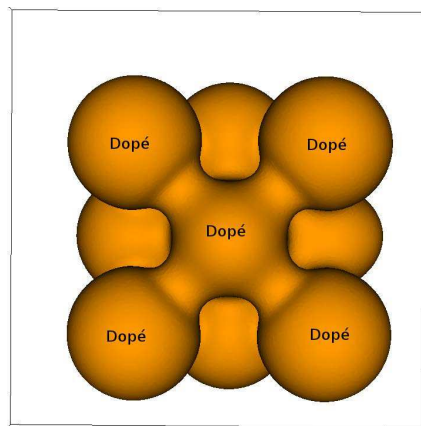


Figure 3.17 – Etat des grains dopés adjacents dans le compact codopé à $t^* = 400\Delta t^*$.

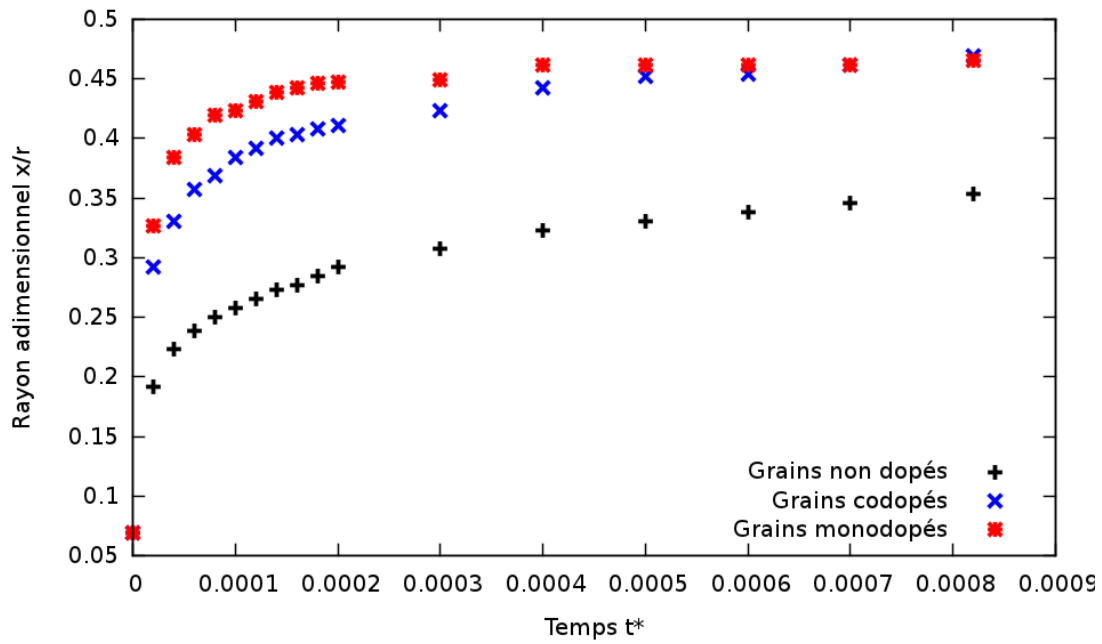


Figure 3.18 – Croissance par diffusion en surface du rayon adimensionnel du cou x/r en fonction de t^* , pour deux grains dopés, non dopés et codopés dans l'empilement de la Figure 3.16.

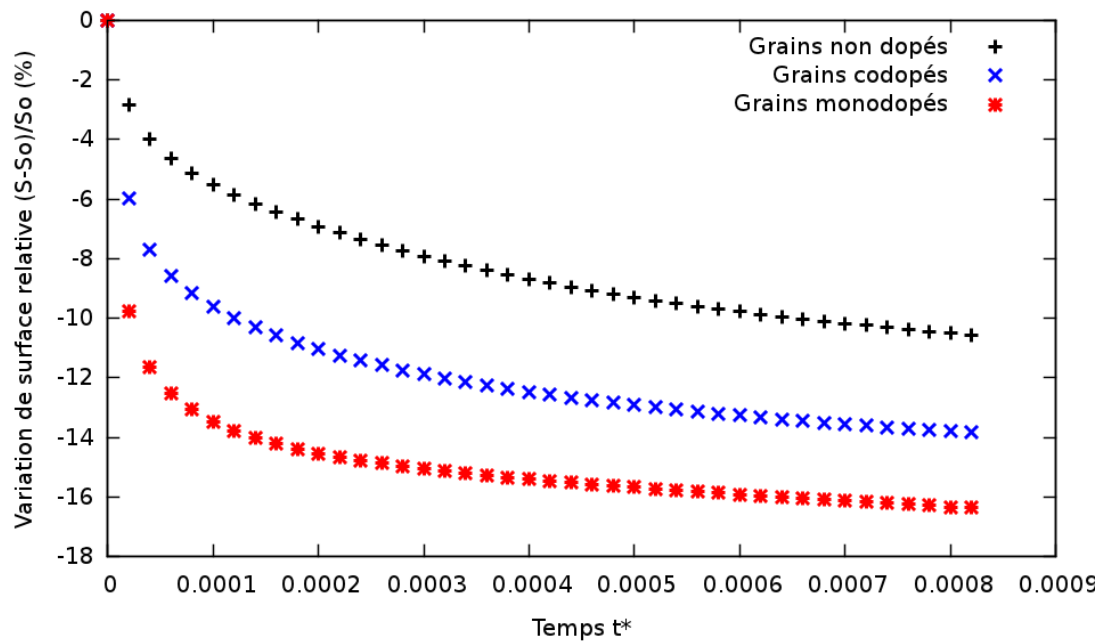


Figure 3.19 – Diminution de la surface relative du compact dopé, non dopé et codopé sous l'effet de la diffusion en surface.

Enfin, une simulation de la diffusion surfacique dans le compact modèle (de type cubique face centrée) sur une large période en temps (après 25 200 pas de temps initial) donne les résultats montrés sur la Figure 3.20. Au cours de ces simulations, le pas de temps initial $\Delta t_{init}^* = 2 \times 10^{-5}$

a été multiplié par un facteur 100 après les deux cent premiers incréments de temps afin de pouvoir atteindre l'état de microstructure donnée sur la Figure 3.20. Et comme les joints de grains ne sont pas pris en compte, les grains du compact dopé sont fusionnés en une seule entité quasiment sphérique, Figure 3.20 (c). Dans le cas non dopé montré en fin de simulation sur la Figure 3.20 (b), les grains individuels sont toujours identifiables. Le stade final du compact codopé (Figure 3.20 (d)) apparaît comme la combinaison des deux cas précédents.

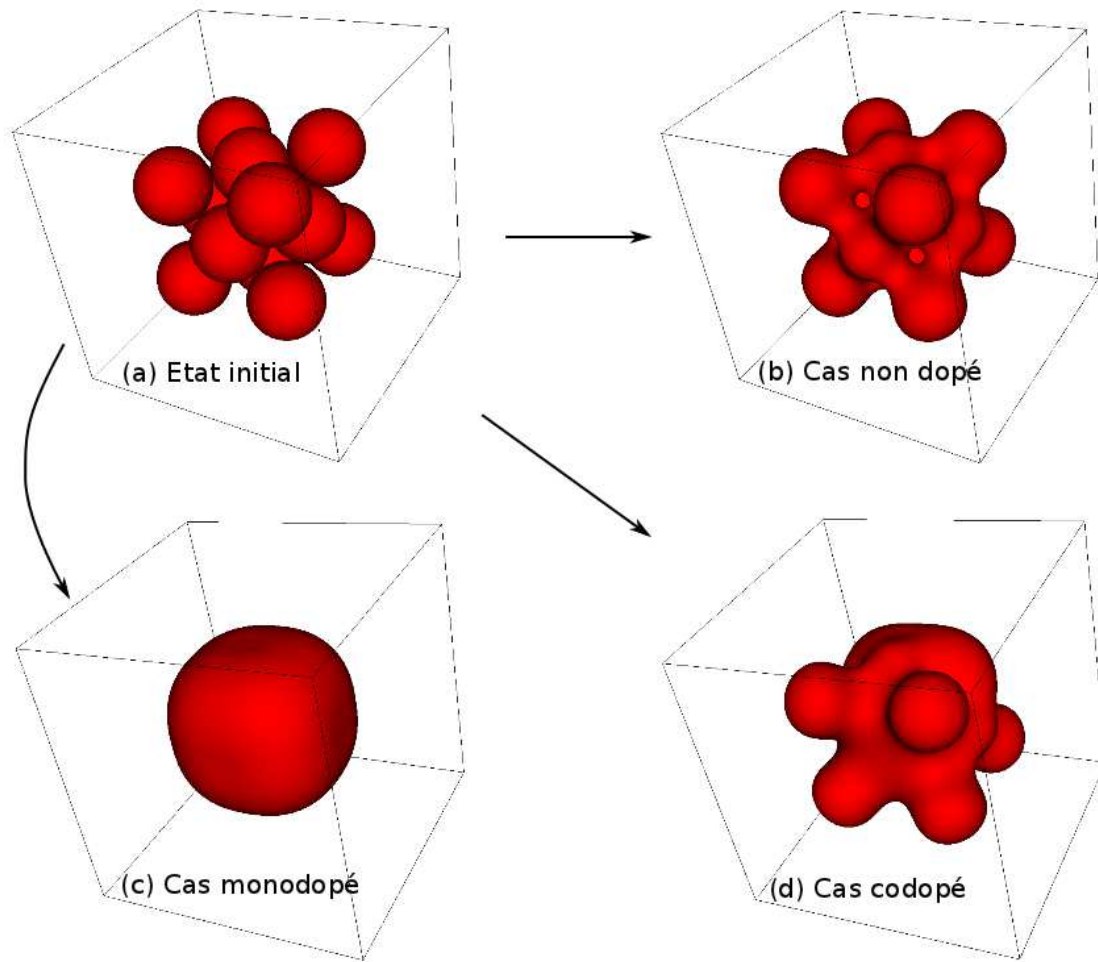


Figure 3.20 – Microstructures obtenues par diffusion surfacique en un temps donné $t^* = 25200\Delta t_{init}^*$, pour les cas non dopé (b), monodopé (c) et codopé (d); (a) représente le compact initial d'un empilement de grains de taille identique.

Dans ce cadre de codopage, nous allons maintenant évaluer l'effet de la fraction volumique de chaque population de grains sur l'évolution de la microstructure.

3.2.3.1 Effet de la fraction volumique de grains dopés dans un compact codopé

Nous considérons en 2D un empilement constitué de 113 particules circulaires de rayon identique $r = 0,03 \mu m$. Le domaine de calcul est un carré unité discrétisé avec un maillage constitué de 100 000 triangles. Différentes simulations de codopage seront réalisées en fonction de la fraction volumique de chaque population de grains. Plus précisément nous considérons dans les simulations les fractions respectives de grains dopés de : 36%, 27%, 25%, et 12%. L'état initial correspondant à ces différents cas est montré sur la Figure 3.21. Le pas de temps choisi pour ces simulations est $\Delta t^* = 10^{-4}$. Le paramètre de simulation C_0 est égal à 10^{-7} pour les grains non dopés, il vaut 15×10^{-7} pour la population de particules dopées.

Sous l'effet de la diffusion surfacique, les simulations éléments finis ont conduit au temps $t^* = 180\Delta t^*$, à des microstructures qui peuvent être observées sur la Figure 3.22. Sur cette dernière figure, il n'est pas évident d'évaluer l'effet de la fraction des différentes phases sur les microstructures. C'est pourquoi une étude a été faite sur l'évolution de la surface relative des compacts au cours des simulations. Il faut remarquer que nous empruntons le terme "surface" pour désigner le périmètre des grains. L'analyse de la Figure 3.23 montre comme attendu que la diminution de surface des grains est de plus en plus remarquable lorsque la fraction de la population des grains dopés augmente. Cette observation est un peu plus visible dans les premiers instants de la simulation comme montré sur la Figure 3.24.

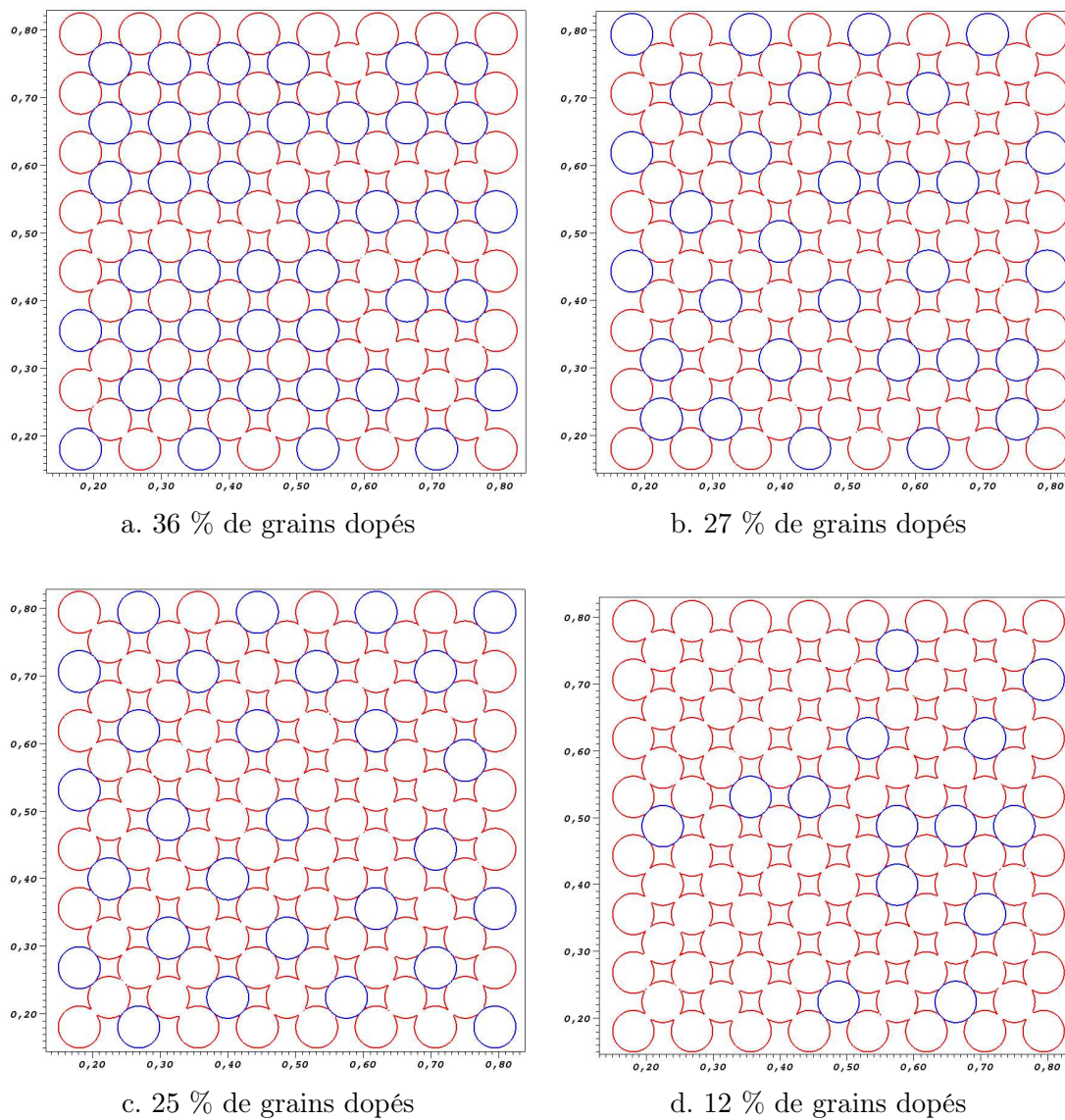


Figure 3.21 – Microstructure initiale de 113 grains : la population dopée est en bleu.

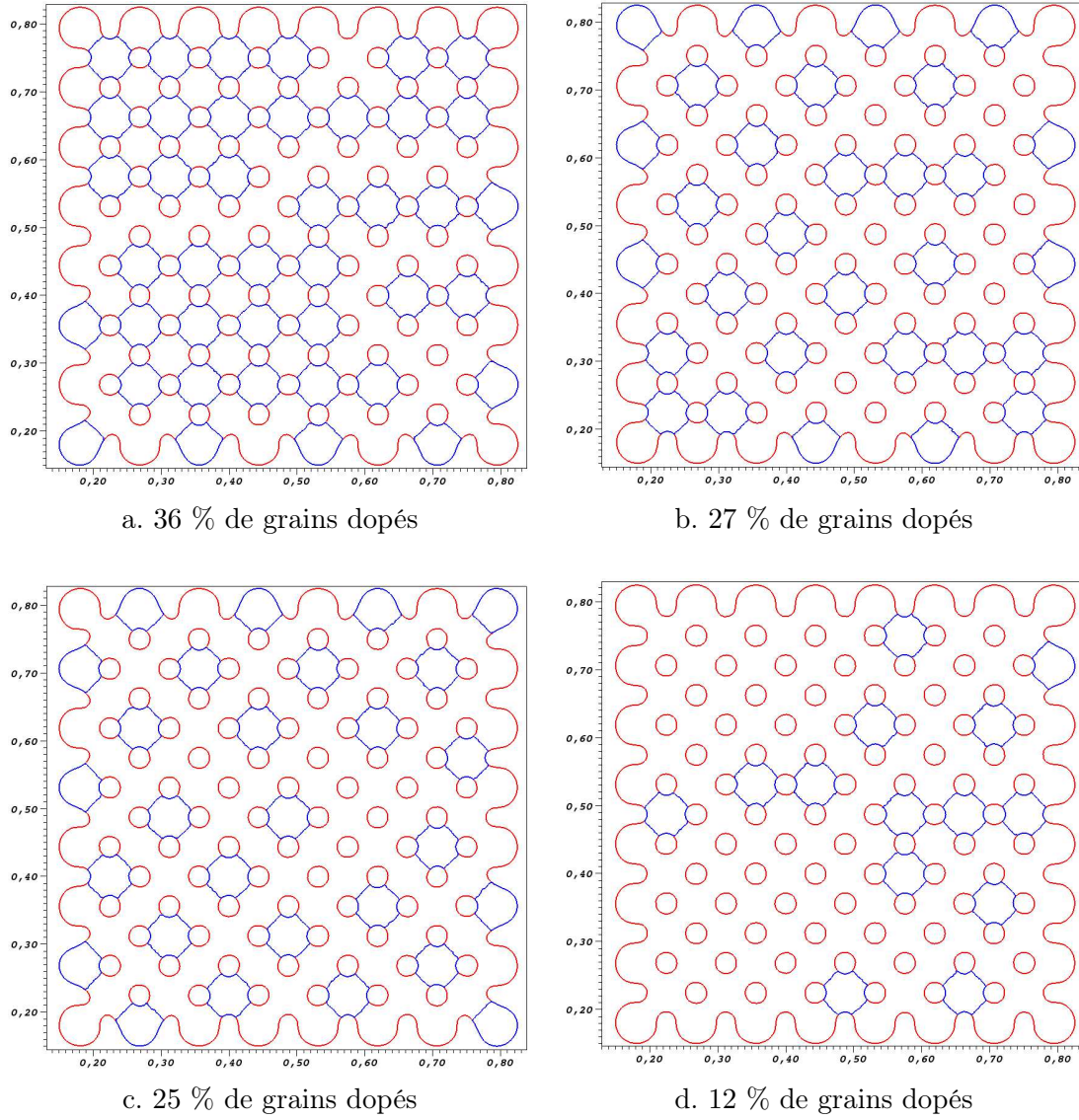


Figure 3.22 – Microstructure obtenue à $t^* = 180\Delta t^*$ sous l'effet de la diffusion surfacique pour le compact de 113 grains codopés.

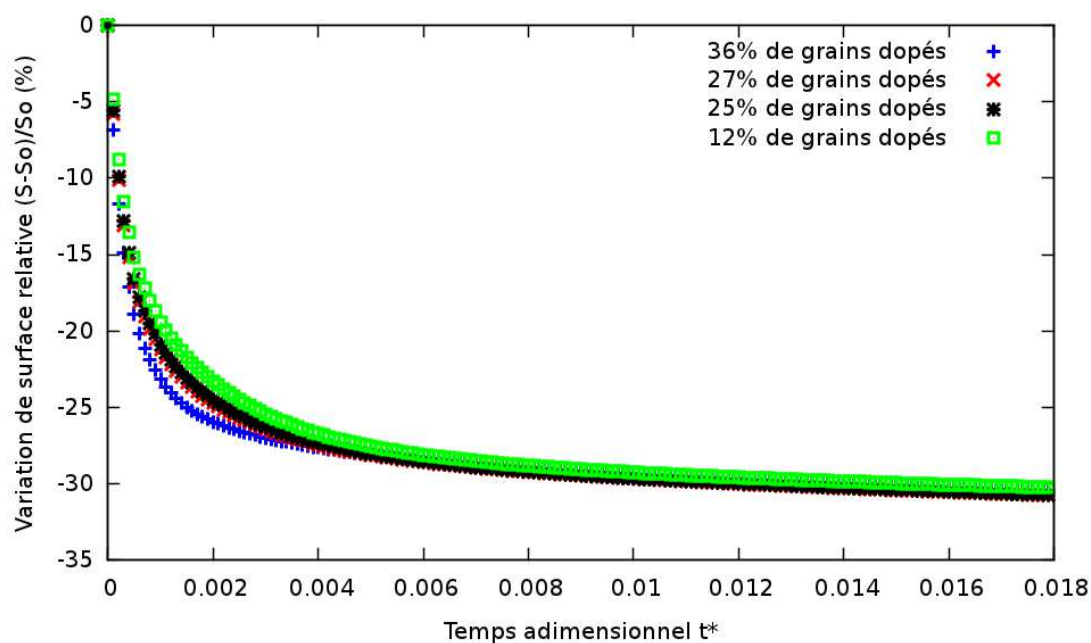


Figure 3.23 – Variation de la surface relative du compact de 113 grains sous l'effet de la diffusion en surface.

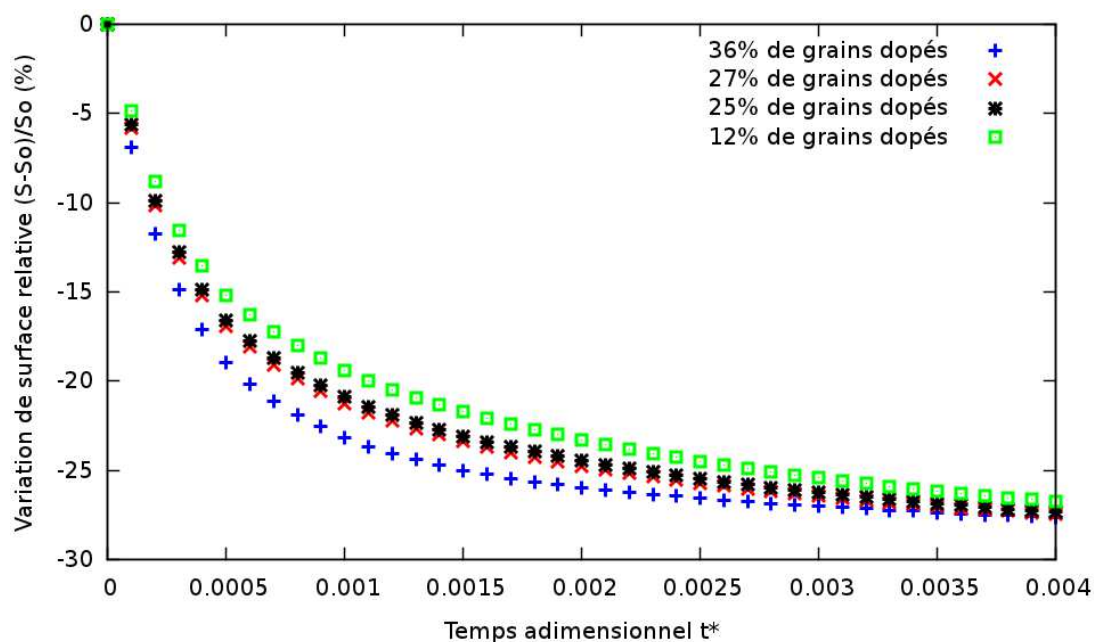


Figure 3.24 – Zoom de la variation relative de surface de la Figure 3.23 dans les premiers instants de la simulation.

3.3 Conclusion

Une stratégie permettant de combiner un modèle physico-chimique avec une méthode numérique a été présentée dans ce chapitre, pour examiner les changements de topologie qui interviennent au cours du frittage. En considérant le cas de l'alumine dopée magnésie, le flux moléculaire est calculé à partir des flux de chaque espèce diffusante, ces derniers étant reliés aux gradients de potentiels chimiques et au champ électrique interne. Une description eulerienne du problème, où les grains céramiques décrits par une fonction Level-Set évoluent dans un domaine fixe et adapté aux interfaces des particules, a été adoptée. Les simulations de monodopage ont d'abord été réalisées pour deux grains en comparaison avec les modèles géométriques, et pour un empilement granulaire en 3D. Les simulations de codopage font interagir deux populations de grains, décrites chacune par une fonction Level-Set. Ces simulations de codopage peuvent facilement être étendues au cas d'un compact contenant des populations de grains non dopés, de grains dopés par un élément chimique A et de grains dopés par un élément B . Ces simulations d'évolutions de grains ont été réalisées principalement par diffusion surfacique. Nous avons tous les outils nécessaires pour les étendre à la diffusion en volume ou au couplage des diffusions surfacique et volumique. Nous avons cependant considéré uniquement la diffusion surfacique pour ce cas de dopage.

Nous aborderons dans le Chapitre 4, les développements effectués dans le cadre du frittage de multimatériaux.

Frittage de multimatériaux

Sommaire

4.1	Problème mécanique	85
4.1.1	Formulation forte	87
4.1.2	Loi de Laplace	88
4.1.3	Formulations variationnelles mixtes	89
4.2	Stratégie numérique	90
4.2.1	Discrétisation en temps	90
4.2.2	Fonctions Heaviside	91
4.2.3	Couplage des formulations variationnelles	91
4.2.4	Discrétisation Éléments Finis et Stabilisation ASGS	92
4.2.5	Calcul des intégrales surfaciques	95
4.2.6	Approximation de la courbure	96
4.3	Champs de pression dans le composite	97
4.4	Vitesse de diffusion volumique	104
4.5	Simulations numériques	106
4.5.1	Evolution d'un grain sur une particule rigide	107
4.5.2	Effet de la fraction volumique des inclusions	109
4.5.3	Effet de la taille des inclusions	113
4.6	Conclusion	117

Ce chapitre présente les développements qui ont été faits dans le cadre de la modélisation et la simulation du frittage par diffusion de multimatériaux de type composite à matrice déformable contenant des inclusions rigides. Dans ce travail, la diffusion en volume est le principal chemin de transport de matière considéré dans la simulation du frittage de multimatériaux. Dans ce cas le flux de matière sera proportionnel au gradient de la pression hydrostatique dans la structure comme présenté dans le Chapitre 2. Ainsi le calcul de la pression requiert la résolution d'un problème mécanique qui sera présentée ici. La stratégie numérique incluant les discrétisations éléments finis dans le contexte Level-Set stabilisées ASGS sera ensuite présentée. Les simulations numériques réalisées dans ce cas du frittage de multimatériaux y seront finalement détaillées.

4.1 Problème mécanique

Dans cette étude, nous considérons le cas de deux matériaux ayant le même type de loi de comportement, élastique linéaire isotrope, mais de propriétés matériau (module de Young, coefficient de Poisson) différentes. Ceci traduit le fait d'avoir des inclusions plus dures ou plus "molles"

dans la phase “continue”. Il s’agit alors d’étudier l’influence de ces inclusions sur l’évolution de la microstructure.

Cette modélisation à l’échelle particulaire passe par une formulation des lois de comportement des différentes phases en présence. Par la suite le problème d’équilibre mécanique de la matrice céramique en contact avec les inclusions dans le milieu environnant, l’air qui est un fluide Newtonien peu visqueux et incompressible, sera résolu par éléments finis.

Soit Ω une région de l’espace, $\Omega \subset \mathcal{R}^d$ où d est la dimension spatiale. Le domaine de calcul contient trois phases non miscibles : la matrice, notée Ω_m , les inclusions Ω_i , ces deux phases solides étant immergées dans un milieu fluide environnant Ω_f qui est un gaz, considéré comme un fluide faiblement visqueux dans ce travail. Le domaine de calcul est donc tel que $\Omega = \Omega_m \cup \Omega_i \cup \Omega_f$. Aussi pour éviter les effets de bord, Ω contient entièrement les phases solides de sorte que $(\partial\Omega_m \cup \partial\Omega_i) \cap \partial\Omega = \emptyset$. Le bord extérieur $\Gamma = \partial\Omega$ du domaine de calcul est scindé en $\bar{\Gamma}_t$ et $\bar{\Gamma}_v$ où respectivement les conditions aux limites de Neumann (en vecteur contrainte) et de Dirichlet (en vitesse) sont appliquées. Il est important de définir les interfaces suivantes :

$\Gamma_{m/f} = \Omega_m \cap \Omega_f$: interface matrice/fluide

$\Gamma_{i/f} = \Omega_i \cap \Omega_f$: interface inclusion/fluide

$\Gamma_{m/i} = \Omega_m \cap \Omega_i$: interface matrice/inclusion

La Figure 4.1 montre le domaine de calcul comportant le matériau composite dans son milieu environnant.

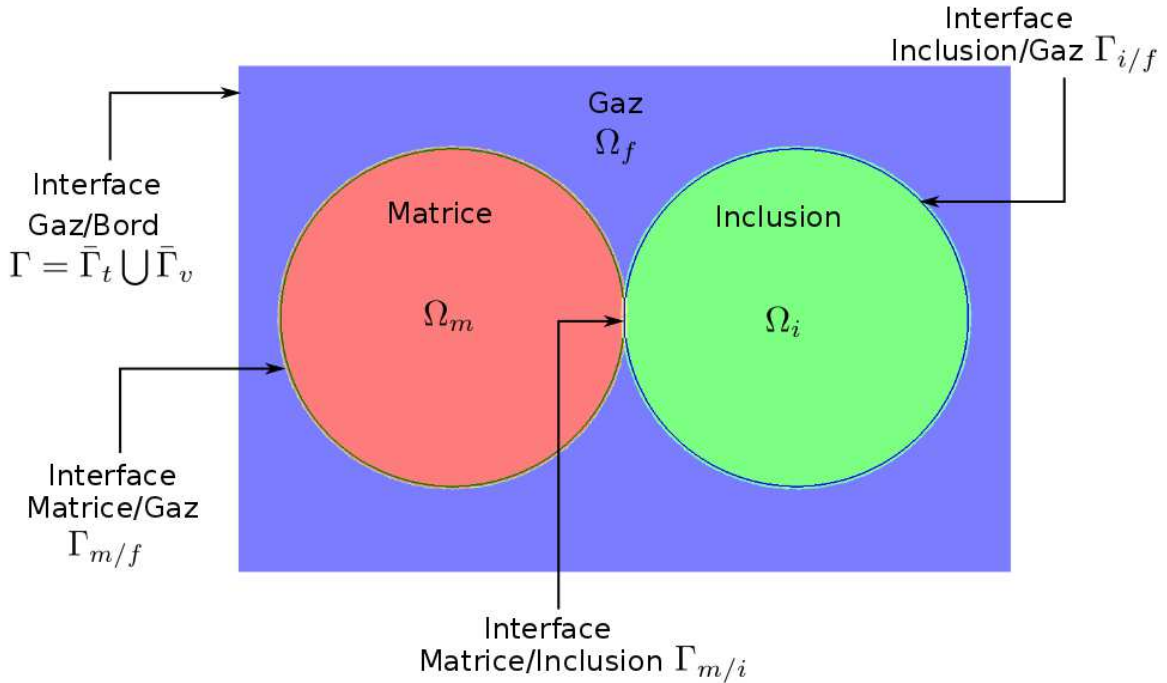


Figure 4.1 – Schéma représentatif du domaine de calcul comportant les phases solides, le gaz et les interfaces.

Les différentes entités intervenant dans la modélisation étant bien identifiées, le problème mécanique sera maintenant formalisé.

4.1.1 Formulation forte

Les termes d'inertie et les forces volumiques sont négligables dans ce travail. Ainsi, le problème mécanique à résoudre est traduit par l'Equation (4.1) d'équilibre mécanique :

$$\begin{aligned} \underline{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} &= \underline{0} && \text{dans } \Omega, \\ \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n} &= p_e \underline{n}^f && \text{sur } \bar{\Gamma}_t, \\ \underline{v} &= \underline{v}_c && \text{sur } \bar{\Gamma}_v \end{aligned} \quad (4.1)$$

où $\underline{\underline{\sigma}}$ représente le tenseur des contraintes de Cauchy des phases solides ou de l'air. p_e est la pression appliquée sur le bord extérieur $\bar{\Gamma}_t$, et la vitesse \underline{v} égale à \underline{v}_c est appliquée sur $\bar{\Gamma}_v$, \underline{n}^f est le vecteur normale extérieure à $\bar{\Gamma}_t$.

Les équations qui régissent les différentes phases seront détaillées dans les lignes suivantes. Des couplages seront réalisés entre ces différentes phases fluide/solides élastiques, et solides élastiques/solides élastiques via les tensions de surface fluide/solide et solide/solide données par la loi de Laplace.

4.1.1.1 Milieu environnant

La loi de comportement du milieu environnant est donnée par la relation (4.2). Cette loi sera accompagnée de l'Equation (4.3) traduisant l'incompressibilité de l'air.

$$\underline{\underline{\sigma}}^f(\underline{v}) = 2\eta \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}(\underline{v}) - p \underline{\underline{I}} \quad (4.2)$$

$$\text{div } \underline{v} = 0 \quad (4.3)$$

$\underline{\underline{\sigma}}^f$ est le tenseur des contraintes dans le gaz, \underline{v} est la vitesse, η est la viscosité dynamique, p est la pression, $\underline{\underline{I}}$ est le tenseur identité d'ordre 2, et $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}(\underline{v})$ est le tenseur taux de déformations défini comme :

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}(\underline{v}) = \frac{1}{2}(\nabla \underline{v} + {}^t\nabla \underline{v}) \quad (4.4)$$

4.1.1.2 Matrice déformable

Pour la phase des particules définissant la matrice qui va évoluer par frittage, la loi de comportement est donnée par l'Equation (4.5). Une relation entre la pression et le déplacement donnée par l'Equation (4.6) sera associée à cette loi.

$$\underline{\underline{\sigma}}^m(\underline{u}) = 2\mu_m \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}) - \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) p \underline{\underline{\mathcal{I}}} \quad (4.5)$$

$$\operatorname{div} \underline{u} + \frac{p}{K_m} = 0 \quad (4.6)$$

$\underline{\underline{\sigma}}^m$ est le tenseur des contraintes de la matrice, \underline{u} est le déplacement, μ_m , K_m respectivement le module de cisaillement et le module de compressibilité de la matrice, $\underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u})$ est le tenseur des déformations défini comme

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}) = \frac{1}{2}(\nabla \underline{u} + {}^t\nabla \underline{u}) \quad (4.7)$$

4.1.1.3 Inclusions rigides

Comme pour la matrice, les inclusions sont considérées élastiques, linéaires et isotropes, et la loi les régissant est donnée par l'Equation (4.8) accompagnée de la relation (4.9).

$$\underline{\underline{\sigma}}^i(\underline{u}) = 2\mu_i \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}) - \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) p \underline{\underline{\mathcal{I}}} \quad (4.8)$$

$$\operatorname{div} \underline{u} + \frac{p}{K_i} = 0 \quad (4.9)$$

$\underline{\underline{\sigma}}^i$ est le tenseur des contraintes des inclusions, μ_i , K_i respectivement le module de cisaillement et le module de compressibilité des inclusions.

Nous considérerons que les inclusions ne “frittent” pas avec les particules de la matrice.

4.1.2 Loi de Laplace

Les couplages entre le fluide et les solides (matrice et inclusions) d'une part, et entre la matrice et les inclusions d'autre part sont exprimés par les tensions de surface agissant sur les interfaces respectives $\Gamma_{m/f}$, $\Gamma_{i/f}$, $\Gamma_{m/i}$. Les sauts des vecteurs contraintes $\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n}$ sont donnés par [Landau 1959]

$$[(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n}_m)]|_{\Gamma_{m/f}} = \gamma_{mf} \kappa_m \underline{n}_m \quad (4.10)$$

$$[(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n}_i)]|_{\Gamma_{i/f}} = \gamma_{if} \kappa_i \underline{n}_i \quad (4.11)$$

$$[(\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n}_m)]|_{\Gamma_{m/i}} = \gamma_{mi} \kappa_m \underline{n}_m \quad (4.12)$$

où $[\cdot]|_{\Gamma_{m/f}}$, $[\cdot]|_{\Gamma_{i/f}}$, $[\cdot]|_{\Gamma_{m/i}}$ représentent respectivement les sauts à travers les interfaces $\Gamma_{m/f}$, $\Gamma_{i/f}$, $\Gamma_{m/i}$, \underline{n}_m , \underline{n}_i sont les vecteurs normaux unitaires orientés vers l'extérieur des interfaces respectives, γ_{mf} , γ_{if} , γ_{mi} désignent les coefficients de tension surfacique aux interfaces respectives, κ_m , κ_i sont les courbures moyennes des interfaces.

Ces couplages à l'aide de la tension de surface constituent un point important de ces simulations.

La conservation de matière à travers les interfaces implique la continuité des vecteurs vitesses normales à travers ces interfaces. Les trois équations suivantes traduisent cette conservation de matière :

$$[\underline{v} \cdot \underline{n}_m]|_{\Gamma_{m/f}} = 0 \quad (4.13)$$

$$[\underline{v} \cdot \underline{n}_i]|_{\Gamma_{i/f}} = 0 \quad (4.14)$$

$$[\underline{v} \cdot \underline{n}_m]|_{\Gamma_{m/i}} = 0 \quad (4.15)$$

L'Equation d'équilibre (4.1) sera résolue par Éléments Finis ; les formulations variationnelles appropriées seront détaillées par la suite.

4.1.3 Formulations variationnelles mixtes

Les formulations variationnelles ou formulations faibles consistent à abaisser la régularité sur les champs inconnus (vitesse et pression dans notre cas) d'un problème donné. Ces formulations faibles sont obtenues en multipliant l'Equation (4.1) par les fonctions tests appropriées, et en intégrant par parties cette équation.

Il est d'abord nécessaire de définir les espaces fonctionnels suivants, pour tout domaine $D \subset \mathcal{R}^d$:

$$\begin{aligned} Q(D) &= \mathcal{L}^2(D) = \left\{ q : D \mapsto \mathcal{R} ; \int_D q^2 dD < +\infty \right\} \\ V(D) &= \mathcal{H}^1(D) = \left\{ q \in \mathcal{L}^2(D) ; \nabla q \in (\mathcal{L}^2(D))^d \right\} \\ V_\Gamma(D) &= \mathcal{H}_\Gamma^1(D) = \left\{ q \in \mathcal{H}^1(D) ; q|_\Gamma = 0 \text{ avec } \Gamma \subset \partial\Omega \right\} \end{aligned}$$

Dans l'air, les formulations variationnelles sont exprimées en vitesse-pression (\underline{v}, p) dans $(V(\Omega_f)^d \times Q(\Omega_f))$, avec $\underline{v}_{\Gamma_v} = \underline{v}_c$. En choisissant les fonctions tests $\underline{w} \in V_{\Gamma_v}(\Omega_f)^d$ et $q \in Q(\Omega_f)$, ces formulations faibles s'écrivent :

$$\int_{\Omega_f} 2\eta \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{v}) : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega_f} p \operatorname{div}(\underline{w}) dV = \int_{\Gamma_t} (\underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w} dS \quad (4.16)$$

$$\int_{\Omega_f} \operatorname{div}(\underline{v}) q dV = 0 \quad (4.17)$$

Dans la matrice, les formulations variationnelles sont exprimées en déplacement-pression (\underline{u}, p) appartenant à $(V(\Omega_m)^d \times Q(\Omega_m))$:

$$\int_{\Omega_m} 2\mu_m \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega_m} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) p \operatorname{div}(\underline{w}) dV = \int_{\Gamma_m} (\underline{\underline{\sigma}}^m \cdot \underline{n}^m) \cdot \underline{w} dS \quad (4.18)$$

$$\int_{\Omega_m} \operatorname{div}(\underline{u}) q dV + \int_{\Omega_m} \frac{p}{K_m} q dV = 0 \quad (4.19)$$

où $\underline{w} \in V(\Omega_m)^d$ et $q \in Q(\Omega_m)$ sont les fonctions tests.

Dans les inclusions, les formulations variationnelles sont exprimées en déplacement-pression (\underline{u}, p) appartenant à $(V(\Omega_i)^d \times Q(\Omega_i))$:

$$\int_{\Omega_i} 2\mu_i \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega_i} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) p \operatorname{div}(\underline{w}) dV = \int_{\Gamma_i} (\underline{\underline{\sigma}}^i \cdot \underline{n}^i) \cdot \underline{w} dS \quad (4.20)$$

$$\int_{\Omega_i} \operatorname{div}(\underline{u}) q dV + \int_{\Omega_i} \frac{p}{K_i} q dV = 0 \quad (4.21)$$

où $\underline{w} \in V(\Omega_i)^d$ et $q \in Q(\Omega_i)$ sont les fonctions tests.

$\Gamma_f = \partial\Omega_f$: surface du domaine occupée par le fluide (l'air)

$\Gamma_m = \partial\Omega_m$: surface du domaine occupée par la matrice céramique

$\Gamma_i = \partial\Omega_i$: surface du domaine occupée par les inclusions.

Les surfaces Γ_m , Γ_i et Γ_f se décomposent en fait en plusieurs interfaces ; les expressions suivantes peuvent être écrites :

$$\Gamma_m = \Gamma_{m/f} + \Gamma_{m/i} \quad (4.22)$$

$$\Gamma_i = \Gamma_{i/f} + \Gamma_{i/m} \quad (4.23)$$

$$\Gamma_f = \Gamma_{m/f} + \Gamma_{i/f} + \bar{\Gamma}^f \quad (4.24)$$

où $\bar{\Gamma}^f$ représente l'interface du fluide avec le bord du domaine de calcul où les conditions aux limites de Neumann et de Dirichlet seront appliquées.

Nous allons maintenant présenter dans le cadre Level-Set les stratégies numériques qui permettent de coupler les différentes formulations variationnelles pour finalement résoudre le problème mécanique.

4.2 Stratégie numérique

4.2.1 Discrétisation en temps

Les formulations variationnelles de l'équilibre mécanique pour décrire l'air (Equations (4.16), (4.17)) sont exprimées en fonction des champs vitesse \underline{v} et pression p . Celles des phases solides (Equations (4.18), (4.19), (4.20), (4.21)) sont exprimées en déplacement \underline{u} et pression p . Dans le but d'établir une seule formulation variationnelle monolithique des différentes formulations, le

champ déplacement \underline{u} peut être exprimé en fonctions des champs vitesses \underline{v} . Ainsi en négligeant le terme de convection, le vecteur vitesse s'écrit comme une dérivée temporelle du déplacement :

$$\underline{v} = \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} \quad (4.25)$$

Une discrétisation temporelle basée sur le schéma d'Euler sera ensuite introduite pour approcher l'Equation (4.25). Ce qui permettra d'exprimer le déplacement \underline{u} à l'instant courant en fonction de la vitesse courante \underline{v} et du déplacement $\underline{u}^{t-\Delta t}$ à l'instant précédent ; soit :

$$\underline{u} = \underline{v}\Delta t + \underline{u}^{t-\Delta t} \quad (4.26)$$

Avec cette approche, les formulations écrites pour les phases solides pourront complètement être exprimées en fonction des champs vitesse \underline{v} et pression p , comme c'est le cas des formulations variationnelles relatives à l'air ; ce qui facilitera le couplage de toutes les formulations.

4.2.2 Fonctions Heaviside

Le domaine de calcul est un maillage contenant plusieurs phases (air, matrice, inclusions). Pour la discrétisation des formulations par éléments finis utilisant des maillages non structurés, des fonctions de Heaviside qui sont des fonctions présence dans chacune des phases du domaine seront introduites. Soit H^m , H^i et H^f les fonctions de Heaviside de la matrice, de l'inclusion et du fluide respectivement :

$$H^m(\phi_m) = \begin{cases} 1 & \text{si } \phi_m < 0 \\ 0 & \text{si } \phi_m > 0 \end{cases} \quad (4.27)$$

$$H^i(\phi_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } \phi_i < 0 \\ 0 & \text{si } \phi_i > 0 \end{cases} \quad (4.28)$$

$$H^f(\phi) = 1 - H^m(\phi_m) - H^i(\phi_i) \quad (4.29)$$

où ϕ_m et ϕ_i sont les fonctions Level-Set représentant respectivement les surfaces de la matrice et des inclusions.

Il est important de souligner que la fonction Heaviside du fluide H^f est liée à celles des phases solides. Ceci entraîne que les deux fonctions H^m et H^i suffisent pour définir la présence dans chaque phase.

La discrétisation temporelle ainsi que la fonction Heaviside facilitent le couplage des différentes formulations faibles.

4.2.3 Couplage des formulations variationnelles

Le système couplé est obtenu par addition des formulations faibles de chaque phase. Ainsi, en introduisant la discrétisation temporelle, et les fonctions Heaviside dans les formulations

variationnelles présentées dans la sous-section 4.1.3, l'inconnue en déplacement sera éliminée. En supposant ensuite que le déplacement $\underline{u}^{t-\Delta t}$ est connu au temps t , le couplage des formulations (4.16) (4.18) et (4.20) s'écrit :

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} 2(H^m \mu_m \Delta t + H^i \mu_i \Delta t + H^f \eta) \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{v}) : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega} (H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \dots \\
& \quad H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) + H^f) p \operatorname{div}(\underline{w}) dV \\
& = \int_{\Gamma_{m/f}} (\underline{\underline{\sigma}}^m \cdot \underline{n}^m + \underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w} dS + \int_{\Gamma_{i/f}} (\underline{\underline{\sigma}}^i \cdot \underline{n}^i + \underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w} dS + \dots \\
& \int_{\Gamma_{m/i}} (\underline{\underline{\sigma}}^m \cdot \underline{n}^m + \underline{\underline{\sigma}}^i \cdot \underline{n}^i) \cdot \underline{w} dS + \int_{\bar{\Gamma}^f} (\underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w} dS + \int_{\Omega} 2(H^m \mu_m + H^i \mu_i) \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}^{t-\Delta t}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Les formulations faibles du système couplé consistent donc à déterminer les champs vitesse et pression (\underline{v}, p) appartenant à $(V(\Omega)^d \times Q(\Omega))$ tels que :

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} 2(H^m \mu_m \Delta t + H^i \mu_i \Delta t + H^f \eta) \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{v}) : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\underline{w}) dV - \int_{\Omega} (H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \dots \\
& \quad H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) + H^f) p \operatorname{div}(\underline{w}) dV \\
& = \int_{\Gamma_{m/f}} \gamma_{mf} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS + \int_{\Gamma_{i/f}} \gamma_{if} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS + \int_{\Gamma_{m/i}} \gamma_{mi} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS + \dots \\
& \quad \int_{\bar{\Gamma}^f} (\underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w} dS - \int_{\Omega} 2(H^m \mu_m + H^i \mu_i) \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}^{t-\Delta t}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}) dV
\end{aligned} \tag{4.31}$$

Et,

$$\begin{aligned}
& - \int_{\Omega} (H^f + H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right)) \operatorname{div}(\underline{v}) q dV - \dots \\
& \int_{\Omega} \left(\frac{H^m}{K_m \Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \frac{H^i}{K_i \Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) \right) p q dV = \dots \\
& \int_{\Omega} \left(\frac{H^m}{\Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \frac{H^i}{\Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) \right) \operatorname{div}(\underline{u})^{t-\Delta t} q dV
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Les formulations variationnelles (4.31) et (4.32) vont être discrétisées par éléments finis. Une méthode de type multi-échelles servira pour la stabilisation de ces équations.

4.2.4 Discrétisation Éléments Finis et Stabilisation ASGS

Les formulations variationnelles (4.31) et (4.32) sont discrétisées par éléments finis. Les espaces fonctionnels $(V^d \times Q)$ seront respectivement approchés par les espaces éléments finis des vitesses et pressions $(V_h^d \times Q_h)$ de sorte que $V_h^d \subset V$ et $Q_h \subset Q$. Les champs de vitesse et

de pression à calculer sont des fonctions continues et linéaires par élément, notées $(\underline{v}_h$ et $p_h)$, de sorte que $\underline{v}_h \in V_h^d$ et $p_h \in Q_h$. Ces fonctions sont définies aux noeuds de chaque élément triangulaire en $2D$ et tétraédrique en $3D$. Il s'agit donc de l'approximation $P1/P1$.

L'interpolation linéaire en vitesse et pression ($P1/P1$) ne respecte pas la condition de stabilité de Babuška-Brezzi [Babuška 1973, Brezzi 1974]. Pour ce faire, soit on choisit des paires d'éléments compatibles ($P1+/P1$, $P2/P1$, ...), soit on prend une paire non compatible ($P1/P1$) et on rajoute à la formulation variationnelle des termes de stabilisation. On parle d'éléments finis stabilisés dans le dernier cas.

Pour l'élément $P1+/P1$ [Arnold 1984], un degré de liberté est rajouté au centre de chaque élément pour le champ de vitesse. La fonction de forme associée à ce degré de liberté supplémentaire en vitesse est appelée fonction bulle.

L'élément $P2/P1$ est encore appelé l'élément de Taylor-Hood. Cet élément est construit sur une interpolation quadratique pour les champs de vitesse, et linéaire pour la pression.

Les éléments finis stabilisés par une méthode dite VMS (Variational MultiScale) ont été développés ces dernières années [Hughes 2007]. Parmi ces méthodes VMS (multi-échelles), on trouve la méthode de stabilisation ASGS (Algebraic Sub-Grid Scale method) développée par Badia et Codina [Badia 2009] et utilisée avec succès par Pino et al. [Pino Muñoz 2013] sur le couplage fluide/solide élastique pour la simulation du frittage. Les méthodes de stabilisation multi-échelles consistent à tenir compte de l'effet des petites échelles qui ne peuvent être capturées par le maillage [Chiumenti 2002]. La première étape de cette formulation consiste à décomposer le problème initial en deux sous-problèmes : le problème aux échelles éléments finis et le problème aux petites échelles. La solution du problème aux petites échelles est approchée et substituée dans le problème aux échelles éléments finis. La seconde étape de ces méthodes sera donc la résolution du problème aux échelles éléments finis. Pour ce faire, l'espace des vitesses V est décomposée en $V_h \oplus V'$, où V' est l'espace des vitesses aux petites échelles. Ainsi, le champ vecteur vitesse est décomposé comme suit : $\underline{v} = \underline{v}_h + \underline{v}'$ où \underline{v}' correspond à la vitesse aux petites échelles. La fonction test \underline{w} est aussi décomposée de la même façon que la vitesse : $\underline{w} = \underline{w}_h + \underline{w}'$, \underline{w}' étant la fonction test des petites échelles. Pour le problème aux petites échelles, il est admis que les variables v' et w' s'annulent sur le bord de chaque élément K (i.e $v' = w' = 0$ sur ∂K).

Le problème aux échelles éléments finis associé à l'Equation (4.31) s'obtient en considérant la fonction test $\underline{w} = \underline{w}_h$:

$$\sum_K (< c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}_h, \underline{\dot{\underline{w}}}_h >_K + < c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}', \underline{\dot{\underline{w}}}_h >_K - < c_2 p_h, \text{div}(\underline{w}_h) >_K) = L(\underline{w}) \quad (4.33)$$

où $< ., . >_K$ traduit le produit scalaire au sens $L^2(K)$, \sum_K est la somme sur tous éléments K du maillage, $c_1 = 2(H^m \mu_m \Delta t + H^i \mu_i \Delta t + H^f \eta)$, $c_2 = H^m(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}) + H^i(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}) + H^f$, et $L(\underline{w})$ est le second membre de l'Equation (4.31).

Dans l'Equation (4.33), le terme $< c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}', \underline{\dot{\underline{w}}}_h >_K$ est nul, donc la stabilisation à l'échelle éléments finis concernera l'Equation (4.32).

La formulation variationnelle du problème aux petites échelles liée à l'Equation (4.31) est obtenue en considérant la fonction test appartenant à V' , elle s'écrit :

$$\sum_K (< c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}_h), \underline{\dot{\underline{w}}}' >_K + < c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}', \underline{\dot{\underline{w}}}' >_K - < c_2 p_h, \text{div}(\underline{w}') >_K) = 0 \quad (4.34)$$

Maintenant, une intégration par parties de l'Equation (4.34) des petites échelles donne :

$$\sum_K < \text{div}(c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}'), \underline{w}' >_K = \sum_K < c_2 \underline{\nabla p_h}, \underline{w}' >_K \quad (4.35)$$

En considérant l'opérateur de projection $\underline{\underline{\mathcal{P}}}'_K$ sur l'espace des petites échelles, l'Equation (4.35) peut être réécrite sur l'élément K :

$$\underline{\underline{\mathcal{P}}}'_K \cdot (\text{div}(c_1 \underline{\dot{\underline{v}}}')) = \underline{\underline{\mathcal{P}}}'_K \cdot (c_2 \underline{\nabla p_h}) \quad (4.36)$$

L'Equation aux petites échelles (4.36) ne peut être résolue exactement, l'opérateur $\frac{c_1}{c_2} \text{div}(\cdot)$ peut être approché par l'opérateur algébrique $\tau_K^{-1} \underline{\underline{\mathcal{I}}}$. La vitesse aux petites échelles \underline{v}' peut être obtenue en fonction de la pression p_h :

$$\underline{v}' = \tau_K \underline{\underline{\mathcal{P}}}'_K \cdot \underline{\nabla p_h} \quad (4.37)$$

Dans le cadre de méthode ASGS, l'opérateur de projection $\underline{\underline{\mathcal{P}}}'_K$ est approché par l'identité $\underline{\underline{\mathcal{I}}}$. La formulation variationnelle associée à l'Equation (4.32) s'écrit :

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} (H^f + H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right)) \text{div}(\underline{v}_h + \underline{v}') q \, dV = \dots \\ & \int_{\Omega} (H^f + H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right)) \text{div}(\underline{v}_h) q \, dV - \sum_K \int_K \tau_K \underline{v}' \cdot \underline{\nabla q} \, dV \end{aligned} \quad (4.38)$$

Finalement, en remplaçant la vitesse aux petites échelles \underline{v}' par sa valeur dans la formulation (4.38), la stabilisation des formulations variationnelles par la méthode ASGS consiste à ajouter le terme suivant

$$\sum_K \int_K \tau_K \underline{\nabla p_h} \cdot \underline{\nabla q_h} \, dV \quad (4.39)$$

à l'Equation (4.32). Le paramètre τ_K est relié à la taille des mailles et aux propriétés matériaux [Badia 2010, Pino Muñoz 2013] : $\tau_K = h_K^2 / (2H^m \mu_m \Delta t + 2H^i \mu_i \Delta t + 2H^f \eta)$.

Ainsi, le problème mécanique à résoudre peut être formulé comme suit :

Trouver $(\underline{v}_h, p_h) \in V_h \times Q_h$ tels que :

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} 2(H^m \mu_m \Delta t + H^i \mu_i \Delta t + H^f \eta) \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}(\underline{v}_h) : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}(\underline{w}_h) dV - \int_{\Omega} (H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \dots \\
& \quad H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) + H^f) p_h \operatorname{div}(\underline{w}_h) dV \\
& = \int_{\Gamma_{m/f}} \gamma_{mf} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w}_h dS + \int_{\Gamma_{i/f}} \gamma_{if} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w}_h dS + \int_{\Gamma_{m/i}} \gamma_{mi} \kappa \underline{n} \cdot \underline{w}_h dS + \dots \\
& \quad \int_{\bar{\Gamma}^f} (\underline{\underline{\sigma}}^f \cdot \underline{n}^f) \cdot \underline{w}_h dS - \int_{\Omega} 2(H^m \mu_m + H^i \mu_i) \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{u}^{t-\Delta t}) : \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{w}_h) dV
\end{aligned} \tag{4.40}$$

Et,

$$\begin{aligned}
& - \int_{\Omega} (H^f + H^m \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + H^i \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right)) \operatorname{div}(\underline{v}_h) q_h dV - \dots \\
& \int_{\Omega} \left(\frac{H^m}{K_m \Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \frac{H^i}{K_i \Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) \right) p_h q_h dV + \int_{\Omega} \tau_K \nabla p_h \cdot \nabla q_h dV = \dots \\
& \int_{\Omega} \left(\frac{H^m}{\Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_m}{K_m}\right) + \frac{H^i}{\Delta t} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mu_i}{K_i}\right) \right) \operatorname{div}(\underline{u})^{t-\Delta t} q_h dV
\end{aligned} \tag{4.41}$$

4.2.5 Calcul des intégrales surfaciques

Il apparaît dans l'Equation (4.40) des termes en tension de surface (les trois premiers termes du second membre) induits par la Loi de Laplace. Ces termes assurant le couplage entre les différentes phases sont donc les intégrales sur les interfaces $\Gamma_{m/f}$, $\Gamma_{m/i}$ et $\Gamma_{i/f}$. Dans ce cadre Level-Set, les surfaces $\Gamma_{m/f}$, $\Gamma_{m/i}$ et $\Gamma_{i/f}$ se sont pas connues explicitement : ce sont les isovaleurs zéro des fonctions Level-Set $\phi_m(\underline{x})$ et $\phi_i(\underline{x})$ traversant les éléments du maillage. Il n'est donc pas aisé de calculer ces surfaces. C'est pourquoi dans la littérature [Smolianski 2005, Bordère 2010], les intégrales surfaciques dans le cadre eulérien sont généralement approchées par des intégrales volumiques. Cette approximation d'intégrales se fait par le biais d'une fonction Dirac $\delta(\phi)$ de sorte que sur une surface Γ donnée on a :

$$\int_{\Gamma} \gamma \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS \approx \int_{\Omega} \gamma \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} \delta(\phi) dV \tag{4.42}$$

La précision de cette méthode dépend fortement du choix de paramètres numériques liés à l'approximation de la fonction Dirac.

Une approche ne dépendant pas de paramètres numériques a été proposée par Pino et al. [Pino Muñoz 2013] : il s'agit de la méthode de Reconstruction Locale de Surface (SLR). Cette technique consiste à calculer la surface donnée par l'intersection des fonctions Level-Set (les isovaleurs zéro) avec les éléments du maillage. Concrètement, l'intersection d'une fonction Level-Set avec un élément est approchée par un segment en $2D$ ou par un plan en $3D$. Les différentes possibilités d'intersection, pour le cas $2D$ peuvent être observées sur la Figure 4.2. Ce calcul de surface passe par la détermination des coordonnées des points d'intersection de la fonction Level-Set avec l'élément du maillage. Ces coordonnées sont calculées à partir des valeurs de la fonction Level-Set (traversant l'élément) aux noeuds de l'élément, et des coordonnées de ces

noeuds. Si P_i désigne un point d'intersection avec un segment formé par les noeuds N_a et N_b d'un élément, les coordonnées \underline{x}_{P_i} de P_i s'écrit :

$$\underline{x}_{P_i} = \underline{x}_{N_a} + (\underline{x}_{N_b} - \underline{x}_{N_a}) \frac{\|\phi(\underline{x}_{N_a})\|}{\|\phi(\underline{x}_{N_a})\| + \|\phi(\underline{x}_{N_b})\|} \quad (4.43)$$

où \underline{x}_m et \underline{x}_n sont respectivement les coordonnées des noeuds N_a et N_b , et $\phi(\underline{x}_{N_a})$ et $\phi(\underline{x}_{N_b})$ les valeurs de la fonction Level-Set à ces noeuds.

Une fois les surfaces reconstruites, l'intégration numérique de Gauss peut être effectuée. Il faut remarquer que l'intégrale surfacique est nulle pour le cas particulier d'une intersection limitée à un noeud (Figure 4.2 (a)).

Pino et al. [Pino Muñoz 2013] ont prouvé dans leurs travaux que cette méthode de Reconstruction Locale de Surface (SLR) améliore les résultats comparativement à la technique d'approximation d'intégrale surfacique en intégrale volumique en 2D comme en 3D. C'est pourquoi dans nos développements, nous adoptons la méthode SLR.

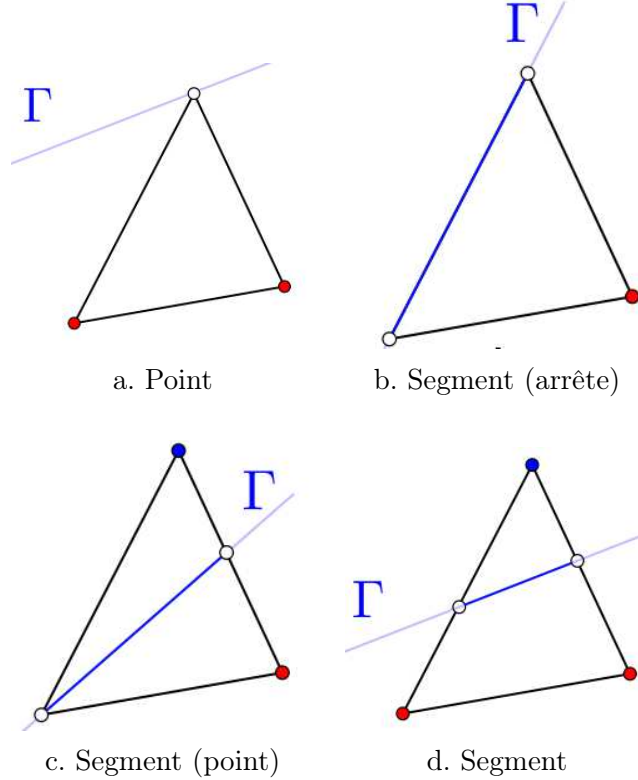


Figure 4.2 – Intersections d'une interface Γ avec un élément du maillage en 2D.

4.2.6 Approximation de la courbure

Le calcul de la courbure est déterminant pour la précision des simulations numériques. Dans ce cas de la diffusion en volume, en vue de simuler les évolutions de microstructure dans les

matériaux composites, une stratégie de calcul implicite de la courbure a été adoptée.

Considérons un vecteur \underline{w} dans \mathcal{R}^d , et toute interface Γ pouvant être égale à l'une des interfaces $\Gamma_{m/f}$, $\Gamma_{i/f}$, $\Gamma_{m/i}$. Le gradient surfacique de \underline{w} sur toute interface Γ est la composante tangentielle du gradient de \underline{w} définie comme suit :

$$\underline{\nabla_s w} = \underline{\nabla w} - (\underline{\nabla w} \cdot \underline{n}) \otimes \underline{n} = (\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}) \cdot \underline{\nabla w} \quad (4.44)$$

où \underline{n} est la normale sortante à Γ .

La divergence surfacique du vecteur \underline{w} est donnée par la trace de l'opérateur du gradient surfacique :

$$\underline{\nabla_s} \cdot \underline{w} = \underline{\nabla} \cdot \underline{w} - (\underline{\nabla w} \cdot \underline{n}) \cdot \underline{n} = (\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}) : \underline{\nabla w} \quad (4.45)$$

Le fait que Γ soit une surface fermée induit la relation suivante :

$$\int_{\Gamma} \gamma \underline{\nabla_s} \cdot [(\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}) \cdot \underline{w}] dS = 0 \quad (4.46)$$

En substituant l'Equation (4.45) relative à la divergence surfacique du vecteur \underline{w} dans l'Equation (4.46), la relation suivante peut être écrite :

$$\int_{\Gamma} \gamma [\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}] : \underline{\nabla w} dS = \int_{\Gamma} \gamma (\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}) : \underline{\nabla} (\underline{n} \otimes \underline{n} \cdot \underline{w}) dS \quad (4.47)$$

Une démonstration conduite dans [Pino Muñoz 2013] prouve que le terme de droite de l'Equation (4.47) équivaut aux intégrales sur les termes de courbure de la formulation variationnelle (4.40) :

$$\int_{\Gamma} \gamma (\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}) : \underline{\nabla} (\underline{n} \otimes \underline{n} \cdot \underline{w}) dS = \int_{\Gamma} \gamma \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS \quad (4.48)$$

Ainsi finalement,

$$\int_{\Gamma} \gamma [\underline{\mathcal{I}} - \underline{n} \otimes \underline{n}] : \underline{\nabla w} dS = \int_{\Gamma} \gamma \kappa \underline{n} \cdot \underline{w} dS \quad (4.49)$$

Nous disposons à ce stade, de tous les éléments qui nous permettent de résoudre le problème mécanique pour déterminer le champ de pression dans les composites.

4.3 Champs de pression dans le composite

Pour le premier cas test, nous considérons un contact plan/plan entre deux particules de taille identique ($r = 0, 2\mu m$) montrées sur la Figure 4.3 (a). Nous supposons que les deux solides (matrice et inclusion) possèdent les mêmes propriétés matériaux (modules de cisaillement et de compressibilité identiques). La tension de surface matrice/inclusion est considérée nulle pour ce cas test. Ces paramètres d'entrée du problème, relatifs aux propriétés des différentes phases sont réunis dans les Tableaux 4.1 et 4.2.

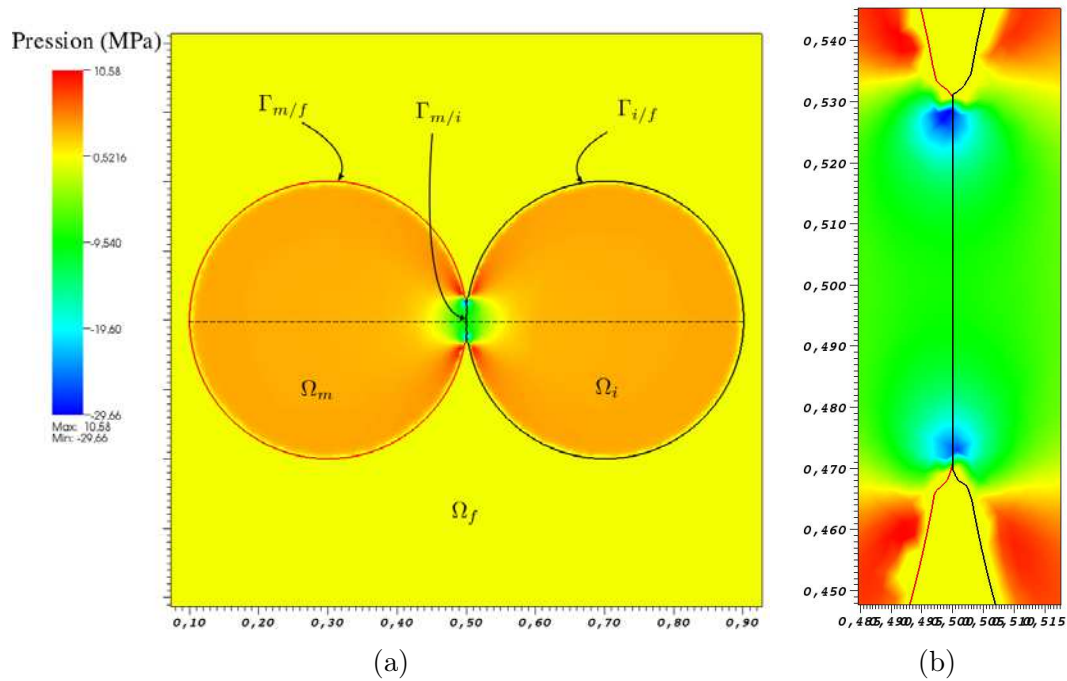


Figure 4.3 – Contact plan entre deux particules de taille identique ($r = 0,2 \mu\text{m}$) séparées par un joint de grain : (a) Amplitude du champ de pression, (b) Zoom sur (a)).

Propriétés	Matrice	Inclusions	Fluide
μ	156 GPa	156 GPa	-
K	260 GPa	260 GPa	-
η	-	-	1 Pa.s

Tableau 4.1 – Propriétés matériaux des phases solides et fluide

Tensions de surface	Valeurs
γ_{mf}	$0,9 \text{ J/m}^2$
γ_{mi}	$0,0 \text{ J/m}^2$
γ_{if}	$0,9 \text{ J/m}^2$

Tableau 4.2 – Tensions surfaciques couplant les différentes phases

En se référant à la modélisation développée dans la Section 4.1, notamment au niveau des différentes interfaces où la loi de Laplace a été appliquée, plusieurs observations peuvent être faites. En effet le champ de pression (Figure 4.3 (b)) obtenu avec nos calculs présente des particularités à travers les différentes phases considérées. D'abord nous observons que les champs de pression sont comme attendu les mêmes dans les deux solides. La variation des champs de pression le long de la ligne $y = 0,5$ de la Figure 4.3 (a) est représentée sur la Figure 4.4 (a).

Il faut remarquer la discontinuité de la pression au niveau des interfaces $\Gamma_{m/f}$ et $\Gamma_{i/f}$, due à la loi de Laplace. La pression dans le fluide est négligable devant celle des phases solides. Nous obtenons aussi par nos calculs, une pression de 4 MPa au niveau des courbures les plus faibles en valeur absolue (Pression dans Ω_m ou Ω_i montrée sur la Figure 4.4 (a)). Cette pression est du même ordre de grandeur que la contrainte imposée par la Loi de Laplace $\gamma_{sf}/r = 4,5$ MPa ($\gamma_{sf} = 0,9$ J/m², $r = 0,2\mu m$) donnée en entrée de notre problème.

Nous allons maintenant évaluer la variation du champ de pression le long du joint de grain. Le champ de pression présente une allure quadratique tout au long de cette interface $\Gamma_{m/i}$ comme montré sur la Figure 4.4 (b). La légère différence de pression observée entre les deux points triples est due à la définition de la géométrie des cous entre les grains (de faible rayon), et du maillage.

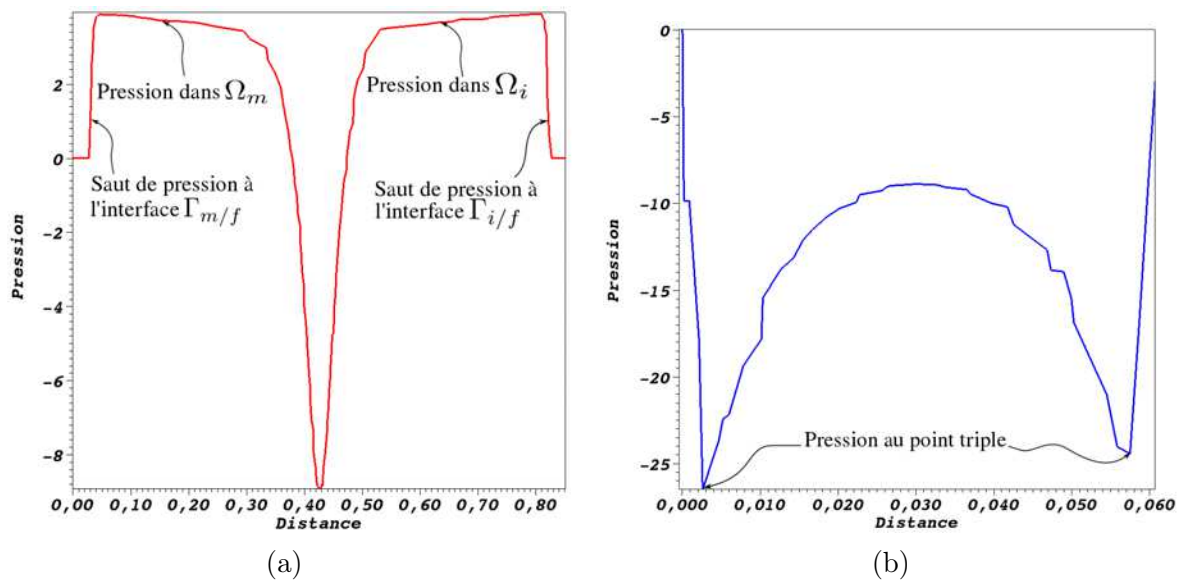


Figure 4.4 – Contact plan entre deux particules séparées par un joint de grain : (a) Variation du champ de pression (en MPa) suivant l'ordonnée $y = 0,5$, (b) Variation du champ de pression le long du joint de grain ($x = 0,5$).

Considérons maintenant une configuration de deux grains tangents, mais dont le joint de grain n'est pas pris en compte, donc n'est pas représenté (Figure 4.5). Une seule fonction Level-Set est utilisée ici. Dans le but de comparer l'évolution du champ de pression dans les grains, nous avons utilisé un même maillage que le cas précédent (de deux grains possédant un joint de grain). La variation du champ de pression présente logiquement ici les mêmes allures que le cas de deux grains possédant un joint de grain aussi bien suivant l'axe $y = 0,5$ (Figure 4.6 (a)), que suivant l'axe $x = 0,5$ entre les grains (Figure 4.6 (b)).

Pour une comparaison quantitative des champs de pression dans ces deux cas, nous avons relevé les valeurs de la pression sur des mêmes points le long du joint de grain (l'axe $x = 0,5$ des Figures 4.3 (b) et 4.5 (b)). Ces valeurs relevées pour le champ de pression en fonction de la

distance donnent des variations présentées sur la Figure 4.7. La légère différence obtenue entre les pressions en un même point dans ces deux cas, peut être expliquée par la différence de description géométrique entre les cous des grains. En effet, le cou donné par une seule fonction Level-Set (cas d'un grain sans joint de grain) ne coïncide pas exactement avec celui donné par deux fonctions Level-Set, comme le montre la Figure 4.8.

Les valeurs relevées le long du joint de grain donnent une allure quadratique pour la pression dans les deux cas. Nous avons fitté ces variations par la fonction de type $y = ax^2 + bx + c$. Les valeurs obtenues pour les coefficients a , b et c sont données le Tableau 4.3. Les courbes de tendance sont également montrées sur la Figure 4.7. L'erreur d'ordre 2 ne dépasse pas 5 % dans tous ces cas.

Zhang [Zhang 1995] dans ses travaux, a également établi que la contrainte normale le long d'un joint de grain présente une distribution quadratique. Il a relié cette contrainte dans le joint de grain à l'angle dièdre, à la courbure, à la tension de surface et à la distance entre les points triples. Ayant obtenue des allures quadratiques dans notre étude, nous sommes bien confortés dans nos calculs.

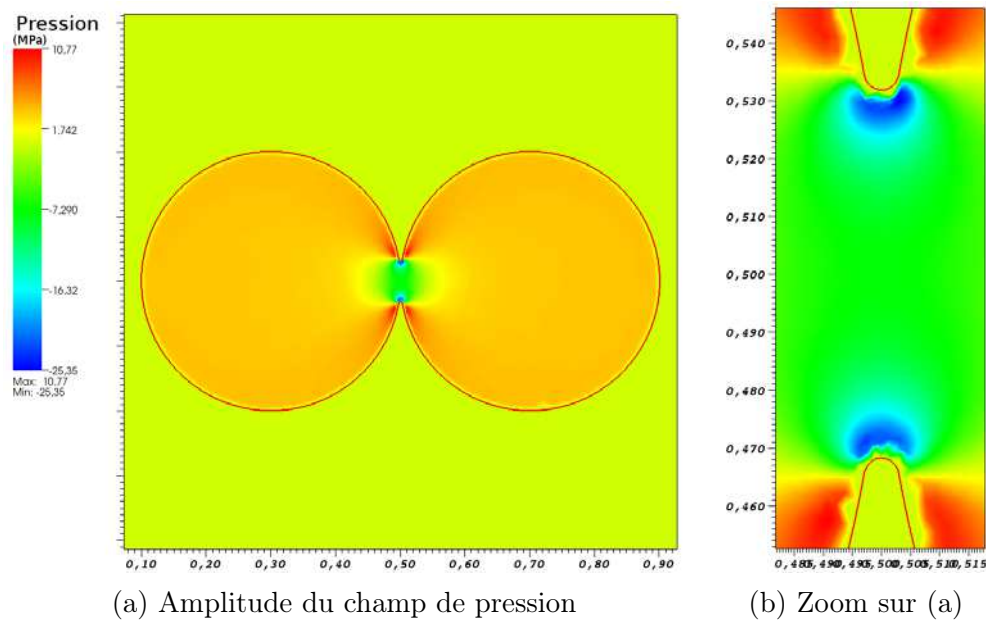


Figure 4.5 – Champ de pression dans deux grains ne possédant pas de joint de grain.

-	a	b	c
Grain avec joint	-22731, 1	1387, 99	-29, 0846
Grain sans joint	-18775, 2	1187, 17	-25, 0987

Tableau 4.3 – Valeurs obtenues pour les coefficients des fonctions quadratiques décrivant les variations des champs de pression le long du joint de grains

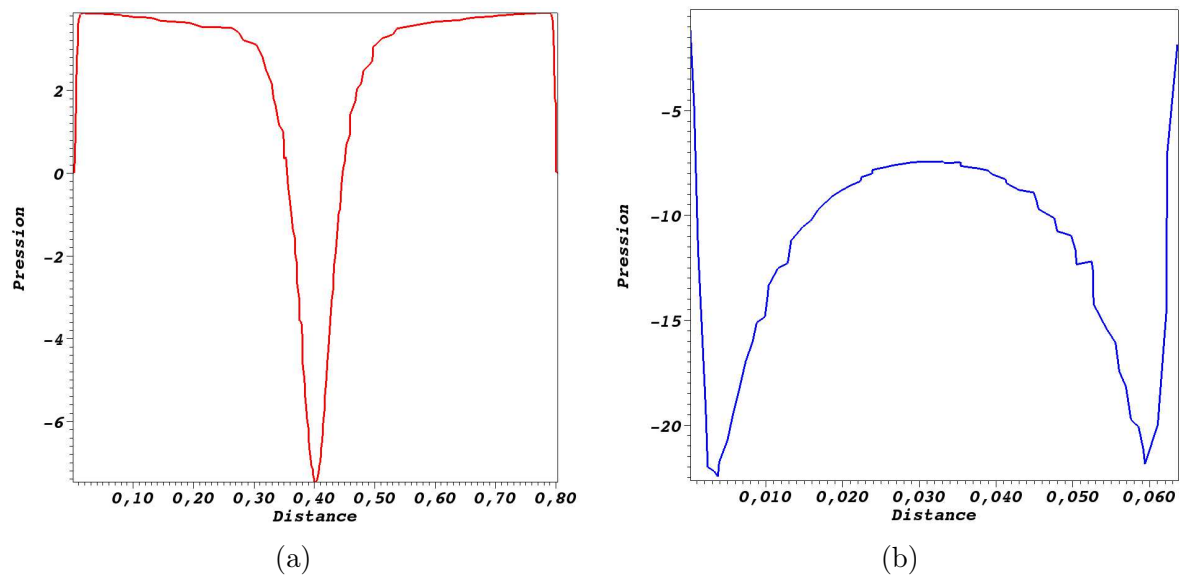


Figure 4.6 – Champ de pression (en MPa) dans deux grains ne possédant pas de joint de grain : (a) Variation du champ de pression suivant l'ordonnée $y = 0,5$, (b) Variation du champ de pression le long de l'axe $x = 0,5$ entre les deux grains.

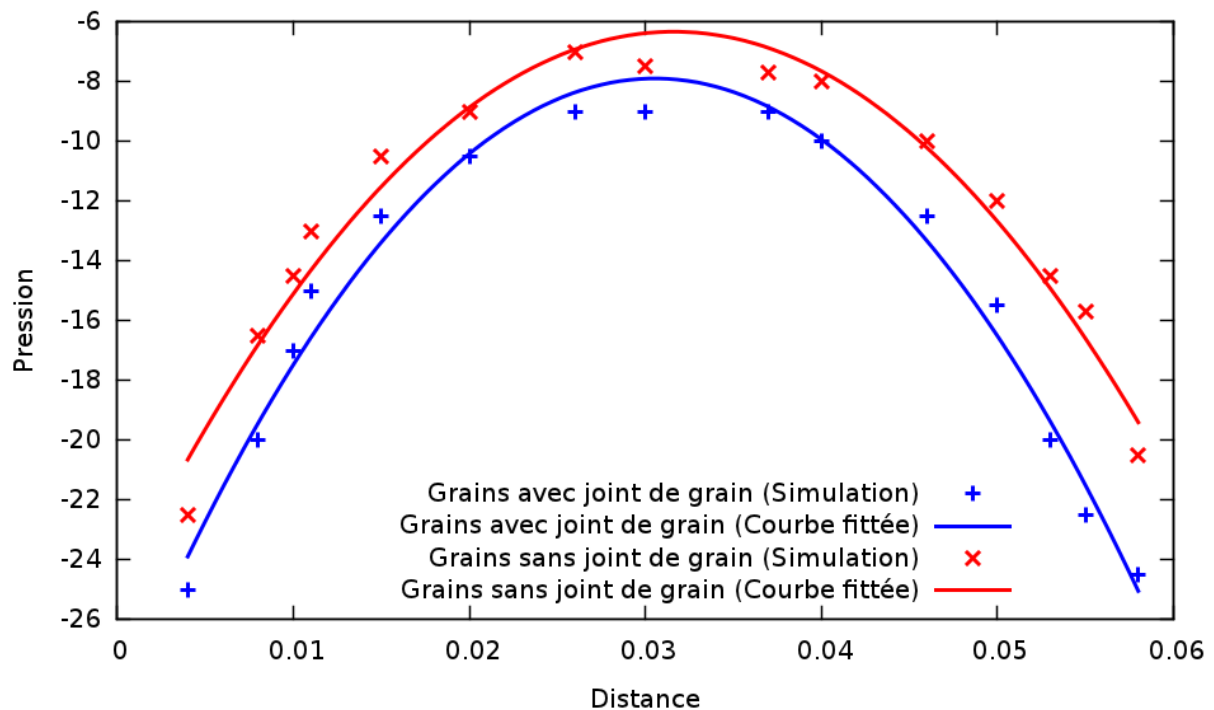


Figure 4.7 – Variation du champ de pression (en MPa) le long de joint de grains.

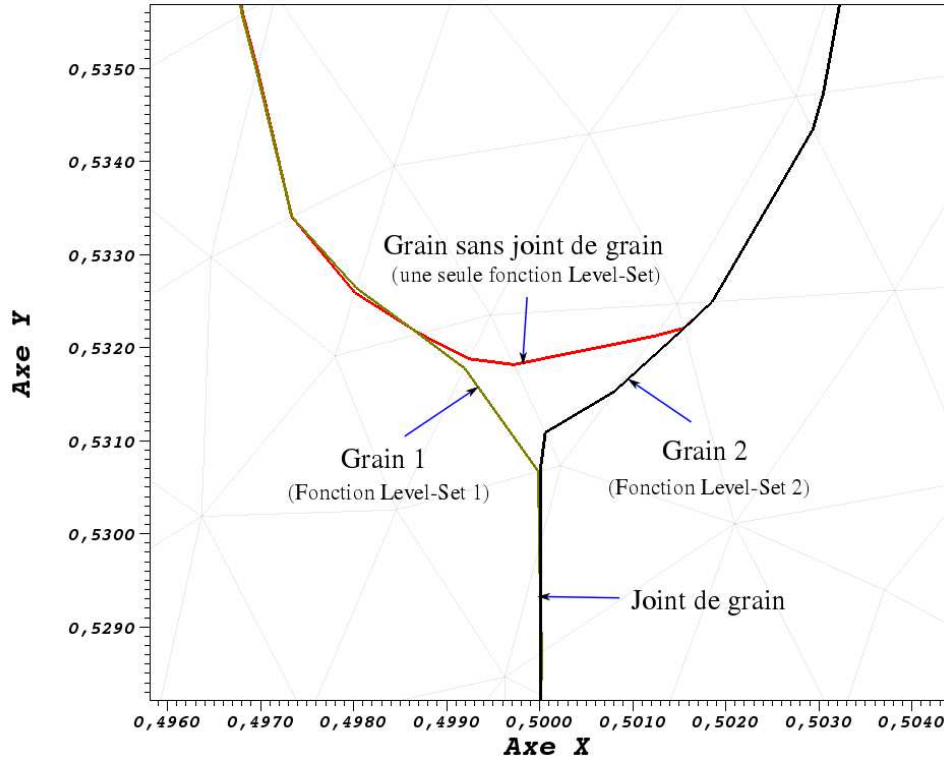


Figure 4.8 – Géométrie locale du cou de deux grains

Une autre étude que nous avons menée concerne l'effet de la tension de surface solide/solide entre les grains, sur la variation des champs de pression. Nous nous trouvons donc dans le cas où les grains possèdent un joint de grain (Figure 4.3). Nous avons évalué les cas suivants : $\gamma_{ss} = 0$, $\gamma_{ss} = 0,1$, $\gamma_{ss} = 0,3$ et $\gamma_{ss} = 0,5 \text{ J/m}^2$. Ces valeurs de γ_{ss} sont choisies inférieures à $\gamma_{sv} = 0,9 \text{ J/m}^2$. Les variations quadratiques des champs de pression dans ces différents cas sont présentées sur la Figure 4.9. Les différentes courbes de cette figure montrent que les pressions sont plus élevées lorsque la tension de surface solide/solide est grande. Ce résultat est cohérent parce qu'au niveau du cou, du fait d'une courbure négative, les contraintes sont plus importantes qu'au centre du grain.

Nous allons maintenant effectuer des calculs directement en lien avec les multimatériaux, qui nous concernent dans ce chapitre.

Nos simulations vont essentiellement concerner les matériaux composites, donc nous aurons deux phases solides de propriétés matériaux différentes. Pour cela nous choisissons les mêmes propriétés contenues dans le Tableau 4.1 pour les grains représentant la matrice. Les inclusions auront les propriétés $K = 540 \text{ GPa}$ et $\mu = 76 \text{ GPa}$. Nous généralisons maintenant le calcul de la pression sur un compact de poudre composite constitué de 74 particules circulaires parmi lesquelles 6 sont considérées comme des inclusions. 27% des grains de cet empilement ont un rayon de $0,03 \mu\text{m}$, 27% un rayon de $0,04 \mu\text{m}$, 24% un rayon de $0,06 \mu\text{m}$ et 16% ont un rayon de $0,05 \mu\text{m}$. Le domaine de calcul est un carré unité, discrétisé avec un maillage composé de 100 000 triangles et raffiné autour de l'interface des grains. Nous pouvons observer cette distribution de grains, l'adaptation de maillage, et surtout le champ de pression sur la Figure 4.10. Les frontières des

inclusions sont représentées en bleu. Un vecteur contrainte nulle est appliquée sur les bords du domaine de calcul. En observant les valeurs données par les champs de couleur de pression nous remarquons que les pressions sont plus élevées dans les grains de petites tailles. Ceci est cohérent avec la loi de Laplace qui fait observer que plus le rayon de courbure d'un grain est petit, plus la pression est élevée dans cette particule.

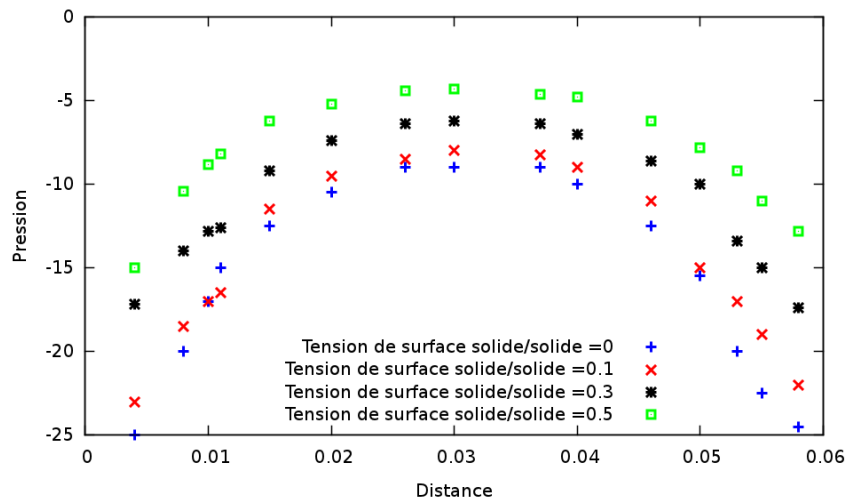


Figure 4.9 – Variation du champ de pression (en MPa) le long de joint de grains : effet de la tension de surface solide/solide.

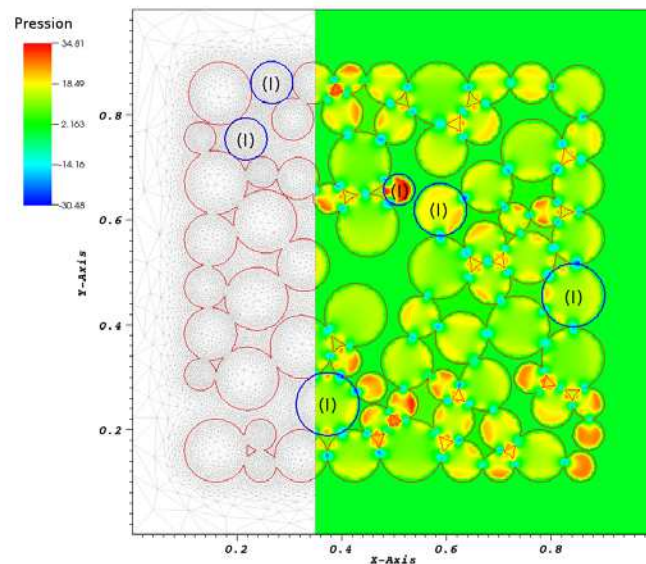


Figure 4.10 – Champ de pression dans un compact de poudre composite au temps initial.

Une fois le problème mécanique permettant de calculer correctement la pression dans les multimatériaux résolu, la détermination de la vitesse volumique qui fera évoluer la structure à partir du flux volumique reste l'étape la plus importante.

4.4 Vitesse de diffusion volumique

Comme présenté dans le Chapitre 2, la vitesse de diffusion est reliée au flux de matière selon le chemin de diffusion. En diffusion volumique, le flux de matière est modélisé pour rappel, par la loi de Fick :

$$\underline{j}^v = -\frac{(1-f)D_v}{kT}\underline{\nabla}p \quad (4.50)$$

La vitesse normale de diffusion volumique \underline{v}^v qui fait évoluer un monomatériau est donnée par :

$$\underline{v}^v = v^v \underline{n} \quad ; \quad v^v = \Omega \underline{j}^v \cdot \underline{n}$$

où \underline{n} est la normale extérieure à la surface des grains et Ω est le volume molaire.

Dans le cas présent qui concerne les matériaux composites à matrice déformable participant donc au frittage, et à inclusions rigides, la vitesse de diffusion n'est pas nécessairement liée à la normale dans tous les grains.

Concrètement, la vitesse sera : nulle dans les inclusions rigides, orientée suivant la tangente aux inclusions au niveau des interfaces matrice/inclusion $\Gamma_{m/i}$, et orientée suivant la normale à la matrice déformable ailleurs dans le domaine de calcul. Ainsi, la non réactivité des inclusions, la conservation de matière et l'effet bloquant des inclusions sont pris en compte. Une illustration de l'orientation de cette vitesse peut être observée sur la Figure 4.11. Nous définirons donc la vitesse de diffusion volumique dans les multimatériaux comme suit :

$$\underline{v}^c = v^c \underline{d}(\phi) \quad ; \quad v^c = \Omega \underline{j}^v \cdot \underline{d}(\phi) \quad (4.51)$$

où $\underline{d}(\phi)$ est la direction dans laquelle sera orientée la vitesse de diffusion.

L'expression mathématique de la vitesse de diffusion volumique dans le matériau composite sera donnée par

$$v^c(\underline{x}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \underline{x} \in \Omega^i \\ \Omega A_1 \underline{\nabla} p \cdot \underline{t}_{\phi_i} & \text{si } \underline{x} \in \Gamma_{m/i} \\ \Omega A_1 \underline{\nabla} p \cdot \underline{n}_{\phi_m} & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (4.52)$$

où $A_1 = (1-f)D_v/kT$, \underline{t}_{ϕ_i} est la tangente aux inclusions, \underline{n}_{ϕ_m} est la normale extérieure à la matrice.

Sur la Figure 4.12, nous pouvons observer pour deux grains sphériques de rayons identiques, et de nature différente en contact, le calcul numérique de la vitesse de diffusion volumique. Ce

résultat illustre le modèle physique précédemment présenté sur le calcul de vitesse de diffusion volumique dans le composite donnée par l'Equation (4.52). En effet les champs des vitesses (Figure 4.12 (a)) donnent dans le grain représentant l'inclusion (en noir), une vitesse nulle. Cette vitesse de diffusion est élevée dans le grain de la matrice (en rouge) et surtout au niveau de l'interface matrice/inclusion. L'orientation des vecteurs vitesse de diffusion donnée par nos calculs numériques au niveau des interfaces (Figure 4.12 (b)) est aussi en adéquation avec la modélisation développée.

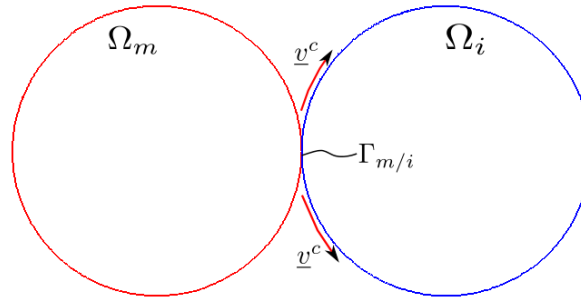


Figure 4.11 – Orientation de la vitesse en diffusion volumique dans un multi-matériau, au niveau de l'interface matrice/inclusion

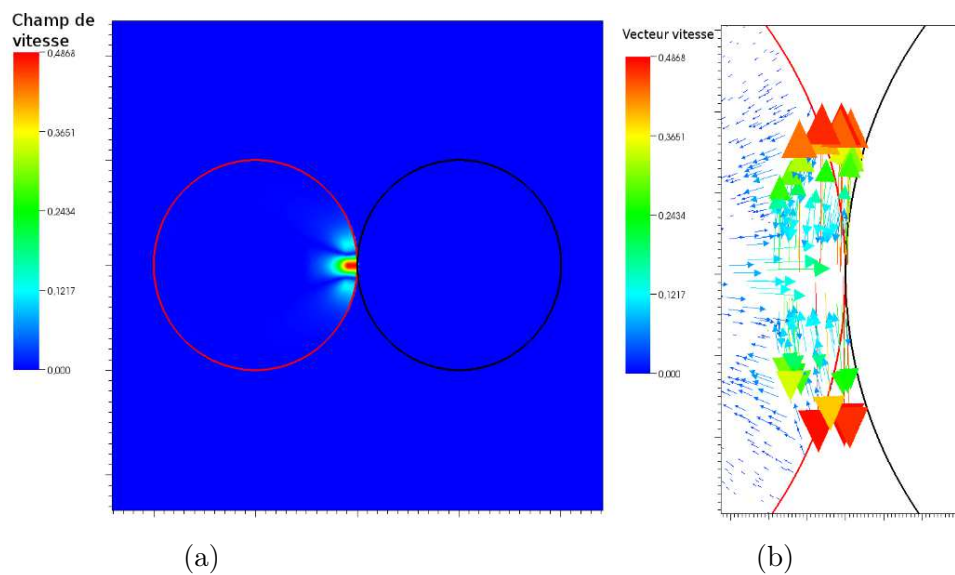


Figure 4.12 – Deux grains en contact : celui en couleur rouge est déformable, l'autre est rigide ; (a) Amplitude des champs de vitesse de diffusion volumique, (b) Orientation des vecteurs vitesses de diffusion volumique.

Il est important de souligner la remarque suivante : la vitesse de diffusion est proportionnelle au gradient de pression dans la structure. Or nous savons que le champ de pression présente des discontinuités au niveau des interfaces des grains. La vitesse de diffusion volumique ne peut donc

être calculée sans prendre de précaution. La vitesse est calculée dans une couche d'épaisseur $-\lambda$ à l'intérieur des grains où la pression est continue. Cette vitesse est ensuite projetée dans la direction normale aux grains (ou suivant la tangente à l'inclusion dans le cas des multimatériaux) au delà de la surface des grains à une distance de $+\lambda$ [Bruchon 2012].

Maintenant nous savons calculer le champ de pression dans les multimatériaux, ainsi que la vitesse de diffusion qui donnera les évolutions de microstructures. Nous allons donc présenter des cas tests de simulations numériques.

4.5 Simulations numériques

Avant de présenter les simulations numériques du frittage des multi-matériaux par diffusion volumique, il convient de faire une remarque importante : les particules, lors de leur évolution par diffusion au cours du frittage, doivent conserver leur volume. Pino [Pino Muñoz 2013] a montré dans ses travaux que la diffusion en volume telle que présentée dans le Chapitre 2 ne permet pas de conserver le volume des grains. En effet, en considérant la vitesse de diffusion volumique $\underline{v}^v(\underline{x}) = \Omega A_1 \underline{\nabla} p$, le volume des grains est conservé lorsque la condition suivante est satisfaite :

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{v}^v = 0 \quad (4.53)$$

Soit

$$\begin{aligned} \underline{\nabla} \cdot \underline{v}^v &= \underline{\nabla} \cdot (-A_1 \Omega \underline{\nabla} p) = 0 \\ &= -A_1 \Omega \Delta p = 0 \\ &\Leftrightarrow \Delta p = 0 \end{aligned} \quad (4.54)$$

Le champ de pression obtenu par la résolution du problème mécanique (Equation (4.1)) ne satisfait pas la relation (4.54), puisque les grains sont considérés comme élastiques. Pour palier à ce problème, Pino [Pino-Muñoz 2012] a introduit une technique de calcul d'une vitesse artificielle de recouvrement de volume $\underline{v}^a(\underline{x})$. Nous pouvons retenir de cette méthode que la vitesse artificielle $\underline{v}^a(\underline{x})$ est reliée à la variation de volume ΔV qu'induirait la vitesse de diffusion volumique $\underline{v}^v(\underline{x})$ dans l'intervalle de temps Δt , et à la surface S des grains. Cette vitesse est donnée par

$$\underline{v}^a = v^a \underline{d}(\phi) \quad ; \quad v^a = \frac{\Delta V}{\Delta t S} \quad (4.55)$$

où $\underline{d}(\phi)$ est la direction dans laquelle sera orientée la vitesse de diffusion. Des détails concernant cette stratégie de calcul de vitesse artificielle de recouvrement de volume sont donnés dans [Pino-Muñoz 2012].

Après le transport de la fonction Level-Set avec la vitesse $\underline{v}^v(\underline{x})$, la vitesse artificielle $\underline{v}^a(\underline{x})$ ainsi calculée servira à faire évoluer de nouveau la fonction Level-Set grâce à l'équation de

transport (2.6) afin de recouvrer le changement de volume. Ci-après, l'algorithme permettant la réalisation des simulations numériques d'évolution de microstructures des composites par diffusion volumique :

1. A $t = 0$, calcul des fonctions distances signées $d(\underline{x}, \Gamma_m)$ et $d(\underline{x}, \Gamma_i)$ prenant en compte la position initiale de la surface libre de la matrice et des inclusions, et calcul des fonctions Level-Set $\phi_m(\underline{x}, t = 0)$ et $\phi_i(\underline{x}, t = 0)$ à l'aide de l'Equation (2.15).
2. Au temps t , en supposant ϕ_m^t et ϕ_i^t connues :
 - (a) Calcul de la pression p_h en résolvant le système mixte donné par les Equations (4.40) et (4.41).
 - (b) Calcul de la vitesse de diffusion volumique du composite \underline{v}^c à partir de l'Equation (4.51) et en utilisant les vecteurs normales unitaires donnés par l'Equation (2.4).
 - (c) Calcul de $\phi_m^{t+\Delta t}$ en résolvant l'Equation de transport (2.6) et en utilisant la vitesse de diffusion volumique \underline{v}^c .
 - (d) Calcul de la vitesse artificielle de recouvrement de volume \underline{v}^a par l'Equation (4.55)
 - (e) Nouveau calcul de $\phi_m^{t+\Delta t}$ en résolvant l'Equation de transport (2.6) et en utilisant la vitesse artificielle \underline{v}^a .
 - (f) Etape de réinitialisation de la fonction Level-Set en résolvant l'Equation (2.18) pour $\phi_m(\underline{x}, t)$ jusqu'à l'état stationnaire $\beta_*^t(\underline{x})$.
 - (g) $\phi_m^t \leftarrow \beta_*^t(\underline{x})$
 - (h) Etape d'adaptation de maillage.
3. $t \leftarrow t + \Delta t$

4.5.1 Evolution d'un grain sur une particule rigide

Nous considérons pour le premier cas, deux grains circulaires et identiques en taille ($r = 0,2\mu m$) en contact (Figure 4.13 (a_1)). Le grain "matrice" a les propriétés d'une matrice déformable par frittage (diffusion volumique), celui en noir est une inclusion donc inerte à la diffusion. Les propriétés matériaux utilisées sont consignées dans les Tableaux 4.1 et 4.2. Le paramètre de diffusion A_1 qui intervient dans le calcul de la vitesse $v^c(\underline{x})$ vaut $0,013 \text{ m}^4/(N.s)$. Nous avons choisi pour cette simulation un pas de temps adimensionnel $\Delta t^* = 3 \times 10^{-4}$.

Nous allons surtout nous intéresser aux évolutions surfaciques qui interviennent au voisinage de l'interface $\Gamma_{m/i}$ commune à la matrice et à l'inclusion. Le couplage mécanique entre la matrice et l'inclusion par la loi de Laplace exprimée par la relation (4.12) est le principal moteur de ces évolutions. C'est pourquoi une description fine de l'interface $\Gamma_{m/i}$ est très importante pour la précision dans les simulations (Figure 4.13 (a_2)). Ceci requiert une bonne adaptation du maillage au voisinage de cette interface, et nécessite de bien faire coïncider les surfaces respectives des deux phases solides dans cette zone de contact.

Sous l'effet de la diffusion volumique, le grain représentant la matrice évolue en suivant la tangente à l'inclusion au niveau de $\Gamma_{m/i}$. L'inclusion quant à elle reste indifférente à la diffusion.

Cette évolution de surface est observée dès les premiers instants de la simulation (Figure 4.13 (b)). Sur une période de temps relativement plus importante ($t^* = 100\Delta t^*$), nous observons un développement plus important de la surface $\Gamma_{m/i}$ (Figure 4.13 (c)).

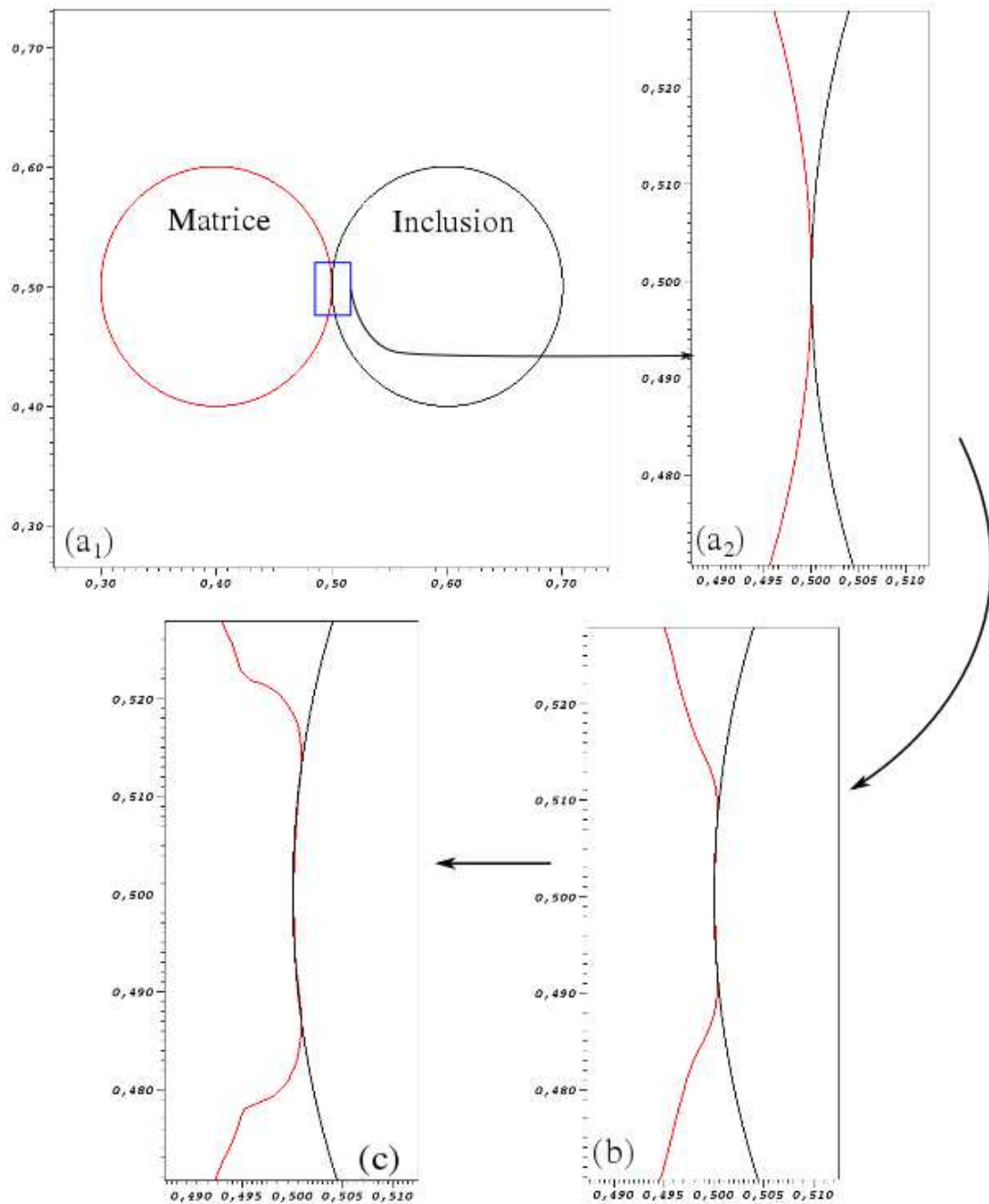


Figure 4.13 – Evolution d'un grain sur une inclusion : (a₁) correspond à l'état initial, (a₂) est un zoom sur (a₁), (b) est l'état granulaire à $t^* = 20\Delta t^*$, (c) est l'état à $t^* = 100\Delta t^*$

4.5.2 Effet de la fraction volumique des inclusions

Considérons le cas 2D d'un compact de poudre constitué de 113 grains circulaires de rayon identique $r = 0,03 \mu m$. Différentes simulations ont été proposées et comparées en fonction de la fraction volumique des inclusions de : 0%, 12%, 25% et 36%. Le cas où la fraction d'inclusions est de 0% correspond à la simulation d'évolution d'une matrice céramique pure : c'est un compact monolithique. L'état initial correspondant à ces différentes situations est présenté sur la Figure 4.14, les inclusions sont représentées par les cercles coloriés en noir. Le pas de temps choisi pour ces simulations est $\Delta t^* = 3 \times 10^{-4}$. Le paramètre de diffusion A_1 (Equation (4.52)) vaut $0,013 m^4/(N.s)$.

Sous l'effet de la diffusion volumique, les simulations par éléments finis ont conduit au temps $t^* = 100\Delta t^*$, à des microstructures qui peuvent être observées sur la Figure 4.15. Globalement, ces microstructures présentent des morphologies assez similaires. Nous pouvons cependant observer que le rayon de courbure au niveau de la surface libre extérieure des grains est plus élevé dans la simulation monolithique que dans les autres cas. Les inclusions toujours visibles comme à l'état initial montré sur Figure 4.14, n'ont pas participé à la diffusion.

Dans le but d'évaluer quantitativement l'effet de la fraction volumique des inclusions sur les changements des microstructures au cours du frittage, une étude sur l'évolution de la surface relative des compacts a été menée. La Figure 4.16 montre les courbes de diminution de surface relative $\Delta S/S_0$ au cours des différentes simulations. Nous observons que moins il y a d'inclusions dans le compact, plus la surface de l'empilement diminue. Ceci signifie que les inclusions non réactives (au sens du frittage) affectent l'évolution microstructurale d'un compact granulaire. Cette remarque rejoint les résultats des auteurs comme Turner [Turner 1996] et Bouvard [Bouvard 2000] sur l'effet retardataire des inclusions rigides sur la densification des composites.

Au cours de ces différentes simulations, la variation de volume a également été évaluée. Dans ces différents cas, la variation de volume n'excède pas 0,03 %. Les compacts ont donc conservé leur volume au cours des simulations. Nous pouvons observer ces légers changements de volume pour les compacts : monolithique, de 12%, 25% et 36% d'inclusions sur la Figure 4.17.

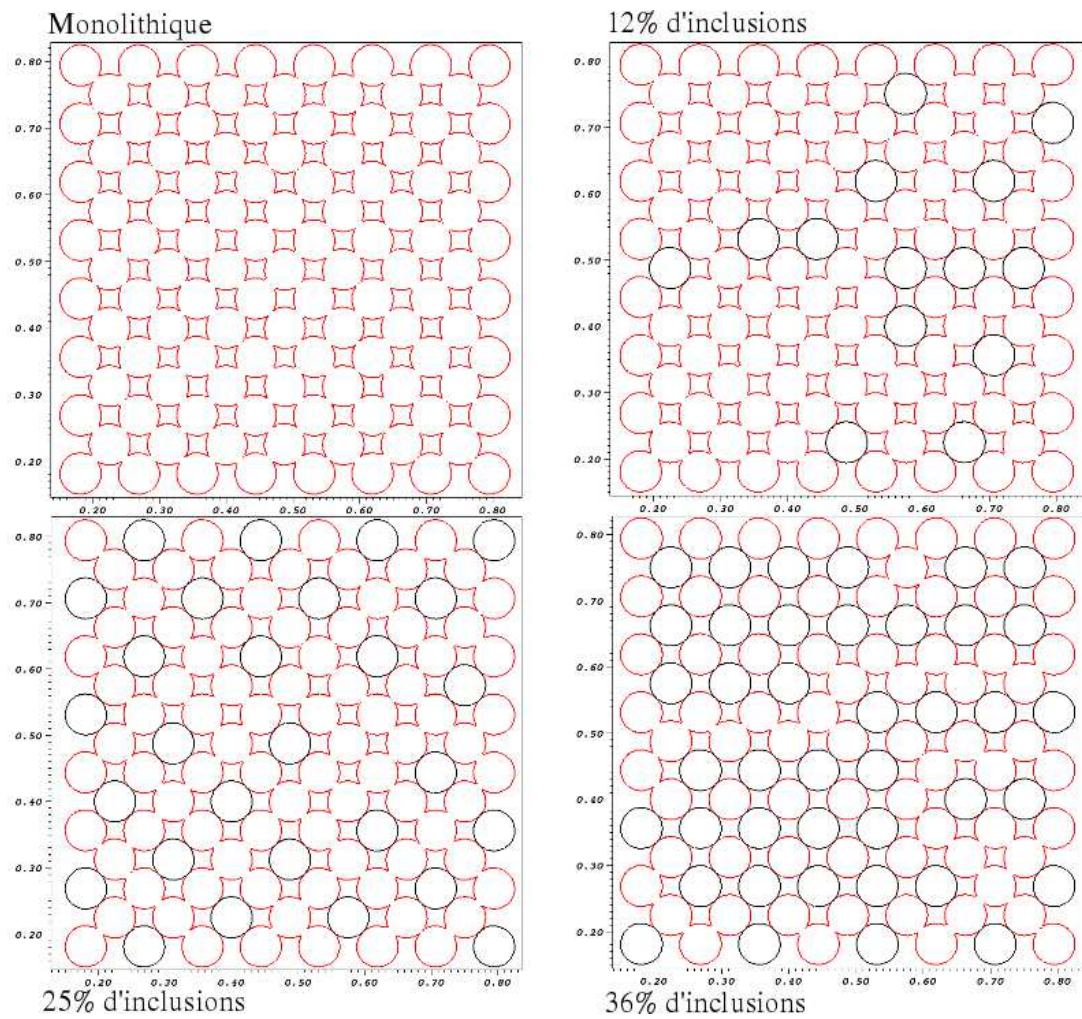


Figure 4.14 – Microstructures initiales de 113 grains : les inclusions sont en noir.

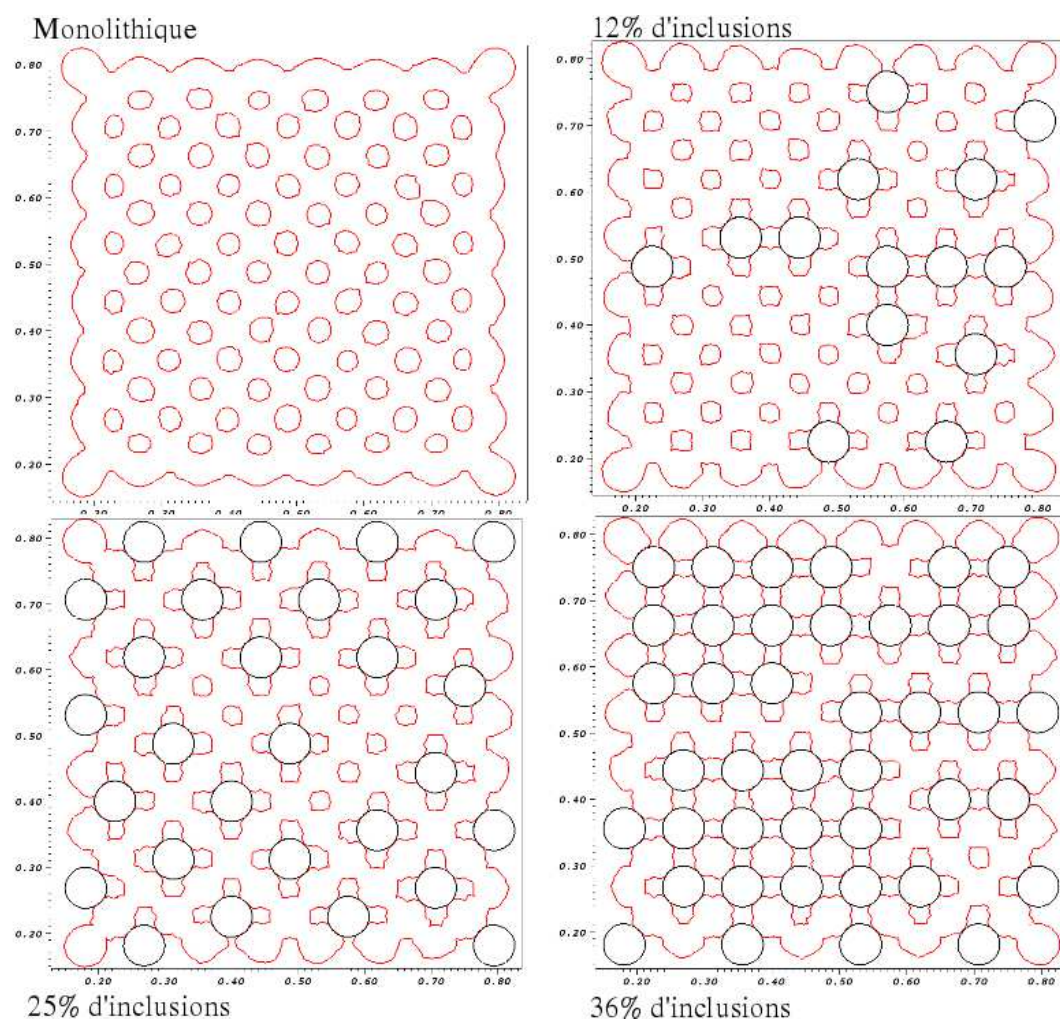


Figure 4.15 – Microstructures obtenues à $t^* = 100\Delta t^*$ sous l'effet de la diffusion volumique pour le compact monolithique et les composites de 113 particules.

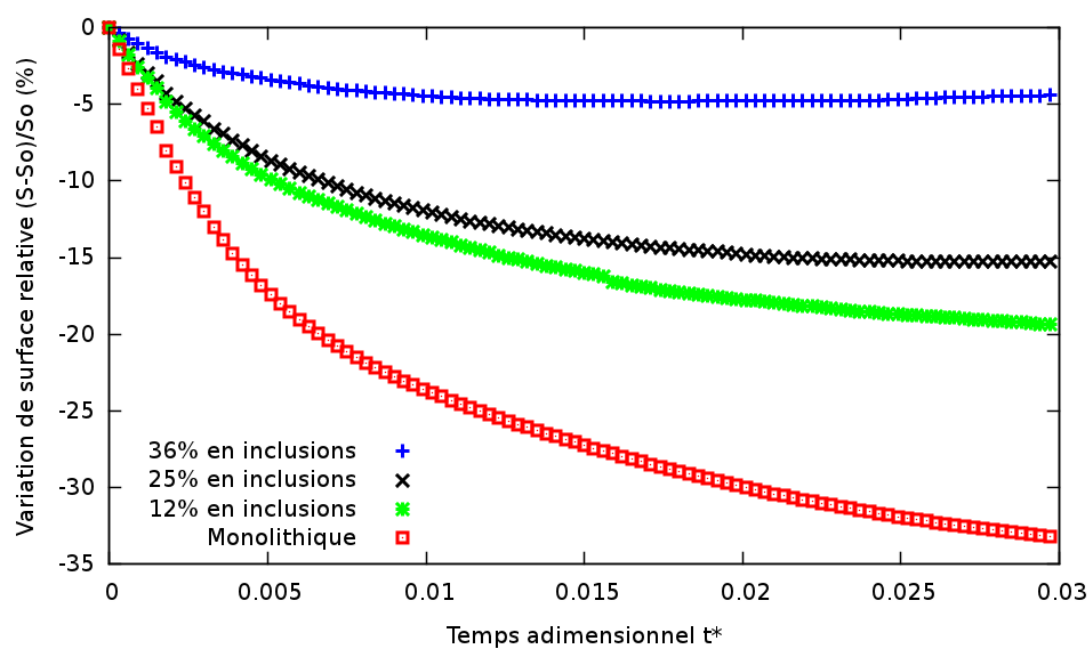


Figure 4.16 – Variation de la surface relative du composite soumis à la diffusion volumique : effet de la fraction des inclusions.

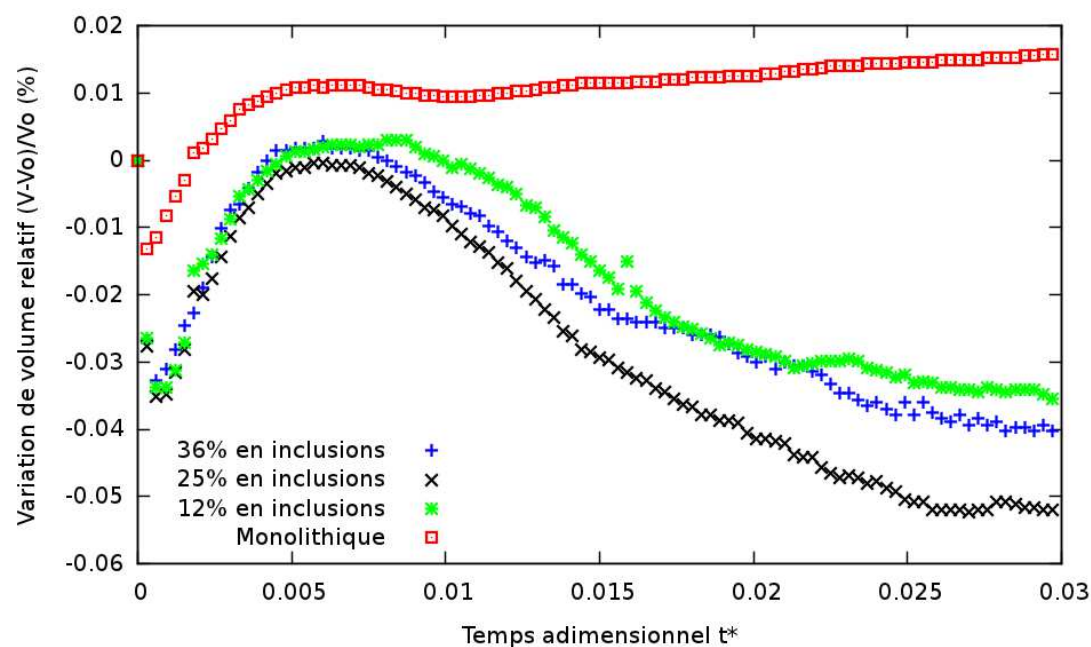


Figure 4.17 – Variation de volume des compacts : monolithique, de 12%, 25% et 36% d'inclusions soumis à la diffusion volumique.

4.5.3 Effet de la taille des inclusions

Dans cette dernière partie nous allons évaluer l'effet de la taille des inclusions sur l'évolution d'un composite par diffusion en volume.

Pour ce faire, nous considérons en 2D une poudre de 92 grains circulaires de rayons différents : $0,03 \mu m$ et $0,04 \mu m$. Nous avons réalisé différentes simulations en fonction de la taille des particules. Plus précisément, nous considérons les cas suivants :

- 50 % de grains ont un rayon de $0,03 \mu m$ et les autres particules ont un rayon de $0,04 \mu m$. Ici, tous ces grains participeront au frittage, l'empilement ne comporte donc pas d'inclusions : c'est un compact monolithique.
- 24 % de grains sont des inclusions et ont un rayon de $0,04 \mu m$, la matrice est constituée de 50 % de particules de taille $0,03 \mu m$, et de 26 % de grains de rayon $0,04 \mu m$.
- 24 % de grains sont des inclusions et ont un rayon de $0,03 \mu m$, la matrice est constituée de 50 % de particules de taille $0,04 \mu m$, et de 26 % de grains de rayon $0,03 \mu m$.

L'état initial de ces différentes situations peut être observé sur la Figure 4.18, les grains en couleur noire représentent les inclusions. Les simulations numériques par éléments finis ont conduit, sous l'effet de la diffusion volumique, à des microstructures présentées sur la Figure 4.19 au temps $t^* = 100\Delta t^*$. La première observation qui peut être relevée concerne la différence remarquable de la morphologie du compact monolithique (Figure 4.19 (a)) comparativement à celle des différents composites Figure 4.19 (b,c). En effet les grains de la poudre monolithique ne peuvent plus être identifiés, ils ont fusionné en une seule entité. Alors que dans les composites, tous les grains sont encore visibles ; les inclusions n'ont pas participé à la diffusion.

L'observation morphologique ne nous permet pas d'évaluer l'effet réel de la taille des inclusions. L'étude de l'évolution de la surface spécifique est nécessaire. La Figure 4.20 montre la diminution de la surface relative en fonction du temps de frittage, dans les différentes simulations. Nous observons d'une part que la surface relative du compact monolithique diminue considérablement, comparativement aux composites à inclusions rigides. D'autre part, nous remarquons qu'à fraction volumique d'inclusions égale, le composite qui contient des inclusions de rayon $0,04 \mu m$ a une surface relative qui diminue moins que celui qui possède des inclusions de tailles $0,03 \mu m$. De cette dernière observation dans le cas des composites, nous pouvons remarquer que la modification de la taille des inclusions entraîne une modification de la taille moyenne des grains de la matrice. En effet, la taille moyenne des particules de la matrice augmente de $0,0334 \mu m$ ($1/0,76(0,5 \times 0,03 + 0,26 \times 0,04)$) à $0,0365 \mu m$ ($1/0,76(0,5 \times 0,04 + 0,26 \times 0,03)$) lorsque la taille des inclusions diminue de $0,04 \mu m$ à $0,03 \mu m$. C'est cette augmentation de la taille des particules de la matrice qui induit l'accélération de la variation de la surface libre.

Dans le but de généraliser ce dernier constat, nous avons changé la fraction volumique des inclusions (12 % au lieu de 24 %) dans les deux composites précédents. Ici la taille moyenne des particules de la matrice vaut $0,0343 \mu m$ ($1/0,88(0,5 \times 0,03 + 0,38 \times 0,04)$) pour les inclusions de rayon $0,04 \mu m$, et $0,0356 \mu m$ ($1/0,88(0,5 \times 0,04 + 0,38 \times 0,03)$) pour les inclusions de taille $0,03 \mu m$. Les simulations donnent la même observation : la surface relative du composite dont la matrice dispose des grains de taille moyenne plus élevée (rayon des inclusions de $0,03 \mu m$) diminue plus que celle contenant des particules de taille moyenne plus faible (rayon des inclusions de $0,04 \mu m$) (Figure 4.21).

L'effet de taille peut donc être énoncé comme suit : moins la taille moyenne des particules de la matrice est élevée, moins la microstructure du composite évolue. Dans ces simulations, la variation de volume des compacts a été également évaluée (Figure 4.22). Ces changements de volume n'excèdent pas 0,1% dans les différentes simulations, la conservation de volume a donc été assurée.

Les différentes simulations réalisées dans ce chapitre traduisent au final la robustesse de nos développements numériques.

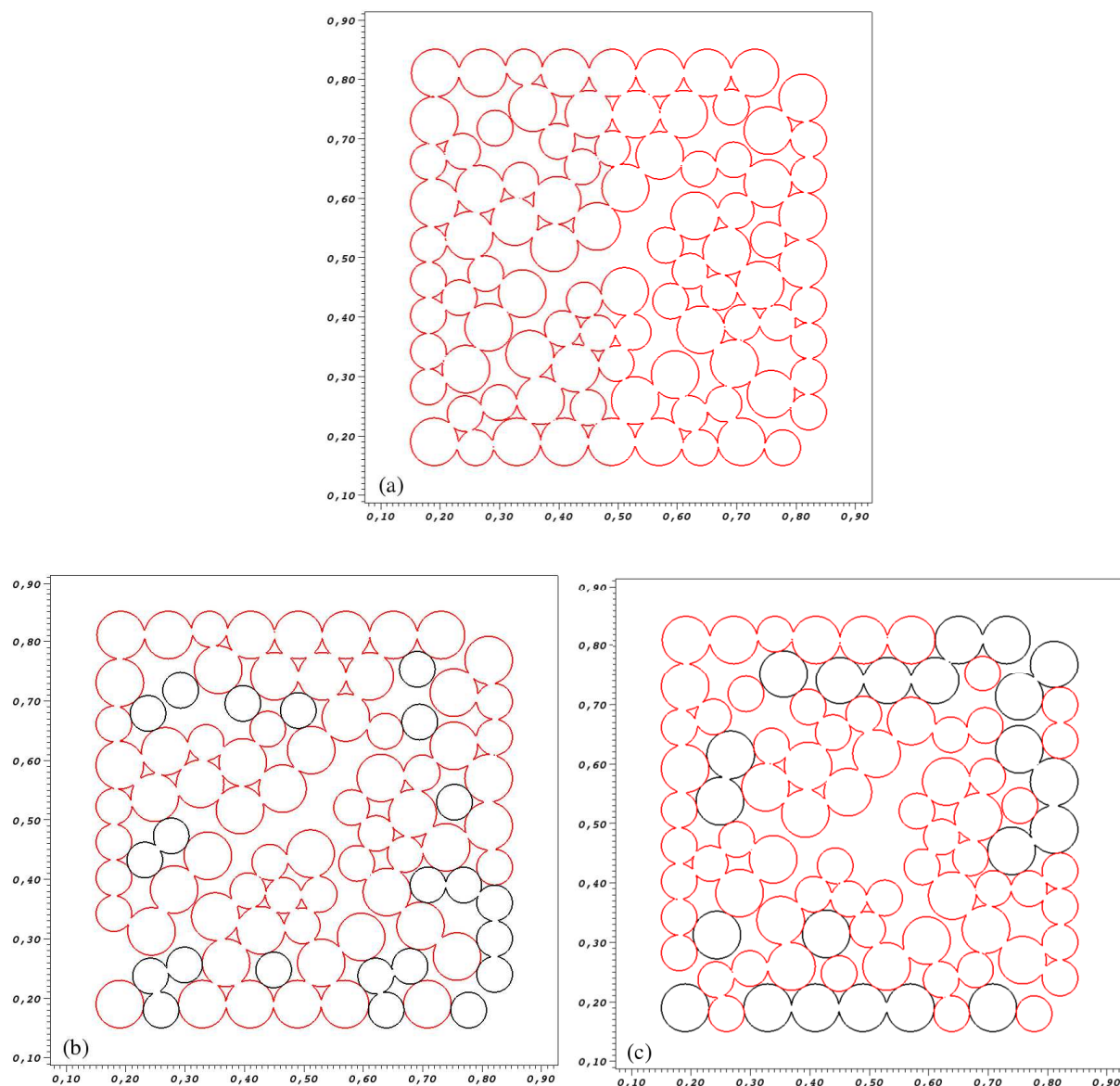


Figure 4.18 – Microstructures initiales de 92 grains : les inclusions sont en noir.

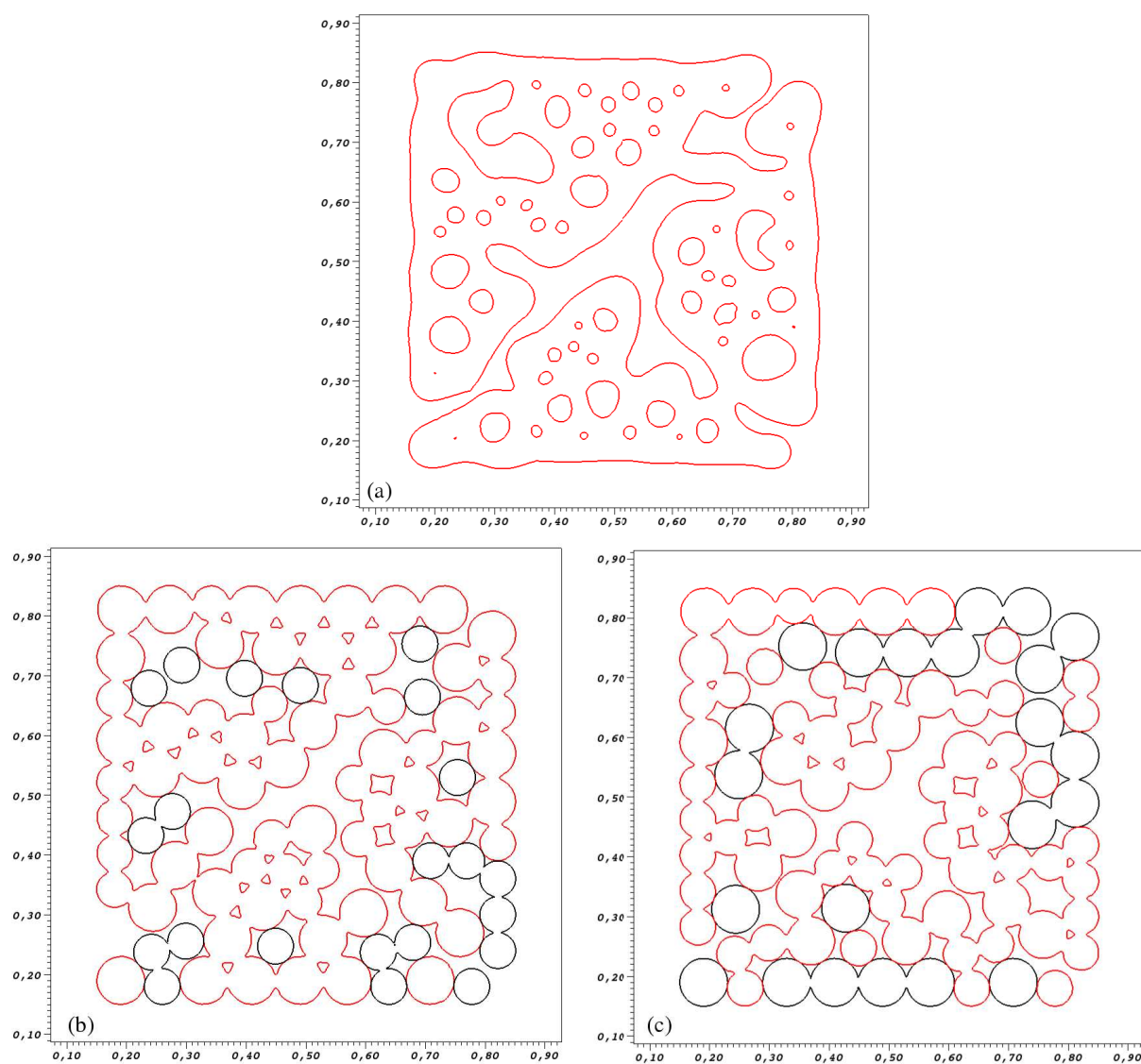


Figure 4.19 – Microstructures obtenues à $t^* = 100\Delta t^*$ sous l'effet de la diffusion volumique pour le compact monolithique et les composites de 92 particules.

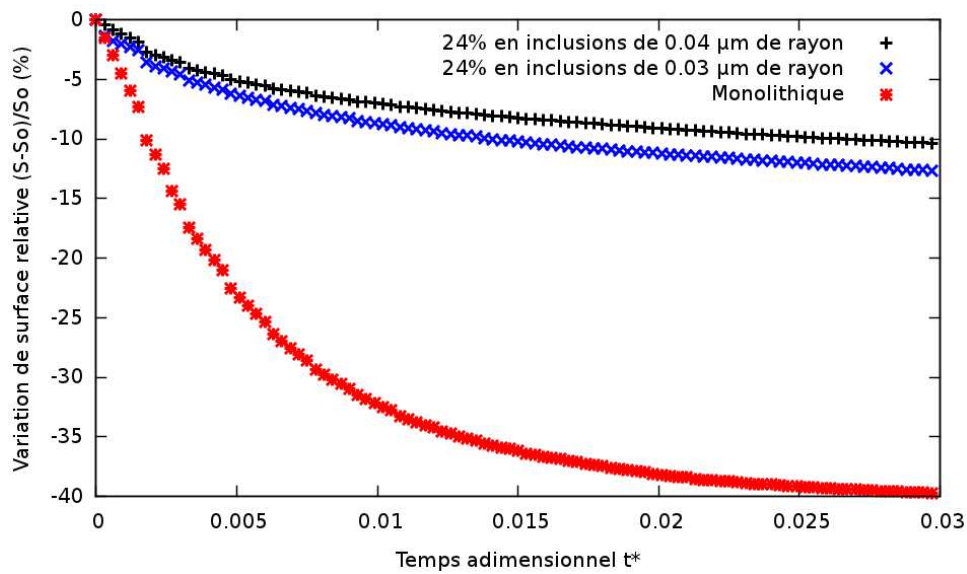


Figure 4.20 – Variation de la surface relative du composite soumis à la diffusion volumique : effet de la taille des inclusions.

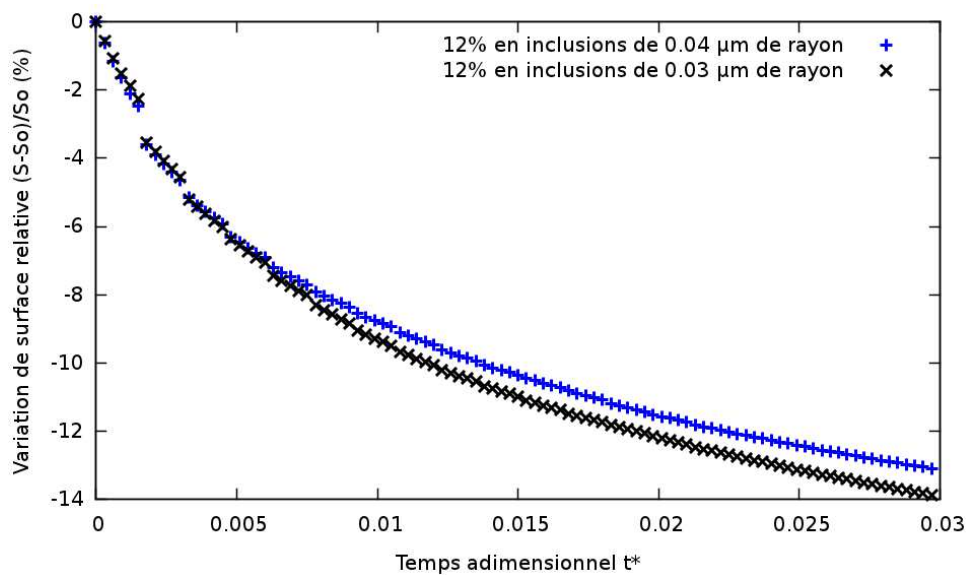


Figure 4.21 – Variation de la surface relative du composite de 92 grains sous l'effet de la diffusion volumique : effet de la taille des inclusions.

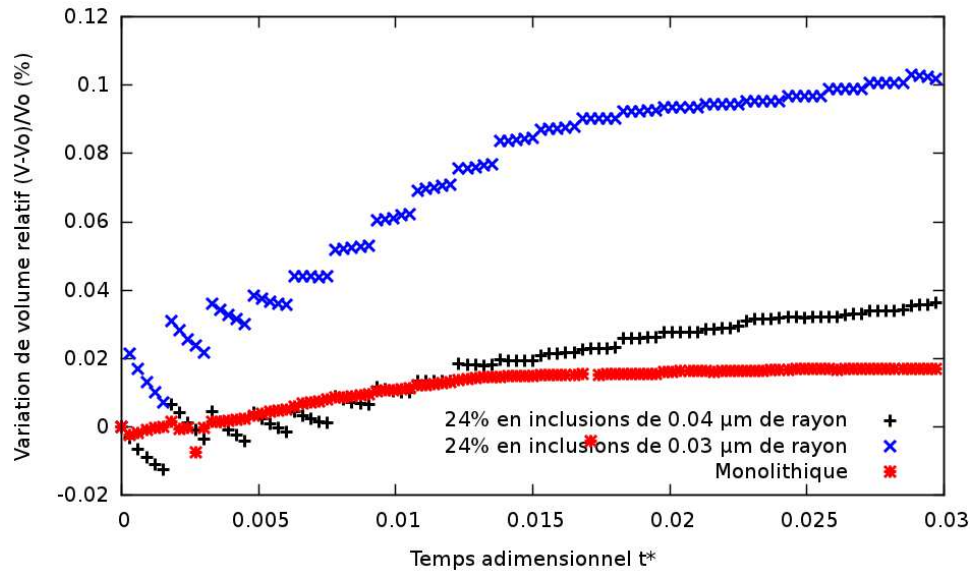


Figure 4.22 – Variation de volume du composite de 92 grains sous l’effet de la diffusion volumique.

4.6 Conclusion

Nous avons présenté à travers ce chapitre, nos travaux développés sur la modélisation du frittage de multimatériaux à l’échelle granulaire. Une description fine du mécanisme de diffusion en volume (considéré dans ce cas) a impliqué la résolution du problème d’équilibre mécanique des différentes phases en présence. En effet, la vitesse de diffusion volumique est proportionnelle au gradient de pression hydrostatique dans la structure. Ce calcul de pression exige la résolution du problème mécanique. La stratégie numérique adoptée, basée sur la méthode Level-Set nécessite de considérer non seulement les phases solides mais aussi le milieu environnant dans la modélisation. Une seule formulation mixte en vitesse/pression, et stabilisée ASGS a ensuite été établie et résolue par Eléments Finis. Des couplages solide élastique/fluide, et solide/solide ont été effectués par la loi de Laplace. Les simulations numériques ont d’abord été réalisées en 2D pour deux grains tangents, puis généralisées sur des empilements granulaires. Nous avons étudié dans le cas des empilements granulaires, l’influence de la fraction volumique des inclusions et celle de leur taille sur les évolutions microstructurales pendant le frittage par diffusion volumique.

Conclusion générale

Dans le cadre de la modélisation et de la simulation de procédés de consolidation de pièces, cette thèse s'est intéressée à l'échelle du grain à deux aspects du frittage, à savoir : la prise en compte d'éléments dopants, et les multimatériaux.

Nous avons pour l'étude du dopage élaboré une modélisation physico-chimique qui prend en compte tous les éléments structuraux du matériau considéré, l'alumine dopée magnésie. Cette démarche basée sur les travaux de Readey [Readey 1966a] a d'abord permis de relier le flux de matière du composé dopé au flux de chaque espèce diffusante. Le flux de ces espèces est relié lui même au gradient de potentiel chimique de chaque espèce. Une étape importante de cette modélisation physicochimique est la détermination des gradients de potentiels chimiques. Ce calcul a été effectué par le biais de la construction d'une entité statistique dénommée fonction de partition. Ensuite, en considérant l'alumine comme un solide présentant essentiellement des désordres de Frenkel, nous obtenons un flux de matière moléculaire qui est relié à la quantité de dopant ajoutée. Ce flux de matière dépend évidemment des mécanismes de diffusion, puisque les potentiels chimiques sont différents selon que l'on se trouve en surface, en volume ou aux joints de grains. Dans ce travail, seules les contributions de la diffusion en surface et la diffusion en volume ont été considérées.

Du point de vue numérique, une stratégie qui permet de décrire finement en 3D la géométrie des grains depuis les premiers stades du frittage et de suivre avec précision les évolutions de topologie au cours des mécanismes de transport de matière par diffusion a été adoptée : c'est la méthode Level-Set. La technique Level-Set est une approche eulerienne : le domaine de calcul est discrétisé par un maillage qui contient les phases granulaires et le milieu environnant. Ce choix est fondé sur les nombreux avantages qu'offrent cette stratégie Level-Set : les propriétés géométriques telles que les champs des normales et les champs des courbures sont fournies par la fonction Level-Set. De plus, la méthode Level-Set permet dans le cadre du codopage de gérer plusieurs populations de grains par exemple la population dopée et celle non dopée dans un même empilement granulaire.

La première partie de cette thèse a donc consisté à combiner la stratégie numérique Level-Set avec la modélisation physicochimique développée. A notre connaissance, une telle démarche n'a jamais été conduite dans la littérature, c'est donc une approche originale que nous avons mise en place. Pour traiter les questions de diffusion en surface ou en volume, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Bruchon et Pino-Muñoz. Les vitesses de diffusion surfacique et volumique sont respectivement reliées au Laplacien surfacique de la courbure et au gradient de pression dans les solides. Ainsi différentes simulations numériques de diffusion surfacique ont été conduites, d'abord pour le monodopage et ensuite dans le cas du codopage, pour des géométries simples de deux grains sphériques puis généralisé à des empilements plus complexes de N particules. Dans ces simulations, l'étude de l'évolution de la surface relative des grains nous a permis d'évaluer quantitativement ces différents aspects du frittage.

La deuxième partie de cette thèse concerne le frittage des multimatériaux. Nous avons traité ici le cas des composites à matrice déformable par frittage, contenant des inclusions rigides sous forme de dispersoïdes ; les inclusions ne participent donc pas au frittage. Nous avons considéré dans la modélisation deux phases solides ayant la même loi de comportement élastique, linéaire et isotrope, mais qui possèdent des propriétés matériaux différentes. Nous avons ensuite choisi la diffusion en volume comme seul mécanisme de transport au cours du frittage. Ce choix nous permet de prendre en compte le comportement mécanique des différentes phases du composite. La diffusion volumique nous impose de déterminer la pression hydrostatique dans les composites en vue de calculer le flux de matière responsable de cette diffusion ainsi que la vitesse de diffusion correspondante. Pour ce faire, nous avons formalisé les lois de comportement des différentes phases en présence. Il faut rappeler que dans le contexte Level-Set, outre les phases solides, le milieu environnant est aussi pris en compte. C'est ainsi qu'un problème d'équilibre mécanique de la matrice céramique en contact avec les inclusions, tous immergés dans le gaz environnant est résolu par la méthode des éléments finis. Cette résolution passe par l'implémentation d'une formulation variationnelle mixte en vitesse/pression et stabilisée par une méthode multi-échelle de type ASGS (Algebraical Sub-Grid Scale method). Un point clé de cette formulation est le couplage entre les différentes phases matrice/inclusions, matrice/air et inclusions/air par tension de surface utilisant la loi de Laplace. Il est important de souligner que dans ce développement, et dans les simulations qui ont suivies, chaque phase solide est représentée par une fonction Level-Set comme dans le cas du codopage : il s'agit donc d'une approche à multiples fonctions Level-Set.

Des tests ont ensuite été menés en 2D pour valider le calcul des champs de pression et de vitesse de diffusion dans les composites, d'abord pour deux particules puis pour un empilement granulaire. Diverses simulations numériques ont été réalisées pour montrer l'influence des inclusions rigides sur l'évolution microstructurale des composites. Notamment l'effet de la fraction volumique des inclusions, mais aussi l'effet de leur taille a été évalué. Nous avons observé dans ces investigations, l'effet retardataire des inclusions sur l'évolution de la microstructure : plus le composite dispose d'inclusions rigides (ou encore plus les inclusions sont de taille élevée), moins la structure des empilements granulaires évolue. Ces résultats rejoignent les observations trouvées dans la littérature à ce sujet : les inclusions, pour être favorable au frittage des composites, doivent être bien contrôlées en taille et en fraction volumique, en vue d'une application donnée. L'originalité de notre approche pour la simulation des multimatériaux réside dans la description fine d'abord de la géométrie des grains, puis de la prise en compte de leur comportement mécanique dans la modélisation, pour ainsi décrire fidèlement l'évolution de leur microstructure due uniquement aux mécanismes de diffusion.

Même si nous n'avons pas encore réalisé les simulations en trois dimensions pour les multimatériaux, les développements que nous avons implémentés dans le logiciel éléments finis CIMLIB ont été faits dans un cadre générique permettant des calculs 2D et 3D.

Une des perspectives de ce travail, et la plus importante, réside dans la prise en compte dans les simulations du principal mécanisme de transport de matière pendant le frittage : la diffusion aux joints de grains en vue de la simulation de la densification. Ce n'est qu'après cette étape qu'un réel couplage entre les trois chemins de diffusion (surface, volume et joints de grains)

pourra être réalisé pour prendre en compte les aspects du frittage tels que le dopage, le codopage et les multimatériaux que nous avons développés dans ce travail de thèse.

La modélisation physico-chimique du dopage devra considérer la diffusion des espèces entre les grains. En effet, dans le cas du monodopage, il est intéressant d'intégrer la diffusion des dopants qui seraient répartis de façon non uniforme dans les grains (préférentiellement en surface) dans le but de prendre en compte le procédé industriel de dopage des poudres. Dans le cas du codopage, l'interdiffusion des espèces chimiques doit être prise en compte pour apprécier l'effet sur l'évolution de la microstructure.

Dans la modélisation du frittage de multimatériaux, il faudra tenir compte d'une loi de comportement élasto-plastique, pour traiter le cas des inclusions métalliques pouvant évoluer par déformation plastique. Dans ce cadre, l'outil de simulation permettra de traiter le cas du frittage assisté d'une charge (HP, HIP).

Dans le cadre de ce travail les différents outils de simulation développés ont été validés par confrontation des résultats obtenus avec ceux des modèles analytiques. Finalement, une validation expérimentale en particulier par une confrontation avec des mesures in situ réalisées par microtomographie, conforteraient les méthodes numériques adoptées pour réaliser nos différentes simulations.

Annexe : Fonction de partition pour le calcul des potentiels chimiques

Le terme générique $f(T, V, \lambda_{Al}, \lambda_O, \lambda_{Al_I}, \lambda_{Mg})$ de la fonction de partition F introduite dans le Chapitre 3 est telle que :

$$F = \sum_{N_{Al}, N_{Mg}, n_{Al_I}, n_{V_{Al}}, N_O, n_{V_O}} f(T, V, \lambda_{Al}, \lambda_O, \lambda_{Mg}) \quad (4.56)$$

soit

$$f = \frac{(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})!}{N_{Al}! N_{Mg}! n_{Al_I}! n_{V_{Al}}!} \frac{(N_O + n_{V_O})!}{N_O! n_{V_O}!} (\lambda_{Al} q_{Al})^{N_{Al}} (\lambda_{Mg} q_{Mg})^{N_{Mg}} (\lambda_O q_O)^{N_O} \dots \quad (4.57)$$

$$q_{V_{Al}}^{n_{V_{Al}}} q_{Al_I}^{n_{Al_I}} q_{V_O}^{n_{V_O}} e^{-\frac{1}{kT} [(N_{Al} + N_O)U + N_{Mg}E_{Mg} + n_{Al_I}E_{Al_I} + n_{V_{Al}}E_{Al} + n_{V_O}E_O]}$$

Ce terme générique f dont le logarithme sera maximisé, peut être exprimé uniquement en fonction des variables internes du sous-réseau cationique en substituant l'Equation (3.20) dans l'Equation (3.19) :

$$f = \frac{(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})!}{N_{Al}! N_{Mg}! n_{Al_I}! n_{V_{Al}}!} \frac{[\frac{3}{2}(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})]!}{(\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg})! (\frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{3}{2}n_{Al_I})!} (\lambda_{Al} q_{Al})^{N_{Al}} (\lambda_{Mg} q_{Mg})^{N_{Mg}} \dots$$

$$(\lambda_O q_O)^{(\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg})} q_{V_{Al}}^{n_{V_{Al}}} q_{Al_I}^{n_{Al_I}} q_{V_O}^{(\frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{3}{2}n_{Al_I})} \dots$$

$$e^{-\frac{1}{kT} [(\frac{5}{2}N_{Al} + N_{Mg})U + N_{Mg}E_{Mg} + n_{Al_I}E_{Al_I} + n_{V_{Al}}E_{Al} + (\frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{3}{2}n_{Al_I})E_O]} \quad (4.58)$$

La contrainte imposée par l'Equation (3.19) nécessite l'introduction du multiplicateur de Lagrange ξ pour la maximisation du terme générique f de la fonction de partition. Ainsi avec le principe de la Thermodynamique des Processus Irréversibles le multiplicateur de Lagrange pourra être exprimé comme suit [Hill 1960, Fowler 1940] :

$$\xi = \frac{pV}{kT\eta} = \frac{p\Omega_m}{kT} \quad (4.59)$$

p : Pression dans le solide

$\Omega_m = \frac{V}{\eta}$: Volume par site moléculaire

η : Nombre total de sites moléculaires

Par la suite, la résolution des quatre équations suivantes permettra de déterminer les potentiels chimiques μ_i , afin de finaliser le flux moléculaire du composé dopé :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial N_{Al}}\right) - \frac{\xi}{2} = 0 \quad (4.60)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial N_{Mg}}\right) - \frac{\xi}{2} = 0 \quad (4.61)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_{Al_I}}\right) - \frac{\xi}{2} = 0 \quad (4.62)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_{V_{Al}}}\right) - \frac{\xi}{2} = 0 \quad (4.63)$$

Le logarithme du terme générique de la fonction de partition donne :

$$\begin{aligned} \ln f = & \ln \frac{(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})!}{N_{Al}! N_{Mg}! n_{Al_I}! n_{V_{Al}}!} + \ln \frac{[\frac{3}{2}(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})]!}{(\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg})! (\frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{3}{2}n_{Al_I})!} + N_{Al} \ln(\lambda_{Al} q_{Al}) \\ & + N_{Mg} \ln(\lambda_{Mg} q_{Mg}) + (\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg}) \ln(\lambda_O q_O) \\ & + n_{V_{Al}} \ln q_{V_{Al}} + n_{Al_I} \ln q_{Al_I} + (\frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{3}{2}n_{Al_I}) \ln q_{V_O} \\ & - \frac{1}{kT} [(\frac{5}{2}N_{Al} + N_{Mg})U + N_{Mg}E_{Mg} + n_{Al_I}E_{Al_I} + n_{V_{Al}}E_{Al} + (\frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{3}{2}n_{Al_I})E_O] \end{aligned} \quad (4.64)$$

Pour résoudre les équations de maximisation, nous utiliserons l'approximation de Stirling pour N (nombre de particules) suffisamment élevé sur la fonction logarithme :

$$\ln(N!) \simeq N \ln(N) - N \quad (4.65)$$

Et donc par exemple,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial N_{Al}}\right) = & \frac{\partial}{\partial N_{Al}} [(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}}) \ln(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}}) - N_{Al} \ln(N_{Al}) \\ & + \frac{3}{2}(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}}) \ln(\frac{3}{2}(N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}})) \\ & - (\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg}) \ln(\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg}) + N_{Al} \ln(\lambda_{Al} q_{Al}) + \frac{3}{2}N_{Al} \ln(\lambda_O q_O) - \frac{5N_{Al}U}{2kT}] \end{aligned} \quad (4.66)$$

Sachant d'après l'Equation (3.19) que $N_{Al} + N_{Mg} + n_{Al_I} + n_{V_{Al}} = 2\eta$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial N_{Al}}\right) = \ln\left(\frac{2\eta}{N_{Al}}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{3\eta}{\frac{3}{2}N_{Al} + N_{Mg}}\right) + \ln(\lambda_{Al}q_{Al}) + \frac{3}{2}\ln(\lambda_Oq_O) - \frac{5U}{2kT} \quad (4.67)$$

De ce dernier résultat et à partir de l'Equation (4.60), on obtient :

$$(\lambda_{Al}q_{Al})^2(\lambda_Oq_O)^3 e^{-\frac{5U}{kT}} \left(\frac{2\eta}{N_{Al}}\right)^2 \left(\frac{6\eta}{3N_{Al} + 2N_{Mg}}\right)^3 = e^\xi \quad (4.68)$$

En procédant de la même manière, nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_{Al_I}}\right) = \ln\left(\frac{2\eta}{n_{Al_I}}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{3\eta}{\frac{3}{2}n_{V_{Al}} + \frac{1}{2}N_{Mg} + \frac{3}{2}n_{Al_I}}\right) + \ln q_{Al_I} + \frac{3}{2}\ln q_{V_O} - \frac{1}{kT}\left(\frac{3}{2}E_O + E_{Al_I}\right) \quad (4.69)$$

puis

$$(q_{Al_I})^2(q_{V_O})^3 e^{-\frac{1}{kT}(3E_O + 2E_{Al_I})} \left(\frac{2\eta}{n_{Al_I}}\right)^2 \left(\frac{6\eta}{3n_{Al_I} + N_{Mg} + 3n_{Al_I}}\right)^3 = e^\xi \quad (4.70)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial N_{Mg}}\right) &= \ln\left(\frac{2\eta}{N_{Mg}}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{6\eta}{N_{Mg} + 3n_{V_{Al}} + 3n_{Al_I}}\right) + \ln\left(\frac{3n_{V_{Al}} + 3n_{Al_I} + N_{Mg}}{3N_{Al} + 2N_{Mg}}\right) + \ln(\lambda_{Mg}q_{Mg}) + \ln(\lambda_Oq_O) \\ &\quad + \frac{1}{2}\ln q_{V_O} - \frac{1}{kT}\left(\frac{1}{2}E_0 + E_{Mg} + U\right) \end{aligned} \quad (4.71)$$

puis

$$(\lambda_{Mg}q_{Mg})^2(\lambda_Oq_O)^2 e^{-\frac{1}{kT}(2U + 2E_{Mg} + E_O)} q_{V_O} \left(\frac{2\eta}{N_{Mg}}\right)^2 \left(\frac{6\eta}{N_{Mg} + 3n_{Al_I} + 3n_{V_{Al}}}\right)^3 \left(\frac{3n_{V_{Al}} + 3n_{Al_I} + N_{Mg}}{3N_{Al} + 2N_{Mg}}\right)^2 = e^\xi \quad (4.72)$$

soit

$$(\lambda_{Mg}q_{Mg})^2(\lambda_Oq_O)^2 e^{-\frac{1}{kT}(2U + 2E_{Mg} + E_O)} q_{V_O} \left(\frac{2\eta}{N_{Mg}}\right)^2 \left(\frac{6\eta}{2N_{Mg} + 3N_{Al}}\right) \left(\frac{6\eta}{3n_{V_{Al}} + N_{Mg} + 3n_{Al_I}}\right)^2 = e^\xi \quad (4.73)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_{V_{Al}}}\right) = \ln\left(\frac{2\eta}{n_{V_{Al}}}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{6\eta}{N_{Mg} + 3n_{Al_I} + 3n_{V_{Al}}}\right) + \ln(q_{V_{Al}}) + \frac{3}{2}\ln q_{V_O} - \frac{1}{kT}\left(E_{Al} + \frac{3}{2}E_0\right) \quad (4.74)$$

puis

$$(q_{V_{Al}})^2(q_{V_O})^3 e^{-\frac{1}{kT}(2E_{Al} + 3E_0)} \left(\frac{2\eta}{n_{V_{Al}}}\right)^2 \left(\frac{6\eta}{N_{Mg} + 3n_{Al_I} + 3n_{V_{Al}}}\right)^3 = e^\xi \quad (4.75)$$

La substitution de l'Equation (4.59) dans les Equations (4.68, 4.70, 4.73, 4.75) conduit à :

$$X_{Al}^2 X_O^3 = (\lambda_{Al} q_{Al})^2 (\lambda_O q_O)^3 e^{-\frac{5U}{kT}} e^{-\frac{p\Omega_m}{kT}} \quad (4.76)$$

$$X_{Mg}^2 X_O^2 X_{Vo} = (\lambda_{Mg} q_{Mg})^2 (\lambda_O q_O)^2 q_{Vo} e^{-\frac{2U+2E_{Mg}+E_O}{kT}} e^{-\frac{p\Omega_m}{kT}} \quad (4.77)$$

$$X_{Al_I}^2 X_{Vo}^3 = (q_{Al_I})^2 (q_{Vo})^3 e^{-\frac{3E_O+2E_{Al_I}}{kT}} e^{-\frac{p\Omega_m}{kT}} \quad (4.78)$$

$$X_{V_{Al}}^2 X_{Vo}^3 = (q_{V_{Al}})^2 (q_{Vo})^3 e^{-\frac{2E_{Al}+3E_O}{kT}} e^{-\frac{p\Omega_m}{kT}} \quad (4.79)$$

Ensuite, la prise en compte des relations

$$\lambda_{Al} = e^{\frac{\mu_{Al}}{kT}}, \lambda_O = e^{\frac{\mu_O}{kT}}$$

dans les Equations (4.76) et (4.77), conduit à l'obtention des termes de potentiels chimiques des espèces aluminium, oxygène et magnésium :

$$2\mu_{Al} + 3\mu_O = -kT \ln q_{Al}^2 q_O^3 + 5U + kT \ln X_{Al}^2 X_O^3 + p\Omega_m \quad (4.80)$$

$$2\mu_{Mg} + 2\mu_O = -kT \ln q_{Mg}^2 q_O^2 q_{Vo} + kT \ln X_{Mg}^2 X_O^2 X_{Vo} + 2E_{Mg} + 2U + E_O + p\Omega_m \quad (4.81)$$

La multiplication des Equations (4.78) et (4.79) entre elles, donne :

$$q_{Vo} = K_F^{\frac{1}{3}} X_{Vo}^{-\frac{1}{3}} q_{Al_I}^{-\frac{1}{3}} q_{V_{Al}}^{-\frac{1}{3}} e^{\frac{E_{Al_I}+E_{Al}+3E_O}{3kT}} e^{\frac{p\Omega_m}{3kT}} \quad (4.82)$$

où $K_F = X_{Al_I} X_{V_{Al}}$ est la constante d'équilibre de Frenkel.

La substitution de l'Equation (4.82) dans l'Equation (4.81), donne :

$$\begin{aligned} 2\mu_{Mg} + 2\mu_O &= -kT \ln q_{Mg}^2 q_O^2 q_{Al_I}^{-\frac{1}{3}} q_{V_{Al}}^{-\frac{1}{3}} + kT \ln X_{Mg}^2 X_O^2 K_F^{-\frac{1}{3}} + 2(E_{Mg} + U) \\ &\quad -\frac{1}{3}(E_{Al_I} + E_{Al}) + \frac{2}{3}p\Omega_m \end{aligned} \quad (4.83)$$

Dans la pratique, les concentrations en atomes d'oxygène et d'aluminium se supposées presque invariables dans leur sous-réseau, c'est-à-dire :

$$X_O = 1 \quad \text{et} \quad X_{Al} = 1 \quad (4.84)$$

Ceci conduit à

$$2\mu_{Al} + 3\mu_O \cong -kT \ln q_{Al}^2 q_O^3 + 5U + p\Omega_m \quad (4.85)$$

Ce qui donne ensuite une relation directe entre gradients de potentiels chimiques des espèces aluminium et oxygène et le gradient de pression :

$$2\underline{\nabla}\mu_{Al} + 3\underline{\nabla}\mu_O \cong \Omega_m \underline{\nabla}p \quad (4.86)$$

De même l' Equation (4.81) devient en utilisant l'Equation (4.84) et l'Equation (4.79) :

$$\begin{aligned} 2\mu_{Mg} + 2\mu_O &= -kT \ln q_{Mg}^2 q_O^2 q_{V_{Al}}^{-\frac{2}{3}} + 2kT \ln X_{Mg} + kT \ln K_F^{-\frac{1}{3}} + 2(E_{Mg} + U) \\ &\quad - \frac{1}{3}(E_{Al_I} + E_{Al}) + \frac{2}{3}p\Omega_m \end{aligned} \quad (4.87)$$

Puis

$$2\underline{\nabla}\mu_{Mg} + 2\underline{\nabla}\mu_O \cong 2kT \frac{\underline{\nabla}X_{Mg}}{X_{Mg}} + \frac{2}{3}\Omega_m \underline{\nabla}p \quad (4.88)$$

Cette considération sera faite par la suite :

$$\underline{\nabla}X_{Mg} = \underline{0} \quad (4.89)$$

cela correspond au cas où le dopant est à l'état initial, uniformément réparti dans le solide.

Avec cette dernière hypothèse, l'Equation (4.88) donne une relation directe liant les gradients de potentiels chimiques des espèces magnésium et oxygène aux gradients de pression dans le solide :

$$2\underline{\nabla}\mu_{Mg} + 2\underline{\nabla}\mu_O = \frac{2}{3}\Omega_m \underline{\nabla}p \quad (4.90)$$

Bibliographie

- [Ajdour 2006] M. Ajdour. Développement d'un code de calcul pour la simulation du frittage en phase solide. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. (Cité en pages 26 et 27.)
- [Arnold 1984] Douglas N Arnold, Franco Brezzi et Michel Fortin. *A stable finite element for the Stokes equations*. *Calcolo*, vol. 21, no. 4, pages 337–344, 1984. (Cité en page 93.)
- [Ashby 1974] M.F Ashby. *A first report on sintering diagrams*. *Acta Metallurgica*, vol. 22, no. 3, pages 275–289, 1974. (Cité en pages 7 et 10.)
- [Babuška 1973] Ivo Babuška. *The finite element method with penalty*. *Mathematics of computation*, vol. 27, no. 122, pages 221–228, 1973. (Cité en page 93.)
- [Badia 2009] Santiago Badia et Ramon Codina. *Unified stabilized finite element formulations for the Stokes and the Darcy problems*. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 47, no. 3, pages 1971–2000, 2009. (Cité en page 93.)
- [Badia 2010] Santiago Badia et Ramon Codina. *Stabilized continue and discontinue Galerking techniques for Darcy flow*. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 199, no. 25-28, pages 1654–1667, 2010. (Cité en page 94.)
- [Bernache-Assollant 1993] D. Bernache-Assollant. *Chimie-physique du frittage*. Hermes, 1993. (Cité en page 57.)
- [Bernache-Assollant 2005] Didier Bernache-Assollant et Jean-Pierre Bonnet. *Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide*. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, no. AF6620, 2005. (Cité en pages 10 et 15.)
- [Bernacki 2008] Marc Bernacki, Yvan Chastel, Thierry Coupez et Roland E Logé. *Level set framework for the numerical modelling of primary recrystallization in polycrystalline materials*. *Scripta Materialia*, vol. 58, no. 12, pages 1129–1132, 2008. (Cité en page 34.)
- [Berry 1986] K.A. Berry et M.P. Harmer. *Effect of MgO solute on microstructure development in Al₂O₃*. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, no. 2, pages 143–149, 1986. (Cité en pages 15 et 53.)
- [Besson 1992] J Besson et AG Evans. *The effect of reinforcements on the densification of a metal powder*. *Acta metallurgica et materialia*, vol. 40, no. 9, pages 2247–2255, 1992. (Cité en page 19.)
- [Bigarre 1996] J. Bigarre et S. Fayeulle. *Effet des impuretés sur la charge d'espace dans l'alumine. Application au frottement= Effect of impurities on the space charge of alumina. Application of friction*. 1996. (Cité en page 15.)
- [Bordère 2010] S Bordère, Stéphane Vincent et J-P Caltagirone. *Stochastic energetic approach devoted to the modeling of static two-phase problems dominated by surface tension*. *Computers & Fluids*, vol. 39, no. 3, pages 392–402, 2010. (Cité en page 95.)

- [Bouvard 1991] D Bouvard et FF Lange. *Relation between percolation and particle coordination in binary powder mixtures*. Acta metallurgica et materialia, vol. 39, no. 12, pages 3083–3090, 1991. (Cité en page 19.)
- [Bouvard 1993] D Bouvard. *Modelling the densification of powder composites by power law creep*. Acta metallurgica et materialia, vol. 41, no. 5, pages 1413–1420, 1993. (Cité en pages 19 et 22.)
- [Bouvard 1996] D Bouvard et RM McMeeking. *Deformation of Interparticle Necks by Diffusion-Controlled Creep*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 79, no. 3, pages 666–672, 1996. (Cité en pages 24 et 28.)
- [Bouvard 2000] D Bouvard. *Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure*. Powder technology, vol. 111, no. 3, pages 231–239, 2000. (Cité en pages 19, 20, 21, 22, 23 et 109.)
- [Bouvard 2002] Didier Bouvard. *Métallurgie des poudres*. Hermès Science Publications, 2002. (Cité en pages 4 et 6.)
- [Braginsky 2005] Michael Braginsky, Veena Tikare et Eugene Olevsky. *Numerical simulation of solid state sintering*. International journal of solids and structures, vol. 42, no. 2, pages 621–636, 2005. (Cité en page 23.)
- [Brezzi 1974] Franco Brezzi. *On the existence, uniqueness and approximation of saddle-point problems arising from Lagrangian multipliers*. ESAIM : Mathematical Modelling and Numerical Analysis-Modélisation Mathématique et Analyse Numérique, vol. 8, no. R2, pages 129–151, 1974. (Cité en page 93.)
- [Bross 1979] P Bross et HE Exner. *Computer simulation of sintering processes*. Acta Metallurgica, vol. 27, no. 6, pages 1013–1020, 1979. (Cité en page 24.)
- [Bruchon 2010] J. Bruchon, Pino-Muñoz D., Valdivieso F., Drapier S. et Pacquaut. G. *3D simulation of the matter transport by surface diffusion within a Level-Set context*. European Journal of Computational Mechanics, vol. 19, pages 281–292, 2010. (Cité en pages 31, 40 et 45.)
- [Bruchon 2011] J. Bruchon, S. Drapier et F. Valdivieso. *3D finite element simulation of the matter flow by surface diffusion using a level set method*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, vol. 86, no. 7, pages 845–861, 2011. (Cité en pages 31, 34, 40, 45, 46 et 64.)
- [Bruchon 2012] J. Bruchon, D. Pino-Muñoz, F. Valdivieso et S. Drapier. *Finite Element Simulation of Mass Transport During Sintering of a Granular Packing. Part I. Surface and Lattice Diffusions*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. (Cité en pages 31, 34, 40, 46, 48 et 106.)
- [Bruchon 2013] Julien Bruchon, Sylvain Drapier, Daniel Pino Muñoz et François Valdivieso. *Direct 3D Simulation of Powder Sintering by Surface and Volume Diffusion*. Key Engineering Materials, vol. 554, pages 714–723, 2013. (Cité en pages 32, 40, 46 et 48.)
- [Chen 1990] I-Wei Chen, Gregory N Hassold et David J Srolovitz. *Computer Simulation of Final-Stage Sintering : II, Influence of Initial Pore Size*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, no. 10, pages 2865–2872, 1990. (Cité en page 23.)

- [Chen 1999] RZ Chen et WH Tuan. *Pressureless Sintering of Al₂O₃/Ni Nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 19, no. 4, pages 463–468, 1999. (Cité en page 18.)
- [Chen 2000] RZ Chen, YT Chiu et WH Tuan. *Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, no. 12, pages 1901–1906, 2000. (Cité en page 18.)
- [Chen 2001] RZ Chen et WH Tuan. *Toughening alumina with silver and zirconia inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, no. 16, pages 2887–2893, 2001. (Cité en page 18.)
- [Chen 2002] Long-Qing Chen. *Phase-field models for microstructure evolution*. Annual review of materials research, vol. 32, no. 1, pages 113–140, 2002. (Cité en page 24.)
- [Chiumenti 2002] Michele Chiumenti, Quino Valverde, C Agelet de Saracibar et Miguel Cervera. *A stabilized formulation for incompressible elasticity using linear displacement and pressure interpolations*. Computer methods in applied mechanics and engineering, vol. 191, no. 46, pages 5253–5264, 2002. (Cité en page 93.)
- [Ch'ng 2004] HN Ch'ng et Jingzhe Pan. *Cubic spline elements for modelling microstructural evolution of materials controlled by solid-state diffusion and grain-boundary migration*. Journal of Computational Physics, vol. 196, no. 2, pages 724–750, 2004. (Cité en pages 24 et 25.)
- [Ch'ng 2005] HN Ch'ng et Jingzhe Pan. *Modelling microstructural evolution of porous polycrystalline materials and a numerical study of anisotropic sintering*. Journal of computational physics, vol. 204, no. 2, pages 430–461, 2005. (Cité en pages 24 et 25.)
- [Chou 1995] WB Chou et WH Tuan. *Toughening and strengthening of alumina with silver inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 15, no. 4, pages 291–295, 1995. (Cité en page 18.)
- [Coble 1961] RL Coble. *Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts*. Journal of Applied Physics, vol. 32, no. 5, pages 793–799, 1961. (Cité en pages 15 et 53.)
- [Coupez 2006] T. Coupez. *Réinitialisation convective et locale des fonctions Level Set pour le mouvement de surfaces et d'interfaces*. Journées Activités Universitaires de Mécanique, La Rochelle, pages 33–41, 2006. (Cité en pages 36 et 38.)
- [Exner 1996] H.E. Exner, E. Arzt, Robert W. Cahn et Peter Haasen. *Sintering Processes*. In Physical Metallurgy (Fourth Edition), pages 2627–2662. North-Holland, Oxford, 1996. (Cité en pages 10 et 14.)
- [Fowler 1940] RH Fowler et EA Guggenheim. *Statistical thermodynamics of super-lattices*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 174, no. 957, pages 189–206, 1940. (Cité en pages 59 et 123.)
- [Frenkel 1945] J Frenkel. *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. J. Phys, vol. 9, no. 5, pages 385–391, 1945. (Cité en page 13.)

- [Garikipati 2001] Krishna Garikipati, Lori Bassman et Michael Deal. *A lattice-based micromechanical continuum formulation for stress-driven mass transport in polycrystalline solids*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 49, no. 6, pages 1209–1237, 2001. (Cité en pages 10 et 12.)
- [German 1994] RM German. *Powder metallurgy science MPIF*. Princeton, NJ, page 192, 1994. (Cité en page 5.)
- [German 1996] Randall M German. *Sintering theory and practice*. Sintering Theory and Practice, by Randall M. German, pp. 568. ISBN 0-471-05786-X. Wiley-VCH, January 1996., vol. 1, 1996. (Cité en pages 7, 8 et 9.)
- [Gordon 1973] R. S Gordon. *Mass transport in the diffusional creep of ionic solids*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 56, no. 3, pages 147–152, 1973. (Cité en pages 15 et 53.)
- [Harmer 1980] MP Harmer et RJ Brook. *The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al₂O₃*. Journal of Materials Science, vol. 15, no. 12, pages 3017–3024, 1980. (Cité en pages 15, 53 et 62.)
- [Hassold 1990] Gregory N Hassold, I-Wei Chen et David J Srolovitz. *Computer Simulation of Final-Stage Sintering : I, Model Kinetics, and Microstructure*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, no. 10, pages 2857–2864, 1990. (Cité en page 23.)
- [Herring 1950] C. Herring. *Effect of change of scale on sintering phenomena*. Journal of Applied Physics, vol. 21, no. 4, pages 301–303, 1950. (Cité en page 13.)
- [Herring 1951] C. Herring. *Surface tension as a motivation for sintering*. The Physics of Powder Metallurgy, vol. 27, no. 2, pages 143–179, 1951. (Cité en pages 10 et 12.)
- [Heuer 1979] AH Heuer. *The role of MgO in the sintering of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 62, no. 5-6, pages 317–318, 1979. (Cité en page 53.)
- [Hill 1960] Terrell L Hill. *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Dover Publications, 1960. (Cité en pages 59 et 123.)
- [Hilli 2009] N. Hilli et P. Goeuriot. *Sintering of monodoped and mixtures of monodoped alpha alumina powders*. Powder Technology, vol. 190, no. 1, pages 129–133, 2009. (Cité en pages 16 et 17.)
- [Hitti] Karim Hitti et Marc Bernacki. *Optimized Dropping and Rolling (ODR) method for packing of poly-disperse spheres*. Applied Mathematical Modelling, vol. 37, pages 5715–5722. (Cité en page 40.)
- [Hitti 2011] Karim Hitti. *Direct numerical simulation of complex representative volume elements (rves) : Generation, resolution and homogenization*. PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. (Cité en pages 40 et 44.)
- [Hitti 2012] Karim Hitti, Patrice Laure, Thierry Coupez, Luisa Silva et Marc Bernacki. *Precise generation of complex statistical Representative Volume Elements (RVEs) in a finite element context*. Computational Materials Science, vol. 61, pages 224–238, 2012. (Cité en page 40.)

- [Holm 1991] Elizabeth A Holm, James A Glazier, David J Srolovitz et Gary S Grest. *Effects of lattice anisotropy and temperature on domain growth in the two-dimensional Potts model*. Physical Review A, vol. 43, no. 6, page 2662, 1991. (Cité en page 23.)
- [Howard 1964] R. E. Howard et A. B. Lidiard. *Matter transport in solids*. Reports on progress in Physics, vol. 27, pages 161–240, 1964. (Cité en page 57.)
- [Huang 1996] C-Y Huang et GS Daehn. *Densification of composite powder compacts in pressure cycling*. Acta materialia, vol. 44, no. 3, pages 1035–1045, 1996. (Cité en page 19.)
- [Hughes 2007] TJR Hughes et G Sangalli. *Variational multiscale analysis : the fine-scale Green's function, projection, optimization, localization, and stabilized methods*. SIAM Journal on Numerical Analysis, vol. 45, no. 2, pages 539–557, 2007. (Cité en page 93.)
- [Kebbede 2000] Anteneh Kebbede, John Parai et Altaf H Carim. *Anisotropic Grain Growth in α -Al₂O₃ with SiO₂ and TiO₂ Additions*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 83, no. 11, pages 2845–2851, 2000. (Cité en page 16.)
- [Kim 2000] Young-Min Kim, Seong-Hyeon Hong et Doh-Yeon Kim. *Anisotropic Abnormal Grain Growth in TiO₂/SiO₂-Doped Alumina*. Journal of the American ceramic society, vol. 83, no. 11, pages 2809–2812, 2000. (Cité en page 16.)
- [Kim 2003] KT Kim, SC Lee et HS Ryu. *Densification behavior of aluminum alloy powder mixed with zirconia powder inclusion under cold compaction*. Materials Science and Engineering : A, vol. 340, no. 1, pages 41–48, 2003. (Cité en page 19.)
- [Kroger 1984] FA Kroger. *Defect related properties of doped alumina*. Solid State Ionics, vol. 12, pages 189–199, 1984. (Cité en page 54.)
- [Kuczynski 1949] GC Kuczynski. *Self-diffusion in sintering of metallic particles*. AIME TRANS, vol. 185, pages 169–178, 1949. (Cité en pages 10 et 13.)
- [Kuczynski 1967] GC Kuczynski, NA Hooton et CF Gibbon. *Sintering and related phenomena*. Gordon and Breach Science Publishers, 1967. (Cité en page 3.)
- [Lafer 1993] M Lafer, D Bouvard, P Stutz, M Pierronnet et G Raison. *Influence of alumina inclusions on the densification of superalloy powder*. PMI. Powder metallurgy international, vol. 25, no. 1, pages 23–27, 1993. (Cité en page 19.)
- [Lance 2004] Dominique Lance. *Frittage de l'alumine alpha submicronique, nouvelle relation dilatométrique/évolution microstructurale*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. (Cité en page 16.)
- [Landau 1959] LD Landau et EM Lifshitz. *Fluid mechanics*. Course of Theoretical Physics, 1959. (Cité en page 88.)
- [Lu 2000] J. Lu, L. Gao, J. Sun, L. Gui et J. Guo. *Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al₂O₃/Ni composites from coated powders*. Materials Science and Engineering : A, vol. 293, no. 1, pages 223–228, 2000. (Cité en page 18.)
- [Malladi 1995] Ravi Malladi, James A. Sethian et Baba C. Vemuri. *Shape modeling with front propagation : A level set approach*. Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on, vol. 17, no. 2, pages 158–175, 1995. (Cité en page 36.)

- [Martin 2006] CL Martin, LCR Schneider, L Olmos et D Bouvard. *Discrete element modeling of metallic powder sintering*. Scripta materialia, vol. 55, no. 5, pages 425–428, 2006. (Cité en pages 22, 24, 27, 29, 30 et 31.)
- [Mesri 2008] Youssef Mesri, Walid Zerguine, Hugues Digonnet, Luisa Silva et Thierry Coupez. *Dynamic parallel adaption for three dimensional unstructured meshes : Application to interface tracking*. In Proceedings of the 17th International Meshing Roundtable, pages 195–212. Springer, 2008. (Cité en page 39.)
- [Mesri 2009] Y. Mesri, H. Digonnet et T. Coupez. *Advanced parallel computing in material forming with CIMLIB*. European Journal of Computational Mechanics/Revue Européenne de Mécanique Numérique, vol. 18, no. 7-8, pages 669–694, 2009. (Cité en page 37.)
- [Olmos 2009a] L Olmos. *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009. (Cité en pages 6, 27 et 29.)
- [Olmos 2009b] Luis Olmos, Christophe L Martin et Didier Bouvard. *Sintering of mixtures of powders : Experiments and modelling*. Powder Technology, vol. 190, no. 1, pages 134–140, 2009. (Cité en pages 22, 27, 30 et 31.)
- [Osher 1988] Stanley Osher et James A Sethian. *Fronts propagating with curvature-dependent speed : algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations*. Journal of computational physics, vol. 79, no. 1, pages 12–49, 1988. (Cité en pages 33 et 35.)
- [Pan 1995] J Pan et ACF Cocks. *A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion*. Acta metallurgica et materialia, vol. 43, no. 4, pages 1395–1406, 1995. (Cité en pages 12, 24 et 25.)
- [Pan 1997] J Pan, ACF Cocks et S Kucherenko. *Finite element formulation of coupled grain-boundary and surface diffusion with grain-boundary migration*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 453, no. 1965, pages 2161–2184, 1997. (Cité en pages 24 et 25.)
- [Pan 1998] J Pan, H Le, S Kucherenko et JA Yeomans. *A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion*. Acta materialia, vol. 46, no. 13, pages 4671–4690, 1998. (Cité en page 24.)
- [Pan 2005] Jingzhe Pan, HN Chàng et ACF Cocks. *Sintering kinetics of large pores*. Mechanics of materials, vol. 37, no. 6, pages 705–721, 2005. (Cité en pages 24 et 25.)
- [Papin 1997] Eric Papin. *Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l’aptitude au frittage de l’alumine alpha*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997. (Cité en page 56.)
- [Parhami 1998] F Parhami et RM McMeeking. *A network model for initial stage sintering*. Mechanics of materials, vol. 27, no. 2, pages 111–124, 1998. (Cité en pages 24, 27 et 28.)
- [Peng 1999] Danping Peng, Barry Merriman, Stanley Osher, Hongkai Zhao et Myungjoo Kang. *A PDE-based fast local level set method*. Journal of Computational Physics, vol. 155, no. 2, pages 410–438, 1999. (Cité en page 36.)

- [Philibert 1985] Jean Philibert. Diffusion et transport de matière dans les solides. Éd. de Physique, 1985. (Cité en page 58.)
- [Pines 1946] B Ya Pines. *On sintering in the solid phase*. Zh. tekhn. fiz., vol. 16, no. 6, pages 737–739, 1946. (Cité en page 13.)
- [Pino-Muñoz 2012] D. Pino-Muñoz. High-performance computing of sintering process at particles scale. PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. (Cité en pages 48, 49, 50, 51, 73, 74 et 106.)
- [Pino Muñoz 2013] D Pino Muñoz, J Bruchon, S Drapier et F Valdivieso. *A finite element-based level set method for fluid-elastic solid interaction with surface tension*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, vol. 93, pages 919–941, 2013. (Cité en pages 12, 23, 32, 34, 40, 46, 47, 48, 93, 94, 95, 96, 97 et 106.)
- [Qiu 2008] Fulian Qiu, Terry A Egerton et Ian L Cooper. *Monte Carlo simulation of nano-particle sintering*. Powder Technology, vol. 182, no. 1, pages 42–50, 2008. (Cité en page 23.)
- [Rahaman 1995] M. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. 1995. NY : Marcel Dekker Inc, 1995. (Cité en page 10.)
- [Rahaman 2003] M.N. Rahaman. Ceramic processing and sintering. Marcel Dekker, 2003. (Cité en pages 68 et 69.)
- [Readey 1966a] D. W. Readey. *Mass Transport and Sintering in Impure Ionic Solids*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 49, no. 7, pages 366–369, 1966. (Cité en pages 15, 53, 59 et 119.)
- [Readey 1966b] D.W. Readey. *Chemical potentials and initial sintering in pure metals and ionic compounds*. Journal of Applied Physics, vol. 37, no. 6, pages 2309–2312, 1966. (Cité en page 59.)
- [Riedel 1994] H Riedel, H Zipse et J Svoboda. *Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sinteringâII. Diffusional densification and creep*. Acta metallurgica et materialia, vol. 42, no. 2, pages 445–452, 1994. (Cité en page 24.)
- [Roure 1999] S Roure, D Bouvard, P Doremus et E Pavier. *Analysis of die compaction of tungsten carbide and cobalt powder mixtures*. Powder metallurgy, vol. 42, no. 2, pages 164–170, 1999. (Cité en page 19.)
- [Ruoff 1965] A. L. Ruoff. *Mass Transfer Problems in Ionic Crystals with Charge Neutrality*, 1965. (Cité en page 61.)
- [Sarrazin 2000] P. Sarrazin, A. Galerie et J. Fouletier. Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique, volume 5. L'Editeur : EDP Sciences, 2000. (Cité en page 54.)
- [Smolianski 2005] Anton Smolianski. *Finite-element/level-set/operator-splitting (FELSOS) approach for computing two-fluid unsteady flows with free moving interfaces*. International journal for numerical methods in fluids, vol. 48, no. 3, pages 231–269, 2005. (Cité en page 95.)

- [Sussman 1999] Mark Sussman et Emad Fatemi. *An efficient, interface-preserving level set redistancing algorithm and its application to interfacial incompressible fluid flow*. SIAM Journal on Scientific Computing, vol. 20, no. 4, pages 1165–1191, 1999. (Cité en page 36.)
- [Taylor 1993] N Taylor, DC Dunand et A Mortensen. *Initial stage hot pressing of monosized Ti and 90% Ti-10% TiC powders*. Acta metallurgica et materialia, vol. 41, no. 3, pages 955–965, 1993. (Cité en page 19.)
- [Tikare 2003] Veena Tikare, Michael Braginsky et Eugene A Olevsky. *Numerical Simulation of Solid-State Sintering : I, Sintering of Three Particles*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 86, no. 1, pages 49–53, 2003. (Cité en page 23.)
- [Tikare 2010] Veena Tikare, Michael Braginsky, Didier Bouvard et Alexander Vagnon. *Numerical simulation of microstructural evolution during sintering at the mesoscale in a 3d powder compact*. Computational Materials Science, vol. 48, no. 2, pages 317–325, 2010. (Cité en page 23.)
- [Tossoukpe 2013] Howatchinou Tossoukpe, Julien Bruchon, Sylvain Drapier et François Valdivieso. *3D Modelling of Doped and Multi-Materials during Sintering of a Granular Packing*. Key Engineering Materials, vol. 554, pages 724–731, 2013. (Cité en page 32.)
- [Tuan 1990] WH Tuan et RJ Brook. *The toughening of alumina with nickel inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 6, no. 1, pages 31–37, 1990. (Cité en page 18.)
- [Turner 1996] CD Turner et MF Ashby. *The cold isostatic pressing of composite powders. I. Experimental investigations using model powders*. Acta materialia, vol. 44, no. 11, pages 4521–4530, 1996. (Cité en pages 19, 20 et 109.)
- [Ville 2011] Laurence Ville, Luisa Silva et Thierry Coupez. *Convected level set method for the numerical simulation of fluid buckling*. International Journal for numerical methods in fluids, vol. 66, no. 3, pages 324–344, 2011. (Cité en pages 34 et 38.)
- [Wakai 2011] F Wakai et KA Brakke. *Mechanics of sintering for coupled grain boundary and surface diffusion*. Acta materialia, vol. 59, no. 14, pages 5379–5387, 2011. (Cité en pages 12, 24 et 27.)
- [Weaire 1986] D Weaire, JP Kermode et J Wejchert. *On the distribution of cell areas in a Voronoi network*. Philosophical Magazine B, vol. 53, no. 5, pages L101–L105, 1986. (Cité en page 23.)
- [Wu 1982] Fa-Yueh Wu. *The potts model*. Reviews of modern physics, vol. 54, no. 1, page 235, 1982. (Cité en page 23.)
- [Wu 1983] FY Wu. *Erratum : The Potts model*. Reviews of Modern Physics, vol. 55, no. 1, page 315, 1983. (Cité en page 23.)
- [Yan 2013] Zilin Yan, Christophe L Martin, Olivier Guillon et Didier Bouvard. *Effect of size and homogeneity of rigid inclusions on the sintering of composites*. Scripta Materialia, vol. 69, pages 327–330, 2013. (Cité en pages 22, 27, 30 et 31.)
- [Zavaliangos 1996] A Zavaliangos, A Lam, J Wen, TM Cadle et KS Narasimhan. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Material, Vol. 16*. MPIF, Princeton, page 137, 1996. (Cité en page 19.)

-
- [Zhang 1995] W Zhang et JH Schneibel. *The sintering of two particles by surface and grain boundary diffusion—a two-dimensional numerical study*. Acta metallurgica et materialia, vol. 43, no. 12, pages 4377–4386, 1995. (Cité en pages [24](#) et [100](#).)

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2013 EMSE 0722

Howatchinou TOSSOUKPE

Modelling and simulation of sintering for doped materials and multi-materials at grains scale

Speciality: Materials Science and Engineering

Keywords: Sintering, doping, multi-materials, matter transport, Level-Set method, Finite Elements.

Abstract :

In the framework of the numerical modelling of ceramic powder consolidation or CerMet composites by sintering, this work aims to model and to simulate two aspects of sintering. The first is to study the doping effect on microstructural evolution of a powder compact, taking into account the main diffusion routes as volume and surface diffusion. The second aspect aims to simulate the evolution of a ceramic matrix phase containing a dispersion of inclusions that are inert to the diffusion phenomena. Interesting results are obtained in the simulation of the doping effect, and are generalized to the codoping case thanks to the Level-Set method adopted. It is important to recall that the Level-Set method is able to handle topological changes occurring during the simulation. Concerning the multimaterials, a first approach considers that both inclusions and the ceramic matrix have the same constitutive elastic, linear and isotropic law but with different materials properties. Numerically, the complexity appears when managing the solid phases (matrix and inclusions), particularly their interface when the momentum conservation problem is solved by finite elements. The diffusion problem is then solved like in the case of the doping effect simulations. Numerical simulations of granular compacts are held to evaluate the dopant and the inclusions effect.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2013 EMSE 0722

Howatchinou TOSSOUKPE

Modélisation et simulation du frittage de matériaux dopés et de multimatériaux à l'échelle de la microstructure

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clés: Frittage, dopage, multi-matériaux, diffusion de matière, méthode Level-Set, Éléments finis.

Résumé :

Dans le cadre de la simulation du procédé de consolidation de pièces céramiques ou composites CerMet par frittage, cette thèse se propose de modéliser et de simuler deux aspects particuliers du frittage. Le premier consiste à prendre en compte l'effet d'éléments dopants sur l'évolution microstructurale d'un élément volumique représentatif d'un compact de poudre. Pour cela les chemins de diffusion tels que la diffusion volumique et de surface sont pris en compte. Le second aspect est en relation avec l'élaboration de matériaux composites à dispersoïdes et l'étude de l'évolution de leur microstructure par simulation numérique selon les caractéristiques des inclusions ne participant pas au processus de frittage. Ces simulations reposent sur le développement de la méthode Level-Set qui permet de suivre tous les changements de topologie qui interviennent au cours du frittage à l'échelle des grains.

Des résultats concluants ont été obtenus à partir de la simulation de l'effet du dopage, dans le cas particulier de l'alumine dopée magnésie, puis généralisés au cas du codopage.

Pour les multimatériaux, la première étape de la modélisation a consisté à considérer des inclusions ayant le même type de loi de comportement que la matrice céramique, à savoir élastique, linéaire et isotrope. Cependant, les propriétés des matériaux seront différentes. Du point de vue numérique, la complexité du problème a consisté à bien gérer les deux phases solides, et en particulier leur interface commune en vue de la résolution de l'équilibre mécanique par éléments finis, en utilisant plusieurs fonctions Level-Set.

