

Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage SPS

Romaric Collet

▶ **To cite this version:**

Romaric Collet. Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage SPS. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2015. Français. ⟨NNT : 2015DIJOS049⟩. ⟨tel-01279712⟩

HAL Id: tel-01279712

https://theses.hal.science/tel-01279712v1

Submitted on 26 Feb 2016

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

Université de Bourgogne

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne-Franche-Comté

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

spécialité Chimie-Physique

Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage par SPS

Romaric Collet

soutenue à Dijon, le 30 novembre 2015 devant la commission d'examen

T. Grosdidier	Professeur à l'Université de Lorraine	Rapporteur
A. Maître	Professeur à l'Université de Limoges	Rapporteur
S. Chevalier	Professeur à l'Université de Bourgogne	Président
A. Couret	Directeur de Recherches CNRS, CEMES, Toulouse	Examinateur
Y. Champion	Directeur de Recherches CNRS, SIMAP, Grenoble	Examinateur
S. Le Gallet	Maître de Conférence à l'Université de Bourgogne	Examinateur
J-M. Chaix	Directeur de Recherches CNRS, SIMAP, Grenoble	Co-directeur
F. Bernard	Professeur à l'Université de Bourgogne	Co-directeur

Remerciements

Une thèse n'est pas un travail solitaire, pour cela j'aimerais remercier tous ceux qui m'ont côtoyé quotidiennement ou plus rarement au cours de ces trois années et qui m'ont permis de réaliser ces travaux.

Je souhaite, dans un premier temps, remercier mes directeurs de thèse, Frédéric Bernard et Jean-Marc Chaix, tous deux pour m'avoir fait confiance, de m'avoir permis de faire un bout de chemin ensemble et de m'avoir donné le gout pour la recherche. Merci Frédéric pour votre optimisme, vos conseils, votre disponibilité, votre capacité à rendre les choses passionnantes. J'espère que nos chemins se recroiseront dans le milieu scientifique et au bord d'un bassin. Merci Jean-Marc pour votre rigueur scientifique, vos précisions linguistiques, toutes ces explications claires de phénomènes complexes et votre disponibilité malgré la distance entre les deux laboratoires. Merci de m'avoir initié aux abeilles, à la montagne, à la ville de Grenoble, aux vignes iséroises... En espérant réussir à vous tutoyer dans nos prochaines rencontres. Je tiens également à remercier Sophie Le Gallet pour son encadrement, sa disponibilité, ses idées, sa pédagogie, le temps qu'elle a passé à me conseiller, de savoir motiver les personnes qu'elle encadre et pour son sens de l'orientation.

Je souhaite également remercier Thierry Grosdidier et Alexandre Maître pour le temps qu'ils ont accordé pour rapporter ce mémoire et pour leurs conseils et points de vue. Je tiens à remercier Sébastien Chevalier pour avoir accepté de présider le jury de thèse et merci à Yannick Champion pour la qualité de ces remarques en tant qu'éxaminateur.

Je tenais à remercier tous les acteurs de l'ANR. A Grenoble, merci à Sabine Lay, pour m'avoir fait découvrir le MET et Frédéric Charlot qui m'a donné des explications détaillées du MEB. A Toulouse, merci à Alain Couret pour sa direction claire et l'attention qu'il porte aux doctorants, Jean-Philippe Monchoux, merci de m'avoir replongé dans le monde du théâtre pour un instant, Zofia Trazska, merci pour ta bonne humeur et tes impressions sur la thèse. Merci aussi aux personnes qui m'ont accueilli à Lyon. Merci Gilbert Fantozzi pour votre expertise et votre savoir bibliographique. Guillaume Bonnefont, merci pour ton temps, ta motivation, ta réactivité incroyable, tes opinions sur le cinéma, les villes et pays... Dans l'espoir de te voir toi et Mathilde à Lyon.

Merci également à tous ceux qui permettent aux doctorants de l'université de Bourgogne d'avoir des images MEB, des analyses DRX, XPS, des matrices... Pour leur travail de qualité, merci à Olivier Heintz, Nicolas Geoffroy, Stéphane Maître et Frédéric Herbst. Merci Fred pour tes analyses, de m'avoir fait confiance et de rendre agréable le temps passé devant un MEB !

Un gros merci à toutes les personnes qui ont partagé mon bureau, j'imagine que cela n'a pas toujours été simple pour eux ! Merci à Romain Piolet, le fan des Giants, qui a pris le temps de m'expliquer toutes les subtilités de l'Université de Bourgogne avec un regard facétieux, c'est avec le plus grand plaisir que je te retrouve à Saint-Étienne. Merci à Guillaume Thomas, le fou, pour les séances de natation et de musculation qui sont devenues plus intéressantes en intensité et en conversation. Merci Florent Crevat, le fan de koreus, pour ton humour, tes histoires, et bravo pour l'investissement que tu donnes à tes idées. Merci Thomas Gauthier, le lover, pour ces courts six mois à chercher les renards, j'espère cueillir des

raisins avec toi une prochaine fois. Alexis Loiseau, le footballer, merci pour ta gentillesse, tes sourires, et l'atmosphère chaleureuse (et pas uniquement...) que tu as donnée au bureau ! Merci enfin à Thomas Courant qui n'a pas partagé officiellement notre bureau mais qui a grandement participé à la bonne ambiance générale, j'espère qu'on se refera un petit volley ou tennis-volley...

Merci à toutes les personnes de MaNaPI avec qui ça a été un plaisir renouvelé de prendre un café tous les jours, merci à Florence Baras (merci pour votre gout pour le bon thé, et votre culture...), Lucien Saviot (merci aussi pour ton expertise en informatique), Julien Boudon (merci aussi pour le temps que tu passes à expliquer aux nouveaux arrivants), Frédéric Bouyer, Olivier Bidault et Nadine Millot. Merci Isabelle Gallet et Frédéric Demoisson pour les repas qu'on a partagés ensemble tous les jours. Fredo, merci pour m'avoir fait confiance pour assurer des Travaux dirigés et des cours particuliers. Merci également à Didier Stuerga qui m'a fait confiance pour assurer des TDs. Un gros merci à Moustapha Ariane pour m'avoir donné beaucoup de ton temps pour la simulation par éléments finis, de m'avoir permis d'être plus ou moins autonome sur le logiciel et merci pour ta pédagogie et ton humour.

Dans la thématique SPS, je souhaitais remercier Foad Naimi pour ses blagues, et pour m'avoir fait découvrir le SPS ! Un gros merci à Ludivine Minier, la blonde à fort tempérament qui est capable d'influencer l'humeur de toute une équipe, merci de m'avoir guidé dans les couloirs de l'université et merci pour la bonne humeur que tu m'a réservée ces trois années. Merci à Clémentine Madec, la petite rêveuse qui prend soin de nous à sa façon. Merci à Sylvain Lorand, le grand papi wiki, pour ta bonne humeur quotidienne et ton intérêt pour tout.

Je souhaite également remercier les gens qui m'ont accueilli à Grenoble et qui m'ont intégré avec facilité. Merci à Anthony Papillon, le triathlète, qui m'a tout montré des ATG, Edouard Biguereau, le savoir du couloir, qui m'a tout montré du polissage, Mathieu Suard, le montagnard, qui m'a tout montré du frittage laser, Xavier Just, le blond barbu, qui m'a tout montré des cafés et Jeremy Croquesel, le normand malgré lui, qui m'a montré tous les bars de Grenoble (et bientôt, ceux de Saint-Étienne) !

Je tiens également à remercier mes proches. Merci à ma mère et à mon père pour le soutien pendant mes années de thèse mais je profite aussi de vous remercier pour ces vingt-six années et les autres à venir parce que je n'ai pas toujours l'occasion de le faire. Merci à ma sœur qui m'a conseillé les longues études et qui est toujours là même quand on ne l'attend pas. Merci à mon frère qui m'a donné le gout des sciences et qui effaçait les devoirs maison de mathématique qu'il corrigeait pour me donner le plaisir de les refaire seul.

Enfin, un gros merci à Célia Contopoulos qui me supporte au quotidien depuis six années mais qui ne semble pas lassée de vivre plus longtemps encore à mes côtés...

J'aurais souhaité vous remercier davantage et remercier d'autres personnes encore mais il m'aurait fallu écrire un autre mémoire pour cela.

"La vérité, c’est de chercher toujours la vérité." *Romain Rolland*

La sélection des informations et son support forcent la vérité à devenir une réalité relative, un tissu d’interprétation qui se décline d’autant de façon qu’il y a d’individu et de pensées. La recherche et l’observation du monde n’a pas pour finalité la découverte de vérités mais la remise en question perpétuelle de ses propres convictions qui rend l’homme vrai. L’homme véritable devient un monstre de tolérance.

Résumé

La technologie Spark Plasma Sintering (SPS) permet la conception de matériaux denses avec des microstructures fines. Il s'agit d'une variante du pressage à chaud (HP) qui utilise un courant pulsé pour chauffer la matrice et le matériau. Les phénomènes mis en jeu restent mal compris et sujets à controverse, laissant plusieurs interrogations : - Pourquoi le frittage par SPS apparaît-il plus efficace que les méthodes de frittage sous charge classiques ? Quels sont les mécanismes de densification et de consolidation activés qui déterminent l'élaboration par SPS ? Le passage du courant joue-t-il un rôle dans ces mécanismes et si oui lequel ?

Ce travail vise à répondre à ces questions dans le cas de poudres de cuivre sphériques de 10 à $50\mu m$. Des comparaisons systématiques ont été réalisées avec le pressage à chaud classique, dans des conditions identiques. La cinétique de densification a été étudiée à l'échelle macroscopique et à l'échelle de la microstructure. L'observation de la formation des cous de frittage a été réalisée à partir de fractographies et de sections polies. La densification est assurée par la déformation des particules due à la charge appliquée et à l'augmentation de la température. Aucune différence, ni macroscopique, ni microscopique, n'a été mise en évidence entre l'élaboration par HP et celle par SPS, même lorsque des conditions favorables à la mise en évidence ont été utilisées : couches d'oxyde développée sur les particules, passage du courant forcé dans l'échantillon, fortes intensités appliquées par des « pulses » de courant. Dans les conditions étudiées, il n'apparaît aucun effet spécifique lié au courant.

Mots-clefs : Frittage, SPS, Hot Pressing, métallurgie des poudres, cuivre.

Abstract

Spark plasma sintering is a manufacturing process that leads to dense materials with fine microstructures. SPS combines heating and uniaxial load as well as the Hot Pressing (HP) process but the material is heated using a pulsed current. The phenomena occurring during SPS are not fully understood and are still an open point : -Which densification and consolidation mechanisms are involved during SPS ? -Why is sintering by SPS more efficient than sintering by traditional ways such as HP ? –Does electrical current modify the sintering mechanisms ?

The aim of this work is to answer these questions in the case of spherical copper powder (from 10 to $50\mu m$). Comparisons between SPS and HP were performed using the same process conditions. The densification rate was studied macroscopically and microscopically. The evolution of the necks between particles was followed by cross sections and fractography. The densification is realized by plastic deformation due to the applied load and the temperature increase. No difference between SPS and HP was observed although sintering conditions favorable to the occurrence of specific phenomena were applied : oxide layer coating the particles, current forced through the sample, high intensity using a pulsed current. In the studied conditions, no specific effect was observed due to the current presence.

Keywords : Sintering, SPS, Hot Pressing, powder metallurgy, copper.

Table des matières

Introduction **5**

I État de l'art 9

1 Le frittage **13**
1.1 Le frittage sans charge . . . 13
1.1.1 Modification macroscopique . . . 13
1.1.2 Les étapes de frittage . . . 14
1.1.3 Cinétique de frittage et mécanismes de diffusion . . . 15
1.2 Frittage sous charge . . . 17
1.2.1 Modélisation du fluage de matériaux denses . . . 17
1.2.2 Étude phénoménologique du frittage sous charge . . . 18
1.3 Le frittage en pratique . . . 19
1.3.1 Les étapes de préparation avant frittage . . . 19
1.3.2 Les paramètres de frittage . . . 21
1.3.3 Procédés de frittage . . . 21
1.4 Conclusion sur le frittage . . . 23

2 Procédé SPS **25**
2.1 Historique et principe du procédé SPS . . . 25
2.1.1 Historique . . . 25
2.1.2 Principe de la technologie . . . 25
2.2 Les différents termes et types de courant . . . 27
2.3 Paramètres et avantages de la technique . . . 27
2.3.1 Paramètres SPS . . . 27
2.3.2 Les avantages du procédé . . . 30

3 Mécanismes de densification propres au frittage SPS **31**
3.1 Génération d'étincelles et de plasma . . . 31
3.1.1 Observations originales attribuées à l'existence d'étincelles . . . 32
3.1.2 Le plasma et le nettoyage des particules . . . 32
3.1.3 Conditions particulières pour la formation d'un plasma . . . 33
3.2 Electromigration et thermodiffusion . . . 35
3.2.1 Effet du courant sur le développement de phases intermétalliques . . . 35
3.2.2 Modèle et carte de frittage montrant le domaine d'électromigration . . . 36
3.3 Concentration des lignes de courant . . . 37
3.3.1 Surchauffe locale . . . 37
3.3.2 Effet Branly . . . 39
3.4 Mécanismes de frittage propres au SPS . . . 40
3.5 Conclusion sur les mécanismes de frittage SPS et choix du matériau . . . 41

II Mise en œuvre du frittage d'une poudre de cuivre par SPS 43

1 Poudres de cuivre : caractérisation et réactivité 47
1.1 Sélection des poudres de cuivre . . . 47
1.2 Caractérisation des poudres . . . 48
1.2.1 Analyse microstructurale . . . 48
1.2.2 Analyse chimique . . . 53
1.2.3 Compressibilité des poudres . . . 54
1.3 Réactivité des poudres par rapport à l'oxygène . . . 56
1.3.1 État de l'art sur l'oxydation et la réduction du cuivre . . . 56
1.3.2 Traitement oxydant . . . 59
1.3.3 Traitement réducteur . . . 62
1.3.4 Frittage sous atmosphère réductrice . . . 64
1.4 Conclusion sur les poudres de cuivre . . . 70

2 Frittage SPS des poudres de cuivre 73
2.1 Protocole, paramètres et cycle thermique de référence . . . 73
2.1.1 Dispositifs SPS et outillage . . . 73
2.1.2 Mise en place de l'échantillon . . . 75
2.1.3 Paramètres SPS et conditions de frittage de référence . . . 75
2.1.4 Résultats de frittage et simulations pour un frittage de référence . . . 77
2.2 Mécanismes engagés lors d'un frittage SPS . . . 82
2.2.1 Mécanismes de plasticité . . . 82
2.2.2 Mécanismes de diffusion . . . 85
2.2.3 Densification : Exposant de contrainte n et énergie d'activation Qd . . . 85
2.3 Effet de la poudre lors d'un frittage SPS . . . 89
2.3.1 Densification macroscopique . . . 90
2.3.2 Évolution microscopique de la densification et de la consolidation . . . 91
2.3.3 Effet de l'oxyde sur les mécanismes de consolidation . . . 94
2.3.4 Effet de la taille des particules et des grains . . . 95
2.4 Conclusion sur les mécanismes de frittage par SPS . . . 98

3 Effet des paramètres SPS et de l'environnement 99
3.1 Effet de l'atmosphère . . . 100
3.1.1 Effet de l'hydrogène lors d'un cycle thermique court . . . 100
3.1.2 Effet de l'hydrogène lors d'un cycle thermique long . . . 101
3.2 Effet du cycle thermique . . . 102
3.2.1 Effet du temps sur la densification et la consolidation du matériau . . . 102
3.2.2 Effet de la rampe de montée en température . . . 103
3.3 Effet de la nature du courant . . . 106
3.3.1 Forme des courbes de courant et des pulses . . . 106
3.3.2 Effet des pulses et de l'amplitude de l'intensité . . . 108
3.4 Conclusion sur l'effet des paramètres . . . 110

III Le rôle du courant lors d'un frittage par SPS 113

1 Mécanismes de frittage propres au SPS 117
1.1 Comparaison des techniques de frittage SPS et HP . . . 117
1.1.1 Différences entre les dispositifs de frittage HP et SPS . . . 117
1.1.2 Conditions expérimentales des frittages SPS et HP . . . 118

1.2 Frittage SPS : Densification accélérée ? . . . 119
1.2.1 Densification lors d'un cycle isotherme . . . 119
1.2.2 Densification lors d'un cycle anisotherme . . . 123
1.3 Consolidation dans le SPS, effet du courant ? . . . 127
1.3.1 Croissance des cous et densification par SPS et par HP . . . 127
1.3.2 cous non conventionnels, effet du courant ? . . . 128
1.3.3 Coupes transversales des interfaces entre les particules . . . 130
1.3.4 Grossissement des grains limité lors du frittage SPS ? . . . 130
1.4 Conclusion sur les "effets" SPS . . . 132

2 Maitrise du passage du courant 133
2.1 Étude du chauffage : effet Joule/conductivité thermique . . . 133
2.1.1 Conductivité électrique . . . 133
2.1.2 Conductivité thermique . . . 136
2.2 Le contrôle du passage du courant . . . 137
2.2.1 Présentation des différentes configurations . . . 138
2.2.2 Simulation du courant dans les différentes configurations . . . 141
2.2.3 Conclusion sur la simulation des densités de courant . . . 143
2.3 Chauffage indirect (comparaison CI/CM) . . . 145
2.3.1 Mécanismes de densification lors d'un chauffage indirect (CI) . . . 145
2.3.2 Évolution de la microstructure lors d'un chauffage indirect (CI) . . . 146
2.4 Chauffage direct (comparaison CD/CM) . . . 147
2.4.1 Mécanismes de densification lors d'un chauffage direct (CD) . . . 147
2.4.2 Évolution de la microstructure lors d'un chauffage par effet Joule (CD) 148
2.4.3 Effet des pulses dans une configuration CD . . . 150
2.5 Conclusion sur l'effet du courant . . . 151

3 Étude du "nettoyage SPS" en surface de particules pré-oxydées 153
3.1 Densification et croissance des cous . . . 154
3.1.1 Effet de l'oxyde sur la densification (retraits) . . . 154
3.1.2 Effet de l'oxyde : approche microscopique . . . 155
3.1.3 Conclusion sur le frittage SPS d'une poudre oxydée . . . 158
3.2 "Nettoyage SPS" de la surface des particules pré-oxydées . . . 159
3.2.1 Comparaison des frittages par HP et SPS d'une poudre pré-oxydée . . 159
3.2.2 Conclusion sur le nettoyage des poudres oxydées . . . 162
3.3 Tentatives pour exacerber les effets du courant . . . 162
3.3.1 Courant pulsé . . . 162
3.3.2 Forcer le courant dans l'échantillon . . . 164
3.3.3 Forcer un courant pulsé dans l'échantillon . . . 165
3.4 Conclusion sur l'effet du courant sur la couche d'oxyde . . . 167

Conclusion 169

IV Annexes 173

Introduction

Ce travail a été mené conjointement au sein de l'équipe MaNaPi (Matériaux Nanostructuré et Phénomènes à l'Interface) du laboratoire interdiscplinaire Carnot de Bourgogne (ICB UMR 6303 CNRS/UBFC) et au sein du groupe GPM2 (Génie Physique et mécanique des matériaux) du laboratoire SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés) (UMR 5266 CNRS/INP). Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme MF2 (Mécanismes de Frittage Flash dans les matériaux métalliques) financé par l'ANR et coordonné par A.Couret en partenariat avec les laboratoires CEMES (UPR 8011) et MATEIS (UMR CNRS 5510) de l'INSA de Lyon.

Le besoin continu d'améliorer les propriétés des matériaux a conduit à l'émergence de procédés innovants. La maitrise des microstructures des produits frittés impose de comprendre les mécanismes associés aux différentes étapes de frittage comme la formation des cous, le grossissement des grains et la densification. La volonté d'atteindre des propriétés améliorées nécessite d'obtenir des microstructures plus fines et plus homogènes que celles des produits traditionnels et, ce, grâce au développement de procédés de fabrication "innovants" tel que la technologie Spark Plasma Sintering (SPS).

Le SPS qui combine la mise en température et l'application d'une charge uniaxiale sur un échantillon pulvérulent placé, généralement dans un outillage en graphite, est un procédé différent du pressage à chaud en raison de l'utilisation d'un courant pulsé pour chauffer l'échantillon. Ce dispositif permet d'atteindre des rampes de montée en température très rapides et de fabriquer des matériaux denses tout en contrôlant leur microstructure. Même si les techniques de frittages rapides dites "assistées par champ" ont émergé il y a plus de vingt ans, les phénomènes associés à la technologie SPS restent incompris et sujets à controverse, laissant plusieurs interrogations :
- Quels sont les mécanismes de densification et de consolidation activés par SPS ?
- Pourquoi le frittage par SPS est-il plus rapide que les méthodes de frittage traditionnelles ?
- Quel est le rôle intrinsèque du courant ?

L'objet de ce programme ANR est de comprendre les mécanismes de frittage par SPS et identifier les effets du courant. Différentes forces motrices conduisant à la formation des cous, à la densification et au grossissement de grains interviennent au sein d'un frittage sous charge en présence d'un courant (figure 1). L'énergie de surface constitue une force motrice pour tous les mécanismes de frittage entrainant des mécanismes de transport de masse. La pression apporte une force motrice supplémentaire qui intervient sur les mécanismes de transport de masse et de déformation plastique. Le SPS apporterait deux forces motrices spécifiques, liées à l'application du courant électrique qui vont agir sur les mécanismes de déformation (électroplasticité) et de transport de masse (électromigration). L'efficacité du SPS est souvent attribuée à d'autres effets qui améliorent les mécanismes de frittage tels que la présence d'étincelles et de plasma, les surchauffes locales et les gradients thermiques. Pour ce programme ANR, il a été décidé de se concentrer sur les métaux, deux principaux systèmes

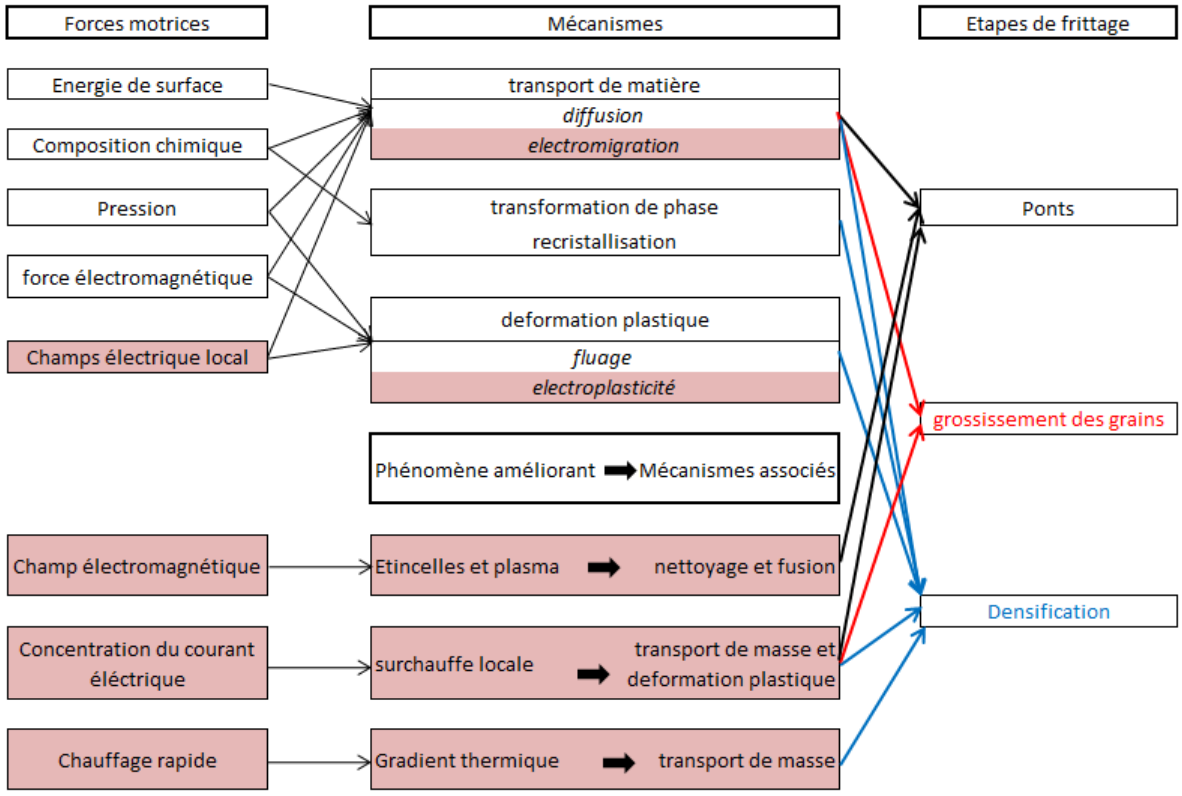


FIGURE *1 – Description simplifiée des forces motrices, mécanismes de frittage et leurs effets sur les étapes de frittage. Les cellules surlignées indiquent les mécanismes susceptibles d'être associés à la technologie SPS.*

métalliques ont été sélectionnés (alliage TiAl et le cuivre). L'objectif de cette thèse s'incrivant dans ce projet ANR consiste à identifier les mécanismes engagés lors d'un frittage SPS d'une poudre métallique (Cu) en adoptant une approche fondamentale. Une attention particulière sera portée à la formation des cous, le grossissement des grains et la densification en fonction du courant appliqué (pulsé, non pulsé).

Ce mémoire est articulé autour de trois chapitres :

Le premier chapitre constituera une étude bibliographique dans laquelle les mécanismes physicochimiques du frittage seront décrits ainsi que les différents procédés de mise en forme faisant intervenir des mécanismes de frittage. Le frittage SPS, les différents paramètres ajustables de ce dispositif flexible seront décrits. Les différents mécanismes de consolidation et de densification propres au SPS tels que la présence de plasma, d'étincelles, de surchauffe, d'électromigration et d'autres preuves de l'effet du courant seront présentés.

Dans le deuxième chapitre, les poudres de cuivre sélectionnées pour les études seront entièrement caractérisées. Elles seront ensuite frittées par SPS en utilisant des paramètres de frittage détaillés préalablement. L'effet de la poudre sur les mécanismes de frittage sera étudié et discuté. Enfin différents paramètres SPS seront modifiés pour mettre en avant le rôle de l'atmosphère, du cycle thermique et de la nature du courant.

Dans le dernier chapitre, le rôle du courant sur les mécanismes de frittage sera étudié en confrontant les différentes observations des mécanismes propres au frittage SPS. Le passage du courant au cours d'un frittage par SPS sera suivi afin de mieux comprendre comment une

poudre conductrice est chauffée (contribution par effet Joule / Conductivité thermique) en étudiant à la fois les conductivités thermique et électrique d'un matériau initialement poreux qui va se densifier et voir sa température croître. Puis, le passage du courant sera contrôlé pour favoriser un chauffage par conductivité thermique ou, au contraire pour favoriser un chauffage par son propre effet joule. Ces deux types de chauffage seront comparés à un frittage sous charge (hot pressing) afin de mieux identifier le rôle du courant. Enfin, l'effet de nettoyage de la surface des particules par le plasma sera analysé en frittant des poudres préalablement oxydées en surface.

Chapitre I

État de l’art

Afin d'étudier les mécanismes de frittage, cette étude bibliographique décrit le frittage et, plus spécifiquement, le frittage sous charge ainsi que l'action d'un courant comme source de chaleur.

Dans un premier temps, les notions de base du frittage sans charge seront abordées : le principe fondamental, les phénomènes physicochimiques mis en jeu. Puis le frittage sous charge sera décrit : l'effet de la pression sur la densification, la modélisation du fluage de matériaux denses et l'application de ce modèle au frittage sous charge. Enfin, les paramètres influant sur les mécanismes de frittage et les différents types de frittage seront traités, notamment le frittage sous charge et le SPS.

Dans une seconde partie, le procédé SPS sera décrit en détail : historique, principe, avantages et paramètres.

Enfin, les forces motrices et les mécanismes propres au frittage SPS tels que la présence de plasma et d'étincelles, l'électromigration et les surchauffes locales seront présentés.

Section 1

Le frittage

1.1 Le frittage sans charge

Le frittage est défini par le développement de liaisons entre les particules d'un milieu pulvérulent ou d'un aggloméré, au moyen de la diffusion d'atomes sous l'action de la température accompagnée parfois de contraintes [8]. Il s'agit d'un traitement thermique qui permet de passer d'un système de particules individuelles à un matériau consolidé plus ou moins dense [37]. Le frittage s'opère à des températures inférieures aux températures de fusion (valeurs proches de 3/4 de la température de fusion). Ce procédé est incontournable pour les matériaux dits réfractaires et ceux qui se décomposent avant la fusion.

1.1.1 Modification macroscopique

Le frittage se caractérise en général par une variation des dimensions de l'échantillon en fonction de la température. L'étude dilatométrique permet de suivre les variations géométriques de l'échantillon. La figure I.1 montre la variation de longueur ($\frac{\Delta L}{L_0}$) d'un matériau passant de l'état pulvérulent à un matériau dense lors d'un chauffage lent (n'atteignant pas la fusion).

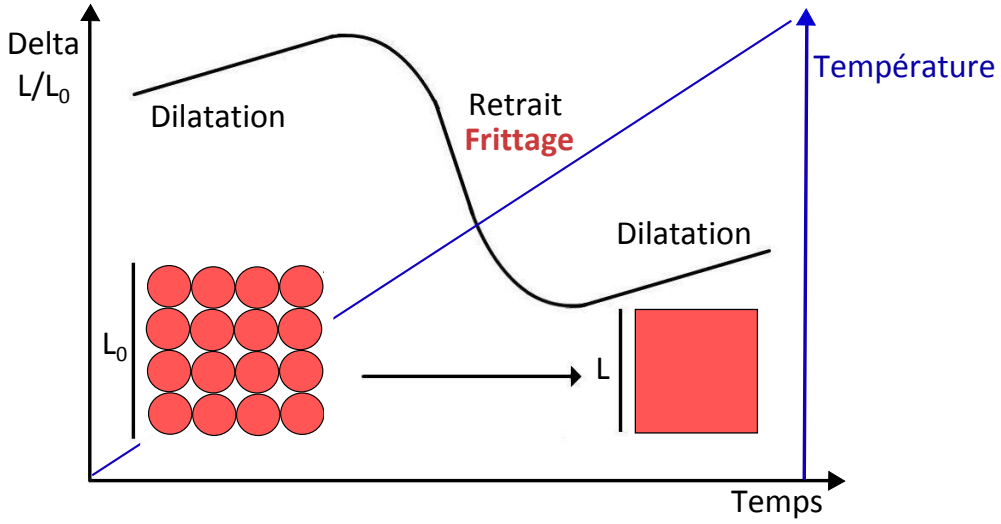


FIGURE *I.1 – Courbe de dilatation-retrait d'un échantillon en fonction du temps lors d'un chauffage à vitesse de chauffage constante [8].*

Les variations positives de $\frac{\Delta L}{L_0}$ au départ et à la fin (première et troisième étapes) correspondent à la dilatation thermique de l'échantillon. Le retrait brutal (deuxième étape) traduit la densification du matériau liée aux phénomènes de consolidation/densification intervenants lors du frittage.

1.1.2 Les étapes de frittage

Le frittage est habituellement décrit en trois "stades" [6] ;

- Le stade initial : Les particules se rapprochent (le retrait commence). Les phénomènes de diffusion de la matière assurent une cohésion au niveau des interfaces entre les particules, on parle de cous. Les particules conservent leur identité. La formation des cous constitue un phénomène de consolidation.
- Le stade intermédiaire : les cous sont suffisamment développés et les pores forment un réseau de canaux cylindriques. Les grains prennent une forme polyédrique. Le retrait continu de progresser.
- Le stade final : les pores restants sont isolés et sphériques. Les grains ont souvent tendance à grossir. Le retrait ralenti.

Initiation des cous

La figure I.2 illustre les cous de particules sphériques initialement en contact. Ces cous ainsi formés aux interfaces constituent le premier stade du frittage et assurent la cohésion de la matière.

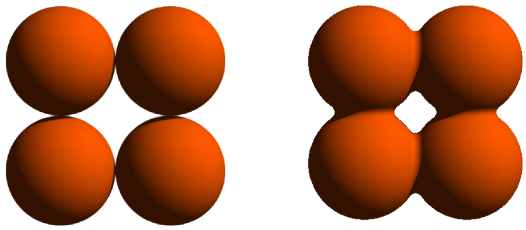


FIGURE *I.2 – Formation des cous au contact des particules.*

Des études géométriques ont été réalisées sur la formation et le développement des cous [64][61]. Deux particules mises en contact forment un pont présentant deux rayons de courbures. Ces rayons de courbure induisent des gradients de contrainte entrainant la diffusion de la matière du grain vers la surface extérieure du pont.

Densification

Lorsque les cous ont été générés, le matériau contient toujours de la porosité, l'étape de densification correspond à l'élimination de ces pores notamment par le grossissement des cous et le rapprochement des particules. La porosité ouverte (pores communiquant avec l'extérieur) diminue, puis les pores enfermés à l'intérieur du solide diminuent en fin de frittage. La porosité fermée est difficile à enlever complètement notamment dans le cas de frittage naturel. Parmi les mécanismes de densification, on peut mentionner la déformation plastique instantanée, le fluage par mouvement des dislocations et la diffusion [112].

1.1.3 Cinétique de frittage et mécanismes de diffusion

Minimisation de l'énergie de surface

Le frittage se caractérise par un transport de matière, l'origine thermodynamique de ce transport est gouvernée par la minimisation de l'énergie globale du système par la formation d'interfaces solide/solide en lieu et place d'interfaces solide/gaz dont les énergies sont généralement plus élevées [51]. La variation d'énergie libre du système est donnée par :

$$\Delta G = \gamma_{SG}\Delta A_{SG} + \gamma_{SS}\Delta A_{SS} \tag{1}$$

avec
- γ_{SG}, γ_{SS}, les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grain).
- ΔA_{SG}, ΔA_{SS}, les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du Frittage.
- ΔG, la variation d'énergie libre du système.

Pour que le frittage se produise, il faut que ΔG soit négatif [37]. Les énergies de joint de grain solide-solide (γ_{SS}) sont beaucoup plus faibles que celles des interfaces solide-gaz (γ_{SG}). Naturellement, les systèmes cherchent à minimiser leur énergie interne et vont, lors du frittage, diminuer les surfaces solide-liquide au profit des surfaces solide-solide [8]. Le taux de densification est d'autant plus important que ce rapport est grand.

Pour diminuer sa surface spécifique lors d'un traitement thermique, le système pulvérulent a deux solutions : la consolidation et la densification propre au frittage (chemin 1 (figure I.3)) ou la croissance granulaire (chemin 2 (figure I.3)).

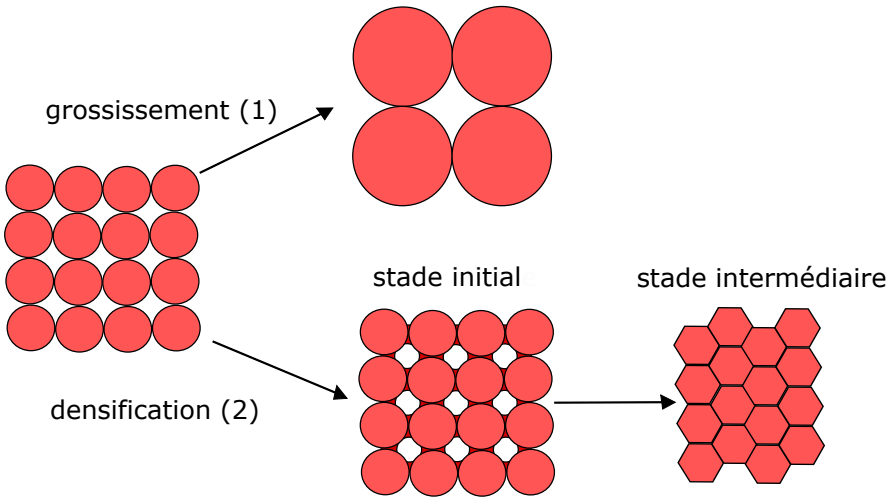


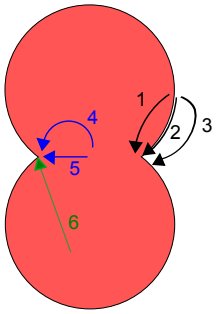
FIGURE *I.3 – Évolutions morphologiques menant à une diminution de la surface spécifique par la densification du système et le grossissement des grains [8]*

Lors d'un traitement thermique, les deux phénomènes (densification et grossissement des grains) interviennent simultanément et sont indissociables.

Mécanismes de frittage "naturel" (sans charge appliquée)

Le transport diffusionnel de matière depuis les régions de potentiel chimique élevé vers les régions au potentiel chimique plus bas caractérise le frittage. La diffusion de matière permet la consolidation à l'interface entre deux particules et la densification du matériau.

Les modèles "à deux sphères" (figure I.4) décrivent les différents transports diffusionnels aboutissant à une augmentation de la consolidation et à une diminution de la porosité.



Source de matière	Mécanismes	Nature du déplacement	
Surface des grains	1	Transport gazeux	Consolidation
	2	Diffusion superficielle	
	3	Diffusion en volume	
Joints de grains	4	Diffusion en volume	
	5	Diffusion aux joints de grains	
Grain	6	Diffusion en volume	Densification

FIGURE *I.4 – Chemins de diffusions et mécanismes de frittage.*

La consolidation est assurée par l'extension latérale du pont et la densification par le rapprochement du centre des deux sphères [6]. L'apport de matière est assuré à différents niveaux : le grain (6), le joint de grain (4, 5) et la surface des grains (1, 2, 3). Les chemins 1, 2 et 3 (figure I.4) entrainent des modifications morphologiques des particules en réduisant les zones de courbure tandis que les chemins 4,5 et 6 conduisent à la diminution du volume des pores. Toutes ces migrations assurent la consolidation du cru (matériau comprimé), la densification qui permet d'atteindre un matériau dense est assurée par les apports de matière provenant des joints de grains et des grains.

La vitesse de densification dépend des coefficients de diffusion et varie en fonction de la température et du type de matériau selon la relation :

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{C}{r^n} exp(\frac{-Q}{RT}) \tag{2}$$

Avec ρ la masse volumique, r la taille des particules, C une constante qui dépend du matériau, n un exposant qui caractérise le mécanisme de diffusion prédominant et Q l'énergie d'activation correspondante.

La relation 2 montre l'importance de la taille des particules, de la température et de la composition chimique du matériau. L'énergie d'activation varie en fonction du type de mécanisme mis en jeu ; diffusions volumique, surfacique ou aux joints de grains. La température influe sur la croissance des cous, le retrait et la vitesse de densification. Ainsi, à taille de particules constante, l'augmentation de la température favorise successivement la diffusion en surface (consolidation), aux joints de grains et en volume (densification)[52]. La température permet ainsi de maitriser les propriétés du produit fini. Pour un matériau poreux, un cycle à relativement basse température favorisera la diffusion surfacique alors que pour un matériau dense, un cycle accédant rapidement à des températures élevées favorisera les mécanismes densifiants [51].

1.2 Frittage sous charge

L'application d'une charge (pression) lors du traitement thermique apporte une force motrice à la densification par rapport au frittage naturel et accélére la densification, ce qui permet de limiter la croissance des grains [83].

Mackenzie *et al.* [74] ont proposé un modèle de densification macroscopique au frittage sous charge par déformation plastique. Cette approche d'écoulement visqueux a été reprise par Murray et al. [84] et appliquée pour le pressage à chaud qui ont conclu, à partir des courbes de densification et de la vitesse de densification, que le mécanisme d'écoulement visqueux était responsable de la densification. Ainsi, ils ont proposé une relation pour la vitesse de densification $\frac{d\rho}{dt}$ en fonction de la densité relative ρ, de la pression P et de la viscosité effective η :

$$\frac{d\rho}{dt} = (\frac{3P}{4\eta})(1-\rho) \tag{3}$$

L'équation 3 suppose la proportionnalité entre la vitesse de densification et la pression. Cependant la vitesse de densification dépend d'autres paramètres tels que la température, le temps et la taille de grains. De plus, la relation linéaire entre la vitesse de densification et la pression a été constatée lorsque le taux de densification est constant (vers la fin du frittage) [77]. Felten [38] attribue la majeure partie de la densification totale (observée aux premiers instants du frittage) à des mécanismes de réarrangement des particules.

1.2.1 Modélisation du fluage de matériaux denses

Le transport de matière lors d'un frittage sous charge est assez proche du transport de matière observé lors du fluage d'un matériau dense à haute température [26]. Dans le cas de matériaux denses, le fluage est régi par :

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n e^{\frac{Q}{kT}} \tag{4}$$

avec

- σ la contrainte appliquée
- A une constante dépendant du matériau
- $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de fluage,
- Q, l'énergie d'activation,
- k la constante de Boltzman
- T la température

McLean et Halle [79] et Murkherjee [82] ont introduit le module de cisaillement du matériau dense. Néanmoins, les modèles de fluage ne peuvent pas être utilisés directement pour décrire la vitesse de densification instantanée lors d'un frittage sous charge. En effet, dans les modèles de fluage, la densité du matériau est constante alors que lors de la densification d'une poudre compactée, la densité évolue, ainsi que les surfaces de contact entre particules qui assurent la transmission des contraintes. Ainsi, l'application des équations de fluage au frittage sous charge nécessite une adaptation.

1.2.2 Étude phénoménologique du frittage sous charge

Pour décrire la densification de compacts poreux sous charge par déformation plastique, Coble [26] a substitué $\dot{\varepsilon}$ par la vitesse de densification (1/D)(dD/dt) où D est la densité relative instantanée du compact.

Pour appliquer les lois de fluage à la déformation, il faut cependant tenir compte du fait que le matériau est poreux. En particulier, la contrainte effective moyenne σ_{eff} appliquée aux contacts (où se produit la déformation) n'est pas égale à la contrainte macroscopique σ_{mac} mais dépend de l'aire de contact, de la coordination avec les particules. Différentes approches ont été proposées pour définir à partir de relations empiriques simplifiées reliant par exemple la coordinence des particules et la densité [53][4]. Reprenant ce type d'approche, Bernard-Granger [11][10][9] a récemment proposé une relation phénoménologique :

$$\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = K\frac{exp(\frac{-Qd}{RT})}{T}(\frac{b}{G})^p(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})^n \tag{5}$$

avec :
- D, la densité relative instantanée du compact
- t, le temps
- K, une constante
- Q_d**, l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant la densification**
- R, la constante des gaz parfaits
- T, la température
- b, le vecteur de Burgers
- G, la taille de grain
- p**, l'exposant de taille de grains**
- n**, l'exposant de contrainte**

La contrainte effective σ_{eff} et le module de cisaillement effectif μ_{eff} s'expriment par :

$$\sigma_{eff} = \frac{1-D_0}{D^2(D-D_0)}\sigma_{mac} \tag{6}$$

$$\mu_{eff} = \frac{E_{th}}{2(1+\nu_{eff})}\frac{D-D_0}{1-D_0} \tag{7}$$

avec
- E_{th}, le module d'Young du matériau
- ν_{eff}, le coefficient de Poisson effectif du compact
- D_0, la densité relative initiale
- σ_{mac}, la pression de compaction macroscopique appliquée au compact

L'équation 5 peut être utilisée dans un domaine de validité pour lequel les valeurs de densité sont comprises entre 70 et 95% [10] [96].

Ces équations mettent en évidence trois paramètres clefs n, p et Q_d qu'il est indispensable de déterminer pour identifier les mécanismes contrôlant la densification d'un matériau lors du frittage.

Dans la littérature, la description du fluage par des modèles phénoménologiques permet d'identifier des couples n et p classiques [5] [110] [16] :

- n=1,
  - p=2, glissement aux joints de grains et diffusion en volume
  - p=3, glissement aux joints de grains accommodé par une diffusion aux joints de grains
- n=2,
  - p=1, glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme de type réaction d'interface/diffusion en volume (diffusion à caractère volumique).
  - p=2, glissement aux joints de grains accommodé par un mécanisme de type réaction d'interface/diffusion en volume (diffusion à caractère joint de grain).
- n=3,
  - p=0, montée des dislocations, diffusion à caractère volumique.
- n=4.5,
  - p=0, montée des dislocations, diffusion à caractère volumique.

Pour le cuivre, les valeurs de n lors d'un fluage sont comprises entre 1 et 4 [16]. Ces valeurs dépendent de la vitesse de déformation, de la contrainte mécanique et de la température.

Pour Q_d, Feltham [39] montre que l'énergie d'activation dépend de la température de fluage ; celle-ci devient inférieure à $130\ \mathrm{kJ/mol}$ quand la température est inférieure à 0,7 Tm (760°C) et correspond à des mécanismes de diffusion le long des dislocations ou aux joints de grain. Wilshire [111] trouve une énergie d'activation de $110\ \mathrm{kJ/mol}$ lors du fluage de cuivre polycristallin associé à des mécanismes de diffusion le long des dislocations ou aux joints de grains. Frost et Ashby [42] montrent que les énergies d'activation du cuivre pur pour la diffusion en volume et aux joints de grain valent respectivement $197\ \mathrm{kJ/mol}$ et $104\ \mathrm{kJ/mol}$.

1.3 Le frittage en pratique

1.3.1 Les étapes de préparation avant frittage

Plusieurs facteurs et opérations qui précédent le traitement thermique influent sur le frittage : la poudre, sa préparation, sa compaction, les étapes de déliantage, broyage...

Choix de la poudre

La poudre a une influence directe sur le comportement pendant le frittage et sur les propriétés finales du fritté. La réactivité d'une poudre est liée à :

- la forme des particules,
- la taille des particules (une poudre fine présente moins de distance de diffusion, facilitant les mécanismes de frittage),
- la distribution de taille (une distribution en taille homogène permet une homogénéité des cinétiques de frittage au sein du matériau),
- la microstructure interne (taille de grain pour des particules polycristallines),
- la coulabilité,
- la pureté chimique,
- l'homogénéité des éléments.

Tous ces paramètres dépendent fortement des procédés d'élaboration de la poudre. Usuellement, trois classes de procédés d'élaboration sont considérées : par voie mécanique (broyage), par voie physique (atomisation sous gaz, eau, plasma...) et, par voie chimique (électrolyse). Le broyage et l'atomisation à l'eau donnent des particules de formes variées et souvent irrégulières (figure I.5-b et c). Les poudres préparées par électrolyse sont très pures avec une morphologie dendritique (figure I.5-c). Enfin, l'atomisation au gaz ou avec la mise en œuvre d'un plasma inductif donnent des particules sphériques (figure I.5-d).

Des poudres de haute pureté (99%) sont généralement appréciées pour limiter la quantité d'impuretés dans le produit fini et maitriser les propriétés. Dans le cas de poudres métalliques, l'oxyde constitue une pollution fréquente qu'il faut éviter afin de conserver la réactivité en surface des particules. Un traitement réducteur est parfois appliqué.

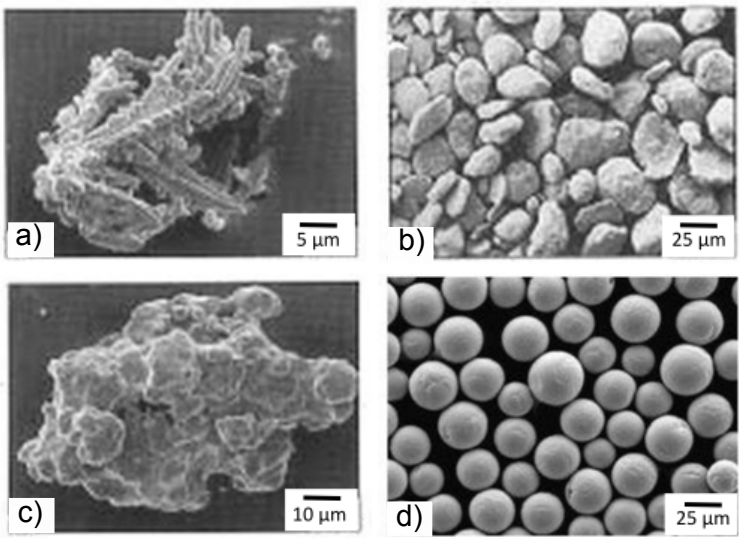


FIGURE *I.5 – Morphologies de poudres de cuivre élaborées a) par voie chimique (électrolyse) b) par voie mécanique (broyage) et par voie physique (c) atomisation à l'eau [69] et d) par plasma inductif [57])*

Les procédés d'atomisation (au gaz ou à l'eau) introduisent des risques d'oxydation élevés [86]. La quantité, la répartition et la composition chimique des oxydes sont déterminées par les méthodes d'élaboration. Les oxydes peuvent aussi se développer lors du conditionnement et des manipulations avant le frittage. Ces oxydes présents à la surface des particules métalliques peuvent altérer, ralentir voire même empêcher les mécanismes de consolidation aux premiers instants du frittage. De plus, ces oxydes, présents initialement dans la poudre se retrouveront dans le matériau fritté. Les étapes de tamisage, mélangeage et de broyage des matières premières permettent la sélection ou la modification des particules. Le broyage peut introduire des impuretés (oxygène, matière des outils...).

Précompaction

La mise en forme de la poudre constitue un paramètre clé pour le frittage [59]. Avant de procéder au traitement thermique, la poudre est insérée dans une matrice et précompactée pour former un comprimé ("cru")[98]. La densité du cru a une influence importante sur la densité finale dans le frittage naturel (sans charge). Néanmoins, un cru avec une densité relative élevée n'entrainera pas nécessairement une densité maximale. Il est notamment possible d'observer des effets de gonflements, comme par exemple dans les matériaux à base d'argent

[40].

L'outil de compression et la géométrie de l'échantillon ont une influence sur l'état de densification. Une pression uniaxiale, appliquée par un piston, entraine souvent une densité non homogène entrainant un retrait partiellement maitrisé et des propriétés non uniformes [85]. Une matrice flottante limite ce défaut par l'application de la charge des deux côtés de l'échantillon (compression "double effet").

1.3.2 Les paramètres de frittage

La température et le temps

La température joue un rôle central dans les mécanismes de consolidation car la diffusion est activée thermiquement comme les mécanismes de densification tels que la déformation plastique[47].

Une basse température favorise la diffusion de surface et une montée rapide à haute température favorise la diffusion volumique [52]. Ainsi, le temps du traitement thermique et la rampe de montée en température ont une influence importante sur les mécanismes physico-chimiques. Le temps permet au système pulvérulent de se consolider et de se densifier mais favorise aussi le grossissement des grains.

Le choix du cycle thermique est donc déterminant pour l'évolution de la microstructure [6]. Par ailleurs, il est important de s'assurer de la bonne homogénéité thermique des échantillons au sein des dispositifs de frittage afin de conserver des états de densification et des microstructures proches.

L'environnement de frittage

L'évolution pendant le frittage et les propriétés finales d'un matériau dépendent de l'atmosphère de frittage [30]. L'atmosphère gazeuse environnant l'échantillon au cours du frittage peut avoir plusieurs actions [46] comme :
- protéger la poudre de réactions non désirées telles que l'oxydation, la cémentation...
- supprimer ou ajouter des composés contenus dans la poudre (réduction des oxydes)

On distingue généralement deux types d'atmosphère ; les atmosphères inertes (vide, gaz rare) et les atmosphères réactives (oxydante, réductrice, traitement de nitruration, cémentation...). Les atmosphères inertes (telles que le vide) ne sont néanmoins jamais complètement exemptes d'éléments polluants, de traces d'oxygène et d'azote...

Avant le frittage, il est important d'identifier l'impact de l'atmosphère sur le matériau en étudiant les aspects thermodynamique et cinétique des réactions possibles. Le frittage sous hydrogène pour réduire les oxydes peut entrainer des effets indésirables tels que des phénomènes de gonflement (*cf.* 1.3.1) et de "fragilisation par l'hydrogène" [17] [65].

1.3.3 Procédés de frittage

Les différents procédés de frittage peuvent se diviser en trois familles : le frittage naturel (sans contrainte), le frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage, le frittage sous champ électromagnétique. La figure I.6 présente

différents procédés regroupés selon le type de frittage.

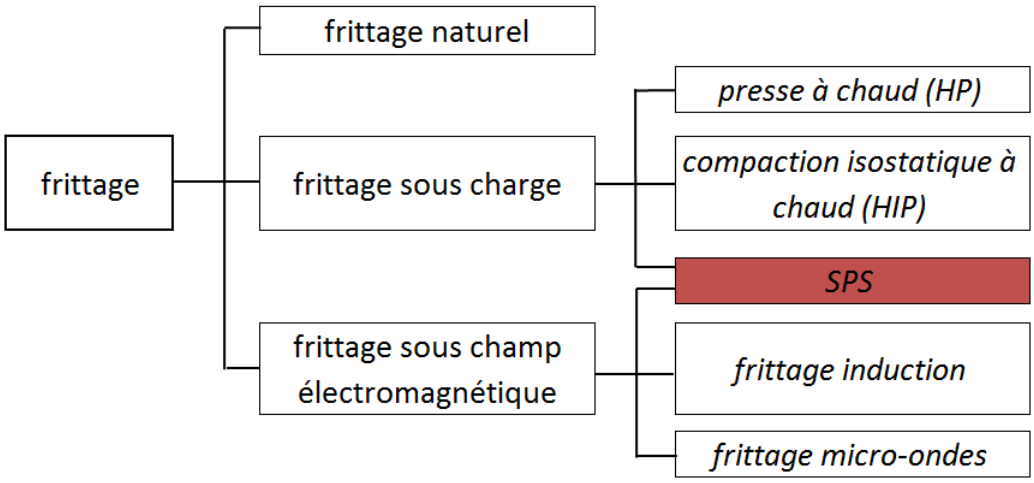


FIGURE *I.6 – Différents types de frittage.*

Le procédé spark plasma sintering (SPS) combine une charge uniaxiale et un champ électromagnétique.

Le frittage sans charge (naturel)

Le frittage naturel ou sans charge se caractérise par l'absence de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. La poudre est préalablement mise en forme (précompactée) pour former un cru. Il s'agit d'un procédé économique mais les matériaux ainsi frittés présentent souvent une porosité résiduelle.

Frittage sous charge

Plusieurs dispositifs de frittage conjuguent une pression et une montée en température. C'est le cas notamment du pressage à chaud (HP), du frittage-forgeage, de la compaction isostatique à chaud (HIP) et du frittage SPS. La pression apporte de nombreux avantages : accélération des cinétiques de frittage (*cf.* page 18), possibilité de fritter des matériaux réfractaires, limitation de la croissance des grains et microstructures plus fines. L'augmentation de la pression permet une diminution de la température de frittage pour atteindre une valeur de densité relative finale donnée. l'utilisation de températures plus faibles et de temps de frittage plus courts limite le grossissement des grains.

Une presse à chaud (HP) est la combinaison d'une presse uniaxiale et d'un four. Dans le cas d'un échantillon cylindrique présentant un rapport hauteur/diamètre faible, la charge uniaxiale entrainera une faible inhomogénéité de densité le long du barreau. La poudre est placée dans une matrice à l'intérieur de laquelle deux pistons permettent d'appliquer la pression. Dans la chambre du four, des éléments résistifs entourent et chauffent la matrice par rayonnement. La matrice transmet la chaleur par conduction thermique à la poudre qui est chauffée depuis la surface en contact avec la matrice jusqu'au centre. Pour maitriser la rampe de montée en température et éviter les surchauffes, les vitesses de montée en température sont relativement faibles (au plus une vingtaine de degrés par minute) et le refroidissement peut prendre plusieurs heures en raison de l'inertie thermique de l'ensemble.

1.4 Conclusion sur le frittage

Le frittage assure le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau dense sous l'action de la température. Il se caractérise par des mécanismes de densification et de consolidation. Ces mécanismes de diffusion peuvent être déterminés au moyen des équations de diffusion et les lois de cinétiques de frittage.

Les frittages naturel (sans charge) et sous charge présentent des caractéristiques différentes :

- Le frittage naturel : forces motrices faibles (énergie de surface et interfaciale). Le frittage est caractérisé par des transports diffusionnels assurés à différents niveaux (volume, joint de grain et surface). La température et le temps sont des paramètres clefs du frittage.
- Frittage sous charge : la charge constitue une force motrice extérieure supplémentaire. Des mécanismes de déformation plastique peuvent intervenir. La densification d'un matériau poreux peut être décrit par l'équation de Bernard Granger. Cette équation permet de déterminer les paramètres de frittage tels que l'exposant de contrainte n et l'énergie d'activation Q_d. Ces paramètres traduisent les mécanismes engagés lors d'un frittage (mouvement des dislocations, diffusion, glissement aux joints de grains...).

En pratique, différents facteurs peuvent altérer les mécanismes de densification et de consolidation tels que la poudre (taille, formes...), sa pureté chimique (présence d'oxyde), les étapes de précompaction, la température et l'environnement de frittage. Différents techniques de frittage sont disponibles sur le marché. Cette techniques peuvent appliquer une charge comme dans le cas du SPS.

Section 2

Procédé SPS

2.1 Historique et principe du procédé SPS

2.1.1 Historique

Dès 1933, des brevets décrivent des méthodes faisant intervenir un arc électrique ou un courant pour fritter une poudre [102]. Lenel, en 1955 étudia la résistance électrique du frittage. La compaction des poudres de métaux s'effectuait en faisant passer un courant élevé et une basse tension [76]. Au début des années 60, Inoue introduit un courant électrique pulsé et brevète cette technique sous le nom de « spark sintering » [62]. Plusieurs générations de procédés SPS se sont alors succédés avec différentes particularités (figure I.7).

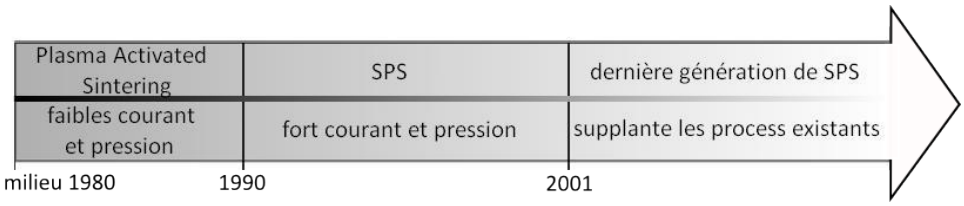


FIGURE *I.7 – Évolution des procédés SPS et leurs caractéristiques au cours du temps.*

A partir de 1990, la société Sumitomo est la première à développer et à commercialiser le procédé Spark plasma sintering. La société FCT Systeme GmbH (Germany) et Thermal Technologie (USA), commencent à commercialiser des dispositifs SPS respectivement en 1996 et 2008. Il existe des chaines de production utilisant le frittage SPS comme moyen d'élaboration. Ce procédé reste essentiellement au stade de la recherche, son industrialisation est assez marginale. Néanmoins, l'intérêt pour cette technique est croissant au vue de l'augmentation du nombre de publications au cours du temps [83] et du nombre de constructeurs.

2.1.2 Principe de la technologie

Le principe d'un dispositif SPS est voisin de celui d'une presse à chaud (HP). La différence principale réside dans le type de chauffage. Dans le cas du SPS, un flux de courant traverse l'échantillon et/ou la matrice selon la nature de ces éléments et assure le chauffage de l'échantillon. Pour des matériaux isolants, la matrice, souvent en carbone graphite, est chauffée par effet Joule et les transferts d'énergie thermique assurent le chauffage de l'échantillon. Pour les matériaux conducteurs, la mise en température s'effectue au moins en partie par un chauffage direct.

La distribution des lignes de courant radiale est complexe et varie en fonction de la différence de conductivité électrique matériau/matrice. La figure I.8 illustre les lignes de courant en fonction du type de matériau, isolant ou conducteur.

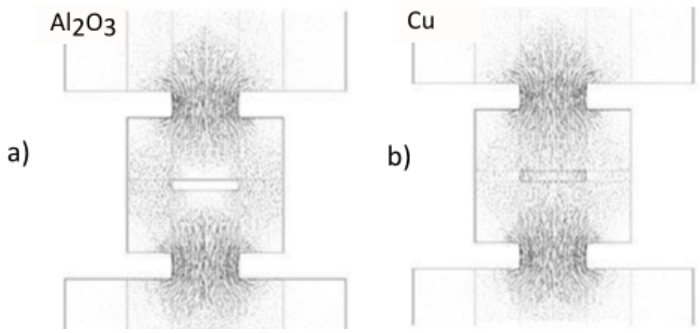


FIGURE *I.8 – Modélisation de la distribution des lignes de courant dans un moule en graphite lors de la densification a) d'une poudre d'alumine ou b) d'une poudre de cuivre [24].*

Les conductivités électriques et thermiques ne dépendent pas uniquement des propriétés intrinsèques du matériau mais aussi de l'état de densification de celui-ci : un matériau dense n'a pas les mêmes caractéristiques électriques et thermiques qu'un matériau poreux. Il est indispensable de comprendre le passage du courant, les contributions thermiques et électriques des matériaux tout au long du cycle thermique pour comprendre le procédé SPS.

La poudre est placée dans une matrice entre deux pistons comme l'illustre la figure I.9. Ces pistons transmettent la charge et assurent le contact électrique. Les spacers placés aux extrémités des pistons permettent le transfert de l'effort mécanique et du courant sans endommager les électrodes. Une feuille de graphite (Papyex) est insérée entre la matrice et la poudre et entre les pistons et la poudre. Cette feuille assure de bons contacts (électriques et thermiques) et facilite le démoulage des échantillons. Pour éviter les pertes thermiques entre la matrice et la chambre, la matrice est entourée par une feutrine. L'équipement est habituellement en graphite et permet le frittage de tous les types de matériaux indépendamment de leurs propriétés électriques. Le carbone peut supporter des hautes températures (2400°C) et des pressions élevées (100 MPa). Des matrices en acier réfractaire ou en carbure (WC-Co) autorisent des pressions plus grandes mais imposent de travailler à plus basse température.

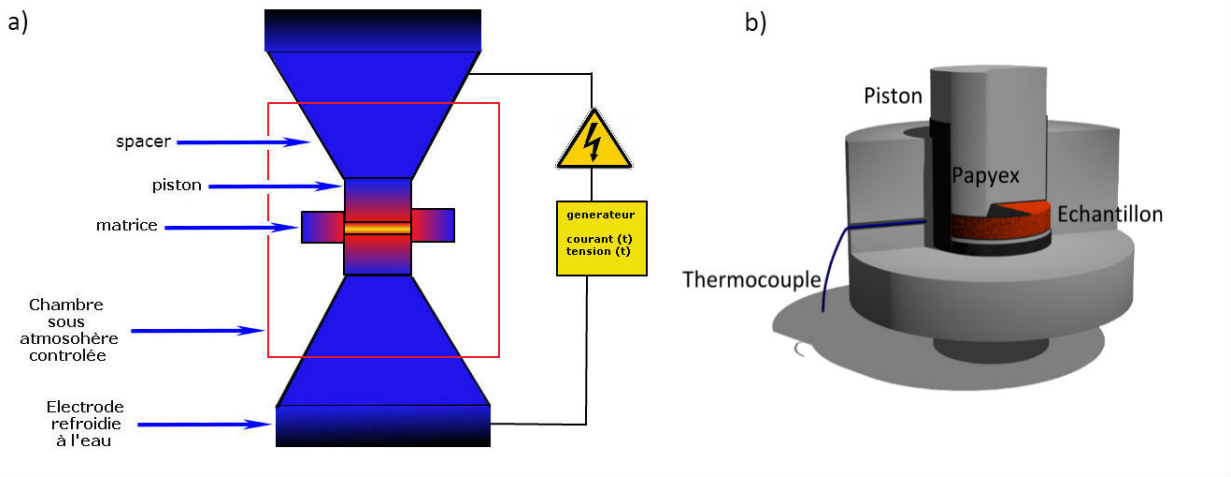


FIGURE *I.9 – a) Principe d'une machine SPS et b) schéma des composants entourant l'échantillon.*

2.2 Les différents termes et types de courant

Le SPS est aussi appelé frittage FLASH en raison de sa capacité à obtenir de hautes densités en engageant des cycles thermiques courts [67].

Dans la littérature, ces technologies présentent différentes appellations, ces appellations dépendent parfois du type de courant généré :

- Resistance sintering (courant constant)
- Pulsed Electric Current Sintering (PECS) (courant pulsé tout au long du cycle)
- Electro consolidation ou Electric Pulse Assisted Consolidation (EPAC)
- Field Assisted Sintering Technique (terme général, plusieurs types de courant)
- Plasma Assisted Sintering (PAS) (courant électrique pulsé au début puis continu [49])
- Field Activated Pressure Assisted Sintering (FAPAS) (courant alternatif [83])
- l'Electro Discharge Compaction (EDC) (décharge libérée de manière soudaine à travers la poudre)
- Spark Plasma Sintering (SPS) (regroupe plusieurs type de courant, pulsé ou non pulsé, pendant tout ou partie du cycle thermique)

Dans la suite, nous conserverons le terme SPS car il s'agit de l'appellation la plus utilisée dans la littérature concernant un dispositif délivrant un courant (figure I.10).

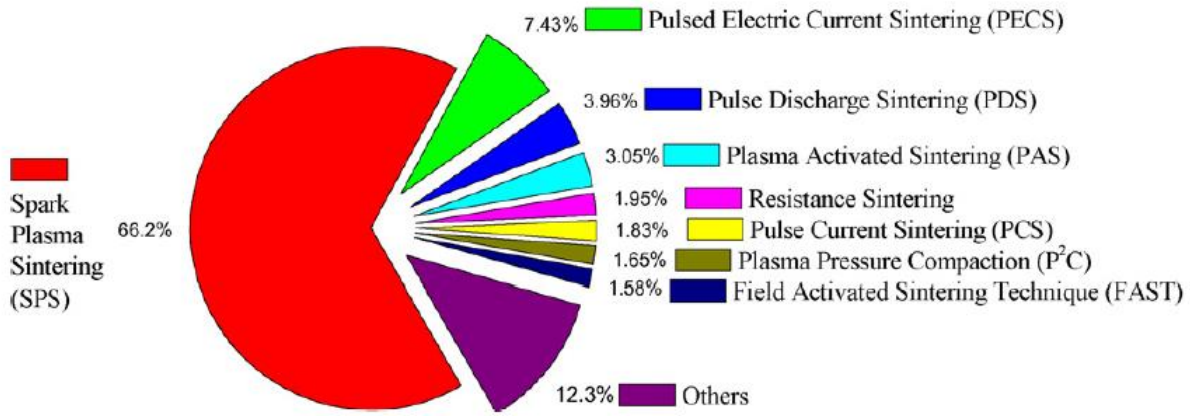


FIGURE *I.10 – Termes utilisés pour décrire la méthode de frittage avec application d'un courant et la distribution relative des différentes désignations [91].*

2.3 Paramètres et avantages de la technique

2.3.1 Paramètres SPS

La température et son contrôle

Le cycle thermique est un élément primordial (*cf.* page 21) dans les mécanismes de frittage. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple ou d'un pyromètre. Il est courant de faire un trou dans la matrice pour placer le thermocouple près de l'échantillon. L'outil SPS prend en compte une température de consigne et va adapter la puissance délivrée pour s'approcher au mieux de la température visée. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour assurer une bonne régulation.

Puissance. La puissance doit être adaptée pour ne pas occasionner de surchauffes (chauffer plus haut que la température de consigne) et suivre correctement les rampes de montée en température. La puissance que la machine délivre pour chauffer peut être contrôlée soit en imposant une valeur de puissance (on fixe Y, un pourcentage qui quantifie la puissance envoyée par la machine en fonction de ses capacités) soit en programmant le cycle thermique à partir d'une régulation de type PID.

PID. Les régulateurs PID (Proportionnel, Intégrale, Dérivée) contrôlent une grandeur physique (température dans le cas du SPS). Ils pilotent la puissance délivrée par la machine en fonction de l'écart de température entre la valeur de consigne et la mesure au niveau du thermocouple. Le paramètre P agit sur l'amplitude de la réponse. Quant à I et D, ils agissent sur la réactivité du système. Le rôle et l'impact des paramètres P, I et D sur les signaux sont décrits dans le tableau I.1.

Tableau I.1 – Rôle et impact des PID sur la montée en température.

Paramètres de régulation	Action	Rôle de la commande	Effet sur le temps de montée	Effet sur le dépassement	Temps de réglage	Erreur
P	Proportionnelle	Multiplie l'écart	Diminue	Augmente	Peu de changement	Diminue
I	Intégrale	Intégre et divise l'écart	Diminue	Augmente	Augmente	Elimine
D	Dérivée	Dérive et multiplie l'écart	Peu de changement	Diminue	Diminue	Peu de changement

La figure I.11 montre l'effet des PIDs sur la puissance effective envoyée par la machine. La courbe *Température de consigne* correspond à la référence pour la consigne de montée en température, la courbe *Ecart température* montre l'écart entre la température mesurée et la consigne, la courbe *Puissance machine (%)* montre la puissance délivrée par le dispositif SPS.

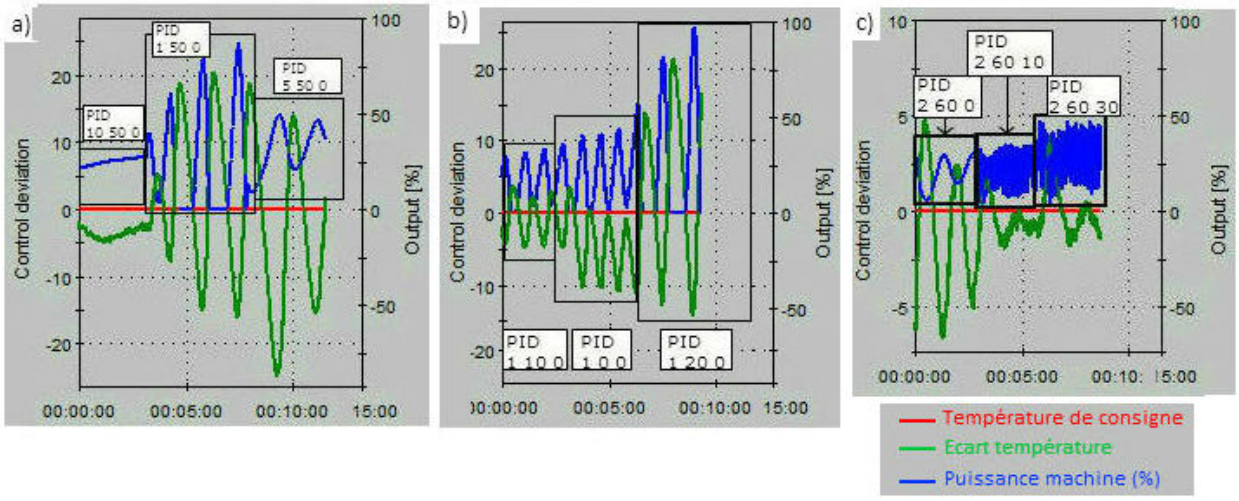


FIGURE *I.11 – a) Effet de P, b) effet de I et c) effet de D sur la puissance délivrée par la machine SPS FCT HPD10.*

Les impacts de chaque paramètre P, I et D sur la puissance sont les suivants :
- P influe sur l'amplitude de la puissance, plus P est grand plus la puissance envoyée va monter rapidement quand $e(t) < 0$ et descendre rapidement quand $e(t) > 0$
- I a un impact sur le temps de réponse de la machine. Pour un I élevé, dès que $e(t)$ diminue, le système réagit très rapidement et envoie de la puissance. Lorsque le facteur I est nul, la puissance augmente quand $e(t)$ est nul et diminue dès que $e(t)$ est négatif et qu'il augmente.
- Le facteur D anticipe la réponse du système. Il tend à créer une oscillation rapide de la puissance dont l'amplitude augmente avec D. Dans un essai SPS, ces oscillations de la puissance sont indésirables. De fait, D est habituellement fixé à 0.

Les paramètres P, I et D sont à sélectionner soigneusement et dépendent de l'outillage, de l'échantillon et du cycle thermique (vitesse de la rampe, palier...).

Pulses

Le dispositif SPS fourni par la compagnie FCT peut délivrer différents types de courant, il peut être continu ou pulsé. Les pulses sont caractérisés par quatre paramètres ;
- (t-on) : le temps d'activation de la pulse,
- (t-off) : le temps de pause entre chaque pulses,
- (n) : le nombre de pulse,
- (t-p) : le temps de pause entre chaque série de pulses.

L'allure des pulses et la signification de ces paramètres sur le signal électrique sont présentées sur la figure I.12. Ces paramètres sont caractéristiques des dispositifs SPS livrés par FCT. Les appareils livrés par Sumitomo sont aussi capables d'appliquer un courant pulsé mais les temps de pause (t-p) et le nombre de pulses (n) n'existent pas, seuls les temps de pulses on (t-on) et off (t-off) sont modulables. Chen *et al.* [108] ont montré l'impact du choix des pulses sur l'amplitude du courant. Plus le ratio t-on/t-off est faible, plus l'amplitude du courant est grande afin de suivre la montée en température imposée. Les valeurs de tension et de courant sont mesurées par les appareillages intégrés au procédé et indiquent les valeurs efficaces, c'est à dire que l'on ne voit pas les pulses délivrés sur quelques millisecondes.

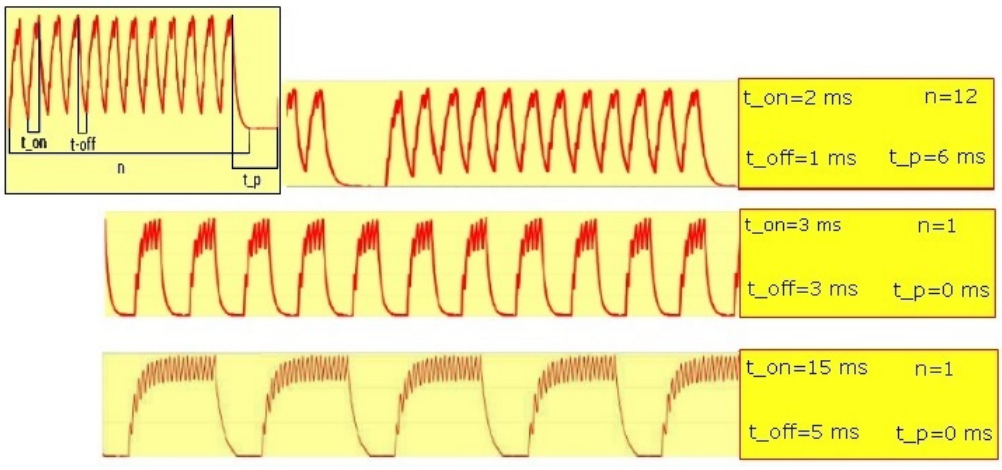


FIGURE *I.12 – Influence des paramètres sur la forme des pulses utilisés dans les procédés FCT systeme GmbH d'après la documentation livrée par FCT [**?**].*

La pression

Le chargement mécanique programmé par l'opérateur est maitrisé par un système asservi qui régule la pression des vérins hydrauliques. Cette force s'applique sur les pistons de la matrice, la pression au sein de l'échantillon est définie par les dimensions des échantillons et de la force exercée.

Le retrait du matériau est mesuré par des capteurs qui mesurent le déplacement des pistons. Pour exploiter les retraits, il faut soustraire la dilatation thermique des éléments qui entourent l'échantillon en réalisant un blanc (cycle thermique sans l'échantillon).

Atmosphère

La chambre du SPS peut accueillir différentes atmosphères ; neutre (argon, vide...), réductrice (H_2)(*cf.* page 21). Il est possible, au cours du frittage de suivre les variations de pression de gaz de l'enceinte. Ainsi, la température et la durée du dégazage peuvent être modulées au cours d'un cycle.

2.3.2 Les avantages du procédé

La technologie SPS permet de densifier efficacement en quelques minutes de nombreuses poudres en appliquant des rampes de montée en température élevées. Le traitement thermique court limite la croissance granulaire. Il est souvent rapporté que la densification est obtenue à plus basse température (quelques centaines de degrés) que dans les méthodes classiques de compression à chaud bien que le lieu de la détermination de la température ne soit pas clairement explicité.

L'intérêt principal de la technologie SPS réside dans la flexibilité des cycles thermiques, la maitrise de la microstructure des échantillons denses. De nombreuses études relatent l'intérêt du SPS dans l'amélioration des propriétés du matériau : augmentation de la superélasticité des céramiques [87], permittivité accrue pour les ferroélectriques [101], propriétés thermoélectriques améliorées [66] [116], diminution de défauts au niveau des joints de grain et de la qualité des joints de grain [25] [54], amélioration de la ductilité de matériaux céramiques [113], amélioration des propriétés magnétiques [118] [56]. Plusieurs études mettent en évidence qu'il existe des mécanismes propres au SPS pour expliquer l'efficacité du SPS.

Section 3

Mécanismes de densification propres au frittage SPS

Les performances du SPS et les mécanismes de frittage associés à cette technologie ne sont pas clairement compris et sont sujets à controverse. La communauté scientifique est divisée. Certains attribuent les performances aux capacités de chauffe (rampe élevée de montée en température) de la machine, d'autres font l'hypothèse d'un rôle du courant sur l'accélération des mécanismes de frittage. Enfin, certains considèrent que les comparaisons réalisées entre le SPS et la compression à chaud (HP) ne sont pas toujours pertinentes par exemple parce que la température des échantillons n'est pas évaluée de la même manière et peut expliquer les différences des résultats et remettent en question l'existence de performances spécifiques du SPS.

3.1 Génération d'étincelles et de plasma

Tokita fait l'hypothèse de l'existence d'étincelles et de plasma [104], ces hypothèses sont à l'origine du nom SPS (spark and plasma). Le courant pulsé entraînerait des décharges entre les particules (claquage) et le gaz entre les particules de poudre serait ionisé et transformé en plasma (figure I.13).

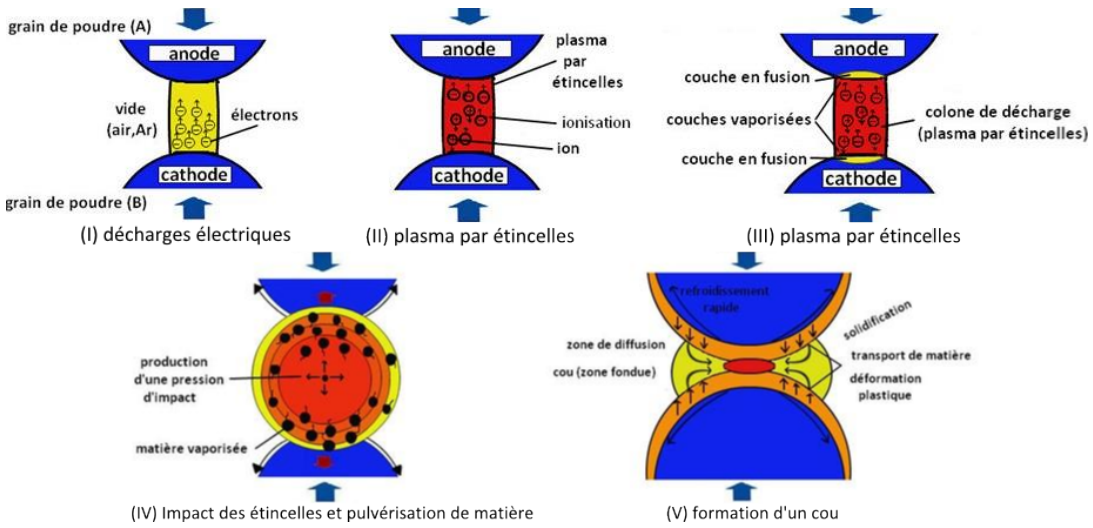


FIGURE *I.13 – Génération de plasma et d'étincelles lors du frittage SPS, mécanisme proposé par Tokita [104].*

Les étincelles et le plasma permettraient l'élimination des couches d'oxydes sur les éléments métalliques et activeraient la surface des particules ainsi nettoyées, améliorant ainsi la diffusion entre des particules. L'intervention du plasma permettrait ainsi d'accélérer les mécanismes de frittage.

Tokita fut le premier à proposer un schéma de principe décrivant le rôle du courant pulsé. Toutefois, si son hypothèse a été reprise par de nombreux auteurs, elle ne fait tout de même pas l'unanimité auprès de la communauté scientifique, surtout, depuis le développement du SPS à travers le monde.

3.1.1 Observations originales attribuées à l'existence d'étincelles

Zhang *et al.*[119] [120] ont fritté une poudre de cuivre par SPS et ont montré des liens entre les particules qualifiés de ponts particuliers. Ces ponts sont associés, selon eux, à l'existence de décharges entre les particules.

Ils font l'hypothèse d'une différence de potentiel entre deux particules qui provoquerait une décharge tout comme l'explique Tokita [104]. Ces décharges auraient permis la fusion et la projection de matière sur la particule voisine formant ainsi ces "ponts" inhabituels (figure I.14).

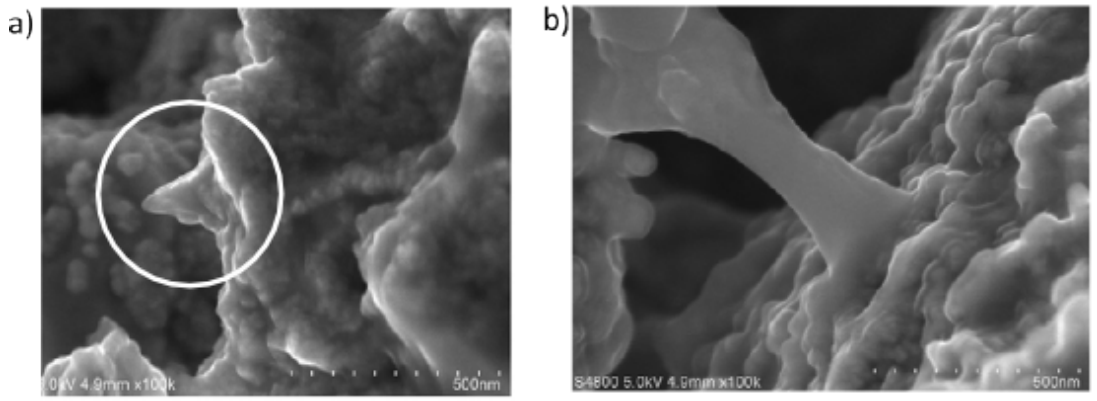


FIGURE *I.14 – a) Initiation d'un pont et b) lien entre deux particules ("pont" selon les auteurs) obtenus lors d'un frittage par SPS d'une poudre de cuivre.*

Ces observations montrant un lien entre deux particules sont inhabituelles et ne semblent pas constituer un pont de frittage. Néanmoins, ce lien entre les particules peut constituer une preuve de l'existence de plasma et d'étincelles.

3.1.2 Le plasma et le nettoyage des particules

La formation de plasma est supposée nettoyer la surface des particules [91] [48]. Ainsi, une façon de démontrer l'existence de plasma est d'étudier les zones de contact entre les particules et de vérifier l'absence d'oxyde. Anderson et al. [2], lors du frittage de W par SPS, ont montré par microscopie électronique en transmission (MET) que l'interface au niveau des cous ne contient pas d'oxyde (figure I.15). Les auteurs font ainsi l'hypothèse d'un nettoyage des particules attribué à la présence d'un plasma.

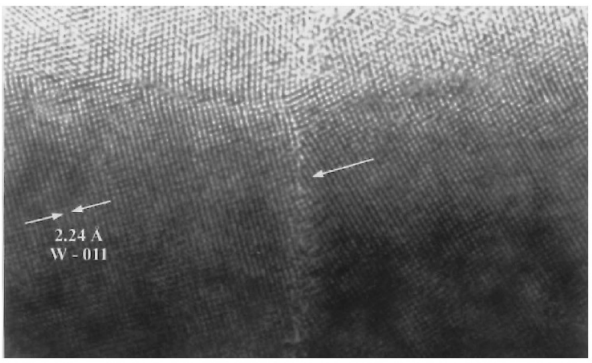


FIGURE *I.15 – Image à résolution atomique d'une interface nettoyée entre deux particules de tungstène frittés par SPS [2].*

De la même façon, Xie *et al.* [115] ont étudié les interfaces des particules via des images MET dans le cas du frittage d'une poudre d'aluminium. Ils ont également étudié la résistance électrique de l'échantillon et ont montré qu'il existait deux type d'interfaces dans le matériau fritté : métal/métal et métal/couche d'oxyde/métal. Ils montrent que l'augmentation de la température de frittage et de la pression permet de favoriser des interfaces métal/métal et font l'hypothèse d'un effet de nettoyage par le courant sous certaines conditions. Cependant, on peut penser que les interfaces sont gouvernées par des mécanismes de diffusion (dépendant de la température) ou bien que la pression a déformé plastiquement les particules et rompu la couche d'oxyde.

3.1.3 Conditions particulières pour la formation d'un plasma

Certaines études réfutent l'existence de plasma et d'étincelles. Hulbert *et al.* [55] ont mesuré les tensions et ont utilisé la spectroscopie à émission de flamme au cours du frittage SPS pour observer des preuves d'étincelles ou de plasma. Ils ont montré, par ces méthodes, qu'il n'y avait pas de plasma ni d'étincelles lors de frittage SPS dans le cas de frittage de différentes poudres (Al, Cu et Al_2O_3) avec des conditions de frittage variées et, ce, tout au long du cycle. Certains auteurs estiment que la densification rapide est permise par des montées en température élevées [83].

Dans la littérature, plusieurs conditions sont présentées comme nécessaires à la formation d'un plasma :

- Le plasma ne pourrait exister uniquement qu'au début du frittage quand les contacts entre les particules sont faibles [83],
- La pression doit être ajustée permettant le contact électrique mais sans rapprocher trop les particules [90],
- Les étincelles pourraient exister au début du frittage mais ne seraient pas présentes dans la totalité de l'échantillon [117].

Chaim *et al.* [18] [19] ont repris l'hypothèse de formation de plasma et d'étincelles et ont ajouté des conditions d'existence dépendant des propriétés électriques et mécaniques des matériaux à fritter. La figure I.16 montre les limites élastiques et la conductivité en fonction de la température de trois matériaux (MgO, $\alpha - Al_2O_3$ et YAG) lors d'un frittage sous $100\ \mathrm{MPa}$. D'après l'auteur, le plasma peut se former seulement dans une fenêtre de conditions de plasma ("plasma formation window") à une température inférieure à celle de la fenêtre de déformation plastique ("plastic déformation window"). Ainsi, d'après Chaim *et al.*, les mécanismes assistés par plasma sont susceptibles d'intervenir pour les matériaux Al_2O_3 et le YAG.

En revanche pour MgO, les mécanismes de plasma sont impossibles car la fenêtre de formation de plasma se situe aux températures pour lesquelles le matériau subit de la déformation plastique.

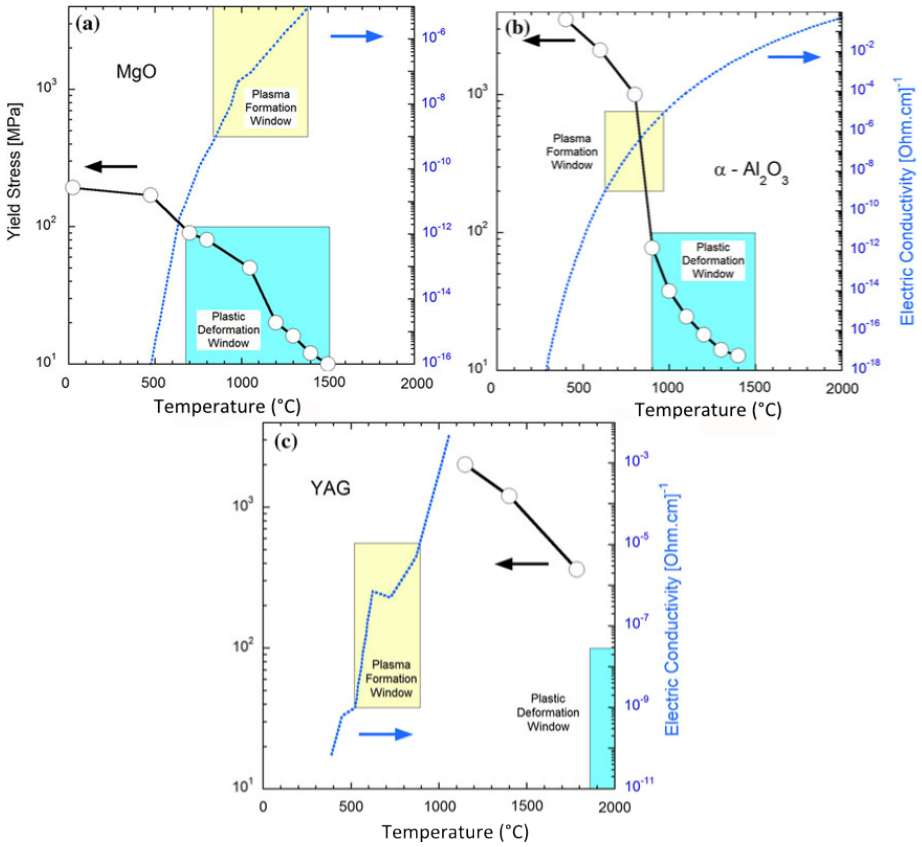


FIGURE *I.16 – Limite d'élasticité et conductivité électrique en fonction de la température pour a)* MgO*, b)* $\alpha - Al_2O_3$ *et c) un YAG non déformable. La fenêtre en température pour une déformation plastique sous* $100\ \mathrm{MPa}$ *et la fenêtre remplissant les conditions de formation de plasma sont présentées [19]*

En résumé, le matériau doit laisser passer le courant et présenter des chutes de potentiel au niveau des contacts afin de générer des étincelles. Pour cela, ils recommandent de travailler avec un matériau semiconducteur qui se déforme peu pour limiter la zone de contact entre les particules. Cependant, pour satisfaire les conditions électriques, Chaim et al. mentionnent des matériaux présentant une conductivité électrique comprise entre $10^{-9}\ \mathrm{S/cm}$ et $10^{-5}\ \mathrm{S/cm}$ excluant les métaux, or l'environnement usuel en SPS est constitué de graphite avec une conductivité comprise entre 7000 et 10000S/cm. Dans ces conditions, le courant passera préférentiellement dans le graphite rendant la formation de plasma au sein de l'échantillon impossible.

Des études rapportent qu'un courant pulsé est nécessaire pour l'apparition de phénomènes activés par SPS. Dans le cas d'un courant pulsé, des pics de courant pourraient atteindre 8000 A en peu de temps (quelques ms) qui laissent suggérer la génération d'un effet électromagnétique induit au sein de l'échantillon. A l'inverse de Mishra *et al.* [81], Chen *et al.* [24] et Xie *et al.* [114] ont montré que la modification des pulses n'a pas eu d'effet significatif respectivement sur le frittage d'un système Mo/Si et d'une poudre d'aluminium. Saunders *et al.* [97], quant à eux, estiment que la faible tension intervenant lors du frittage SPS ne remplit par les conditions de génération de plasma entre les particules micrométriques. Ils posent ainsi des conditions sur la tension livrée par le dispositif.

3.2 Electromigration et thermodiffusion

3.2.1 Effet du courant sur le développement de phases intermétalliques

Parmi les hypothèses expliquant l'efficacité du SPS, le déplacement de la matière sous l'effet d'un champ électrique est souvent évoqué. Ce mécanisme d'électromigration est bien connu et a été étudié pour de nombreux couples métalliques : Au-Al [12], Al-Ni [73], Sn-Cu et Sn-Ni [109], Sn-Ag [22], Bi-Ni [23], Ni-Ti [43], Cu-Ni [121] et Ag-ZN [41]. Dans le cas de frittage par SPS, la preuve de mécanismes d'électromigration est rare. Frei *et al.* ont présenté des marques sur des sphère de cuivre attribuées à des mécanismes d'électromigration. Certains auteurs ont montré que le courant influe sur les mécanismes de transport de matière et favorise la formation de phases intermétalliques pour différents couples métalliques : Au-Al [83] et Mo-Si [3]. Néanmoins, les mécanismes d'électromigration dans le SPS ont été observés à chaque fois avec des paramètres SPS adaptés et des temps de palier longs.

Trazska *et al.* [105], dans le cadre du projet MF2 ont étudié le phénomène d'électromigration sur un système Ag-Zn qui est sensible à la densité de courant et pour lequel les coefficients de diffusion sont suffisamment grands pour observer des mécanismes d'électromigration lors d'un frittage SPS (temps court) [41]. Ils ont étudié l'épaisseur de la couche intermétallique formée à l'interface entre Ag et Zn chauffée à 300°C pendant 2 à 20 minutes dans des conditions de SPS standards (densité de courant comprise entre $60\ \mathrm{A\ cm^{-2}}$ et $190\ \mathrm{A\ cm^{-2}}$), des conditions de courant "isolé" (densité de courant nulle) et avec une densité de courant élevée ($1000 - 1400\ \mathrm{A\ cm^{-2}}$). Ils n'ont pas mis en évidence d'effet du courant (électromigration) sur les mécanismes de transport de matière dans le développement de phases intermétalliques entre l'argent et le zinc dans une machine SPS avec un temps correspondant au frittage par SPS (figure I.17).

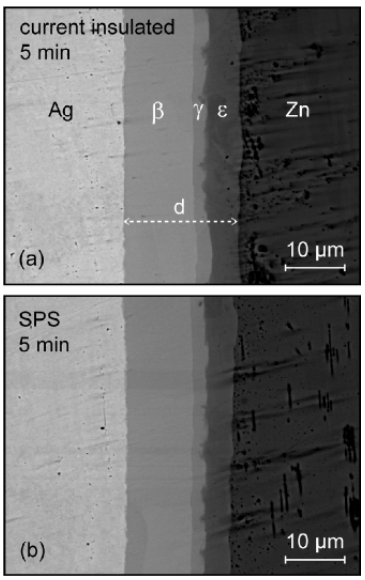


FIGURE *I.17 – Observations du développement des phases intermetalliques ne montrant pas de différence pour un système Zn/Ag chauffé à 300˚C pendant 5min a) sans courant et b) par SPS (densité de courant comprise entre* $60\ \mathrm{A\ cm^{-2}}$ *et* $190\ \mathrm{A\ cm^{-2}}$.

3.2.2 Modèle et carte de frittage montrant le domaine d'électromigration

Face au scepticisme que suscite l'hypothèse de Tokita, de nombreuses études ont été réalisées pour comprendre les mécanismes de densification au sein du SPS. Olevsky et Froyen [88] ont proposé des modèles expliquant les mécanismes de densification en prenant en compte le fluage et la diffusion aux joints de grains (liée au charge extérieure) qui interviennent dans les procédés de compaction à chaud mais aussi l'électromigration susceptible d'intervenir en présence d'un courant. La figure I.18-a montre le modèle utilisé (grains rectangulaires et pores sphériques) et la figure I.18-b les mécanismes prépondérants en fonction de la taille des grains et de la porosité. Les mécanismes prépondérants pour des tailles de grain faibles sont les mécanismes de diffusion induits par les tensions superficielles des particules. Selon cette étude, l'électromigration, au cours d'un frittage par SPS prédomine sur un domaine de taille de grain et de pore assez réduit : tailles de grain élevées (entre 10^{-6} m et 10^{-4} m) et des porosités faibles (inférieur à 10%). Le fluage (densification due au chargement extérieur) constitue le mécanisme majoritaire.

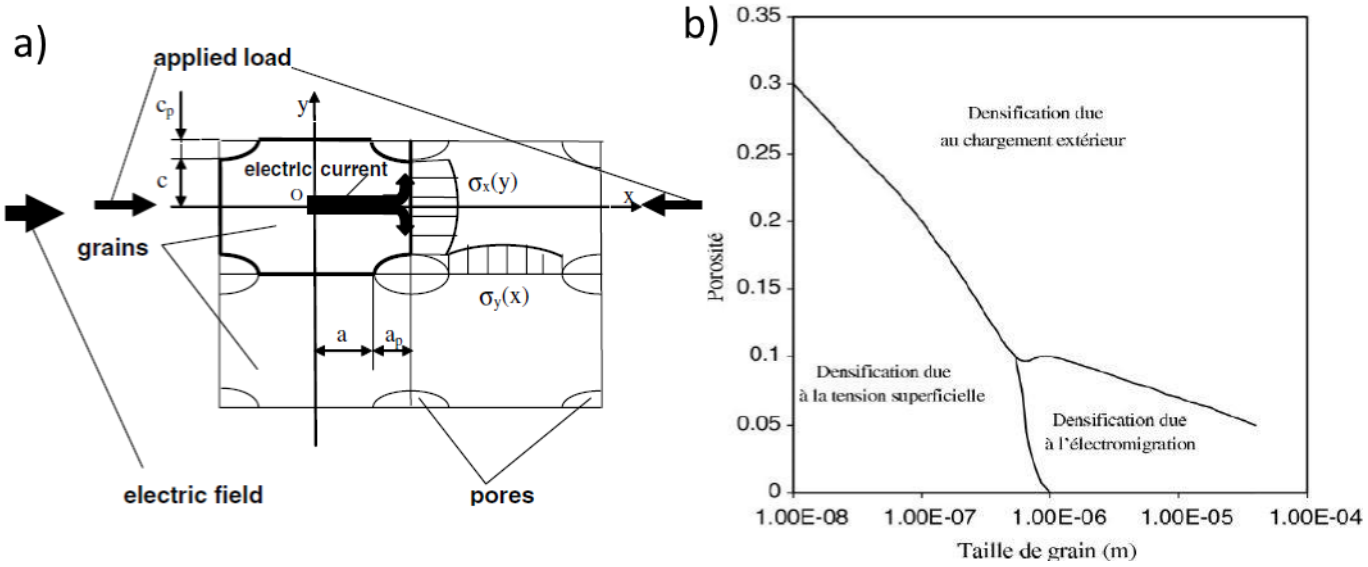


FIGURE *I.18 – Modèle proposé par Olevsky et Froyen [88] : (a) pores sphériques et grains rectangulaires et ; (b) carte de frittage pour une poudre d'aluminium chauffée à 400°C sous* 283 MPa *et montrant les mécanismes de densification selon la taille de grain et de la porosité.*

Dans une étude plus récente [89], Olevsky et Froyen ont modifié leur modèle en remplaçant le phénomène d'électromigration par l'effet Ludwig-Soret (thermodiffusion). Ils montrent d'une part, que ce modèle décrit bien les cinétiques de frittage et d'autre part, que la densification plus rapide est due aux hautes vitesses de chauffage engagées dans le frittage SPS. Les gradients de températures au niveau des cous entre les particules favoriseraient les mécanismes de diffusion de la matière (mécanisme prédominant pour une certaine gamme de température et de pression). L'existence de phénomène d'électromigration est donc sujet à controverse tant sur les approches théoriques, avec les différents modèles proposés que sur les approches expérimentales.

3.3 Concentration des lignes de courant

3.3.1 Surchauffe locale

Song *et al.* [100] ont fritté du cuivre par SPS et énoncent l'hypothèse d'une surchauffe locale aux points de contacts entre les particules. Les lignes de courant se concentrent au niveau des cous : en raison de la puissance Joule dégagée localement une température très élevée serait atteinte (au-delà de la température de fusion). Cette fusion locale favoriserait la formation de contact et la densification du matériau. L'écart de température en fonction de la zone du pont est donné par :

$$\Delta T = \frac{16}{\pi^2} \frac{I^2 \rho \Delta t}{C_v \rho_m [r^2 - (r-x)^2]^2} \tag{8}$$

avec
- ΔT l'écart de température,
- Δt la durée du courant pulsé,
- ρ la résistivité,
- I le courant qui traverse le matériau,
- C_v la capacité de chaleur,
- ρ_m la densité du cuivre,
- r le diamètre des particules,
- et x, la distance par rapport au point de contact des particules.

On notera cependant que ce calcul correspond à un échauffement adiabatique pour lequel les transferts de chaleur par conduction qui tendent à homogénéiser la température et réduire cet écart sont négligés. La distribution de la température au sein des particules suivant l'équation 8 et l'élévation thermique à l'approche des cous sont présentées sur la figure I.19-a.

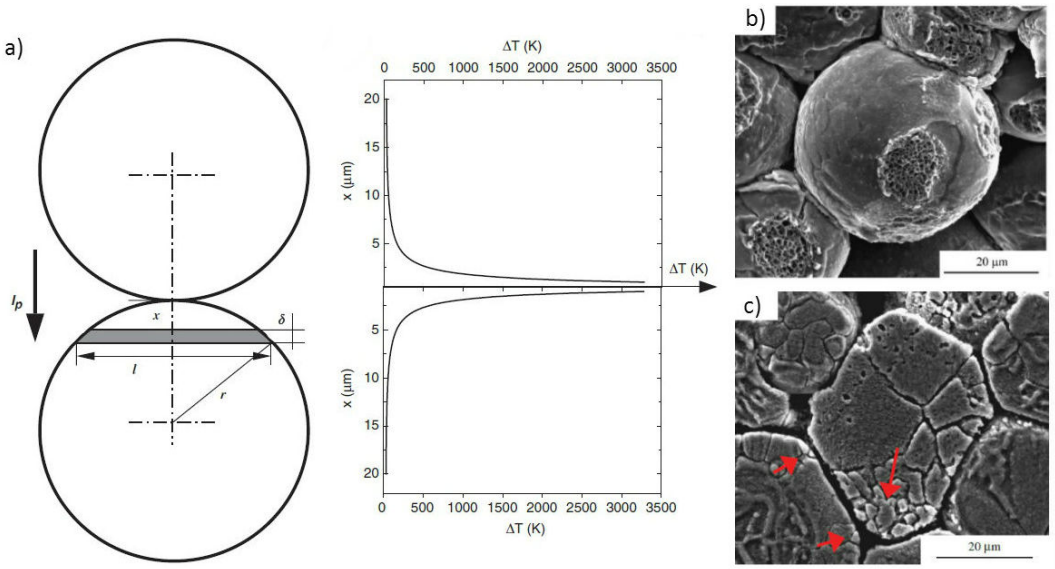


FIGURE *I.19 – a) Représentation dimensionnelle de deux particules en contact et écart de température en fonction de la distance de la zone de contact, b) surface de fracture et c) coupe d'une poudre de cuivre frittée à 660˚C par SPS (les flèches montrent les grains plus fins, conséquence de la fusion locale)[100].*

Une fractographie des échantillons montre des cupules (figure I.19-b), caractéristiques d'une rupture ductile, indiquant un début de cohésion entre les particules. Ces cupules présentent des tailles plus fines que la taille de cristallites qui seraient caractéristiques d'une fusion locale. De plus, sur les coupes transversales, des grains plus fins, éventuellement causés par une solidification rapide après la fusion locale se trouvent au niveau des contacts entre les particules (figure I.19-c).

Diouf et al. [31] ont étudié le frittage SPS du cuivre et se sont intéressés aux différences de microstructure au niveau des cous en réalisant une fractographie et une section polie suivie d'une attaque acide d'un échantillon de cuivre fritté à 900˚C. L'image I.20-a montre une surface de rupture recouverte entièrement par des cupules, l'image I.20-b présente une surface de rupture partiellement recouverte de cupules. La section de l'échantillon (figure I.20-c et d) met en évidence une structure de grains différente au niveau d'un cou, un domaine monocristallin allongé, orienté dans une direction radiale qui serait dû à une fusion locale. Dans cette étude, ils ont repris l'équation 8 et présentent les écarts de température en fonction de la distance par rapport au point de contact des particules et de la température de frittage (figure I.20-e).

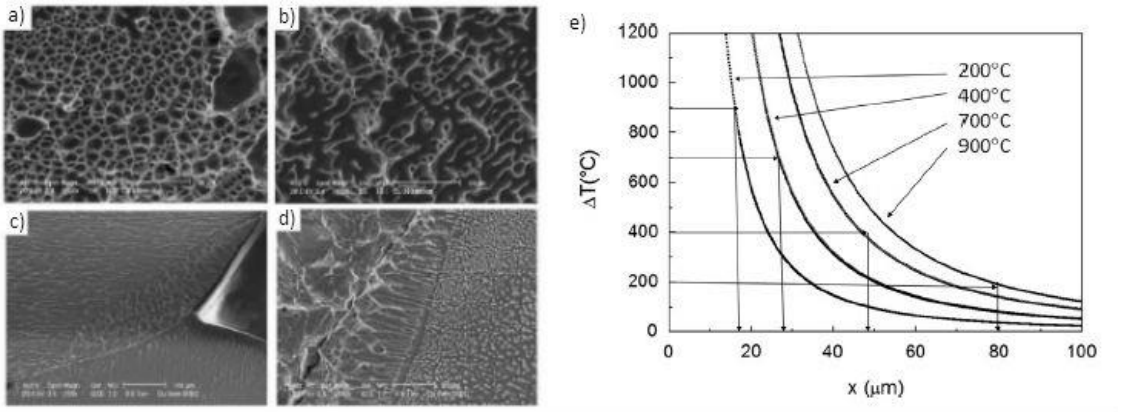


FIGURE *I.20 – Échantillon de cuivre fritté par SPS à 900˚C présentant des surfaces de rupture différentes avec a) des cupules qui recouvrent entièrement la surface, b) des cupules recouvrant partiellement la surface et c) et d) une section polie attaquée chimiquement qui révèle une différence de microstructure au niveau des cous [31] et e) écart de température et profil de surchauffe calculé en fonction de la distance au point de contact des particules et de la température de frittage*

Dans le cadre de l'ANR, les champs thermiques dans le SPS ont été étudiés à l'échelle microscopique. L'un des objectifs étant de voir si la transmission de l'énergie thermique est quasi-immédiate ou non. La figure I.21-a représente la "boite" modélisée, l'équation de transfert de chaleur a été utilisée :

$$\rho C_p(\frac{\partial T}{\partial t} + u.\nabla T) = \nabla.(k\nabla T) + Q \tag{9}$$

La figure I.21-b présente ΔT pour trois vitesses de chauffe et deux rayons R de billes. Dans tous les cas, jusqu'à des tailles de particules de $100\ \mathrm{mm}$ de rayon, la transmission de la chaleur d'une bille à l'autre est quasi-instantanée, il n'y a pas d'effet de la vitesse de chauffe et pas d'effet de la taille du contact.

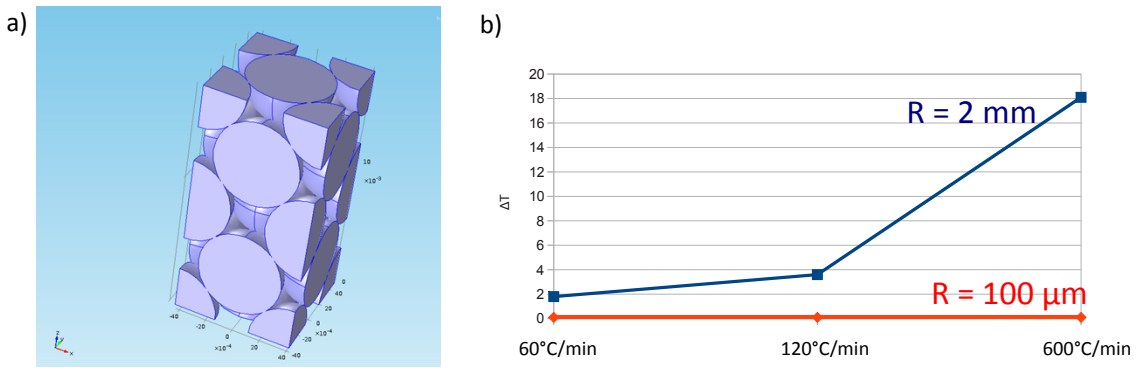


FIGURE *I.21 – a) Géométrie de la "boite" utilisée pour les modélisations microscopiques et b) écarts thermiques entre le cœur et le contact de particules de diamètre* $2\ \mathrm{mm}$ *et* $100\ \mu\mathrm{m}$ *avec différentes rampes de montée en température.*

3.3.2 Effet Branly

Guyot *et al.* ont étudié l'existence d'un effet Branly [50] dans les premiers instants du frittage par SPS d'une poudre de cuivre pré-oxydée. Branly [14], en 1890, mis en évidence la diminution de la résistance électrique (transition isolant-conducteur) d'un milieu granulaire métallique lorsqu'une onde électromagnétique est générée par une décharge à proximité. Cet effet se caractérise par une diminution de la résistance de plusieurs ordres de grandeur [34][33][36]. La transition isolant-conducteur serait initiée par la formation de "micro-soudures" entre les particules métalliques générées par le champ électromagnétique.

Guyot *et al.* ont mis en place un dispositif capable de délivrer un courant continu (Imax $= 35\ \mathrm{A}$) au sein d'un lit de poudre et de mesurer la tension et l'intensité qui traversent ce lit de poudre avec une source d'étincelles située à $100\ \mathrm{mm}$ de l'échantillon. Au moyen de ce dispositif, ils ont mis en évidence la transition isolant-conducteur du lit de poudre et ont établi que, pour $1\ \mathrm{mm}$ de poudre, la transition est observée lorsqu'une tension de $20\ \mathrm{V}$ est appliquée. Cette tension est plus élevée que la tension appliquée dans un dispositif SPS. Cependant, en raison de l'effet Branly [34], les étincelles produites dans le SPS peuvent générer des micro-soudures et permettre une transition électrique. De plus, le travail montre que l'application conjuguée d'un courant et d'une étincelle a permis la formation d'un gros amas de particules consolidées et une transition électrique plus précoce. La figure I.22 montre les micro-soudures entre les particules qui sont responsables de la transition électrique du matériau. Les auteurs indiquent que quelques particules présentent les caractéristiques d'une fusion locale au niveau des contacts entre les particules et que le métal liquide a été éjecté et conduisant à la formation de gouttelettes.

La poudre de cuivre a été ensuite frittée par SPS à 300°C avec une rampe de 300°C/min et une charge de $12\ \mathrm{MPa}$. Les observations MEB des échantillons frittés par SPS ont été comparées avec les observations des micro-soudures formées par le dispositif mettant en place l'effet Branly. Selon les auteurs, ces observations ont plusieurs points communs :

- Les particules sont légèrement soudées entre elles.
- Des formations de types "cratères" sont observables dans les deux cas.
- Les fractures des échantillons frittés par SPS révèlent une structure irrégulière avec des cupules qu'ils attribuent à une solidification rapide après fusion locale au niveau des contacts.
- Le pont observé sur la figure n'est pas habituel. Le contact est entouré d'agrégats de matière micrométriques. Ils attribuent cette formation à une fusion locale.

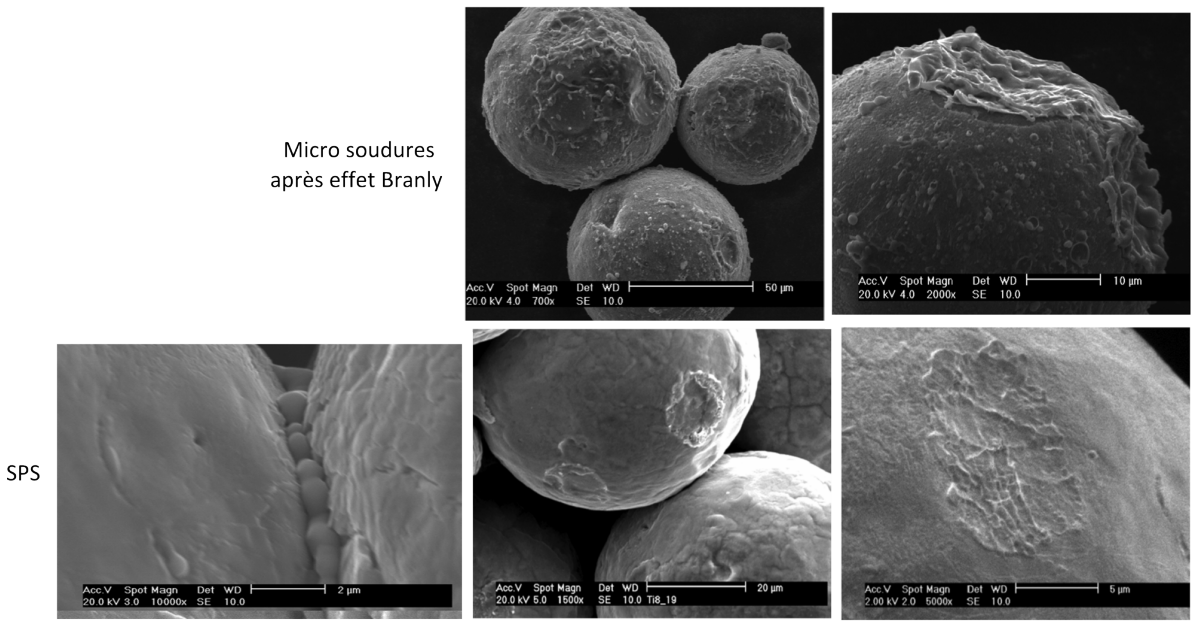


FIGURE *I.22 – Poudre de cuivre après frittage au moyen du dispositif pour mettre en évidence l'effet Branly et l'observation d'un pont non conventionnel et d'une rupture après frittage par SPS [50].*

Par la comparaison de ces microstructures, Guyot *et al.* ont fait l'hypothèse que des effets électromagnétiques initieraient des micro-soudures locales dans les premiers moments du frittage et favoriseraient les mécanismes de frittage par SPS.

Cette hypothèse innovante sur les mécanismes de frittage par SPS offre un nouveau point de discussion. Néanmoins, les auteurs montrent que les tensions engagées au niveau de l'échantillon par SPS sont trop faibles pour observer une transition électrique. Ainsi, pour que des micro-soudures soient générées, cela présuppose la présence d'étincelles au sein du dispositif.

3.4 Mécanismes de frittage propres au SPS

Plusieurs études rapportent des densités élevées des frittés préparés par SPS en les attribuant à l'application d'un courant [81] [107] [28]. Pour certains auteurs, cet effet peut être modulé en fonction de la séquence de pulses [81].

Le HP et le SPS sont des techniques qui permettent de chauffer une poudre en appliquant simultanément une pression. Ces deux techniques ont souvent été comparées pour déterminer les mécanismes propres au SPS associés à l'utilisation d'un courant.

Demuynck *et al.* [28] ont montré que les échantillons d'alumine frittés par SPS ont une densité plus élevée pour des cycles thermiques plus courts que dans le cas d'échantillons frittés par HP. Ce résultat est surprenant car les hypothèses expliquant la densification rapide du SPS sont souvent émises sur des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs (pour que le courant passe dans l'échantillon). Ils ajoutent que la taille de grain est différente selon les techniques de frittage. Enfin, ils identifient les mécanismes de frittage par la détermination des paramètres n et Q_d (*cf.* page 18) en fonction des dispositifs de frittage et ils montrent que ces paramètres sont différents.

Ramond [96], dans sa thèse, montre que les mécanismes de frittage par SPS et HP sont identiques lorsque le matériau fritté est moins conducteur que la matrice en graphite. En revanche, pour un matériau plus conducteur comme le cuivre, elle a constaté des différences. Elle a comparé le frittage du cuivre par HP et SPS et a montré en établissant une carte de frittage que les tailles de grains des frittés obtenus par SPS sont plus petites que celles obtenues par HP. De plus, ils montrent aussi que les mécanismes de densification sont différents avec une énergie d'activation plus grande dans le cas du frittage par SPS. Elle fait l'hypothèse d'un effet positif du courant pour expliquer cette différence.

Langer et al. [68], quant à eux, montrent que les trajectoires de frittage par HP et SPS sont identiques pour une poudre d'alumine. Bernard-Granger *et al.* pour le frittage de zircone TZ3Y montrent des mécanismes de frittage identiques entre le SPS et le HP [9]. Ils ajoutent que les températures au niveau de l'échantillon sont sous estimées dans le cadre du SPS, du fait du moyen de mesure de la température et que les frittages HP et SPS permettent tous les deux le contrôle de la densification et de la croissance granulaire.

3.5 Conclusion sur les mécanismes de frittage SPS et choix du matériau

Les hypothèses de mécanismes de densification rapides propres à la technologie SPS sont les suivantes :

- vitesse de chauffage élevée qui permet une densification rapide et limite la taille des grains,
- non uniformité des températures qui induit des contraintes internes et qui intensifie les mouvements des dislocations,
- présence d'un plasma qui activerait les mécanismes de frittage,
- nettoyage de la surface des particules par ce plasma (pour les métaux),
- amélioration des transports de masse par électromigration ou par diffusion thermique,
- action d'un courant interne et l'existence de phénomène de transport d'électrons (effet Branly et surchauffe locale).

Les hypothèses concernant l'efficacité du dispositif sont diverses et variées, ce qui traduit une compréhension approximative des mécanismes associés à cette technologie.

Dans le cadre de cette étude qui a pour but d'identifier les mécanismes au sein d'un dispositif de frittage SPS, il semble primordial de séparer l'effet des pulses, de la pression, de l'atmosphère, des rampes de montée en température, du courant et de la température afin de mettre en exergue la contribution de chaque paramètre sur les mécanismes de frittage.

Le cuivre a été sélectionné en raison de sa conductivité (plus conducteur que la matrice en graphite), de sa frittabilité [98] et l'existence de nombreuses études sur le cuivre montrant des effets propres au SPS.

Le cuivre présente plusieurs propriétés intéressantes pour l'étude. Il s'agit d'un métal ductile permettant de mettre facilement en évidence les mécanismes de plasticité. Il présente des conductivités électrique et thermique élevées, respectivement $59,6 \cdot 10^6$ S/m (les métaux ont une conductivité électrique comprise entre $0,74 \cdot 10^6$ S/m et $62,1 \cdot 10^6$ S/m, ce qui assure un

passage du courant à travers l'échantillon) et $390\ \mathrm{W/m/K}$ (les métaux ont une conductivité thermique comprise entre $20\ \mathrm{W/m/K}$ et $418\ \mathrm{W/m/K}$). Le nombre d'études sur le cuivre pour illustrer le rôle du courant montre qu'il s'agit d'un matériau conducteur propice à la mise en évidence d'un effet du courant lors d'un frittage SPS.

Chapitre II

Mise en œuvre du frittage d'une poudre de cuivre par SPS

Ce chapitre a pour but de présenter les poudres sélectionnées et d'établir un protocole pour définir les conditions de frittage SPS de référence adaptées à la mise en évidence de l'effet de différents paramètres propres au SPS. Le chapitre est divisé en trois parties, de la caractérisation du matériau à l'étude des effets des paramètres SPS.

La sélection des poudres est motivée par les besoins de l'étude. Dans un premier temps, les poudres sélectionnées seront caractérisées ; les aspects microscopiques (morphologie de surface), chimiques et les mécanismes de déformation à froid seront étudiés. La réactivité des poudres lors d'un traitement thermique sous atmosphère oxydante ou réductrice sera présentée. Cette étude permettra dans un premier temps de mieux comprendre les mécanismes de frittage sous atmosphère réductrice. Puis, de maitriser l'oxydation en surface des particules qui seront utilisées dans le chapitre 3 qui présentera l'effet du courant sur une couche d'oxyde.

Ensuite, un protocole de référence fixera les différents paramètres de frittage par SPS. Les différents mécanismes de densification et de consolidation ainsi que les paramètres de frittage n et Q_d intervenant lors d'un frittage SPS seront identifiés. L'effet des poudres sur ces mécanismes de frittage sera analysé et discuté.

Enfin, le cycle thermique (temps et rampe de montée en température), l'atmosphère et la nature du courant (pulsé ou non...) seront modifiés et comparés au cycle de référence pour étudier l'impact de ces différents paramètres SPS sur les mécanismes de frittage.

Section 1

Poudres de cuivre : caractérisation et réactivité

1.1 Sélection des poudres de cuivre

La compréhension des mécanismes de frittage impose une sélection rigoureuse des poudres. Des poudres constituées de particules sphériques ont été sélectionnées afin d'étudier les aspects fondamentaux associés à la formation des cous. Une attention particulière sera portée sur la quantité d'oxygène contenue dans la poudre car l'oxygène peut réagir avec l'atmosphère de frittage en fonction de la température et modifier les mécanismes de consolidation. De plus, dans le cas de l'étude de l'effet du courant sur une particule oxydée en surface, une poudre exempte d'oxyde sera utilisée, sur laquelle une oxydation "contrôlée" sera menée en vue de maîtriser l'épaisseur d'oxyde développé. Pour toutes ces raisons, les différentes poudres ont été conservées sous atmosphère contrôlée. Des poudres de tailles différentes permettront d'étudier l'effet de la taille des particules et la croissance granulaire au cours d'un frittage SPS.

Trois poudres ont été sélectionnées, caractérisées et frittées. Deux poudres de cuivre ont été fournies par la société Alfa Aesar et une par la société Tekna. Les poudres Alfa Aesar portent les dénominations $Alfa\ Aesar\ APS10\mu m$ et $Alfa\ Aesar\ -100 \pm 325mesh$ et, pour la poudre Tekna, $TEKMAT^{TM}\ CU - 38$. Pour simplifier l'écriture lors de la discussion et conserver en mémoire la taille des particules, par la suite, les poudres distribuées par Alfa Aesar seront nommées AA $10\ \mu\mathrm{m}$ et AA $70\ \mu\mathrm{m}$ et TEKMAT $25\ \mu\mathrm{m}$ pour la poudre délivrée par Tekna.

Les propriétés des poudres sont intimement liées au mode de fabrication de ces dernières (*cf.* partie 1 section 1.3.1). Les poudres AA $10\ \mu\mathrm{m}$ et AA $70\ \mu\mathrm{m}$ ont été élaborées par atomisation au gaz (Figure II.1-a). L'atomisation est un procédé d'élaboration des poudres qui permet l'obtention de particules relativement pures et sphériques tout en contrôlant leur taille. La matière métallique est fondue dans un autoclave puis atomisée pour se solidifier dans la chambre d'atomisation. La granulométrie dépend du temps de vol et du temps de germination au sein de la chambre.

La poudre TEKMAT a été élaborée par plasma inductif. Ce procédé est assez proche de l'atomisation au gaz. Un fil de cuivre est introduit sous une torche plasma (figure II.1-b). Ce plasma, généré par un courant électrique produit par induction, va atomiser la poudre. Cette technique est très efficace pour la sphéroïdisation et la purification des poudres [57].

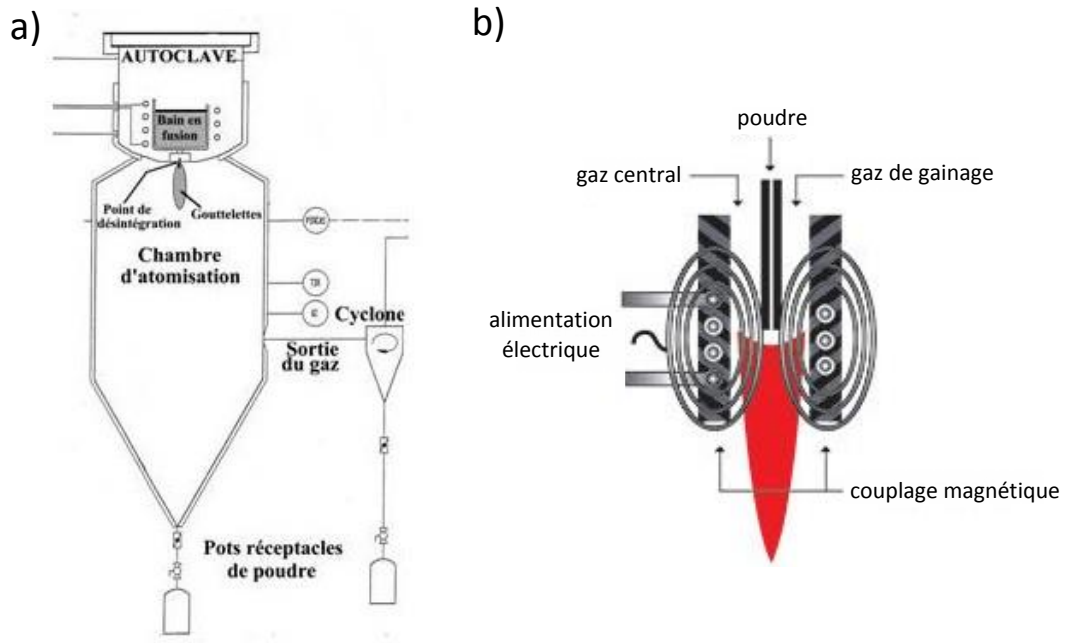


FIGURE *II.1 – Représentation schématique a) d'une tour d'atomisation [29] et b) d'une torche plasma à induction [57].*

1.2 Caractérisation des poudres

1.2.1 Analyse microstructurale

Granulométrie des poudres

La granulométrie des particules peut avoir une influence sur les mécanismes de frittage, la densité finale du matériau et les propriétés mécaniques [95][103]. Les analyses présentées figure II.2 ont été réalisées avec et sans ultrasons pour déterminer la granulométrie des poudres AA 10 µm, AA 70 µm et TEKMAT 25 µm.

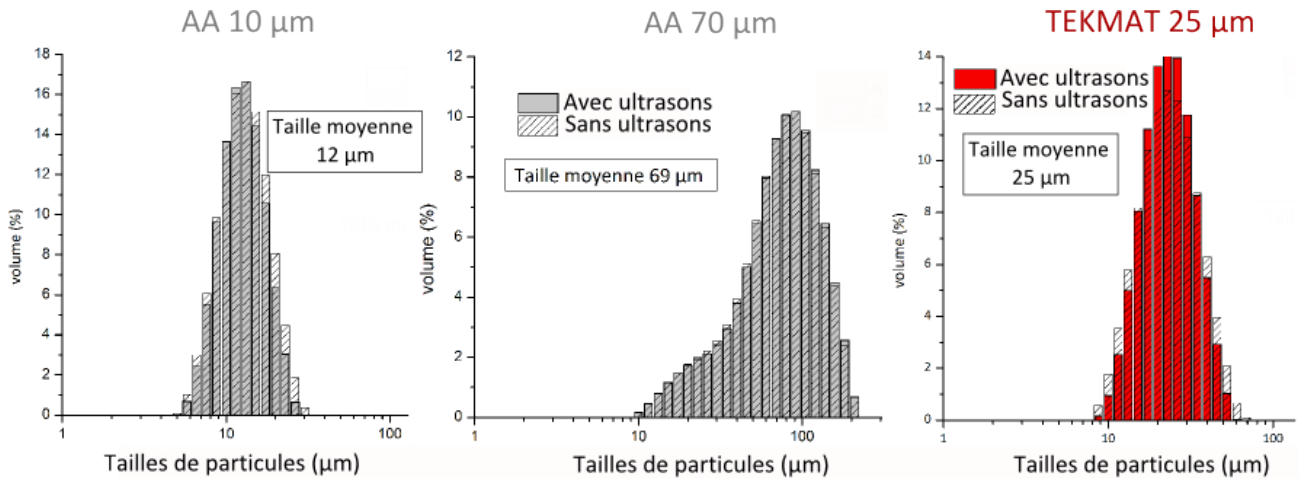


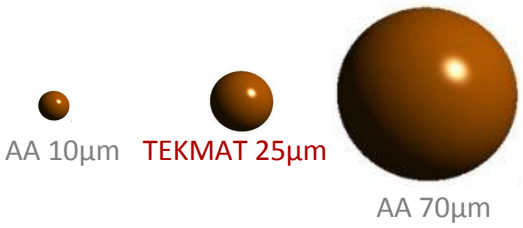
FIGURE *II.2 – Courbes granulométriques des poudres AA 10 µm, AA 70 µm et TEKMAT 25 µm.*

Les analyses granulométriques ont été réalisées par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000) qui évalue la taille des particules au moyen de la diffraction d'un faisceau laser traversant les particules dispersées dans une solution [75]. L'usage d'ultrasons durant l'analyse permet de séparer les éventuels agglomérats. Comme la distribution granulométrie est peu affectée par la mise en place des ultrasons, les particules sont peu agglomérées. Pour les poudres AA 10 µm et TEKMAT 25 µm, les courbes sont centrées autour d'une valeur traduisant une bonne dispersité de la taille des particules. En revanche, la poudre AA 70 µm présente un épaulement qui traduit une large distribution en tailles de particule.

Le tableau II.1 résume la distribution granulométrique des poudres. Les valeurs D(0.1), D(0.5) et D(0.9) sont respectivement le diamètre correspondant à 10%, 50% et 90% de la distribution granulométrique cumulée. Ainsi, D(0.5) donne le diamètre médian. La polydispersité permet d'évaluer l'étalement de la distribution granulométrique et correspond au rapport de l'intervalle interpourcentile (D(0.9)-D(0.1)) sur le diamètre médian (D(0.5)). Ainsi, les poudres AA 10 µm et TEKMAT 25 µm présentent une granulométrie respectivement centrée sur 12 µm et 25 µm avec une dispersion faible. En revanche la poudre AA 70 µm présente une taille moyenne de 71 µm et une dispersion plus large (liée à la présence d'un épaulement).

Tableau II.1 – Détails des analyses granulométriques et représentation schématique des tailles moyennes des particules des différentes poudres.

	AA 10µm	AA 70µm	TEKMAT 25µm
D(0.1)	7.7	26	14.6
D(0.5)	11.9	71	24.9
D(0.9)	18.4	130	42.3
polydispersité	0.9	1.5	1.1



La différence entre les poudres AA 10 µm et AA 70 µm réside dans la taille et la distribution en taille des particules au sein de la poudre. Ainsi, ces différences de tailles nous permettront d'aborder plus tard l'influence de la taille des particules sur les mécanismes de frittage SPS.

Morphologie des particules

Les poudres de cuivre ont été observées au microscope électronique à balayage (Jeol JSM 6400F) (figure II.3). Les particules de chaque poudre sont sphériques et relativement lisses. Certaines particules de la poudre AA 10 µm sont déformées, aplaties au contact d'autres particules. Ce caractère suffisamment marginal ne constitue pas un obstacle au bon déroulement du frittage et à son analyse.

Les particules de la poudre TEKMAT 25 µm présentent des gouttelettes de cuivre (identifiées en EDS) en surface. Leur origine est due au procédé d'élaboration des particules (*cf.* page47) puisque les temps de vol au sein du dispositif de plasma inductif varient en fonction de la taille des éléments ; de plus petites particules risquent de se fixer sur des plus grosses. Ces aspérités n'altèrent pas les mécanismes de frittage et permettent de mettre en évidence les mécanismes de diffusion superficielle.

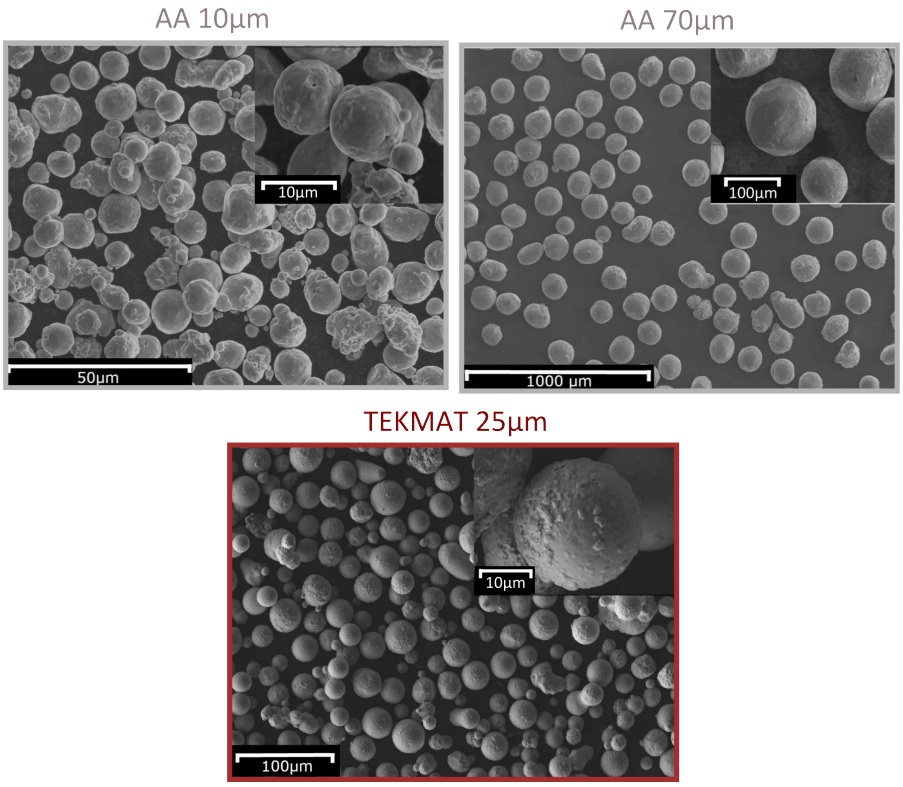


FIGURE *II.3 – Morphologie des particules des poudres AA* 10 µm*, AA* 70 µm *et TEKMAT* 25 µm *observées au MEB.*

Structure interne des particules

Les coupes transversales des particules permettent d'observer la structure interne de celles-ci. Les coupes ont été obtenues par polissage et par FIB puis observés par microscopie optique et MEB. Pour la microscopie optique, les particules des poudres AA ont été enrobées sous vide puis polies mécaniquement jusqu'à un polissage par silice colloïdale afin de ne pas endommager le cœur des particules (*cf.* annexe page 177). Les observations au microscope optique (Axiovert 100A) montrent des différences de couleurs au cœur des particules (figure II.4). Des liserés sombres dessinent le contour de zones orange claire. Ces différences de teintes traduisent probablement l'existence de différentes espèces chimiques.

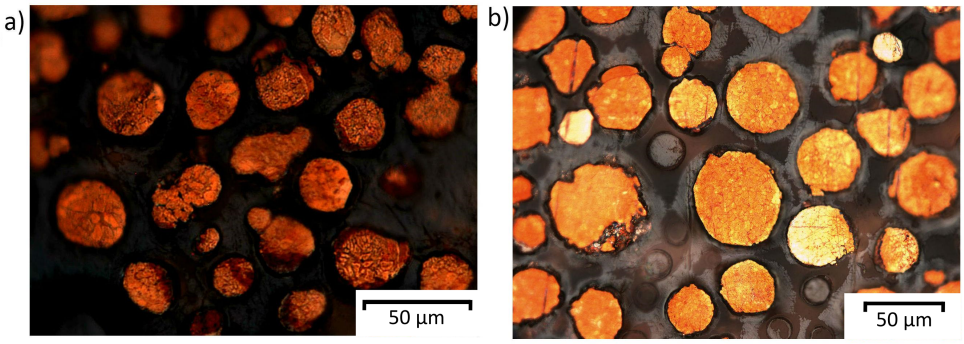


FIGURE *II.4 – Image au microscope optique des découpes de poudre a) AA* 10 µm *et b) AA* 70 µm.

La découpe MEB-FIB (ZEISS NVision 40) évite l'endommagement des particules et des éventuelles déformations en surface. Le "FIB" utilise des faisceaux d'ions de gallium focalisés qui enlèvent couche par couche la matière pour observer une découpe tout en conservant

la microstructure de la particule. Les observations du cœur des particules au microscope optique étant très similaire pour les poudres AA 10 µm et AA 70 µm, seules les découpes FIB des particules AA 10 µm et TEKMAT 25 µm sont présentées et comparées (figure II.5).

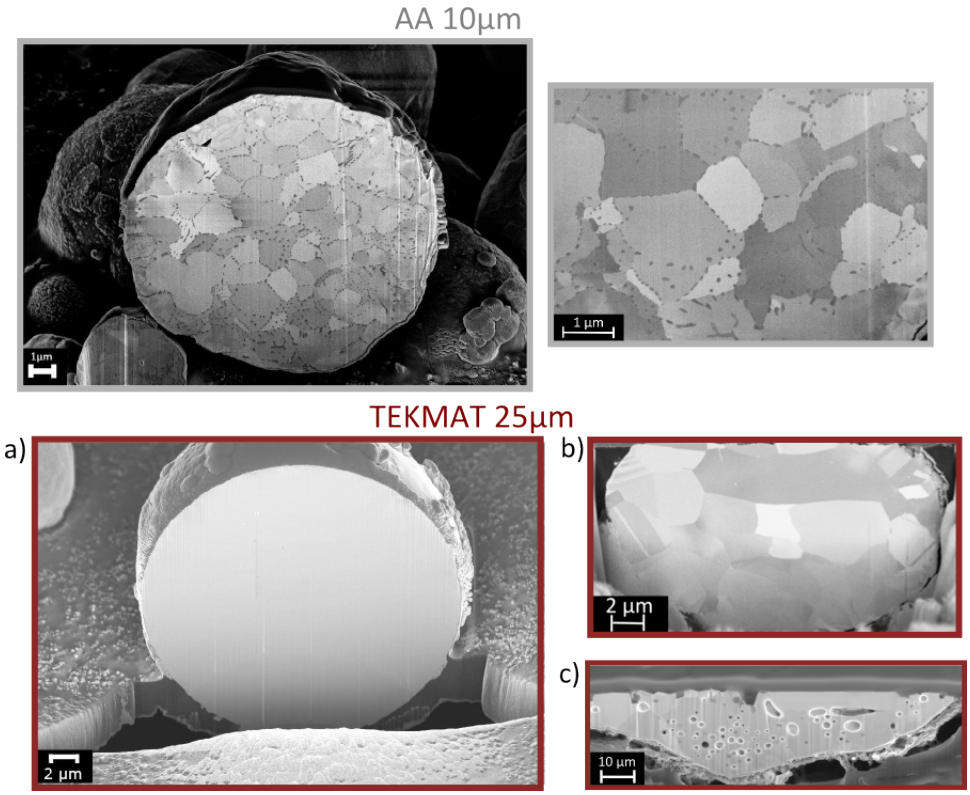


FIGURE *II.5 – Découpe FIB des particules des poudres a)AA* 10 µm *et b) TEKMAT* 25 µm.

Les différents niveaux de gris traduisent le caractère polycristallin de la poudre AA 10 µm. La multitude de petites taches sombres correspond à l'oxyde de cuivre, ils sont localisés principalement aux joints de grains. Un liseré continu en bas à gauche présentant différentes nuances de gris met en avant la présence d'une couche d'oxyde à la surface des particules (environ 200 nm). Toutes les particules constituant la poudre AA 10 µm présentent ce caractère polycristallin avec des oxydes.

Les découpes FIB de trois particules de la poudre TEKMAT 25 µm montrent différents types de particules. La figure II.5-a ne présente pas de niveau de gris, cette particule est probablement monocristalline. La particule ne présente pas de points plus sombres. Ainsi, elle présente une grande taille de grain (quasiment monocristalline) et est exempte d'oxyde en surface et à cœur. En revanche, la figure II.5-b présente une particule polycristalline. La particule est divisée en grains avec des nuances de gris mais sans oxydes. Enfin, la figure II.5-c montre de nombreux pores au cœur d'une particule. La poudre TEKMAT est donc constituée de trois populations de particules qui se différencient par leur microstructure :

- Particules avec des gros grains (particules constituées de grandes zones monocristallines),
- Particules avec de petits grains (particules constituées de petites zones monocristallines)
- Particules avec de petits grains et des pores.

En revanche, la poudre TEKMAT ne contient pas d'oxydes visibles à cœur et en surface. Pour confirmer les caractères mono et polycristallins et quantifier les différentes populations

de particules de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$, des analyses EBSD de cette poudre ont été réalisées.

L'analyse EBSD permet d'observer les orientations locales d'une microstructure [7]. Cette technique analyse la distribution de joints de grains, les gradients d'orientation intergranulaire... et donne des informations sur les déformations, la recristallisation, la transformation de phases et la croissance des grains. Un faisceau d'électrons d'énergie suffisante fourni par le MEB est projeté sur l'échantillon incliné de 70°par rapport à la surface de l'échantillon. Les électrons diffractent dans les conditions de Bragg suivant les différentes familles de plans atomiques. Ces électrons diffractés forment une figure de diffraction que l'on nomme lignes de Kikuchi. Les bandes et lignes observées sur l'écran constituent la trace des plans diffractants. Ainsi, les plans de Kikuchi donnent une information sur les familles de plans atomiques. L'EBSD analyse une faible épaisseur sous la surface et impose une préparation de la surface de l'échantillon très soignée (*cf.* annexe page 177).

La figure II.6 montre une image EBSD de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ constituée de deux types de particules : avec des gros grains et avec des petits grains. Plusieurs analyses d'images EBSD de la poudre ont permis d'expliquer le pourcentage de chaque population présente au sein de la poudre. La détermination du pourcentage de population et de la taille moyenne des grains par l'analyse des images EBSD est décrite dans l'annexe page 178. Les particules avec gros grains constituent environ 75% de la population avec une taille de grain moyenne de $23\ \mu m$, elles sont donc quasiment monocristallines. Le reste de la population (25%), les particules avec petits grains, ont une taille de grains moyenne de $7,5\ \mu m$. Les particules avec des pores observées précédemment (figure II.5-c) n'apparaissent pas sur les images EBSD. Pour évaluer la quantité de pores contenue dans les particules, une analyse par pycnométrie à hélium a été réalisée. La densité de la poudre est de $8,809\ g/cm$. En faisant l'hypothèse que la poudre est pure et que l'écart avec la densité théorique du cuivre $8,96\ g/cm$ est dû à la seule présence de pores dans les particules, la proportion de pore est de 1,6% en volume. Ainsi, les particules avec des pores sont relativement peu nombreuses.

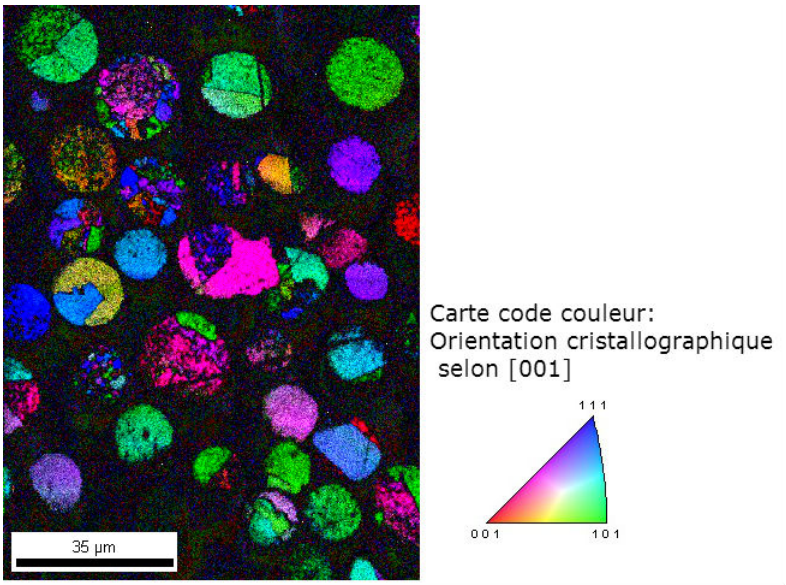


FIGURE *II.6 – Représentation des orientations cristallographiques de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$ *par analyse EBSD.*

1.2.2 Analyse chimique

Identification des espèces chimiques

Selon les certificats d'analyse du fournisseur, les poudres de cuivre AA $10\ \mu m$ et AA $70\ \mu m$ contiennent 3,8% en masse d'oxygène. Le fabricant de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ indique un taux très faible en oxygène (0,041% en masse). Des analyses par DRX (Bruker D8, $K\alpha Cu$) ont été réalisées pour identifier et quantifier les phases renfermant de l'oxygène.

Pour les poudres AA $10\ \mu m$ et AA $70\ \mu m$, un oxyde de structure cubique a été indexé (figure II.7). Il peut s'agir de l'oxyde cuivreux Cu_2O ou de l'oxyde cuivrique CuO. Néanmoins, CuO sous forme cubique est très rare (monoclinique le plus souvent), il est plus probable que la poudre contienne du Cu_2O. Selon l'analyse quantitative, la poudre contient 3,5% en masse (en accord avec le fournisseur 4300ppm correspondant à 3,8% en masse de Cu_2O, dans l'hypothèse où seul Cu_2O est présent). CuO semble également présent mais en faible proportion ou sous forme d'un amorphe rendant sa détection par DRX difficile voire impossible.

Pour la poudre TEKMAT $25\ \mu m$, aucun pic correspondant à l'oxyde de cuivre n'est indexable (figure II.7). La poudre contient alors peu d'oxyde (moins que le seuil de détection DRX) ou bien l'oxyde est amorphe.

Les analyses par DRX montrent que la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ contient peu d'oxyde alors que les poudres AA présentent des oxydes.

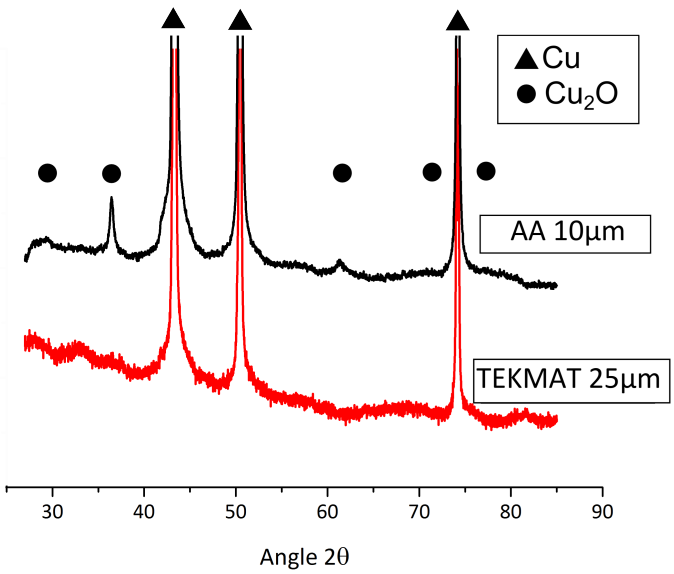


FIGURE *II.7 – Diffractogrammes des poudres AA* $10\ \mu m$.

Analyse chimique en surface

En vue de réaliser une analyse chimique élémentaire à la surface des particules de cuivre, des analyses par XPS (XPS-Auger PHI 5000 Versaprobe, $K\alpha Al$) ont été menées. En XPS, la conservation de l'énergie entre le faisceau de rayons X incident et l'atome permet de remonter à l'énergie de liaison de l'électron et au degré d'oxydation de l'élément. La figure II.8 illustre les pics XPS et Auger obtenus sur les poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$. Les compositions chimiques des poudres AA $10\ \mu m$ et AA $70\ \mu m$ étant identiques, seuls les spectres de la poudre AA $10\ \mu m$ sont présentés et comparés à la poudre TEKMAT $25\ \mu m$.

Sur la figure II.8-a, le pic à 932 eV caractérise indépendamment les éléments Cu(0)(cuivre métallique) et Cu(+I) (correspond à l'oxyde Cu_2O). L'éventuel épaulement autour de 934 eV et le pic satellite qui s'étend de 940 à 945 eV attestent de la présence de Cu(+II). L'élément Cu(+II) peut correspondre aux éléments CuO et $Cu(OH)_2$. L'élément CuO étant le plus commun et se formant à la surface des particules, il est légitime de considérer que cet élément soit associé à Cu(+II). Ainsi, la poudre AA 10 µm présente du CuO en surface, ce qui n'est pas le cas pour la poudre TEKMAT 25 µm.

La transition des électrons d'Auger (LMM) (figure II.8-b) permet de dissocier les transitions de pics de photoélectrons XPS associés à Cu(0) et Cu(+I) car les pics caractéristiques de ces deux espèces sont respectivement à 918,6 et 916,8 eV. Pour la poudre AA 10 µm, la surface est recouverte par les oxydes CuO et Cu_2O. Pour la poudre TEKMAT 25 µm, l'observation très claire du pic caractéristique du cuivre métallique (918,6 eV) indique que la couche superficielle de Cu_2O n'excède pas quelques nanomètres. La poudre TEKMAT 25 µm présente peu d'oxygène, seule une couche superficielle de Cu_2O a été identifiée. En revanche, la poudre AA 10 µm présente des oxydes à la fois en cœur et en surface.

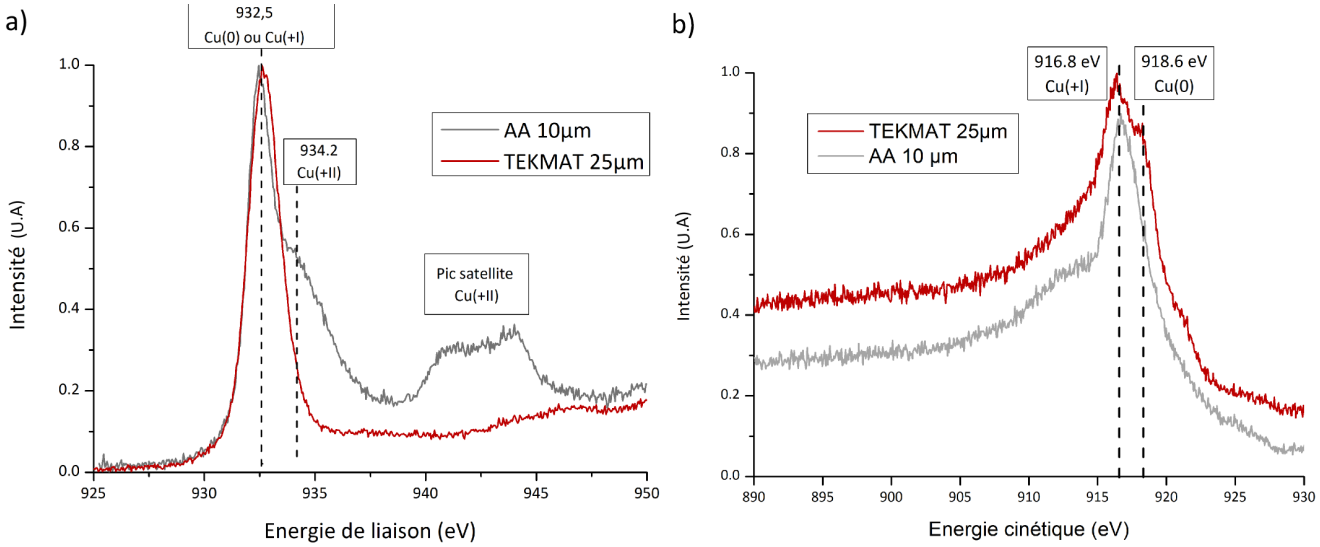


FIGURE *II.8 – a) Spectres XPS de la poudre AA* 10 µm*, calibrés à partir de la position C1s (284.6 eV) et b) spectres Auger de la poudre AA* 10 µm.

1.2.3 Compressibilité des poudres

Densification des poudres en appliquant une pression à froid

L'étude de la compressibilité à froid des différentes poudres permet de connaitre la densité de la poudre lors de l'insertion de la matrice dans les différents outils de frittage mais aussi de comparer le comportement des poudres lors de compressions à froid et à chaud. Les poudres ont été placées dans des matrices de diamètre 8 mm en tungstène afin d'appliquer des contraintes élevées. La densité des échantillons a été suivie en fonction de la pression appliquée au moyen d'un outil de compression. Les différentes poudres ont été comprimées jusqu'à 30 kN (correspondant à 590 MPa).

La figure II.9 montre la densité des différentes poudres en fonction de la pression appliquée. La poudre AA 70 µm se densifie moins bien que la poudre AA 10 µm en raison d'une taille de particules plus grande. La poudre TEKMAT 25 µm, quant à elle se densifie mieux que les poudres AA car elle présente moins d'oxyde. De plus, les poudres AA sont constituées de particules contenant des grains plus fins ce qui entraine un module d'Young et une résistance élastique à froid plus élevés (effet Hall-Petch).

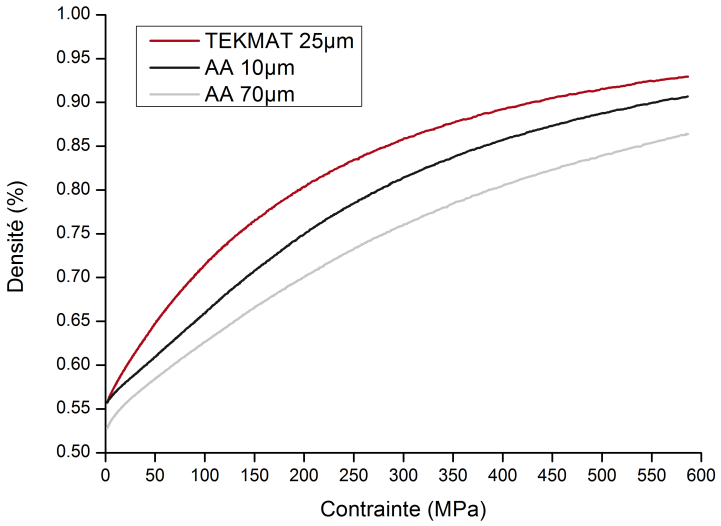


FIGURE *II.9 – Densités des différentes poudres lors d'une compression à froid.*

Déformation plastique des particules

La figure II.10 montre l'aspect des particules constituant un comprimé formé sous une pression de 590 MPa. Pour les deux poudres, les particules sont facettées et les surfaces sont plates. Les particules se sont déformées plastiquement. Les particules de la poudre TEKMAT 25 µm semblent plus déformées, ce qui est cohérent avec les courbes de compressibilité.

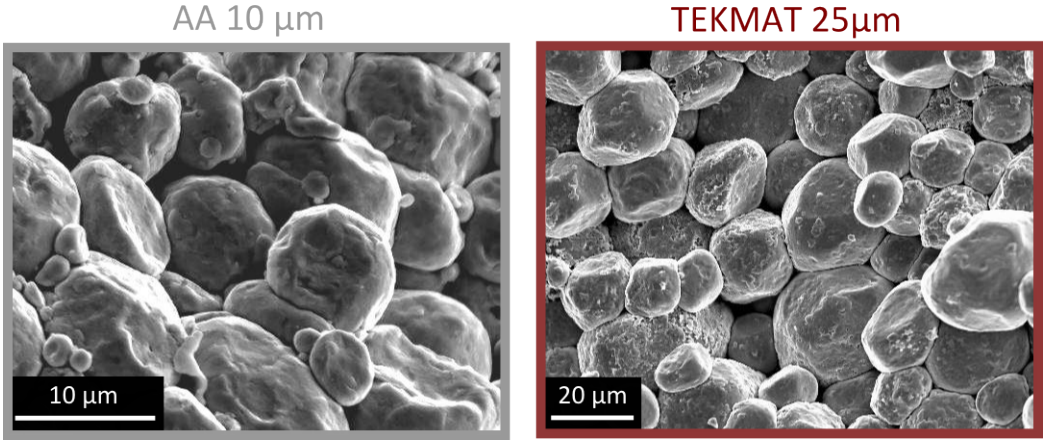


FIGURE *II.10 – Microstructure d'un comprimé formé sous* 590 MPa *à partir, respectivement des poudres AA* 10 µm *et TEKMAT* 25 µm.

Une analyse EBSD a été réalisée pour étudier l'effet de la pression et de la déformation plastique sur les grains constituant les particules de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ (figure II.11). Les points de couleur indiquent la présence de matériaux amorphes, il s'agit de la résine entourant les particules. Tous les grains montrent clairement des gradients de couleur. Ces gradients de couleur traduisent des variations d'orientations cristallographiques et des déformations plastiques provoquées par l'application d'une charge.

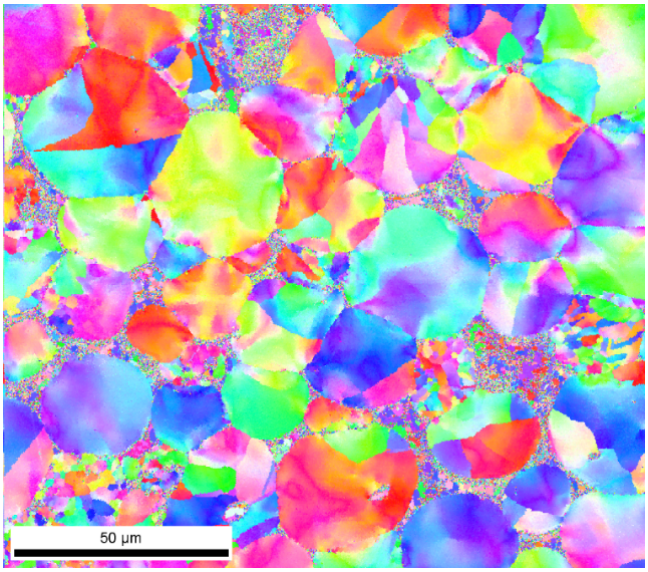


FIGURE *II.11 – Analyse EBSD d'un comprimé formé à partir de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$ *sous* $200\ MPa$ *dense à 80%.*

1.3 Réactivité des poudres par rapport à l'oxygène

1.3.1 État de l'art sur l'oxydation et la réduction du cuivre

L'oxydation du cuivre

Le cuivre présente deux états d'oxydation (Cu(+I) et Cu(+II)) qui correspondent respectivement à l'oxyde cuivreux Cu_2O et à l'oxyde cuivrique CuO. Pour comprendre leur formation, il est nécessaire d'étudier les aspects thermodynamique et cinétique. Le diagramme d'Ellingham (figure II.12-a) permet de prévoir les équilibres chimiques entre un métal et ses oxydes en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène [35]. Ce diagramme apporte une information sur la valeur de l'enthalpie libre et la formation potentielle d'oxydes. Au-dessus de la droite d'Ellingham, il y a prédominance de l'oxyde et, en-dessous, prédominance du métal. La droite du cuivre, comparativement aux autres métaux est assez haute, le cuivre n'est pas un métal qui s'oxyde très facilement du point de vue de la thermodynamique. La figure II.12-b montre l'enthalpie libre linéarisée de formation des oxydes CuO et Cu_2O et permet d'émettre plusieurs conclusions sur la formation des oxydes [94] :

- le cuivre ne peut pas coexister avec ses deux oxydes car il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de l'enthalpie libre.
- l'oxyde CuO est formé via l'oxydation de Cu_2O mais jamais directement via l'oxydation du cuivre métallique. Ainsi, il ne peut exister du cuivre avec du CuO seul ; Le cuivre sera en présence de Cu_2O ou de Cu_2O et de CuO.

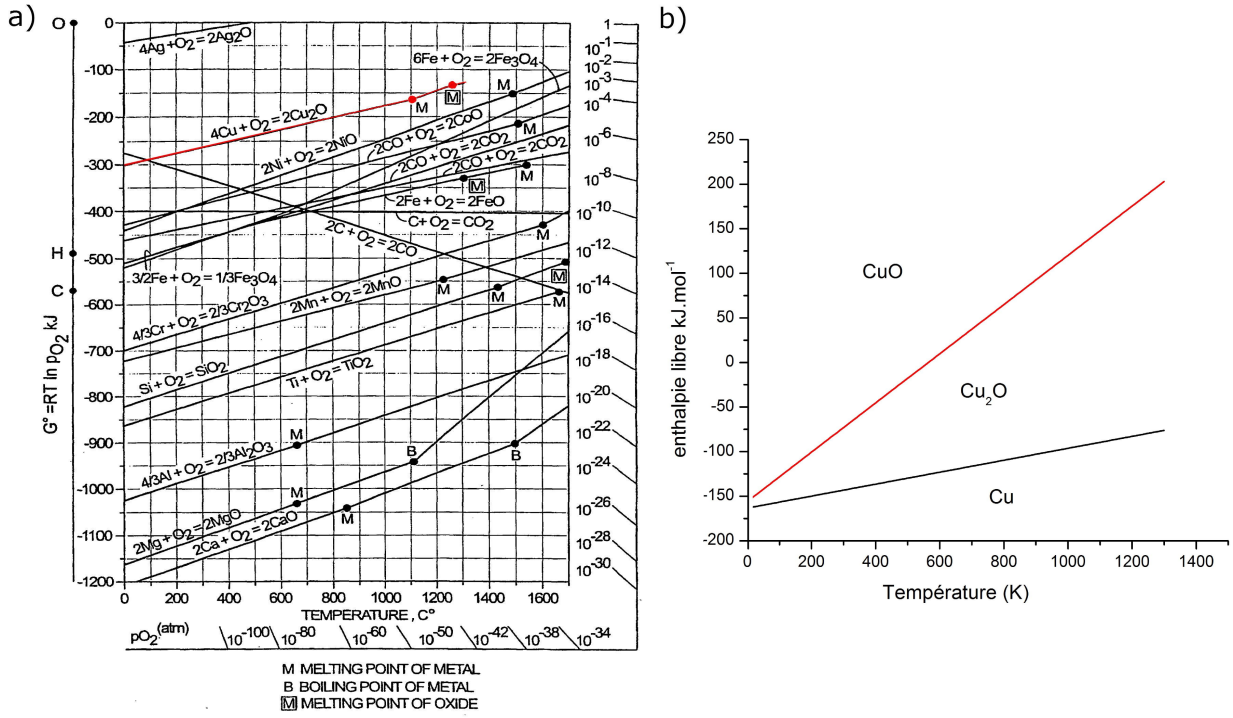


FIGURE *II.12 – a) Diagramme d'Ellingham [92] et b) représentation de l'enthalpie libre linéarisée en fonction de la température [94].*

Dans les conditions de pression et de température normales ($P_{O_2} = 1.013 \times 10^5 Pa$ et $T = 293K$), le cuivre devrait s'oxyder complètement en oxyde cuivreux (Cu_20) puis cuivrique (CuO) si seules les conditions thermodynamiques sont prises en compte. Toutefois, la thermodynamique ne décrit pas de quelle façon le système cuivre-oxygène évoluera dans le temps vers son état d'équilibre. La cinétique de l'oxydation du cuivre doit être abordée en deux temps ; l'oxydation du cuivre en Cu_2O et l'oxydation de Cu_2O en CuO.

A l'air et à température ambiante, le cuivre s'oxyde légèrement et forme une couche de Cu_2O fine [93]. En présence d'air, l'oxydation commence vers 100-130°C. Au dessous de cette température, il est admis qu'une couche protectrice de Cu_2O empêche l'avancée de l'oxydation [93]. Pour l'oxydation du cuivre en Cu_2O, la nucléation de l'oxyde se fait par formation de germes d'oxyde qui s'étendent par la suite pour recouvrir le matériau d'une fine couche [94]. Pour de faibles températures, la couche évoluera très lentement, la vitesse de réaction est négligeable. Pour des températures plus élevées, l'épaisseur atteint rapidement une centaine de nanomètre suivant une loi cubique, au-delà de cette épaisseur, l'épaisseur de Cu_2O suit une loi parabolique [94].

Dans un environnement qui présente une pression en oxygène suffisante, les deux oxydes sont susceptibles d'apparaitre transformant une couche de Cu_2O en CuO. La vitesse de la réaction dépend de la diffusion des ions au travers des couches d'oxydes. Les deux oxydes se développent selon une équation parabolique telle que :

$$(Cu \rightarrow Cu_2O) : x_1^2 = k_1.t \tag{10}$$

$$(Cu_2O \rightarrow CuO) : x_2^2 = k_2.t \tag{11}$$

Avec x l'épaisseur d'oxyde et k_i la constante de vitesse de croissance de l'oxyde.

Il en résulte le ratio :

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{k_1}{k_2} \tag{12}$$

Ce ratio traduit l'épaisseur de Cu_2O par rapport à CuO, il dépend uniquement de la pression partielle en O_2 et de la température. Si $k_1 \gg k_2$, l'épaisseur de la couche de CuO est très inférieure à celle de Cu_2O. En dessous de 150°C, la teneur en CuO est très faible voire inexistante et passe par un maximum entre 300 et 500°C.

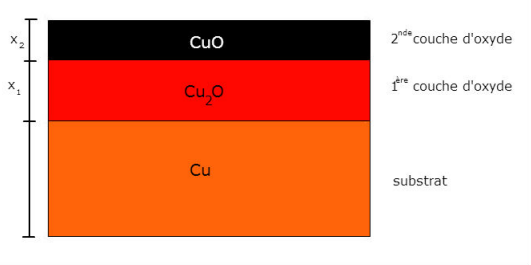


FIGURE *II.13 – Superposition des couches d'oxydes sur un substrat en cuivre [94].*

Les propriétés remarquables du SPS sont parfois expliquées par l'élimination de la couche d'oxyde au moyen de décharges et par la formation d'un éventuel plasma (*cf.* page 31). L'oxydation d'une poudre de cuivre étudiée afin d'introduire au sein du SPS des poudres qui présentent en surface des épaisseurs et des types d'oxydes variables. Il s'agira de déterminer l'effet du courant sur ces couches d'oxyde et, en particulier, de confirmer ou d'infirmer le caractère "nettoyant" du SPS souvent mentionné dans la littérature (chapitre 3 section 3).

Réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène

L'étude de la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène est essentielle pour comprendre les interactions entre le cuivre et l'hydrogène.

La réduction de CuO apparait avant la réduction de Cu_2O. L'oxyde cuivrique (CuO) peut se réduire en présence d'hydrogène selon différents mécanismes ; un mécanisme de réduction séquentiel (RS) :

$$2CuO_{(s)} + H_{2(g)} \leftrightarrows Cu_2O_{(s)} + H_2O_{(g)} \tag{13}$$

$$Cu_2O_{(s)} + H_{2(g)} \leftrightarrows 2Cu_{(s)} + H_2O_{(g)} \tag{14}$$

ou un mécanisme de réduction direct (RD) :

$$CuO + H_2 \leftrightarrows Cu + H_2O \tag{15}$$

Rodriguez *et al.* [103] ont montré qu'une poudre de CuO pure se réduit sous H_2 entre 150 et 300°C. Ils ajoutent que le mécanisme (RD) est prépondérant aux plus basses températures alors que le mécanisme (RS) devient majoritaire au-delà de 300°C. Ces cinétiques dépendent beaucoup du débit et de la concentration en hydrogène (un mélange de gaz ($5\%\ H_2/95\%\ He$) avec un flux supérieur à $15\ cm^3/min$ empêche le mécanisme (RS) [60]). Les températures

de réduction des oxydes peuvent varier en fonction des conditions expérimentales mais aussi des poudres, Champion *et al.* [21] trouvent une température de réduction proche de 90°C en raison de la taille nanométrique des particules utilisées dans ce travail. Une fois, CuO réduit, Cu_2O se réduit à son tour.

La présence d'oxydes dans la poudre et l'utilisation d'hydrogène entrainent un gonflement des particules et du matériau lors d'un traitement thermique. Ce phénomène de gonflement parfois appelé "*hydrogen sickness*" intervient lorsque des particules de cuivre contiennent des traces d'oxygène (supérieure à 0,01% en masse) sous forme d'oxyde [98]. L'hydrogène diffuse rapidement dans le cuivre et réagit avec l'oxyde de cuivre pour former de la vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau formée au cœur des particules créé une pression qui les déforme, provoquant des fissures et un gonflement global du matériau (figure II.14).

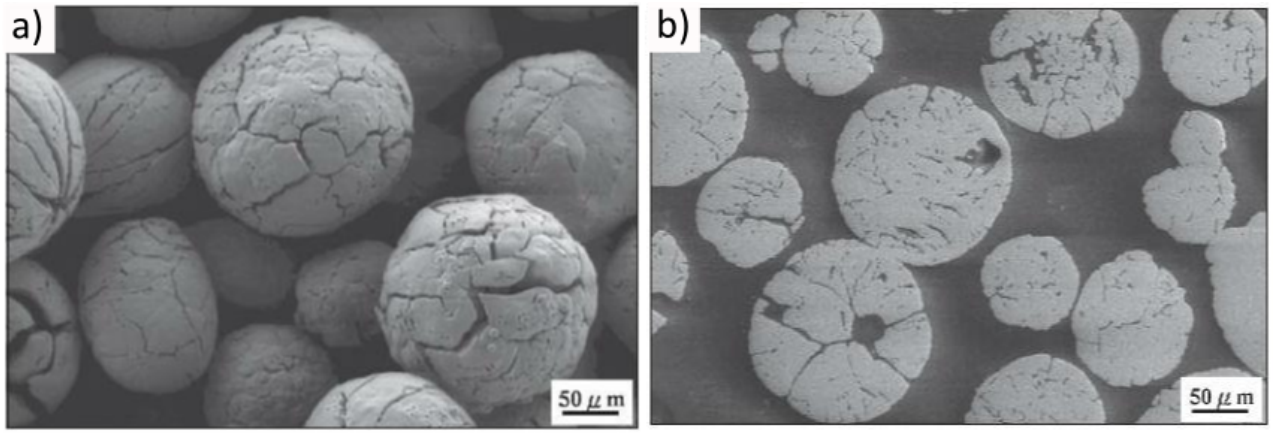


FIGURE *II.14 – a) Morphologie de surface et b) découpe de la poudre de cuivre contenant initialement des oxydes chauffés sous hydrogène [72].*

1.3.2 Traitement oxydant

L'un des objectifs de ce travail est de comprendre l'effet du courant pour éliminer les oxydes de cuivre présents à la surface des poudres de cuivre (*cf.* page 153). Pour cela, la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ est idéale car elle ne possède pas d'oxyde à l'état initial, ni à cœur ni en surface. Toutefois, pour étudier cet effet, il est nécessaire de maitriser l'oxydation de cette poudre ainsi que l'épaisseur d'oxyde développée. Un traitement thermique a permis de former une couche d'oxyde à la surface des particules. L'épaisseur et la nature de l'oxyde ont été caractérisées.

Dispositif d'oxydation

Le cuivre s'oxyde sous air à 125°C et 145°C [78]. L'oxydation de la poudre a été réalisée au moyen d'un évaporateur rotatif. Cet appareil permet de chauffer avec un bain d'huile la poudre contenue dans un ballon de verre en rotation pour éviter la formation d'agglomérats. L'atmosphère oxydante est constituée d'air (mélange $N_2(80\% + O_2(20\%)$). Deux températures de bain ont été sélectionnées (150°C et 180°C) pour former deux lots de poudre présentant des épaisseurs d'oxyde différentes à la surface des particules. La durée du traitement thermique a été fixée à 6 heures.

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sous la même atmosphère que celle de l'évaporateur rotatif afin de suivre l'évolution de la masse et la quantité d'oxyde développée en fonction du temps (figure II.15). Les températures (150°C et 180°C) ont été légèrement diminuées (145°C et 170°C) afin de minimiser la couche d'oxyde (pour les calculs) et de s'approcher de la température du ballon et non de celle du bain. Dès que la température de la chambre atteint 100°C, une prise de masse liée à l'oxydation est observée. Pour un chauffage à 145°C, la prise de masse est linéaire. Après 6 heures à 145°C, la poudre présente une augmentation de masse de $0,05$ mg pour une masse de poudre initiale de $40,98$ mg (soit 0,136%). Pour le traitement thermique à 170°C, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique et, après 6 heures, une augmentation de 0,26% de la masse est constatée. Dans l'hypothèse de particules sphériques de taille 25 µm et en supposant que seul l'oxyde Cu_2O s'est développé (oxyde majoritaire), les prises de masse correspondent à des épaisseurs d'oxyde de 75 nm et 160 nm formées à la surface des particules respectivement pour les traitements thermiques à 145°C et 170°C.

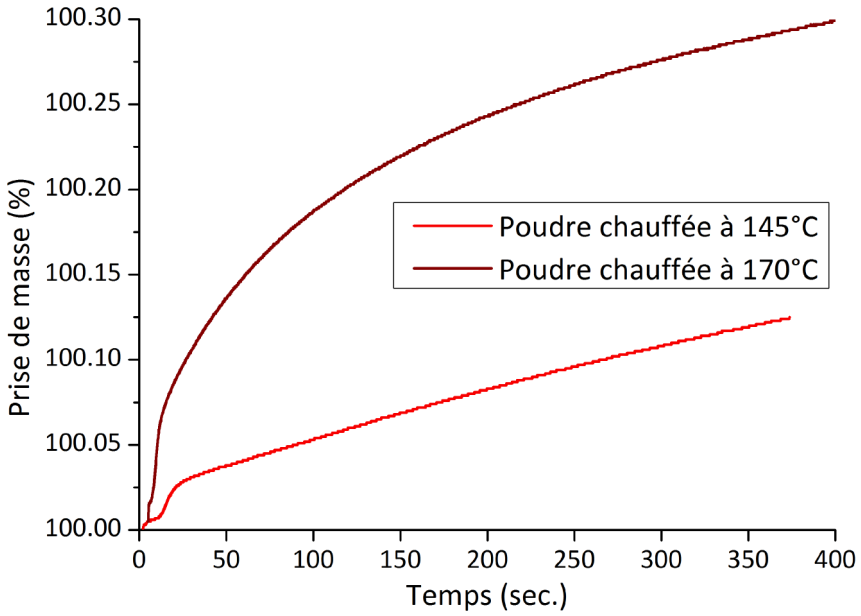


FIGURE *II.15 – Analyse thermogravimétrique de la poudre TEKMAT sous air reconstitué à 145°C et 170°C.*

A la sortie du four, la poudre, initialement orangée (caractéristique du cuivre), est noire. Cette couleur est caractéristique de l'oxyde cuivrique (CuO), l'oxyde cuivreux (Cu_2O) étant plutôt rouge. De fait, l'hypothèse précédente sur la nature de l'oxyde, pour déterminer l'épaisseur d'oxyde, ne représente pas tout à fait la réalité. L'épaisseur d'oxyde à la surface des particules doit être vérifiée. La poudre et sa surface ont donc été caractérisées en vue de déterminer la nature de l'oxyde développé et l'épaisseur de ce dernier.

Caractérisation de la poudre oxydée

La distribution de la poudre oxydée à 150°C a été mesurée par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000). Les distributions granulométriques de la poudre immergée dans l'eau avec et sans ultrasons se superposent (figure II.16-a) : les particules ne se sont pas agglomérées au cours du traitement d'oxydation.

La surface des particules oxydées à 150°C (figure II.16-b) montre un aspect rugueux avec des petites aspérités dues à la couche d'oxyde. La découpe (figure II.16-c) d'une particule oxydée à 150°C montre l'épaisseur d'oxyde développée sur les particules. La zone légèrement plus sombre située entre le cuivre (clair sur l'image) et le graphite (très sombre) déposé pour la découpe représente la couche d'oxyde d'une épaisseur de 71 nm, confirmant ainsi l'épaisseur estimée à partir des prises de masse en ATG.

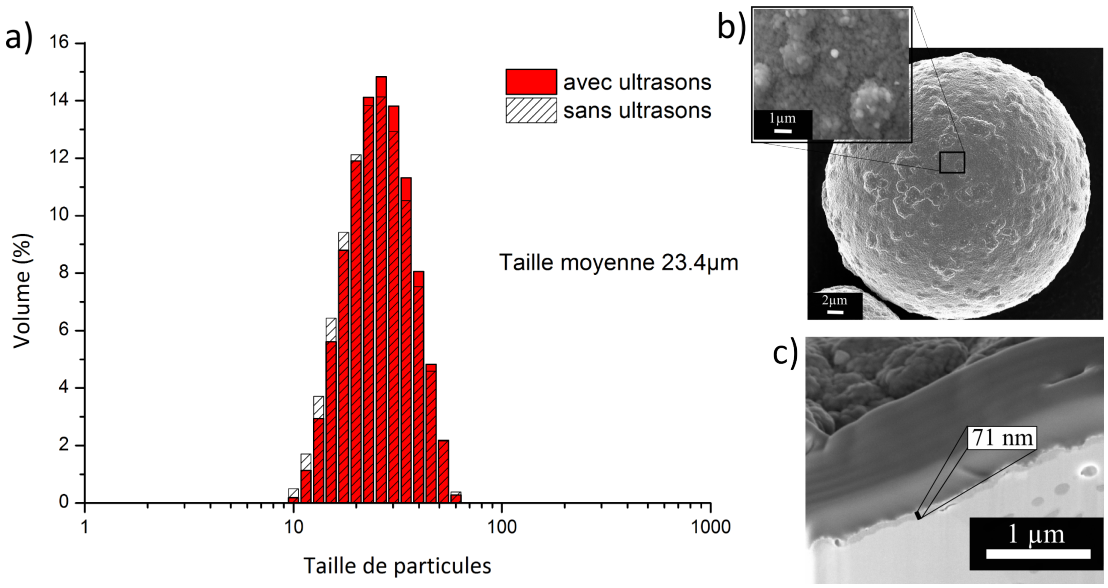


FIGURE *II.16 – Granulométrie avec et sans ultrasons de la poudre oxydée et b) aspect de surface et c) découpe d'une particule de la poudre TEKMAT oxydée.*

Une analyse par DRX de la poudre oxydée a été réalisée afin d'identifier les phases présentes dans la poudre (figure II.17-a). Seuls les pics caractéristiques du cuivre sont visibles, la quantité d'oxyde est trop faible pour être déterminée. L'analyse Raman (figure II.17-b) montre des pics à 110 /cm, 153 /cm, 217 /cm et 650 /cm qui sont caractéristiques de l'oxyde cuivreux et un pic à 301 /cm, caractéristique de l'oxyde cuivrique [27].

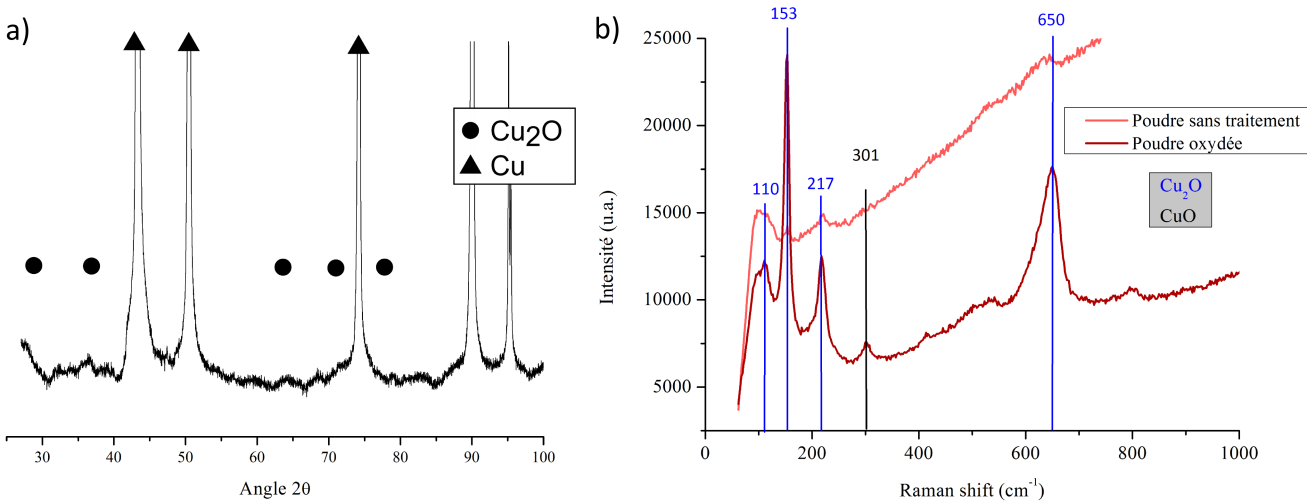


FIGURE *II.17 – a) Diffractogramme de la poudre TEKMAT* 25 µm *oxydée et b) analyse Raman de la poudre de cuivre oxydée et poudre de cuivre pure.*

La poudre TEKMAT $25\ \mu m$ sans traitement, quant à elle, ne présente que de légers pics à $153\ /cm$, $217\ /cm$ et $650\ /cm$ qui correspondent à l'oxyde natif après extraction de la poudre sous atmosphère non contrôlée pour l'introduire dans le dispositif d'analyse Raman.

1.3.3 Traitement réducteur

Le traitement réducteur permet d'estimer qualitativement la quantité d'oxyde et de comprendre les mécanismes de réduction des poudres en identifiant les espèces qui se réduisent en fonction de la température.

Analyse de la réduction en volume

Le traitement a été réalisé dans un four ATG (SETARAM TAG 24) pour enregistrer la perte de masse associée à la réduction des oxydes (figure II.18). Une rampe de 2°C/min a été appliquée jusqu'à 800°C sous un balayage d'un mélange gazeux composé de :

$$N_2(0.13L/min)/H_2(0.01L/min)/H_2O(0.02-0.03atm)$$

Le contrôle de la pression partielle en H_2O permet de maitriser le rapport $\frac{pH_2}{pH_2O}$ ($H_{2(g)} + O_{2(g)} \Longleftrightarrow H_2O_{(g)}$).

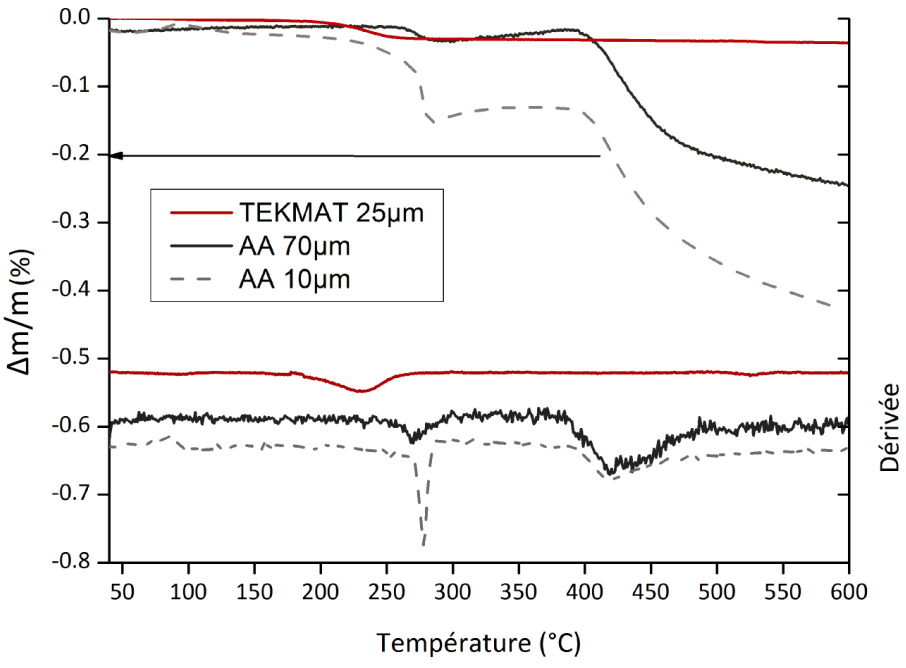


FIGURE *II.18 – Analyses thermogravimétriques des différentes poudres au cours d'un traitement thermique sous balayage de gaz réducteur ($N_2/7\%H_2$).*

Les courbes ATG des poudres AA montrent deux pertes de masse, l'une à 277°C et l'autre vers 430°C ; la seconde perte est la plus grande. Les pertes sont plus élevées dans le cas de la poudre AA $10\ \mu m$. Cette dernière est donc légèrement plus oxydée. Les particules de la poudre AA $10\ \mu m$ étant plus petites que celles de la poudre AA $70\ \mu m$, elles présentent une plus grande surface spécifique indiquant la présence d'une plus grande quantité d'oxyde. De plus, il y a sans doute aussi une contribution des oxydes contenus au cœur du matériau. Pour les petites particules, le trajet de sortie est plus court et les surfaces de sortie sont plus grandes.

Pour la poudre TEKMAT $25\ \mu m$, une seule perte de masse apparait à une température inférieure aux deux poudres AA (180°C) (10 fois inférieure en masse (-0,02%)). Cette perte de masse très faible confirme que la poudre TEKMAT contient peu d'oxyde. De plus, cet oxyde s'est probablement développé lors de la manipulation de la poudre (pesée) avant insertion dans l'ATG.

Les pertes de masse des poudres AA interviennent à deux températures différentes. L'oxyde CuO nécessite une énergie d'activation pour la réduction plus faible que celle pour réduire Cu_2O. Ainsi, l'oxyde CuO commence à se réduire à des températures plus faibles que l'oxyde Cu_2O [60].

Analyse de la réduction en surface et identification des éléments

Les analyses XPS et Auger (LMM) (figure II.19) de la poudre AA $10\ \mu m$ chauffée sous une atmosphère constituée d'un mélange Ar/H_2 à 300°C et 450°C permettent d'identifier l'oxyde qui se réduit lors de l'ATG. L'analyse XPS après un traitement à 300°C ne présente plus le pic satellite correspondant à Cu(+II). L'analyse Auger de la poudre chauffée à 300°C montre toujours le pic caractéristique de Cu_2O (916.8 eV). Ainsi, l'oxyde CuO a été réduit (probablement réduit en Cu_2O car le débit en H_2 est faible) et Cu_2O n'a pas été complètement réduit. En revanche, après 450°C, le pic correspondant à Cu_2O est très faible voire quasiment inexistant. Cu_2O a été réduit efficacement.

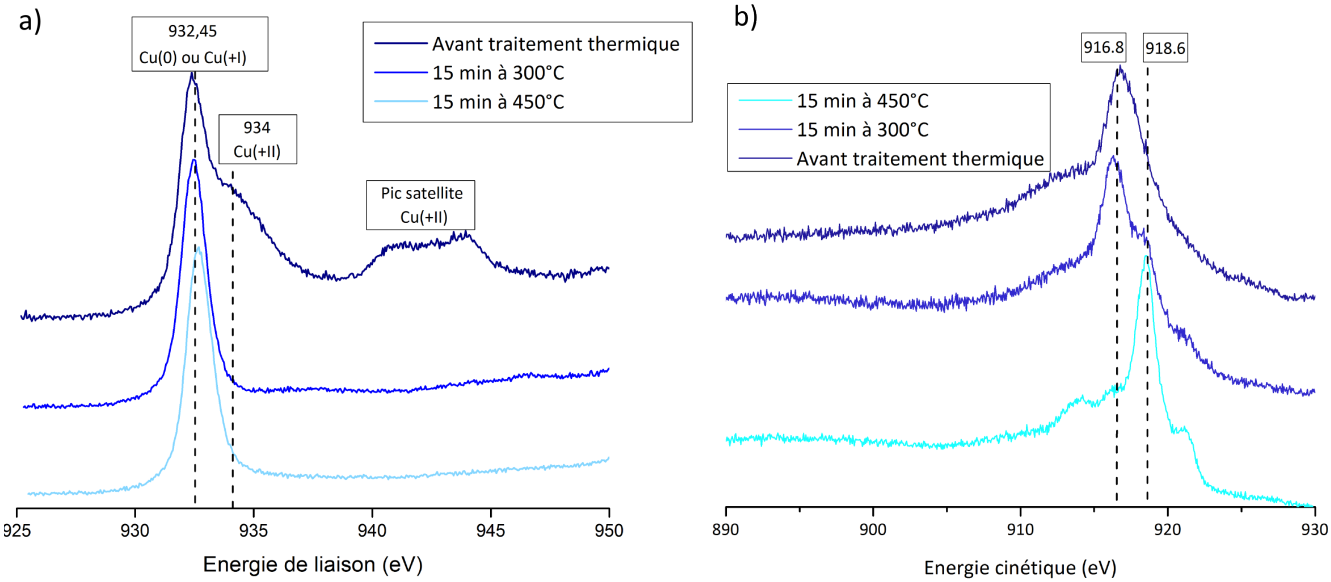


FIGURE *II.19 – a) Analyses XPS et b) Auger de la poudre AA* $10\ \mu m$ *sans traitement thermique et après un traitement réducteur* (Ar/H_2) *de 15 min à 300°C et à 450°C.*

Ainsi, la première perte de masse en ATG correspond à la réduction de CuO, la seconde correspond à la réduction de Cu_2O, dont l'énergie d'activation pour la réduction est plus élevée [60].

1.3.4 Frittage sous atmosphère réductrice

Un traitement thermique sous atmosphère réductrice a été réalisé pour comparer les mécanismes de réduction et de consolidation en fonction des différentes poudres.

La mise en forme des comprimés a été effectuée au moyen d'une presse MTS 810 dans une matrice de 8 mm de diamètre. Le traitement thermique a été réalisé au moyen d'un dilatomètre vertical SETARAM/SETSYS 1750 CS Evolution TMA afin d'étudier l'évolution dimensionnelle des échantillons due au frittage. La mesure et le contrôle de la température sont assurés par un thermocouple de type W-Re. Le traitement est mené sous un mélange réducteur contenant de l'hydrogène ($96\%He$ / $4\%H_2$).

Densification d'un comprimé de cuivre lors d'un frittage sous gaz réducteur

Dans cette partie, le traitement sans charge des poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$ a été réalisé. La poudre AA $70\ \mu m$ n'a pas été frittée car les particules sont grosses et les mécanismes de consolidation n'ont pas été activés.

Les poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$ ont été compactées à froid respectivement à $250\ MPa$ et $120\ MPa$ afin d'obtenir des crus de densité supérieure à 70%. En prenant en compte le rebond élastique, les comprimés ont des densités de 70% et 72% respectivement pour la poudre AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$. Le frittage des comprimés a été réalisé sous atmosphère réductrice ($He/4\%H_2$) avec le cycle thermique suivant :

1. montée en température de 10°C/min jusqu'à 500°C,
2. palier d'une heure à 500°C,
3. montée en température jusqu'à 1000°C avec une rampe de 10°C/min,
4. palier de 10 minutes à 1000°C,
5. refroidissement avec une rampe de 10°C/min.

La hauteur des comprimés a été suivie en fonction de la température (figure II.20). Les déplacements sont très différents selon le type de poudre, le déplacement relatif de la poudre AA $10\ \mu m$ est plus grand que celui de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$. En sortie du dilatomètre, les échantillons réalisés à partir de la poudre AA $10\ \mu m$ et de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ présentent respectivement une densité de 92% et de 73%. La courbe des variations de la hauteur du comprimé AA $10\ \mu m$ peut-être décrite en cinq étapes (figure II.20-a). La première étape montre une variation positive de la hauteur du comprimé due aux dilatations thermiques de l'équipement et du matériau. La seconde étape (2) montre une variation positive élevée de la taille du comprimé qui commence à partir de 400°C et fini à 500°C avec une durée de 15 minutes, il s'agit d'une phase de gonflement. Pendant l'étape 3, la variation est légèrement négative, ce qui traduit des mécanismes de frittage combinés au phénomène de gonflement, elle dure 70 minutes jusqu'à 600°C et laisse place à l'étape 4 qui montre un retrait rapide de l'échantillon jusqu'à 900°C. L'étape 5 (jusqu'à 1000°C) montre une densification ralentie. Enfin, dans la dernière étape, la variation est liée à la dilatation thermique du système.

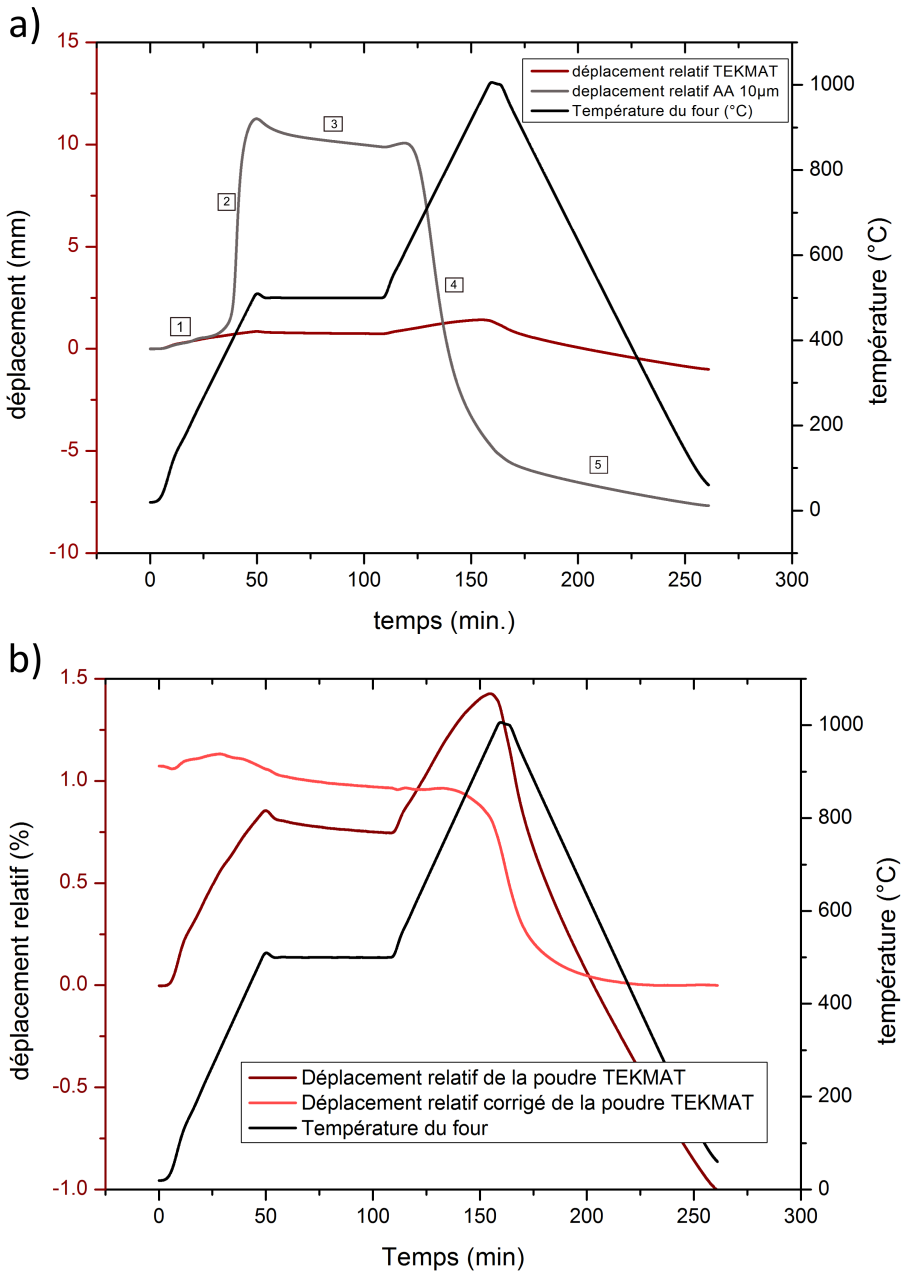


FIGURE *II.20 – Courbes de densification et cycles thermiques lors d'un frittage sans charge a) des poudres AA* 10 µm *et TEKMAT* 25 µm *sans soustraire la contribution de l'équipement et b) de la poudre TEKMAT* 25 µm *seule après avoir soustrait la contribution de l'équipement.*

Sur la figure II.20-a, les variations de hauteur du comprimé préparé à partir de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ sont très faibles par rapport aux variations de géométrie du comprimé formé à partir de la poudre AA $10\ \mu m$. Les mécanismes de densification sont plus difficiles à activer en raison de la taille des particules. De plus, aucune phase de gonflement n'est observée. Pour étudier plus en détail les variations de la géométrie de l'échantillon, seul les variations géométriques du comprimé préparé à partir de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ ont été tracé sur la figure II.20-b. De plus, il est nécessaire de réaliser un "blanc" de l'équipement pour décrire les mécanismes de densification. Les variations de taille de l'échantillon sont très faibles jusqu'à 800°C, à partir de cette température, le retrait commence et se termine vers 1000°C.

Le traitement thermique a été interrompu à différentes étapes :

Les poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$ ont été chauffées à 500°C avec un palier de 15 minutes pour étudier la phase de gonflement de la poudre AA $10\ \mu m$ et pour la comparer avec la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ qui ne présente pas de gonflement. L'échantillon de poudre AA $10\ \mu m$ présente une densité de 56% (inférieure à la densité initiale du comprimé due au gonflement) alors que la densité de l'échantillon formé à partir de la poudre TEKMAT n'a pas changé. La poudre AA $10\ \mu m$ a aussi été chauffée à 800°C sans palier pour étudier la phase de densification rapide (l'échantillon a une densité de 80%).

Afin de figer la microstructure des échantillons frittés avec des cycles interrompus, le refroidissement le plus rapide autorisé par la machine a été imposé (20°C/min).

Utilisation des fractographies

Le comportement ductile du cuivre à la rupture nous a permis d'analyser la cohésion et de mettre en évidence les éventuels mécanismes de consolidation.

Lors de la fracture d'un fritté, les contraintes se concentrent aux cous entre particules, où se produit préférentiellement la rupture. Si le matériau n'est pas consolidé, on observe simplement l'aplatissement des surfaces en contact. S'il est consolidé, les traces de rupture ductile nous permettent de mettre en évidence la consolidation (formation de joints de grains par diffusion). Un matériau ductile se rompt selon les deux chemins décrits sur la figure II.21. Des inclusions (oxydes, impuretés...) ou des pores peuvent être à l'origine des cupules (figure II.21-b). Les cupules sont généralement initiées sur des défauts tels que des inclusions, pores... (figure II.21-a). Le type de rupture et la taille des cupules donnent une indication sur la qualité de la consolidation. L'observation des zones de rupture constitue un moyen pour observer l'évolution, la taille, le nombre et la qualité des zones consolidées.

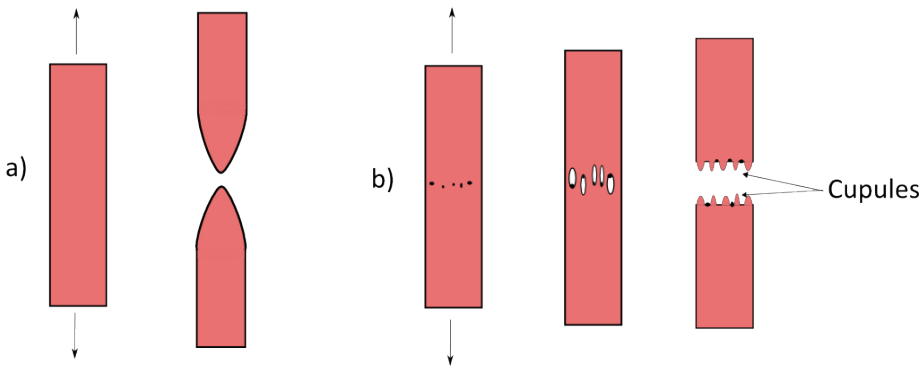


FIGURE *II.21 – Représentation schématique de la rupture ductile a) sans et b) avec inclusions ou pores.*

Étude microscopique des particules lors d'un traitement réducteur et effet de l'hydrogène

La figure II.22 montre une fractographie et une découpe d'un échantillon chauffé à partir de la poudre AA $10\ \mu m$ après un cycle interrompu juste après la phase de gonflement et une fractographie de la poudre TEKMAT chauffée avec le même cycle sans phase de gonflement.

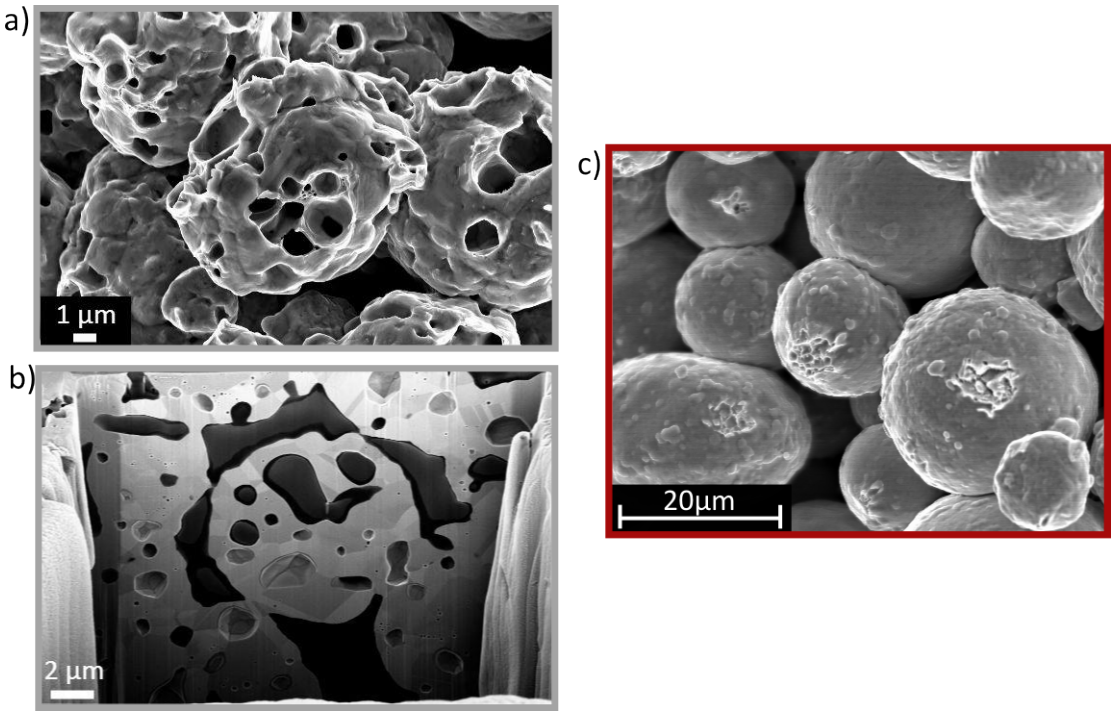


FIGURE *II.22 – a) Fractographie et b) découpe de la poudre AA* $10\ \mu m$ *chauffée à 500°C pendant la phase de densification après gonflement et c) poudre TEKMAT* $25\ \mu m$ *chauffée à 500°C sans phase de gonflement.*

Pour la poudre AA $10\ \mu m$, les particules sont clairement identifiables et très déformées ; elles ne sont plus sphériques ni lisses en surface et présentent des fissures. Les cupules présentes en surface montrent que les particules ont formé des cous. Une découpe FIB et une observation d'un échantillon imprégné sous vide et poli miroir (figure II.22-b) montrent de nombreux pores internes et externes, ceci est cohérent avec la faible densité relative de l'échantillon (56%). Les pores sombres sont des pores débouchant remplis de résine tandis que les pores clairs sont des pores fermés. Les cous entre les particules qui ne présentent pas de limite (l'interface est continue) et la taille des cupules montrent que la consolidation entre les particules est forte. A l'inverse, les particules de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ ne présentent pas de pores ni de fissures ni de déformations, seules de petites zones de cupules, preuves de la formation de cous et de mécanismes de consolidation, sont observables. Cette petite zone de cupule traduit une petite zone de cohésion associée à des mécanismes de frittage peu avancés. Les fissures et les pores constatés sur la poudre AA $10\ \mu m$ sont dus à l'effet "hydrogen sickness" (provoquées par la pression de gaz dans les pores fermés) (*cf.* Page 58). Les oxydes présents au cœur de la poudre (*cf.* Page 50) se sont réduits pour former de la vapeur d'eau emprisonnée dans le matériau. La poudre TEKMAT, quant à elle, ne présente pas de gonflement car la structure interne ne contient pas d'oxyde.

La figure II.23 représente deux clichés d'une représentation 3D reconstituée d'un petit volume parallélépipédique à partir de sections successives réalisées par FIB sur l'échantillon pendant la phase de gonflement. Sur ces images, la porosité a été rendue transparente afin de se rendre compte de l'intérieur du réseau poreux. Les surfaces orange correspondent à la matière coupée par la surface du petit volume, les surfaces striées grise et blanche correspondent à la surface des particules et les parties noires, des trous débouchants. Le matériau est très poreux, des pores de grande dimension non débouchant se retrouvent au cœur des particules.

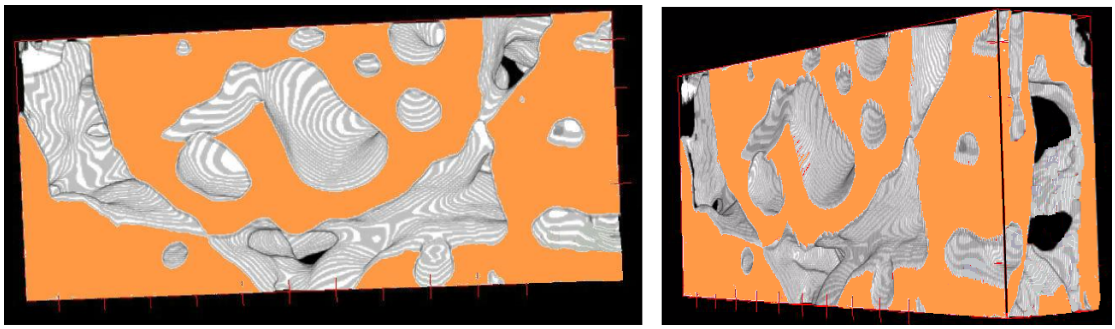


FIGURE *II.23 – Images d'une représentation 3D de l'échantillon fritté sans charge après gonflement.*

La figure II.24-a montre une fractographie de la poudre AA $10\ \mu m$ chauffée à 800°C après un essai interrompu pendant la phase de densification rapide (phase 3). Les particules originales ne sont pas clairement identifiables. Les particules ne possèdent plus de fissures ni de pores débouchants et l'échantillon présente une densité relative proche de 80%. Les cupules sont plus nombreuses et sont plus grandes ce qui traduit que la cohésion de la matière est plus forte.

La découpe FIB (figure II.24-b), de l'échantillon montre quelques pores fermés (4,2%) (zones claires) et des pores ouverts (surfaces noires). Les porosités fermées sont concentrées aux joints triples. Les grains (cristallites) ne présentent pas de limite au niveau des interfaces entre les particules, la cohésion entre les particules est forte. La taille de grain est plus grande en raison de la croissance granulaire. Des macles de croissance sont également observables sur la découpe FIB.

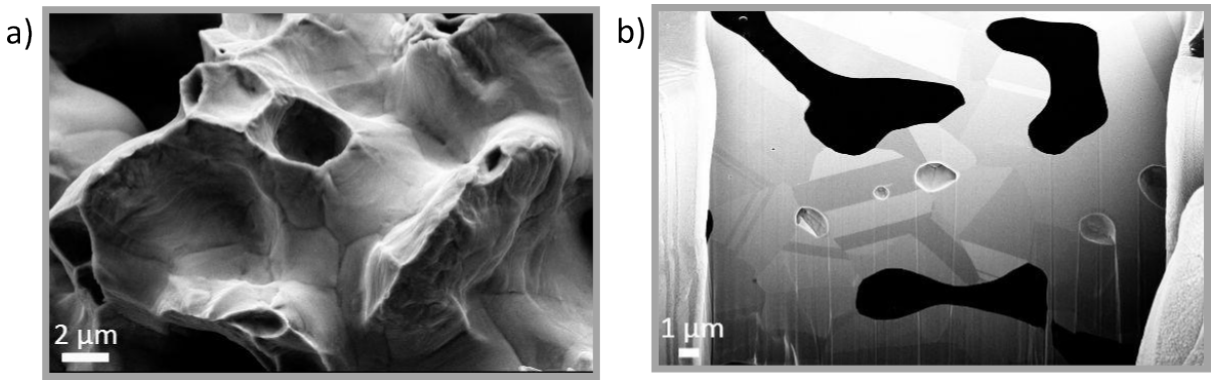


FIGURE *II.24 – a) Fractographie et b) découpe de la poudre AA* $10\ \mu m$ *frittée sans charge pendant la phase de densification rapide.*

Pour la poudre AA $10\ \mu m$, la figure II.25-a montre une fractographie de l'échantillon à la fin du cycle thermique complet. Les particules ne sont plus identifiables. Les cupules recouvrent complètement la surface fracturée comme dans le cas des matériaux complètement denses. L'aspect des cupules montre que la cohésion de la matière est forte. Sur la surface polie (figure II.25-b), le nombre et la taille des pores ont considérablement diminué par rapport aux étapes précédentes.

Pour la poudre TEKMAT $25\ \mu m$, la figure II.25-c montre clairement les particules et quelques ruptures ductiles. Les cupules sont différentes de celles observées lors du traitement à 500°C (plus grandes), les particules sont mieux consolidées. La surface des particules qui présentait des gouttelettes de cuivre (*cf.* page 49) s'est lissée. Les gouttelettes présentes en surface se sont lissées à la surface des particules par des mécanismes de diffusion. Les mécanismes de diffusion et de consolidation ont eu lieu alors que les mécanismes de densification sont très faibles.

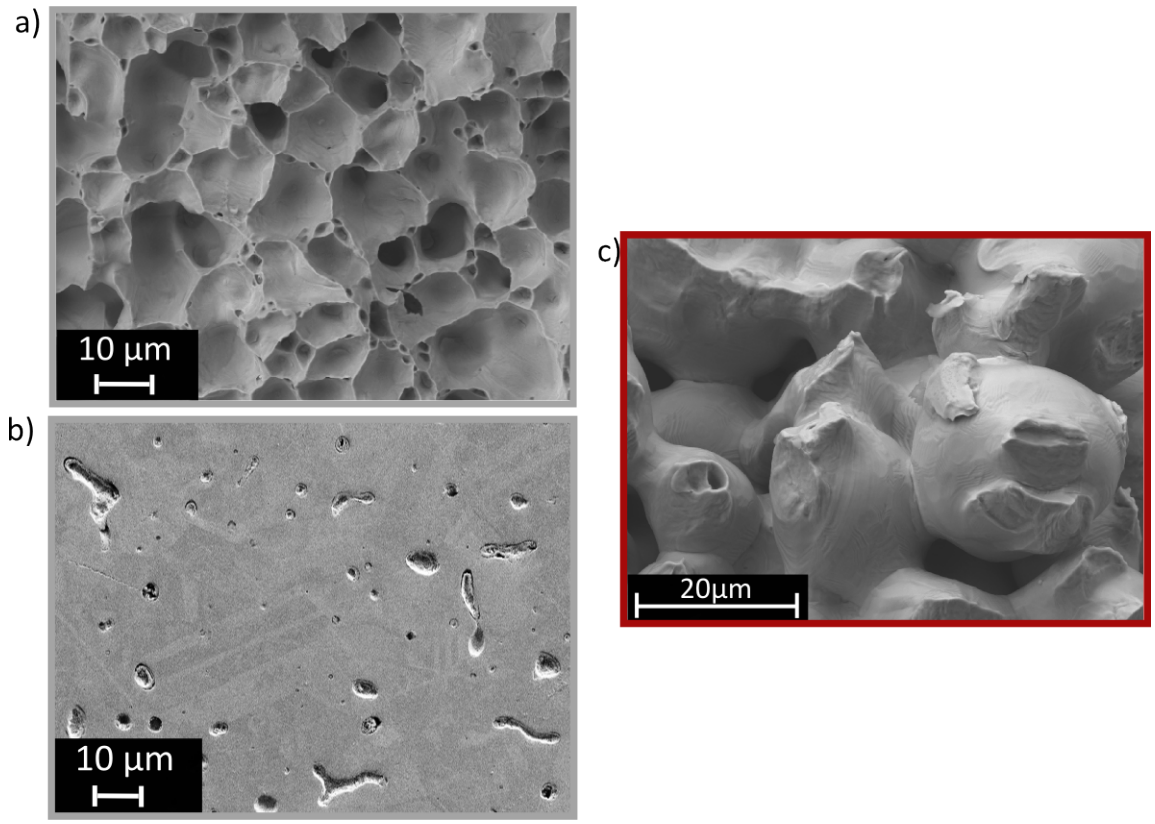


FIGURE *II.25 – a) Fractographie et b) coupe transversales d'un échantillon fritté à partir de la poudre AA* $10\ \mu m$ *et c) fractographie d'un échantillon préparé à partir de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$ *chauffée jusqu'à 1000°C sous atmosphère réductrice.*

Pour la poudre AA $10\ \mu m$ contenant des oxydes à cœur, l'atmosphère réductrice a réduit efficacement ces oxydes. La réduction de ces oxydes a entrainé un gonflement du matériau. Le comprimé s'est consolidé et densifié en raison des mécanismes de frittage qui interviennent peu de temps après la réduction des oxydes. A la fin du frittage, des pores n'ont pas été évacués et restent dans le matériau. En revanche, pour les poudres exemptes d'oxydes à cœur (TEKMAT $25\ \mu m$), aucun gonflement n'est observé et les mécanismes de réduction fissurant les particules et introduisant des pores n'interviennent pas. De plus, du fait de la taille des particules, les mécanismes de consolidation et de densification sont faibles (valeurs de densités initiales et finales très proches, respectivement 71% et 74%).

1.4 Conclusion sur les poudres de cuivre

Pour cette étude, différentes poudres de cuivre ont été sélectionnées avec des caractéristiques morphologiques et chimiques différentes et spécifiques.

Les poudres AA $10\ \mu m$ et AA $70\ \mu m$ sont similaires, seule la taille des particules est différente. Pour la suite, la comparaison des mécanismes de frittage de ces deux poudres permettra d'étudier l'influence de la taille des particules.

Les poudres AA et TEKMAT sont sphériques et lisses en surface malgré quelques aspérités présentes sur la poudre TEKMAT $25\ \mu m$. En revanche, elles présentent plusieurs différences :

- Taille de grain : les poudres AA sont constituées de petits grains ($1\ \mu m$) alors que la poudre TEKMAT présente des particules avec des petits grains (25% de la population avec une taille moyenne de $7\ \mu m$) et des gros grains (75% de la population avec une taille moyenne de $22\ \mu m$) (figure II.26).
- La composition chimique en surface : les deux poudres présentent de l'oxyde cuivreux Cu_2O et de l'oxyde cuivrique CuO en extrême surface. Néanmoins, la couche d'oxyde en surface des particules est bien plus faible dans le cas de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ (quelques nanomètres).
- La composition chimique à cœur : les poudres AA présentent des particules d'oxyde à cœur alors que la poudre TEKMAT en est exempte (figure II.26).

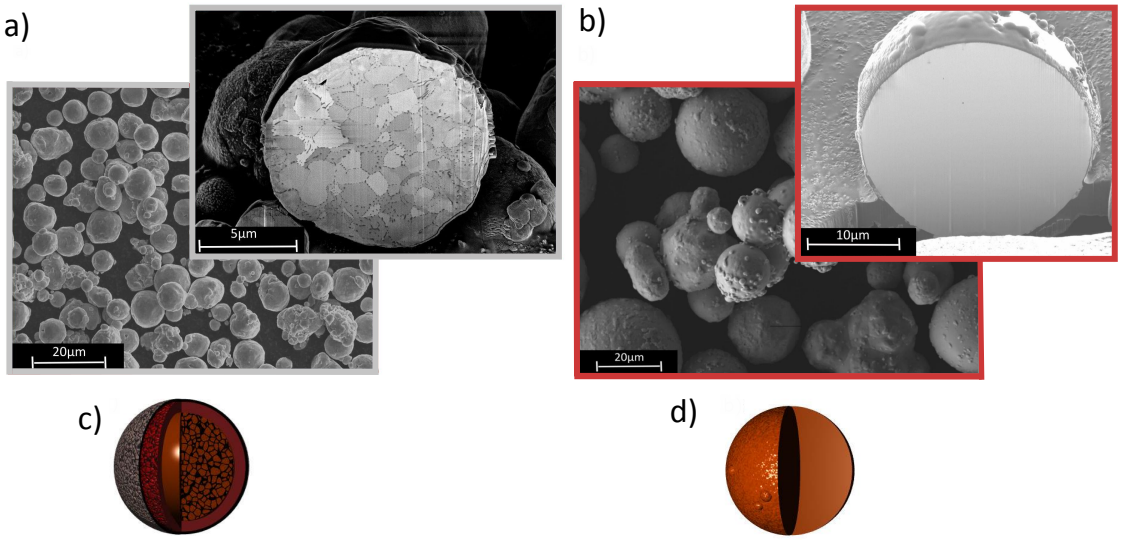


FIGURE *II.26 – Morphologie et découpe des particules des poudres a) AA* $10\ \mu m$ *et b) TEKMAT* $25\ \mu m$ *et représentation schématique de la surface et du cœur des particules de poudres c)APS* $10\ \mu m$ *et* $70\ \mu m$ *et d)TEKMAT* $25\ \mu m$.

Les différences entre les particules des poudres AA et TEKMAT peuvent être résumées par les schémas de la figure II.26. Ces schémas ne rendent pas compte de l'épaisseur ni de la quantité réelle d'oxyde contenue sur les particules mais ils permettent de garder en tête les différences majeures entre ces deux poudres :

- La structure interne des particules,
- La composition chimique interne des particules,
- La composition de la couche surfacique,

Dans la suite, ces images permettront une identification rapide de la poudre utilisée pour les différentes études.

A froid, les particules se déforment plastiquement sous l'action d'une pression et la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ se comprime à plus basse pression.

L'étude de l'oxydation de la poudre TEKMAT permet de s'assurer de la transformation de poudre de cuivre exempte d'oxyde en poudre présentant des particules recouvertes d'une couche d'oxyde de 70 nm et 150 nm à la surface sans agglomérats pour l'étude de l'effet de l'oxyde sur les mécanismes de frittage (*cf.* Chapitre 3). L'étude de la réactivité des poudres lors d'un traitement thermique permet de faire les constats suivants :

- Pour la poudre AA $10\ \mu m$, deux pertes de masse en ATG correspondent à deux types de réduction. Le CuO se réduit plus tôt (complètement réduit à 300°C) que le Cu_2O (presque complètement réduit à 450°C).
- La faible perte de masse lors de la réduction de la poudre TEKMAT confirme la faible quantité d'oxyde.
- sous l'action de la température, le comprimé se consolide par développement des zones de cohésion entre les particules. Ce développement différent selon les poudres traduit des mécanismes de consolidation différents.
- Les particules de la poudre AA $10\ \mu m$ gonflent en raison de la réduction à cœur de l'oxyde qui conduit à la formation de molécules d'H_2O, puis la poudre se densifie ; L'effet de l'oxyde lors d'un traitement thermique sous H_2 est illustré par le schéma de la figure II.27.

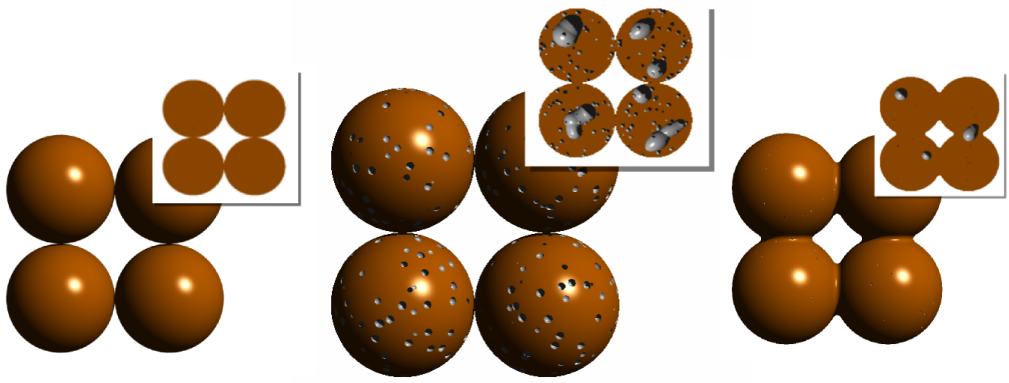


FIGURE *II.27 – Schéma représentant les différentes étapes du gonflement lors d'un traitement thermique sous hydrogène d'une poudre présentant des oxydes à cœur (poudre AA* $10\ \mu m$*).*

Section 2

Frittage SPS des poudres de cuivre

L'objectif de cette section consiste à établir un protocole permettant de conduire, de manière reproductible, l'ensemble des essais SPS qui seront réalisés au cours de ce programme. Le SPS est un dispositif de frittage flexible pour lequel il est possible de modifier de nombreux paramètres. Pour ce faire, des paramètres de frittage dits "classiques" seront fixés et un cycle thermique sera établi pour constituer un essai de référence.

Afin de comprendre le fonctionnement du SPS, les différentes grandeurs caractéristiques de frittage par SPS (température, courant, retrait...) ont été suivies dans le cas d'un essai de référence. Des simulations numériques permettent de localiser le passage du courant au sein de l'outillage et/ou de l'échantillon au cours du cycle et, ainsi d'expliquer l'origine des gradients thermiques.

Les mécanismes engagés lors d'un frittage SPS seront décrits et les caractéristiques cinétiques de frittage (exposant de frittage n et énergie d'activation Qd) seront déterminées à partir des lois de densification (*cf.* page 18). Le frittage des différentes poudres caractérisées précédemment permettra d'étudier et de discuter l'effet d'une poudre sur le frittage.

Enfin, différents paramètres SPS (atmosphères, cycles thermiques et nature du courant) seront modifiés pour étudier leurs effets sur les mécanismes de frittage.

2.1 Protocole, paramètres et cycle thermique de référence

2.1.1 Dispositifs SPS et outillage

Les dispositifs de frittage SPS : HPD10 et HPD125

Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été frittés dans les fours de frittage SPS HPD10 et HPD125 commercialisés par la société FCT Systeme GmbH. Les machines FCT HPD125 et HPD10 ont été acquises en 2009 et 2013 respectivement, financées par le Conseil Régional de Bourgogne, l'état et le FEDER. Le tableau II.2 résume les caractéristiques des deux machines.

En vue de comparer les deux machines, un même cycle mené avec les mêmes outillages a été mis en œuvre (*cf.* annexe page 188). En revanche, seule la chambre du four HPD125 peut permettre d'utiliser une atmosphère d'hydrogène.

Tableau II.2 – Caractéristiques des machines SPS utilisées.

Type de machine	dimensions des composants (mm)	force maximale (kN)	tension maximale (V)	courant maximum (A)	puissance de chauffe maximale (kW)
HPD10	50	100	7.2	5500	37
HPD125	150	1250	8	24000	180

Outillage SPS

Des matrices de diamètre intérieur de 8 mm à 30 mm peuvent être insérées dans le dispositif HPD10 (volume de la chambre plus réduit que celle du dispositif HPD125). La matrice de diamètre 30 mm peut aussi être utilisée dans le dispositif HPD125 (la plus petite taille de matrice tolérée par ce dispositif). De ce fait, et afin d'économiser la poudre pour multiplier les essais, les matrices de diamètre intérieur 30 mm ont été sélectionnées pour la plupart des essais (notamment pour les essais de référence). Des matrices de diamètre intérieur 8 mm ont été utilisées pour quelques études sur les vitesses de densification qui nécessitent une précision élevée (un ratio épaisseur/diamètre élevé limite les perturbations sur le déplacement des pistons). Les dimensions des deux matrices sont présentées figure II.28.

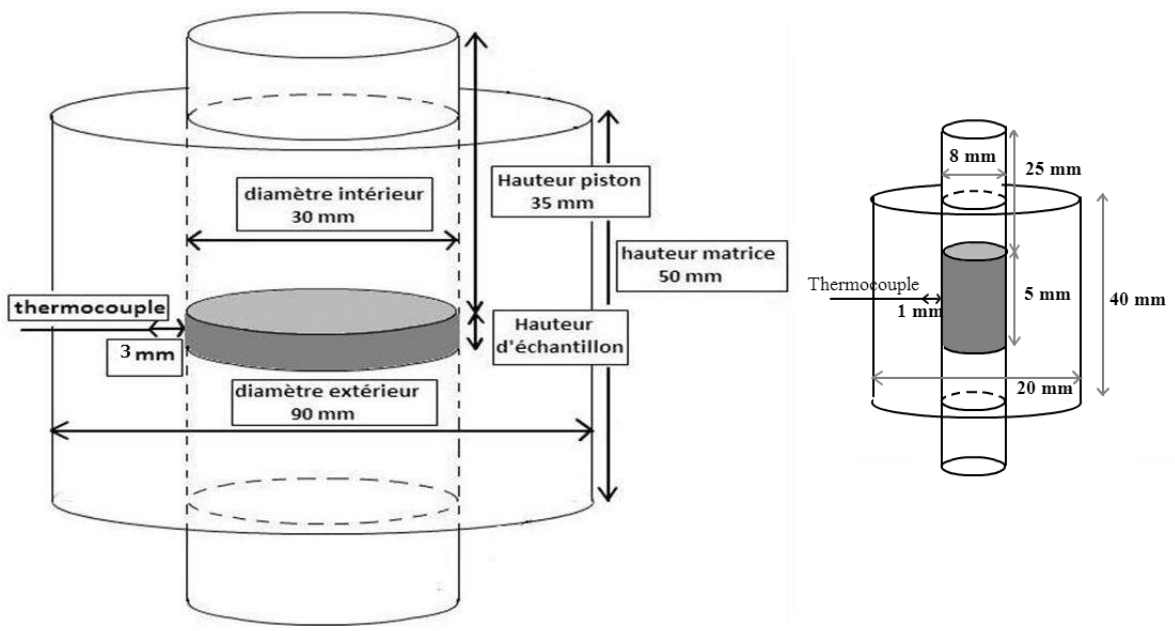


FIGURE *II.28 – Dimensions des matrices SPS.*

Les matrices, pistons et spacers utilisés sont en graphite (Mersen grade 2333). La résistivité du matériau est de $1,6 \cdot 10^{-3}\ \Omega/\mathrm{cm}$ et la conductivité thermique est de $80\ \mathrm{W/m}$. Ces données sont importantes pour la compréhension du passage du courant au sein de la matrice et de l'échantillon en fonction de la résistivité du matériau (2.1.1). Une feuille de papyex est placée autour de l'échantillon cylindrique et aux extrémités du cylindre en contact avec les pistons pour améliorer les contacts électriques entre les pistons et la matrice et pour faciliter l'extraction de l'échantillon.

Le relevé de la température se fait au moyen d'un thermocouple de type K situé à mi-hauteur de la matrice (Figure II.28) à $1\ \mathrm{mm}$ ou $2\ \mathrm{mm}$ de l'échantillon. Pour limiter les échanges thermiques entre l'échantillon et l'enceinte, une feutrine de carbone est placée systématiquement autour de la matrice.

2.1.2 Mise en place de l'échantillon

Une fois le papyex et le piston inférieur positionnés, 20g de poudre sont introduits dans la matrice en graphite. Dans un souci de limiter l'oxydation des poudres métalliques, la poudre a été insérée dans la matrice avec précaution dans un milieu faiblement concentré en oxygène (boite à gants sous atmosphère d'Argon). Une fois le piston supérieur en place, une charge uniaxiale de $12,5\ \mathrm{kN}$ (pression de $16,6\ \mathrm{MPa}$ sur une matrice de diamètre $30\ \mathrm{mm}$) est appliquée au système via une presse hydraulique.

La hauteur des pistons débouchant est mesurée avant chaque essai afin de s'assurer que le thermocouple est bien situé à mi-hauteur de l'échantillon. La matrice est ensuite entourée par une feutrine, isolant thermique qui permet d'homogénéiser la température au sein de la matrice et de l'échantillon. L'ensemble est ensuite placé entre deux spacers.

2.1.3 Paramètres SPS et conditions de frittage de référence

Pour comprendre les mécanismes SPS, différents paramètres ont été fixés pour les essais de référence. Ces paramètres seront modifiés pour étudier leurs effets sur les mécanismes de frittage. Ils correspondent à des cycles thermiques ou un environnement classique pour un frittage SPS. Les différents paramètres seront comparés systématiquement aux essais de référence.

Conditions de frittage des essais de référence

La pression lors du cycle thermique a une forte influence (*cf.* page22). Dans l'objectif de mettre en avant les éventuels effets du SPS, une faible pression a été sélectionnée. Ainsi, les forces minimales de chaque machine (HPD 10 et HPD 125) ont été appliquées (respectivement $3\ \mathrm{kN}$ et $20\ \mathrm{kN}$) correspondant à des pressions de $4\ \mathrm{MPa}$ et $28\ \mathrm{MPa}$ (pour des matrices de diamètre $30\ \mathrm{mm}$).

L'atmosphère de frittage est un facteur important pour maitriser la réactivité de la poudre avec l'atmosphère au cours du frittage (*cf.* page 21). Le vide au sein de la chambre limite l'oxydation du cuivre lors du traitement thermique et la dégradation de la matrice en carbone. Le vide de la chambre est de 0,02 mbar. Il est souvent considéré que le carbone constituant les outillages SPS, placé autour de la poudre, agit comme un réducteur. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement (*cf.*page 100).

Le SPS permet d'engager des rampes de montée en température élevées (au-delà de 500°C/min). Une rampe de montée en température de 50°C/min a été sélectionnée. Cette rampe de montée en température, relativement lente pour un dispositif SPS, permettra de maitriser le chauffage et d'éviter les effets propres associés à une montée en température élevée. Le rôle de ces montées rapides sera abordé ultérieurement (*cf.* page 103).

La figure II.29 montre les différentes étapes pour la réalisation des essais de frittage et les conditions de frittage des essais de référence. Dans un premier temps, le vide est mis en place dans l'enceinte pour atteindre 0,02 mbar. Ensuite le dispositif impose la charge avant de commencer à chauffer jusqu'à la température finale. La rampe de montée en température est imposée par la durée du segment et la différence de température entre le début et la fin du segment. La température finale du cycle n'est pas fixée (entre 700°C et 900°C) car elle est inhérente à la poudre. Enfin, l'échantillon est refroidi tout en conservant la charge.

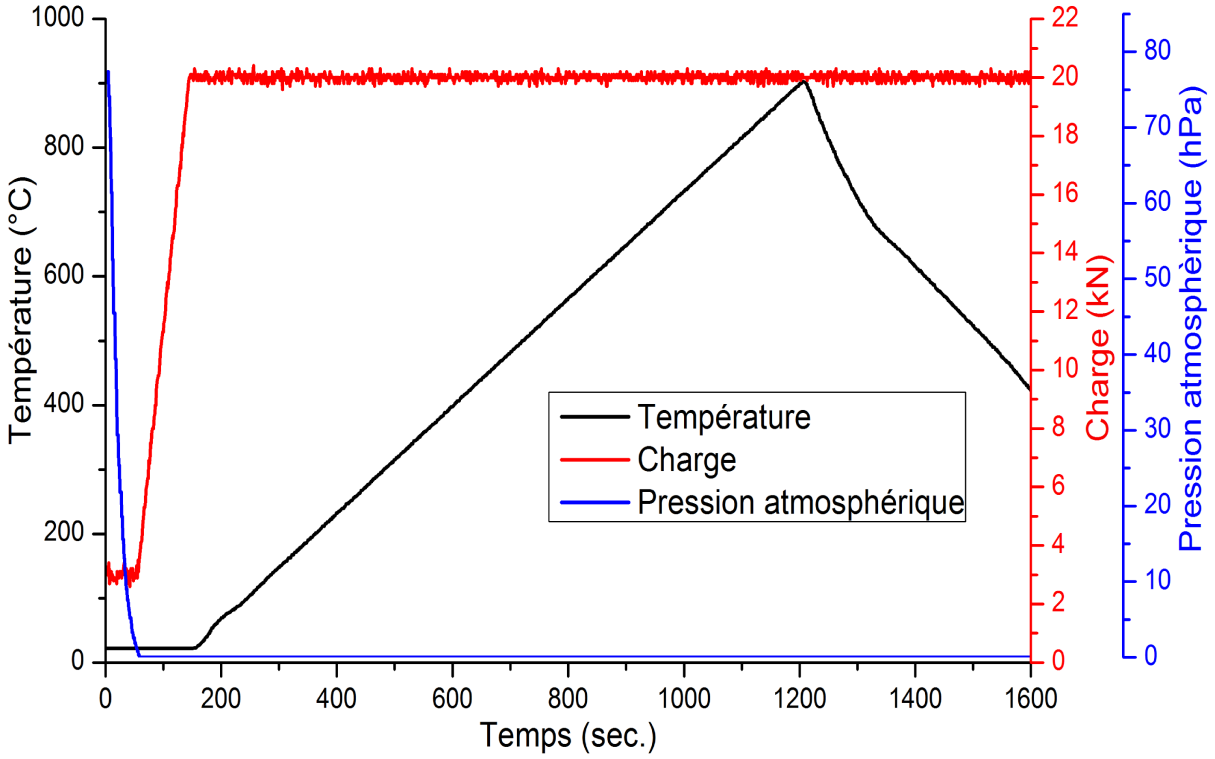


FIGURE *II.29 – Pression atmosphérique, température et charge mesurées pour le cycle de frittage de référence.*

Paramètres de courant pour les essais de référence

Les pulses définissent l'allure du courant délivré par la machine (*cf.* page 29). Plusieurs études mettent en avant l'effet des pulses. Avant d'étudier l'influence de l'utilisation d'un courant pulsé sur la formation des cous entre les particules, un courant « continu » sera imposé. La séquence 20-0-1-0 a donc été appliquée pour le cycle de référence. Ce qui signifie qu'un unique pulse d'une durée de 20 ms est répété sans interruption. Toutefois, son intensité n'est pas constante. En effet, pour respecter la consigne de température, le SPS régule le courant à appliquer.

Deux séquences de pulses sont présentées figure II.30 pour illustrer un courant avec les paramètres de pulses 20-0-1-0 (signal continu), ou 2-1-12-6 (signal fortement pulsé). Dans la partie 3.3, le courant réel délivré au cours du cycle thermique sera mesuré.

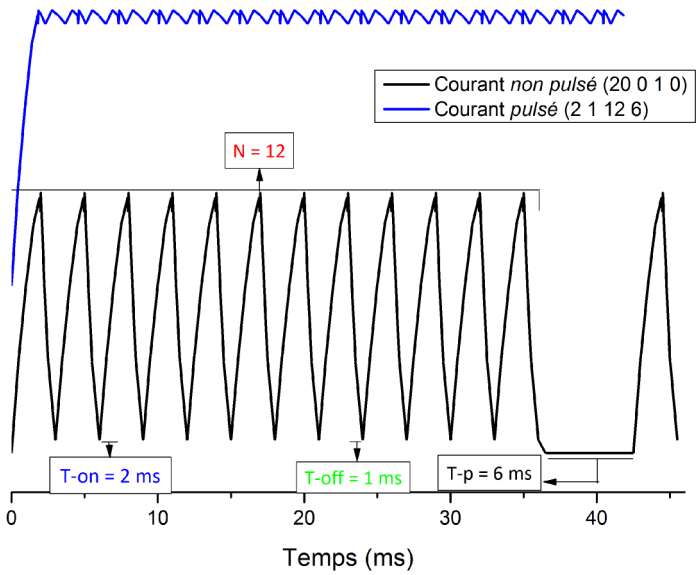


FIGURE *II.30 – Représentation schématique du courant avec les configurations des pulses utilisées pour des essais de frittage engageant un courant non pulsé (20-0-1-0) ou un courant pulsé (2-1-12-6).*

2.1.4 Résultats de frittage et simulations pour un frittage de référence

Dilatométrie pour déterminer les températures de frittage

Le dispositif SPS relève plusieurs données au moyen de capteurs telles que la température, la pression, le déplacement des pistons, l'intensité et la tension. Ces données sont mesurées et enregistrées toutes les secondes. Ces données ont été suivies pour un cycle de frittage de référence. Grâce à ces données, la densité de courant et le gradient thermique généré au sein de l'échantillon et de la matrice ont été calculés par simulation. Pour chaque poudre, une courbe de retrait a été mesurée au sein de l'enceinte SPS afin de suivre le frittage complet et de déterminer les températures de frittage. Le déplacement en fonction de la température de la poudre AA 10 µm est présentée figure II.31.

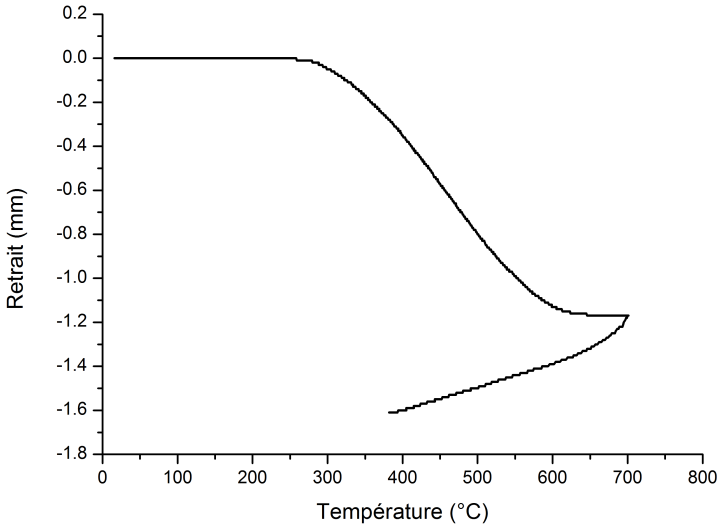


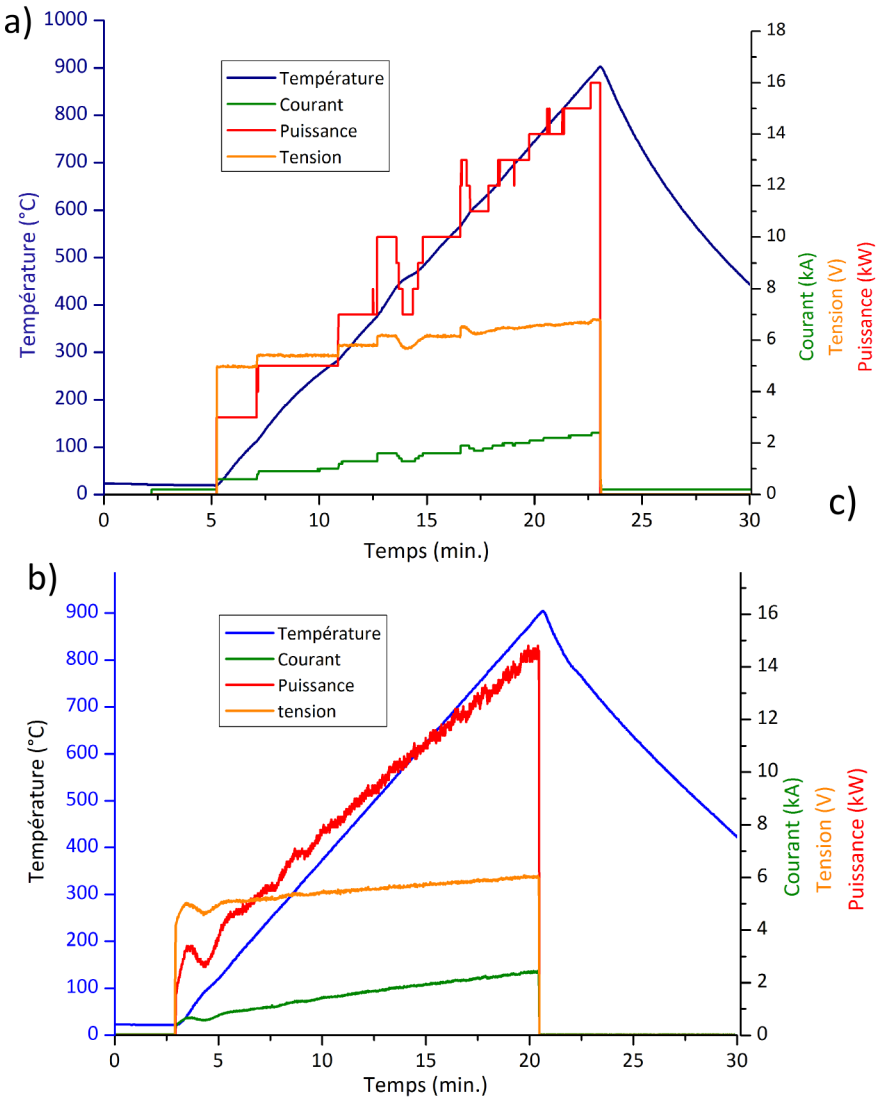
FIGURE *II.31 – Courbe dilatométrique de la poudre AA 10 µm en fonction de la température pour un cycle de référence (chauffage à 50°C/min jusqu'à 700°C et refroidissement, charge de 28 MPa).*

Le frittage commence lorsque les dimensions de l'échantillon diminuent (à 300˚C) et il se termine quand il n'y a plus de retrait (avant 700˚C).

Les mécanismes de consolidation et de densification lors d'un frittage seront suivis au moyen d'essais interrompus positionnés à des températures choisies en fonction de la courbe de retrait. Pour les différentes poudres, les températures de début et de fin de frittage peuvent différer (*cf.* page 89).

Courant, tension et puissance délivrés au cours du temps

Les figures II.32-a et b montrent l'évolution du courant, de la tension et de la puissance en fonction du temps lors d'une montée en température au sein des dispositifs HPD125 et HPD10.



c)

	HPD 125	HPD10
tension (V)	0 - 6.82	0 - 6.08
courant (kA)	1 - 2.4	0 - 2.45
Puissance (kW)	0 - 16	0 - 14.8

FIGURE *II.32 – Suivi du courant, de la tension et de la puissance au cours du temps lors d'une montée en température au sein des dispositifs a) HPD125 et b) HPD10 et c) gamme de valeurs de tension, courant et puissance pour les dispositifs HPD10 et HPD125.*

Les fluctuations de la puissance ne correspondent pas aux pulses (*cf.* page 29) mais aux réponses de la machine pour suivre la consigne en température. Un bon réglage des PID doit permettre de réduire l'amplitude des oscillations de la puissance délivrée. Les pulses ont une période de l'ordre de la milliseconde alors que l'acquisition est réalisée toute les secondes et que chaque mesure intègre un grand nombre de pulses. Pour cette raison et afin d'observer l'impact des pulses sur le signal électrique, un dispositif externe a été introduit pour suivre la tension avec des échelles de temps plus fines (*cf.* page 106).

Pour les deux dispositifs, les valeurs de courant, de puissance et de tension sont nulles avant et après la montée en température. Le tableau figure II.32-c montre les valeurs de la tension, du courant et de la puissance en fonction des dispositifs SPS. Les valeurs de courant et de tension engagées au sein des machines HPD125 et HPD10 sont relativement proches. La puissance délivrée par la machine HPD125 est légèrement supérieure en raison de la dimension des spacers qui est plus grande (volume à chauffer plus grand et inertie thermique).

Simulation thermique et électrique de l'ensemble spacers, pistons, matrice et échantillon

Les simulations permettent de connaitre la répartition de la densité de courant (et donc la distribution de la température) au sein du montage SPS composé des spacers, des pistons, de la matrice et de l'échantillon en fonction du temps. Ces simulations ont été menées avec le module thermo-électrique implanté dans le logiciel ABAQUS. Les conditions initiales, les conditions aux limites, les géométries de montage et les équations différentielles de chaleur sont détaillées dans l'annexe (*cf.* page 181).

Distribution de la densité de courant

Le courant permet le chauffage du système SPS par effet Joule. L'étude du passage du courant permet de comprendre l'origine des gradients thermiques et de vérifier qu'une part non négligeable du courant passe dans l'échantillon. Cette information est essentielle pour savoir si les mécanismes de frittage peuvent être activés par la présence de ce courant (*cf.* page 31) qui conduit au chauffage interne de l'échantillon par son propre effet Joule. La figure II.33 permet d'observer la densité de courant au sein du système au début et à la fin du cycle. Les propriétés électriques du cuivre varient en fonction de la densité et de la température de l'échantillon (*cf.* page 41). Pour ces résultats, aux premiers instants du frittage, l'échantillon à l'état pulvérulent a une conductivité difficile à mesurer. Ces valeurs de conductivité thermique et électrique ont été estimées à partir de la littérature et des limites des outils de mesure. Néanmoins ces valeurs influent très faiblement sur les résultats de simulation dès que le matériau commence à se consolider.

La densité de courant est plus élevée lorsque la section des éléments diminue (passage du spacer au piston). Dès le début du frittage, le courant passe essentiellement à travers l'échantillon malgré une densité de courant légèrement plus faible au bord. A la fin du cycle, le courant passe majoritairement dans l'échantillon et de façon uniforme. La densité de courant est très concentrée dans les pistons et dans l'échantillon.

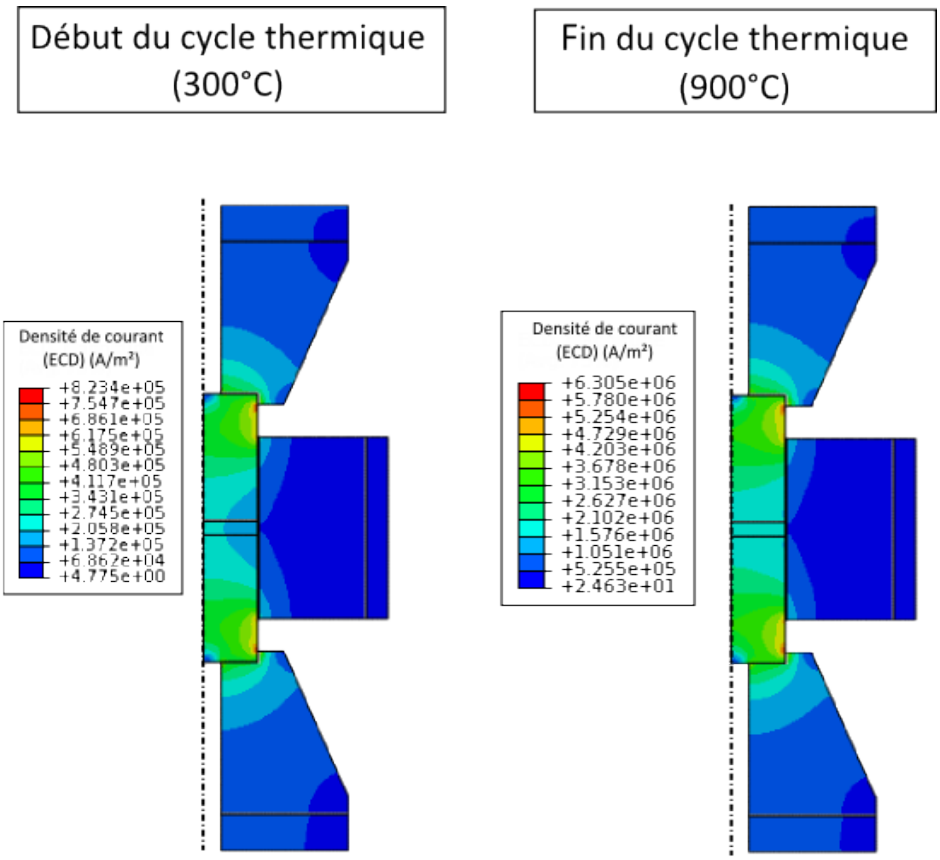


FIGURE *II.33 – a) Distribution de la densité de courant au sein du SPS au début du cycle, à 300°C (début de la consolidation des particules) et à la fin du cycle, à 900°C dans le cas du cycle de référence.*

Température

La figure II.34 montre la distribution de la température au sein des outillages SPS (spacers, pistons et matrice) au début (300°C, premiers instants de la consolidation) et à la fin du cycle thermique (900˚C) et au sein de l'échantillon à la fin du cycle en utilisant le cycle de frittage de référence (avec une pression de 4 MPa) pour le dispositif HPD10.

Au sein du dispositif, les spacers et la feutrine (isolant thermique) sont des points plus froids. L'extrémité des pistons proches de l'échantillon et l'échantillon sont les points les plus chauds. Au début du cycle thermique, l'écart thermique entre le centre et le bord de l'échantillon est de 3˚C. A la fin du cycle, l'écart thermique entre le centre et le bord est de 7˚C. Plus la densité de courant qui traverse les éléments est élevée et plus la température de ces derniers est élevée.

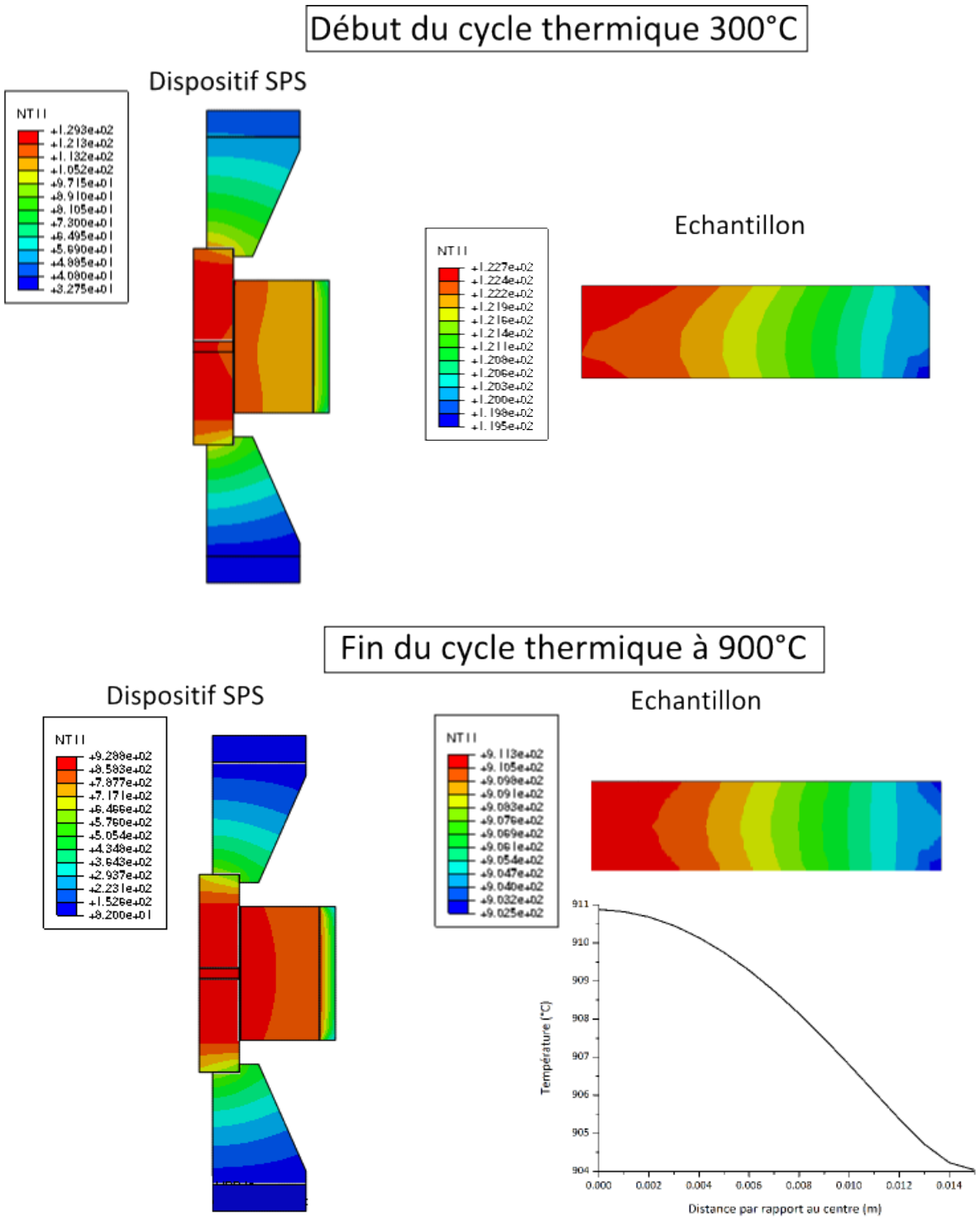


FIGURE *II.34 – Distribution de la température au début et à la fin du frittage des outillages SPS et de l'échantillon et établissement d'un profil thermique radial dans le plan médian de l'échantillon en fonction de la distance au centre de l'échantillon.*

2.2 Mécanismes engagés lors d'un frittage SPS

Cette partie a deux objectifs :
- montrer les moyens utilisés (courbes de retrait, fractographies...) pour décrire les mécanismes de frittage,
- dresser une liste des différents mécanismes de frittage qui peuvent intervenir lors d'un frittage sous charge (sans se focaliser sur l'effet du courant).

2.2.1 Mécanismes de plasticité

Dans les dispositifs SPS et HP, une force motrice supplémentaire au frittage est apportée par l'application d'une charge uniaxiale (*cf.* Page 18). Pour un cycle thermique donné, une charge plus élevée permet une densification plus précoce en termes de température et de temps (figure II.35)). De plus, une pression plus grande entraine une densité initiale plus grande qui facilitera les mécanismes de densification intervenant pendant le traitement thermique.

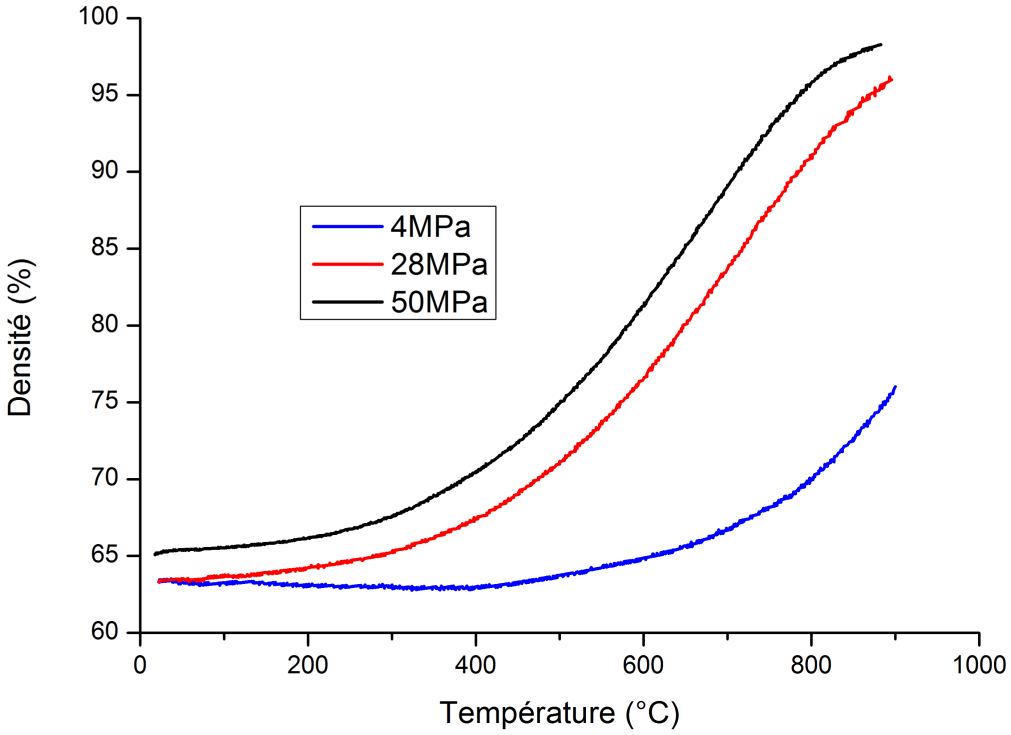


FIGURE *II.35 – Densité en fonction de la température lors d'un frittage SPS de la poudre TEKMAT* 25 µm *à différentes pressions avec le cycle de référence.*

En termes de mécanismes, les déformations induites s'apparentent au fluage et peuvent donc mettre en jeu différents mécanismes comme : le fluage par diffusion (pour des contraintes faibles, analogues aux forces motrices de frittage), la déformation plastique associée aux mouvements des dislocations (pour des contraintes locales relativement élevées).

Déformation plastique des particules

La charge uniaxiale appliquée au cours du cycle conduit à des contraintes concentrées au niveau des contacts qui entrainent l'aplatissement des particules par déformation plastique. Ces déformations sont effectivement observées et corrélées à l'avancement de la densification. Les contacts sont d'autant plus larges que la densification progresse. Vers 300˚C (pour les poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$), les particules ne sont plus tout à fait sphériques. Cette déformation plastique progresse avec la température et le temps.

Les faciès de rupture d'échantillons frittés préparés à partir de la poudre AA $10\ \mu m$ (figure II.36-a et b) sont constitués de particules arrondies et plates aux contacts. A la même température, la déformation des particules de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ (figure II.36-c et d) est plus faible. Cette observation révèle un comportement mécanique différent selon la nature des poudres.

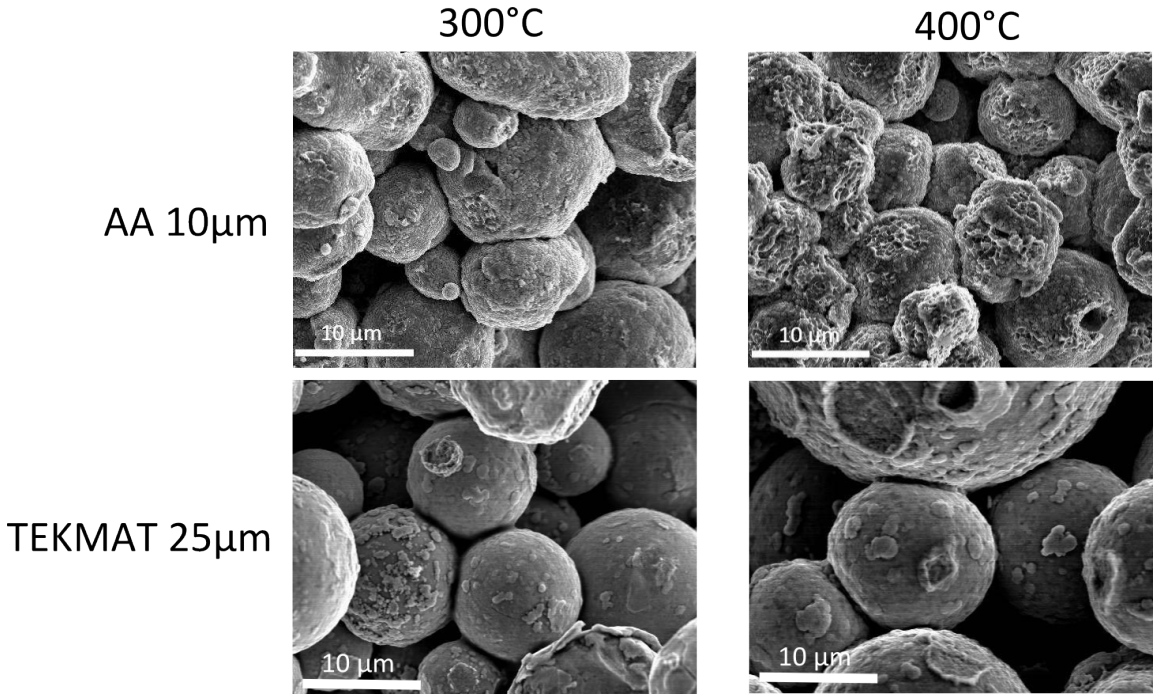


FIGURE *II.36 – Faciès de rupture des échantillons frittés à 300˚C et b) 400˚C à partir de la poudre AA* $10\ \mu m$ *et à c) 300˚C et d) 400˚C à partir de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$

Observation de la zone de contact

L'observation de la zone de contact est susceptible de renseigner sur les mécanismes mis en jeu. Lors d'un frittage naturel (sans charge) les cous "classiques", pour des particules sphériques, forment des ménisques dont la théorie du frittage en phase solide prévoit l'évolution (extension, rayon de courbure) [58] [44]. La figure II.37-a montre une morphologie conventionnelle de cous formés lors d'un frittage sans charge. Pour les poudres frittées sous charge, un simple aplatissement au niveau des contacts peut être observé aux premiers instants du frittage (figure II.37-b). Des « bourrelets de matière » peuvent être également mis en évidence lors d'un frittage sous charge. Ces bourrelets de matière pourraient être la conséquence d'un fluage local dans les zones de contact au niveau des cous, c'est à dire là où les contraintes sont plus importantes. Néanmoins, ces cous non conventionnels sont pour certains la preuve d'une fusion locale [100] [32]. Nous reviendrons plus loin sur cette observation.

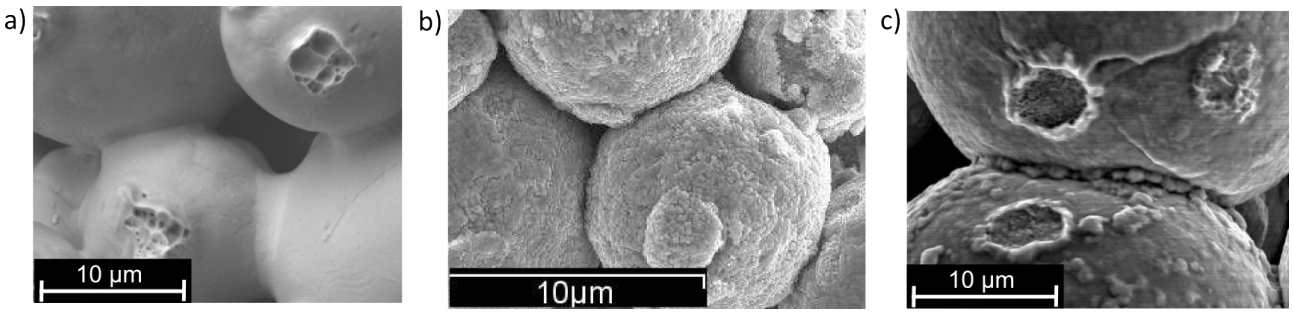


FIGURE *II.37 – a) cous "classiques" observés lors d'un frittage naturel (sans charge), b) zone de contact aplatie aux premiers instants d'un frittage avec charge et c) cous non conventionnel au niveau d'un contact entre deux particules lors d'un frittage sous charge.*

Déformations internes dans les particules

Des sections polies des matériaux élaborés avec la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ ont été analysées par la technique EBSD qui permet de tracer des cartographies montrant les orientations cristallines au sein des particules. La Figure II.38 montre que cette poudre est majoritairement constituée de particules à gros grains comme cela avait été indiqué précédemment (*cf.* page 50). Cette analyse EBSD obtenue sur un échantillon traité par SPS à 600˚C, mais déjà densifié, montre également que les particules polycristallines, à petits grains subissent les plus fortes déformations alors que les particules à gros grains sont peu déformées. Ceci suggère des mécanismes de déformation faisant intervenir les joints de grains.

De plus, dans certaines particules (parmi les plus grandes), les gradients de couleur indiquent des changements progressifs d'orientation cristallographique, révélant ainsi des déformations internes au cœur du matériau, ce qui suggère des mécanismes volumiques de plasticité à chaud.

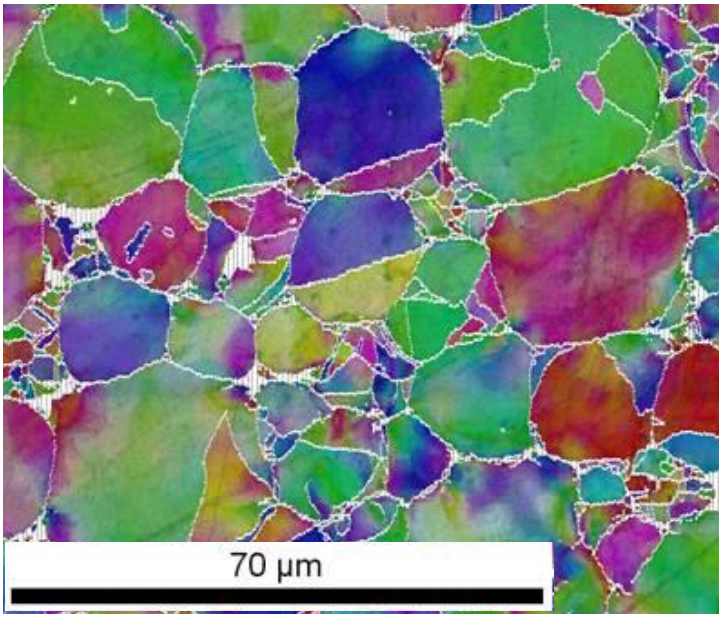


FIGURE *II.38 – Analyse EBSD d'un échantillon fritté à 600˚C à partir de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$.

2.2.2 Mécanismes de diffusion

Observation des mécanismes de consolidation

Si la déformation plastique assure une grande partie de la densification, la cohésion du matériau n'est obtenue que par la transformation des zones en contact aux joints de grains par des mécanismes « chimiques » d'adhésion et de diffusion. Ainsi, si les fractographies du matériau fritté à 300˚C montrent surtout un aplatissement des contacts, les mêmes fractographies réalisées sur des échantillons frittés au-delà de 400˚C montrent de nombreuses zones de rupture (figure II.39-a). La présence de cupules témoigne d'une rupture ductile et, donc de l'existence d'une cohésion entre les particules, elle-même associée à des mécanismes de consolidation et de transport de matière (*cf.* page 66).

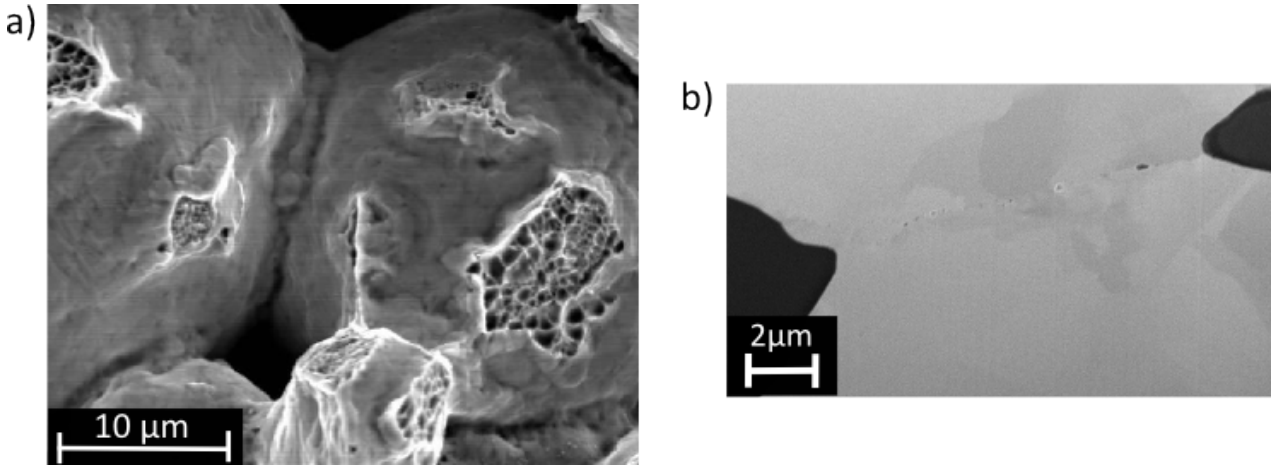


FIGURE *II.39 – a) Faciès de rupture et observation de cupules, et b) découpe FIB d'un échantillon fritté à 700˚C à partir de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$.

Les coupes FIB permettent l'observation des zones de contact entre les particules sans les endommager. La figure II.39-b montre l'état de l'interface entre deux particules. La continuité de cette interface caractérise une consolidation forte.

L'ensemble des observations indique l'activation de mécanismes de transport de matière par diffusion associés à la formation de joints de grains et à la migration des joints de grains.

2.2.3 Densification : Exposant de contrainte *n* et énergie d'activation *Qd*

Dans le but d'étudier les mécanismes de densification prépondérants durant le frittage SPS, l'équation 5 faisant intervenir les paramètres de frittage expliqués page 18 est utilisée. Dans cette étude, seule la poudre TEKMAT a été traitée en utilisant les conditions de frittage SPS des essais de référence.

Description des cycles thermiques et du retrait associé

L'étude isotherme a été conduite sur des paliers en température lorsque la vitesse de densification est maximale. Un premier cycle sans palier a été réalisé jusqu'à 1000˚C avec une quantité de poudre suffisante pour observer avec précision la vitesse des pistons et déterminer l'acmé de la vitesse de densification de la poudre lorsque la pression appliquée est de $28\ MPa$.

La figure II.40-a montre que la vitesse des pistons est maximale lorsque la température est comprise entre 600˚C et 750˚C.

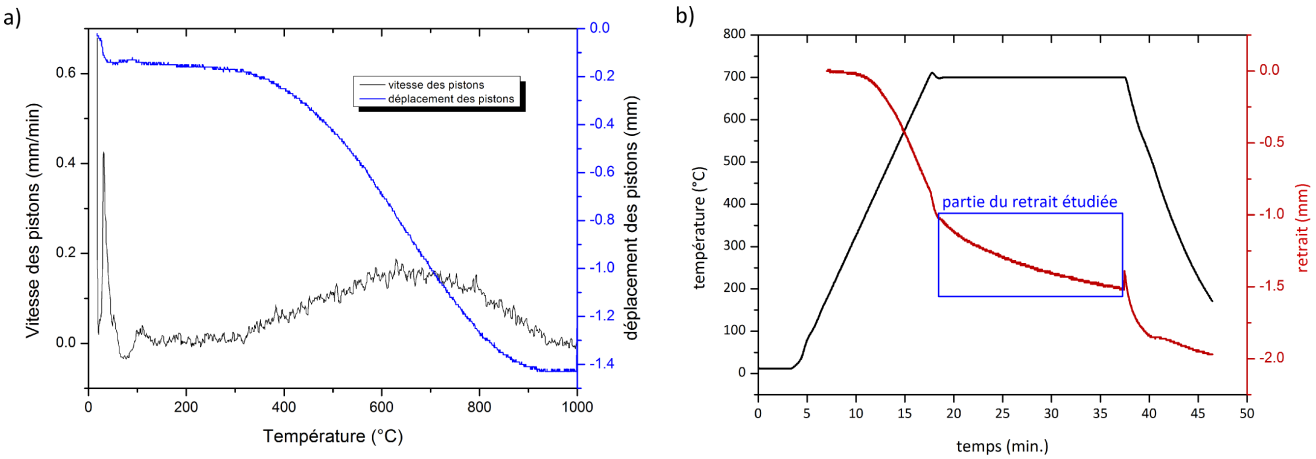


FIGURE *II.40 – a) Retrait et vitesse des pistons lors d'un frittage de la poudre TEKMAT* 25 µm *par SPS sous* 28 MPa *en fonction de la température et b)Retrait et cycle thermique en fonction du temps avec un palier à 700˚C et sous* 28 MPa.

Trois températures de palier ont été sélectionnées, 650˚C, 700˚C et 750˚C pour une pression de 28 MPa. Pendant les paliers, les densités sont comprises entre 80% et 95% et correspondent au domaine de validité de l'équation 5. Pour un cycle thermique identique sous 50 MPa, les températures correspondant à la vitesse de densification maximale sont décalées : trois paliers à 600˚C, 650˚C et 700˚C ont été appliqués.

La figure II.40-b montre un cycle thermique composé d'un palier de 20 minutes à 700˚C et le retrait correspondant lors d'un frittage réalisé sous 28 MPa.

Pour déterminer l'exposant de contrainte *n*, l'équation (5) est transformée en prenant le logarithme des expressions et en regroupant les termes constants dans une constante K1 :

$$\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right) = n\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}} + K_1\right) \tag{16}$$

La densité instantanée et sa vitesse $\frac{dD}{dt}$ sont obtenus à partir du déplacement des pistons qui est suivi en continu. Seul le retrait au niveau du palier thermique est utilisé. La densité instantanée D de l'échantillon est évaluée par :

$$D = \left(\frac{H_f}{H}\right)D_f$$

avec H_f la hauteur finale, H la hauteur instantanée et D la densité finale.

La hauteur finale de l'échantillon est évaluée à partir de la densité finale de l'échantillon mesurée par la méthode d'Archimède (annexe page 175).

La vitesse de densification $\frac{dD}{dt}$ est déterminée à partir de la mesure de la vitesse des pistons :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{V_{piston} * D}{H}$$

Au préalable, la mesure de la vitesse des pistons est lissée pour faciliter l'exploitation des résultats.

Évaluation de μ_{eff} et de σ_{eff}

Les grandeurs μ_{eff} et σ_{eff} sont calculées à chaque instant à partir des relations 7 et 6 (*cf.* page 18).

L'évolution du module d'Young E_{th} en fonction de la température, est prise en compte à partir de la relation proposée par Ledbetter [70] pour le cuivre :

$$E_{th} = -0.05T + 130.00$$

La valeur du coefficient de Poisson, ν_{eff} est fixée à 0,33 quelles que soient la température et la densité de l'échantillon. L'évaluation de la densité instantanée est expliquée précédemment. La densité initiale D_0 est déterminée avant que le retrait débute (proche de 60%).

La contrainte effective appliquée aux cas de compacts poreux, σ_{eff}, est décrite par l'équation (16). La contrainte macroscopique σ_{mac} correspond à la pression de compaction appliquée. Dans notre étude, deux pressions différentes ont été utilisées : 28 MPa et 50 MPa.

Détermination de l'exposant de contrainte n

L'exposant n de contrainte, permet de caractériser les mécanismes de densification. La pente de la droite obtenue en traçant $\ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}))$ donne la valeur de n. Ces courbes sont présentées sur la figure II.41 pour des frittages réalisés sous une pression de 28 et 50 MPa.

Pour les deux pressions, l'exposant de contrainte, *n*, vaut 2 sur un grand intervalle :
- Sous 28 MPa, lorsque $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})$ est supérieur à -6.2, n=2 autrement n=4.
- Sous 50 MPa, lorsque $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})$ est supérieur à -5.8, n=2 autrement $n \simeq 4$.

Cette valeur de n proche de 2 pour le cuivre polycristallin est cohérente avec les données de la littérature. Burton [15] rapporte des valeurs de n=4 pour des fortes contraintes attribuées à des mécanismes de diffusion des dislocations et $n \simeq 1$ à faibles contraintes. Les valeurs faibles de n sont généralement attribuées à des mécanismes de glissement. Dans notre cas, l'application d'une charge plus élevée (50 MPa au lieu de 28 MPa) ne modifie pas les valeurs de n.

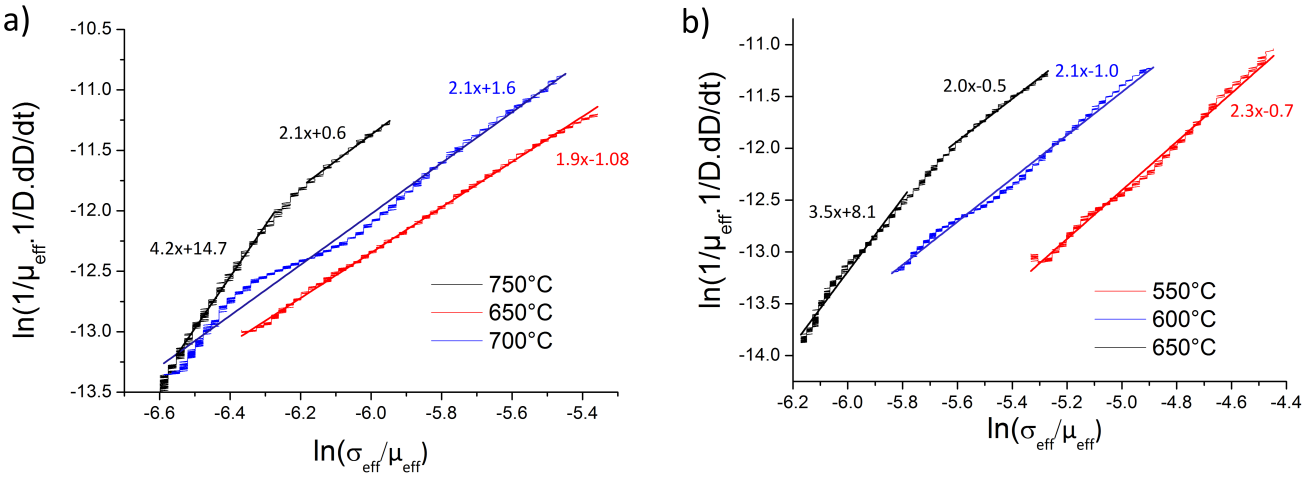


FIGURE *II.41 – Tracé de* $\ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}))$ *pour évaluer l'exposant de contrainte* n *lorsque le frittage est réalisé sous deux différentes pressions de a)* 28 MPa *et b)* 50 MPa.

Détermination de l'énergie d'activation Qd

Une fois la valeur de n connue et, dans l'hypothèse d'une valeur unique pour les mécanismes de densification (Q_d unique) et du paramètre de taille de grain (p unique), la relation 16 devient :

$$\ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = \frac{-Q_d}{RT} + K_2 \tag{17}$$

La figure II.42-a représente l'évolution du terme $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ en fonction de la densité relative instantanée. Une valeur de n est fixée et une valeur de $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ correspondante à n=2 et coupant les trois courbes est sélectionnée. Ici le terme $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ vaut $2 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}.

Finalement la courbe $\ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\frac{1}{T})$ est tracée (figure II.42-b) pour déterminer la pente de la droite et d'évaluer Q_d. Les valeurs de $\frac{Q_d}{R}$ sont de -10581 K^{-1} et -12258 K^{-1}. Ainsi les énergies d'activation Q_d valent respectivement 90 ± 10 kJ/mol et 100 ± 10 kJ/mol pour des pressions appliquées de 28 MPa et 50 MPa.

Feltham [39] montre que l'énergie d'activation dépend de la température de fluage. Celle-ci devient inférieure à 130 kJ/mol quand la température est inférieure à 0,7 Tm (760°C). Wilshire trouve une énergie d'activation de 110 kJ/mol lors du fluage de cuivre polycristallin. Frost et Ashby [42] montrent que les énergies d'activation du cuivre pur pour la diffusion en volume et aux joints de grains valent respectivement 197 kJ/mol et 104 kJ/mol. Ainsi les valeurs de Q_d indiquent que les mécanismes de densification prépondérants engagés lors d'un frittage SPS, pour le matériau étudié, correspondent à des mécanismes de diffusion aux joints de grains.

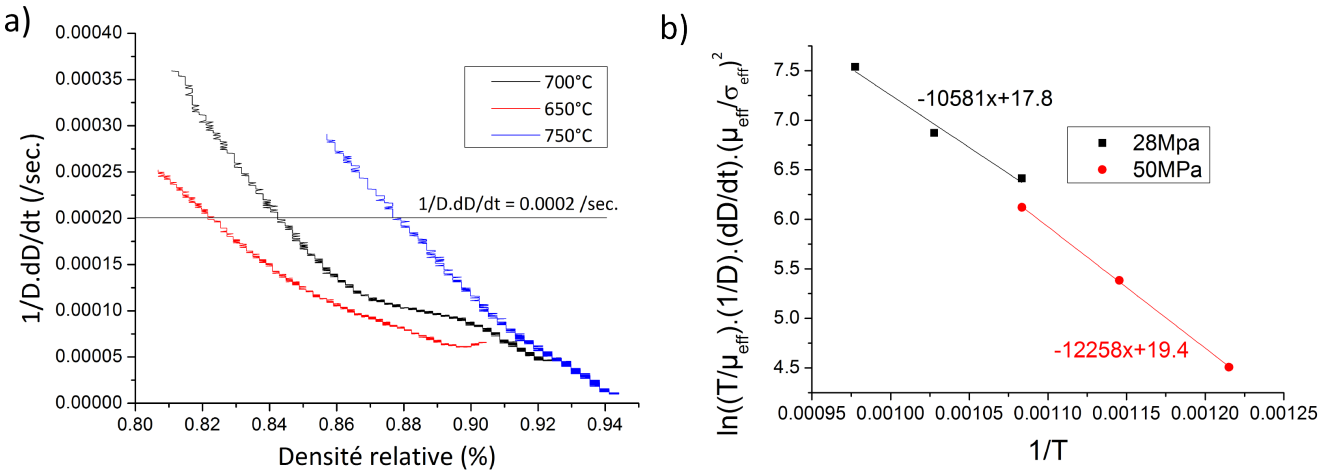


FIGURE *II.42 – a) Méthodologie pour le calcul de l'énergie d'activation apparente pour un exposant de contrainte (n) valant 2. Une valeur de* $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ *est fixée à* $2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$*, pour laquelle la densification est maximale et que* n*=2 et b) Représentation de* $\ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n \frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\frac{1}{T})$*. La pente de la droite extrapolée donne la valeur de* $-\frac{Q_d}{R}$.

Pour les deux pressions étudiées, les valeurs de n et de Q_d traduisent des mécanismes identiques. Les valeurs du coefficient de contrainte correspondent à des phénomènes de glissement aux joints des grains et l'énergie d'activation caractérise une diffusion aux joints de grains.

2.3 Effet de la poudre lors d'un frittage SPS

Les poudres de cuivre utilisées pendant la thèse présentent plusieurs différences (partie 1.4), principalement la taille de leurs particules, la quantité d'oxyde et la structure interne des particules. Les effets de ces trois paramètres sur le frittage SPS ont été étudiés.

Dans un premier temps, pour le frittage des poudres AA $10\ \mu\mathrm{m}$ et TEKMAT $25\ \mu\mathrm{m}$, la densification macroscopique et la croissance des cous seront comparées. Puis, la poudre AA $70\ \mu\mathrm{m}$ sera frittée pour étudier l'effet de la taille des particules. Enfin, l'effet de la microstructure sera discuté en comparant les comportements mécaniques de particules constituées de petits et/ou de gros grains. Le cycle de référence et le dispositif HPD125 ont été utilisés pour réaliser les essais de frittage SPS présentés dans cette partie. Les paramètres de frittage sont décrits dans le tableau II.3.

Tableau II.3 – Récapitulatif de la poudre, du dispositif et des paramètres utilisés pour l'étude de l'effet de la poudre sur les mécanismes de densification et de consolidation impliqués lors d'un frittage SPS.

Effet de la poudre lors d'un frittage SPS						
poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min)	pression (Mpa)	atmosphere	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 125)	50	28	vide	900	constant (20 0 10)
Alfa Aesar 10µm					700	
Alfa Aesar 100 ± 325 mesh						

2.3.1 Densification macroscopique

Densification lors d'un frittage SPS des différentes poudres de cuivre

La figure II.43 montre les retraits lors d'un frittage SPS des poudres AA 10 µm et TEKMAT 25 µm sans prendre en compte la dilatation thermique du système (équipement + échantillon). La dilatation thermique de l'outillage n'a pas été corrigée parce qu'il s'agit du même dispositif de frittage, avec le même outillage et le même cycle thermique. Lors d'un frittage SPS, la poudre AA 10 µm se densifie plus rapidement que la poudre TEKMAT 25 µm malgré la présence d'oxyde au cœur et en surface des particules constituant la poudre AA 10 µm (*cf.* page 47).

La densification de la poudre AA 10 µm commence vers 200°C et finit autour de 700°C. Entre 20°C et 200°C, aucun retrait positif ou négatif n'est observable. Il est courant d'observer une dilatation aux premiers instants du frittage en raison de la dilatation thermique des outils et des particules de cuivre. Dans le cas de la poudre AA 10 µm, un réarrangement des particules doit compenser la dilatation thermique de l'ensemble de l'équipement.

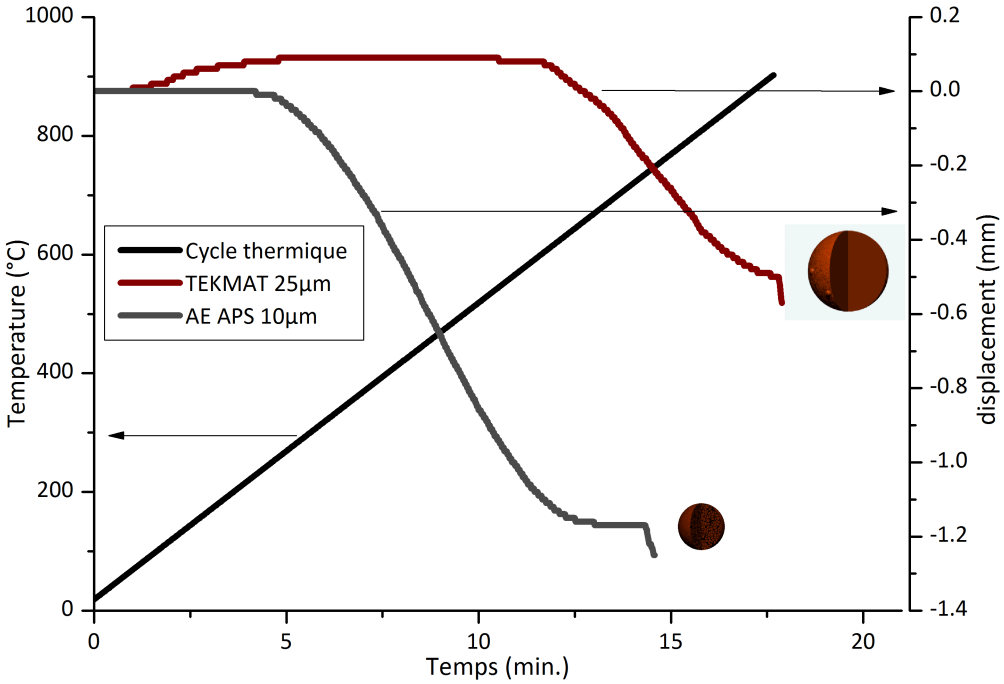


FIGURE *II.43 – Retraits lors d'un frittage SPS des poudres AA* 10 µm *et TEKMAT* 25 µm *sans prendre en compte la dilatation thermique du système (équipement + échantillon).*

Pour la poudre TEKMAT, entre 20°C et 300°C, le cuivre et les pistons se dilatent, puis la poudre se densifie légèrement pour compenser la dilatation thermique (courbe plate). Le retrait commence vers 600°C pour finir après 900°C. Les deux poudres possèdent donc des mécanismes de densification différents. Ainsi, la poudre qui présentait initialement des oxydes et qui se comprimait moins bien à froid (*cf.* 1.2.3) se densifie plus facilement à chaud.

2.3.2 Évolution microscopique de la densification et de la consolidation

La fractographie de l'échantillon fritté à 700˚C à partir de la poudre TEKMAT 25 µm (figure II.44) montre des particules qui ont conservé leur caractère sphérique avec des cupules de rupture (présence de cous). Ces cupules ne sont pas présentes sur l'intégralité de la surface des particules. En revanche, l'échantillon fritté à partir de la poudre AA 10 µm présente une surface complètement recouverte de cupules qui indique que le matériau est dense. La microstructure et les densités relatives des échantillons frittés (respectivement 82,6% et 95,4% pour les échantillons frittés à partir de la poudre TEKMAT 25 µm et AA 10 µm) sont en accord avec l'évolution du retrait en fonction du temps.

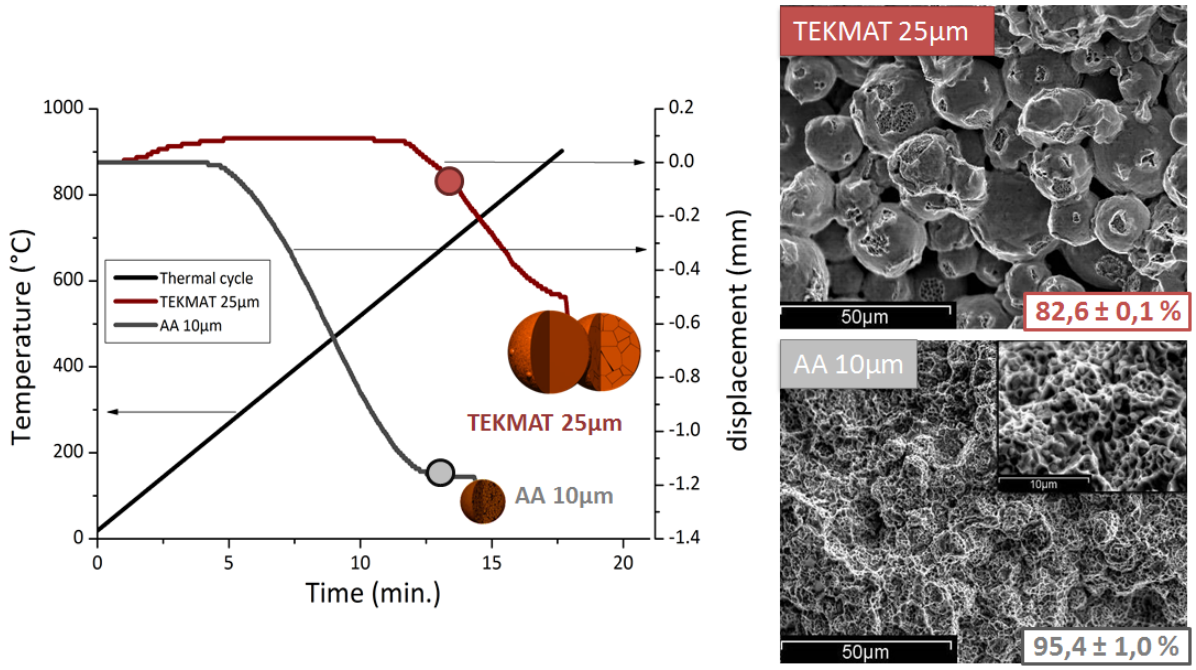


FIGURE *II.44 – Retraits macroscopiques et fractographies des échantillons frittés à 700˚C à partir des poudres AA* 10 µm *et TEKMAT* 25 µm.

Analyse de fractographies

La densification et la croissance des cous sont comparées pour les deux poudres en fonction de la densité des échantillons frittés (figure II.45). L'état de densification est comparé entre les poudres et leurs températures de frittage. On constate un écart en température de frittage élevé entre les deux poudres pour avoir la même valeur de densité (écart de 100˚C autour de 70% puis 200˚C à partir de 80%). Les mécanismes de densification des deux poudres semblent donc être différents.

Pour les deux poudres, à 65% de la densité théorique (température de frittage de 300˚C), les particules sont simplement déformées et en contact, les mécanismes de consolidation (cous) n'ont pas réellement commencé. Les particules AA 10 µm sont facettées alors que les particules TEKMAT 25 µm sont ovales mettant en avant que la déformation plastique des particules est différente selon la nature de la poudre.

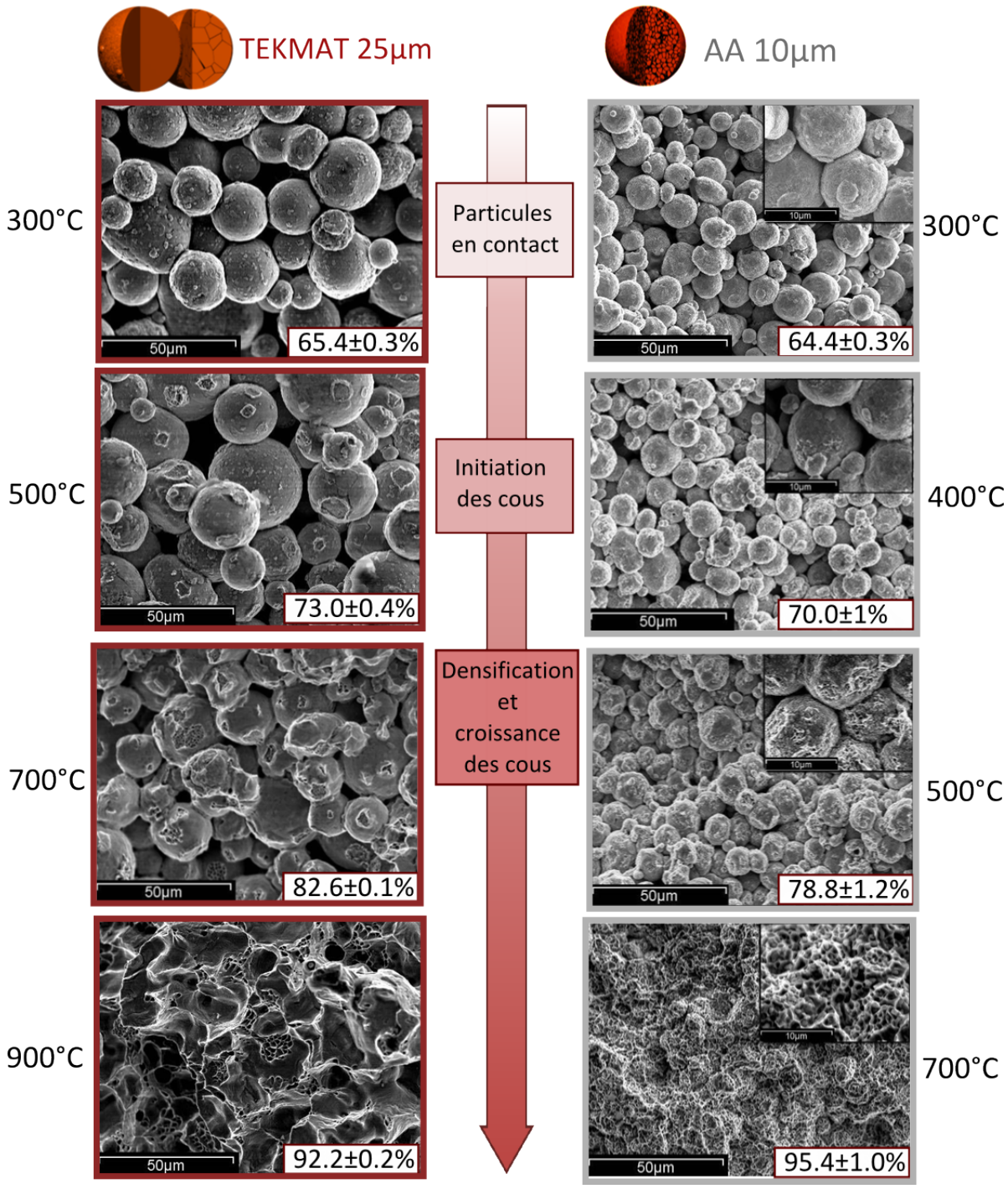


FIGURE *II.45 – Fractographies des échantillons frittés à différentes températures qui montrent l'évolution de la densification et de la croissance des cous en fonction des densités des différentes poudres de cuivre.*

A 70% de la densité théorique, les cupules en surface indiquent le commencement du frittage et des mécanismes de consolidation entrainant une cohésion au niveau des contacts. Ces phénomènes interviennent à la même température (400˚C) pour les deux poudres. Ce mécanisme est activé thermiquement et ne dépend pas de l'état de surface des particules. Néanmoins, l'aspect des cupules diffère selon le type de particules. A 80% de la densité théorique, pour les deux poudres, les surfaces recouvertes de cupules et le nombre de cous ont augmenté, ces derniers croissent avec la température et le temps. Les faciès de rupture sont différents indiquant un comportement au frittage différent. La surface des particules de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ et les cous entre les particules se sont lissés et ont conservé leur aspect sphérique alors que les particules de la poudre AA $10\ \mu m$ sont déformées et facettées.

De plus, les surfaces et les cous ne se sont pas lissés. Enfin, vers 95% de la densité théorique, la surface des échantillons frittés à partir des deux poudres est complètement recouverte de cupules. En revanche, la taille des cupules est très différente ; environ $1\ \mu m$ pour les cupules de la poudre AA $10\ \mu m$ et des cupules plus larges pour la TEKMAT $25\ \mu m$.

Analyse de coupes transversales

La figure II.46 montre des coupes transversales polies d'échantillon frittés à différentes températures. Ces découpes permettent d'observer les interfaces entre les particules, la taille des grains et la porosité au sein de l'échantillon afin de suivre l'évolution du frittage.

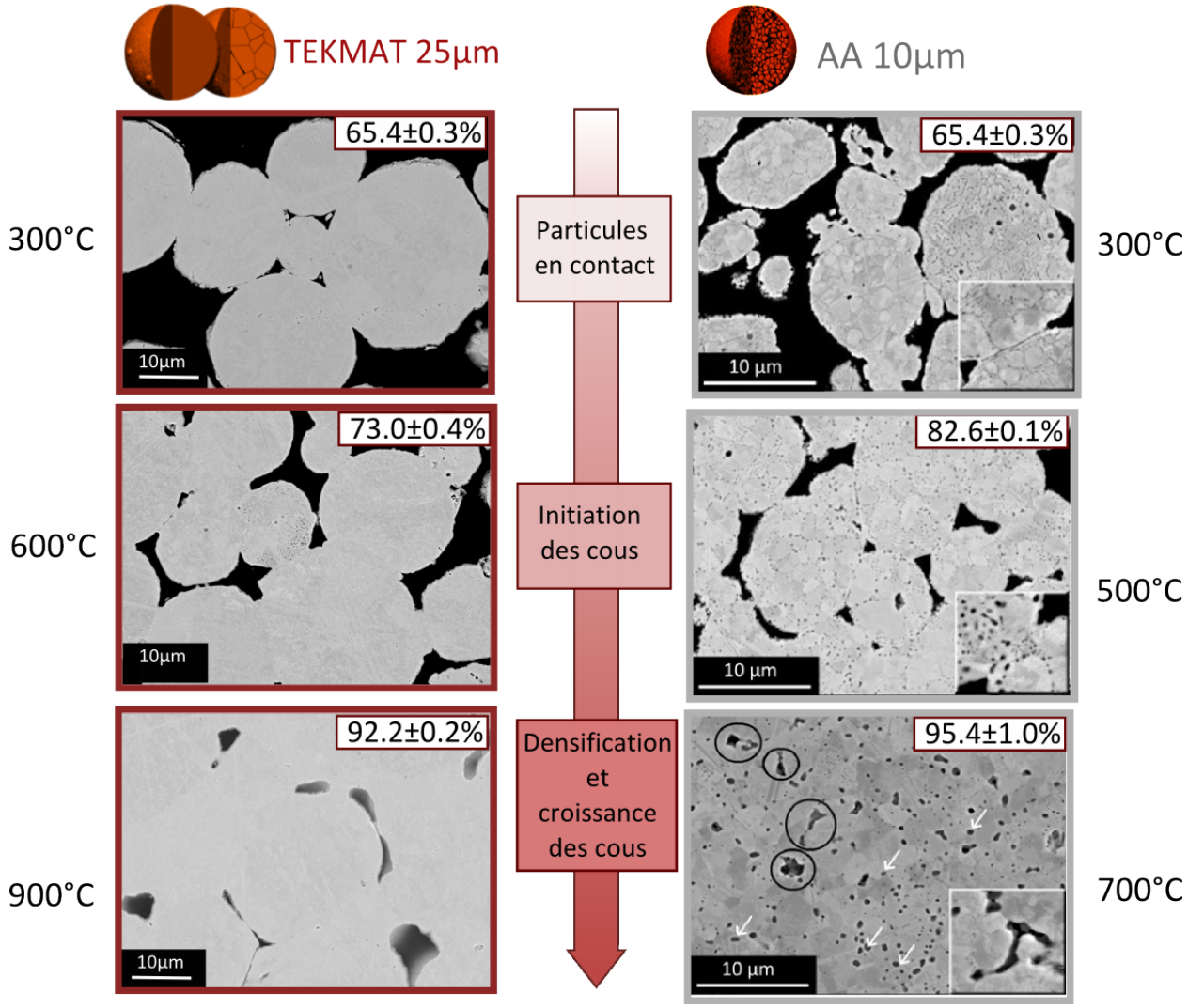


FIGURE *II.46 – Coupes transversales d'échantillons frittés par SPS à partir des poudres AA* $10\ \mu m$ *à 300 ˚C, 500 ˚C et 700 ˚C et TEKMAT* $25\ \mu m$ *à 300 ˚C, 700 ˚C et 900 ˚C.*

Pour les deux poudres frittées à 300˚C, les interfaces entre les particules en contact sont visibles et la surface noire, correspondant à la porosité, est grande. Les mécanismes de consolidation n'ont pas commencé et la densification des échantillons est faible.

A partir de 500˚C et jusqu'à 600˚C pour les poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$, les zones de contact entre les particules ne sont plus visibles, la cohésion entre les particules est effective. La surface noire a diminué montrant que la densité a augmenté. La taille des cristallites constituant les particules de la poudre AA $10\ \mu m$ a légèrement augmenté, passant de $1\ \mu m$ à $3\ \mu m$. Pour la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ présentant des particules constituées de cristallites de tailles diverses dont les domaines ne sont pas entourés d'oxydes, il est plus complexe de mesurer la taille de grains.

L'évolution de la densification est clairement visible, les pores sont éliminés et la déformation des particules augmente le nombre et la taille des contacts. A 700 et 900˚C respectivement pour les poudres AA $10\ \mu m$ et TEKMAT $25\ \mu m$, seuls des pores fermés sont présents. Les pores fermés de la poudre AA sont plus fins que les pores observés dans la poudre TEKMAT.

Les découpes des échantillons frittés à partir de la poudre AA $10\ \mu m$ présentent des oxydes qui évoluent au cours du temps et de la température. A 300˚C, la répartition des oxydes et les tailles de cristallites ressemblent à celles de la poudre sans traitement : les cristallites n'ont pas grossi et les oxydes ont la même taille et sont localisés à la frontière des joints de grains. A 500˚C, les inclusions d'oxydes sont moins nombreuses et présentent une taille plus grande. Ils se sont regroupés et ont grossi, ce qui suggère des mécanismes de coalescence. Ce phénomène est confirmé à 700˚C où les oxydes ont davantage grossi et sont moins nombreux. Les oxydes se concentrent au niveau des points triples des grains et des interfaces entre les particules. Les particules d'oxydes passent, approximativement de 80nm dans la poudre brute à 350-1000nm dans un échantillon fritté à 700˚C. Ces oxydes vont jouer sur les mécanismes de consolidation.

2.3.3 Effet de l'oxyde sur les mécanismes de consolidation

Sur le retrait, la présence de l'oxyde n'a pas un impact fort (*cf.* page 153). En revanche, les oxydes, présents dans la poudre d'origine se retrouvent dans les échantillons frittés.

Les fractographies (figure II.47-a et -b) montrent des cupules à la surface des particules pour les deux types de poudres. Ces cupules n'ont pas le même aspect selon les particules : l'intérieur de celles-ci et leurs tailles sont différents. Des oxydes se retrouvent au cœur des cupules des particules de la poudre AA $10\ \mu m$ alors que les particules de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ ne présentent aucun objet. La présence ou non d'oxyde dans les cupules dépend de la nature chimique initiale des particules.

Les oxydes, contenus initialement dans la poudre AA $10\ \mu m$, constituent des inclusions que l'on retrouve au centre des cupules et qui déterminent vraisemblablement leur taille. La taille des cupules présentes sur les particules de la poudre AA $10\ \mu m$ frittée à 500˚C et 700˚C est la même (autour de $1\ \mu m$). En revanche, pour la poudre TEKMAT $25\ \mu m$, les cupules sont fines aux premiers instants du frittage (inférieure à $1\ \mu m$ à 700˚C) mais augmentent avec la température. Ainsi, la cohésion entre les particules s'améliore avec la température et les mécanismes de consolidation ne sont pas limités par la présence d'oxydes. Cependant, deux tailles de cupules sont identifiables, probablement en raison de la diversité de la taille de grain des particules au sein de la poudre. Une grande partie des cupules atteignent environ $15\ \mu m$, d'autres restent autour de $1\ \mu m$.

La coupe au niveau de l'interface de deux particules de la poudre AA 10 µm (figure II.47-c) montre des objets sombres correspondant à des oxydes. Sur les coupes présentées figure II.47-d, l'interface entre les particules de la poudre TEKMAT 25 µm n'est pas délimitée et est exempt d'oxyde. Des pores résiduels présents au début du frittage se trouvent au niveau du contact et constituent des défauts. Ces pores sont responsables de la petite taille des cupules.

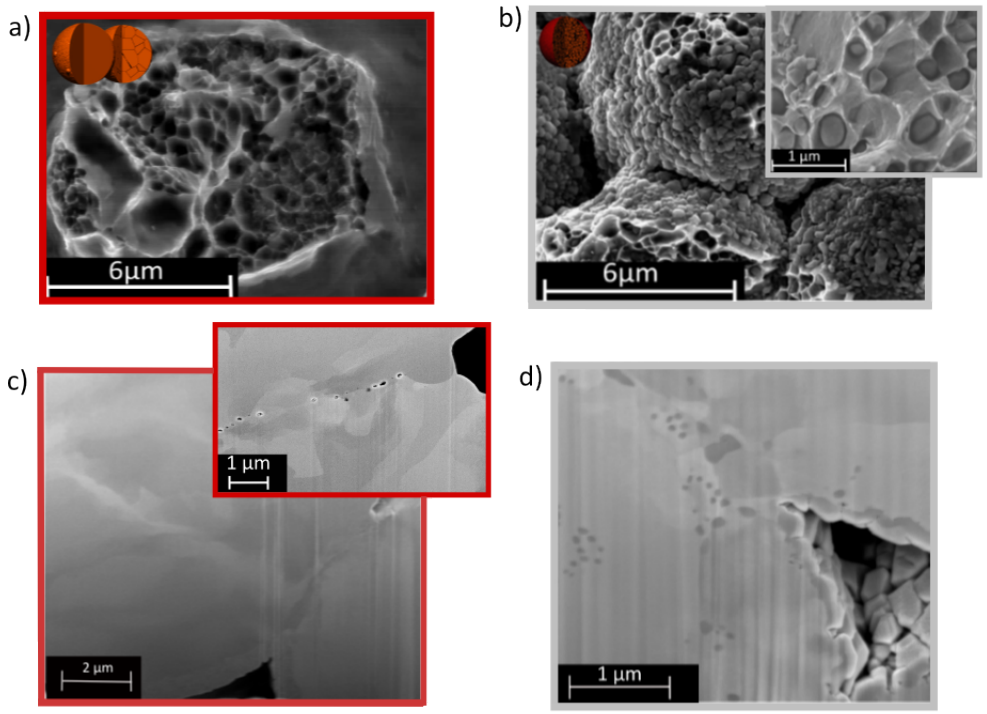


FIGURE *II.47 – Effet de la nature chimique de la poudre sur les cupules formées au niveau des contacts entre particules de poudre a) TEKMAT* 25 µm *et b) AA* 10 µm *et découpes par FIB des interfaces entre les particules de poudre c) TEKMAT* 25 µm *et d) AA* 10 µm.

2.3.4 Effet de la taille des particules et des grains

Effet de la taille des particules

Les poudres sont constituées de particules de différentes tailles (*cf.* page 47). La taille des particules a un effet sur le frittage. Généralement, les particules fines se densifient plus facilement. La différence de taille entre la poudre AA 10 µm et la poudre TEKMAT 25 µm pourrait expliquer la densification plus rapide de la poudre AA 10 µm (figure II.43). Néanmoins, la taille des particules n'est pas le seul facteur qui différencie les deux poudres. Ainsi, pour étudier l'effet de la taille des particules, la poudre AA 70 µm qui possède des particules plus grosses tout en ayant des caractéristiques chimiques et morphologiques identiques à la poudre AA 10 µm a été étudiée.

L'effet de taille des particules est mis en avant en comparant le comportement lors du frittage SPS des poudres AA 10 µm et AA 70 µm (figure II.48). Le retrait commence une centaine de degré plus tard et n'est pas totalement terminé vers 700 °C. Il y a donc un effet de la taille des particules sur le retrait et les mécanismes de densification. Néanmoins, la poudre TEKMAT 25 µm se trouve, en taille, entre la poudre AA 10 µm et AA 70 µm et se densifie

moins bien que les deux poudres produites par AA. Ainsi, la taille des particules seule ne permet pas d'expliquer le retrait bien plus tardif de la poudre TEKMAT 25 µm.

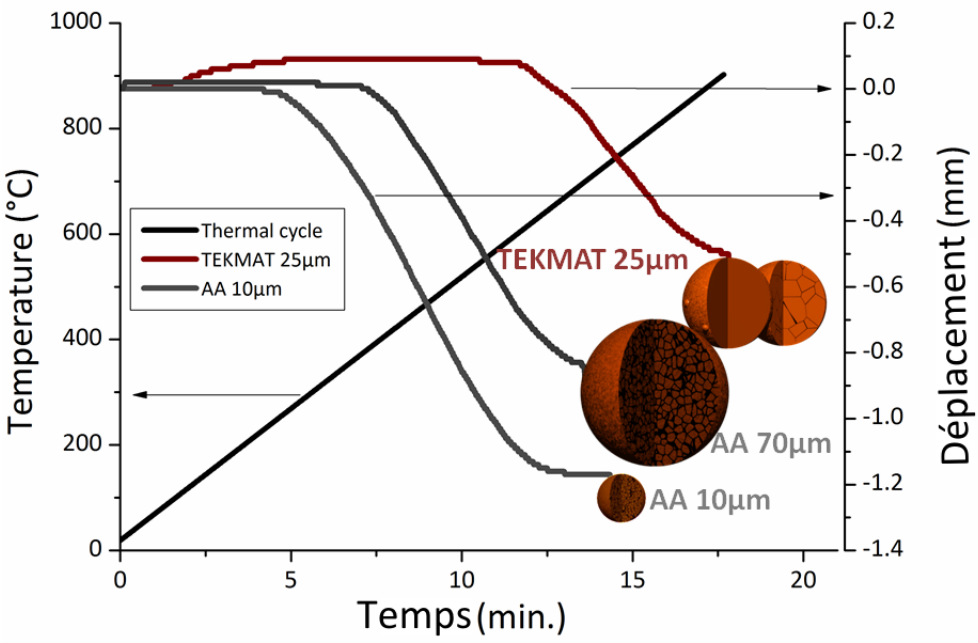


FIGURE *II.48 – Retraits macroscopiques lors d'un frittage SPS des poudres AA 10 µm, AA 70 µm et TEKMAT 25 µm pour étudier l'effet de la taille des particules.*

Effet de la taille des grains

Les grains désignent la structure qui compose les particules et qui sont délimités par des joints de grains. La dernière différence majeure entre les poudres AA et la poudre TEKMAT est la structure interne des particules (cf.page 50). La taille des grains pour la poudre AA est fine et plutôt régulière tandis que la poudre TEKMAT est constituée de deux types de particules (constituées soit de gros grains, soit de grains plus fins). La figure II.49 montre des images EBSD d'échantillons frittés à partir de la poudre TEKMAT 25 µm à 700°C et de la poudre AA 10 µm frittée à 700°C.

Les microstructures des échantillons frittés sont très différentes selon le type de poudre. L'échantillon fritté à partir de la poudre TEKMAT 25 µm est constitué de particules qui ont conservé leur identité tandis que les particules de la poudre AA 10 µm ne sont plus identifiables. La déformation des particules est plutôt liée à la structure interne des particules qu'à leur taille.

La poudre TEKMAT 25 µm qui présente une microstructure interne hétérogène permet de comparer les mécanismes de déformation des particules présentant des gros grains avec ceux des particules constituées par des grains plus fins.

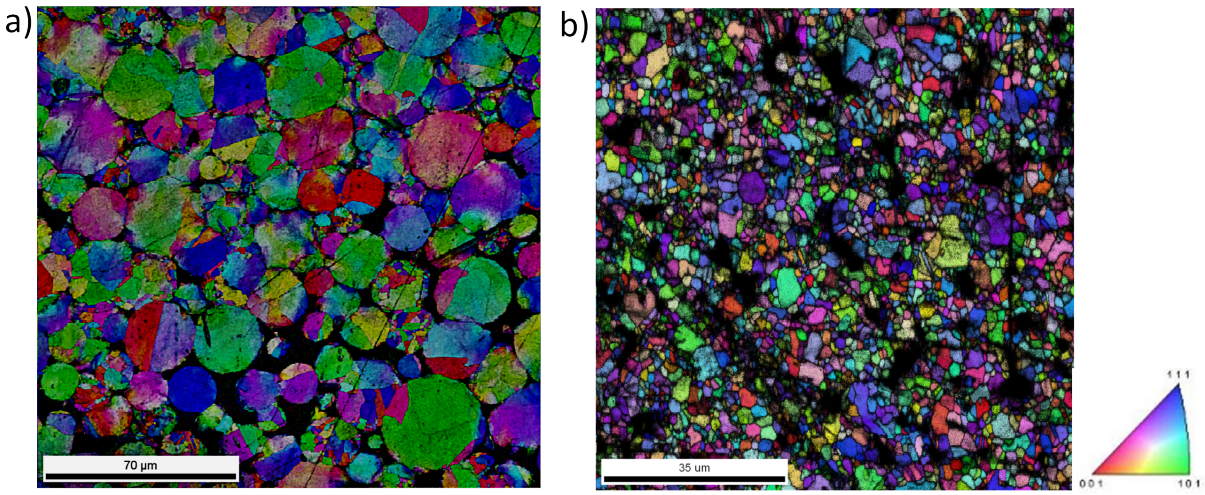


FIGURE *II.49 – Images EBSD d'un échantillon fritté à partir de a) la poudre TEKMAT* 25 µm *à 600˚C et b) AA* 10 µm *à 700˚C*

Sur la figure II.50-a, les particules qui présentent les grains les plus fins sont plus déformées que leurs voisines constitués de gros grains. Sur la figure II.50-b, la découpe FIB montre une particule avec des grains fins entourée et déformée par deux particules avec des gros grains qui ont conservé et imposé leur forme. Ainsi lors de la déformation à chaud, les particules avec des grains fins sont plus facilement déformables. Cette observation peut être liée à la densité de joints de grains plus élevée dans le cas des particules constituées de petits grains. Ainsi, les mécanismes de glissement aux joints de grains sont plus importants.

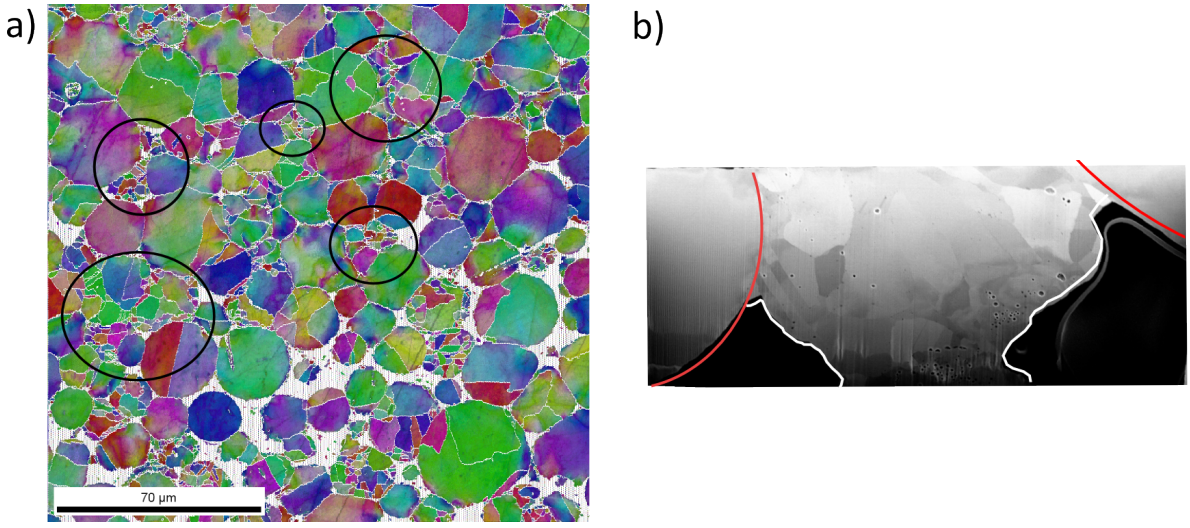


FIGURE *II.50 – a) Image EBSD et b) coupe FIB de trois particules d'un échantillon fritté à 600˚C à partir de la poudre TEKMAT* 25 µm.

A froid, la poudre constituée de particules à grain fins se déformait plus difficilement (*cf.* page 54). La relation de Hall-Petch montre que, pour une gamme de taille de grain, plus un grain est fin et plus il est difficile de déformer le matériau, ce qui explique la meilleure compressibilité à froid. Cependant, la relation Hall-Petch n'est plus applicable à chaud lorsque l'on est en présence de phénomènes de glissement aux joints de grains qui peut être activé thermiquement. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer la résistance à la déformation avec la diminution de la taille des grains [13] [71].

2.4 Conclusion sur les mécanismes de frittage par SPS

Un protocole et les paramètres de frittage ont été définis pour la reproductibilité des essais par SPS. La simulation a permis d'établir la répartition de la densité de courant et par conséquent la répartition de la température au sein du dispositif SPS. Le courant passe principalement dans le cuivre (métal très conducteur) qui est chauffé directement par effet joule.

Les mécanismes lors d'un frittage par SPS ont été listés ainsi que les moyens pour observer ces mécanismes :

- observation de mécanismes de plasticité par l'analyse de la forme des particules et de l'aspect des cous,
- observation de mécanismes de diffusion par l'analyse des cous, des cupules et des découpes réalisées au niveau des interface entre les particules.

Les lois de densification ont permis d'identifier les mécanismes de densification dominants : glissement aux joints des grains accompagné d'une diffusion aux joints de grains.

Le frittage des poudres de cuivre présentant des caractéristiques différentes a permis de mettre en avant l'effet de la poudre sur les mécanismes de densification et de consolidation. Les conclusions sur l'effet de la poudre et ses propriétés sur le frittage sont :

1. Effet de l'oxyde : l'évolution des cous est modifiée, la taille des cupules est liée à la taille des oxydes, des particules d'oxyde se concentrent aux interfaces et inhibent la cohésion entre les particules.
2. Effet de la taille des particules : la taille des particules influe sur les mécanismes de densification. Une poudre avec des particules plus grosses se densifie plus tard.
3. Effet de la taille des grains (cristallites) : l'effet de la taille des grains sur les mécanismes de densification est plus grand que l'effet de la taille des particules. Les particules avec de petits grains se déforment plus facilement à chaud.

Section 3

Effet des paramètres SPS et de l'environnement

L'atmosphère au sein de la chambre du SPS FCT HPD125 peut être constituée de vide ou d'hydrogène. L'influence de ces deux types d'atmosphères et du cycle thermique sur la poudre Alfa Aesar (présentant initialement des oxydes en surface et à cœur), a été étudiée. Le temps et la température sont des paramètres clefs du frittage (*cf.* page 21). L'influence du temps, de la température et des rampes de montée en température a été étudiée sur les mécanismes de frittage de la poudre TEKMAT (exemptes d'oxyde) lors d'un frittage SPS. Enfin, le courant délivré par la machine sera modifié pour analyser l'allure des courants et d'étudier l'impact de la nature du courant sur les mécanismes de frittage. Le tableau II.4 récapitule les différentes conditions de frittage utilisées dans cette section.

Tableau II.4 – Récapitulatif des conditions de frittage utilisées pour l'étude des effets des paramètres SPS.

Effet des paramètres SPS

effet de l'atmosphere

poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min) / palier (min)	pression (Mpa)	atmosphere	température (°C)	nature du courant
Alfa Aesar 10µm	SPS (HPD 125)	50 / 0	28	vide	700	continu (20 0 1 0)
				hydrogène		
		50 / 10		vide	500	
				hydrogène		

effet du cycle thermique

poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min) / palier	pression (Mpa)	atmosphere	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25µm	SPS (HPD125)	50 / 0	28	vide	900	continu (20 0 1 0)
		51 / 20				
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 125)	25	28	vide	900	continu (20 0 1 0)
		50				
		100				
		200				
		300				

effet de la nature du courant

poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min) / palier	pression (Mpa)	atmosphere	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 10)	50	4	vide	900	pulses (20 0 1 0) sans d
						pulses (2 1 12 6) sans d
						pulses (15 5 1 0) sans d
						pulses (20 0 1 0) avec d

3.1 Effet de l'atmosphère

Dans cette section, l'effet de l'atmosphère est étudié sur la poudre $10\ \mu m$, qui contient des oxydes aussi bien en surface qu'à cœur des particules. Cette poudre a été sélectionnée car les oxydes constitueront un témoin de l'étape de réduction des oxydes de cuivre en fonction de l'environnement de frittage. En effet, les particules d'un comprimé gonflent lors de traitements thermiques associés à la réduction des oxydes conduisant à la formation de vapeur d'eau (*cf.* page 64). Pour cette poudre, les mécanismes de densification, de consolidation et la répartition de l'oxyde ont été étudiés lors d'un frittage sous vide dans les conditions de frittage de référence.

Les précédents résultats et la présence d'oxydes de cuivre observés dans les études précédentes montrent que les conditions environnementales ne permettent pas de réduire les oxydes contenus au sein de la poudre. Le vide maintenu dans la chambre SPS, de 2.10^{-3} bar, ne permet pas la réduction de l'oxyde de cuivre malgré l'outillage en graphite réducteur qui entoure la poudre (sur le diagramme d'Ellingham, thermodynamiquement, le graphite réduit l'oxyde de cuivre à partir de 100˚C).

Des essais sous un balayage d'hydrogène pur à pression atmosphérique (0,4 L/min flow) ont été conduits dans les mêmes conditions que les frittages sous vide afin d'identifier l'effet de l'hydrogène sur la réduction des oxydes au cours de cycles thermiques courts (temps de frittage SPS classique) et de cycles thermiques longs.

3.1.1 Effet de l'hydrogène lors d'un cycle thermique court

Les études sur la réactivité de la poudre (*cf.* page 56) montrent que la réduction de l'oxyde intervient dès 250˚C sous $He/4\%H_2$. Deux températures de frittage ont été sélectionnées : 300˚C qui correspond au début du frittage réalisé sous vide et au-dessus de la température de début de réduction de l'oxyde et 700˚C qui correspond à la fin du frittage. Une rampe de 50˚C/min a été imposée.

Aucune différence macroscopique n'a été observée, la densification de la poudre est identique sous vide et sous hydrogène. Les densités sont de 64% à 300˚C et de 95% à 700˚C.

L'analyse des surfaces fracturées ne montre pas de différences entre les échantillons frittés sous vide et ceux frittés sous hydrogène à 300˚C (figure II.51). Les oxydes de cuivre présents à la surface des particules ne sont pas réduits dans les deux cas. Aucune liaison entre les particules n'est observée malgré l'utilisation d'hydrogène qui aurait pu faciliter les mécanismes de frittage en nettoyant la surface des particules. A 700˚C, pour les deux atmosphères, les cupules sont de petites tailles et contiennent des oxydes. Néanmoins, au niveau de la surface de l'échantillon fritté sous hydrogène (à droite de la ligne dessinée sur la figure II.51), les cupules sont plus larges qu'au cœur de l'échantillon (gauche de la ligne) et ne contiennent pas d'oxyde. La surface externe de l'échantillon a été réduite sur $30\ \mu m$. Les analyses DRX réalisées à la surface des échantillons indiquent effectivement une diminution de la quantité de Cu_2O. Celle-ci passe de $4 \pm 1\%$ massique (quantité dans la poudre initiale) à $2 \pm 1\%$ en masse. Ces résultats suggèrent qu'il existe une couche limite ($<50\ \mu m$) de l'échantillon pour laquelle les oxydes sont partiellement réduits par l'hydrogène. Cette couche est probablement limitée par la durée du cycle thermique (14 minutes).

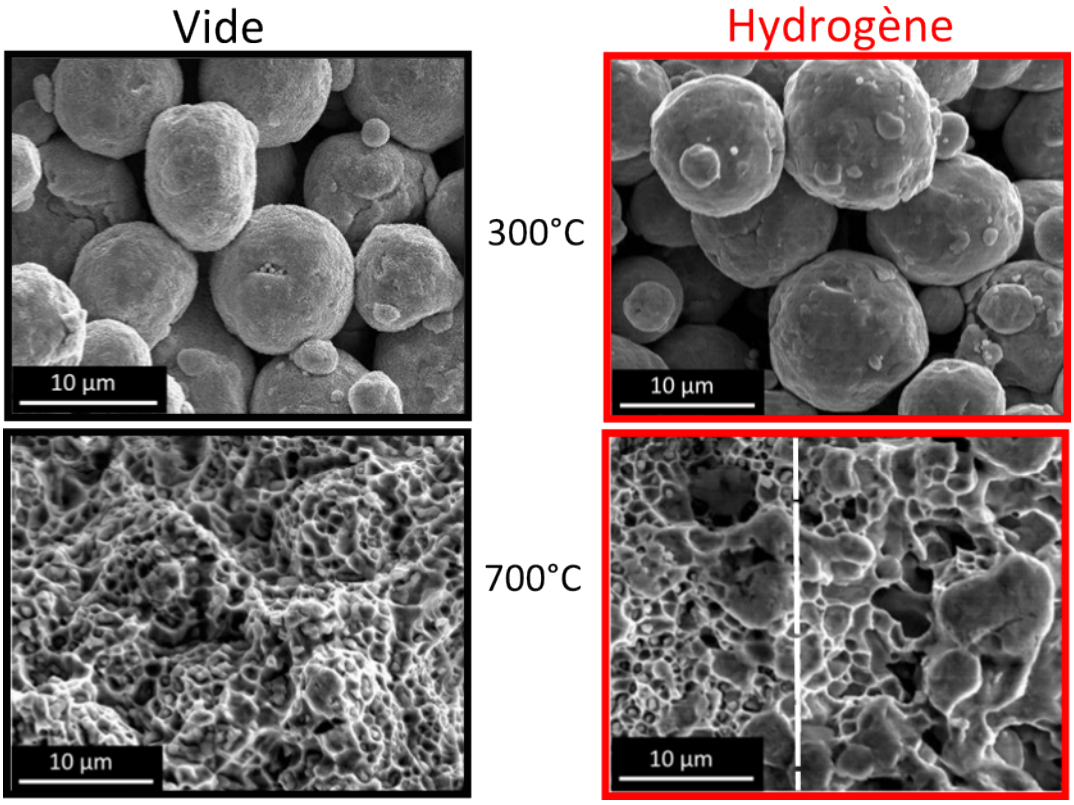


FIGURE *II.51 – Fractographies d'échantillons frittés par SPS à 300 ˚C et 700 ˚C sous vide et sous hydrogène avec une montée en température de 50 ˚C/min sous* 28 MPa.

3.1.2 Effet de l'hydrogène lors d'un cycle thermique long

Dans le but d'évaluer la cinétique de réduction lors du frittage SPS sous vide et sous hydrogène, des cycles thermiques longs composés de rampes de montée en température faibles (10˚C/min) et un palier de 10 min à 500˚C ont été réalisés. Dans ces conditions, l'atmosphère joue un rôle important sur la densité : l'échantillon fritté sous vide présente une densité plus élevée (94,8%) que l'échantillon fritté sous hydrogène (86,3%). La densité plus faible de l'échantillon fritté sous hydrogène et la porosité fermée plus grande (12,5% au lieu de 3,5%) est associée directement à la réduction des inclusions d'oxyde au cœur des particules et au phénomène de gonflement ("hydrogen sickness", *cf.* page 67). La coupe de l'échantillon fritté sous H_2 (figure II.52) montre des pores intra et intergranulaires sans inclusions alors que l'échantillon fritté sous vide montre des pores intergranulaires et des oxydes à cœur. Les fractographies montrent des oxydes dans les cupules de l'échantillon fritté sous vide alors que l'échantillon fritté sous vide présente des cupules plus larges ($1,5$ µm au lieu de $0,9$ µm) sans oxydes.

Les analyses quantitatives menées par DRX montrent que la quantité de Cu_2O dans la poudre initiale est de 3,5% massique et passe à 2,8% massique une fois frittée sous vide. La faible différence (0,7% en masse) suggère une légère réduction de l'oxyde par le carbone mais peut être due à des erreurs de quantification. En revanche, la quantité de Cu_2O au sein de l'échantillon fritté sous hydrogène est de 0,3% massique, ce qui montre une réduction notable de l'oxyde. Ainsi, l'hydrogène pur au sein du dispositif SPS réduit efficacement Cu_2O lorsque le cycle thermique est suffisamment long.

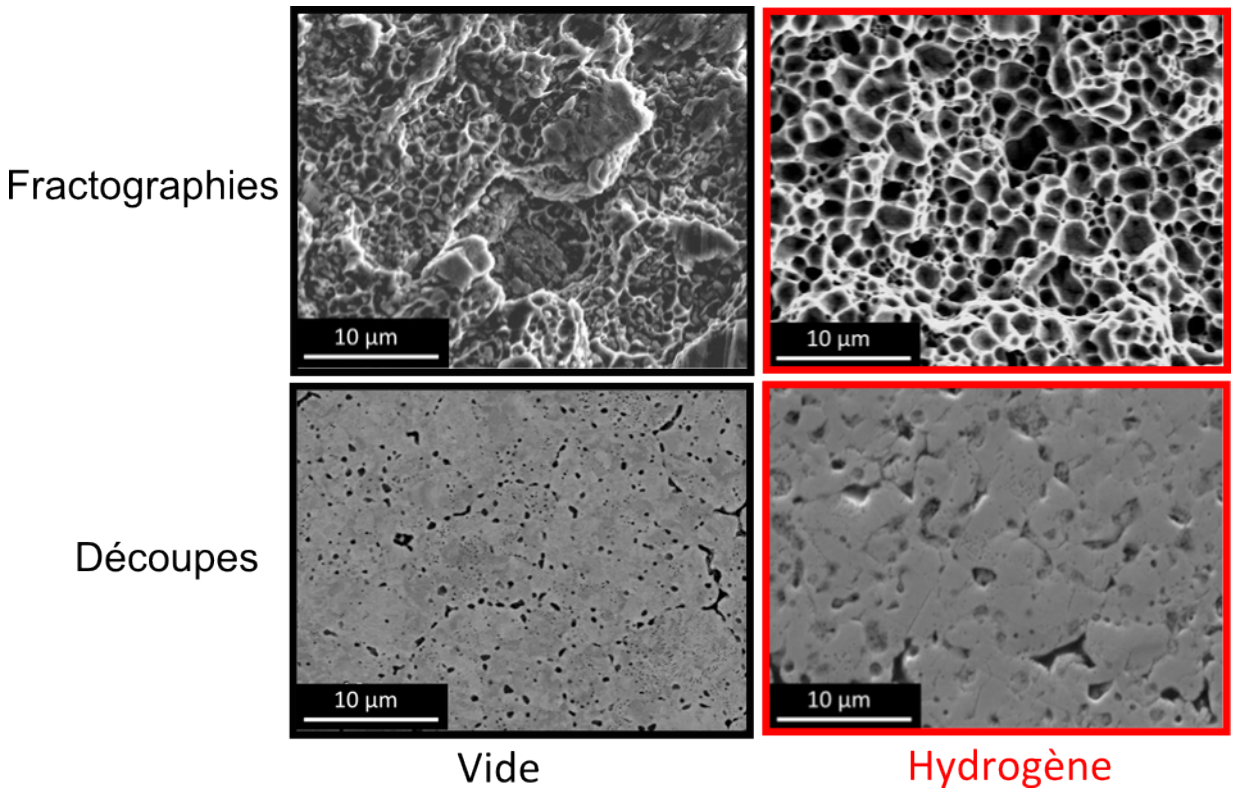


FIGURE *II.52 – Fractographies et découpes d'échantillons frittés par SPS sous vide et sous hydrogène en appliquant une rampe de montée en température faible (10 °C/min) avec un palier à 500 °C de 10 minutes.*

3.2 Effet du cycle thermique

3.2.1 Effet du temps sur la densification et la consolidation du matériau

Pour étudier l'impact du temps sur les mécanismes de frittage indépendamment de la température, des paliers thermiques de 20 minutes ont été imposés. La densité et la microstructure des échantillons ainsi frittés ont été comparées à celles d'échantillons frittés sans palier. La figure II.53 montre les densités et les fractographies d'échantillons frittés avec et sans palier. La densité des échantillons frittés avec palier est systématiquement plus élevée : la poudre a plus de temps pour se densifier. En revanche, l'écart de densité entre un échantillon fritté avec et sans palier est différent selon la température de frittage (le frittage est activé thermiquement). A 500 °C, la vitesse de densification (*cf.* page 86) de la poudre est assez faible, ainsi la poudre atteint rapidement une limite en densité (augmentation de 2% pour 20 min de palier). En revanche, à 700 °C, la vitesse de densification très élevée de la poudre explique l'écart de densité très grand (augmentation de 11% après 20 minutes de palier). Enfin, à 900 °C, le large écart de densité (augmentation de 6% après 20 minutes) est cohérent avec les valeurs de vitesse de densification. Les fractographies sont reliées aux valeurs de densité :

- à 500 °C, Les deux fractographies (avec et sans palier) sont semblables, la surface des particules est recouverte de la même façon par des marques de rupture ductile.
- à 700 °C, l'aspect de surface est assez différent (avec et sans palier), l'échantillon est plus dense, plus de cous se sont formés jusqu'à donner une surface quasiment recouverte de cupules. Les cupules sont bien plus grandes, la consolidation entre les particules est plus forte.
- à 900 °C, dans les deux cas, les particules ne sont plus identifiables et la surface semble recouverte de cupules. Néanmoins, le nombre de pores est réduit lorsqu'un palier de

température est appliqué.

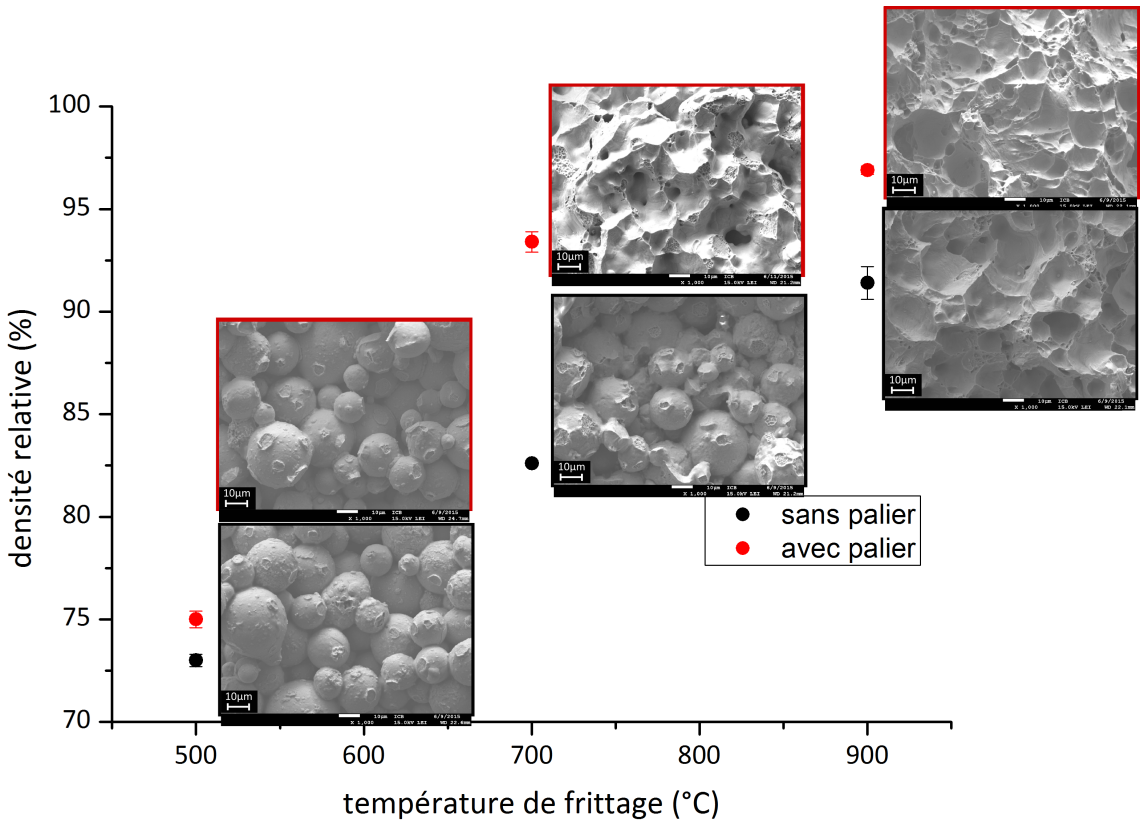


FIGURE *II.53 – Evolution de la densité et fractographies d'échantillons frittés avec et sans palier en fonction de la température.*

3.2.2 Effet de la rampe de montée en température

Effet de la rampe sur les mécanismes de densification

La rampe de montée en température a un rôle important sur le frittage. Une rampe élevée permet d'accéder rapidement aux températures de frittage désirées et d'éviter des mécanismes non désirés tels que la croissance granulaire. Plusieurs rampes ont été utilisées (25, 50, 100, 200 et 300 °C/min) pour fritter la poudre TEKMAT 25 µm (exempte d'oxyde) et étudier l'effet de la rampe de montée en température.

Les rampes de montée en température élevées engagent des puissances délivrées par le dispositif plus élevées comme l'illustre la figure II.54-a. L'étude de l'influence des rampes de montée en température permet d'étudier l'effet d'une puissance plus élevée sur les mécanismes de frittage.

Des vitesses de chauffage élevées peuvent provoquer des surchauffes fortes ("overshoot") au niveau des échantillons, il est difficile de stopper rapidement une montée en température élevée en raison de l'inertie de chauffage. Dans le cas du dispositif HPD125, une surchauffe maximale de 6 °C a été relevée. Les courbes de dilatométrie en fonction de la température (figure II.54-b) permettent d'étudier l'effet thermique sur le frittage en mettant de côté l'aspect cinétique. Les retraits ont été corrigés de la dilatation thermique du système.

Le retrait maximal de la poudre diminue quand la rampe de montée en température augmente. Lorsqu'une rampe plus faible est utilisée, la poudre a plus de temps pour se densifier. Néanmoins, ces différences sur les retraits n'ont pas eu d'effet à la fin du cycle puisque les densités oscillent entre 93% et 95% sans relation avec la valeur de la rampe de montée en température. La densité et les courbes de retrait ne peuvent être corrélées parce que la densité des échantillons frittés avec des rampes élevées ne sont pas homogènes, la densité au milieu de l'échantillon est plus grande que celle mesurée en surface. Pour chauffer plus rapidement, une plus grande quantité de courant est envoyée. Cependant, le courant passe préférentiellement au centre de l'échantillon et les échanges de chaleur par conductivité thermique sont trop lents pour assurer l'homogénéisation la température de l'échantillon. Ainsi, les gradients de densité de courant et de température au sein de l'échantillon sont plus grands lorsque la rampe augmente.

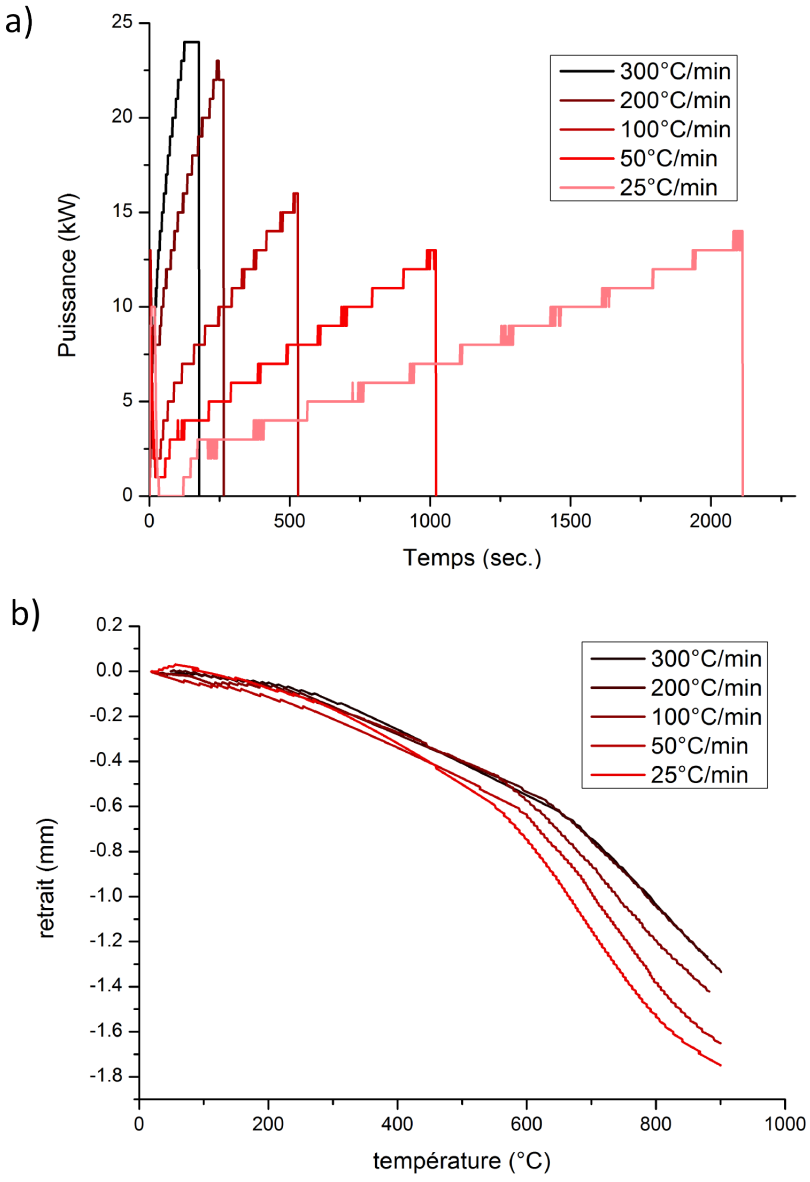


FIGURE *II.54 – a) Puissance délivrée par le dispositif SPS en foncction de temps et des rampes de montée en température et b) retrait en fonction de la température et des rampes de montée en température après correction de la dilatation thermique du système.*

Les lois de densification (*cf.* page 85) de la poudre avec une rampe de montée en température de 200˚C/min ont été réalisées afin de déterminer l'impact de la rampe et d'avoir un retrait plus important lors du palier. Des valeurs de n et de Q_d très proches de l'étude précédente (page 75) ont été obtenus (n=2 et Q_d=90 ± 10 kJ/mol). Ainsi une rampe de montée en température permet d'atteindre plus rapidement des températures élevées mais possède, dans la gamme de vitesse étudiée, des mécanismes similaires à ceux intervenant lorsque le cycle thermique est plus lent.

Écarts thermiques provoqués par des rampes de montée en température élevées

Quand une rampe de montée en température élevée est appliquée, en plus des éventuelles surchauffes à éviter au niveau de l'échantillon, les gradients thermiques au sein de l'échantillon sont élevés. La figure II.55-a montre l'aspect de la surface d'un échantillon fritté à 900˚C avec une rampe de 500˚C/min. La microstructure au centre de l'échantillon montre un état de densification plus avancé que la microstructure au bord. La température au centre de l'échantillon est plus élevée que près des bords. Par simulation thermique, une différence de 33˚C a été calculée.

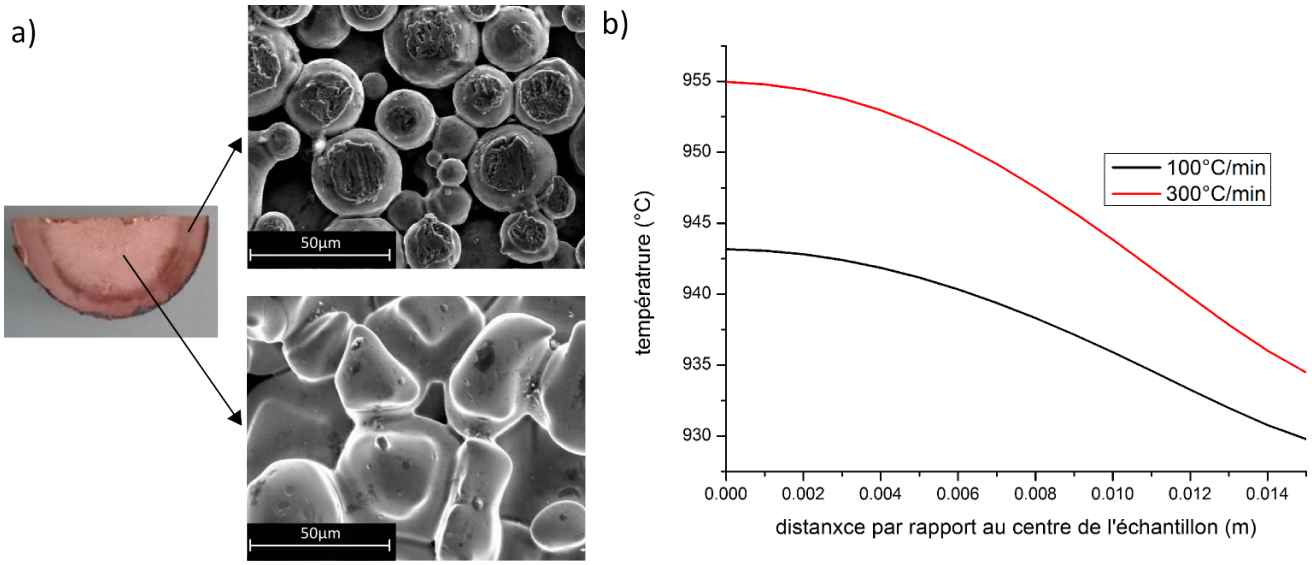


FIGURE *II.55 – a) Observation de la surface au bord et au centre d'un échantillon fritté sous une rampe de 500˚C/min et b) évolution de la température au sein de l'échantillon en fonction de la distance par rapport à son centre lorsque la température a atteint 900˚C pour deux rampes de montée en température différentes (100˚C/min et 300˚C/min).*

La figure II.55-b montre l'évolution de la température depuis le centre de l'échantillon calculée par simulation lorsque le frittage est réalisé avec des rampes de montée en température de 100˚C/min et 300˚C/min jusqu'à 900˚C. Plus la rampe est grande, plus le centre de l'échantillon est chaud et, plus l'écart thermique entre le centre et le bord de l'échantillon est important.

3.3 Effet de la nature du courant

Les dispositifs SPS délivrés par la société FCT sont capables de générer des courants présentant des allures différentes. L'allure des différents types de courant dépend, entre autre des paramètres de pulses. Plusieurs auteurs, font état de l'effet de la nature du courant sur les mécanismes de frittage. Le courant généré par le dispositif sera mesuré à différents points du dispositif et l'effet de la nature du courant sur le frittage sera étudié dans cette section.

3.3.1 Forme des courbes de courant et des pulses

Le courant au sein des dispositifs SPS peut être pulsé (*cf.* page 29). Le dispositif enregistre les données toutes les secondes alors que les pulses ont une action de l'ordre de la milliseconde. L'observation des pulses est donc impossible sur des acquisitions électriques de l'ordre de la seconde, seules les valeurs efficaces du courant, de la tension et de la puissance sont données (*cf.* page 78). Ainsi, des capteurs de tension capables d'enregistrer des hautes fréquences ont été disposés sur le dispositif HPD125 à différents niveaux :

- aux bornes des spacers supérieur et inférieur pour étudier la tension en entrée du système,
- dans la matrice pour étudier la contribution ne passant pas par l'échantillon,
- au niveau des pistons supérieur et inférieur pour mesurer la tension aux bornes de l'échantillon.

Ces capteurs permettront de visualiser les pulses et d'étudier la tension au sein de l'échantillon et de la matrice. La tension est mesurée toutes les millisecondes (fréquence de 1000 Hz). La figure II.56 montre l'allure de deux types de courant lors d'une rampe de montée en température, l'un est pulsé et l'autre est non pulsé. Les paramètres de pulses 2-1-12-6 et 20-0-1-0 ont été utilisés respectivement pour les courants pulsés et non pulsés.

Pour le courant non pulsé, le suivi de la tension aux bornes des spacers montre que la tension n'est pas constante. Elle est la superposition d'un courant continu et de fluctuations qui ont une période de l'ordre de $80\ \mathrm{ms}$. La tension efficace, lors de la montée en température, donnée par la machine est de $5\ \mathrm{V}$ environ (*cf.* page 78) alors qu'elle est comprise au niveau des spacers entre $1\ \mathrm{V}$ et $3,5\ \mathrm{V}$.

Pour le courant pulsé, l'amplitude du courant au niveau des spacers est plus grande, la tension est comprise entre $0\ \mathrm{V}$ et $6,5\ \mathrm{V}$. Ces amplitudes varient pour respecter la rampe de température imposée. L'allure des pulses correspond à ce que donne la littérature (*cf.* page 29) pour des paramètres 2 1 12 6 (entre deux extra pause de $60\ \mathrm{ms}$ (t-pause), 6 pics sont observables (n) avec un montée en tension qui dure $2\ \mathrm{ms}$ (t-on) et une descente en tension qui dure $1\ \mathrm{ms}$ (t-off)).

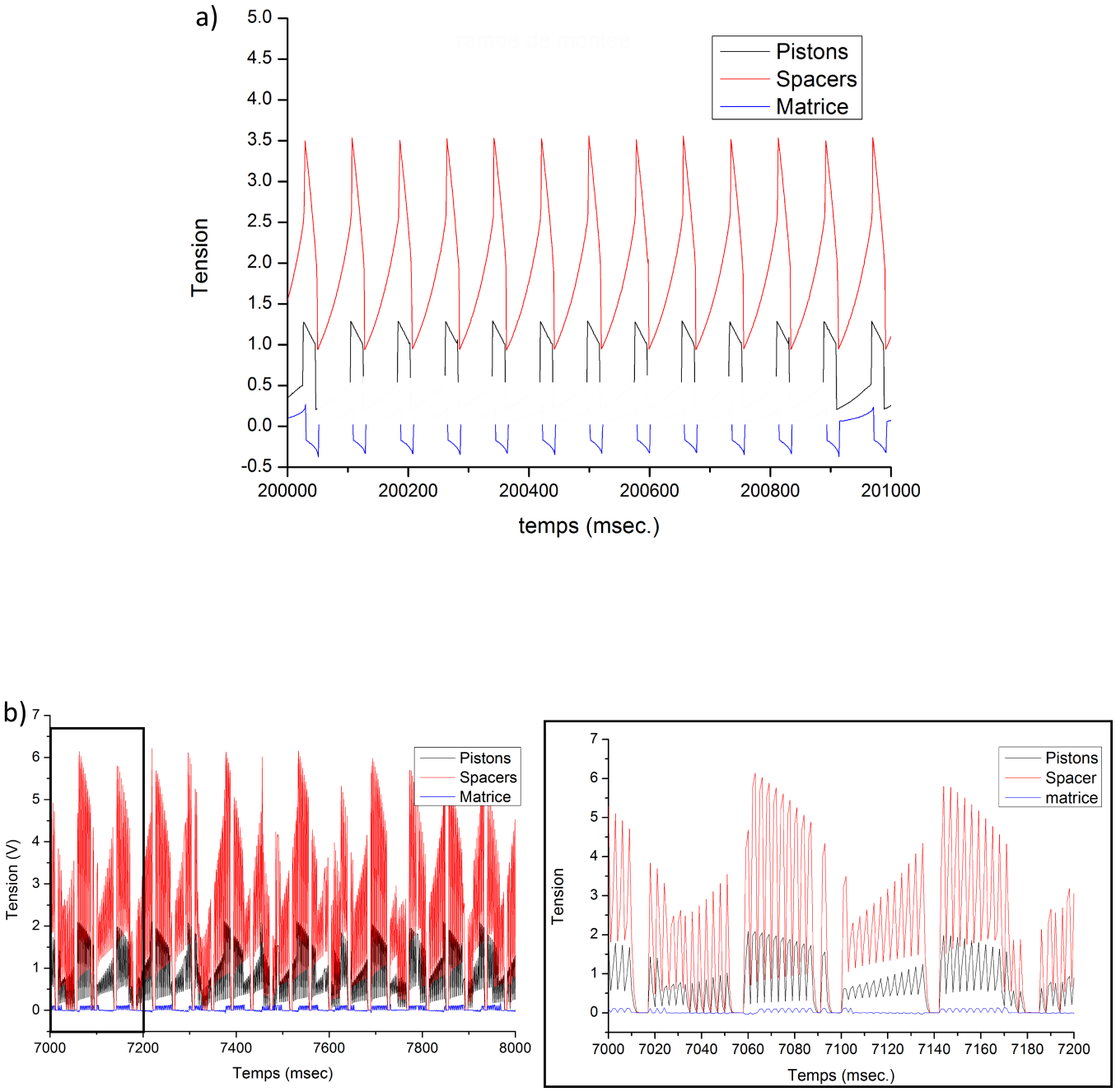


FIGURE *II.56 – Suivi de la tension en fonction du temps dans le cas de courant a) non pulsé et b) pulsé mesuré au niveau des spacers, des pistons et de la matrice.*

3.3.2 Effet des pulses et de l'amplitude de l'intensité

Effet des pulses

L'étude de l'effet des pulses a été réalisée au moyen de la machine HPD10 car la machine HPD125 gère difficilement les pulses lorsque des températures élevées sont souhaitées. La pression minimale a été appliquée (4 MPa) afin de limiter les mécanismes de plasticité sur la densification et ainsi mettre en avant les éventuels effets du courant. Les échantillons ont été frittés avec les paramètres de pulses 2-1-12-6 (fortement pulsé), 15-5-1-0 (pulsé) et 20-0-1-0 (non pulsé). La figure II.57 montre le retrait en fonction du temps pour des échantillons frittés avec ces différentes séquences de pulses.

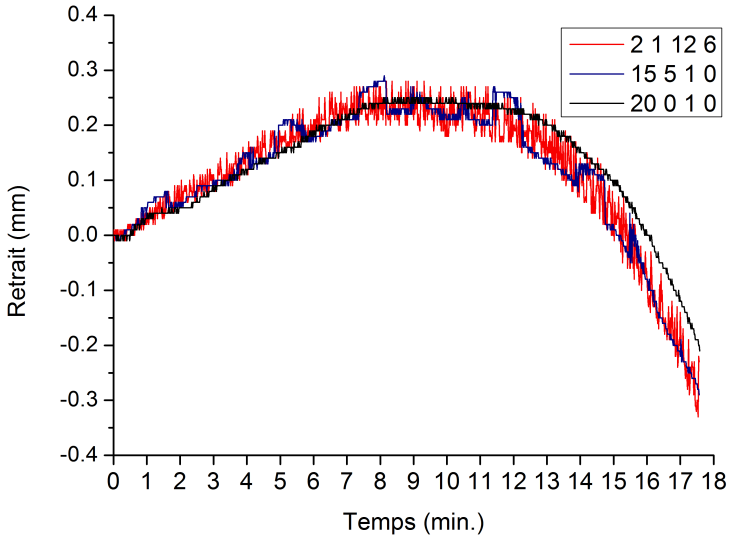


FIGURE *II.57 – Retraits en fonction du temps d'échantillons frittés par SPS avec les paramètres de courant 2-1-12-6, 15-5-1-0 et 20-0-1-0.*

Le déplacement des échantillons frittés avec l'application de pulses montre des oscillations sur des temps courts (de l'ordre de la seconde). Ces oscillations sont dues à des oscillations thermiques vues par l'échantillon. La température du thermocouple suit la rampe de montée en température mais les pulses imposent de faibles variations thermiques au niveau de l'échantillon qui se répercutent sur le retrait. La dimension de l'échantillon (faible hauteur) est aussi responsable de l'observation de ces oscillations car le système est sensible aux variations de taille. L'allure générale des retraits des échantillons frittés avec des séquences de pulses différentes est similaire (les courbes se superposent). L'échantillon fritté sans pulses semble avoir subi un retrait légèrement plus faible. Les densités finales des échantillons sont de $77 \pm 2\%$, $74 \pm 2\%$ et $76 \pm 2\%$ respectivement pour des paramètres de pulses 2-1-12-6, 15-5-1-0 et 20-0-1-0. Le retrait moins grand peut s'expliquer par des raisons expérimentales comme une masse de poudre insérée dans la matrice légèrement différente. En fait, il n'y a pas d'effet des paramètres de pulses sur la densification.

Les fractographies sur la figure II.58 montrent que les aspérités en surface des particules (initialement présentes à la surface des particules) ont disparu, la surface s'est lissée mettant en exergue des mécanismes de diffusion en surface. Les faciès de rupture des échantillons frittés avec des séquences de pulses différentes sont identiques. La surface occupée par les cupules et la taille des cupules sont très proches. Ainsi la taille des cous et la cohésion entre les particules ne dépendent pas des séquences des pulses.

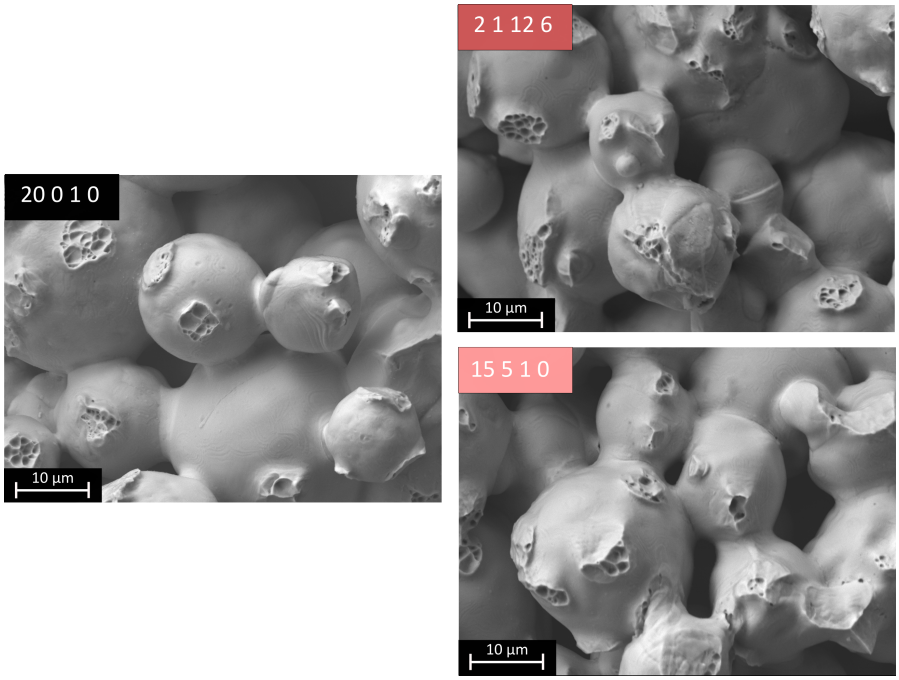


FIGURE *II.58 – Fractographies d'échantillons frittés par SPS à 900˚C en utilisant des courants avec des paramètres de pulses de 20-0-1-0, 2-1-12-6 et 15-5-1-0.*

Effet du paramètre de dérivé (D) des PID sur les mécanismes de frittage

Le paramètre de dérivé D des PID peut modifier le signal électrique avec des intervalles de l'ordre de la seconde (*cf.* page 29). Lors d'un frittage SPS, D est communément fixé à 0. Dans cette partie, ces oscillations de courant imposées à l'échantillon pour une valeur de D non nulle (compris entre 10 et 30 pour respecter la consigne en température) sont étudiées sur les mécanismes de frittage.

La figure II.59-b montre la puissance délivrée par la machine en fonction de la température avec une valeur de D nulle ou non nulle. Lorsque D est non nul, la puissance efficace (mesurée sur des intervalles d'une seconde) oscille alors qu'elle est relativement continue lorsque D vaut 0. L'impact de ces oscillations de puissance sur le retrait de la poudre est présenté figure II.59-a, les densifications du matériau pour un cycle avec D=0 et D$\neq$ 0 sont très proches.

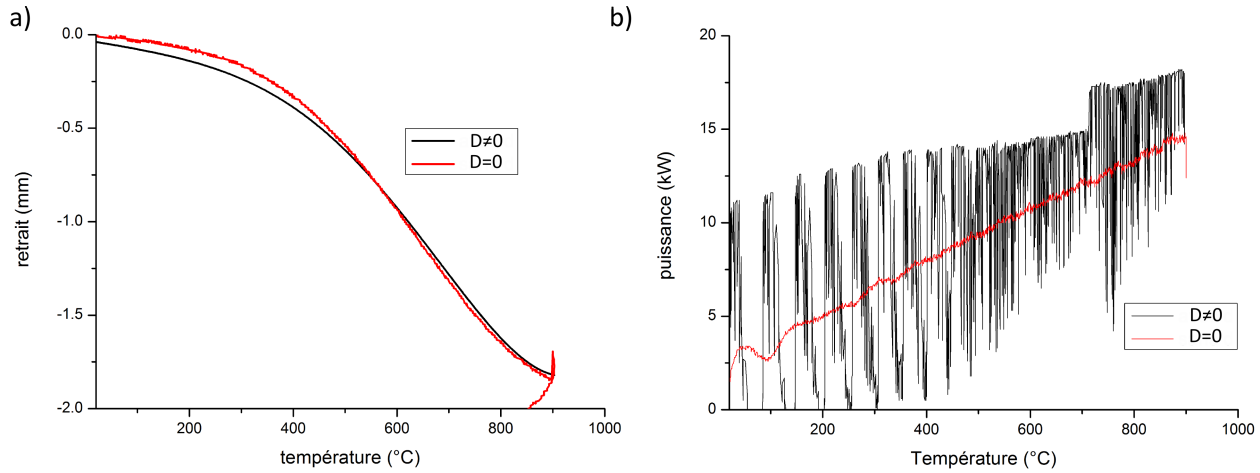


FIGURE *II.59 – a) Retrait et b) puissance délivrée par la machine HPD 10 lors d'un frittage SPS avec une valeur non nulle et une valeur nulle de D des PIDs.*

3.4 Conclusion sur l'effet des paramètres

Plusieurs paramètres ont été modifiés pour étudier leurs effets sur les mécanismes physicochimiques de frittage tels que l'atmosphère de frittage, l'impact de la température et du temps et de la nature du courant délivré par le dispositif SPS.

Les conclusions sur l'environnement de frittage sont :
- Le graphite entourant la poudre ne permet pas de réduire les oxydes contenus dans la poudre même dans le cas d'un temps de frittage élevé.
- l'oxyde présent à l'intérieur de la poudre de cuivre réagit avec l'H_2 et conduit à la formation d'$H_2O_{(g)}$ (phénomène de gonflement).
- Pendant un cycle de frittage par SPS classique (relativement rapide), l'hydrogène réduit les oxydes en surface.
- Pendant un cycle de frittage long, l'hydrogène réduit efficacement les oxydes dans l'intégralité de l'échantillon.
- Un phénomène de gonflement peut survenir lors d'un frittage sous H_2, malgré l'application d'une charge et altérer les valeurs de densité de l'échantillon.

En ce qui concerne les effets du temps sur le frittage, les mécanismes de densification peuvent varier selon les températures de frittage :
- Pour une température de frittage pour laquelle la vitesse de densification est faible, le gain de densité par la mise en place d'un palier sera faible.
- Pour une température de frittage pour laquelle la vitesse de densification est élevée, le gain de densité par la mise en place d'un palier sera grand.
- Les mécanismes de densification et de consolidation sont activés thermiquement et ont besoin de temps pour agir.

Les rampes de montée en température sont associées aux paramètres de temps et de température et il est difficile de dissocier l'effet de ces paramètres. Néanmoins, les conclusions suivantes ont été avancées :
- Plus la rampe de montée en température est faible, plus le retrait est grand (jusqu'à une certaine limite) car les mécanismes de densification ont plus de temps.
- Une rampe de montée en température trop élevée sera difficile à contrôler.
- Plus une rampe de montée en température est élevée, plus l'écart thermique entre le

centre de l'échantillon et son bord est grand.
– Un frittage associé à une rampe de montée en température élevée (200°C/min) engage les mêmes mécanismes de densification qu'un frittage associé à une rampe de montée faible (50°C/min).

La nature du courant a été modifiée de deux façons ; modification des amplitudes sur des intervalles de l'ordre de la milliseconde (modification des paramètres de pulses) et de l'ordre de la seconde (modification du paramètre D intervenant dans les PIDs). Les conclusions de l'effet des pulses sont :
– Les paramètres de pulses associés à un courant considéré continu montrent, en pratique des modifications d'amplitude de l'ordre de la milliseconde (avec une période plus grande).
– Des paramètres de pulses associés à un courant fortement pulsé peuvent provoquer, sur certains dispositifs, des perturbations sur le déplacement des pistons.
– La modification des paramètres de pulses n'a pas d'effet sur les mécanismes de consolidation et de densification.

Chapitre III

Le rôle du courant lors d'un frittage par SPS

Les recherches associées à l'identification des mécanismes engagés lors d'un frittage SPS font état de nombreux effets propres au SPS et, notamment, dans le cas du frittage d'une poudre de cuivre (*cf.* page 31) :

- Densification accélérée,
- Présence de décharges,
- Nettoyage de la surface des particules,
- Surchauffe locale,
- Taille de grains plus fine,
- Electromigration,
- Effet Branly...
- Exposant de contrainte n et énergie d'activation Q_d différents de ceux obtenus via des méthodes de frittage conventionnelles traduisant des mécanismes de densification différents.

Ce chapitre a pour but d'étudier les différents mécanismes propres au frittage SPS et, plus spécifiquement, de mettre en évidence le rôle spécifique du courant.

Dans un premier temps, les mécanismes de densification intervenant lors d'un frittage par SPS, dans des conditions de référence seront étudiés. Certains aspects associés à des mécanismes propres au SPS observés dans la littérature seront analysés. Pour ce faire, la formation des cous, l'aspect de ceux-ci, les mécanismes de densification des poudres, la microstructure, les paramètres de frittage et la taille des grains des échantillons frittés par SPS seront comparés aux observations d'échantillons frittés par compression à chaud (Hot Pressing, HP) avec chauffage externe de la matrice.

Pour bien comprendre le rôle du courant, il apparait nécessaire de comprendre sa distribution et de la maitriser. Ainsi, le passage du courant sera étudié afin de mieux comprendre comment les poudres sont chauffées (par effet Joule et par conduction). Ensuite, il s'agira d'imposer le courant à passer soit à travers l'échantillon, soit à travers la matrice en modifiant la nature des éléments entourant la poudre (matrice en alumine et insertion de palets en alumine). Cette étude permettra de mettre en avant l'effet du courant sur les mécanismes de frittage en exacerbant ou en limitant son passage. De plus, la nature du courant sera modifiée lorsque le courant passera au sein de l'échantillon afin d'étudier l'effet des pulses en s'assurant que l'échantillon subisse les variations de courant du début jusqu'à la fin du cycle.

Enfin, la surface des particules de cuivre sera modifiée afin d'étudier l'effet de "nettoyage" des particules par la présence d'arcs électriques ou de plasma. Ainsi, une couche d'oxyde sera développée avec soin en contrôlant son épaisseur et sa nature. L'effet du courant sur cette couche sera étudié tout au long du frittage par SPS et comparé au frittage par HP. Les éléments entourant l'échantillon seront à nouveau modifiés et la nature du courant sera modifiée pour étudier l'effet des pulses sur l'élimination ou la réduction de cette couche d'oxyde.

Section 1

Mécanismes de frittage propres au SPS

1.1 Comparaison des techniques de frittage SPS et HP

1.1.1 Différences entre les dispositifs de frittage HP et SPS

Dans cette partie, pour mettre en avant le rôle éventuel du courant lors d'un frittage SPS, les mécanismes de frittage d'une poudre de cuivre par HP et par SPS ont été comparés. Ces deux technologies sont très similaires (*cf.* page 21), la différence principale réside dans le type de chauffage. Dans le cas du SPS, le chauffage de la poudre est assuré par l'effet Joule dû au passage d'un courant, on parle de chauffage direct dans le cas d'un matériau conducteur. Dans le HP, le chauffage est assuré par des résistances qui entourent le dispositif (chauffage indirect). La figure III.1 montre les similarités structurelles de ces deux procédés de frittage sous charge uniaxiale qui diffèrent par la manière de chauffer l'échantillon.

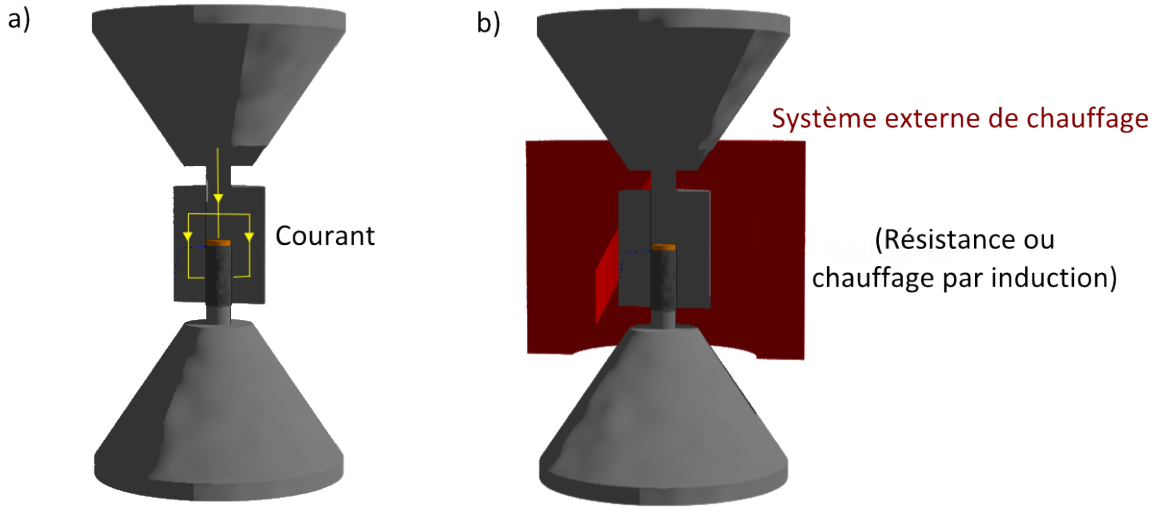


FIGURE *III.1 – Schéma simplifié représentant les dispositifs a) SPS et b) HP et le type de chauffage.*

La presse HP utilisée dans le cadre de la thèse est une presse à chaud Goliath (Sten Heurtey Phisiterm) située à Lyon au sein du laboratoire Matéis. La charge et la température maximales sont respectivement de 20 tonnes et de 2000°C. La charge est asservie au moyen d'un capteur de force. La température est maitrisée et contrôlée au moyen de thermocouples. Le retrait de la poudre est suivi au cours du temps par un capteur de déplacement du piston mobile.

1.1.2 Conditions expérimentales des frittages SPS et HP

Le même outillage a été utilisé pour comparer le frittage d'une poudre de cuivre mené par HP ou par SPS incluant une matrice en graphite de diamètre 30 mm (*cf.* page 74). Les paramètres de frittage utilisés dans le cas du SPS et du HP sont présentés dans le tableau III.1. La charge appliquée, pour les deux dispositifs est de $20\ \mathrm{kN}$ correspondant à une pression de $28\ \mathrm{MPa}$, valeur minimale dans un dispositif SPS HPD125. Le dispositif HP limite les possibilités d'appliquer des rampes de montée en température supérieures à 25°C/min pour assurer un contrôle correct du chauffage. Le courant, dans le cas du SPS, est continu (paramètres de pulses 20-0-1-0) (*cf.* page 29) pour s'affranchir des éventuels effets des pulses et d'analyser l'impact du mode de chauffage seul.

Tableau III.1 – Paramètres de frittage sélectionnés pour l'étude comparative HP/SPS.

conditions expérimentales des frittages SPS et HP						
poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min)	pression (Mpa)	matrice (matériau)	température max.(°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm	SPS HP	25	28	Graphite	900	continu (20-0-1-0)

L'étude a été conduite sur les deux types de poudres, AA $10\ \mu\mathrm{m}$ et TEKMAT $25\ \mu\mathrm{m}$. Seuls les résultats relatifs à l'étude menée sur la poudre TEKMAT $25\ \mu\mathrm{m}$ qui contient moins d'oxyde sont présentés.

Des cycles thermiques anisothermes et isothermes ont été réalisés pour comparer les mécanismes de frittage associés aux deux technologies, HP et SPS.

La comparaison des retraits bruts obtenus par HP ou par SPS n'est pas pertinente puisqu'il faut prendre en compte la dilatation du système au sein de chaque dispositif qui dépend du mode de chauffage car les dilatations des outillages (blancs) sont très différentes (en montée en température et en palier)(*cf.* Annexe page 190). Pour chaque expérience, les expansions thermiques des outillages utilisés lors de la mise en œuvre des deux technologies (HP et SPS) seront soustraites des données brutes.

1.2 Frittage SPS : Densification accélérée ?

1.2.1 Densification lors d'un cycle isotherme

La densification des poudres de cuivre frittées par SPS et par HP a été étudiée en fonction du temps. La détermination des paramètres de frittage ont été décrits précédemment (*cf.* page 85). Trois températures de palier placées où la densification est maximale ont été sélectionnées (650°C, 700°C et 750°C). Des paliers de 20 minutes ont été imposés.

Les densités des échantillons frittés par SPS et par HP en fonction du temps sont représentées figure III.2. Les évolutions de la densité des échantillons frittés par HP et SPS sont très proches. Toutefois, les échantillons frittés en HP présentent des densités finales un peu plus élevées. Plusieurs facteurs expérimentaux peuvent expliquer ces écarts entre les deux procédés :

- Les incertitudes sur la détermination des valeurs de densités finales des échantillons frittés,
- Les gradients thermiques sont différents au sein du système entre le HP et le SPS. En effet, au sein du HP, le contrôle thermique est plus difficile à assurer en raison de l'inertie thermique conduisant à des surchauffes plus élevées...,
- La sensibilité des capteurs de déplacement et de force diffèrent entre les deux dispositifs.

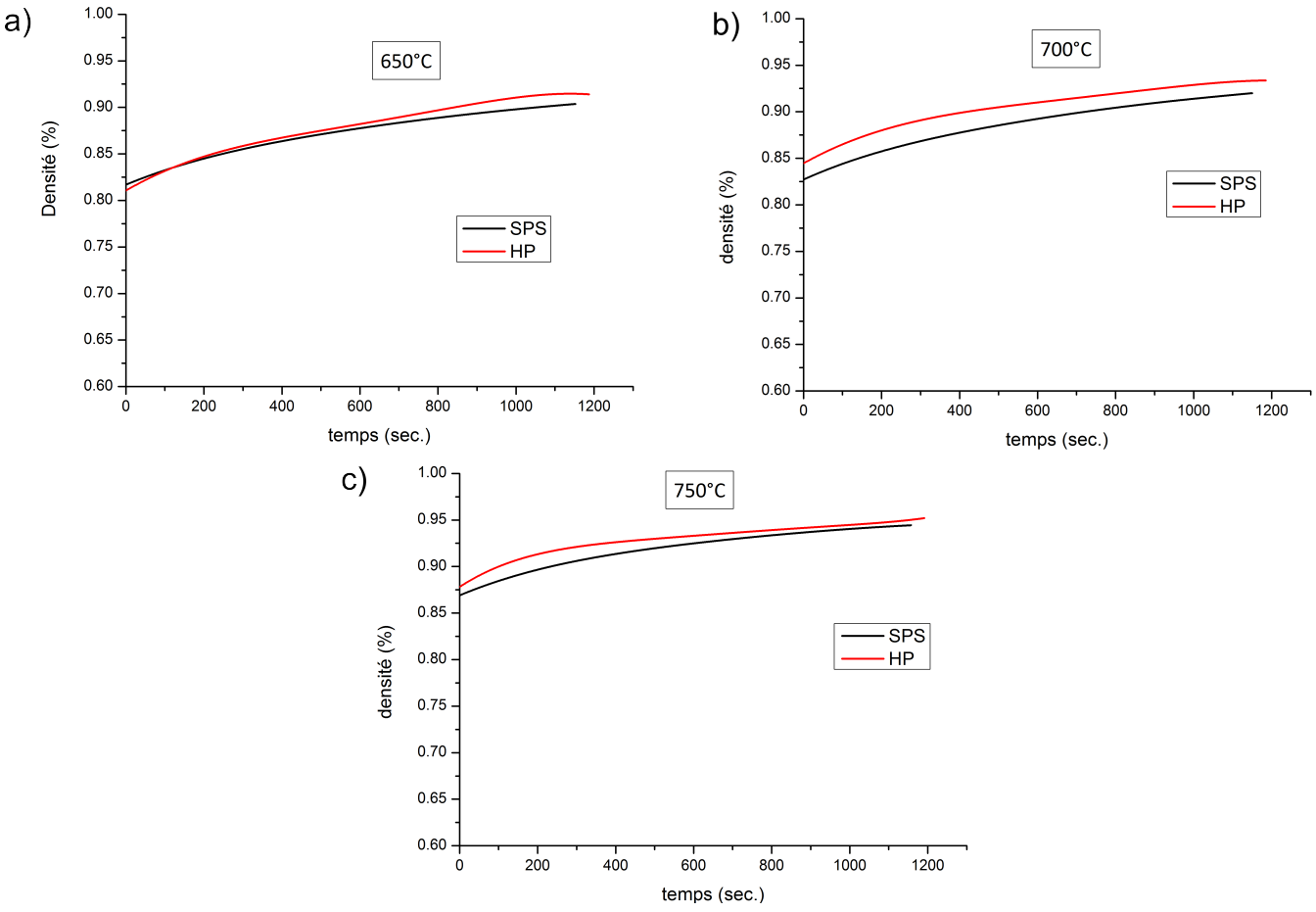


FIGURE *III.2 – Comparaison des densités des échantillons frittés par HP et par SPS à a) 650°C b) 700°C et c) 750°C et après un palier de 20 minutes à la température visée.*

Malgré une densité légèrement plus élevée pour l'échantillon fritté par HP, les mécanismes de densification associés aux retraits par SPS et HP semblent très similaires.

Le dispositif HP ne permet pas l'enregistrement en continu de la vitesse de déplacement des pistons : seul le déplacement est mesuré. La vitesse de déplacement est évaluée à partir du lissage polynomial de la courbe de retrait obtenue lors du palier. Ce lissage permet aussi d'éliminer les bruits. Il s'agit d'une opération délicate car il faut déterminer correctement le degré du polynôme et les coefficients associés afin de ne pas commettre d'erreurs sur la vitesse des pistons (dérivée de la fonction polynomiale). La figure III.3 montre le lissage du retrait et celui de la vitesse des pistons dans le cas des paliers réalisés à 750°C en SPS et en HP.

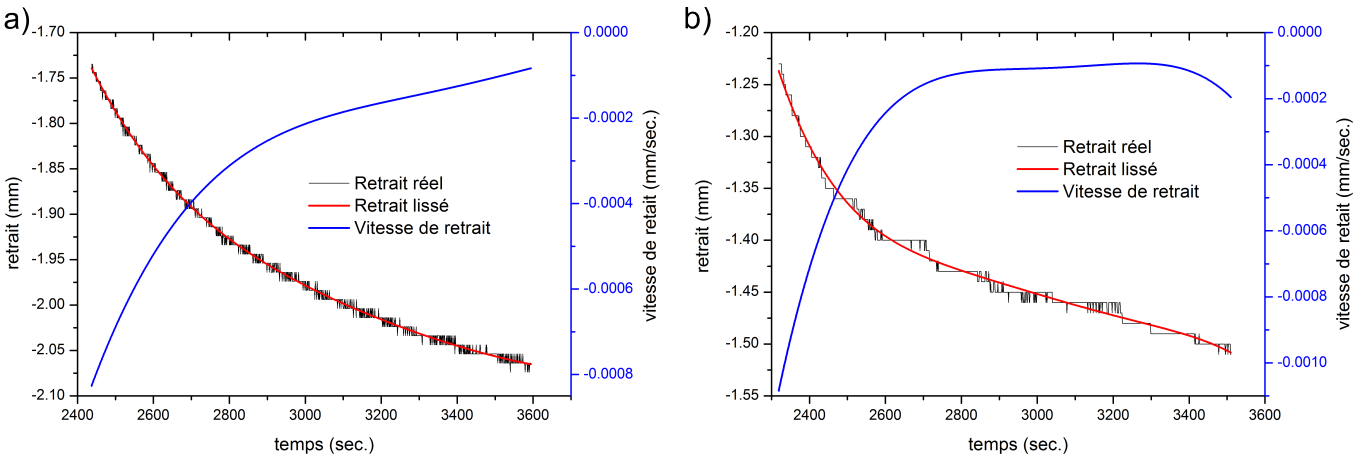


FIGURE *III.3 – Retraits, retraits lissés et vitesses de retrait calculée à partir du retrait lissé lors d'un maintien pendant 20 minutes à 750°C au sein du a) SPS ou du b) HP.*

Le retrait des pistons en HP est systématiquement plus bruité que le retrait donné par le dispositif SPS, ceci peut s'expliquer par le fait que la température est plus difficile à contrôler au sein du HP. Malgré l'optimisation du degré du polynôme, la fin de la courbe de la vitesse de déplacement des pistons en HP peut être "surprenante". En effet, la vitesse des pistons n'est pas censée augmenter à la fin du frittage alors qu'il est fini, elle devrait tendre vers une valeur nulle. La fin de la courbe (qui dure 3 minutes) ne sera donc pas prise en compte dans la suite de l'exploitation des données. On gardera en mémoire que ce lissage polynomial est une source d'erreur sur la détermination de la vitesse de densification.

Détermination de l'exposant de contrainte n

La courbe de $\ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt})$ en fonction de $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})$ (figure III.4) permet la détermination du coefficient de contrainte n.

Pour le SPS :
– quand $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) > -6.4$, n=2
– quand $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) < -6.4$, n=4

Pour le HP :
– quand $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) > -6.2$, n=2
– quand $-6.2 < \ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) > -6.4$, n=4
– quand $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}) < -6.4$, n=7

Sur un large intervalle de valeur de $\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})$, l'exposant de contrainte vaut 2 quel que soit le dispositif de frittage.

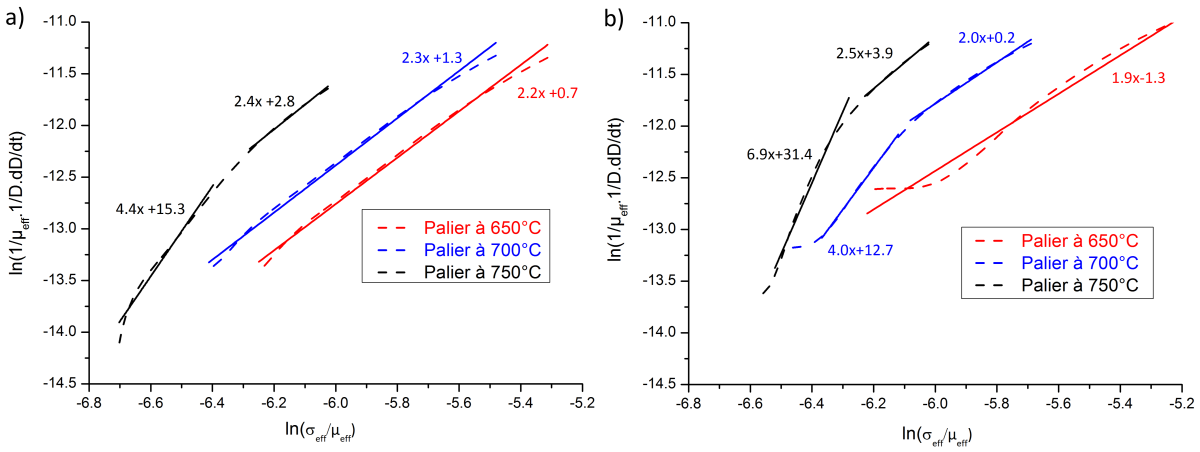


FIGURE *III.4 – Détermination de l'exposant de contraintes à partir de la courbe* $\ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}))$ *pour différentes températures de palier lors d'un frittage réalisé soit par a) SPS soit par b) HP.*

Dans des études menées sur le fluage d'un matériau en cuivre polycristalin, Burton rapporte des valeurs de n=4 pour de fortes contraintes attribuées à des mécanismes de diffusion des dislocations et $n \approx 1$ pour des faibles contraintes attribuées généralement à des mécanismes de glissement. Dans notre cas, où n=2, le mécanisme principal intervenant lors d'un frittage SPS ou d'un frittage HP est un mécanisme de glissement aux joints de grains.

Détermination de l'énergie d'activation Q_d

Les énergies d'activation correspondant à un frittage par SPS et par HP ont été déterminées. La variation de $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = f(D)$ est présentée sur la figure III.5. Cette courbe permet de fixer une valeur de $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ lorsque l'exposant de contrainte est égal à 2 (début du cycle) et de relever la densité relative des échantillons associée à cette valeur. La valeur de $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ a été choisie égale à $2.10^{-3}s^{-1}$ pour que n=2.

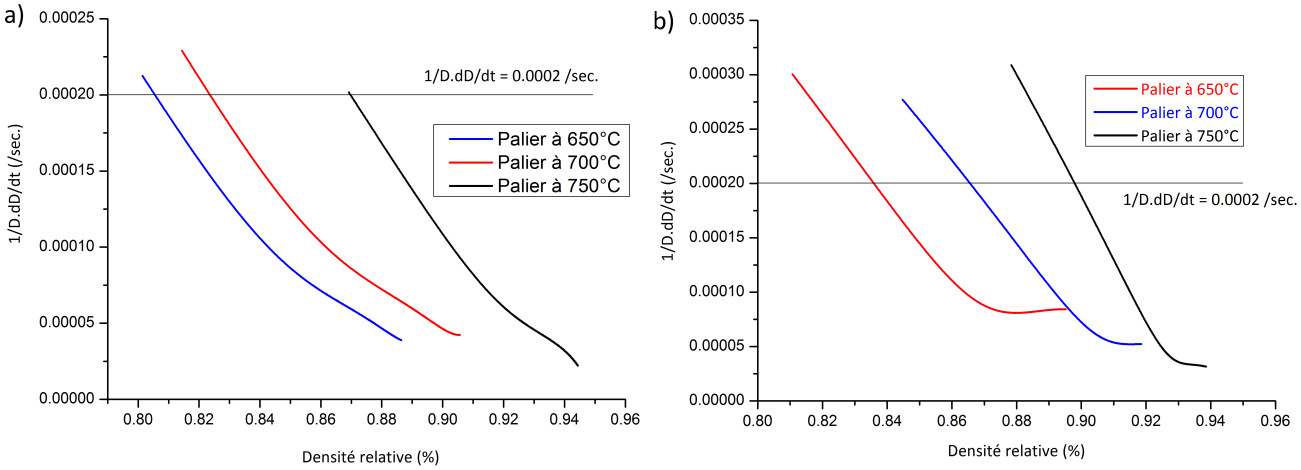


FIGURE *III.5 – Évolution du terme* $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ *en fonction de la densité relative D des frittés préparés soit a) par SPS soit b) par HP. Une valeur de* $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}$ *est fixée pour laquelle* n *vaut 2 (*$\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = 2.10^{-3}s^{-1}$*).*

La courbe $\ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\frac{1}{T})$ (figure III.6) permet de déterminer la valeur de Qd selon l'équation 17 (*cf.* page 85). Le coefficient directeur de la courbe de tendance permet de lire $\frac{-Qd}{R}$ qui valent $-11549\ \mathrm{K}^{-1}$ et $-11301\ \mathrm{K}^{-1}$ respectivement pour un frittage conduit en HP et pour celui mené en SPS. Ainsi avec R=$8,314\ \mathrm{J/mol/K}$, Q_d vaut $100 \pm 10\ \mathrm{kJ/mol}$ en HP et $100 \pm 10\ \mathrm{kJ/mol}$ en SPS. Les paramètres de frittage déterminés sous des conditions de frittage différentes, étudiés dans le chapitre 2 (*cf.* page 85), apportent les mêmes conclusions sur les mécanismes de frittage. Les valeurs de Q_d correspondent à des mécanismes de diffusion aux joints de grain.

Les paramètres de frittage (n et Q_d) qui permettent l'identification des mécanismes de densification dominants lors d'un frittage sous charge ont été déterminés pour les technologies SPS et HP. Il s'agit de glissements de joints des grains (caractérisés par la valeur de n) accompagnés de la diffusion aux joints de grains (caractérisée par la valeur de Q_d). On retiendra surtout que cette exploitation quantitative de la densification macroscopique conduit aux mêmes paramètres par HP et par SPS. Ceci suggère que les mécanismes engagés en SPS et en HP sont les mêmes.

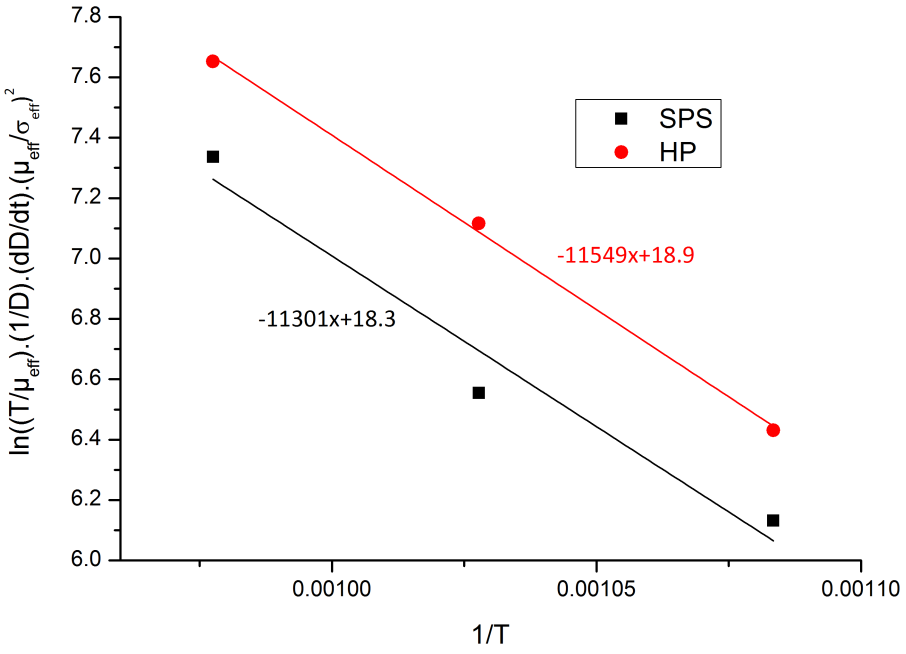


FIGURE *III.6* – $\ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n \frac{1}{D}\frac{dD}{dt})$ *en fonction de* $\frac{1}{T}$ *pour la détermination de l'énergie d'activation par la lecture du coefficient directeur lors d'un frittage réalisé soit par HP soit par SPS.*

1.2.2 Densification lors d'un cycle anisotherme

Des expériences en conditions anisothermes ont été réalisées afin de comparer la densification de la poudre de cuivre lors d'une rampe de montée en température et de déterminer les paramètres de frittage (n et Q_d) pour chaque technique (HP et SPS).

Les retraits corrigés des poudres de cuivre frittées jusqu'à 900°C au sein du SPS et du HP ont été tracés en vue de les comparer (figure III.7). Les surchauffes en HP, essentiellement causées par la présence de palier, ne constituent plus une source d'erreur dans le cas de l'étude anisotherme.

Le retrait du SPS semble être légèrement plus rapide aux premiers instants. Néanmoins, tout comme l'étude sur les cycles isothermes, ces écarts peuvent être attribués :
- aux écarts thermiques entre l'échantillon et le thermocouple ; un chauffage différent entraine des gradients thermiques différents,
- aux incertitudes sur les valeurs de mesure du déplacement de l'échantillon et du blanc,
- aux capteurs de force et de déplacement qui possèdent des sensibilités différentes en fonction du dispositif.

A ces légères différences près, les courbes obtenues en HP et en SPS se superposent. Les mécanismes de densification engagés en HP et SPS semblent donc assez proches.

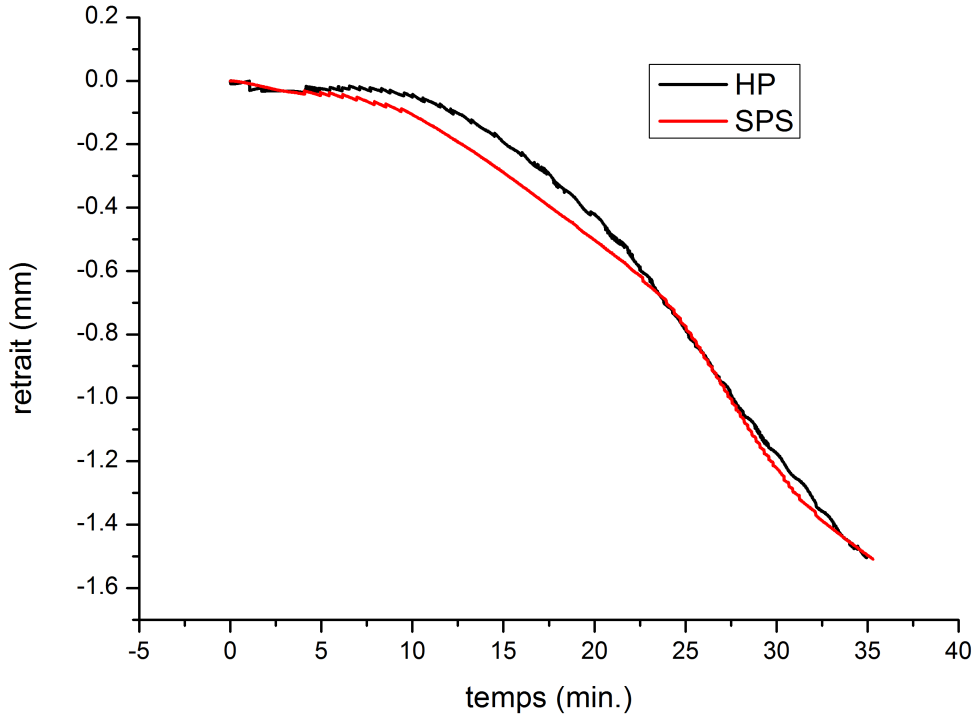


FIGURE *III.7 – Comparaison des retraits de la poudre de cuivre frittée soit par HP soit par SPS, la dilatation thermique des composants de chaque dispositif a été corrigée.*

Les densités finales des échantillons frittés à différentes températures ont été comparées en fonction du procédé de frittage et présentées figure III.8-a. Les densités peuvent varier légèrement en fonction du procédé de frittage et des températures de frittage pour les raisons suivantes :

- Lorsque la vitesse de densification est élevée (entre 500°C et 700°C) (figure III.8-b), les échantillons frittés en HP présentent une densité plus élevée. Le refroidissement au sein du HP est bien plus long qu'au sein du SPS et les échantillons au sein du HP continuent de se densifier davantage que les échantillons frittés par SPS, refroidis plus rapidement.
- Lorsque la vitesse de densification est faible (à 300°C et 900°C) (figure III.8-b), les échantillons frittés en HP présentent une densité plus faible car le matériau se densifie moins lors du refroidissement. Dans ce cas, les échantillons frittés par SPS sont légèrement plus denses car la température des échantillons peut-être légèrement plus élevée dans le cas d'un chauffage direct.

Le type de chauffage (direct ou indirect) a des effets sur des aspects thermiques tels que :
- le refroidissement,
- les gradients thermiques au sein du système.

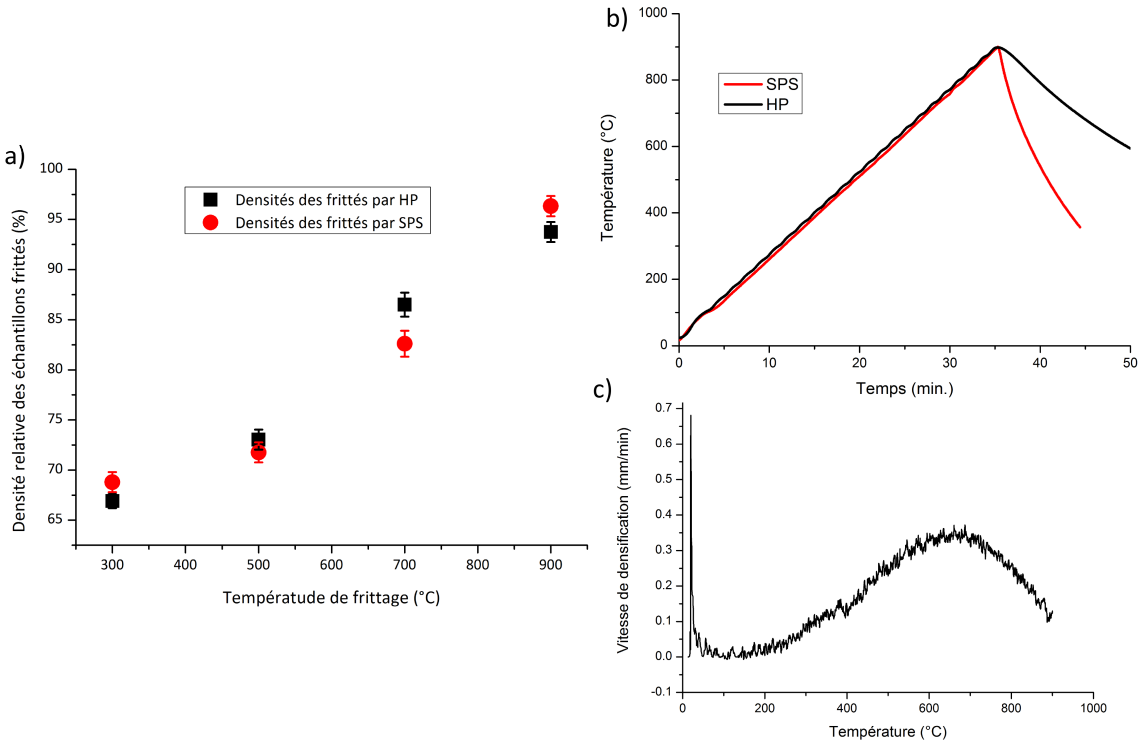


FIGURE *III.8 – Évolution de la densité finale des échantillons en fonction de la température et du procédé SPS ou HP.*

Paramètres n et Q_d obtenus par HP et par SPS pour un cycle anisotherme

Pour la méthode isotherme, l'écart de densité en début et en fin de palier peut être relativement faible (dans le cas des études précédentes, cet écart était d'environ 10%). Or, pour une bonne précision, l'analyse des mécanismes de densification doit être menée lorsque la vitesse de densification est maximale et quand l'écart de densité en début et en fin d'étude est également maximale. L'étude des lois de densification a été réalisée aussi par la méthode anisotherme.

L'exploitation des paramètres de densification par la méthode anisotherme a été conduite pendant la montée en température entre 550°C et 750°C, températures pour lesquelles la densification est maximale. Les paramètres de frittage sont déterminés à partir de l'équation suivante :

$$\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = K\frac{e^{\frac{-Qd}{RT}}}{T}\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \tag{18}$$

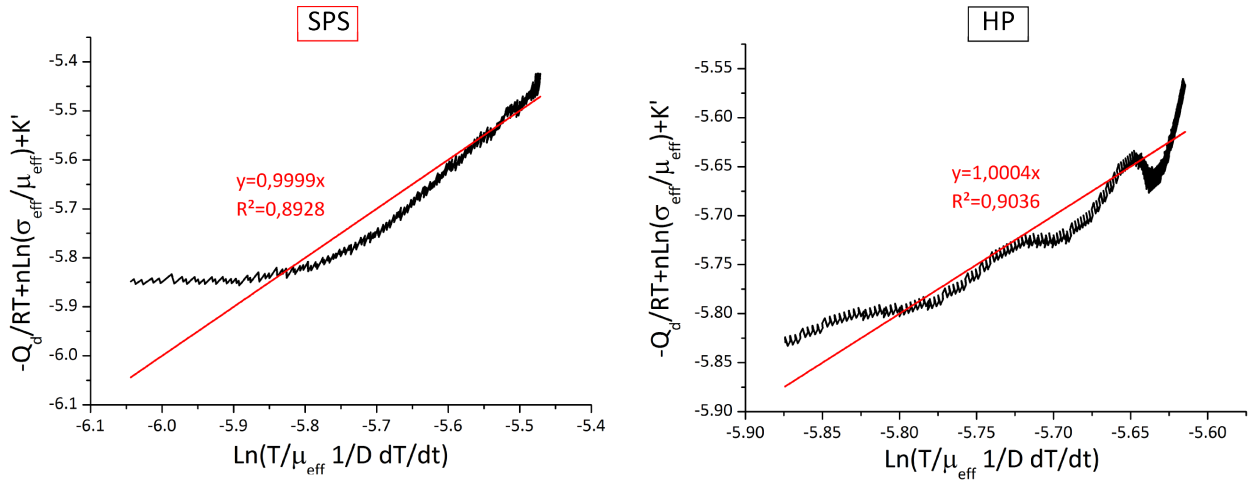
soit :

$$\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}\right) = \frac{-Qd}{RT}n\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K \tag{19}$$

Le terme à gauche de l'équation 19 est calculé. Le terme de droite présente trois inconnues (n, Q_d et K). Pour déterminer les paramètres de frittage par la méthode anisotherme, on utilise le solveur d'EXCEL pour trouver les coefficients satisfaisant l'équation 19. Le solveur cherche à minimiser la somme des écarts au carré entre le terme à droite et celui de gauche

$(\Sigma((\ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}))-(\frac{-Qd}{RT}n\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})+K)^2)$ en ajustant n, Q_d et K. La figure III.9 montre les résultats obtenus par le solveur pour n, Q_d et K et le tracé de $\ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt})$ en fonction de $\frac{-Qd}{RT}n\ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}})+K)$. Pour que l'équation 19 soit satisfaite et que les paramètres de frittage soient corrects, il faut que la droite de tendance de ces courbes soit de la forme y=x.

Par la méthode du solveur, des valeurs initiales des inconnues sont entrées. Un choix des valeurs d'entrée doit être donné aux différentes inconnues. Si ces valeurs sont éloignées de la réalité, le solveur trouvera difficilement des solutions pour converger ou bien il trouvera une solution non physique. Dans notre cas, les valeurs initiales ont été déterminées en fonction des résultats trouvés dans la partie isotherme (*cf.* page 120).



Qd (J/mol)	K'	n	R
60420.2681	14.6216078	1.82201011	8.314

Qd (J/mol)	K'	n	R
59948.3335	13.9086696	1.68753217	8.314

FIGURE *III.9 – Résultats pour n, Q_d et K déterminés à l'aide du solveur Excel par la méthode anisotherme pour le frittage soit par SPS soit par HP.*

Pour satisfaire l'équation 19, le solveur trouve que :

- Par SPS : n=1,8 Q_d=60 kJ/mol et K=14,6
- Par HP : n=1,7 Q_d=60 kJ/mol et K=13,9

Les paramètres pour les frittages anisothermes selon la technologie HP ou SPS déterminés au moyen du solveur sont similaires ce qui indique à nouveau que les mécanismes de densification intervenant en HP et SPS sont identiques.

Pour les cycles anisothermes, l'exposant de contrainte n est proche de deux (ce qui est cohérent avec l'étude isotherme). En revanche, Q_d vaut environ 90 kJ/mol en utilisant les cycles isothermes et 60 kJ/mol en utilisant les cycles anisothermes. Malgré cette différence, les deux valeurs de Q_d (isothermes et anisotherme) sont caractéristiques d'une diffusion aux joints de grains. Les mécanismes de densification dominants sont associés au glissement aux joints de grains accompagné par la diffusion du cuivre aux joints de grains.

1.3 Consolidation dans le SPS, effet du courant ?

1.3.1 Croissance des cous et densification par SPS et par HP

Les frittages par HP et SPS ont été interrompus à différentes températures (300°C, 500°C, 700°C et 900°C) afin de suivre l'évolution de la microstructure (formation des cous et de l'état de la densification) au cours du frittage. La croissance des cous et l'évolution de la densification sont suivies au moyen de fractographies (figure III.10).

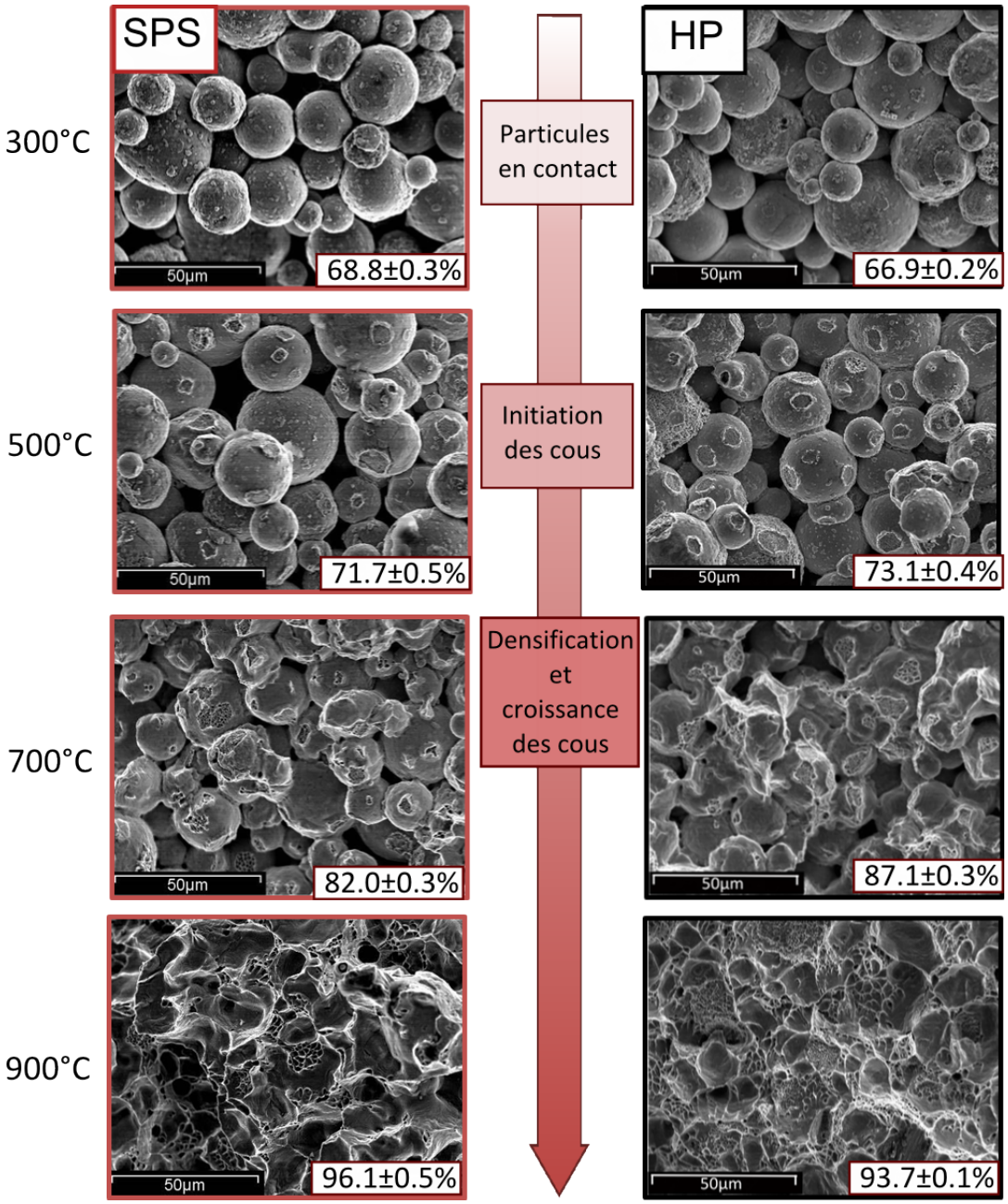


FIGURE *III.10 – Fractographies MEB d'échantillons frittés à différentes températures qui montrent l'évolution de la consolidation du système (évolution des cous) et de la densification lors de frittages conduits par SPS et par HP.*

A 300°C, les particules sont simplement en contact. A 500°C, des cupules, preuves des mécanismes de consolidation, sont visibles. Puis, à 700°C les cous grandissent jusqu'à l'obtention d'une surface complètement recouverte de cupules à 900°C.

Les mécanismes de densification et de croissance des cous interviennent aux mêmes températures lorsqu'un échantillon est fritté aussi bien par SPS que par HP. Les frittages par SPS et par HP débutent et terminent aux mêmes températures (premières cupules observées vers 500°C, la surface est recouverte de cupules et le retrait est terminé vers 900°C). L'évolution de l'écart d'avancement du frittage observé sur les fractographies est en accord avec l'évolution des retraits macroscopiques observés précédemment.

1.3.2 cous non conventionnels, effet du courant ?

Song *et al.* [100] ont fritté une poudre de cuivre par SPS pour comprendre les mécanismes de croissance des cous pour un matériau conducteur (*cf.* page 37). Ils ont montré que les cupules formées sont de petites tailles, elles sont plus fines que la taille de grains initiale comme l'illustre la figure III.11-c. Ils font l'hypothèse que les lignes de courant se sont concentrées au niveau des interfaces entre les particules provoquant une surchauffe et une fusion locale.

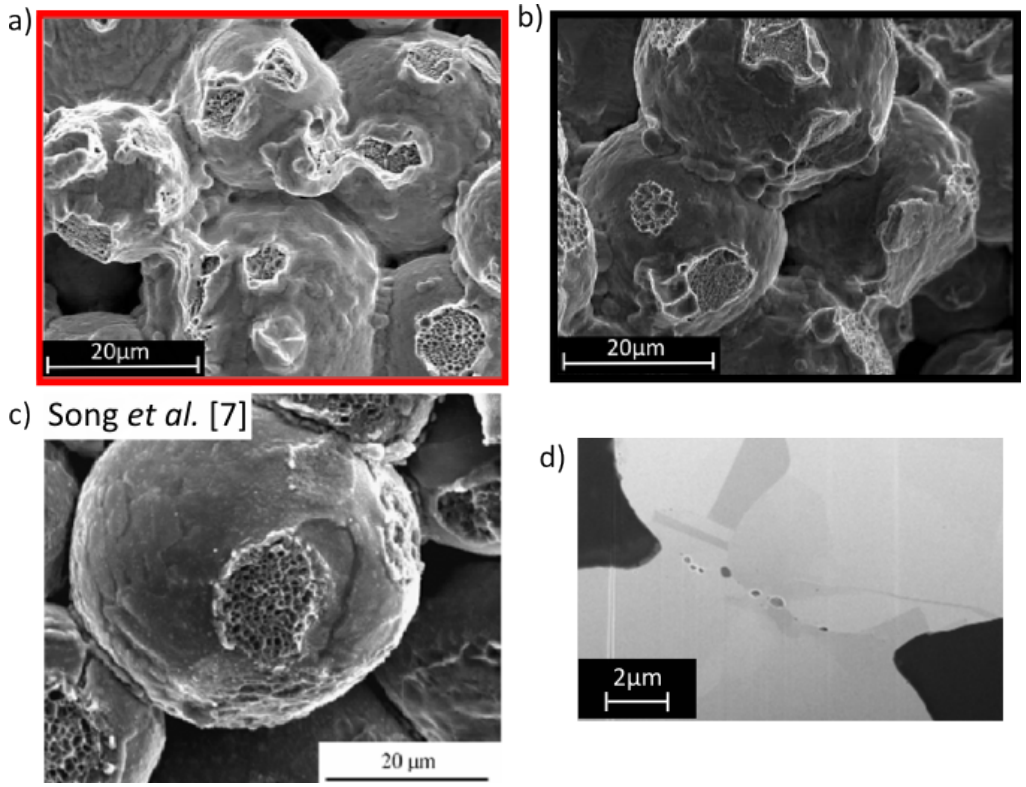


FIGURE *III.11 – Observation de cupules fines sur des échantillons frittés par a) SPS et b) HP, et c) par SPS observées dans la littérature (hypothèse de fusion locale) [100] et d) découpe au niveau d'un cou d'échantillon fritté par SPS présentant des porosités résiduelles, responsables de la finesse des cupules.*

Les échantillons frittés par SPS présentent des cupules fines (figure III.11-a), semblables à celles de Song *et al.* de taille proche de $0,5\ \mu m$ (bien plus fine que la taille des grains des particules). Cependant, les échantillons frittés par HP (figure III.11-b) présentent aussi des cupules fines, similaires à celles obtenues en SPS. L'obtention de cupules fines par SPS n'est donc pas un effet propre au SPS associé à une fusion locale entre les particules provoquée par une concentration des lignes de courant au niveau des cous (*i.e.* densité de courant plus

élevée).

L'observation de coupes au niveau des interfaces entre les particules montrent des pores résiduels (figure III.11-d). En HP, comme en SPS, le cycle thermique a duré 27 minutes (à partir de 25°C jusqu'à 700°C) les cous n'ont pas eu le temps de se consolider totalement laissant des pores au niveau des interfaces. Ainsi, la taille de ces cupules n'est pas gouvernée par des phénomènes de fusion mais par la présence de ces pores (*cf.* page 66).

P. Guyot *et al.* [50] ont montré des formes de cous particulières lors du frittage de poudre de cuivre par SPS (figure III.12). Au niveau de l'interface entre deux particules, ils ont observé une concentration de la matière qui forme un collier, ou "bourrelet" autour de la zone de contact entre les particules. Ils font, eux aussi, référence à des effets de surchauffe au niveau des contacts associés à la concentration des lignes de courant à cet endroit. Des cous similaires ont été observés sur des échantillons frittés par SPS dans le cadre de ce projet. Néanmoins, ces cous non conventionnels sont aussi présents au sein des échantillons frittés par HP. Ces bourrelets de matière ne sont donc pas spécifiques au passage du courant au sein du SPS.

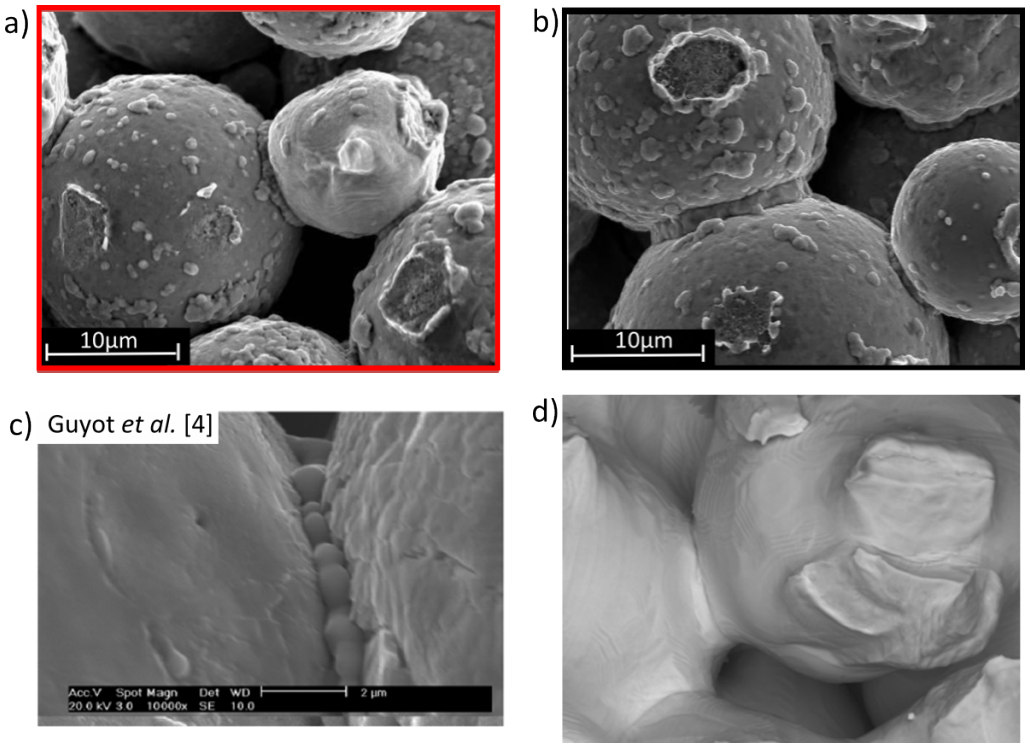


FIGURE *III.12 – Bourrelets de matière observés au niveau des cous, sur des échantillons frittés a) par SPS à 500°C, b) par HP à 500°C, c) par SPS observés dans la littérature [50] et d) sur des échantillons frittés sans charge à 1000°C.*

En revanche, lors d'un frittage naturel (traitement thermique sans charge) (*cf.* page 64) ou lors d'une compaction à chaud sous faible charge (3 kN associé à 4 MPa), ce type de cous à bourrelets n'a pas été observé. L'application de la charge est donc probablement à l'origine de la formation de ces bourrelets au niveau des cous. Les contraintes sont plus élevées au niveau des interfaces entre les particules et celles-ci se déforment plastiquement.

1.3.3 Coupes transversales des interfaces entre les particules

Song *et al.* [100] ainsi que Diouf *et al.* [32], toujours dans l'hypothèse de la présence d'une fusion locale, ont étudié la structure interne des particules au niveau des interfaces. Ils ont montré que les tailles de grain sont plus fines au niveau des cous, et ont interprété cette observation comme une recristallisation suite à une fusion locale.

La figure III.13 montre une coupe réalisée au FIB d'une interface entre deux particules au sein d'un échantillon fritté par SPS. L'observation par microscope électronique à balayage, après une découpe FIB, permet de distinguer les grains constituant une particule (*cf.* page 49) et les désorientations cristallographiques. Les nuances de gris observées sont moins nettes que les nuances caractérisant des changements de grains. Ces nuances correspondent à des désorientations cristallographiques provoquées par des contraintes plus élevées au niveau des interfaces ce qui confirme l'hypothèse d'une déformation plastique au niveau des interfaces entre les particules. Les coupes transversales ne montrent aucune différence au niveau de l'interface entre un échantillon fritté par SPS et un échantillon fritté par HP. En effet, la microstructure n'est pas plus fine au niveau des cous lors d'un frittage par SPS.

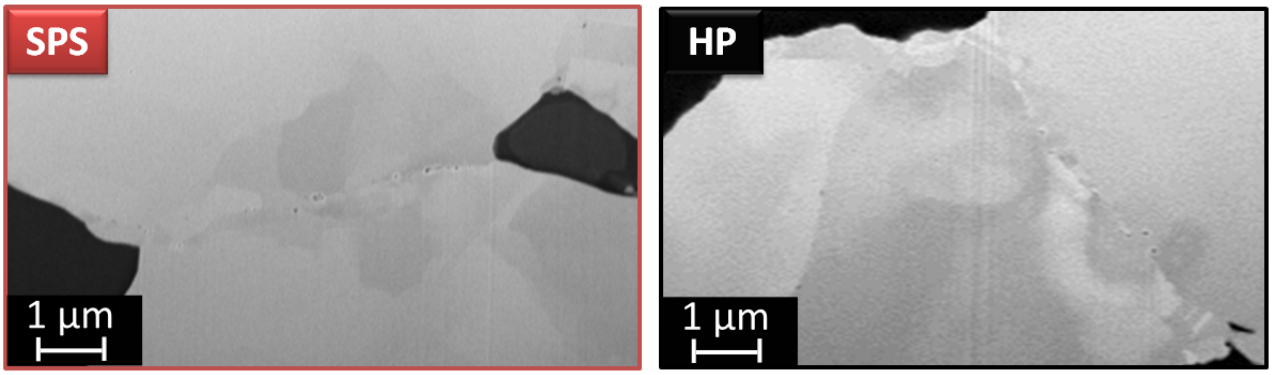


FIGURE *III.13 – Découpe FIB au niveau de l'interface entre deux particules d'un échantillon fritté soit par SPS soit par HP.*

1.3.4 Grossissement des grains limité lors du frittage SPS ?

Plusieurs études montrent que les grains constituants les échantillons frittés par SPS sont plus fins que dans les grains constituants les échantillons frittés par HP (*cf.* page 40). Selon certains auteurs, la taille des grains est limitée par l'application simultanée d'une charge et d'une montée rapide en température. D'autres font l'hypothèse que le plasma localisé maintient l'intégrité de la microstructure initiale [107].

La figure III.14 montre des analyses EBSD qui ont permis de mesurer la taille des grains. A 700°C, sur les échantillons frittés par HP et par SPS, les particules sont identifiables et sont constituées soit de particules avec des gros grains soit de particule avec des plus petits grains (les particules sont constituées soit de zones monocristallines petites ou grandes *cf.* page 50). Dans le cas d'échantillons frittés aussi bien par HP que par SPS, les particules constituées de petits grains sont plus facilement déformables.

A 900°C, les particules ne sont plus identifiables, des macles de croissance se sont formées. Les analyses EBSD menées sur des échantillons frittés par HP et par SPS ne mettent pas en évidence de réelles différences entre les deux procédés.

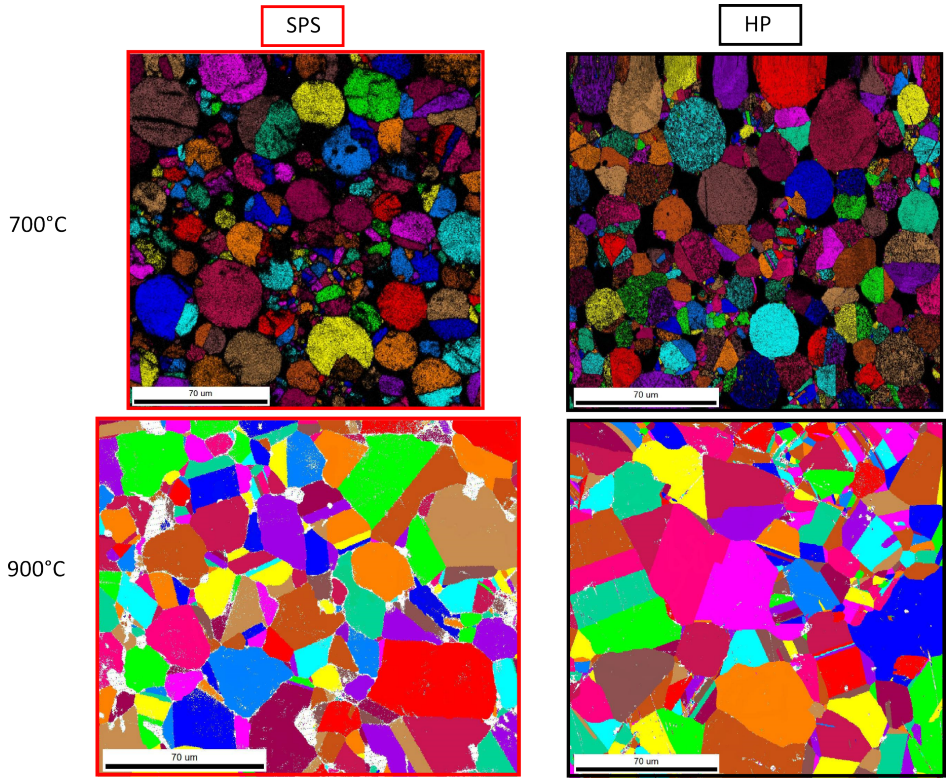


FIGURE *III.14 – Analyses EBSD d'échantillons frittés par HP et par SPS à 700°C et 900°C.*

La taille des grains a été mesurée à différentes températures lors d'un frittage SPS et d'un frittage HP afin d'évaluer la croissance granulaire au sein de chaque dispositif. Le protocole pour déterminer la taille de grain est décrit en annexe (*cf.* page 178). Les valeurs de taille de grains présentent des incertitudes car :

- Une seule image EBSD a été réalisée par échantillon,
- La poudre TEKMAT $25\ \mu\mathrm{m}$ est composée de particules constituées de gros grains et de petits grains et la distinction entre ces particules est déterminée visuellement,
- Le seuillage pour déterminer l'aire occupée par les particules est également réalisé visuellement.

Les tailles de grains de la poudre et des échantillons frittés par SPS et HP sont résumées dans le tableau III.2. La taille initiale des grains constituants les particules à petits grains est de $8 \pm 2\mu m$ et $26 \pm 4\mu m$ pour les particules constituées de gros grains.

Sur l'échantillon fritté à 700°C, il est encore possible d'identifier les particules (avec petits et gros grains). Ainsi, il est possible d'étudier le grossissement des grains au sein des deux populations de particules. Lors des frittages par SPS et par HP, les petits grains (initialement de $8\ \mu\mathrm{m}$) grossissent et passent approximativement à $11\ \mu\mathrm{m}$. Pour les particules avec des gros grains, la taille des grains (initialement à $26\ \mu\mathrm{m}$) a crû également et a atteint $27 \pm 2\mu m$ et $28 \pm 2\mu m$ respectivement lors d'un frittage par HP et par SPS. Tous les grains constituants les particules ont légèrement grossi (en moyenne de $2\ \mu\mathrm{m}$).

Sur les échantillons frittés à 900°C, les particules initiales de la poudre ne sont plus identifiables, seule la moyenne de la taille des grains a été déterminée. Celle-ci est de $21 \pm 1\mu m$ et $22 \pm 2\mu m$ respectivement après frittage par HP et SPS. En moyenne, les grains ont grossi de $6\ \mu\mathrm{m}$.

Tableau III.2 – Taille des grains constituants les particules à gros et petits grains avant frittage et après frittage par HP et par SPS.

Poudre	taille moyenne des grains (µm)	14±2
	taille moyenne des grains au sein de particules à petits grains (µm)	8±2
	taille moyenne des grains au sein de particules à gros grains (µm)	26±4

		SPS	HP
échantillon fritté à **700°C**	taille moyenne des grains (µm)	16±1	16.7±0.8
	taille moyenne des grains au sein de particules à petits grains (µm)	11±2	11±1
	taille moyenne des grains au sein de particules à gros grains (µm)	27±2	28±2
échantillon fritté à **900°C**	taille moyenne des grains (µm)	20.5±0.7	21.5±0.5

La comparaison entre les tailles de grains au sein d'échantillon frittés par HP et par SPS montrent que les tailles de grains des particules à gros et petits grains évoluent de la même façon indépendamment de la technique de frittage.

1.4 Conclusion sur les "effets" SPS

La comparaison entre les échantillons frittés par HP et par SPS permet d'apporter les conclusions suivantes :

- Les retraits par HP et SPS des poudres de cuivre sont similaires aussi bien pour les cycles isothermes que pour les cycles anisothermes. La densification par SPS et HP est identique.
- Les exposants de contraintes n et les énérgies d'activation Q_d par HP et SPS sont les mêmes.
- L'apparition des cous et l'évolution de la consolidation par HP et SPS sont identiques.
- Les interfaces entre les particules d'échantillons frittés par HP et SPS ont le même aspect.
- Aucun phénomène de fusion locale ou de concentration des lignes de courant au niveau de l'interface interparticulaire n'a été observé.
- La taille de grains des échantillons frittés par SPS n'est pas plus fine.

Bien qu'aucun "effet propre" au SPS n'ait été mis en évidence lors de la comparaison HP/SPS, certaines différences technologiques ont été constatées :

- Le SPS est un dispositif plus flexible que le HP (rampes de montée en température plus élevées, refroidissement plus rapide...)
- Les écarts thermiques et surchauffes au sein du SPS sont plus faibles.

Les aspects macroscopiques et microscopiques des échantillons frittés au moyen du SPS et du HP sont très similaires. Ces études ont été réalisées sur du cuivre, matériau ductile, conducteur et fritté selon un mode de courant non pulsé au sein du SPS avec des outillages de frittage classique pour s'approcher au mieux des conditions HP et, pour considérer, uniquement l'effet du type de chauffage.

Section 2

Maitrise du passage du courant

2.1 Étude du chauffage : effet Joule/conductivité thermique

Cette étude consiste à déterminer les conductivités électrique et thermique du cuivre et des éléments entourant l'échantillon au cours d'un frittage par SPS afin de comprendre comment celui-ci est chauffé. Cette étude a été réalisée sur la poudre TEKMAT $25\ \mu m$, poudre exempte d'oxydes (*cf.* page 53) car la composition chimique en surface mais aussi à cœur d'une poudre peut avoir un impact sur ses propriétés physiques.

2.1.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique d'un matériau dépend de son état de densification et de sa pureté. La conductivité électrique du cuivre, à l'état pulvérulent avant frittage, va évoluer au cours du temps et en fonction de la température. La conductivité électrique du cuivre en fonction de la densité (figure III.15) d'échantillons frittés par SPS a été mesurée au moyen d'une sonde de conductivité électrique SIGMATEST UNIT. L'effet de la pureté des échantillons (qui peut varier en fonction du conditionnement) a été négligé par rapport à l'état de densification.

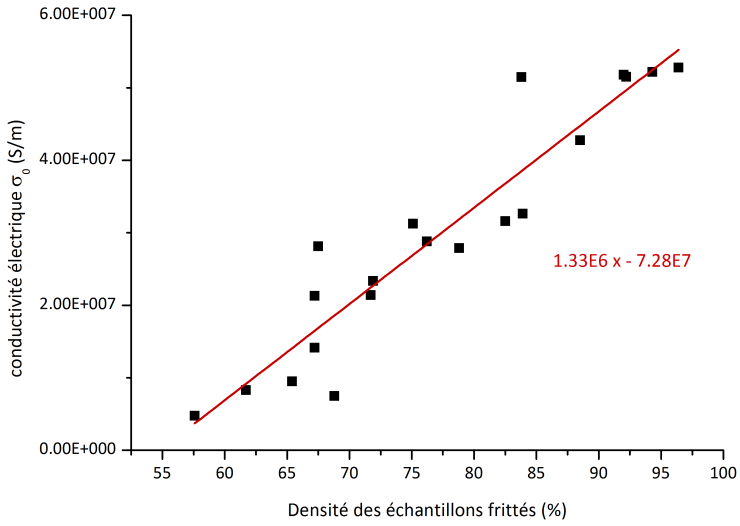


FIGURE *III.15 – Evolution de la conductivité électrique en fonction de la densité des échantillons de cuivre frittés par SPS.*

A partir de la figure III.15 qui représente la variation de densité $\sigma_0(\rho)$ en fonction de la densité de l'échantillon ρ, il est possible de calculer une relation linéaire :

$$\sigma_0(\rho) = 1,33.10^6.\rho - 7,28.10^7$$

La dispersion observée peut être due à des différences de pureté entre les échantillons, aux incertitudes de mesure sur la densité et sur la conductivité électrique. Les mesures sont réalisées sur des échantillons dont les mécanismes de consolidation (cous) ont commencé et dont la densité est supérieure à 57%. En-deçà de cette valeur et pour un matériau à l'état pulvérulent, sa conductivité est très faible, inférieure à la limite de mesure de l'outil (gamme 0,5 à 65 MS/m). De ce fait, aux premiers instants, quand les cous ne se sont pas encore formés, il est impossible, avec ce dispositif, de mesurer la conductivité de la poudre de cuivre.

La densité d'un échantillon peut être suivie au cours du frittage en suivant l'évolution du retrait et de la hauteur de l'échantillon. Il est ainsi possible de remonter à la valeur de la conductivité électrique du cuivre au cours du temps en fonction de la densité (figure III.16). Cette étude a été réalisée au cours de la densification d'une poudre de cuivre sous $4\ \mathrm{MPa}$ jusqu'à 900°C pour laquelle, une densité de 76% a été obtenue.

On peut en déduire, en tenant compte de l'évolution avec T de la conductivité du cuivre dense :

$$\sigma_T = \sigma_{T*}\frac{1}{(1+0.0042)(T-20)}$$

L'évolution de la conductivité du cuivre au sein du SPS en fonction de la densité et de la température de l'échantillon est présentée figure III.16-b. La comparaison avec la conductivité des différents éléments qui entourent l'échantillon montre que, au dessus de 300°C, le cuivre est plus conducteur que le carbone de la matrice (valeur de conductivité électrique donnée par Mersen). Il est légitime de penser que le courant passe essentiellement à travers le cuivre dès que des cous se sont formés. Aux premiers instants, la conductivité de l'échantillon à l'état pulvérulent ne peut pas être déterminée car elle est inférieure à 0,5 MS/m (soit 10 fois plus faible que le carbone).

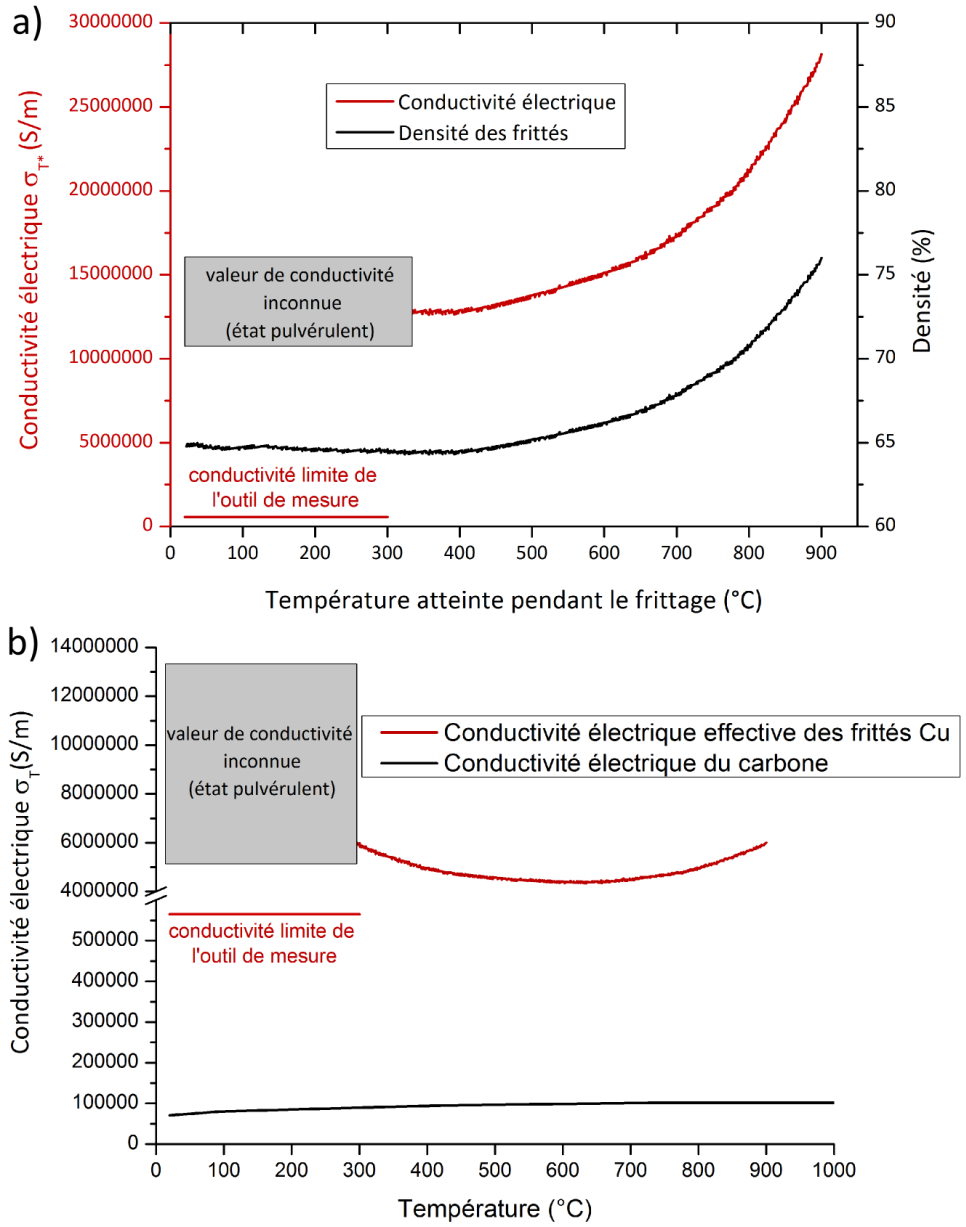


FIGURE *III.16 – a) Évolution de la conductivité σ_{T*} à l'ambiante (qui dépend seulement de la densité de l'échantillon) en fonction de la température atteinte pendant le frittage, représentation de la limite de la mesure de conductivité et densité de l'échantillon en fonction de la température lors d'un frittage "de référence" par SPS. b) Évolution de la conductivité σ_T (qui dépend à la fois de la densité de l'échantillon et de sa température) en fonction de la température pendant un cycle de référence, évolution de la conductivité du carbone en fonction de la température et représentation de la limite de la mesure de conductivité lors d'un frittage par SPS.*

2.1.2 Conductivité thermique

Tout comme la conductivité électrique, la conductivité thermique dépend de l'état de densification d'un matériau et de sa température. La conductivité thermique du cuivre en fonction de la température peut être représentée par la relation [1] :

$$k_0 = aT^b e^{cT} e^{\frac{d}{T}} \tag{20}$$

avec a=6,327957, b=0,69134, c=-0,000853 et d=128,0844 pour une gamme de température (T) comprise entre -120°C et 1100°C.

La figure III.17-a montre l'évolution de la conductivité thermique du cuivre dense en fonction de la température.

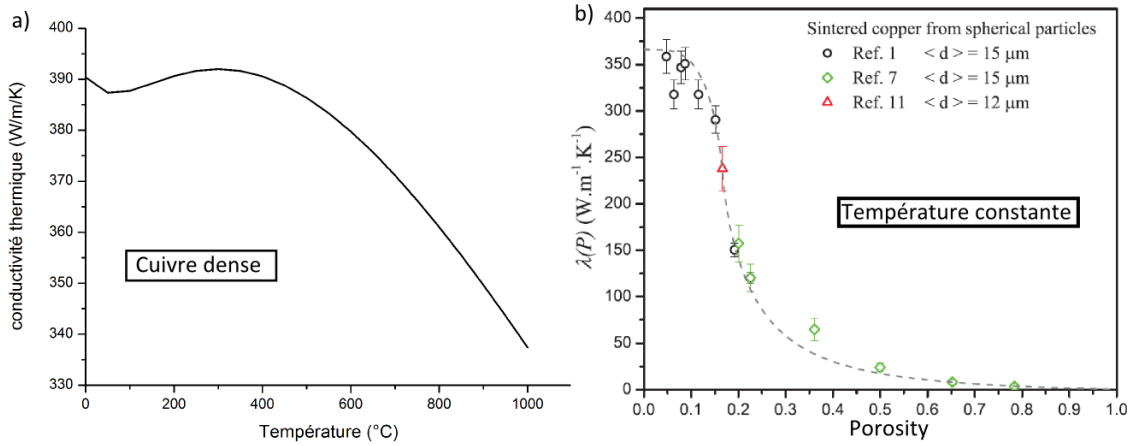


FIGURE *III.17 – Evolution de la conductivité thermique en fonction de a) la température pour du cuivre dense et b) de la porosité [45].*

Gheribi *et al.* [45] ont étudié l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité. La figure III.17-a montre les résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus sur des échantillons frittés à partir d'une poudre de cuivre sphérique. Dans le cas de notre étude, la porosité des échantillons est comprise entre 1 et 60%, la conductivité thermique est comprise entre $25\ \mathrm{W/m/K}$ et $375\ \mathrm{W/m/K}$ pour des échantillons à température ambiante. La conductivité thermique en fonction de la densité peut être approximée à partir de l'équation 20 [106] [63] :

$$k = k_0(T)(1-P)^2 \tag{21}$$

avec, k la conductivité thermique, $k_0(T)$ la conductivité thermique du cuivre dense (sans porosité) dépendant de la température (T) et P, la porosité.

Le retrait d'une poudre de cuivre frittée sous $4\ \mathrm{MPa}$ en fonction du temps et de la température permet de déterminer la densité de l'échantillon lors du cycle thermique. La conductivité du cuivre dense en fonction de la température ($k_0(T)$) a été calculée pour déterminer la conductivité (k) en fonction de la température et de la porosité (déterminer grâce au retrait en fonction de la température) lors d'un frittage par SPS (figure III.18). Les valeurs de conductivité thermique du carbone ont été données par la société Mersen.

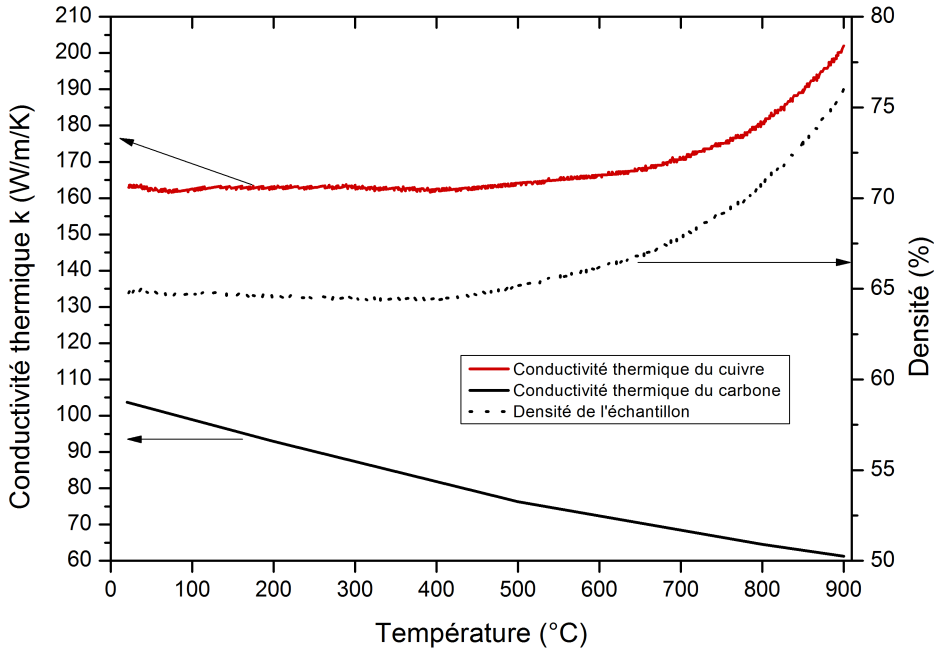


FIGURE *III.18 – Évolution de la conductivité thermique d'un échantillon de cuivre lors d'un frittage SPS sous* 4 MPa *jusqu'à 900°C (dépendant de la température et de la densité) et du carbone en fonction de la température.*

2.2 Le contrôle du passage du courant

Lors d'un frittage SPS, le passage du courant diffère selon la nature de l'outillage et de l'échantillon à fritter. Dans le cas du frittage d'un échantillon très conducteur (cuivre) et d'un outillage tout graphite, le courant passe essentiellement dans l'échantillon (*cf.* page 181). Néanmoins, aux premiers instants, la conductivité de l'échantillon à l'état pulvérulent est bien plus basse que pour un matériau dense et la contribution de courant passant dans la matrice est donc plus élevée. Or, la plupart des effets SPS sont annoncés aux premiers instants et aucun effet propre au SPS n'a été observé dans les études précédentes en utilisant un outillage en carbone (*cf.* page 117). Ainsi, la nature des éléments entourant l'échantillon a été modifiée afin de forcer le courant à passer soit dans l'échantillon soit dans la matrice. Ainsi, il sera possible d'étudier le rôle du courant et d'exacerber les éventuels effets du courant.

L.Minier *et al.* [80] ont modifié le passage du courant lors du frittage d'une poudre de nickel par SPS et ont montré que la densification était plus grande lorsque l'échantillon est chauffé par effet Joule (passage forcé du courant dans l'échantillon) que par conduction thermique (passage forcé du courant dans la matrice).

Les différents essais réalisés sont présentés dans le tableau III.3. Dans cette section, les différentes dispositions permettant le contrôle du passage du courant seront présentées. Ensuite, les effets du passage du courant sur le frittage de la poudre de cuivre seront étudiés. Enfin la nature du courant sera modifiée en s'assurant que la majeure partie du courant passe par l'échantillon.

Tableau III.3 – Récapitulatif des paramètres utilisés pour les différents essais sur l'étude du passage du courant et de ses effets sur les mécanismes de frittage.

Effet du courant

comparaison passage du courant mixte/forcé dans la matrice						
poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min)	pression (Mpa)	outillage	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 10)	25	4	classique (courant mixte) palet en alumine	900	constant (20 0 1 0)

comparaison passage du courant mixte/forcé dans l'échantillon						
poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min)	pression (Mpa)	outillage	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 10)	25 / 50	4	classique (courant mixte) matrice tri-coquille alumine	900	constant (20 0 1 0)
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 10)	25	4	classique (courant mixte) matrice en alumine	700	constant (20 0 1 0)
Effet des pulses et de d dans une configuartion courant forcé dans l'échantillon						
poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min)	pression (Mpa)	outillage	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 10)	50	4	alumine	900	constant (20 0 1 0) pulsé (2 1 12 6)
TEKMAT 25 µm	SPS (HPD 10)	50	4	alumine	900	constant (20 0 1 0) PID constant (20 0 1 0) PID

2.2.1 Présentation des différentes configurations

Trois matériaux constituent les différentes configurations ; le cuivre (l'échantillon), le graphite et l'alumine. Ces trois matériaux présentent des conductivités électriques et thermiques différentes :

- l'alumine : $10^{-21} < \rho_{alumine}(S.m^{-1}) < 10^{-16}$
- le graphite : $\rho_{graphite}(S.m^{-1}) \approx 1.02 * 10^{5}$
- le cuivre : $\rho_{cuivre}(S.m^{-1}) \approx 6 * 10^{7}$

L'alumine est un élément isolant électrique, le cuivre est très conducteur et le graphite est relativement bon conducteur. La conductivité thermique de l'alumine est relativement bonne. L'ordre de grandeur des conductivités thermiques sont pour :

- l'alumine : $10 < \lambda_{alumine}(W.m^{-1}.K^{-1}) < 35$
- le graphite : $\lambda_{graphite}(W.m^{-1}.K^{-1}) \approx 130$
- le cuivre : $\rho_{cuivre}(W.m^{-1}.K^{-1}) \approx 401$

Ces propriétés dépendent de la composition du matériau mais également de la température et de la densité de ce dernier (comme on a vu précédemment). L'arrangement de ces matériaux au sein du dispositif permet de maitriser le passage du courant.

Structures des différentes configurations

Les différents dispositifs sont présentés sur la figure III.19.

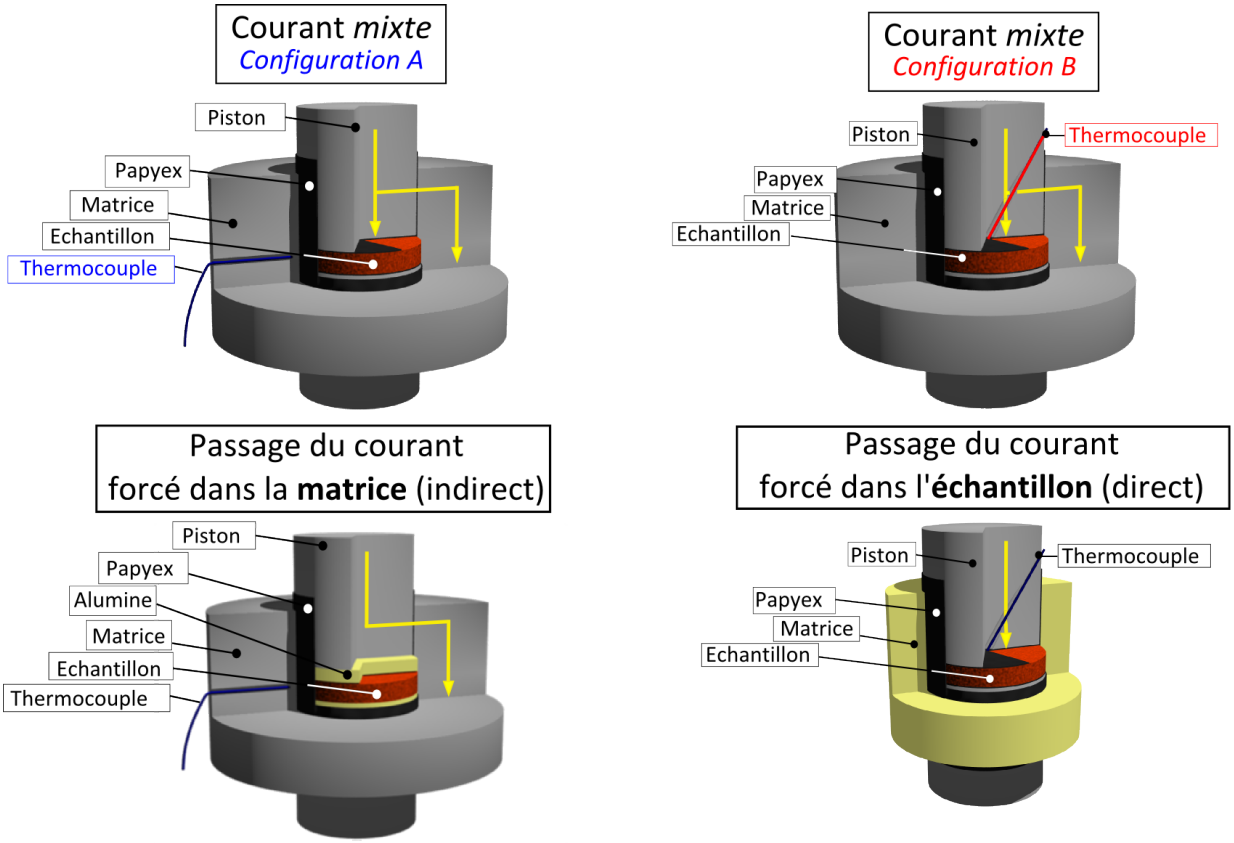


FIGURE *III.19 – Représentation des différentes configurations permettant la maitrise du passage du courant (passage mixte, forcé dans la matrice ou forcé dans l'échantillon).*

La configuration classique, où le courant passe préférentiellement dans l'échantillon mais aussi un peu dans la matrice, est nommée passage du courant *mixte* (CM). La configuration du passage du courant mixte sera utilisée comme référence pour comparer les différentes dispositions. Pour le dispositif classique, deux configuration (A et B) ont été mise en place pour assurer les comparaison avec les autres dispositifs.

passage forcé du courant dans la matrice (chauffage "indirect")

Pour forcer le courant à passer dans la matrice et chauffer de façon indirecte l'échantillon, deux palets en alumine ont été placés entre le piston du dessus et l'échantillon et, entre l'échantillon et le piston du dessous. Ces éléments forcent le courant à passer dans la matrice. La configuration avec palet en alumine sera comparée à la configuration A où le passage du courant est mixte (figure III.19). Dans la suite, lorsque le courant passera dans la matrice, on parlera de CI (chauffage indirect).

passage du courant forcé dans l'échantillon (chauffage direct)

Pour forcer le courant à passer dans l'échantillon et, ce, même aux premiers instants, une matrice en alumine a été conçue. La géométrie de cette matrice est différente de la matrice en graphite, le diamètre extérieur est de 50 mm et aucun trou n'a été percé dans la matrice pour placer le thermocouple. Ces changements ont été réalisés pour préserver l'intégrité de la matrice en alumine. Ainsi cette géométrie plus petite limite les écarts thermiques trop importants entre l'intérieur et l'extérieur et aucun trou ne fragilise la matrice. Dans la suite, lorsque le courant passera dans l'échantillon, on parlera de CD (chauffage direct).

Le thermocouple passe à travers le piston supérieur pour se placer au contact de la surface supérieure du papyex (figure III.19). Comme la température relevée au niveau de l'échantillon et la température relevée à 2 mm de l'échantillon sont différentes, la comparaison avec un frittage où le courant est mixte a été menée au moyen de la configuration B (figure III.19). Dans cette configuration, le thermocouple est placé de la même façon que la configuration CD (sur la partie supérieure du papyex).

Le coefficient de dilatation du carbone ($3 \cdot 10^{-5}$ /°C) est plus élevé que le coefficient de dilatation de l'alumine ($8 \cdot 10^{-8}$ /°C). A 400 °C, le piston en carbone impose une contrainte radiale sur le diamètre intérieur de la matrice en alumine qui risque de casser. Pour limiter les contraintes, le diamètre du piston a été réduit pour permettre l'insertion de deux feuilles de papyex. Ces feuilles de papyex ont une épaisseur initiale de $0,44$ mm et finale de $0,22$ mm quand elles se compriment. Ainsi en plaçant deux feuilles de graphite, le jeu entre le piston et la matrice est de $0,44$ mm et limite les contraintes imposées par les pistons sur la matrice. Malgré ces précautions, il est délicat de réaliser des expériences avec des températures et des rampes de montée en température trop élevées. Le dispositif présenté figure III.20 a été mis en place. Il s'agit d'une matrice tri-coquille avec trois inserts en alumine maintenus par une matrice en graphite qui permet de travailler à des températures de frittage et avec des rampes de montée en température plus élevées. Les diamètres internes supérieur et inférieur de la matrice en graphite sont différents pour épouser et maintenir les inserts en alumine (l'extérieur des inserts en alumine et l'intérieur de la matrice en graphite sont tronc-coniques). Les dimensions précises des différentes parties sont présentées en annexe (*cf.* page 187). Le thermocouple est placé dans le piston, en contact avec le papyex.

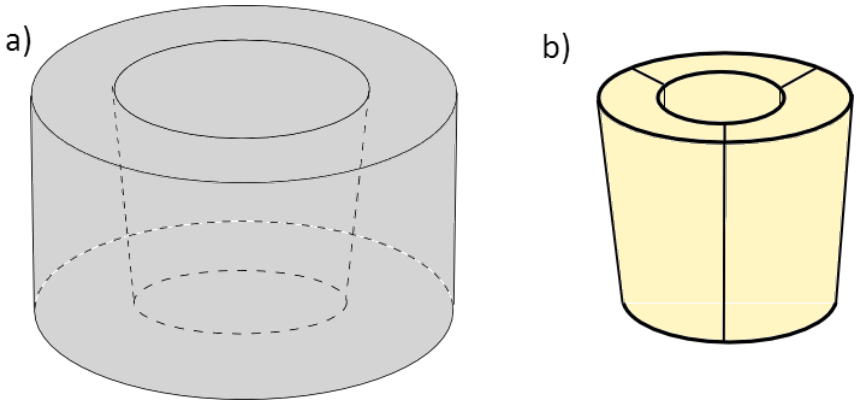


FIGURE *III.20 – Schéma de la matrice tri-coquille présentant a) la matrice en graphite et b) les inserts en alumine.*

2.2.2 Simulation du courant dans les différentes configurations

Avant de comparer les résultats obtenus des échantillons frittés au moyen des différents dispositifs, la distribution du courant au sein de ces dispositifs a été étudiée. Ce travail a été réalisé par simulation par la méthode des éléments finis proposée dans le logiciel abaqus. Les calculs, équations différentielles utilisées et le détail de la construction des mailles et des conditions aux limites sont décrites dans l'annexe page 181. Les valeurs données par la simulation ne doivent pas être considérées comme absolues, il s'agit d'une approximation qui permet de comparer les différentes configurations entre elles. Les contributions ont été évaluées en fin de frittage (car les propriétés physiques des différents matériaux sont connues), pour un échantillon relativement dense.

Configuration forçant le courant à passer dans la matrice (CI)

Pour la configuration CI, la répartition de la densité de courant dans le dispositif SPS HPD10 mais aussi dans l'échantillon est présentée figure III.21. Les densités de courant sont plus élevées au niveau de la diminution de la géométrie du système (passages spacer/piston et pistons/spacer). La densité de courant au sein de l'échantillon est plus faible que dans le cas d'une configuration CM (*cf.* page 79) (de l'ordre de 10^6 $\mathrm{A/m^2}$ par CM et environ 10 $\mathrm{A/m^2}$ par CI). Cet écart est élevé et permet de considérer que le courant traversant l'échantillon est très faible. L'écart de densité de courant entre le bord et le centre de l'échantillon est élevé mais n'a pas d'impact sur le gradient thermique à ce niveau (écart de 1°C). Dans une configuration CM, le courant qui passe majoritairement au centre de l'échantillon entraine un écart thermique entre le bord et le centre de l'échantillon légèrement plus élevé (3°C) (*cf.* page 79). La simulation montre que l'écart thermique entre le bord et le cœur de l'échantillon est réduit lorsque des palets en alumine sont insérés.

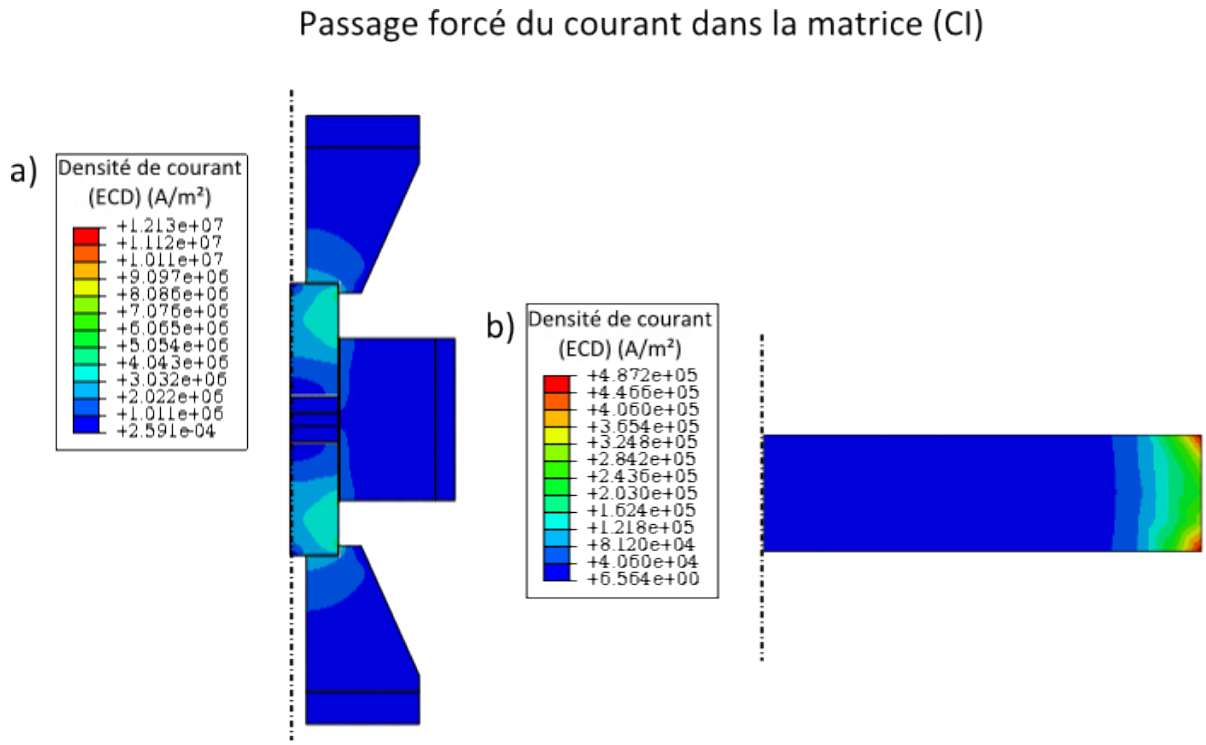


FIGURE *III.21 – Distribution de la densité de courant lors de l'utilisation de palets en alumine (CI) à 900°C dans a) tout le système spacer/matrice/piston/échantillon et b) au sein de l'échantillon seul.*

Configuration forçant le courant à passer dans l'échantillon (CD)

Cette étude a pour objectif de confirmer que les densités de courant au sein de l'échantillon sont plus élevées et comparer qualitativement ces contributions. Pour cette étude, les données SPS d'un cycle atteignant 700°C ont été utilisées car les cycles engageant des températures supérieures nécessitent une géométrie de matrice en alumine particulière (matrice tri-coquille) compliquant les études de simulation.

La figure III.22 montre que la densité de courant au sein du dispositif SPS HPD 10 avec la matrice en alumine (CD). La densité de courant au sein de la matrice est très faible (comprise entre $2,8 \cdot 10^{-6}$ A/m^2 et $8,4 \cdot 10^{-5}$ A/m^2) alors que la densité de courant traversant l'échantillon est comprise entre $2,3 \cdot 10^{6}$ A/m^2 et $2,8 \cdot 10^{6}$ A/m^2. Dans le cas de la configuration CM, la densité de courant traversant l'échantillon est comprise entre $1,7 \cdot 10^{6}$ A/m^2 et $1,9 \cdot 10^{6}$ A/m^2 et la densité traversant la matrice est comprise entre $9,3 \cdot 10^{3}$ A/m^2 et $1,5 \cdot 10^{6}$ A/m^2 (*cf.* page 181). La densité de courant traversant l'échantillon dans la configuration CD est plus grande que dans le cas de la configuration CM bien que, pour la simulation dans le cas de la configuration CD, la température maximale est de 700°C et non 900°C comme dans le cas de la simulation pour la configuration CM. De plus, aux premiers instants (cuivre à l'état pulvérulent), la densité de courant traversant l'échantillon est plus élevée dans le cas de la configuration CD. L'écart de température entre le centre et le bord est de 4°C.

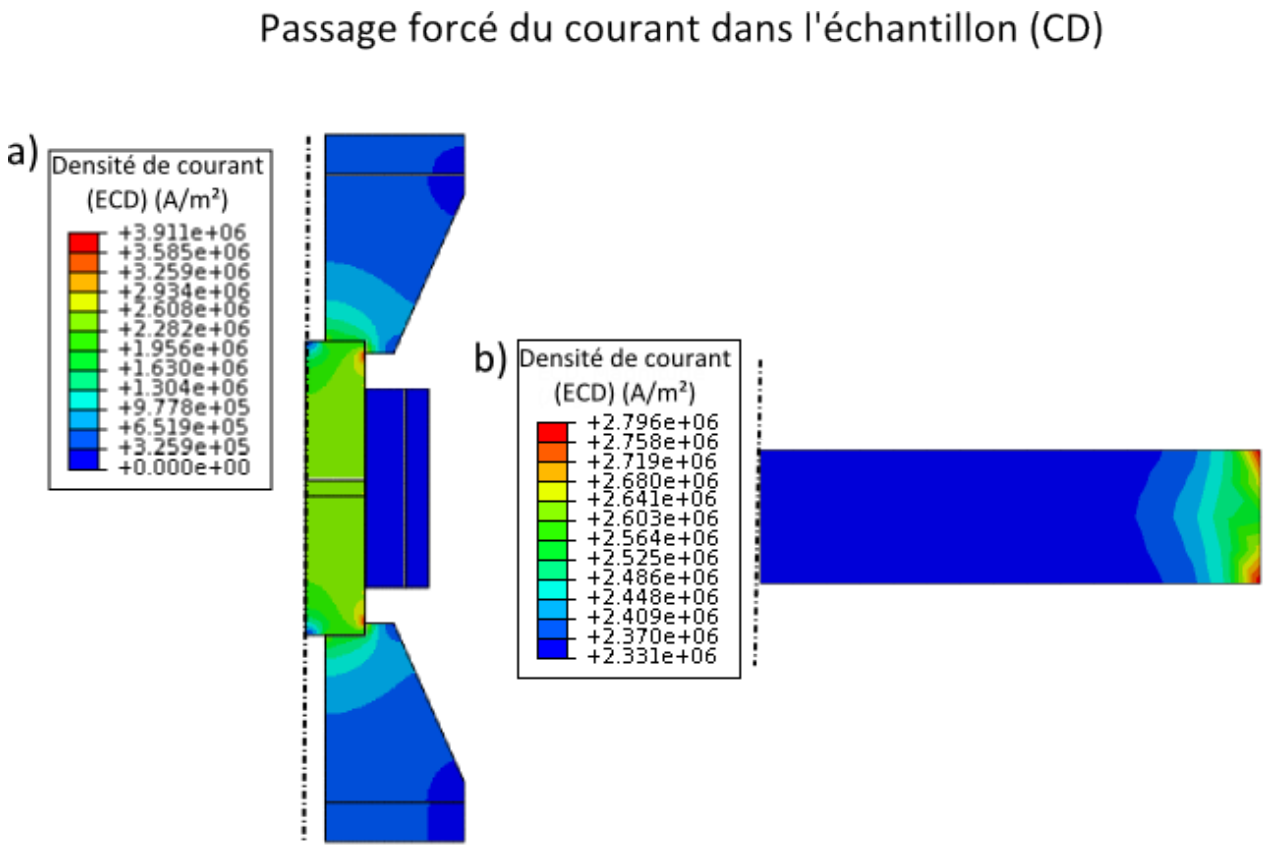


FIGURE *III.22 – Distribution du courant avec une matrice en alumine (CD) à 900°C a) dans le système SPS et b) dans l'échantillon.*

2.2.3 Conclusion sur la simulation des densités de courant

Le tableau III.4 montre les valeurs de densité de courant qui traverse la matrice et l'échantillon en fonction des différentes configurations.

Tableau III.4 – Récapitulatif de la distribution de la densité de courant au sein de la matrice et de l'échantillon pour les différentes configurations envisagées. La même légende a été utilisée ($7.10^{-9} - 1,8.10^{6}$ $A.m^{-2}$) pour comparer la densité de courant au sein de la matrice et pour comparer la densité de courant au sein de l'échantillon ($7 - 2.10^{6}$ $A.m^{-2}$).

Configurations	Densité de courant traversant la **matrice** (echelle 2,8.10^{-6}-1,8.10^{6} A.m^{-2})	Densité de courant traversant **l'échantillon** (echelle 7-2,6.10^{6} A.m^{-2})
Courant mixte (CM)	min-max 9,3.10^{3}-1,5.10^{6}	min-max 1.7.10^{6}-1,9.10^{6}
Courant forcé dans la matrice (CI)	min-max 1,2.10^{4}-1,8.10^{6}	min-max 7-4,9.10^{5}
Courant forcé dans l'échantillon (CD)	min-max 2,8.10^{-6}-8,4.10^{-5}	min-max 2,3.10^{6}-2,8.10^{6}

Pour la configuration CM, le courant passe essentiellement dans l'échantillon. La densité du courant est relativement homogène au sein de l'échantillon.

Pour la configuration CI, la densité de courant traversant la matrice est la plus élevée. Parallèlement, la contribution du courant traversant l'échantillon est très faible. En revanche, le courant passe dans le papyex entre l'échantillon et la matrice entrainant une forte densité de courant aux bords de l'échantillon (inférieur à 1cm). Ce dispositif permet bien un chauffage indirect au cœur de l'échantillon mais pas aux bords.

Pour la configuration CD, la simulation a été réalisée à 700°C et non à 900°C comme pour les autres configurations. Les densités de courant traversant l'échantillon sont plus élevées. La matrice en alumine ne laisse pas passer le courant et force ce dernier à passer efficacement dans l'échantillon. La densité de courant au sein de l'échantillon est homogène.

2.3 Chauffage indirect (comparaison CI/CM)

2.3.1 Mécanismes de densification lors d'un chauffage indirect (CI)

Les retraits de la poudre de cuivre TEKMAT $25\ \mu m$ frittée sous 4 MPa et 28 MPa sont comparés pour les configurations CM et CI sur les figures III.23-a et b.

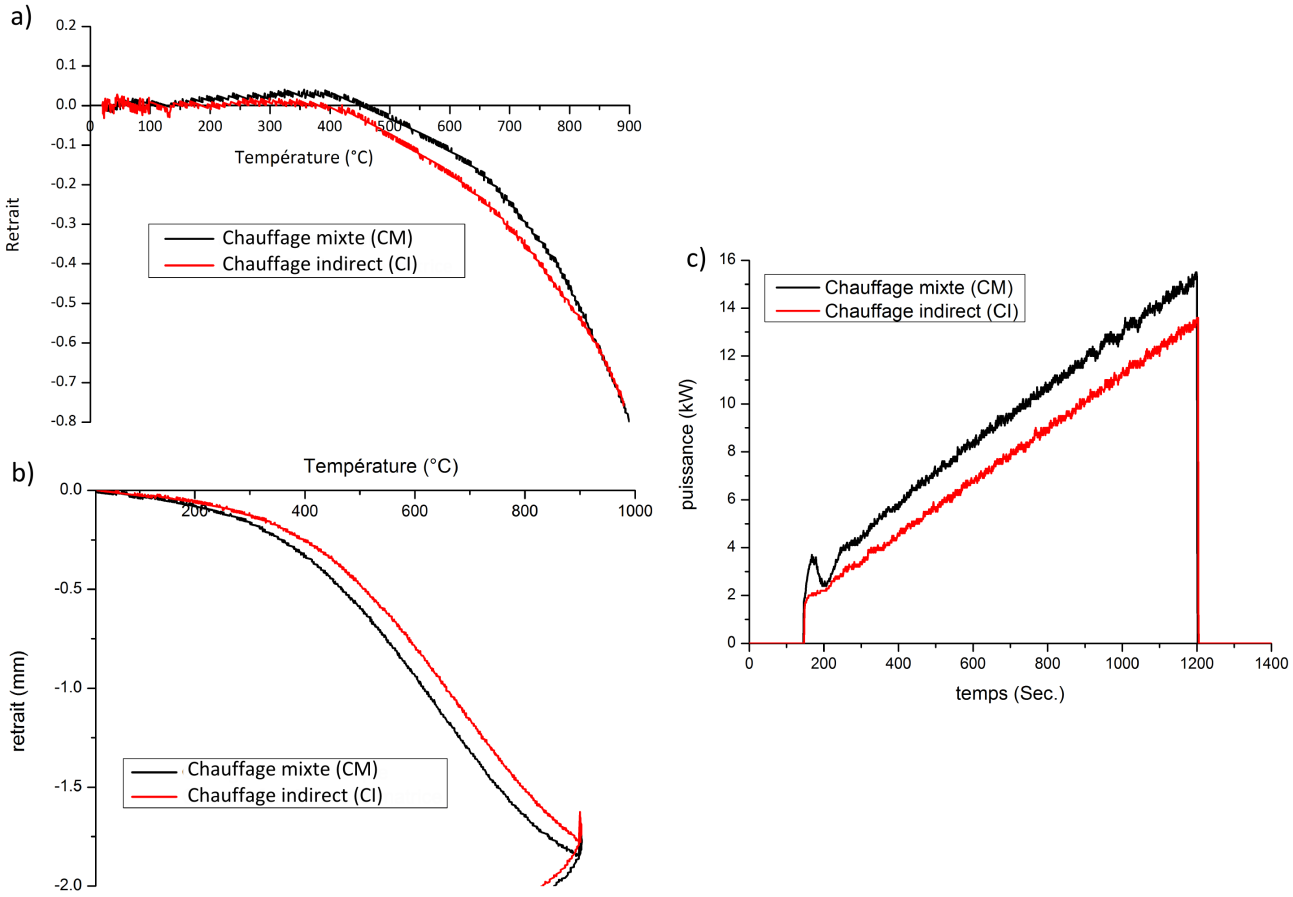


FIGURE *III.23 – Retraits corrigés du blanc pour la poudre de cuivre lors du frittage en fonction de la température a) sous* 4 MPa *et b) sous* 28 MPa *dans une configuration CM et une configuration CI et c) Puissance électrique délivrée par le dispositif SPS HPD 10 en fonction du temps et du passage du courant lors d'un frittage sous* 4 MPa.

Sous 4 MPa ou 28 MPa, les courbes de retrait corrigées du blanc se superposent. Les échantillons présentent une valeur de densité très similaires :

- Sous 4 MPa, la densité est identique $(77,6 \pm 0,3\%)$.
- Sous 28 MPa, avec un courant mixte et un courant forcé dans la matrice, les densités sont respectivement de $95,5 \pm 0,3\%$ et $96,3 \pm 1\%$.

Sous 28 MPa, la poudre frittée selon la configuration CM présente un retrait légèrement plus grand $(0,07$ mm$)$ qui peut s'expliquer par une différence de masse insérée dans la matrice. Les frittages par CM ou CI entrainent des densifications de la poudre similaires.

La figure III.23-c montre la contribution de la puissance relevée au sein du dispositif SPS lorsque le frittage est conduit dans les configurations CM et CI. La puissance délivrée lors du frittage CI est plus faible que la puissance nécessaire lors d'un frittage CM. Le thermocouple

situé dans la matrice est chauffé plus facilement car le courant passe dans la matrice réduisant la puissance nécessaire pour respecter l'asservissement thermique.

2.3.2 Évolution de la microstructure lors d'un chauffage indirect (CI)

La figure III.24 montre des faciès de rupture d'échantillons frittés sous 4 et 28 MPa pour des frittages par CI et CM.

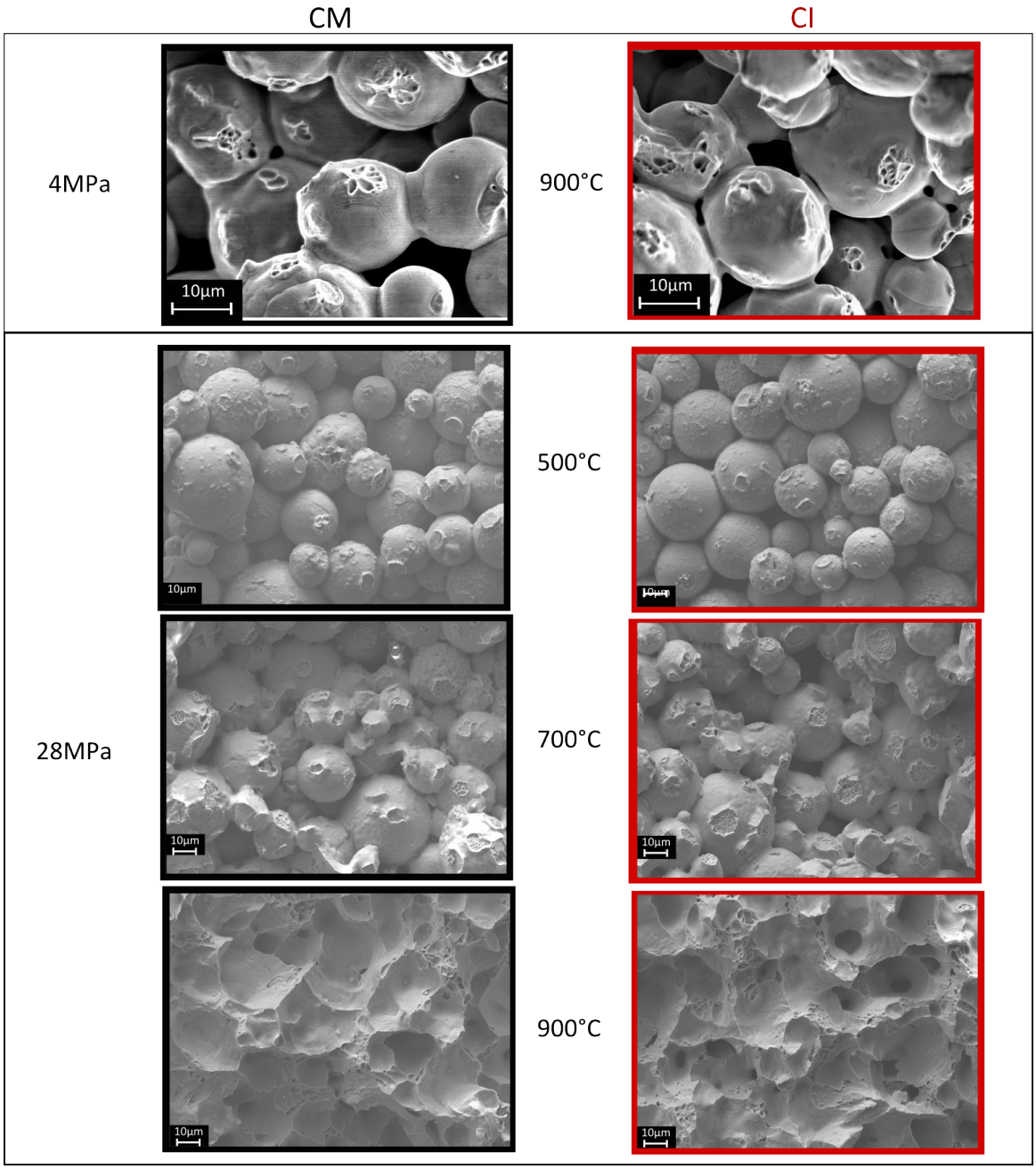


FIGURE *III.24 – Fractographies obtenues au MEB sur des échantillons frittés dans les configurations CM et CI montrant l'évolution du frittage sous* 4 MPa *et* 28 MPa.

L'échantillon fritté à 900°C sous 4 MPa montre des particules avec une surface lisse et quelques cupules. L'aspect général (taille des cupules, surface des particules, forme des cous) ne dépend pas de la configuration et ainsi du type de chauffage. Ce constat est le même lors

du frittage sous 28 MPa, l'évolution de la densification et de la croissance des cous est très similaire :

- Les cous se forment à partir de 500°C,
- Les particules se lissent à 700°C et de nombreux cous sont visibles,
- Les cupules ont la même taille et la surface recouverte par les particules apparait équivalente.

Les configurations CM et CI conduisent aux mêmes observations. Ce constat conduit aux hypothèses suivantes :

- Le chauffage par effet Joule ou par conductivité thermique conduit à des mécanismes de frittage identiques.
- Le frittage est gouverné essentiellement par la température, la pression et le temps.
- Les éventuels effets SPS interviennent avant la formation des cous (matière à l'état pulvérulent) ou aux premiers instants. La densité de courant traversant l'échantillon dans une configuration classique (CM) est trop faible pour générer des effets.

2.4 Chauffage direct (comparaison CD/CM)

2.4.1 Mécanismes de densification lors d'un chauffage direct (CD)

Le retrait en fonction de la température et du passage du courant (configurations CD et CM) est présenté sur la figure III.25. Les matrices, étant différentes, un blanc a été préparé et pris en compte. L'allure des courbes est différente des retraits précédents (figure III.24) probablement en raison de la position du thermocouple situé dans le piston au contact du papyex au lieu de la matrice (à 2 mm de l'échantillon) (*cf.* figure III.19) et de l'épaisseur doublée de papyex. Comme le thermocouple est plus proche de l'échantillon, le gradient entre le thermocouple et l'échantillon est plus faible et on mesure une température plus proche de la température réelle de l'échantillon.

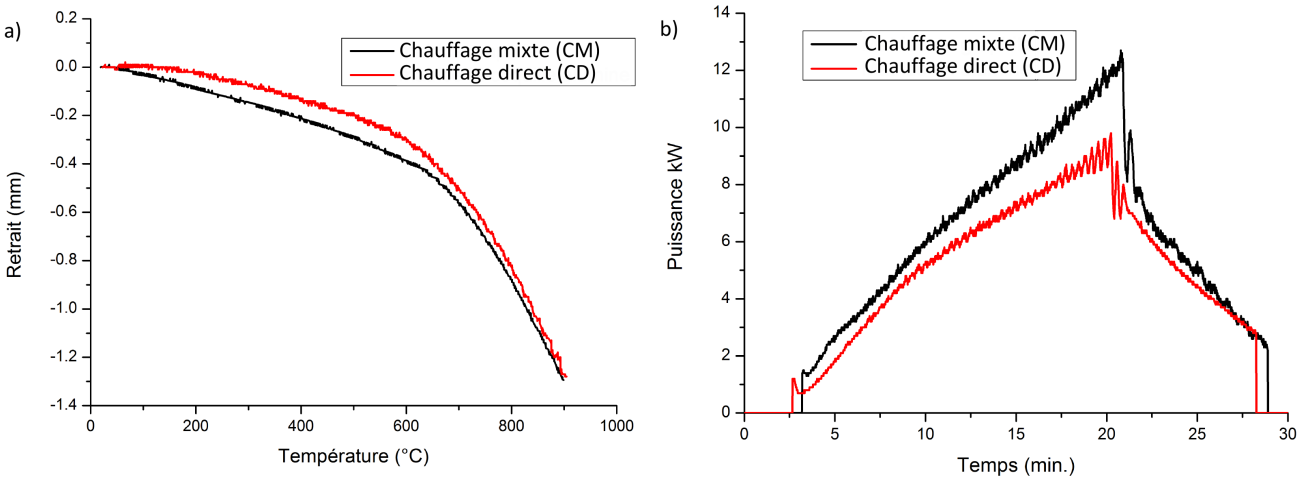


FIGURE *III.25 – a) Retrait de la poudre de cuivre en fonction de la température et b) contribution de la puissance délivrée par le dispositif lorsque que le frittage est réalisé selon les configurations CM et CD.*

Les retraits de la poudre frittée dans le cas des configurations CM et CD ont la même allure malgré un léger écart au début du frittage :
- entre 20 et 600°C, la poudre se densifie légèrement pour les configurations CM et CD.
- entre 600 et 900°C, la densification de la poudre est légèrement plus rapide pour la configuration CD.

Les retraits de la poudre pour les deux configurations sont relativement similaires. Les densités finales des échantillons frittés selon les configurations CD et CM sont respectivement de $76,2 \pm 0,4\%$ et de $74 \pm 2\%$). Ces valeurs sont relativement proches. Les densités d'échantillons peu denses sont plus difficiles à mesurer avec précision. Ceci peut expliquer la différence de 2% et les écarts-types différents (évalués à partir des mesures expérimentales).

La puissance nécessaire pour suivre le cycle thermique programmé est plus faible dans le cas de la configuration CD (figure III.25-b). Le courant passe directement dans le piston (emplacement du thermocouple) et dans l'échantillon. Ainsi, les parties où se situent le thermocouple sont chauffées principalement et plus efficacement (moins de puissance nécessaire pour une température donnée).

Le retrait est légèrement en avance dans le cas d'un chauffage mixte même cela peut être dû à des erreurs expérimentales (légère fuite de la poudre au début du frittage, écarts thermiques...).

2.4.2 Évolution de la microstructure lors d'un chauffage par effet Joule (CD)

Il s'agit maintenant de vérifier si le léger écart de retrait traduit des mécanismes de frittage particuliers ou si cet écart trouve son origine dans des erreurs expérimentales via les fractographies réalisées au MEB. La figure III.26 montre l'évolution du frittage dans les configurations CM et CD au moyen de fractographies. Lors d'un frittage sous $4\,\mathrm{MPa}$, le faible nombre de zones contenant des cupules observées à partir de 500°C indique que les mécanismes de consolidation ont juste commencé. Dans les deux types de configuration, seules quelques cupules sont visibles. A 700°C la surface des particules s'est lissée et des faciès de rupture ductiles sont plus nombreux et recouvrent une surface plus grande jusqu'à observer davantage de cupules et de cous à 900°C. Ces observations sont les mêmes quelle que soit la configuration de frittage. Forcer le courant dans l'échantillon ne modifie pas la création des cous, donc probablement pas les mécanismes de frittage.

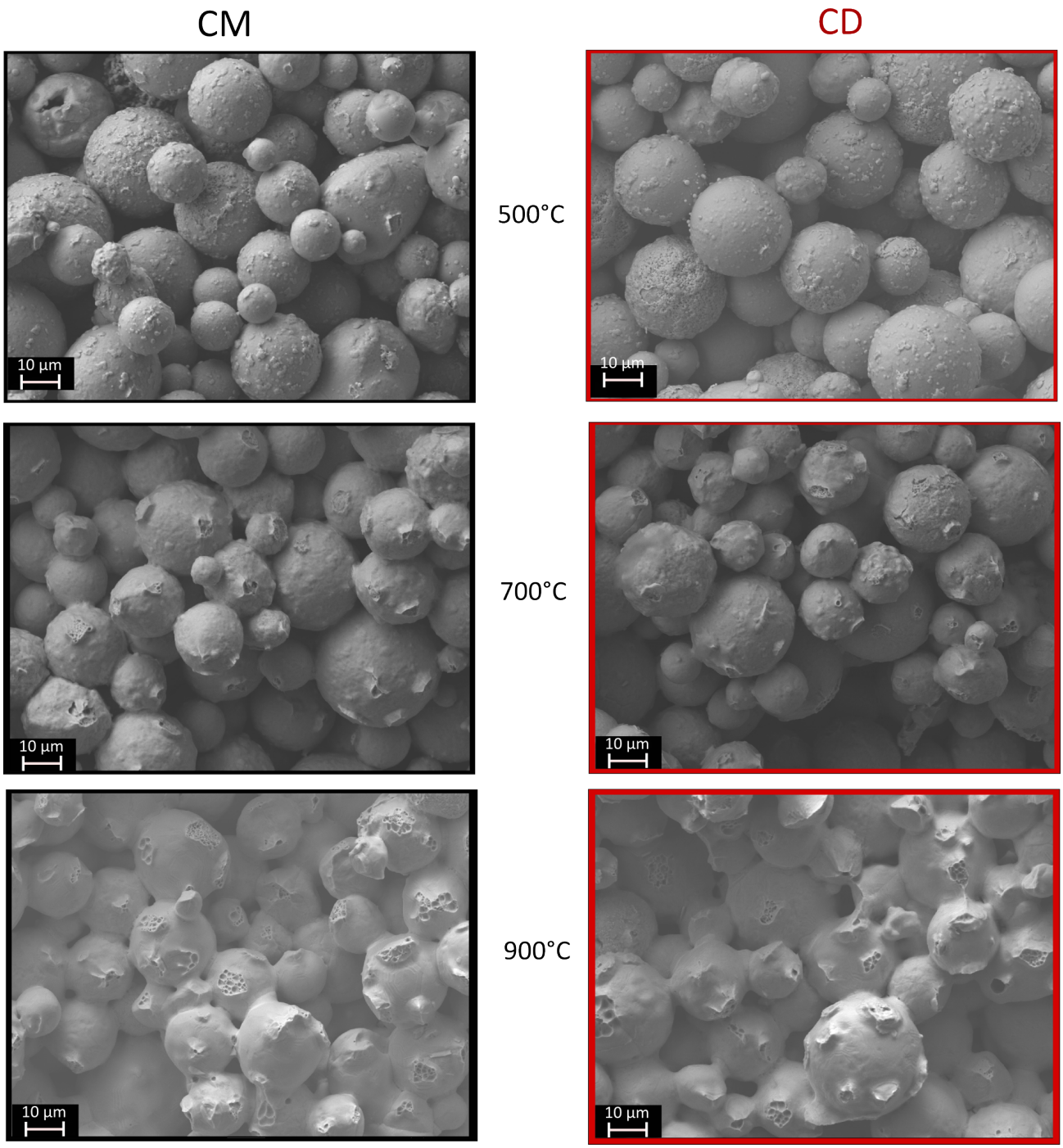


FIGURE *III.26 – Fractographies d'échantillons frittés selon les configurations CM et CD dans l'échantillon mettant en avant l'évolution du frittage.*

2.4.3 Effet des pulses dans une configuration CD

L'étude sur la nature du courant lors d'un frittage SPS selon une configuration classique (CM) n'a pas montré d'effet des pulses sur les mécanismes de frittage (*cf.* page 106). La densité de courant traversant le matériau pulvérulent n'est peut-être pas suffisante pour activer des mécanismes propres au SPS. Dans cette partie, la nature du courant a été modifiée tout en forçant le courant à passer à travers l'échantillon (CD) pour exacerber les éventuels effets du courant.

La figure III.27-a montre le retrait de la poudre de cuivre lors d'un frittage utilisant un courant pulsé et un courant non pulsé (paramètres de pulse 2-1-12-6 et 20-0-1-0 (*cf.* page 29) dans une configuration CD. Le déplacement du piston oscille en raison de la séquence de pulses 2-1-12-6 tout comme dans la partie étudiant la nature du courant (page 106). L'allure générale de la courbe de retrait de l'échantillon fritté via la configuration CD avec un courant pulsé et un courant non pulsé est le même. De plus, les densités des échantillons frittés avec un courant pulsé et un courant non pulsé sont respectivement de $76,2 \pm 0,4\%$ et de $77,6 \pm 0,5\%$.

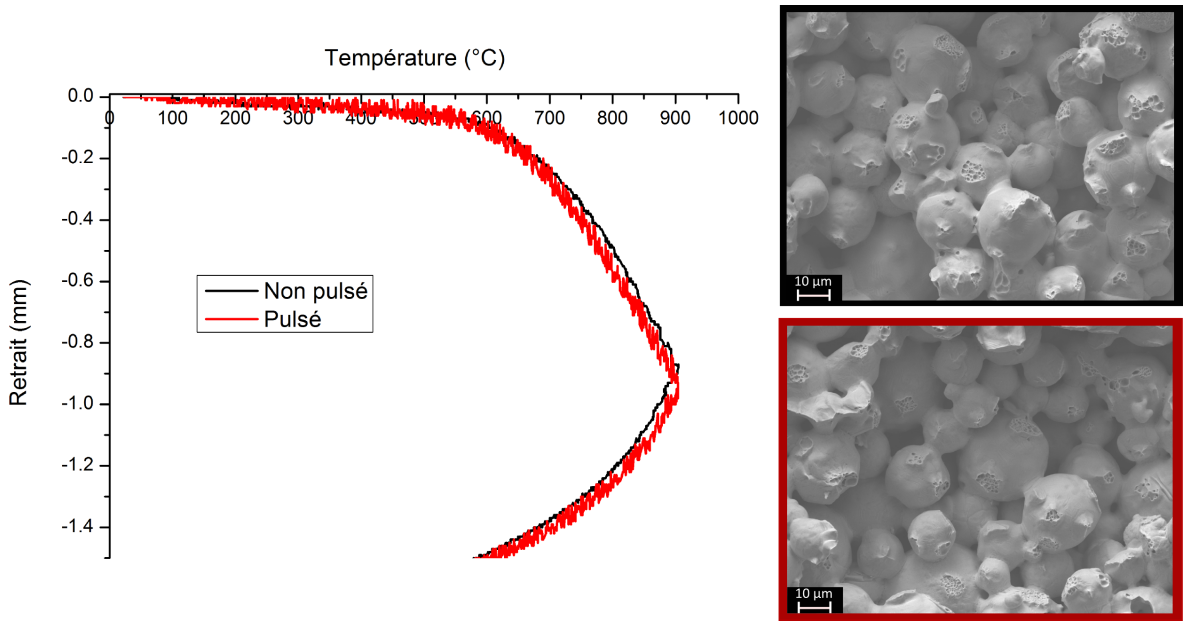


FIGURE *III.27 – Retraits de la poudre de cuivre TEKMAT lors d'un frittage utilisant un courant pulsé et un courant non pulsé dans une configuration CD.*

Après un frittage à 900°C, les faciès de rupture des échantillons frittés avec courants pulsé et non pulsé ont le même aspect (taille des cupules et surface recouvrant les particules...). Les pulses ne modifient pas les mécanismes de frittage.

2.5 Conclusion sur l'effet du courant

Les différentes configurations (CM, CD et CI) permettent de maitriser efficacement le passage du courant et de modifier la densité de courant qui traverse les différents éléments. La modification du type de chauffage entraine des modifications sur les valeurs de puissance du dispositif SPS.

La comparaison de la configuration entre un chauffage indirect et mixte (CI/CM) a apporté les conclusions suivantes :

- Aucune différence sur les courbes de densification
- La puissance délivrée par le dispositif est plus faible dans le cas d'une configuration CI. Le thermocouple situé dans la matrice est chauffé plus facilement.
- Pas de différence sur l'évolution de la densification et de la croissance des cous par l'observation de fractographies

La comparaison de la configuration entre un chauffage direct et mixte (CI/CM) a apporté les conclusions suivantes :

- Légère différence sur les courbes de densification due à des erreurs expérimentales
- La puissance délivrée par le dispositif est plus faible dans le cas d'une configuration CD. les parties où se trouvent le thermocouple sont chauffées plus efficacement.
- Pas de différence sur l'évolution de la densification et de la croissance des cous par l'observation de fractographies.

Ces constats permettent de déduire que les mécanismes de frittage ne sont pas significativement modifiés par le passage du courant.

La comparaison d'un frittage par courant pulsé et par courant non pulsé dans une configuration de courant direct a montré :

- Une densification identique.
- Des fractographies similaires.

On en déduit que l'application de pulses dans une configuration de courant direct (CD) ne modifie pas les mécanismes de frittage.

Section 3

Étude du "nettoyage SPS" en surface de particules pré-oxydées

Il est parfois évoqué que le frittage SPS permet par la présence de plasma de nettoyer la surface des particules métalliques en général recouvertes d'oxydes (*cf.* page 32). Une couche d'oxyde a été formée de façon contrôlée pour maitriser l'épaisseur et le type d'oxyde (Cu_2O ou CuO) en surface des particules de cuivre. L'oxydation des particules de cuivre et la caractérisation de ces poudres oxydées sont présentées dans le chapitre 2 (*cf.* page 59). Le frittage par SPS de la poudre de cuivre oxydée permettra d'étudier l'éventuel effet de "nettoyage SPS" attribué dans la littérature à la présence d'arcs électriques et/ou de plasma.

Etude du nettoyage SPS en surface de particules pré-oxydées

Densification et croissance des ponts lors d'un frittage par SPS d'une poudre de cuivre pré oxydée

poudres	dispositif de frittage	rampes (°C/min)	pression (Mpa)	matrice (matériau)	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C TEKMAT 25 µm Oxydée à 180°C	SPS (HPD 125)	50	28	Graphite	900	continu (20-0-1-0)
TEKMAT 25 µm TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C TEKMAT 25 µm Oxydée à 180°C	SPS (HPD 10)	50	4	Graphite	900	continu (20-0-1-0)

"nettoyage SPS" de la surface des particules pré-oxydées

poudres		rampes (°C/min)	pression (Mpa)	matrice (matériau)	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C	HP	25	28	Graphite	900	
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C	SPS (HPD 125)					continu (20-0-1-0)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 180°C et 150°C	HP	25	4	Graphite	900	
TEKMAT 25 µm Oxydée à 180°C et 150°C	SPS (HPD 10)					continu (20-0-1-0)

conditions de frittage pour exacerber les effets du courant sur une poudre oxydée

Effet d'un courant pulsé sur une poudre oxydée

poudres		rampes (°C/min)	pression (Mpa)	matrice (matériau)	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C	SPS (HPD 10)	50	4	graphite	900	continu (20-0-1-0)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C						pulsé (2-1-12-6)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 180°C						continu (20-0-1-0)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 180°C						pulsé (2-1-12-6)

Effet du courant sur l'oxyde en forçant le courant dans l'échantillon

poudres		rampes (°C/min)	pression (Mpa)	matrice (matériau)	température (°C)	nature du courant
TEKMAT 25 µm TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C	SPS (HPD 10)	25	4	Alumine	900	constant (20-0-1-0)

Effet d'un courant pulsé et forcé dans l'échantillon sur la couche d'oxyde

TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C	SPS (HPD 10)	25	4	Alumine	700	continu (20-0-1-0)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C						pulsé (2-1-12-6)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C	SPS (HPD 10)	50	4	Alumine (tri-coquille)	900	continu (20-0-1-0)
TEKMAT 25 µm Oxydée à 150°C						pulsé (2-1-12-6)

FIGURE *III.28 – Récapitulatif des essais réalisés et des différentes conditions de frittage utilisées.*

Dans un premier temps, les mécanismes de frittage par SPS d'une poudre de cuivre oxydée seront étudiés. Ensuite l'effet du courant sur cette couche d'oxyde sera évalué par la comparaison du frittage d'une poudre oxydée via les technologies HP et SPS. Enfin, le courant sera pulsé et forcé à passer dans l'échantillon pour exacerber les éventuels effets du courant. Le tableau III.28 récapitule les différentes études et conditions de frittage utilisées dans cette partie.

3.1 Densification et croissance des cous

3.1.1 Effet de l'oxyde sur la densification (retraits)

Les mécanismes de frittage par SPS des poudres de cuivre oxydées ont été comparés aux mécanismes de frittage d'une poudre de cuivre brute. Les frittages ont été menés en utilisant les conditions de frittage de référence. La figure III.29 compare le retrait associé à la poudre de cuivre oxydée avec celle de la poudre brute en fonction de la température. Deux pressions (4 MPa et 28 MPa) ont été appliquées pour étudier l'impact de la pression sur la couche d'oxyde. Dans la suite, les poudres oxydées à 150°C et 170°C seront appelées OX-150 et OX-170 pour simplifier l'écriture.

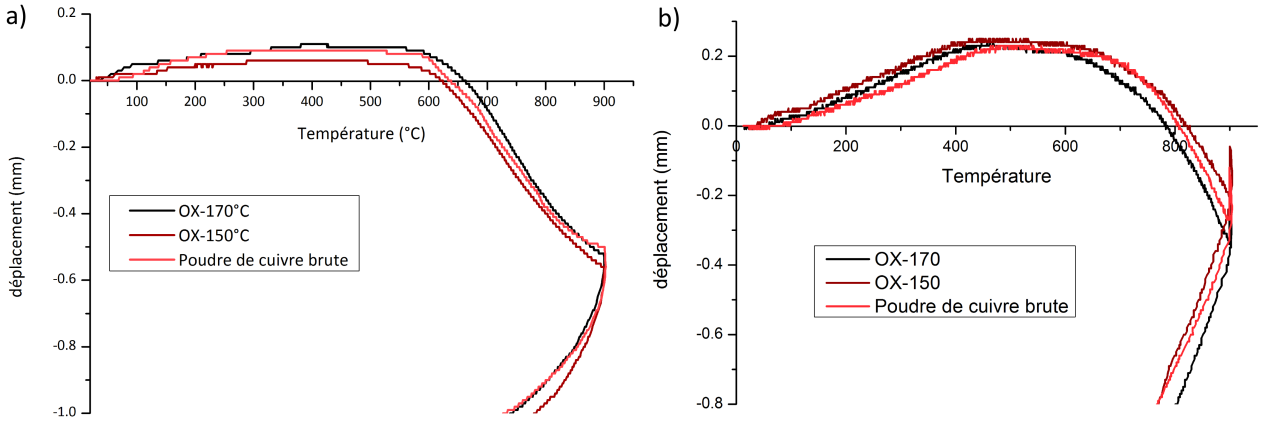


FIGURE *III.29 – Courbes de retrait en fonction de la température de la poudre de cuivre brute et des deux poudres OX-150 et OX-170 lors d'un frittage SPS mené sous a)* 28 MPa *ou b)* 4 MPa.

Quelle que soit la pression appliquée, les retraits de la poudre sans traitement et des poudres OX-150 et OX-170 sont très similaires. Les légères différences peuvent être attribuées à des écarts de masse de poudre insérée initialement dans la matrice. Pour chaque poudre, les observations suivantes peuvent être signalées :

- Une dilatation thermique (déplacement positif) jusqu'à 400°C sous 4 MPa et 300°C sous 28 MPa.
- Puis, le commencement du frittage compense la dilatation thermique de l'outillage d'où l'observation d'un plateau jusqu'à 500°C sous 28 MPa et 600°C sous 4 MPa.
- Sous 28 MPa, la vitesse de densification augmente entre 500°C et 800°pour diminuer à partir de 800°C traduisant la fin de la densification. Sous 4 MPa, la vitesse de densification est maximale de 600°C jusqu'à 900°C.

Sous 28 MPa, à la fin du frittage, la vitesse de densification de la poudre brute est plus faible que celles des poudres oxydées. L'état de densification des poudres oxydées semblent légèrement moins avancé. Les valeurs des densités des poudres oxydées ont été déterminées par pycnométrie (*cf.* Annexe). Les densités des échantillons mesurées à partir de la poudre brute et des poudres 150-OX et 170-OX sont respectivement de $95,4 \pm 0,1\%$, de $96,4 \pm 0,9\%$, et de $97,0 \pm 0,4\%$.

Pour les échantillons frittés sous 4 MPa, les densités finales des échantillons frittés à partir de la poudre non traitée et des poudres 150-OX et 170-OX sont respectivement de $76,0 \pm 0,5\%$, de $76,3 \pm 0,5\%$ et de $76,6 \pm 0,3\%$. Les densités des échantillons frittés à partir de la poudre oxydée et la poudre pure sont similaires.

Les valeurs de densité et les retraits des échantillons frittés à partir de la poudre brute et des poudres oxydées sont proches. Ces observations confirment que la présence de l'oxyde n'altère pas, ou peu, la densification quelle que soit la pression appliquée pendant le cycle thermique. La densification est liée une déformation plastique volumique (*cf.* page 117)

3.1.2 Effet de l'oxyde : approche microscopique

Les fractographies des échantillons frittés sous 4 MPa et 28 MPa à partir de la poudre brute et des poudres OX-150 et OX-170 sont présentées sur la figure III.30.

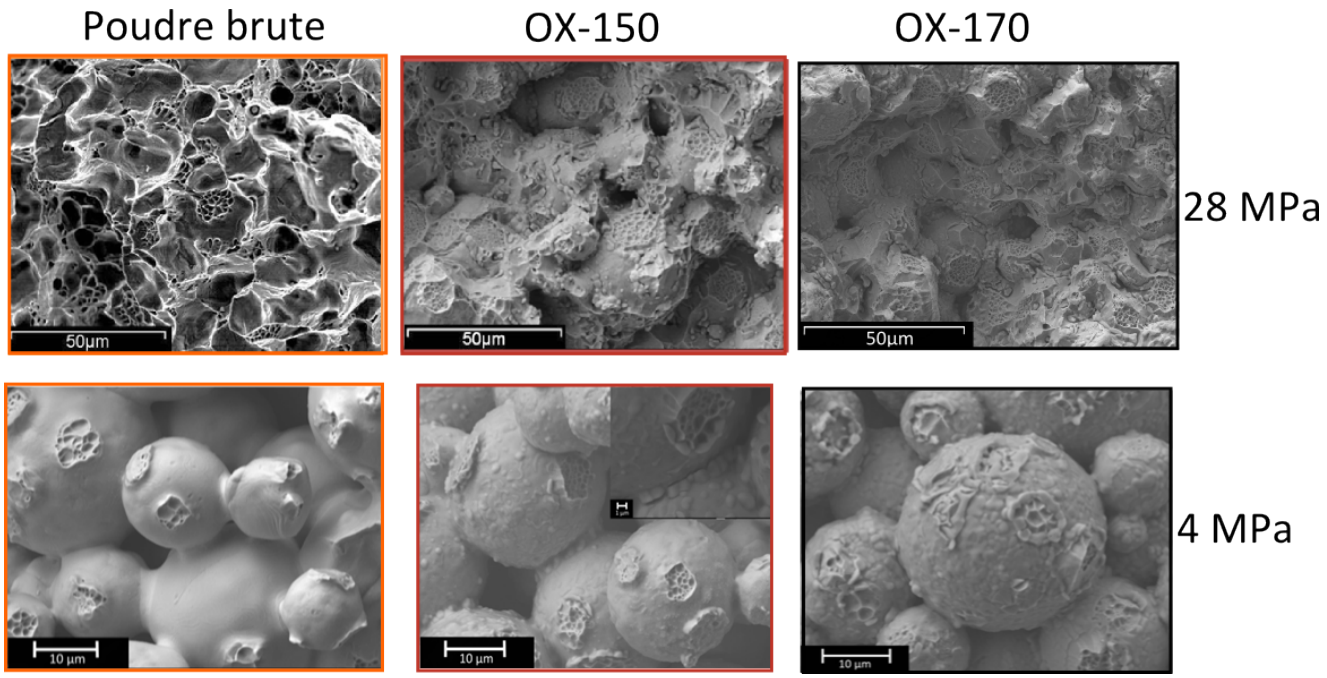


FIGURE *III.30 – Fractographies MEB d'échantillons frittés à 900°C sous* 28 MPa *et* 4 MPa *à partir de la poudre de cuivre brute et des poudres OX-150 et OX-170.*

Les zones de cupules traduisant la cohésion des particules sont plus nombreuses et peu étendues pour la poudre frittée sous $28\ \mathrm{MPa}$. A cette pression, la surface de l'échantillon fritté à partir de la poudre brute est quasiment recouverte par des cupules et les particules sont difficilement identifiables. En revanche, la surface des poudres oxydées n'est pas intégralement recouverte de cupules et les particules restent reconnaissables, la consolidation de l'échantillon fritté à partir d'une poudre oxydée est moins élevée. Contrairement aux observations dans le cas des frittages des poudres AA $10\ \mu\mathrm{m}$ et AA $70\ \mu\mathrm{m}$ présentés dans le chapitre 2 (*cf.* page 94), aucune particule d'oxyde n'est présente au sein des cupules.

Les échantillons frittés à partir des différentes poudres sous $4\ \mathrm{MPa}$ à 900°C présentent des cupules, les contacts qui ont des tailles voisines ne sont pas plus nombreux. Pour tous les échantillons, les particules présentent un aspect similaire, sans déformation. Dans ces conditions de frittage (faible pression et température élevée), les mécanismes de consolidation et de déformation ne dépendent pas de la présence des oxydes ni de leurs épaisseurs. A nouveau, aucun oxyde n'a été identifié au cœur des cupules. Par conséquent, les oxydes, absents des cupules et de l'interface entre les particules, se retrouvent autour des cous formant un collier (avec un aspect convexe). Les cous observés pour les poudres oxydées n'ont pas la même forme que dans le cas de la poudre brute. Le collier de matière est d'autant plus large que l'épaisseur d'oxyde est grande. Les oxydes semblent avoir été "poussés" pour que les deux surfaces de cuivre se consolident. De plus, la surface des particules de la poudre non traitée s'est lissée, elle ne montre plus les gouttelettes de cuivre observables sur la poudre initiale. Ainsi, les mécanismes de diffusion de surface sont inhibés dans le cas d'une poudre oxydée.

L'évolution de la microstructure (croissance des cous, densification et distribution de l'oxyde) pendant le frittage sous $28\ \mathrm{MPa}$ de la poudre de cuivre brute et celle oxydée à 150°C a été suivie au moyen de fractographies au MEB d'échantillons frittés à différentes températures (figure III.31). Les températures de frittage ont été sélectionnées en fonction des différentes étapes du frittage identifiés précédemment à partir de la figure III.29 :

- 300°C : début du frittage,
- 500°C : fin du palier en déplacement,
- 700°C : vitesse de densification maximale.

A 300°C, pour les deux poudres, les particules sont simplement en contact et légèrement déformées, seules les particules de la poudre brute semblent légèrement plus déformées. Aucune cupule n'est observée, les mécanismes de consolidation n'ont pas commencé. L'application de la pression ne fissure pas la couche d'oxyde.

A 500°C, les ruptures ductiles et la présence de cupules indiquent que les cous se sont formés dans le cas du frittage de la poudre pure. Contrairement à l'étude sous $4\ \mathrm{MPa}$, certains cous de la poudre de cuivre brute sont entourés d'un collier ou bourrelet. Les contraintes provoquées par la pression sont responsables de ce type de cous, comme cela a été observé dans la partie comparant les frittages HP et SPS (*cf.* page 128) et non à la présence de la couche d'oxyde. L'échantillon fritté à partir de la poudre OX-150 présente des surfaces plates au niveau des zones de contact sans cupules. Les contacts sont entourés d'un collier d'oxyde. Le volume de ce collier, à cette température, reste faible.

A 700°C, pour les deux poudres, le nombre et la surface des contacts entre les particules ont augmenté. Pour la poudre OX-150, un collier d'oxyde plus volumineux s'est formé autour des zones de contact des particules mais sans créer de cupules. A l'inverse, la poudre brute présente déjà des cupules. De plus, la diffusion surfacique a conduit au lissage de la surface

des particules effaçant les aspérités de surface des particules (*cf.* page 49) ce qui n'est pas le cas pour la poudre oxydée, les aspérités de surface sont toujours présentes.

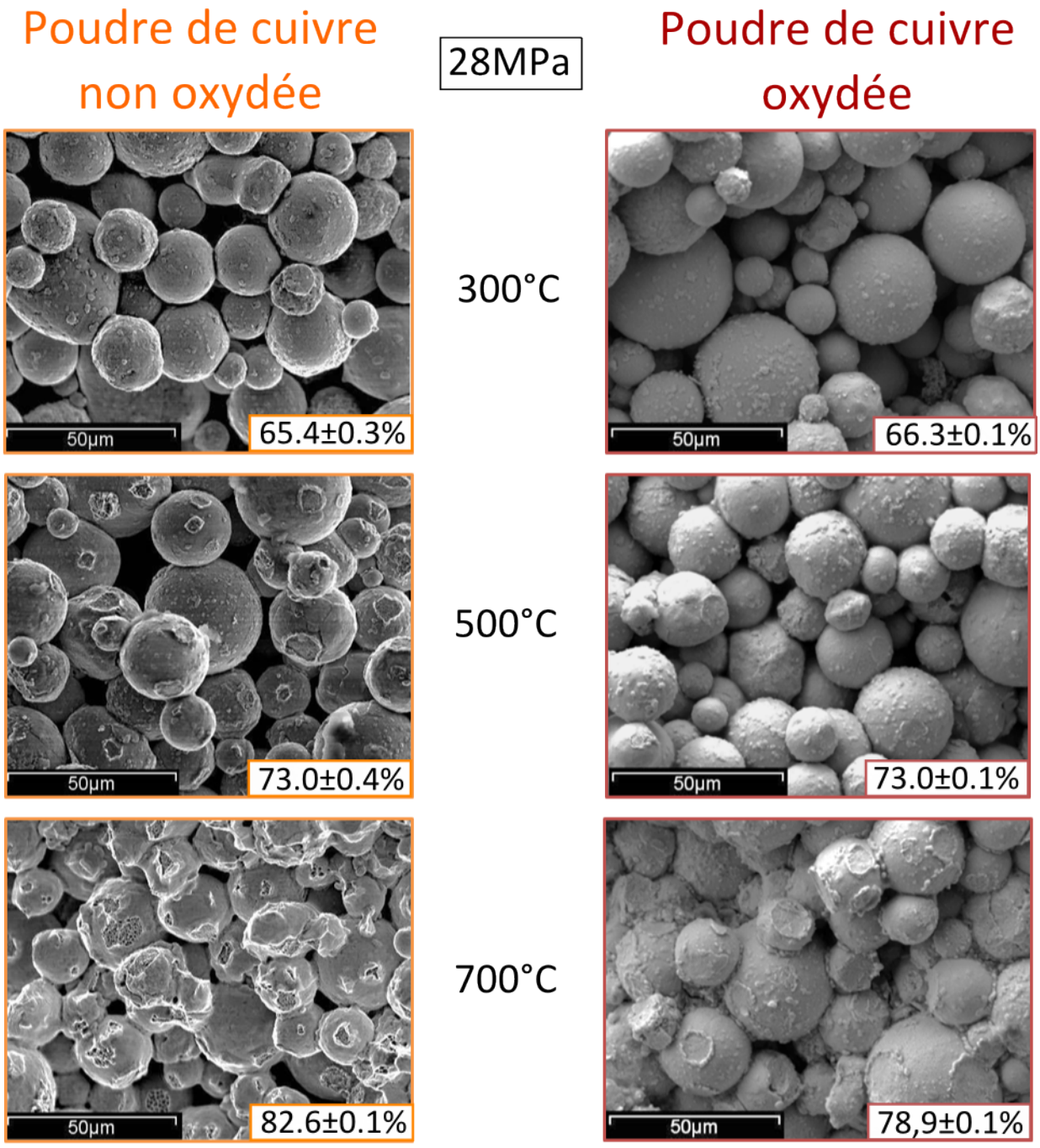


FIGURE *III.31 – Évolution du frittage, fractographies MEB réalisées sur des échantillons frittés à 300°C, 500°C, 700°C et 900°C sous* 28 MPa *à partir des poudres brute et OX-150.*

Bien que les mécanismes de densification (retraits *cf.* figure III.29) ne soient pas altérés par la présence de la couche d'oxyde, les mécanismes de consolidation sont différents. En effet, dans le cas de la poudre brute, les cupules apparaissent à plus basse température (dès 500°C) et les mécanismes de diffusion de surface lissent les particules. Ainsi, les mécanismes de consolidation entre les particules sont ralentis et les mécanismes de diffusion surfacique sont inhibés par la couche d'oxyde.

La figure III.32 montre une coupe au niveau de la zone de contact entre les particules oxydées et du cercle de matière qui permet d'identifier ce qui constitue ces colliers. Les zones sombres sont associées à des oxydes. Ainsi, les colliers sont constitués soit d'oxydes soit de gouttelettes de cuivre présentes initialement dans la poudre. Deux phénomènes ont lieu lors d'un frittage de particules oxydées qui conduisent à ces colliers :

- Les oxydes se rassemblent au niveau du contact entre les particules (figure III.32-b). La couche d'oxyde migre pour laisser un contact cuivre/cuivre.
- Les aspérités en surface qui ne se lissent pas peuvent se retrouver aux interfaces sans se consolider car elles sont partiellement recouvertes par une couche d'oxyde (figure III.32-a).

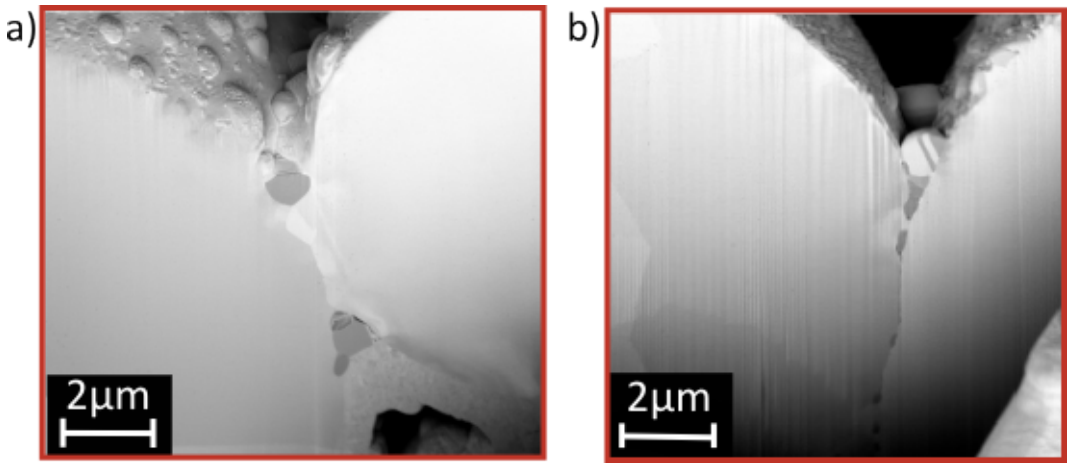


FIGURE *III.32 – Coupe de la zone de contact entre deux particules oxydées en surface (OX-150) montrant a) un collier constitué d'oxyde et b) la présence d'aspérités en surface (gouttelettes de cuivre) qui ne se sont pas lissées et se sont concentrées au voisinage du cou.*

Ces colliers sont différents des "bourrelets" observés dans la comparaison HP et SPS (*cf.* page 129). En effet, les bourrelets constituent une déformation uniforme autour de la zone de contact alors que les colliers sont inhomogènes autour des contacts avec des sphères identifiables. De plus, les agglomérats sont observés lorsqu'une pression de $4\ \mathrm{MPa}$ est appliquée ce qui n'est pas le cas des bourrelets visibles uniquement lorsque sont appliquées $28\ \mathrm{MPa}$.

Les coupes des poudres OX-150 et OX-170 ne montrent pas de particules d'oxyde au niveau des interfaces. Ce constat est à l'origine de la présence ou l'absence de particule d'oxyde au cœur des cupules.

3.1.3 Conclusion sur le frittage SPS d'une poudre oxydée

Les mécanismes de consolidation et de densification d'une poudre oxydée de manière contrôlée ont été étudiés lors d'un frittage SPS. L'effet de cette couche sont les suivants :

- La couche d'oxyde ralentit peu les mécanismes de densification associés à des mécanismes de plasticité.
- La couche d'oxyde ralentit les mécanismes de diffusion à la surface des particules.
- La couche d'oxyde ralentit les mécanismes de consolidation, les cous entre les particules sont formés plus tardivement.

Les échantillons frittés à partir de la poudre TEKMAT $25\ \mu m$ présentent des cupules sans oxyde. En effet, les interfaces cuivre/cuivre se consolident et l'oxyde est repoussé au niveau des zones de contact comme l'illustre le schéma figure III.33. L'interface entre deux particules recouvertes d'une couche d'oxyde est exempte d'oxyde. Cette observation peut s'expliquer soit par des phénomènes thermiques entrainant des mécanismes de diffusion et de coalescence des oxydes, soit par des phénomènes de nettoyage de la couche d'oxyde par le passage du courant et la présence d'un plasma.

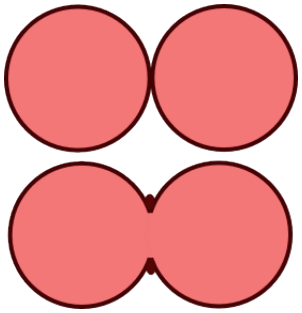


FIGURE *III.33 – Représentation schématique de la répartition de l'oxyde lors d'un frittage de la poudre TEKMAT* $25\ \mu m$ *oxydée.*

3.2 "Nettoyage SPS" de la surface des particules pré-oxydées

3.2.1 Comparaison des frittages par HP et SPS d'une poudre pré-oxydée

approche macroscopique

L'absence de particules d'oxyde dans les coupes transversales au niveau des cous et des cupules peut suggérer un nettoyage de la surface par la présence d'un plasma ou d'arcs électriques. Afin d'identifier le rôle du courant, les poudres oxydées ont été frittées par SPS et par HP dans les mêmes conditions (conditions de frittage utilisées précédemment dans la comparaison des frittages HP et SPS sur une poudre de cuivre brute (*cf.* page 117)). Puisque les poudres OX-150 et OX-170 (*cf.* page 154) montrent la même évolution lors d'un frittage par SPS, seule la poudre OX-150 a été présentée. Deux pressions ont été appliquées pour cette étude, $28\ \mathrm{MPa}$ et $4\ \mathrm{MPa}$. Dans le cas du frittage par HP, l'asservissement de la pression de $4\ \mathrm{MPa}$ est difficilement maintenue. La charge au sein de ce dispositif oscille entre 2,4 et $5,4\ \mathrm{kN}$ (correspondant à des pressions de 3,4 et de $7,6\ \mathrm{MPa}$). Pour cette raison, les comparaisons macroscopiques (retraits et densités) n'ont pas été réalisées pour cette pression. La densification de la poudre OX-150 a été comparée au moyen des retraits obtenus lors de frittage par HP et SPS lors de l'application de $28\ \mathrm{MPa}$ (figure III.34).

Tout comme pour la comparaison des frittages de la poudre non oxydée par HP et par SPS (*cf.* page 119), des sources d'erreurs peuvent intervenir et influer sur la comparaison des techniques telles que la création de gradients thermiques différents selon les systèmes de chauffage, le type de capteurs de force et de déplacement qui ont des sensibilités différentes... Malgré quelques écarts, les courbes de densification sont similaires et se superposent. De plus, les densités finales des échantillons frittés par SPS mais aussi par HP sous $28\ \mathrm{MPa}$ sont très proches (légèrement supérieure par HP), respectivement de $94,5 \pm 0,8\%$ et de $95,8 \pm 0,7\%$.

Le dispositif de frittage ne semble pas avoir d'impact sur les mécanismes de densification d'une poudre pré-oxydée.

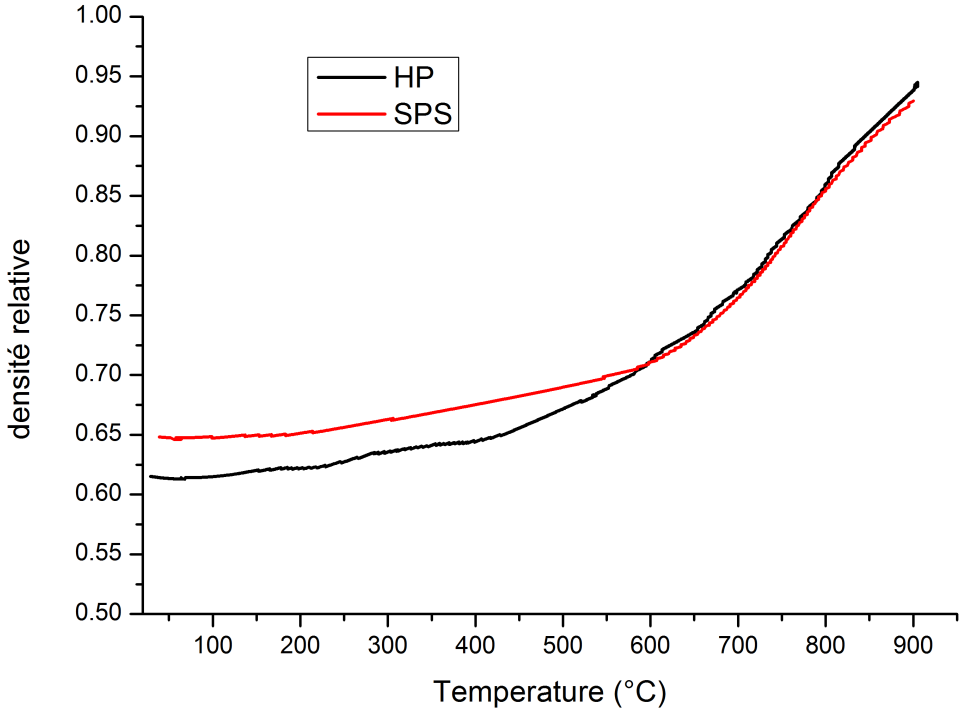


FIGURE *III.34 – Densité relative en fonction de la température lors d'un frittage de la poudre OX-150 par SPS et par HP sous* 28 MPa.

Approche microscopique

L'évolution du frittage a été suivi au moyen de fractographies MEB de la poudre OX-150 frittée par HP et par SPS. Les surfaces de fracture des échantillons frittés par HP et SPS à 900°C sous 28 MPa sont présentées sur la figure III.35. Dans les deux cas, des particules sont encore identifiables, des cupules ne contenant pas d'oxyde recouvrent une grande surface de l'échantillon et les oxydes ont coalescé au niveau des points triples.

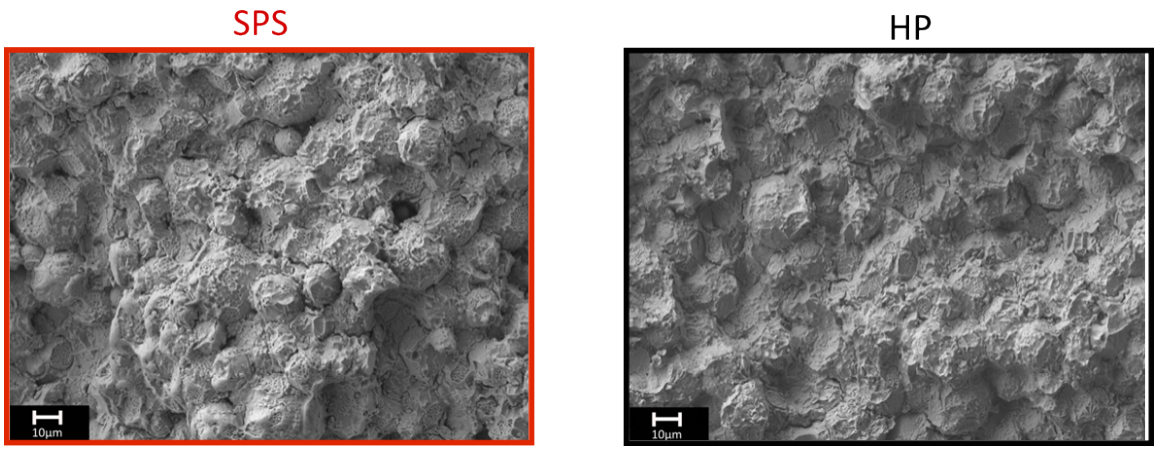


FIGURE *III.35 – Fractographies MEB d'échantillon frittés à partir de la poudre OX-150 par SPS ou par HP à 900°C sous* 28 MPa.

Les fractographies MEB d'échantillons frittés par HP et SPS à partir des poudres OX-150 et OX-180 à 900°C sous 4 MPa (figure III.36-a) permettent de comparer les mécanismes de frittage à un stade de densification moins avancé et de mettre de côté l'effet de la pression. Pour les poudres OX-150 et OX-180 frittées, les observations précédentes sur l'évolution du frittage de la poudre oxydée par SPS sont les mêmes que celles observées en HP :

- La présence de colliers de matière qui entourent les zones de contact,
- Les cupules sont exemptes d'oxyde,
- Les surfaces des particules sont rugueuses.

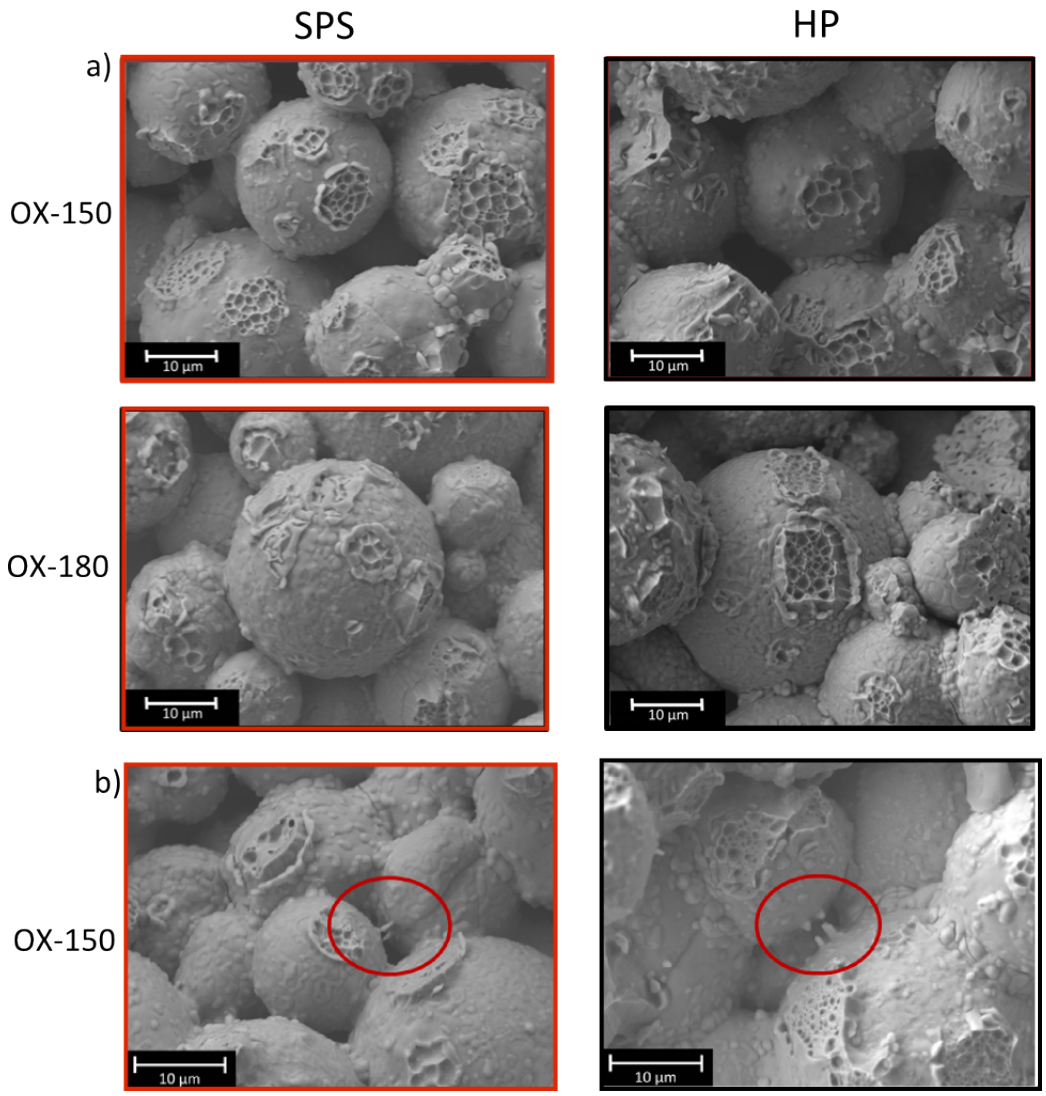


FIGURE *III.36 – Échantillons frittés à 900°C sous* 4 MPa *à partir de la poudre OX-150 et OX-170 par SPS et HP et excroissance de matière d'une particule à l'autre observée pour la poudre OX-150 frittée par SPS et HP.*

Quelques échantillons formés à partir de la poudre OX-150 montrent des détachements de matière vers les particules voisines (figure III.36-b). Zhang et Al. [120] ont présenté des observations similaires. Ils ont fait l'hypothèse de la présence d'arcs électriques entre les deux particules entrainant une fusion locale puis une solidification. Lorsque la température est suffisamment élevée, le cuivre, fondu localement, se pulvériserait en direction de la particule la plus proche. Néanmoins, ces détachements de matière ont été observés aussi bien sur des échantillons frittés par SPS que par HP. De fait, ces observations sont plus probablement dues à des effets thermiques et de diffusion de matière.

En résumé, il n'y a pas de différence entre les échantillons frittés par HP et SPS. Ainsi, le courant ne modifie pas la distribution des oxydes, ni l'évolution du frittage, ni les mécanismes de consolidation. De plus, l'absence de particules d'oxyde dans les cupules n'est pas associée à l'existence d'un plasma.

3.2.2 Conclusion sur le nettoyage des poudres oxydées

La comparaison entre le frittage HP d'une poudre de cuivre oxydée n'a mis en évidence aucune différence majeure. Le courant ne nettoie pas la couche d'oxyde de cuivre. Il ne permet pas non plus d'activer les mécanismes de frittage. Les colliers d'oxydes, les interfaces cuivre/cuivre et les mécanismes de consolidation et de densification de poudre présentant une couche d'oxyde sont gouvernés probablement par des montées en température et l'application d'une pression. Néanmoins, cette étude a été réalisée en utilisant un courant continu et un dispositif de frittage classique (avec une matrice en graphite).

3.3 Tentatives pour exacerber les effets du courant

Dans cette partie, les paramètres de frittage ont été sélectionnés pour exacerber les éventuels effets du courant sur la couche d'oxyde. Plusieurs méthodes ont été envisagées :
- L'utilisation d'un courant pulsé.
- L'utilisation d'une matrice en alumine pour forcer le passage du courant dans l'échantillon.
- La combinaison de pulses et de l'utilisation d'une matrice en alumine.

Ces conditions de frittage engageant des paramètres de frittage "spécifiques" ont servi à fritter les poudres OX-150 et OX-170.

3.3.1 Courant pulsé

L'effet d'un courant fortement pulsé sur la couche d'oxyde a été étudié. Deux paramètres de pulses ont été appliqués, 20-0-1-0 correspondant à un courant "pseudo" continu et 2-1-12-6 correspondant à un courant fortement pulsé (*cf.* page 29). La pression minimale ($4\ \mathrm{MPa}$) a été appliquée pour limiter les effets de la pression. Le retrait en fonction de la température et selon les séquences de pulses est indiqué sur la figure III.37-a. Le retrait lors d'un frittage avec un courant fortement pulsé montre des fluctuations, comme cela a été observé précédemment (*cf.* page 108). Les légères variations thermiques au niveau de l'échantillon et la sensibilité du système sont responsables de ces fluctuations. Néanmoins, les courbes de retrait ont la même forme et il n'y a pas d'effet systématique de la séquence de pulses sur les poudres oxydées. Par ailleurs, les densités des échantillons frittés sont similaires :
- Les échantillons frittés à partir de la poudre oxydée à 150°C présentent une densité de $72,4 \pm 0,5\%$ et de $72,9 \pm 0,3\%$ respectivement pour les frittages avec un courant pulsé et un courant non pulsé.
- Les échantillons frittés à partir de la poudre oxydée à 180°C ont une densité finale de $73,6 \pm 0,3\%$ et de $74,8 \pm 0,8\%$ respectivement lors d'un frittage avec un courant pulsé et un courant non pulsé.

Les fractographies MEB réalisées sur les échantillons frittés avec un courant fortement pulsé (figure III.37-b) présentent les mêmes observations sur l'évolution du frittage de poudres oxydées que dans le cas d'échantillons frittés avec un courant "continu". La surface des particules est rugueuse, les cous présentent des colliers d'oxyde et de cuivre.

Aucun effet de l'application de pulses sur le retrait ou de l'évolution des cous n'a été observé. On en déduit que les pulses ne modifient pas les mécanismes physico-chimiques du frittage.

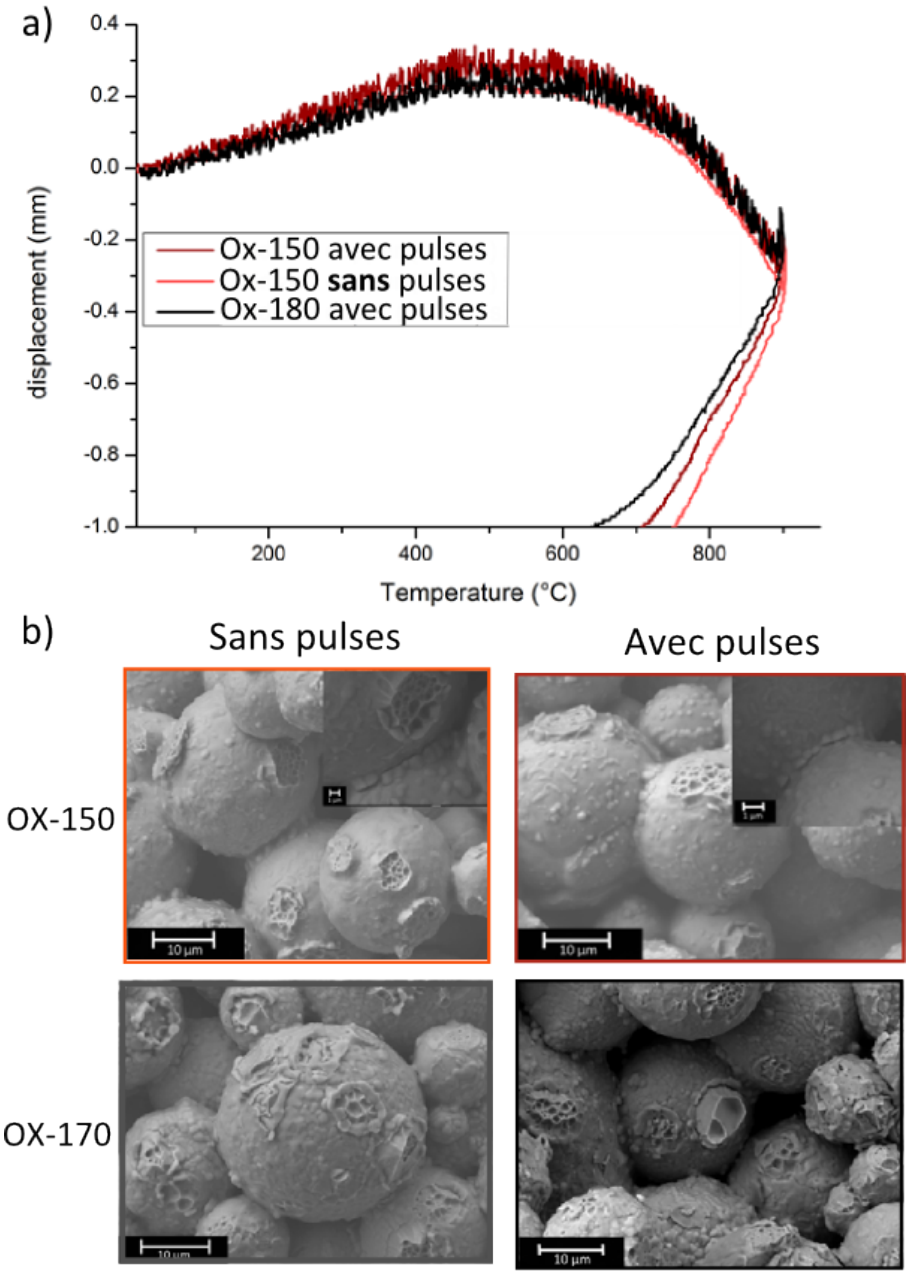


FIGURE *III.37 – a) Retraits en fonction de la température des poudres OX-150 et OX-170 frittées sous* 4 MPa *et à 900°C avec un courant pseudo continu et un courant fortement pulsé et b) fractographies des échantillons frittés à 900°C sous* 4 MPa *avec un courant pulsé à partir des poudres OX-150 et OX-170.*

3.3.2 Forcer le courant dans l'échantillon

Le passage du courant a été forcé au sein de l'échantillon avec la configuration présentée dans la partie étudiant le frittage d'un courant forcé dans l'échantillon (*cf.* page 147). La poudre de cuivre pure et la poudre oxydée OX-150 ont été frittées en utilisant une matrice en alumine. La figure III.38-a montre les déplacements de la poudre oxydée et pure lors d'un frittage par SPS. La configuration avec une matrice en alumine entraine des retraits différents de ceux observés lors d'un frittage utilisant des outillages en graphite. Entre 20°C et 300°C, il n'y a pas de variations dimensionnelles, le frittage n'a pas commencé. La dilatation thermique n'est pas observable car la double épaisseur de feuille de graphite (mise en place pour protéger la matrice) compense la dilatation verticale de l'échantillon par une dilatation radiale. A 300°C, les deux poudres commencent à se densifier. Le cycle thermique a été interrompu à 700°C pour préserver l'intégrité de la matrice en alumine. A cette température, le frittage n'est pas terminé. Entre 550°C et 700°C, la vitesse de densification est maximale. La poudre non oxydée montre une vitesse de densification légèrement plus grande. La densité de l'échantillon fritté à partir de la poudre de cuivre brute est aussi légèrement plus grande ($65,4 \pm 0,2\%$) que la densité de l'échantillon fritté à partir de la poudre oxydée ($63,5 \pm 0,7\%$). A nouveau, la présence de la couche d'oxyde ralentit légèrement la densification.

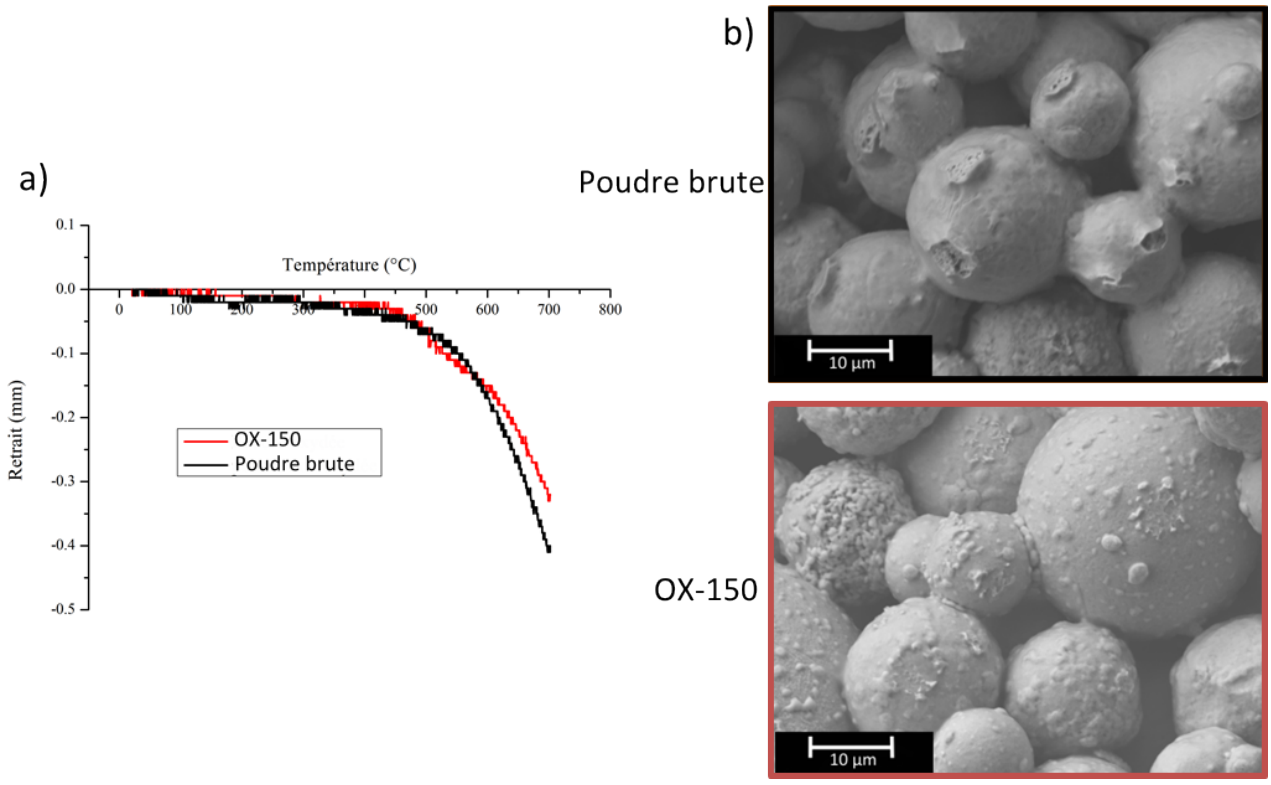


FIGURE *III.38 – a) Retraits de poudres de cuivre brute et oxydée pendant le frittage sous* 4 MPa *en utilisant une matrice en alumine (CD) et b) fractographies MEB des échantillons correspondant frittés à partir de la poudre brute et de la poudre OX-150.*

A 700°C (figure III.38-b), les aspérités à la surface des particules de cuivre brut ont commencé à s'effacer (diffusion). En revanche, les surfaces des particules présentant une couche d'oxyde sont restées rugueuses et les gouttelettes de cuivre sont toujours présentes. Pour la poudre de cuivre brute, des cupules sont observables. L'évolution du frittage d'une poudre oxydée au moyen d'une matrice en alumine est la même que lorsque le frittage est réalisé au moyen d'une matrice en graphite. On en déduit que le courant ne nettoie pas la surface des oxydes même si le courant passe préférentiellement dans l'échantillon.

3.3.3 Forcer un courant pulsé dans l'échantillon

Un courant pulsé a été appliqué et forcer à passer au sein de l'échantillon, à nouveau, dans le but d'exacerber l'effet du courant. De cette façon, des pics d'intensité de courant élevés traverseront la poudre.

Deux configurations ont été envisagées pour cette étude qui utilise une matrice en alumine en fonction de la température de frittage et de la rampe de montée en température. Ces paramètres ont été adaptés pour préserver l'intégrité de ces matrices fragiles, les conditions de frittage sont :

- Frittage à 700°C : la matrice et la configuration présentée dans la partie étudiant le passage du courant direct ont été utilisées (*cf.* page 138). Une rampe de 25°C/min et une pression de $4\ \mathrm{MPa}$ ont été appliquées.
- Frittage à 900°C : la matrice tri-coquille présentée en annexe page 187 a été utilisée pour appliquer une rampe de montée en température plus élevée (50°C/min) et pour atteindre 900°C. Le traitement des données de déplacement des pistons (retraits) en utilisant ce type d'outillage est complexe et non représenté car la poudre est difficile à mettre en place et le déplacement des inserts n'est pas toujours reproductible.

Les retraits des échantillons frittés à 700°C avec un courant "continu" ou un courant pulsé présentés sur la figure III.39-a sont similaires malgré, une fois encore, l'observation d'oscillations lors d'un frittage avec un courant fortement pulsé. Les densités finales des échantillons frittés respectivement avec un courant "continu" et un courant fortement pulsé sont de $63,5 \pm 0,4\%$ et de $62,2 \pm 0,5\%$. Les densités et les retraits similaires indiquent que les mécanismes de densification ne sont pas modifiés par l'application d'un courant pulsé. Les fractographies MEB (figure III.39-b) obtenues sur des échantillons frittés à 700°C et 900°C avec un courant pulsé au moyen de la matrice en alumine présentent les mêmes caractéristiques que les échantillons frittés aux mêmes températures sans pulses :

- A 700°C, l'absence de zone de cupules indique que les cous ne se sont pas formés sur les échantillons frittés en présence d'un courant avec et sans pulses. Les oxydes se sont déplacés formant des colliers de matière. Les aspérités à la surface des particules sont toujours présentes.
- A 900°C, des zones de cupules sont visibles. Les cous se forment à la même température indépendamment de l'application de pulses ou non. Les colliers de matière sont visibles dans les deux cas.

Le courant fortement pulsé et forcé à passer dans l'échantillon ne modifie pas les mécanismes de consolidation ni la distribution des oxydes.

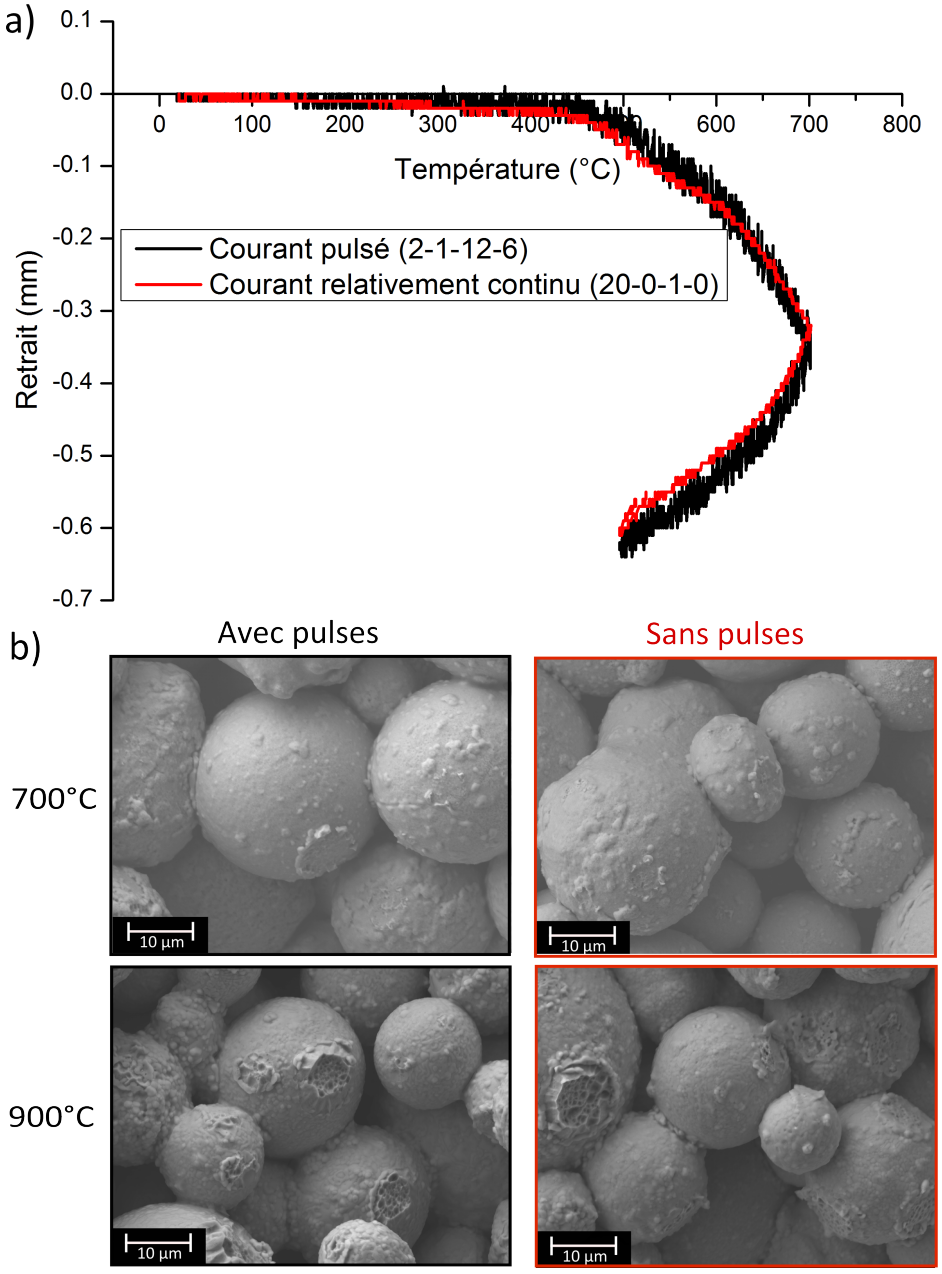


FIGURE *III.39 – a) Retraits de la poudre OX-150 lors d'un frittage avec l'application d'un courant pulsé et non pulsé en utilisant une matrice en alumine jusqu'à 700°C et b) fractographies MEB correspondantes aux frittages avec un courant pulsé et un courant non pulsé jusqu'à 700°C et 900°C en utilisant la matrice tri-coquille.*

3.4 Conclusion sur l'effet du courant sur la couche d'oxyde

Dans cette section des poudres de cuivre préalablement oxydées ont été frittées par SPS afin d'étudier l'effet du courant sur la couche d'oxyde recouvrant les particules. L'effet de la présence de cette couche d'oxyde sur le frittage sont :

- La diminution légère de la densification de la poudre.
- Le ralentissement des phénomènes de consolidation.
- La diffusion à la surface du cuivre est inhibée.

La présence de cette couche ne conduit pas à la présence de particules d'oxyde au fond des cupules ni au niveau de la jonction entre deux particules. La comparaison avec un frittage par HP a montré que cette observation n'est pas liée à des phénomènes de nettoyage de la couche des particules par l'existence d'un plasma ou d'arcs électriques. Sous l'action de la température et de la pression, au niveau des contacts entre les particules, les oxydes coalescent laissant une interface cuivre/cuivre.

Les effets associés à des conditions de frittage engageant des intensités de courant plus élevées traversant l'échantillon (courant pulsé et utilisation d'une matrice en alumine, la combinaison de ces deux conditions) ont été étudiés. Aucune différence n'a été observée même lorsqu'une poudre de cuivre oxydée a été frittée avec des conditions de frittage SPS choisies pour exacerber les effets du courant.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du programme ANR MF2 dont l'objet est d'identifier les mécanismes de frittage par SPS et, notamment, les effets du courant. Dans la littérature, ces effets sont souvent associés à une "activation des mécanismes de frittage qui restent néanmoins incompris et sujets à controverse. Ce mémoire est articulé en trois parties pour répondre à plusieurs interrogations :

- Quels sont les mécanismes de densification et de consolidation activés par SPS ?
- Pourquoi le frittage par SPS est-il plus rapide que les méthodes de frittage traditionnelles ?
- Quel est le rôle intrinsèque du courant ?

Les études contenues dans ce mémoire portent sur le cuivre, matériau métallique conducteur souvent utilisé comme matériau de référence.

Mécanismes de densification et de consolidation activés par SPS

La charge appliquée pendant les essais SPS déforme plastiquement les particules de cuivre (mécanismes de fluage) qui vont se consolider (mécanismes de diffusion) au cours du temps et à mesure que la température augmente. Ces mécanismes sont intimement liés à la température et à la durée de frittage.

L'étude a mis en évidence l'importance de la poudre (taille, microstructure et nature chimique (cœur et surface)) sur les mécanismes de frittage par SPS. La taille des particules influe sur les mécanismes de densification : plus la particule est petite (dans une gamme de taille micrométrique), plus elle se densifiera facilement. La taille des grains constituant la particule a un effet plus important sur les mécanismes de densification de la poudre : une particule constituée de petits grains se déformera plus facilement à chaud et entrainera une densification plus importante. La nature chimique des poudres peut avoir un impact sur la densification mais aussi sur les mécanismes de consolidation. La présence d'oxyde en surface d'une particule et/ou en cœur influe sur l'évolution des cous et de la cohésion entre les particules une fois le cou formé.

L'étude de la réactivité des poudres avec l'environnement de frittage a montré que l'oxyde contenu dans une poudre de cuivre ne se réduit pas au cours du cycle de frittage (long ou court) sous vide dans une matrice en graphite. En revanche, un frittage sous un flux d'H_2 pur réduit les oxydes contenus au sein d'une poudre de cuivre oxydée et, ce, même en présence d'un outillage graphite. Un cycle de frittage court entrainera une réduction limitée au voisinage de la surface de l'échantillon alors qu'un traitement thermique long peut réduire l'intégralité des oxydes d'un échantillon.

L'exploitation quantitative de la densification macroscopique (exposant de contrainte n et énergie d'activation Q_d des modèles de frittage sous charge) et l'analyse des microstructures ont permis l'identification des mécanismes de densification dominants lors d'un frittage d'une poudre de cuivre par SPS. Il s'agit de glissements de joints des grains accompagnés de la diffusion aux joints de grains.

Le frittage par SPS est-il plus rapide que le frittage sous charge classique ?

Pour le matériau étudié, les cinétiques de frittages par SPS ne sont pas plus élevées que celles par HP quand on prend soin de s'assurer que les conditions pour l'échantillon sont identiques.

En dépit du fait que les frittages par HP et SPS sont similaires dans des condition identiques. Le SPS constitue un procédé de frittage efficace. Le courant assure une chauffe au plus près de l'échantillon et permet d'appliquer des rampes de montée en température élevées et des cycles de frittage flexibles permettant un frittage plus rapide.

Le rôle intrinsèque du courant

Il est souvent mentionné dans la littérature un rôle significatif du courant sur le frittage :

- *Présence d'arcs électriques et de plasma*. Nos observations des fractographies, des coupes transversales au niveau des cous, la mise en place de dispositif forçant le courant dans l'échantillon (matrice en alumine) et des conditions de frittage engageant des intensités plus fortes (rampes de montée en température élevées, pulses...) n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'arcs électriques et de plasmas.
- *Phénomènes de surchauffe/fusion locale dus à la concentration des lignes de courant au niveau des cous*. La comparaison de microstructure d'échantillons frittés par HP et SPS a conduit aux mêmes observations. Les "bourrelets" ne sont pas associés à la concentration des lignes de courant et de fusion locales mais plus probablement à des phénomènes de fluage. Les cupules fines, quant à elles, sont probablement dues à des porosités résiduelles au niveau des cous.
- *Amélioration des mécanismes de densification par le passage du courant*. La comparaison des effets macroscopiques de frittage (retraits et densités finales des échantillons) par SPS et HP réalisés dans les mêmes conditions n'a pas mis en évidence de différences liées à des mécanismes de densification associés au passage du courant. La modification du passage du courant (dans la matrice ou dans l'échantillon) et des conditions de frittage spécifique au SPS (pulses, rampes de montée en température élevées...) n'a pas mis en évidence d'effet du courant
- *L'application des pulses est responsable des phénomènes de plasma*. Les frittages réalisés avec des conditions de pulses différentes (fortement pulsé, faiblement pulsé et intermédiaire) ont présenté les mêmes caractéristiques macroscopiques et microscopiques.
- *Nettoyage de la surface des particules et activation des mécanismes de frittage*. La comparaison entre un frittage par SPS et un frittage par HP d'une poudre pré-oxydée n'a pas mis en évidence d'effet de nettoyage. La mise en place de dispositif forçant le courant à passer dans l'échantillon et des conditions de frittage pour exacerber les effets du courant (pulses) n'ont pas non plus mis en évidence d'effet du courant
- *Les grains des échantillons frittés par SPS sont plus fins*. Nos mesures de la taille des grains des échantillons frittés par SPS et par HP ont montré des valeurs similaires.

Le courant a pour rôle de chauffer le système par effet Joule et autorise des rampes de montée en température élevées mais, dans le cadre de ce projet, aucun autre mécanisme intrinsèque à son passage n'a été mis en évidence.

Les études menées à Toulouse dans le cadre de l'ANR ont apporté des conclusions complémentaires sur les mécanismes de frittage par SPS :

- Absence de phénomène d'électromigration pour les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn, dans les conditions typiques du SPS (cycles thermiques de quelques minutes), mais également pour des temps longs (jusqu'à 4 h) et des courants plus élevés (dans la gamme de temps d'un cycle de frittage SPS)
- Les cinétiques de frittage de TiAl par SPS et par HP sont très proches. Pas d'effet du courant sur la cinétique macroscopique du frittage.
- Les mécanismes de densification par SPS de TiAl mettent en jeu des mécanismes classiques de déformation à chaud dans les métaux (déformation superplastique des particules de poudre, mettant en jeu la montée mixte et le glissement dévié des dislocations, ainsi que la recristallisation du matériau), il ne semble pas y avoir de spécificité liée au SPS
- La simulation à l'échelle microscopique a montré que les lignes de courant ne s'accumulent pas au niveau des contacts.

La figure III.40 résume les mécanismes qui ont été identifiés lors d'un frittage par SPS telles que la diffusion et le fluage et les mécanismes présumés (intrinsèques à la présence du courant) qui n'ont pas été mis en évidence dans le cadre de ce projet ANR MF2.

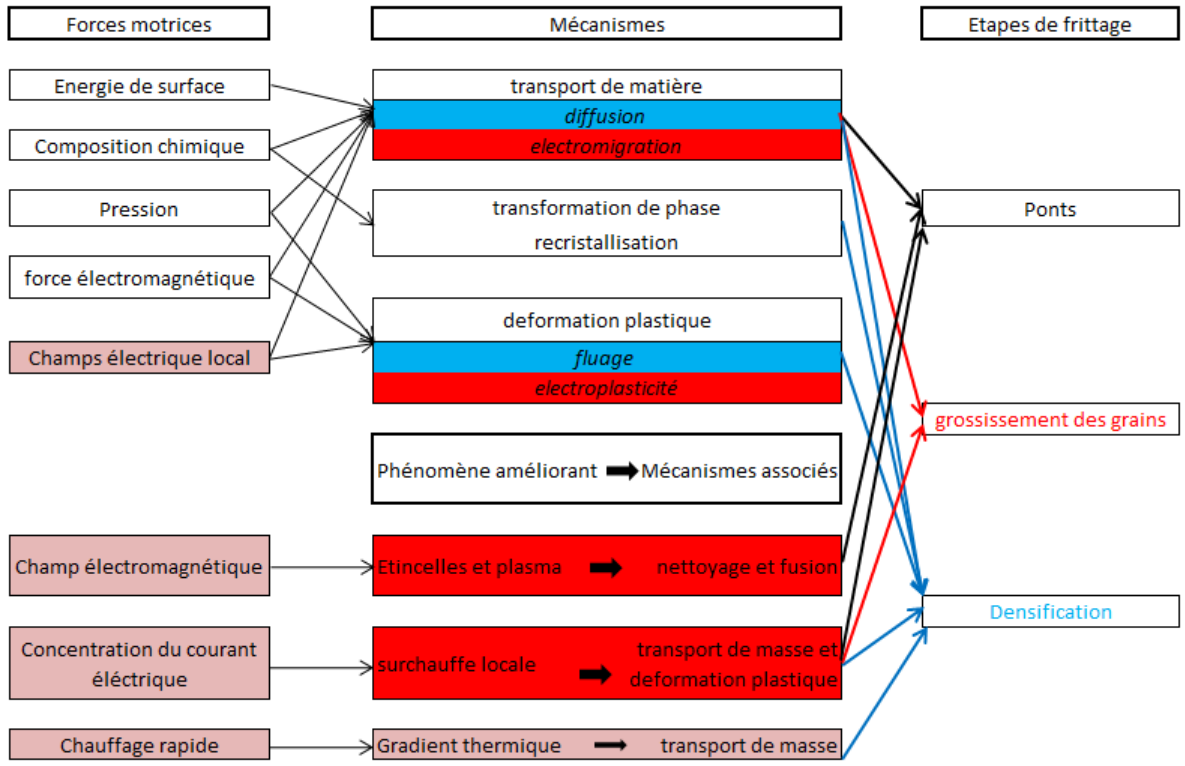


FIGURE *III.40 – Description simplifiée des forces motrices et mécanismes de frittage intervenant effectivement lors d'un frittage par SPS (en bleu) et n'ayant pas été mis en avant dans le cadre du projet ANR (en rouge).*

Les études au sein de ce projet ANR ont porté sur des matériaux conducteurs (Cu, TiAl, Ag-Zn). Des travaux récents [20] estiment que la présence d'arcs ou de plasma nécessite des matériaux peu déformables et présentant une conductivité électrique peu élevée. Ainsi, les mécanismes propres au frittage par SPS pourraient intervenir dans le cas du frittage d'un matériau relativement dur et peu conducteur à condition que la conductivité de l'échantillon soit suffisante pour que le courant traverse celui-ci.

Chapitre IV

Annexes

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

Découpe des échantillons

Plusieurs outils de caractérisation et de préparation des échantillons ont été utilisés :
– Enrobage sous vide
– Polissage
– Découpe par FIB
– Observations MEB
– Mesure de densité par la méthode d'Archimède
– Analyse DRX.

Certaines caractérisations sont susceptibles de modifier l'échantillon telles que la mesure de densité ou l'enrobage sous vide. L'échantillon a été découpé en plusieurs segments (figure IV.1).

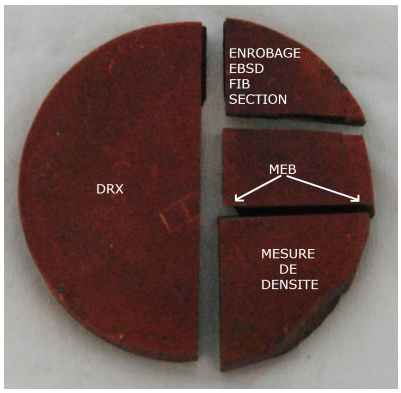


FIGURE *IV.1 – Découpe des échantillons.*

Les échantillons ont été découpés et observés de la même manière afin de pouvoir les comparer.

Mesure de densité

La densité des échantillons a été évaluée géométriquement et par la méthode de densité d'Archimède sous eau.

La méthode d'Archimède est plus précise et donne les valeurs de porosité ouverte et fermée, elle repose sur le principe que "tout corps plongé dans un liquide reçoit une poussée verticale dirigée de bas en haut, égale au poids du volume de liquide déplacé".

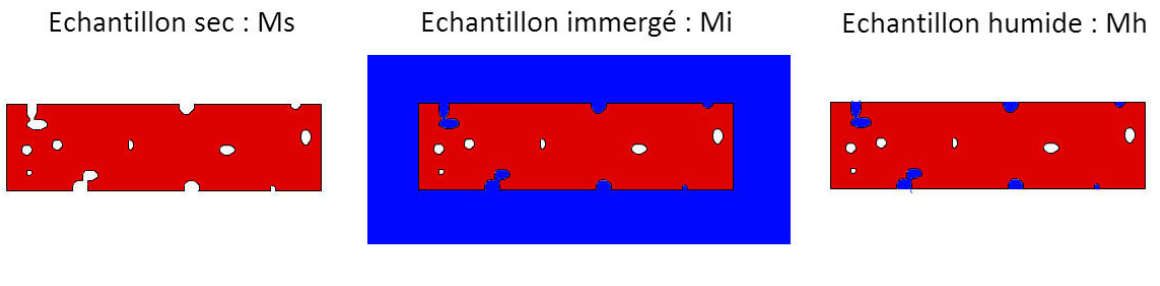


FIGURE *IV.2 – Représentation des pores ouverts et fermés et des masses sèches, humides et immergés pour la mesure de densité par la méthode d'Archimède.*

Les échantillons sont placés dans une cloche à vide relié à une pompe (mise en place du vide pendant 15 min). L'eau distillée est introduite jusqu'à l'immersion des échantillons. Ensuite les étapes de vide et de remplissage d'air de la cloche sont alternés (10 minutes chaque étape) afin d'imprégner les pores ouverts.

Les échantillons sont pesés dans l'eau (Mi) et hors de l'eau (Mh). Les échantillons sont placés dans une étuve à 120°C pendant 1 heure afin de les sécher et mesurer la masse sèche (Ms).

Les mesures de masse sont réalisées trois fois et la méthode est réalisée deux fois pour être précis sur les valeurs de densité et pour évaluer les écart-types.

Une fois les différentes masses relevées, la densité, la porosité fermée et ouverte sont déterminés :

$$D = \frac{M_s \times d}{M_h - M_i}$$

$$P_o = \frac{M_h - M_s}{M_h - M_i} \times 100$$

$$P_f = \frac{\rho - D}{\rho} \times 100$$

$$P_t = P_O + P_f$$

avec
- d, la densité de l'eau
- P_o, la porosité ouverte
- P_f, la porosité fermée
- P_t, la porosité totale.

Le traitement thermique pour relever la masse sèche (120 °C pendant une heure) peut oxyder le cuivre. Ainsi, une partie de l'échantillon est réservé à cette mesure et ne sera plus exploité.

Polissage du cuivre

Cette section décrit le protocole de polissage utilisé pour obtenir une finition poli-miroir nécessaire à l'observation de coupes et à l'analyse EBSD.

Les échantillons, poreux, sont préalablement enrobés sous vide afin de ne pas endommager les particules par une cation mécanique (polissage, découpe...). Le tableau IV.1 résume les étapes de polissage, la force à appliquer et le temps à appliquer pour chaque étape.

Tableau IV.1 – Protocole de polissage

Tapis de polissage	Temps de polissage	Force à appliquer
SiC 120	Variable	70 N
SiC 400	5 min	50 N
SiC 800	5 min	50 N
SiC 1200	5 min	50 N
Solution diamantée à base d'huile ou d'eau (6µm)	5 min	25 N
Solution diamantée à base d'huile ou d'eau (3µm)	5 min	25 N
Solution diamantée à base d'huile ou d'eau (1µm)	5 min	25 N
Solution de silice colloïdale	3 min	10 N

Détermination de la taille d'objets à partir d'une image

La taille des objets est déterminée au moyen d'ImageJ. Les images sont étalonnées, un nombre de pixel est associé à une distance (**Analyze/set scale** sur ImageJ). L'image est affichée en nuances de gris pour pouvoir la traiter (**Image/type/8-bit**).

Taille de particules

L'image est seuillée (**Image/Threshold**) pour séparer les objets sélectionnés (en rouge) et les pores (résine) en noir. Avec **Analyze/Measure** ImageJ renseigne plusieurs données, la fraction de la surface en rouge, son aire...

La taille des particules sera déterminée en divisant la surface des particules par le nombre de particules présentes sur l'image. Ensuite, les particules sont approximées à des sphères (proche de la réalité) pour avoir une idée de la taille. Le diamètre est déterminé à partir de l'aire par particules.

Les particules étant découpées arbitrairement selon un plan, les diamètres des particules sont multipliés par un facteur de 1,56.

Taille de grains

La poudre TEKMAT $25\mu m$ possède différents types de particules (avec gros et petits grains). Pour déterminer la taille de ces différentes populations :

- Les particules à gros grains sont isolés en supprimant de l'image les particules à petits grains
- Les particules à petits grains sont isolés en supprimant de l'image les particules à gros grains

La taille des grains est calculée en divisant l'aire de la surface des particules à gros/petits grains par le nombre de cristallites (grosse ou petite). A partir de la surface attribuée à chaque grain, une valeur de diamètre équivalent est évaluée en faisant l'hypothèse de sphère.

Les grains étant coupés, le facteur de 1,56 est pris en compte.

Protocole d'oxydation de la poudre TEKMAT.

La poudre TEKMAT est placée dans un évaporateur rotatif pour assurer la chauffe et la rotation afin d'éviter la formation d'agglomérats. Un bain d'huile est utilisé pour chauffer le système à 150°C ou 170°C. De l'air reconstitué est envoyé directement dans le ballon avec un débit de 0,03 L/h. Le ballon présente des cannelures qui favorisent le mixage de la poudre.

Évaluation de la densité des poudres de cuivre oxydées

La poudre TEKMAT présente très peu d'oxyde. Dans cette partie on néglige la teneur en oxyde pour considérer que la densité sans pores internes dans les particules est égale à la densité théorique du cuivre ($d = 8,96 g/cm$). Seulement la densité mesurée par pycnométrie hélium de cette poudre n'est pas égale à la valeur théorique ($d_{mesure} = 8,809 g/cm$). Cette

valeur est probablement due, en grosse partie à la présence de pores dans les particules. Si on considère que l'écart est seulement dû à ces pores, le pourcentage de pores associé à cette valeur est égal à $1,69\%$ en volume.

Pour la poudre OX-150, la densité mesuré par pycnométrie est égale à $8,69g/cm$. En connaissant la densité du cuivre pure avec pores (poudre TEKMAT non oxydée), la proportion de Cu_2O est déterminée et égale à $2,92\%$, ce qui donne une densité relative sans pores égale à $8,83g/cm$.

Pour la poudre OX-180, la même opération a été réalisée. La mesure de densité par pycnométrie hélium est égale à $8,608g/cm$ correspondant à une quantité de Cu_2O égale à $4,99\%$ et une densité sans pores égale à $8,74g/cm$.

La figure IV.3 résume la méthode pour l'évaluation des différentes densités des poudres oxydées.

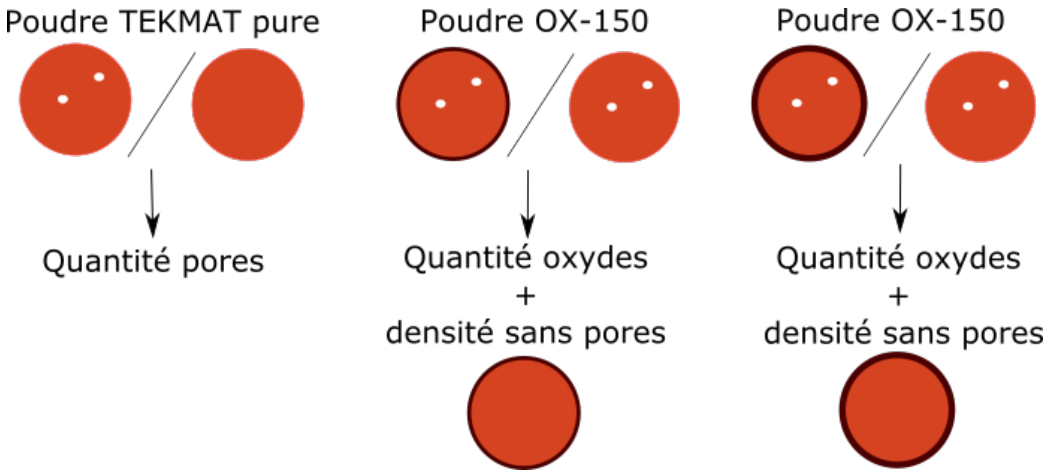


FIGURE *IV.3 – Méthode pour l'évaluation des densités des poudres oxydées OX-150 et OX-170*

Annexe 2 : Simulation

Équations associées au module thermo-électrique

Équation de champs

La simulation a été réalisées sur abaqus/6.13.

Les équations résolues par Abaqus pour le module thermo-électrique sont développées dans la thèse de Cyprien Wolf [112]. Les équations principales sont reprises dans cette annexe.

Le logiciel ABAQUS dispose d'un module thermo-électrique. Ce module permet la determination des températures liées à l'application d'un courant électrique. Deux équations sont résolues pour ce module, la première est la conservation de la charge électrique :

$$div(\overrightarrow{J}) = r_c \tag{22}$$

avec
- r_c la source volumique de courant
- $\overrightarrow{J}$ la densité de courant reliée par la loi d'ohm au potentiel électrique :

$$\overrightarrow{J} = -\underline{\sigma}^E.\overrightarrow{grad}(\phi^E) \tag{23}$$

où
- $\underline{\sigma}^E$ est la matrice des conductivités électriques
- $\overrightarrow{grad}(\phi^E)$ est le potentiel électrique.

La seconde équation considérée par le logiciel est l'équation de la chaleur :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = div(\overrightarrow{q}) + P_{ec} + r \tag{24}$$

Avec
- ρ, la masse volumique
- C_p, la chaleur spécifique
- r, la source de chaleur volumique
- $\overrightarrow{q}$, le flux de chaleur
- P_{ec}, la source de chaleur volumique induite par effet Joule.

Conditions aux limites thermo-électriques

Pour les conditions aux frontières du modèle (conditions limites), des températures ou un flux peuvent être imposés. Parmi les conditions aux limites, on peut citer la convection pour

laquelle le flux surfacique sortant est donné par :

$$\phi_{conv} = h_c(T - T_e) \tag{25}$$

Avec
– h_c, le coefficient de convection
– T_e, la température du milieu ambiant extérieur.

Pour des températures plus élevées, les phénomènes radiatifs deviennent significatifs. L'échange entre un corps gris et un corps noir séparé par un milieu transparent implique que le flux surfacique sortant du corps gris vaut :

$$\phi_{fr} = \epsilon\sigma_S(T^4 - T_e^4) \tag{26}$$

avec
– σ_S la constante de Stefan-Boltzmann qui vaut $5,669 \cdot 10^{-8}$ $\mathrm{W/m^2/K^4}$
– ϵ l'emissivité du corps gris

L'effet du rayonnement est pris en compte dans le modèle. Les conditions limites en températures sont imposées dans le piston supérieur et le piston inférieur. En ce qui concerne la partie électrique du module, les conditions limites de type Neumann (densité de courant $\overrightarrow{J}$ imposée) sont utilisées.

Résolution des équations

Les équations 22 et 24 sont résolues par application des théorèmes de Green et de la divergence :

$$I_T = \int_V (\rho C_p \frac{dT}{t} - r - P_{ec})\delta T dV + \int_V \overrightarrow{grad(\delta T)}.\lambda.\overrightarrow{grad(T)}dV - \int_{\partial V} \Phi_f \delta T dS = 0 \tag{27}$$

$$I_T = \int_V \overrightarrow{grad(\delta\phi^E)}\sigma^E\overrightarrow{grad(\phi^E}dV - \int_V r_c\delta\phi^E dV - \int_{\partial V} \overrightarrow{J}.\overrightarrow{n}\delta\phi^E dS = 0 \tag{28}$$

Avec
– V et ∂V, le volume et la frontière du domaine
– δT et $\delta\phi^E$ sont les champs virtuels de température et de potentiel électrique vérifiant les conditions aux limites de type Dirichlet
– $\overrightarrow{n}$ est la normale sortante.

Les champs de température et du potentiel électrique sont discrétisés spatialement par la méthode des éléments finis. Une fois les fonctionnelles des équations 27 et 28 discrétisées, deux systèmes couplés d'équations non linéaires sont obtenus par la méthode de Newton-Raphson.

Description de la simulation par éléments finis au sein du logiciel ABAQUS

Tracer des différents éléments constituant la presse

Cette partie décrit les choix de construction pour la simulation par méthode des éléments finis.

Chaque élément constituant la presse a été dessiné par la méthode *axisymétrique 2D* choisi pour sa rapidité d'exécution et la qualité d'exploitation pour des modèles qui présentent un axe de symétrie (ce qui est le cas des constituants d'une presse SPS). Un soin particulier sur l'emplacement et les côtes des éléments à été apporté. Les parties crées sont présentées sur la figure IV.4.

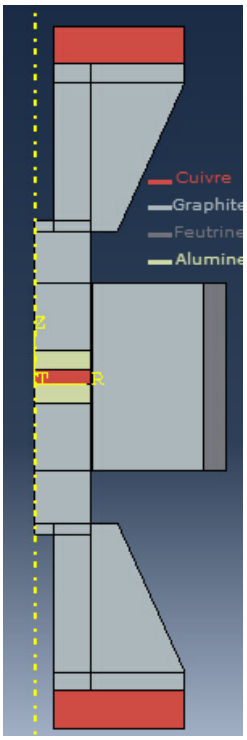


FIGURE *IV.4 – Assemblage, géométrie et matériaux des différents éléments de la presse SPS.*

Affectation d'un matériau à chaque partie

Les propriétés mécaniques, thermiques, électriques... sont entrées dans le logiciel. Dans le cas de l'échantillon, sa densité et ses propriétés sont amenées à fluctuer. Dans un souci de s'approcher au maximum de la réalité, les propriétés du matériaux varient en fonction de la température.

Le papyex présente des propriétés différentes selon les directions, ce caractère doit aussi être pris en compte au sein du logiciel. Les différentes données matériaux utilisées pour les simulations thermo-électriques sont présentées dans le tableau IV.5.

Les matériaux ont été assignés à chaque élément :
– Cuivre : échantillon
– Graphite 2333 carbone Lorraine : Matrice, pistons et spacers
– Feuille de graphite Papyex : feuille de graphite
– Feutrine Carbone Lorraine : feutrine

La figure IV.4 illustre les matériaux affectés aux éléments du SPS.

Cuivre		Graphite 2333 Carbone Lorraine		Feuille de graphite Papyex		Feutrine Carbone Lorraine	
Température (°C)	chaleur spécifique (J/(kg°C))	Température (°C)	chaleur spécifique (J/(kg°C))	Température (°C)	chaleur spécifique (J/(kg°C))	Température (°C)	chaleur spécifique (J/(kg°C))
20	384.615	20	710	20	710	20	712
200	402.615	200	1120	200	1120	1400	1675
400	422.615	500	1560	500	1560	2000	1675
600	442.615	800	1800	800	1800		
800	462.615	1100	1950	1100	1950		
900	472.615	2000	2052	2000	1950		
Température (°C)	Conductivité thermique (W/(m°C))	Température (°C)	Conductivité thermique (W/(m°C))	Température (°C)	Conductivité thermique (direction a) (W/(m°C))	Température (°C)	Conductivité thermique (W/(m°C))
20	162.9	20	103.7	20	160	20	0.105
200	162.6	200	92.9	1000	100	500	0.105
300	163.6	500	76.3	2000	100	800	0.182
400	163.6	800	64.5	Température (°C)	Conductivité thermique (direction b) (W/(m°C))	1000	0.217
600	166.3	1100	56.2	20	4	2000	0.265
800	180.4	1400	49.8	1000	12		
900	201.9	2000	29	2000	12		
Température (°C)	Conductivité électrique (S/m)	Température (°C)	Conductivité électrique (S/m)	Température (°C)	Conductivité électrique (direction a) (S/m)	Température (°C)	Conductivité électrique (direction a) (S/m)
20	13134816.28	20	71000	0-2000	100000	0-2000	333.33
100	9874883.1	95	80000	Température (°C)	Conductivité électrique (direction b) (S/m)		
200	7347544.181	280	89000	0-2000	2000		
400	4960430.443	428	95000				
600	4398572.443	743	102000				
800	4935345.722	1299	102000				
900	5993577.004	2000	102000				

FIGURE *IV.5 – Paramètres thermiques et électriques du cuivre, du graphite 2333 de Carbone Lorraine, de la feuille de graphite Papyex et de la feutrine.*

Maillage : choix et construction

Le maillage est un élément important pour la méthode des éléments finis. La sélection du type de maillage va influer sur la qualité des résultats et du temps de calcul.

Dans le cas de cette étude, les éléments dessinés sont pour la plupart carré, excepté dans le cas de diminution de la géométrie de l'élément (utilisation de trapèzes pour les spacers). Des mailles de types *structures* avec des géométries carrées ont été choisies. Le type de maille correspond à *thermal electric* pour les analyses thermiques et électriques.

Les éléments présentent 1 maille par mm. Pour le papyex qui a une épaisseur très faible (0.4 mm), 6 mailles ont été imposées sur le côtés le plus mince (il faut au moins quatre mailles par côté). La figure IV.6 montre le maillage de la structure.

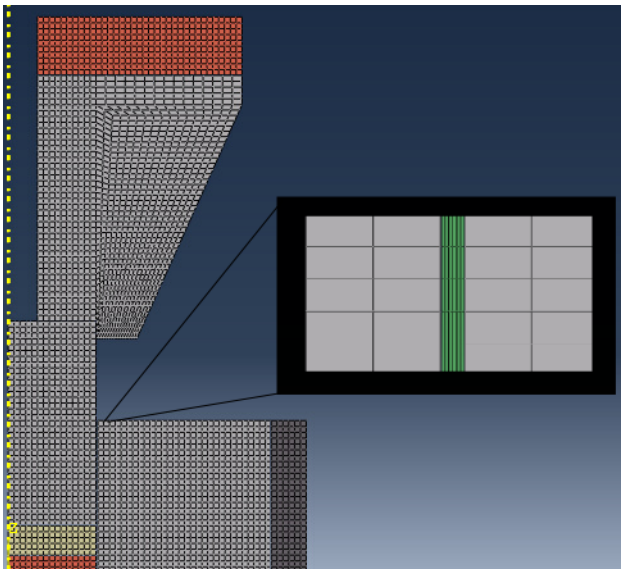


FIGURE *IV.6 – Maillage de la structure avec agrandissement sur le maillage du papyex.*

Contraintes et interactions

Les *contraintes* permettent de définir le type de liaison entre les différents éléments. Dans notre cas, les éléments sont fixes les uns par rapport aux autres. La figure IV.7-a montre les surfaces des différents éléments qui sont liés.

Les interactions définissent les effets de l'extérieur sur le système. Dans notre cas, du rayonnement au niveau du graphite et au niveau de la feutrine a été appliqué comme l'illustre la figure IV.7-b.

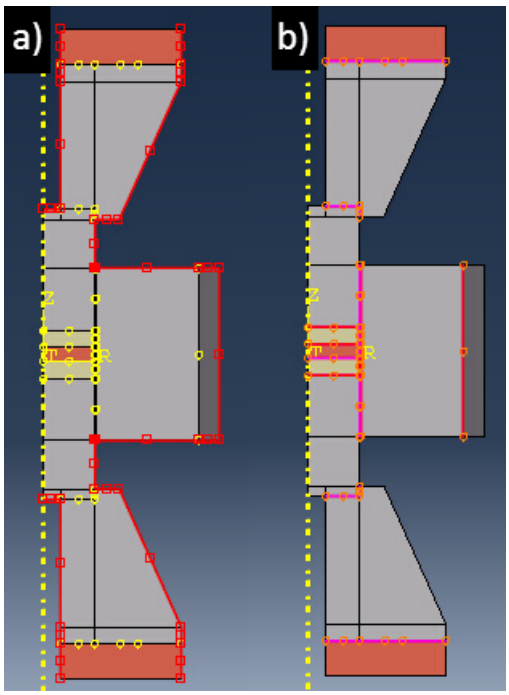


FIGURE *IV.7 – Contraintes et interactions.*

Conditions limites

Dans notre étude, les conditions limites sont imposées par les températures relevées par les thermocouples (en haut et en bas du système) et la densité de courant délivrée par le SPS. La température du spacer supérieur, la température du spacer inférieur et l'intensité sont tracées en fonction du temps.

Un point au niveau du thermocouple (dans la matrice) est sélectionné pour tracer la température en fonction du temps. Les conditions limites sont adaptées pour que la température calculée par simulation soit proche de la température relevée par le thermocouple.

Exploitation des résultats

Abaqus/Standard permet l'acquisition de différents paramètres. Dans ce mémoire, les paramètres thermiques et électriques ont été exploités :

- La température : sortie NT11. Valeurs des températures données aux nœuds
- La densité de courant qui traverse le système : sortie ECD (electric current per unit area leaving slave surface). Valeurs données aux nœuds des surfaces asservies [99].

Équipement, dispositifs et outillage

Matrice tri-coquille

La matrice tri-coquille qui a servi à forcer le courant dans l'échantillon tout en chauffant à 900°C avec une rampe de 50°C/min est présentée dans cette partie. Pour réaliser ce dispositif (géométrie tronc-conique), une précision élevée du diamètre intérieur de la matrice en graphite et du diamètre extérieur des inserts en alumine est primordiale.

La matrice en graphite et ses dimensions sont représentées sur la figure IV.8.

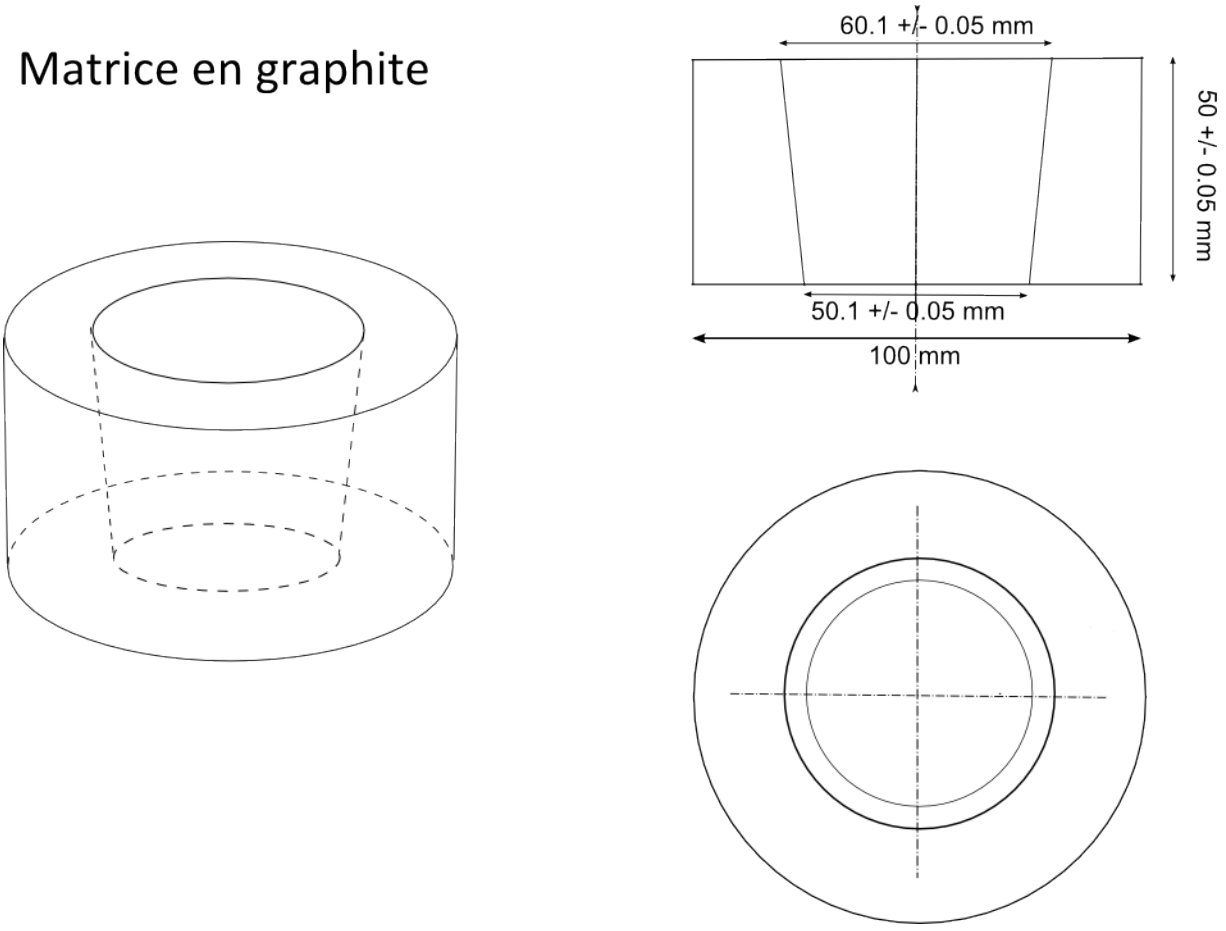


FIGURE *IV.8 – Contour en graphite constituant la "matrice en alumine" pour atteindre 900°C avec une rampe de montée en température de 50°C/min.*

Les inserts en alumine sont divisés en trois pour pouvoir appliquer des rampes de montée en température et des températures plus élevées et pour manipuler plus facilement. Ces inserts et leurs dimensions sont présentés sur la figure IV.9.

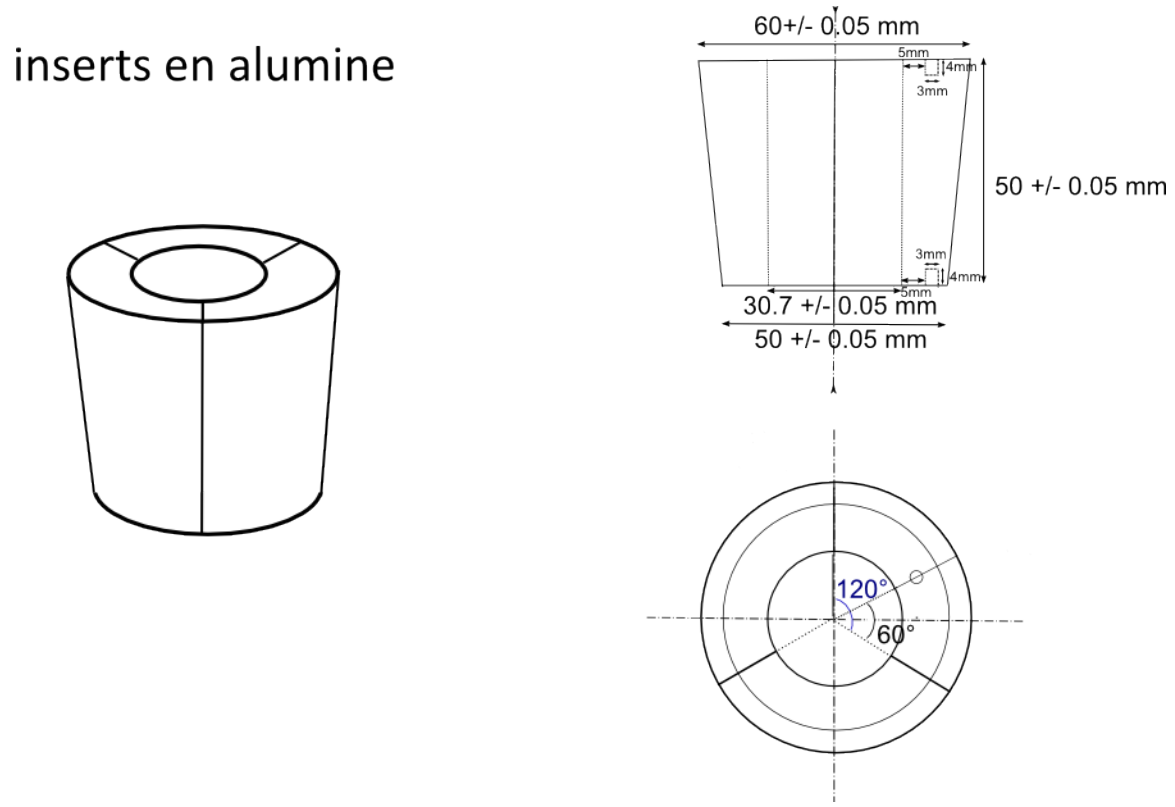


FIGURE *IV.9 – Inserts en alumine constituant la "matrice en alumine" pour atteindre 900°C avec une rampe de montée en température de 50°C/min.*

Comparaison macroscopique d'un frittage réalisé par HPD10 et par HPD125

La figure IV.10 montre l'évolution de la densité en fonction de la température lors d'un frittage SPS au moyen du dispositif HPD10 et du dispositif HPD125. La densité en fonction de la température a été évaluée au moyen du retrait corrigé. Les différences de densité entre les deux dispositifs peuvent s'expliquer expérimentalement :

- Écart sur le déplacement de la courbe de retrait
- Écart sur le déplacement du blanc
- Incertitudes sur la mesure de densité.

La figure IV.11 montre les densités des échantillons finales en fonction de la température et du dispositif de frittage par SPS. Les densités sont très peu différentes en fonction du dispositif de frittage. Pour un cycle thermique donné, les dispositifs HPD10 et HPD125 donnent des résultats similaires.

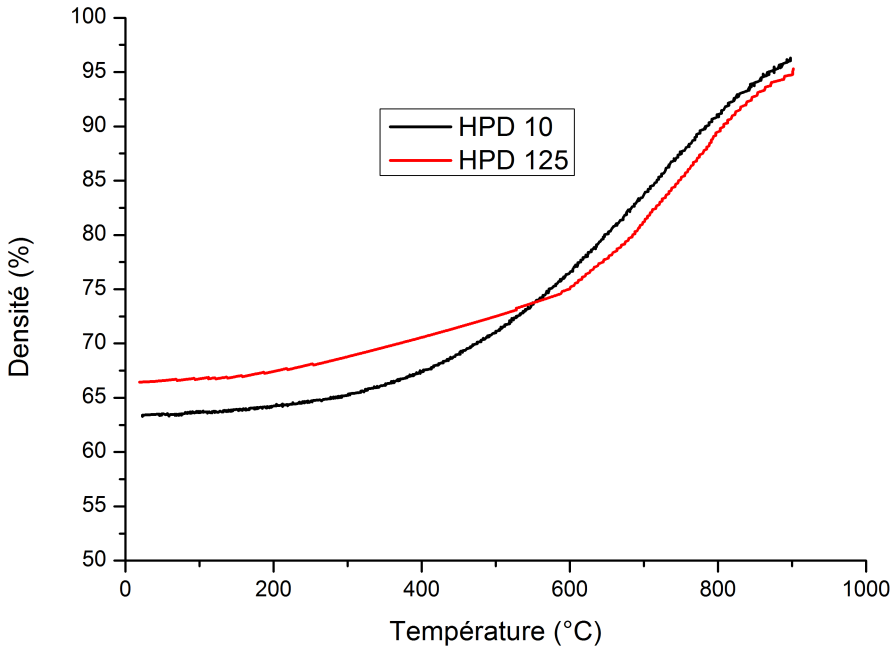


FIGURE *IV.10 – Évolution de la densité en fonction de la température lors d'un frittage réalisé avec le dispositif HPD10 et le dispositif HPD125.*

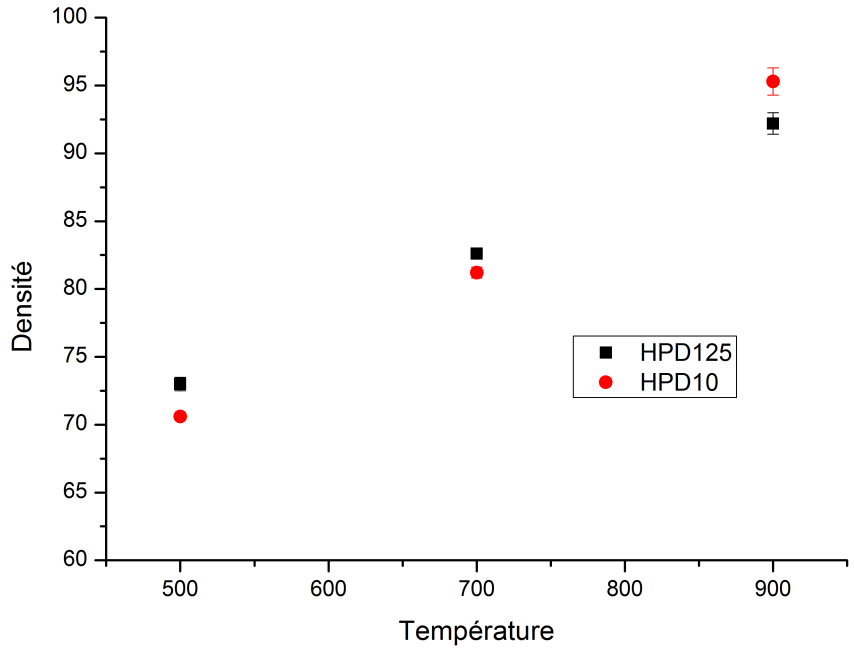


FIGURE *IV.11 – Densités des échantillons frittés par HPD10 et HPD125.*

Dilatation thermique par HP et SPS

Le type de chauffage différent entre le SPS et le HP provoque des dilatations thermiques très différentes. Ces contributions doivent être considérées dans le cas de comparaison de retraits obtenus avec les deux dispositifs. La comparaison des retraits bruts sont présentés sur la figure IV.12-a. La figure IV.12-b présente la dilatation thermique de l'équipement pour le SPS et la figure IV.12-c présente la dilatation thermique de l'équipement pour le HP. Enfin, la figure IV.12-d montre le retrait de la poudre de cuivre seul (corrigé du blanc de chaque équipement).

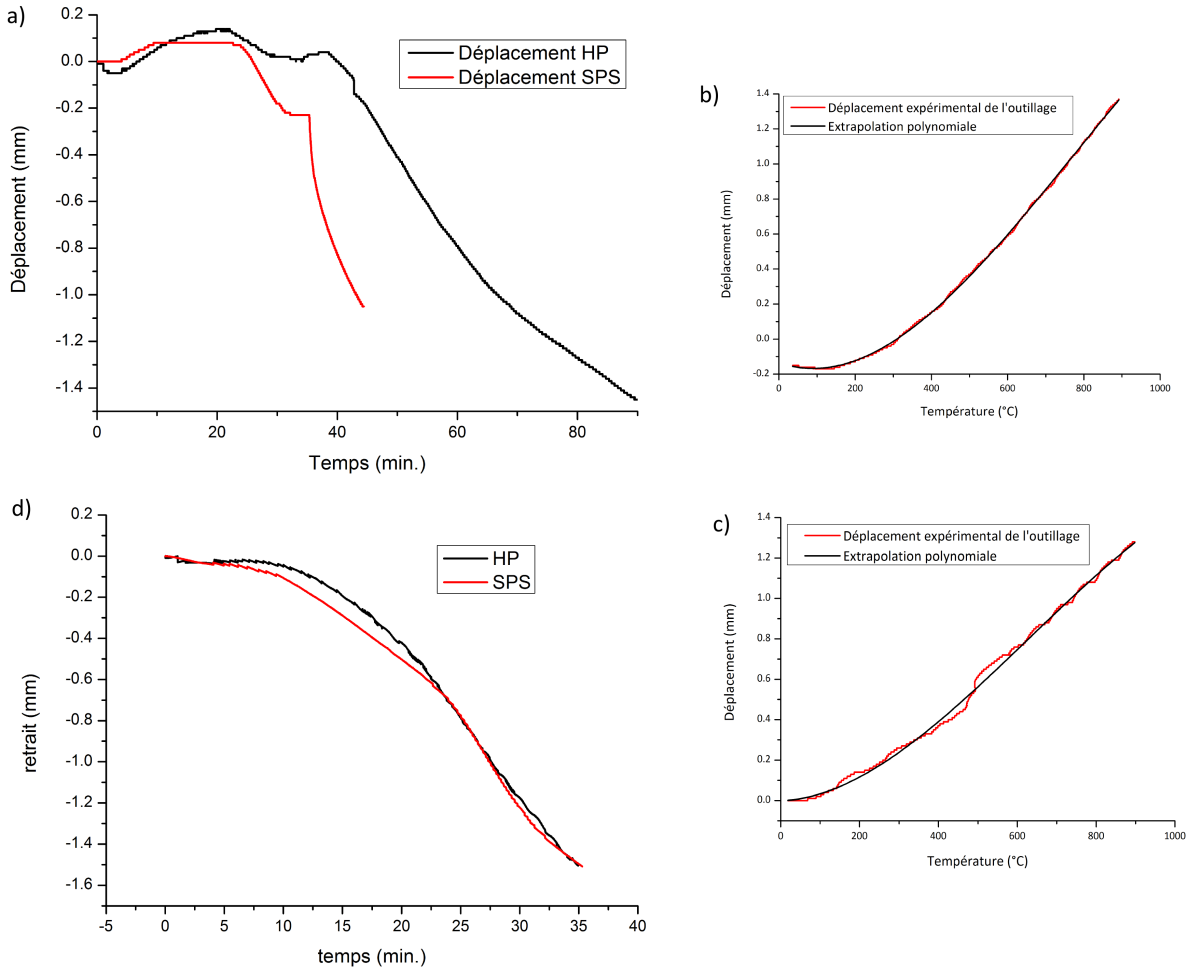


FIGURE *IV.12 – Déplacement a) de la poudre et de l'outillage lors d'un frittage par HP et SPS, b) dilatation de l'équipement au sein du SPS et c) dilatation de l'équipement au sein du HP, et d) comparaison du retrait de la poudre de cuivre lors du frittage par SPS et HP.*

n et Q_d pour différents cycles thermiques

Des cycles thermiques avec une rampe de montée en température de 200°C/min et des paliers à 600°C, 650°C et 700°C ont été réalisés par SPS pour déterminer les paramètres n et Q_d. Une rampe de 200°C/min a été utilisée pour les études isothermes pour plusieurs raisons :

- Les températures où la vitesse de densification est maximale sont atteintes plus rapidement
- La gamme de densité de l'échantillon pour l'exploitation des données est plus grande
- L'effet d'une rampe de montée en température élevée sur les mécanismes de densification est étudié.

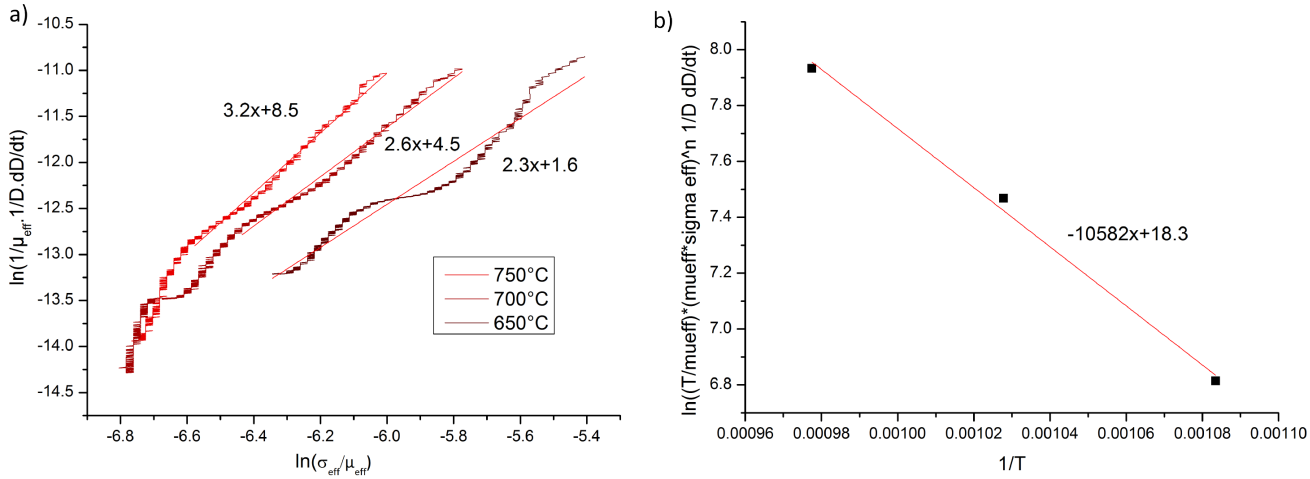


FIGURE *IV.13 – a) Tracé de* $ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}))$ *pour évaluer l'exposant de contrainte* n *et b) représentation de* $ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\frac{1}{T})$ *pour la détermination de Qd lorsque le frittage est réalisé sous* 28 MPa *avec une rampe de montée en température pour atteindre les paliers de 200°C/min.*

La figure IV.13-a représente $ln(\frac{1}{\mu_{eff}}\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(ln(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}))$ pour déterminer n. Pour une gamme assez large, n=2. Cette valeur est associée à des mécanisme de glissement aux joints de grains. La figure IV.13-b représente $ln(\frac{T}{\mu_{eff}}(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{eff}})^n\frac{1}{D}\frac{dD}{dt}) = f(\frac{1}{T})$ pour déterminer Q_d. Le coefficient directeur de la droite vaut -10582, ce qui correspond à Q_d=88 kJ/mol. Cette valeur d'énergie d'activation est associée à de la diffusion aux joints de grains. Les mécanismes de densification dominants sont des glissements aux joints de grains accompagnés par de la diffusion aux joints de grain. La détermination des paramètres n et Q_d avec une rampe de montée en température élevée a montré que les mécanismes dominants sont les mêmes que pour une rampe de montée en température de 50°C/min.

D'autres études sur les cinétiques de frittage (détermination des paramètres n et Q_d) ont été menées pour étudier l'effet de différentes conditions de frittage SPS. Le tableau IV.2 résume les valeurs de n et Q_d déterminées en fonctions des paramètres SPS étudiés.

Tableau IV.2 – Paramètres n et Qd pour différentes conditions de frittage par SPS (rampe de montée en température et pression.

Rampe	50°C/min		200°C/min
Pression	28 Mpa	50 Mpa	28 Mpa
n	2	2	2
Qd	88	102	88

Les paramètres n et Q_d sont similaires et ne dépendent pas de la pression et de la rampe de montée en température (pour ces gammes de pression et de rampe de montée en température). Ainsi, la densification est gouvernée par des glissements aux joints de grains accompagnés par de la diffusion aux joints de grain.

Bibliographie

[1] S.I. Abu-Eishah. Correlations for the thermal conductivity of metals as a function of temperature. *International Journal of Thermophysics*, 22(6) :1855–1868, 2001.

[2] K.R. Anderson, J.R. Groza, M. Fendorf, and C.J. Echer. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. *Materials Science and Engineering : A*, 270(2) :278 – 282, 1999.

[3] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, and Z.A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : Iii. current effect on reactivity. *Materials Science and Engineering : A*, 407(12) :24 – 30, 2005.

[4] E. Artz, M. F. Ashby, and K. E. Easterling. Practical applications of hotisostatic pressing diagrams : four case studies. *Metallurgical Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 14(1) :211–221, 1983.

[5] F. Ashby, R.A. Verrall, Harvard University. Division of Engineering, and Applied Physics. *Diffusion-accommodated Flow and Superplasticity*. Division of Engineering and Applied Physics, Harvard University, 1972.

[6] M.F Ashby. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica*, 22(3) :275 – 289, 1974.

[7] T. Baudin. Analyse ebsd principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur Essais metallographiques des métaux et alliages*, 2014.

[8] D. Bernache-Assollant. *Chimie-physique du frittage*. Edition Hermes, 1993.

[9] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, and D. Vernat. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : Comparison with hot-pressing. *Acta Materialia*, 58(9) :3390–3399, 2010.

[10] G. Bernard-Granger, N. Benameur, A. Addad, M. Nygren, C. Guizard, and S. Deville. Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of mgal2o4. *Journal of Materials Research*, 24 :2011–2020, 2009.

[11] G. Bernard-Granger and C. Guizard. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : I. sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification. *Acta Materialia*, 55(10) :3493 – 3504, 2007.

[12] N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z.A. Munir. Electromigration effects in al-au multilayers. *Scripta Materialia*, 44(5) :737 – 742, 2001.

[13] W. Blum, Y. J. Li, J. Chen, X. H. Zeng, and K. Lu. On the hall–petch relation between flow stress and grain size. *International Journal of Materials Research*, 97(12) :1661–1666, 2006.

[14] E. Branly. Variations de la conductibilité sous diverses influences électriques. In *Académie des sciences*, 1890.

[15] B. Burton. The characteristic equation for superplastic flow. *Philosophical Magazine A*, 48, 1983.

[16] B. Burton and G. Knowles. The relationship between dislocation recovery creep and vacancy diffusion creep. *Philosophical Magazine A*, 44(4) :987–990, 1981.

[17] T. J. Carter and L. A. Cornish. Hydrogen in metals. *Engineering Failure Analysis*, 8(2) :113–121, 2001.

[18] R. Chaim. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, 443(12) :25 – 32, 2007.

[19] R. Chaim. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 48(1) :502–510, 2013.

[20] R. Chaim and M. Margulis. Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline mgo ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, 407(12) :180 – 187, 2005.

[21] Y. Champion, F. Bernard, N. Guigue-Millot, and P. Perriat. Sintering of copper nanopowers under hydrogen : an in situ x-ray diffraction analysis. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 360(1-2) :258–263, 2003.

[22] C-M. Chen and S-W. Chen. Electric current effects on sn/ag interfacial reactions. *Journal of Electronic Materials*, 28(7) :902–906, 1999.

[23] C-M. Chen and S-W. Chen. Electromigration effect upon the zn/ni and bi/ni interfacial reactions. *Journal of Electronic Materials*, 29(10) :1222–1228, 2000.

[24] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, and Z. A. Munir. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : Ii. modeling of current and temperature distributions. *Materials Science and Engineering : A*, 394 :139–148, 2005.

[25] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Shan, and L.G. Yu. material science engineering. A374, 2004.

[26] RL. Coble. Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces. *Journal of Applied Physics*, 41(12) :4798–4807, 1970.

[27] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, and P. Kruger. Vibrational properties of cuo and cu4o3 from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18) :10232–10237, 2012.

[28] M. Demuynck, J-P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, and F. Cambier. Densification of alumina by sps and hp : A comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(9) :1957 – 1964, 2012. Engineering Ceramics 2011 - from Materials to Components.

[29] LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les materiaux et les Procédés et les Surfaces). Elaboration de poudre métalliques par atomisation gazeuse, 2014.

[30] M. Dewidar. Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316l stainless steel for possible hard-tissue applications. *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering ;Feb2012, Vol. 12 Issue 1, p10*, 2012.

[31] S. Diouf, A. Fedrizzi, and A. Molinari. A fractographic and microstructural analysis of the neck regions of coarse copper particles consolidated by spark plasma sintering. *Materials Letters*, 111(0) :17–19, 2013.

[32] S. Diouf and A. Molinari. Densification mechanisms in spark plasma sintering : Effect of particle size and pressure. *Powder Technology*, 221(0) :220–227, 2012.

[33] S. Dorbolo, M. Ausloos, and N. Vandewalle. Hysteretic behavior in metallic granular matter. *Applied Physics Letters*, 81(5) :936–938, 2002.

[34] S. Dorbolo, A. Merlen, M. Creyssels, N. Vandewalle, B. Castaing, and E. Falcon. Effects of electromagnetic waves on the electrical properties of contacts between grains. *EPL (Europhysics Letters)*, 79(5) :54001, 2007.

[35] H. Ellingham. Transactions and communications. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 63(5) :125–160, 1944.

[36] E. Falcon and B. Castaing. Electrical conductivity in granular media and branly's coherer : A simple experiment. *American Journal of Physics*, 73(4) :302–307, 2005.

[37] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J-C. Niepce. *Science & Technologies Ceramiques*. 2009.

[38] E.J. Felten. Hot-pressing of alumina powders at low temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(8) :381–385, 1961.

[39] P. Feltham and J.D. Meakin. Creep in face-centred cubic metals with special reference to copper. *Acta Metallurgica*, 7(9) :614 – 627, 1959.

[40] Japan Society for Powder Metallurgy, editor. *Sintering of silver-based composites : effects of refractory reinforcement and process parameters*, 2012.

[41] J.R Friedman, J.E Garay, U Anselmi-Tamburini, and Z.A Munir. Modified interfacial reactions in ag-zn multilayers under the influence of high {DC} currents. *Intermetallics*, 12(6) :589 – 597, 2004.

[42] H.J. Frost and M.F. Ashby. Deformation-mechanism maps. *Pergamon, Oxford*, 1982.

[43] J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z.A. Munir. Enhanced growth of intermetallic phases in the ni-ti system by current effects. *Acta Materialia*, 51(15) :4487 – 4495, 2003.

[44] R. M. German. Sintering theory and practice. *Edition J. Wiley, New York*, 1996.

[45] A.E. Gheribi, J-L. Gardarein, F. Rigollet, and P. Chartrand. Evidence of second order transition induced by the porosity in the thermal conductivity of sintered metals. *APL Materials*, 2(7) :–, 2014.

[46] C. Gierl-Mayer. atmosphere / material interaction. In EPMA, editor, *EPMA Powder Metallurgy Summer School*.

[47] P. Godé. Etude de paramètres du frittage. influence de la vitesse de chauffe et de la pression partielle d'oxygène sur les oxydes de manganèse, de cérium, de titane. *Journal of the Less Common Metals*, 169(1) :73 – 84, 1991.

[48] S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza. Electric current activated/assisted sintering (ecas) : a review of patents 1906-2008. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(5), 2009.

[49] J.R. Groza and R.J. Dowding. Nanoparticulate materials densification. *Nanostructured Materials*, 7(7) :749–768, 1996.

[50] P. Guyot, V. Rat, J-F. Coudert, F. Jay, A. Maitre, and N. Pradeilles. Does the branly effect occur in spark plasma sintering ? *Journal of Physics D : Applied Physics*, 45(9) :092001, 2012.

[51] J-M. Haussonne, J.L. Barton, P. Bowen, and C.P. Carry. *Traité des Matériaux*, volume 16 of *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*. 2005.

[52] J-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, and J. Barton. *Traité des matériaux - Volume 16 - Céramiques et verres*, volume 16. Edition Presse polytechniques et universitaires romandes, 2005.

[53] A.S. Helle, K.E. Easterling, and M.F. Ashby. Hot-isostatic pressing diagrams : New developments. *Acta Metallurgica*, 33(12) :2163 – 2174, 1985.

[54] O.Ohashi H.Furuhata. The effect of simultaneous laser irradiation on a cr3c2-ni-cr coating produced by the high-velocity oxy-fuel spraying process. *the japan institute of metals*, 67(9) :448–451, 2003.

[55] D.M. Hulbert, D. Jiang, D.V. Dudina, and A.K. Mukherjee. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2) :367–375, 2009.

[56] N. Ichinose. *Ceramics Transactions*, volume 74 :133, 1997.

[57] Tekna Plasma Systems Inc. Induction plasma technology the fourth state of matter : Plasma, 2013.

[58] S.J.L. Kang. Sintering : densification, grain growth & microstructure. *Elsevier*, 2005.

[59] B. Kiedback. Sintering fundamentals. In European powder metallurgy association, editor, *EPMA Powder metallurgy Summer School*.

[60] J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, and P.L. Lee. Reduction of cuo and cu2o with h2 : H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides. *Journal of the American Chemical Society*, 125(35) :10684–10692, 2003.

[61] W.D. Kingery. *Introduction to ceramics*. Wiley series on the science and technology of materials. Wiley, 1960.

[62] K.Inoue. Electric-discharge sintering. *U.S Patent*, 1966.

[63] J. Kovacik. The tensile behaviour of porous metals made by gasar process. *Acta materialia*, 46 :5413, 1998.

[64] G.C. Kuczynski. Towards the understanding of the process of sintering. pages 3–16, 1987.

[65] N. Kurgan. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316l stainless steel. *Materials & Design*, 52(0) :995–998, 2013.

[66] D. Kusano and Y. Hori. *ibid*, volume 67. 2002.

[67] G. Lalet. *composites aluminium/ fibre de carbone pour l'electronique de puissance*. PhD thesis, université de bordeaux, 2010.

[68] J. Langer, M.J. Hoffmann, and O. Guillon. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Materialia*, 57(18) :5454 – 5465, 2009.

[69] A. Lawley. *Atomization : The Production of Metal Powders*. Met Powder Ind Fed, 1992.

[70] H.M. Ledbetter. Temperature behaviour of young's moduli of forty engineering alloys. *Cryogenics*, 22(12) :653 – 656, 1982.

[71] Y.J. Li, X.H. Zeng, and W. Blum. Transition from strengthening to softening by grain boundaries in ultrafine-grained cu. *Acta Materialia*, 52(17) :5009 – 5018, 2004.

[72] Y. J. Lin and K. S. Hwang. Swelling of copper powders during sintering of heat pipes in hydrogen-containing atmospheres. *Materials Transactions*, 51(12) :2251–2258, 2010. ISI Document Delivery No. : 721XE Times Cited : 0 Cited Reference Count : 19 Lin, Yueh-Ju Hwang, Kuen-Shyang Japan inst metals Sendai.

[73] Chen S.W. Chen C.M. Liu, W.C. The al/ni interfacial reactions under the influence of electric current. *J. Electron. Mater.*, 27 :L5, 2003.

[74] J.K. Mackenzie and R. Shuttleworth. A phenomenological theory of sintering. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 62(12) :833, 1949.

[75] Malvern. Mastersizer 2000, 2014.

[76] V. Mamedov. Spark plasma sintering as advanced pm sintering method. *Powder Metallurgy*, 45(4) :322–328, 2002.

[77] G.E. Mangsen, W.A. Lambertson, and B. Best. Hot pressing of aluminum oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(2) :55–59, 1960.

[78] M. Mansour, L. Favergeon, and M. Pijolat. Kinetic modeling of low temperature oxidation of copper nanoparticles by {O2}. *Thermochimica Acta*, 570(0) :41 – 50, 2013.

[79] D. McLean and K.F. Halle. Structural process in creep. *The iron and steel institute, London*, 70 :19, 1961.

[80] L. Minier, S. Le Gallet, Yu. Grin, and F. Bernard. Influence of the current flow on the {SPS} sintering of a ni powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(2) :412 – 418, 2010.

[81] R.S. Mishra and A.K. Mukherjee. Electric pulse assisted rapid consolidation of ultrafine grained alumina matrix composites. *Materials Science and Engineering : A*, 287(2) :178 – 182, 2000.

[82] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, and J.E. Dorn. Experimental correlations for high-temperature creep. *transaction of the ASM*, 62 :155–179, 1969.

[83] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3) :763–777, 2006.

[84] P.L. Murray, D. Livey, and J. Williams. Hot pressing of ceramics, ceramics fabrication processes. *Wiley*, pages 147–171, 1958.

[85] N. Nies. Shaping technologies. In EPMA, editor, *EPMA powder metallurgy summer school*. EPMA.

[86] L. Nyborg and E. Hryha. characteristics of surface oxides : similarities and differences between gas and water atomized steel powders, 2013.

[87] M. Nygren and Z. J. Shen. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 5(1) :125–131, 2003.

[88] E. Olevsky and L. Froyen. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials. *Scripta Materialia*, 55(12) :1175–1178, 2006.

[89] E. Olevsky and L. Froyen. Impact of thermal diffusion on densification during sps. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 :S122–S132, 2009.

[90] M. Omori. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (sps). *Materials Science and Engineering : A*, 287(2) :183 – 188, 2000.

[91] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. C. Cao. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 63(4-6) :127–287, 2009.

[92] G.M. Palgren. Corps abrasifs de fusion comprenant un metal capteur d'oxygene, June 23 2004. EP Patent 1,218,556.

[93] P. Pascal. *nouveau traite de chimie minerale*, volume Tome 3. 1956.

[94] M. Rachimoellah. *Photooxidation of formic acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and copper ions in aqueous solution*. PhD thesis, INSA Lyon, 1988.

[95] M. Rahimian, N. Ehsani, N. Parvin, and H.R. Baharvandi. The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of al2o3 composites, made by powder metallurgy. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(14) :5387 – 5393, 2009.

[96] L. Ramond. Etude comparative du frittage sps et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents. Master's thesis, Université Lille1, 2011.

[97] T. Saunders, S. Grasso, and M.J. Reece. Plasma formation during electric discharge (50v) through conductive powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3) :871 – 877, 2015.

[98] K-P. Schatt, W. Wieter. *powder metallurgy, processing and materials*. european powder metallurgy association, Shrewbury, 1997.

[99] Dassault Systèmes Simulia. Abaqus online documentation, april 2007.

[100] X. Song, X. Liu, and J. Zhang. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2) :494–500, 2006.

[101] T. Takeuchi, E. Bétourné, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Kobayashi, A. Coats, F. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West. Dielectric properties of spark-plasma-sintered batio3. *Journal of Materials Science*, 34(5) :917–924, 1999.

[102] G.F. Taylor, 1933.

[103] J-M. Ting and R.Y. Lin. Effect of particle size distribution on sintering. *Journal of Materials Science*, 30(9) :2382–2389, 1995.

[104] M. Tokita. *Mater. Sci. Forum*. 1999.

[105] Z. Trzaska and J-P. Monchoux. Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver/zinc system. *Journal of Alloys and Compounds*, 635(0) :142 – 149, 2015.

[106] T. Velinov, K. Bransalov, and M. Mihovski. *Measurement Science and Technology*, 4 :1266, 1993.

[107] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, and S. Seal. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 54(56) :121 – 285, 2006.

[108] J.E. Garay J.R. Groza Z.A. Munir W. Chen, U. Anselmi-tamburini. *Material science engineering*, A 394(132), 2005.

[109] C-H. Wang, C-Y. Kuo, H. Chen, and S-W. Chen. Effects of current density and temperature on sn/ni interfacial reactions under current stressing. *Intermetallics*, 19(1) :75 – 80, 2011.

[110] J. weertman. dislocation climb theory of steadystate creep. *transaction of the ASM*, 61 :681–694, 1968.

[111] B. Wilshire and A.J. Battenbough. Creep and creep fracture of polycrystalline copper. *Materials Science and Engineering : A*, 443(12) :156 – 166, 2007.

[112] C. Wolf. *modelisation du processus thermo-electro-mecanique de frittage FLASH*. PhD thesis, 2011.

[113] J. N. Woolman, J. J. Petrovic, and Z. A. Munir. Incorporating mg into the si sub-lattice of molybdenum disilicide. *Scripta Materialia*, 48(6) :819–824, 2003.

[114] G. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M. Song, K. Furuya, and T. Noda. Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder. *Materials Science and Engineering : A*, 359(12) :384 – 390, 2003.

[115] G. Xie, O. Ohashi, T. Yoshioka, M. Song, K. Mitsuishi, H. Yasuda, K. Furuya, and T. Noda. Effect of interface behavior between particles on properties of pure al powder compacts by spark plasma sintering. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 42(9) :1846–1849, 2001.

[116] J. Yamamoto, Y. Shimizu, H. Ohtani, K. Shiozaki, and K. Skakaki. *The Effects of Heat Treatment on the beta-FeSi2 Transformation in the Fabrication of FeSi Thermoelectric Element Utilizing the MA/SPS Process*, volume 66. 2002.

[117] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, and M. Komatsu. Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. *Materials Science and Engineering : A*, 350 :184 – 189, 2003.

[118] M. Yue, J. Zhang, Y. Xiao, G. Wang, and T. Lee. *trans. magnetics*, 39 :3551, 2003.

[119] Z. H. Zhang, F. C. Wang, L. Wang, S. K. Li, M. W. Shen, and S. Osamu. Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper. *Materials Characterization*, 59(3) :329–333, 2008.

[120] Zhao-Hui Zhang, Zhen-Feng Liu, Ji-Fang Lu, Xiang-Bo Shen, Fu-Chi Wang, and Yan-Dong Wang. The sintering mechanism in spark plasma sintering proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta Materialia*, 81(0) :56 – 59, 2014.

[121] J. Zhao, J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z.A. Munir. Directional electromigration-enhanced interdiffususion in the cu-ni system. *Journal of Applied Physics*, 102(11), 2007.