



**HAL**  
open science

# Comparaison de techniques de frittage non-conventionnelles appliquées à la zircone et l'hydroxyapatite nanométriques

Pierre Lefeuvre

► **To cite this version:**

Pierre Lefeuvre. Comparaison de techniques de frittage non-conventionnelles appliquées à la zircone et l'hydroxyapatite nanométriques. Matériaux. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021. Français. NNT : 2021UPHF0033 . tel-03613040

**HAL Id: tel-03613040**

**<https://theses.hal.science/tel-03613040>**

Submitted on 18 Mar 2022

**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.

**Thèse de doctorat**  
**Pour obtenir le grade de Docteur de**  
**l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**  
**et l'INSA HAUTS-DE-FRANCE**

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :  
**Molécules et Matière condensée**

**Présentée et soutenue par Pierre LEFEUVRE.**

**Le 28/10/2021, à 14h à Maubeuge**

**École doctorale :**

École Doctorale Polytechnique Hauts de France n°635

**Equipe de recherche, Laboratoire :**

Laboratoire de Matériaux Céramiques et de Mathématiques (CERAMATHS)

**Comparaison de techniques de frittage non-conventionnelles appliquées à la zircone et l'hydroxyapatite nanométriques**

## **JURY**

**Président du jury**

- SMITH, David. Professeur. ENSIL-ENSCI, Université de Limoges.

**Rapporteurs**

- VALDIVIESO, François. Professeur. École des Mines de Saint-Etienne.  
- GUILLON, Olivier. Professeur. Jülich Forschungszentrum (D).

**Examineurs**

- ALMEIDA, Margarida. Professeur. CICECO, Universidade de Aveiro, (P).  
- TRELCAT, Jean-François. BCRC Mons (B).  
- SMITH, David. Professeur. IRCE, Université de Limoges.  
- THUAULT, Anthony, Maître de conférences. UPHF / CERAMATHS  
- HOCQUET, Stéphane. Docteur. BCRC Mons, (B).  
- LERICHE, Anne. Professeur. UPHF / CERAMATHS

**Membres invités**

- DEMUYNCK, Maryse. Docteur. Université de Mons (B).  
- CAMBIER, Francis. Docteur, ECerS (B).

**Directeur de thèse**

- LERICHE, Anne. Professeur. UPHF / CERAMATHS.

**Co-directeur de thèse :** HOCQUET, Stéphane. Docteur. BCRC Mons (B).

**Co-encadrant :** THUAULT, Anthony, Maître de conférences. UPHF / CERAMATHS.

## Remerciements

Ce document est le fruit de plusieurs années d'un travail de recherche ayant commencé en novembre 2017 et financé par le programme Interreg du fonds européen de développement régional (FEDER). Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes qui m'ont fait profiter de leur expérience dans de multiples domaines et que j'aimerais mettre en avant dans ces remerciements.

Je remercie en premier lieu ma directrice Madame le Professeur Anne Leriche du LMCPA pour son soutien tout au long de ce travail, sa disponibilité et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse. Mes remerciements vont aussi à mon co-directeur le Docteur Stéphane Hocquet du BCRC pour son support tout au long de ce travail, ainsi que le Docteur Anthony Thuault, co-encadrant de ma thèse au LMCPA et dont l'expertise en frittage et en technologie micro-ondes m'aura été des plus utiles.

Au LMCPA, mes remerciements vont aux collaborateurs impliqués dans le projet Interreg Tech2fab : Florian Jean et Hugo Curto pour leur aide, ainsi que Pascal Laurent pour son soutien lors de la conception des éléments du *Cold Sintering*. Les membres de l'équipe technique et la cellule valorisation : Rudy Dubois, Benoît Jorgovski, Charef Kazi-Tani et Gérard Moreau et monsieur le directeur Christian Courtois ont ma reconnaissance pour toute l'aide apportée. Je remercie aussi ceux qui ont été doctorants durant la même période pour leur esprit d'entraide et leur solidarité : Blandine Fontaine, Élodie Niemiec, Kelly Orlik, Maxence Renaux, Nicolas Somers, et Ridvan Yildiz. Bien sûr je ne saurais oublier les membres non scientifiques de l'équipe du LMCPA qui accomplissent un travail formidable : Carole Draux, Eric Dupret et bien sûr Michelle Moreau.

Au BCRC, mes remerciements vont à Laurent Boilet, Védi Dupont, Caroline Gajdowski, Nicolas Preux et Jean-François Trelcat pour les connaissances et les conseils qu'ils m'ont apporté au long de ce travail. Je tiens aussi à remercier l'ensemble des équipes du BCRC pour leur disponibilité et leur aide.

Mes remerciements vont aussi aux individus et institutions qui ont apporté leur contribution aux résultats présentés dans cette thèse. Au Professeur Margarida Almeida (CICECO – Portugal) et à Monsieur Paulo Quadros de la société Fluidinova (Porto – Portugal) pour m'avoir aidé à obtenir les poudres d'hydroxyapatites utilisées tout au long de ce travail ainsi que leur accueil dans leurs institutions. Au Professeur Olivier Guillon, au Docteur Martin Bram et à l'équipe de recherche de l'IEK-1 du Jülich Forschungszentrum pour leur accueil à Jülich et leur aide dans le développement du procédé *Cold Sintering* désormais utilisé au LMCPA. Je tiens aussi à remercier le Professeur David Smith de l'IRCER de Limoges pour son expertise et la possibilité de réaliser des mesures grâce aux appareils dont il dispose à Limoges. Mes remerciements vont aussi à la société Euromeca et Messieurs Thomas père et fils pour leur apport dans la fabrication des prototypes du système *Cold Sintering*.

En repensant à ces années passées aux cotés de ces personnes exceptionnelles, je me rappelle ces mots d'Isaac Asimov : *The true delight is in the finding out rather than in the knowing.*

## Table des matières

Introduction Générale.....	1
I. Chapitre 1 : État de l'art .....	3
A. Généralités .....	3
B. Histoire du frittage .....	3
C. Éléments théoriques du frittage.....	4
1. Étapes du frittage .....	4
2. Grossissement des grains, cas normal et anormal.....	12
3. Frittage en présence d'un liquide.....	14
D. Description des techniques de frittage .....	18
1. Techniques de frittage naturel pour obtenir des microstructures fines.....	18
2. Application d'une pression : <i>Pressage à chaud</i> .....	25
3. Application d'une pression et d'un champ électrique : Frittage SPS .....	28
4. Application d'une pression en présence d'un solvant : <i>Cold Sintering</i> .....	33
5. Application d'un courant électrique : <i>Flash Sintering</i> .....	43
6. Application d'un champ électro-magnétique : Frittage Micro-ondes.....	46
E. Conclusion .....	53
F. Objectifs de la thèse .....	54
II. Chapitre 2 : Matériel et méthodes .....	57
A. Préparation des échantillons et conditions de frittage.....	57
1. Frittage naturel.....	57
2. Frittage micro-ondes .....	58
3. Frittage SPS.....	60
4. Frittage Cold Sintering.....	61
B. Techniques de caractérisation des poudres.....	62
1. Diffraction des rayons X .....	62
2. Microscopie électronique en balayage .....	63
3. Pesée hydrostatique.....	64
4. Pycnométrie à hélium .....	65
5. Détermination de la surface spécifique (B.E.T.).....	65
6. Pesée infrarouge .....	66
C. Techniques de caractérisation des crus .....	67
1. Porosimétrie mercure .....	67
2. Diffusivité et conductivité thermique .....	68
III. Chapitre 3 : Étude d'un matériau modèle : zircone 3YSE.....	69

A.	Préambule .....	69
B.	Informations générales sur le matériau choisi.....	69
C.	Caractérisation de la poudre .....	71
D.	Frittage naturel de la zircone .....	74
1.	Évolution de la microstructure.....	74
2.	Évolution de la surface spécifique et des propriétés thermiques.....	74
3.	Calcul de l'énergie d'activation .....	76
E.	Frittage « non conventionnel » de la zircone.....	78
1.	Frittage micro-ondes .....	78
2.	Frittage SPS.....	82
F.	Comparaison des trois techniques .....	83
1.	Comparaison dilatométrique .....	83
2.	Cartes de frittage.....	85
3.	Énergies d'activation .....	87
G.	Conclusion .....	88
IV.	Chapitre 4 : Étude du frittage d'hydroxyapatite par des techniques non conventionnelles ....	90
A.	Généralités sur l'hydroxyapatite à usage médical .....	90
B.	Étude de l'influence de la méthode de densification sur la première étape du frittage .....	95
1.	Propriétés de la poudre HA Micro.....	95
2.	Étude de la première étape du frittage.....	98
C.	Étude de l'influence de l'eau sur le frittage naturel de l'hydroxyapatite .....	109
1.	Propriété des poudres HA Nano et Brute, comparaison avec HA Micro .....	109
2.	Étude du frittage sous atmosphère humide .....	121
D.	Frittage par procédé <i>Cold Sintering</i> .....	128
1.	Dispositif.....	128
2.	Développement du système <i>Cold Sintering</i> au LMCPA.....	129
3.	Démonstration de la faisabilité .....	130
4.	Étude paramétrique du <i>Cold Sintering</i> d'hydroxyapatite .....	132
5.	Conclusion .....	137
E.	Conclusion de l'étude du frittage de l'hydroxyapatite.....	138
V.	Conclusion Générale.....	139
VI.	Bibliographie.....	142
VII.	Annexes .....	150

## Table des figures

Figure I-1 : Évolution des structures lors du frittage : évolution des pores et joints de grains a) et évolution de la densité et de la taille des grains en fonction de la température b) .....	4
Figure I-2 : Divers cas de figure pour l'évolution d'un pore : pore en cours de suppression a), pore stable b), pore en cours de croissance c) et domaine de stabilité des pores en fonction de l'angle dièdre et du nombre de grains voisins [12] .....	5
Figure I-3 : Schéma montrant les pores interconnectés le long des arêtes de plusieurs grains de forme octaédrique tronquée pour l'étape intermédiaire du frittage [12] .....	6
Figure I-4 : Représentation des phénomènes de diffusion entre deux grains, montrant l'origine de la matière, sa trajectoire schématisée et sa destination. R représente le rayon du grain, et x le rayon du joint de grains. ....	7
Figure I-5 : Représentation schématisée de l'évolution du rayon de courbure au niveau du joint de grain lors du frittage a) et observation en coupe de trois grains de cuivre après traitement à 1300K pendant 8h [13].....	8
Figure I-6 : Classification des phénomènes de diffusion en fonction de la température. Tf représente la température de fusion du matériau.....	10
Figure I-7 : Diagramme d'Arrhénius des types de diffusion atomique en fonction de la température et de la vitesse de frittage. Trois domaines prédominants sont observés [4].....	10
Figure I-8 : Représentation du phénomène de séparation du pore et du joint de grains [3]et courbe expliquant le domaine de prédominance de ce phénomène en fonction de la taille des pores et des grains [15]. ....	13
Figure I-9 : représentation de la croissance granulaire. Les chiffres indiquent le nombre de plus proches voisins. Les flèches indiquent la direction de déplacement des joints de grains [4]. ....	13
Figure I-10 : Représentation des phénomènes ayant lieu lors d'un frittage en phase liquide avec ajout d'une pression [18] .....	16
Figure I-11 : Récapitulatif des phénomènes en cours lors du frittage CSP, exemple de frittage avec une phase liquide transitoire [17]......	16
Figure I-12 : Chemins de densification possible en fonction du mode de dissolution des poudres.....	17
Figure I-13 : Comparaison des courbes température-temps a) et b) et densité-temps c) et d) lors du frittage de l'alumine par : frittage naturel a) et c) et frittage à vitesse de densification contrôlée b) et d) .....	19
Figure I-14 : comparaison de la taille des grains entre a) frittage naturel et b) frittage à vitesse de densification contrôlée [20].....	19
Figure I-15 : diagrammes d'Arrhenius pour la densification et la croissance des grains. Dans le cas à haute température et forte vitesse, la densification prédomine. ....	20
Figure I-16 : Établissement de la densité et de la taille des grains en fonction de la température. ....	21
Figure I-17 : Observation MEB sur un échantillon après polissage et attaque thermique (1400°C – 2min – 500°C/min) .....	21
Figure I-18 : Méthodes de frittage à deux étapes : stratégie de Chu et al a) et stratégie Chen et Wang b) [26].....	22
Figure I-19 : Évolution de la microstructure en fonction du type de frittage [25].....	22
Figure I-20 : comparaison des microstructures pour le frittage d'alumine par méthode : naturelle a) et Two-Step Sintering b).....	23
Figure I-21 : Évolution de la force motrice en fonction de l'angle dièdre et de la pression (appliquée par pressage isostatique à chaud) [29].....	25
Figure I-22 : Usage des différentes dénominations pour le SPS [38]. ....	28
Figure I-23 : Observations par Zhang et al [42] de la formation de ponts par décharge de plasma, et schéma explicatif. ....	30
Figure I-24 : Comparaison des microstructures pour une zircone frittée par technique naturelle a) ou par SPS b)..	31
Figure I-25 : densité et taille de grains pour des échantillons d'hydroxyapatite fritté par SPS [46].....	31
Figure I-26 : Comparaison entre Frittage Naturel et Hot Pressing [32] et SPS.....	32

Figure I-27 : Montage CSP utilisé par Clive Randall à la PennState University.....	34
Figure I-28 : densité finale obtenue pour un NASICON en fonction du type de solvant [51].....	35
Figure I-29 : Effet de l'acétate de zinc sur le frittage de ZnO par CSP [52] : en abscisses la pression appliquée en MPa. En ordonnée la température à partir de laquelle un retrait peut être observé. Le point à 50MPa est issu de la littérature [53] .....	36
Figure I-30 : Effet du solvant sur la densification de CaCO <sub>3</sub> [49].....	36
Figure I-31 : Densification de CaCO <sub>3</sub> en fonction de la pression [49] .....	37
Figure I-32 : Densité en fonction de la pression pour le frittage d'un silicate complexe [54].....	37
Figure I-33 : Densité de LiFePO <sub>4</sub> en fonction de la pression, comparée au pressage uniaxial à sec, la température étant identique et fixée à 240°C [55].....	38
Figure I-34 : densité d'un composite céramique-polymère en fonction de la pression et de la proportion de PEI [57] .....	38
Figure I-35 : Comparaison des densités obtenues par CSP+ recuit CSP (en rouge) et d'autres techniques.....	39
Figure I-36 : Observation MEB d'un faciès de rupture sur un échantillon d'hydroxyapatite densifiée par Cold Sintering .....	40
Figure I-37 : densité de HA dopée au magnésium en fonction de l'humidité [61] à 200°C pour 6h.....	40
Figure I-38 : Densité apparente en fonction de la température de frittage [57] avec 10% d'eau pendant 6 heures a) et densité relative en fonction de la température pour une HA nanométrique [58]. .....	41
Figure I-39 : Densité en fonction de la durée de palier pour HA dopée Mg [62] à 200°C avec 10% massique d'eau a) et densité en fonction de la durée de palier pour une hydroxyapatite partiellement cristallisée [58] b) .....	42
Figure I-40 : Échantillon en forme de 'dogbone' en cours de densification par frittage flash.....	44
Figure I-41 : Illustration du spectre électro-magnétique et de ses principales caractéristiques [65]. .....	46
Figure I-42 : Représentation des différents comportements des céramiques soumis aux micro-ondes [71].....	49
Figure I-43 : Illustration des différents modes de chauffage par micro-ondes : direct, sans suscepteur ; indirect, le suscepteur réalisant tout le travail d'absorption des micro-ondes, et hybride [71]. .....	50
Figure I-44 : Images TEM de joints de grains de zircone yttrée frittée de manière naturelle a) et par micro-ondes b) .....	51
Figure I-45 : Cartes de frittages comparant un cycle de frittage naturel et trois cycles de frittage micro-ondes pour HA [76]. .....	51
Figure I-46 : Résultats de Vijayan et Varma [76] montrant l'effet du palier sur la densité et la taille des grains lors du frittage d'hydroxyapatite. ....	53
Figure I-47 : Classification des différentes techniques de frittage en fonction des sources d'énergie utilisées. ....	53
Figure I-48 : évolution du nombre de publications parues via Springer et Science Direct concernant trois techniques de frittage non conventionnel .....	54
Figure I-49 : cartes de frittages pour la zircone yttrée densifiée de manière naturelle a) ou par SPS b) [78] [79] ....	54
Figure II-1 : Opérations de préparation des échantillons par pressage uniaxial puis CIP .....	57
Figure II-2 : Montage micro-ondes monomode du LMCPA.....	59
Figure II-3 : Système SPS du BCRC de Mons .....	60
Figure II-4 : Moule de pressage SPS en graphite (gauche) et Papyex <sup>TM</sup> (droite) .....	60
Figure II-5 : Prototype de système CSP .....	61
Figure II-6 : Diffractomètre à rayons X du LMCPA .....	62
Figure II-7 : Schéma d'un pénétromètre pour la porosimétrie mercure.....	67
Figure II-8 : Schéma technique d'un système de mesure de diffusivité par flash laser [81] .....	68
Figure III-1 : Structure cristalline de la zircone 3YSE et paramètres de maille associés.....	69
Figure III-2 : Observation MEB de la poudre de zircone 3YSE.....	71
Figure III-3 : Diffractogramme de la poudre 3YSE, identification des pics principaux.....	72
Figure III-4 : courbe dilatométrique de la zircone 3YSE : retrait en bleu, vitesse de retrait en orange .....	73

Figure III-5 : Comparaison des diffractogrammes de la zircone 3YSE de départ (bleu) et frittée (rouge) de manière naturelle. ....	73
Figure III-6 : Mise en parallèle de la courbe dilatométrique et des observations MEB pour la zircone 3YSE .....	74
Figure III-7 : Évolution de la surface spécifique ( $m^2/g$ ) en fonction de la densité (%) pour des échantillons traités au frittage naturel. Bleu clair et bleu foncé représentent deux séries d'échantillons distincts.....	75
Figure III-8 : Évolution de la conductivité thermique (bleu) et de la diffusivité thermique (orange) en fonction de la densité de l'échantillon de zircone .....	75
Figure III-9 : Estimation de l'énergie d'activation de la densification lors du frittage naturel de la zircone, d'après la technique 'Master Sintering Curves' .....	76
Figure III-10 : Estimation de l'énergie d'activation de la densification lors du frittage naturel de la zircone, d'après la technique 'Constant Heating Rates' .....	77
Figure III-11 : Évolution de la microstructure en fonction du retrait lors du frittage par micro-ondes .....	78
Figure III-12 : Évolution de la surface spécifique d'échantillons frittés au four micro-ondes : a) en fonction de la température de traitement et b) en fonction de la densité et comparée au frittage naturel .....	79
Figure III-13 : Réglage de la position de la caméra Infrarouge .....	80
Figure III-14 : retrait en fonction du temps de traitement aux micro-ondes pour la zircone 3YSE .....	80
Figure III-15 : retrait en fonction de la température de l'échantillon pour la zircone 3YSE .....	81
Figure III-16 : Détermination de l'énergie d'activation pour le frittage micro-ondes de la zircone 3YSE .....	81
Figure III-17 : Détermination de la valeur de l'énergie d'activation pour la densification par SPS de la zircone 3YSE .....	83
Figure III-18 : Comparaison des courbes de retrait pour la zircone 3YSE frittée selon trois techniques différentes..	84
Figure III-19 : Évolution des densités entre frittage naturel (orange) et micro-ondes (bleu) en fonction de la température .....	85
Figure III-20 : Observation MEB pour l'établissement des cartes de frittage .....	86
Figure III-21 : Carte de frittage pour la zircone – comparaison entre micro-ondes, SPS et naturel .....	87
Figure IV-1 : Hiérarchie de la structure de l'os, de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle micrométrique [91]..	89
Figure IV-2 : Schéma de la structure de la couche hydratée à la surface de grains d'hydroxyapatite [94] .....	90
Figure IV-3 : Classement des minéraux de type phosphate de calcium selon le rapport Ca/P .....	91
Figure IV-4 : Structure en phosphate de calcium avec le milieu cellulaire ( $G=10000$ ). La flèche orange indique un nodule de minéralisation à la surface d'un tapis cellulaire (thèse S. Chamary) .....	92
Figure IV-5 : Synthèse de l'hydroxyapatite 'HA Micro' au LMCPA.....	94
Figure IV-6 : a) Observation MEB de HA micro et b) courbe granulométrique .....	94
Figure IV-7 : Diffractogramme pour HA micro, avec indexation des pics .....	95
Figure IV-8 : Étude dilatométrique de HA Micro .....	96
Figure IV-9 : Mode opératoire pour l'étude des premières étapes du frittage .....	97
Figure IV-10 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB .....	98
Figure IV-11 : Volume d'intrusion de mercure pour les échantillons préfrittés : intrusion différentielle a) et cumulée b).....	100
Figure IV-12 : Influence de la densité et de la taille des grains sur la conductivité thermique d'échantillons d'oxyde de titane dopés à l'oxyde de Manganèse [100].....	102
Figure IV-13 : Représentation schématique du modèle de Kapitza .....	104
Figure IV-14 : Cas de figures possible dans le modèle en développement à l'IRCER.....	104
Figure IV-15 : Modèle de kapitza représenté pour des joints de grains d'épaisseur différentes en fonction des résultats d'Upadhyaya [66].....	105
Figure IV-16 : Observations MEB pour les échantillons complètement densifiés .....	106
Figure IV-17 : Observation MEB de HA micro frittées en une seule étape de manière naturelle a), par micro-ondes b) et par SPS c). Grossissements respectifs : 1K pour a) 15K pour b) et 20K pour c).....	106
Figure IV-18 : Réacteur de synthèse de Fluidinova a) et schéma du système et des chambres de mélange b) [107] .....	109

Figure IV-19 : Distribution granulométrique pour HA nano a) batch granulé par Fluidinova et b) batch granulé au CICECO Aveiro .....	110
Figure IV-20 : Observation MEB des poudres nano granulée par Fluidinova (gauche) et granulée au CICECO (droite) .....	111
Figure IV-21 : Schéma du processus de synthèse de HA Brute .....	111
Figure IV-22 : Spectre FTIR en transmission pour HA Brute (non calcinée).....	112
Figure IV-23 : Détail du spectre présenté Figure IV-22 avec épaulement (flèche a) et résultats de Ul-Hassan [108] b) .....	113
Figure IV-24 : Analyse ATD-ATG de la poudre HA Brute.....	114
Figure IV-25 : Observations MEB de la poudre HA Brute .....	114
Figure IV-26 : Granulométrie en volume de HA Brute .....	115
Figure IV-27 : Comparaison des diffractogrammes pour HA micro (orange), Nano (grise) et Brute (bleue).....	116
Figure IV-28 : Diffractogrammes de M. Ul-Hassan pour de l'hydroxyapatite séchée a) et calcinée b).....	116
Figure IV-29 : Comparaison des spectres FTIR des trois poudres HA.....	117
Figure IV-30 : Comparaison d'un détail des spectres FTIR des poudres étudiées.....	117
Figure IV-31 : Granulométries en voie humide pour HA Micro, Nano et Brute respectivement .....	118
Figure IV-32 : Images MEB des poudres HA Micro, Nano et Brute respectivement. Grossissement : 10 000 .....	118
Figure IV-33 : Courbes de retrait de HA Micro (orange), HA Nano (grise) et HA Brute (bleue) et tracé des vitesses de retrait pour ces mêmes poudres. ....	119
Figure IV-34 : Observation MEB de surfaces polies après attaque thermique : HA micro a), HA nano b) et HA brute c) .....	119
Figure IV-35 : Schéma du four de frittage en atmosphère humide (équipement BCRC Mons).....	121
Figure IV-36 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1050°C. Grossissement : 10 000.....	124
Figure IV-37 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1125°C. Grossissement : 10 000.....	125
Figure IV-38 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1200°C. Grossissement : 10 000.....	126
Figure IV-39 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 6h à 1200°C. Grossissement : 50 000.....	127
Figure IV-40 : Schéma de principe du système fabriqué pour le LMCPA .....	128
Figure IV-41 : Observation à Jülich d'un piégage de l'eau dans le système, conduisant à un repoussement des pistons .....	129
Figure IV-42 : Système CSP utilisé au LMCPA .....	129
Figure IV-43 : Résultat des essais de compatibilité acier/acide pour l'acide acétique (haut) et l'acide phosphorique (bas).....	130
Figure IV-44 : Essais à blanc pour la zircone 3YSE : sèche (bleu foncé) et humide 9% (bleu clair). ....	131
Figure IV-45 : Suivi du retrait pour la zircone sèche (bleu) et HA Nano humide (orange) .....	132
Figure IV-46 : Images MEB des échantillons traités au CSP (250°C, 5% m) .....	133
Figure IV-47 : Histogramme des densités mesurées pour les échantillons frittés par CSP.....	134
Figure IV-48 : Images MEB pour HA Brute densifiée par Cold Sintering 250°C 5% eau. ....	135
Figure IV-49 : Image MEB d'un échantillon de HA Nano densifié par CSP.....	135
Figure IV-50 : Observation MEB (G :80k) de HA brute frittée par CSP avec a) 0% de solution, b) 1% de solution et c) 5% de solution. ....	136
Figure IV-51 : Image MET HR d'un échantillon HA fritté à 200°C, 500MPa, 10 min a) surface et a1) présence de phase amorphe et Image au MEB b) surface et b1) faciès de rupture [104].....	136

## Liste des Tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif des mécanismes de diffusion et leur effet sur la densification .....	9
Tableau 2 : valeurs des différents coefficients $n$ , $m$ et $A$ pour les mécanismes de diffusions décrits dans la partie 1b1 [15] [2] avec $D_s$ le coefficient de diffusion superficielle, $D_j$ le coefficient de diffusion aux joints de grains, $D_v$ le coefficient de diffusion en volume, $\delta_s$ l'épaisseur de la zone de diffusion, $\delta_j$ l'épaisseur du joint de grain, $\Omega$ le volume atomique, $k_b$ la constante de Boltzmann, $T$ la température, $\gamma$ l'énergie de surface, $\nu$ le coefficient d'accommodation pour le transport gazeux, $p$ la pression de gaz, $\eta$ la viscosité du matériau et $\rho$ la densité du matériau. ....	11
Tableau 3 Récapitulatif des résultats de Mazaheri et al [26]. ....	24
Tableau 4 : Ensemble des matériaux densifiés par CSP en 2016, classés en fonction du nombre d'éléments [18].	33
Tableau 5 : Paramètres de frittage typiques pour la densification de la zircone. En italique, les résultats d'études comparatives sur du frittage conventionnel .....	55
Tableau 6 : Paramètres typiques pour la densification d'hydroxyapatite. En italique, les résultats d'études comparatives sur du frittage conventionnel .....	56
Tableau 7 : Résultats des caractérisations de la poudre 3YSE, comparées aux données du fournisseur .....	71
Tableau 8 : Comparaison des densités initiales et finales de chaque technique. * la technique SPS impose le calcul de la densité en cru par des méthodes indirectes .....	85
Tableau 9 : Comparaison des énergies d'activation pour la densification de la zircone yttrée .....	87
Tableau 10 : Estimation de la taille des grains sur les faciès de rupture .....	99
Tableau 11 : Données mesurées par porosimétrie mercure .....	102
Tableau 12 : Résultats de mesure par laser flash sur les échantillons pré-frittés.....	103
Tableau 13 : Taille des grains des échantillons complètement densifiés .....	106
Tableau 14 : Résumé de l'ensemble des résultats de l'étude de la première étape de la densification de HA par frittage naturel, Micro-ondes et SPS .....	107
Tableau 15 : Comparaison des poudres HA Nano granulée par Fluidinova ou au CICECO à Aveiro.....	110
Tableau 16 : pics détectés par IRTF et attributions respectives .....	112
Tableau 17 : Récapitulatif des propriétés mesurées pour chaque poudre.....	118
Tableau 18 : Paramètres de frittage en atmosphère humide .....	122
Tableau 19 : Densité des échantillons obtenus après frittage en atmosphère sèche pour chaque cycle.....	122
Tableau 20 : Densité des échantillons obtenus après frittage en atmosphère humide pour chaque cycle.....	122
Tableau 21 : Densités mesurées en fonction des paramètres de frittage du cold sintering. Chaque colonne représente une poudre avec une température de traitement choisie, les lignes représentent les variations d'humidités.....	133

## Introduction Générale

Depuis la seconde moitié du vingtième siècle, l'amélioration de la compréhension des phénomènes de densification des céramiques a mené au développement de nouvelles technologies de frittage. Jusqu'alors, la technologie du frittage n'avait que peu évolué depuis sa création il y a plusieurs millénaires et se limitait à l'application d'un traitement thermique à des températures le plus souvent supérieures à 1000°C et les principales améliorations concernaient la modification des vitesses de chauffe et des paliers de température, puis l'ajout d'une pression. L'apparition de nouvelles technologies telles que le frittage par chauffage micro-ondes et l'application conjointe d'une pression et d'un courant électrique (technologie du *Spark Plasma Sintering*) a permis d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées liées à un taux de densification plus élevé et un affinement de la microstructure tout en réduisant la durée du traitement thermique. Plus récemment, une nouvelle technique de densification appelée « *cold sintering* » s'est développée. Elle consiste à enrober des poudres nanométriques d'oxydes avec quelques pour cent en poids d'un solvant, souvent aqueux, et de chauffer le compact sous pression à des températures de quelques centaines de degrés Celsius.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un projet de recherche INTERREG V FWVL TECH2FAB (1/10/2016 au 31/03/21), qui concernait le développement de technologies innovantes de fabrication des matériaux vers l'application industrielle avec comme partenaires le LMCPA-UPHF (F), le CRIBC (B), Materia Nova (B), le CRITT MDTs (F), EUraMaterials (F) et le POMOV (B). Dans ce contexte, la thèse s'articule autour des deux techniques de frittage rapide appliquées aux céramiques que sont le SPS et le frittage assisté micro-ondes et de la technique de frittage basse température. Elle s'est déroulée en partenariat avec le Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la Céramique, sous la direction du Prof A. Leriche (LMCPA-UPHF) et la codirection du Dr S. Hocquet (CRIBC).

Des travaux antérieurs ont démontré que les techniques de frittage rapides conduisent à des corrélations densification-croissance des grains, appelées « cartes de frittage », qui leur sont propres en raison de phénomènes physico-chimiques particuliers. Une question reste

actuellement en suspens : à savoir si les différences de microstructures constatées par de nombreux auteurs apparaissent dès le premier stade de la densification lors de la formation des cols ou lors des étapes suivantes, étant donné que le phénomène de croissance des grains s'accélère lors de la dernière étape lorsque la porosité du compact se ferme.

Pour répondre à cette question, le comportement au frittage de poudres nanométriques de zirconium yttré et d'hydroxyapatite par les techniques SPS et micro-ondes, a été étudié en comparaison avec le frittage naturel. Enfin, la technologie innovante « *Cold Sintering* » a été appliquée à trois poudres d'hydroxyapatite présentant des granulométries et une composition chimique superficielle différentes.

La dissertation doctorale comprend quatre chapitres présentant successivement un état de l'art sur les thématiques abordées, un descriptif des conditions expérimentales pour la fabrication et la caractérisation des céramiques utilisées dans ce travail, les résultats de l'étude comparative des différentes techniques de frittage rapide appliquées à la poudre de zirconium. Le dernier chapitre est consacré au frittage des poudres d'hydroxyapatite et comprend 3 études : la première concerne le suivi du frittage d'une poudre d'hydroxyapatite réalisé par les techniques ci-dessus et l'étude de l'impact de la première étape de densification sur la microstructure finale du matériau ; pour les deux autres études, nous avons examiné l'impact de la présence d'eau, soit dans l'atmosphère du four, soit dans la poudre de départ traitée par *cold sintering* sur la densification des poudres d'hydroxyapatite se différenciant par leur granulométrie et la nature plus ou moins hydratée de la surface. Le document se termine par une conclusion générale et la liste des références bibliographiques.

## I. Chapitre 1 : État de l'art

### A. Généralités

Avant de décrire le frittage et ses phénomènes, il convient d'en donner une définition. Ainsi, Randall German [1] nous propose en préface la description suivante :

« Qu'est-ce que le frittage ? Formellement, le frittage est un traitement thermique liant des particules ensemble pour former une structure uniforme, essentiellement solide via le transport d'espèces ayant lieu surtout à l'échelle atomique. »

Le frittage a pour objectif de transformer un compact de poudres en un objet à la densité contrôlée [2]. C'est un traitement thermique atteignant une température inférieure à la température de fusion des constituants de l'objet à densifier.

### B. Histoire du frittage

Le frittage est une technique utilisée depuis des millénaires [3] . C'est une activité dont les traces remontent à plus de 20 000 ans alors que paradoxalement, la science du frittage date du vingtième siècle. Les premiers modèles décrivant le phénomène sont apparus dans les années 1930 et ensuite plusieurs variantes ont été développées. L'évolution de ces modèles dépend en partie de découvertes réalisées dans d'autres domaines : atomistique, thermodynamique, chimie ...

- 1790 : Invention du coulage en moule poreux par M. Locré [4]
- 1829 : Première étude de frittage sur le platine [3]
- 1938 : Établissement des principes du frittage en phase liquide [5]
- 1945 : Découverte de l'effet chauffant des micro-ondes [6]
- 1946-48 : Premiers modèles quantitatifs du frittage solide (Rhines) et liquide (Lenel)
- 1955 : Étude de la résistance électrique du frittage (Lenel) [7]
- 1958 : Développement du hot-pressing par Murrey et al [8]
- 1963 : Inoue a breveté la technique du « Spark Sintering » [9]
- 1965 : Développement du frittage à vitesse contrôlée par Palmour et Johnson [10]
- 1990 : Première commercialisation des équipements Spark Plasma Sintering
- 1991 : Premiers essais en Two-Step-Sintering par Chu et al. [11]

Le phénomène de frittage ayant été étudié au départ pour des poudres métalliques, le procédé de consolidation des poudres est appelé 'métallurgie des poudres' et a été défini comme suit : « *Sintering is a thermal treatment for bonding particles into a coherent, predominantly solid structure via mass transport events that often occur on the atomic scale. The bonding leads to improved strength and a lower system energy* » [3].

La notion d'énergie libre est développée par Willard Gibbs en 1876 et peut donc décrire le frittage comme une réduction de l'énergie libre d'un système, plus particulièrement une diminution de l'énergie interfaciale. Dans le cas du frittage naturel, il est possible de décrire ce phénomène par l'équation :

$$\Delta G = \gamma_{SG}\Delta A_{SG} + \gamma_{SS}\Delta A_{SS} + p\Delta V \quad (1)$$

avec  $\gamma_{SG}$  et  $\gamma_{SS}$  qui représentent les énergies des interfaces solide-gaz (porosité) et solide-solide (joint de grain).  $\Delta A_{SG}$  et  $\Delta A_{SS}$  représentent quant à elles les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide. La diminution des aires de contact solide-gaz induit une réduction de l'énergie libre du système.

## C. Éléments théoriques du frittage

### 1. Étapes du frittage

La densification en phase solide d'un compact de poudres comporte trois grandes étapes successives, correspondant à une élimination progressive de la porosité comme le montre la figure I-1. Ces étapes sont nommées stade initial, intermédiaire et final [4].

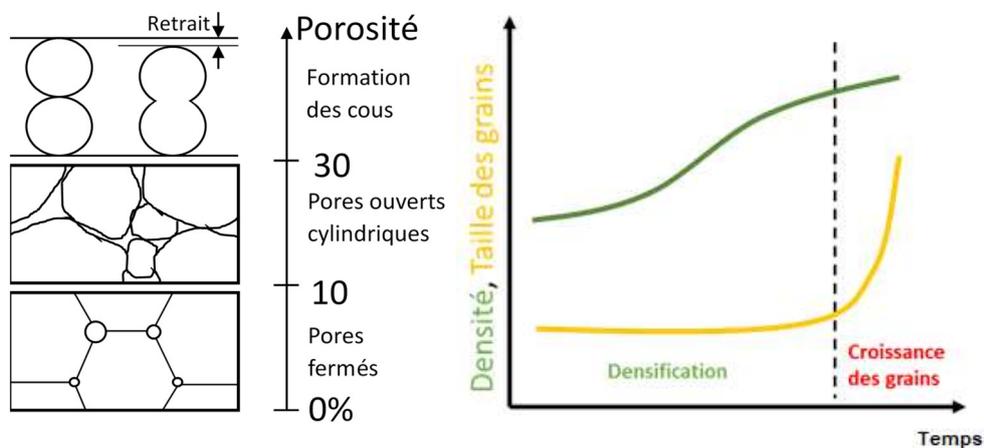


Figure I-1 : Évolution des structures lors du frittage : évolution des pores et joints de grains a) et évolution de la densité et de la taille des grains en fonction du temps pour une température donnée b)

*a) Stade initial*

Après l'étape de mise en forme (pressage, coulage, ...), les grains de poudre sont en contact les uns avec les autres. Cette céramique est dite 'cru' et sa densité est généralement située entre 40 et 50% de la densité théorique du matériau. La première étape du frittage est initiée par l'existence de gradients de pression (loi de Laplace) qui vont faire converger la matière vers les points de contacts entre les grains, qui vont devenir des 'ponts' ou des 'cous'. Ce processus d'édification des ponts se poursuit jusqu'à ce que la structure du cru devienne semblable à un squelette constitué d'un réseau de pores interconnectés et ouverts représentant 35% du volume de la pièce.

*b) Stade intermédiaire*

Le stade intermédiaire commence lorsque les grains sont donc reliés entre eux par des cous. Généralement modélisées par des sphères pour l'étape initiale, les particules prennent la forme d'octaèdres tronqués au niveau des arêtes comme l'illustre la figure I-2. Les faces de ces éléments représentent les cous, ou joints de grains, tandis que les arêtes représentent les pores interconnectés. Ce stade se caractérise par l'élimination de la porosité ouverte, et donc par le transport de matière depuis le centre des faces vers les arêtes du polyèdre modélisant le grain. Le joint de grains est l'endroit qui présente la plus grande concentration de défauts cristallins et est dès lors propice à la diffusion de matière amenant à combler la porosité. Les pores ouverts finissent par disparaître, laissant une porosité fermée, isolée sur certaines arêtes et aux sommets des polyèdres. Le stade intermédiaire se termine et la densité du matériau atteint environ 92% de sa densité théorique.

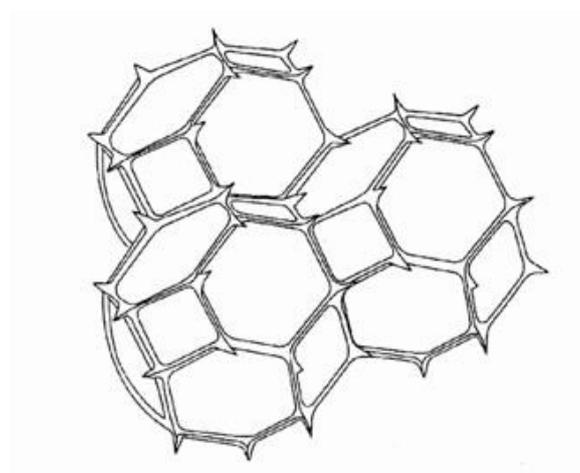


Figure I-2 : Schéma montrant les pores interconnectés le long des arêtes de plusieurs grains de forme octaédrique tronquée pour l'étape intermédiaire du frittage [1]

c) *Stade final*

L'étape finale du frittage consiste à éliminer les pores fermés. C'est un stade plus complexe que les précédents. En effet, les pores restants deviennent peu à peu sphériques, et un équilibre thermodynamique se forme, les rendant stables. La stabilité d'un pore dépend de la valeur du ratio entre le rayon  $r$  d'une sphère circonscrite au pore et le rayon  $\rho$  de courbure du pore. De même, ce ratio ( $r/\rho$ ) dépend du nombre de grains voisins au pore et l'angle dièdre mesurable au niveau d'un joint de grain (noté  $\theta$  sur la figure I-3). Selon ces conditions, il est possible pour un pore de rester stable ou bien de croître.

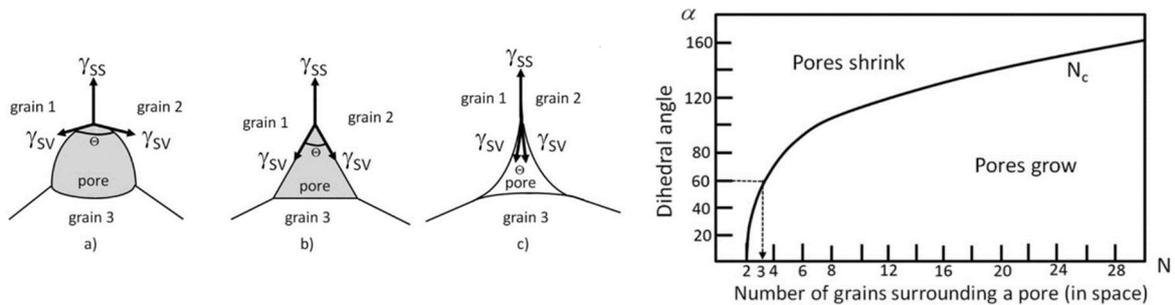


Figure I-3 : Divers cas de figure pour l'évolution d'un pore : pore en cours de suppression a), pore stable b), pore en cours de croissance c) et domaine de stabilité des pores en fonction de l'angle dièdre et du nombre de grains voisins [12]

Le cas de figure le plus défavorable pour l'élimination des pores fermés se produit lorsque ces derniers contiennent un gaz qui ne peut diffuser au travers du matériau. La pression exercée au sein du pore empêchera alors l'élimination de celui-ci.

Le frittage arrive donc à une situation qualifiée de limitante si la croissance cristalline ne peut être contrôlée : la taille des grains croît de manière exponentielle alors que la densité atteint une valeur limite de l'ordre de 96% (cf. figure I-1b).

d) *Thermodynamique du frittage*

Comme indiqué avec l'équation (1), la cinétique du frittage et donc de la diffusion de matière est contrôlée par des contraintes aux interfaces entre les particules ainsi qu'entre la surface solide et le gaz environnant. En se basant sur la Loi de Laplace :

$$\Delta P_{SG} = P_S - P_G = \frac{2\gamma}{r} \quad (2)$$

Avec  $P_S$  et  $P_G$  les pressions respectives du solide et du gaz,  $\gamma$  l'énergie interfaciale et  $r$  le rayon de courbure au niveau de l'interface, deux cas de figure possibles apparaissent [4]:

- La courbure locale est convexe, 'r' est positif et donc  $\Delta P_{SG}$  est négatif. Il en ressort que la pression dans le solide est supérieure à la pression dans le gaz : la matière est comprimée. Cela favorise l'évaporation de cette dernière au-dessus de la surface, et la pression de vapeur saturante est élevée à cet endroit tandis que les lacunes sous la surface sont en concentration moindre que leur valeur d'équilibre.
- La courbure locale est concave. 'r' est négatif donc  $\Delta P_{SG}$  positif. La matière est localement sous tension, et l'évaporation de matière est défavorisée. La pression de vapeur saturante est localement plus faible et il y a plus de lacunes sous la surface qu'à la concentration d'équilibre.

La disparition de la porosité est rendue possible par le transport de matière au niveau atomique par des phénomènes de diffusion illustrés à la figure I-4. On remarque donc que la surface libre d'un grain est théoriquement convexe, tandis que le joint de grain aura une géométrie concave. Les différences de courbure entre ces zones, expliquées ci-dessus par la Loi de Laplace, provoquent un flux de matière à destination du joint de grain, tel qu'illustré à la figure I-5.

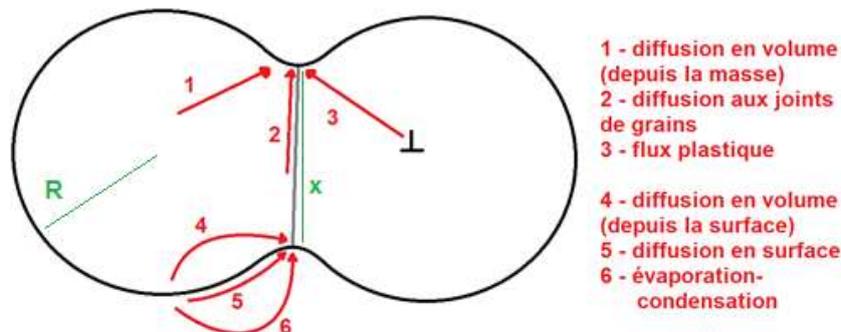


Figure I-4 : Représentation des phénomènes de diffusion entre deux grains, montrant l'origine de la matière, sa trajectoire schématisée et sa destination. R représente le rayon du grain, et x le rayon du joint de grains.

Ce flux est favorisé par l'existence de défauts présents dans la masse ou en surface de la particule considérée. Ces défauts, des lacunes notamment, permettent le déplacement d'atomes avec leurs proches voisins. Les différents phénomènes de diffusion [4] [2] possibles sont l'échange simple entre deux atomes, l'échange cyclique entre plusieurs atomes, le déplacement d'un atome dans une lacune, Le déplacement d'un atome interstitiel vers une position voisine ou éloignée et le déplacement d'une succession d'atomes.

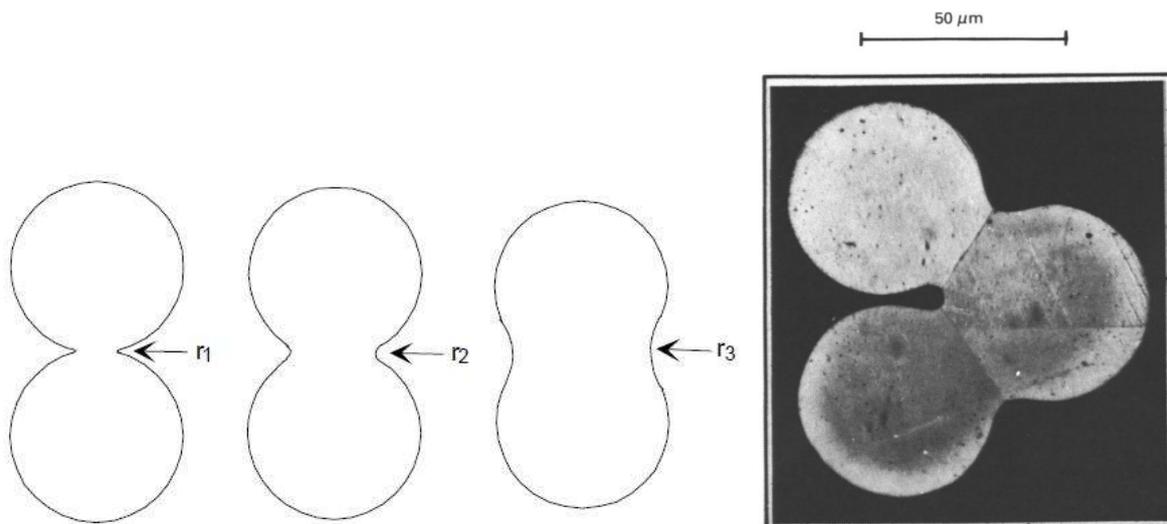


Figure I-5 : Représentation schématique de l'évolution du rayon de courbure au niveau du joint de grain lors du frittage a) et observation en coupe de trois grains de cuivre après traitement à 1300K pendant 8h [13].

De tous les mécanismes présentés dans le schéma à la figure I-4, seuls trois permettent la densification : la diffusion au joint de grain, la diffusion dans le volume et le flux plastique depuis la masse. Les autres mécanismes : diffusion en surface, diffusion en volume depuis la surface, et évaporation-condensation ne permettent pas de densifier un matériau lors du frittage en phase solide.

La diffusion aux joints de grains est un phénomène qui aide à la densification par le déplacement de la matière présente au niveau du joint de grains vers la zone concave du cou ce qui favorise le rapprochement des particules.

La diffusion en volume est permise par la non-homogénéité de défauts tels que des lacunes dans une particule. Leur diffusion permet donc le transport de matière et une consolidation du grain. Il en existe une version non densifiante, lorsque les lacunes se déplacent vers la surface du grain.

La densification par écoulement plastique est le troisième phénomène densifiant. Il s'agit cette fois-ci du déplacement de dislocations au sein du réseau cristallin d'une particule, qui, comme le déplacement des lacunes dans le cas de la diffusion en volume, va promouvoir le déplacement de matière. Dans le cas d'un compact de poudre, les dislocations sont les plus nombreuses au début du frittage, et tendent à disparaître avec l'augmentation de la température. D'autres mécanismes de transport existent, mais ne permettent pas la densification car ils impliquent le transport de matière depuis la surface du grain, ils sont reportés au tableau 1 avec les mécanismes densifiant.

*Tableau 1 : Récapitulatif des mécanismes de diffusion et leur effet sur la densification*

<b>Type de transport</b>	<b>Source de matière</b>	<b>Chemin parcouru</b>	<b>Densification</b>
<b>Diffusion en volume</b>	Grain	Grain	Oui
<b>Diffusion aux joints de grains</b>	Joint de grain	Joint de grain	Oui
<b>Flux plastique</b>	Grain (dislocation)	Grain	Oui
<b>Diffusion en volume</b>	Surface du grain	Grain	Non
<b>Diffusion en surface</b>	Surface du grain	Surface	Non
<b>Évaporation-condensation</b>	Surface du grain	Gaz	Non

e) *cinétique du frittage*

Ces phénomènes de diffusion s'activent lorsqu'une certaine quantité d'énergie est fournie au système : il s'agit de la thermo-activation. En considérant la température de fusion  $T_f$  d'un matériau donné, il est possible de classer les domaines d'existence de ces phénomènes en fonction de la température tel que décrit dans la figure I-6:

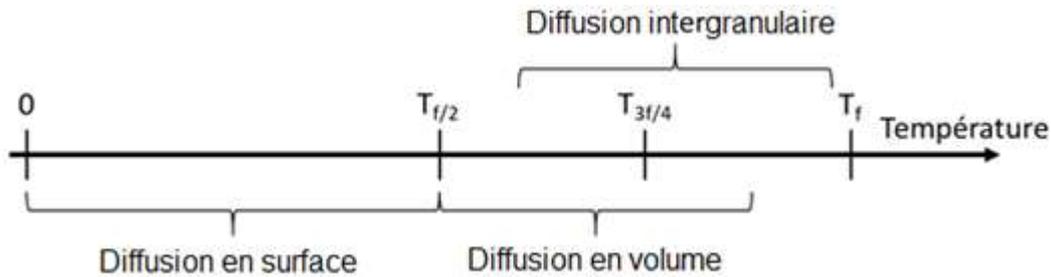


Figure I-6 : Classification des phénomènes de diffusion en fonction de la température.  $T_f$  représente la température de fusion du matériau.

Ces mécanismes de diffusion sont notamment régis par un coefficient de diffusion  $D_x$  qui s'écrit sous la forme (3) :

$$D_x = D_{0x} \exp \frac{-E_x}{RT} \quad (3)$$

Avec  $D_{0x}$  le facteur pré-exponentiel et  $E_x$  l'énergie d'activation du mécanisme étudié. Cette énergie d'activation varie en fonction du mécanisme. Ces différences sont observables à la figure I-7. Les droites obtenues sur ce diagramme d'Arrhenius ont une pente égale à  $-\frac{E_x}{R}$ , et montrent qu'à basse température, la diffusion en surface est favorisée, puis la diffusion aux joints de grains et enfin la diffusion en volume.

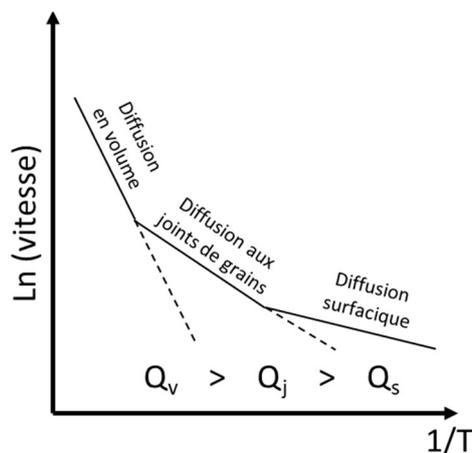


Figure I-7 : Diagramme d'Arrhenius des types de diffusion atomique en fonction de la température et de la vitesse de frittage. Trois domaines prédominants sont observés [4].

Les différents mécanismes de diffusion qui ont été répertoriés dans la partie précédente interviennent dès le premier stade du frittage lors de la formation des cous. Leur influence peut être évaluée grâce à l'équation de cinétique de croissance du cou:

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \frac{A}{R^m} t$$

Cette relation fait intervenir  $x$  le rayon du cou,  $R$  le rayon des particules de poudres (supposées être de même taille),  $t$  le temps de frittage, et enfin  $m$ ,  $n$  et  $A$  qui sont des variables dépendant du mécanisme de diffusion. Ces trois paramètres peuvent prendre plusieurs valeurs en fonction des auteurs, qui sont résumées dans le tableau 2[14]:

Tableau 2 : valeurs des différents coefficients  $n$ ,  $m$  et  $A$  pour les mécanismes de diffusions décrits dans la partie 1b1 [15] [2] avec  $D_s$  le coefficient de diffusion superficielle,  $D_j$  le coefficient de diffusion aux joints de grains,  $D_v$  le coefficient de diffusion en volume,  $\delta_s$  l'épaisseur de la zone de diffusion,  $\delta_j$  l'épaisseur du joint de grain,  $\Omega$  le volume atomique,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\gamma$  l'énergie de surface,  $v$  le coefficient d'accommodation pour le transport gazeux,  $p$  la pression de gaz,  $\eta$  la viscosité du matériau et  $\rho$  la densité du matériau.

Mécanisme de transport	Valeur de m	Valeur de n	Valeur de A
Diffusion aux joints de grain	4	6	$\frac{48\delta_j\gamma D_j\Omega}{k_B T}$
Diffusion en volume (depuis le joint de grain)	3	4	$\frac{16\gamma D_v\Omega}{k_B T}$
Écoulement plastique	1	2	$\frac{3\gamma}{2\eta}$
Diffusion en surface	4	7	$\frac{56\delta_s\gamma D_s\Omega}{k_B T}$
Diffusion en volume (depuis la surface)	3	5	$\frac{20\gamma D_v\Omega}{k_B T}$
Évaporation-Condensation	2	3	$3\sqrt{\frac{2v\gamma p\Omega^{3/2}\rho^{1/2}}{\pi (k_B T)^{3/2}}}$

## 2. Grossissement des grains, cas normal et anormal

### a) *Prépondérance du phénomène de croissance granulaire*

Le grossissement des grains est un phénomène promu par les mécanismes de diffusion surfacique. Comme ces mécanismes sont prépondérants lors de la montée en température et donc durant le premier stade du frittage, le faible contact entre les grains empêche un grossissement appréciable de ceux-ci à cette étape. Lors du deuxième stade du frittage, ce sont les phénomènes de diffusion en volume et aux joints de grains qui sont prépondérants, ceux-ci étant responsables de la densification.

Le phénomène de grossissement des grains devient prépondérant au dernier stade du frittage parce que la force motrice du frittage est fortement réduite. La microstructure du matériau est alors constituée de grains de tailles différentes liés entre eux par des joints courbés et d'une porosité résiduelle fermée.

### b) *Ségrégation des pores – accroissement de la mobilité des joints de grain*

Aux hautes températures, les joints de grains deviennent mobiles, et les petits grains, finissent par être « absorbés » par les gros grains selon un mécanisme expliqué ci-après. Cette croissance granulaire entre en concurrence avec la densification, dont la vitesse décroît avec la taille des grains. Cette croissance peut amener une séparation des pores des joints de grains tels qu'illustré à la figure I-8. Les pores sont alors éloignés des zones où se déroulent les phénomènes densifiant. Ce phénomène de ségrégation a pour conséquence l'impossibilité d'obtenir un matériau entièrement dense. La figure I-8 b) nous montre un graphique où la zone de prédilection de ce phénomène est illustrée en fonction du diamètre des grains et des pores. La flèche sur cette figure indique l'évolution microstructurale dans le cas où la densification, trop lente, ferait place à une croissance granulaire amenant au phénomène de ségrégation.

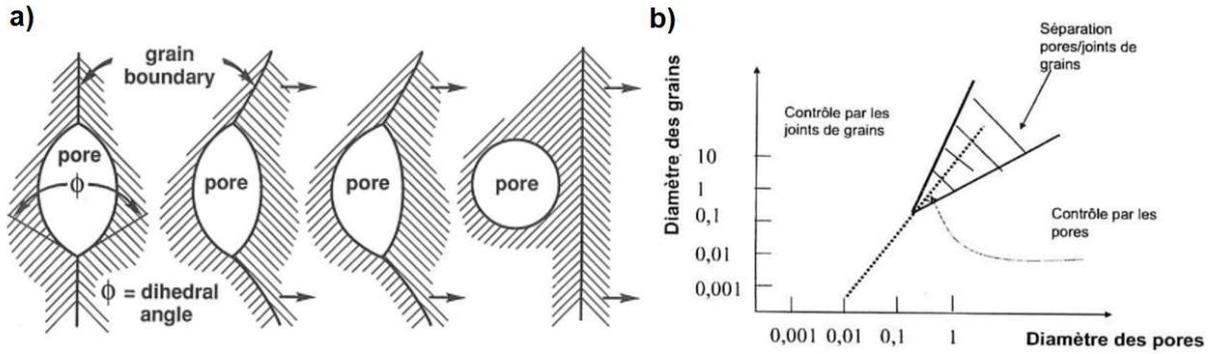


Figure I-8 : Représentation du phénomène de séparation du pore et du joint de grains [3] et courbe expliquant le domaine de prédominance de ce phénomène en fonction de la taille des pores et des grains [15].

**c) Mécanisme de croissance granulaire**

La présence de la courbure des joints de grains introduit un phénomène de tension-compression. Comme le centre de cette courbure est situé à l'intérieur du plus petit grain, celui-ci est placé en compression, tandis que la matière du gros grain subit des forces de tension. Cette différence est similaire au cas expliqué ci-avant avec la loi de Laplace (équation 2) : un gradient de lacunes se forme, et un flux de matière est induit du petit grain vers le gros grain provoquant un déplacement du joint de grain et une disparition du petit grain.

Ce phénomène est illustré à la figure I-9 qui montre que l'équilibre thermodynamique correspond dans un cas bidimensionnel à un grain avec 6 voisins. Un grain avec plus de 6 voisins tendra à absorber ces derniers tandis qu'un grain avec un nombre de voisins inférieur à six sera absorbé.

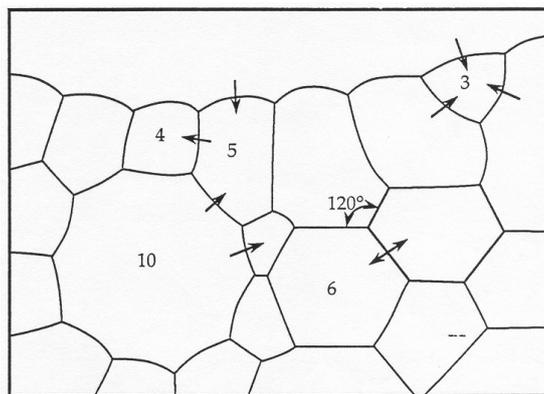


Figure I-9 : représentation de la croissance granulaire. Les chiffres indiquent le nombre de plus proches voisins. Les flèches indiquent la direction de déplacement des joints de grains [4].

Ce phénomène de croissance granulaire peut être limité en augmentant la force motrice du frittage (voir équation 1), par l'application d'une pression par exemple.

*d) Intérêt de contrôler la croissance cristalline*

La taille finale des grains dans un objet a une influence importante sur les propriétés finales de la pièce traitée. En général, les matériaux avec une microstructure plus fine présentent des propriétés mécaniques supérieures. La raison de cette différence tient dans le fait qu'un joint de grain constitue une frontière difficilement franchissable pour les défauts présents dans un grain. Plus un grain est gros, plus il est facile pour les défauts de se déplacer et atteindre une taille critique par coalescence. Il est dès lors important de limiter la croissance des grains en fin de frittage.

**3. Frittage en présence d'un liquide**

*a) Généralités*

Jusqu'à présent le frittage a été décrit dans le cas où la matière reste solide, toutefois il existe un type de frittage pour lequel intervient une faible portion de liquide, les phénomènes ayant cours sont alors différents. Ce frittage est possible pour des pièces avec au moins deux matériaux. Le premier restera solide à la température de frittage, tandis que l'autre sera sous forme liquide en cours de frittage. Cette méthode permet de fritter des matériaux pour lesquels la température nécessaire à la diffusion atomique à l'état solide est supérieure à leur température de décomposition.

Deux grands types de frittage en phase liquide peuvent être définis, selon que les phases initialement présentes sont solides ou que l'une d'elle est liquide. Dans ces deux cas, le déroulement de la densification se fait selon une évolution similaire.

*b) Déroulement d'un frittage en phase liquide*

Le frittage en phase liquide est décrit selon trois étapes principales. La première est le réarrangement des particules : la phase liquide formée agit comme un lubrifiant et aide les particules solides à se déplacer les unes sur les autres jusqu'à former un empilement compact stable.

La deuxième étape, nommée « dissolution-précipitation », démarre lorsque les particules ne peuvent plus se réarranger. Il se forme une différence de pression entre la surface libre des grains et la zone où ceux-ci sont en contact les uns avec les autres. Ce gradient de pression forme un gradient de solubilité. Le solide se dissout au niveau des points de contacts, diffuse dans le liquide jusqu'aux surfaces des grains qui ne sont pas en compression pour s'y déposer

par précipitation. La densification peut ainsi continuer mais plus lentement car elle est limitée par la dissolution ou la diffusion de la matière.

La troisième et dernière étape consiste en une évolution de la microstructure : les pores résiduels sont éliminés. Les grains se collent entre eux, et peuvent former un squelette cohérent par coalescence.

*c) Cas d'un frittage avec deux phases initialement solides*

Dans ce cas, un des deux composants va fondre pendant la montée en température et se solidifier lors du refroidissement. L'objet finalement obtenu est généralement constitué de grains existant au sein d'une phase liante aussi appelée matrice. La température d'apparition de la phase liquide dépend de la solubilité des espèces en question.

*d) Cas d'un frittage avec une phase liquide transitoire*

Le composant liquide est généralement un solvant (souvent aqueux) permettant l'établissement de réactions de dissolution. Son but lors de la première étape du frittage sera de servir de lubrifiant entre les grains, tel qu'illustré à la figure I-10. Ce mécanisme peut être aidé par l'application d'une pression sur l'échantillon, qui va aider à mettre en mouvement les grains. La technique de frittage basse température appelée *Cold Sintering*, développée par Clive Randall [16] et brevetée en 2008 est un exemple de frittage avec une phase liquide transitoire et sous charge.

Divers gradients, notamment de pressions entre les points de contacts grain-grain et les zones sans contact d'un compact de poudre humide peuvent se former. Si la matière est soluble, ces gradients vont provoquer le déplacement la matière au niveau des points de contacts à se dissoudre. Le chauffage va ensuite permettre d'atteindre la seconde étape du frittage (partie 2 de la figure I-10). L'eau commence à s'évaporer et s'échapper de l'enceinte. Il se forme alors un phénomène de sursaturation, provoquant la formation de germes cristallins et d'un gel ou une croissance épitaxiale sur les grains voisins. La dernière étape du frittage commence graduellement alors que l'eau résiduelle n'est plus suffisante pour permettre l'existence d'un gel à la surface des grains. Il se produit alors la cristallisation dudit gel. Maria *et al.* [17] présentent une figure résumant les phénomènes mis en jeu durant le *Cold Sintering*, en fonction de la pression, de la température et du temps de cycle (figure I-11).

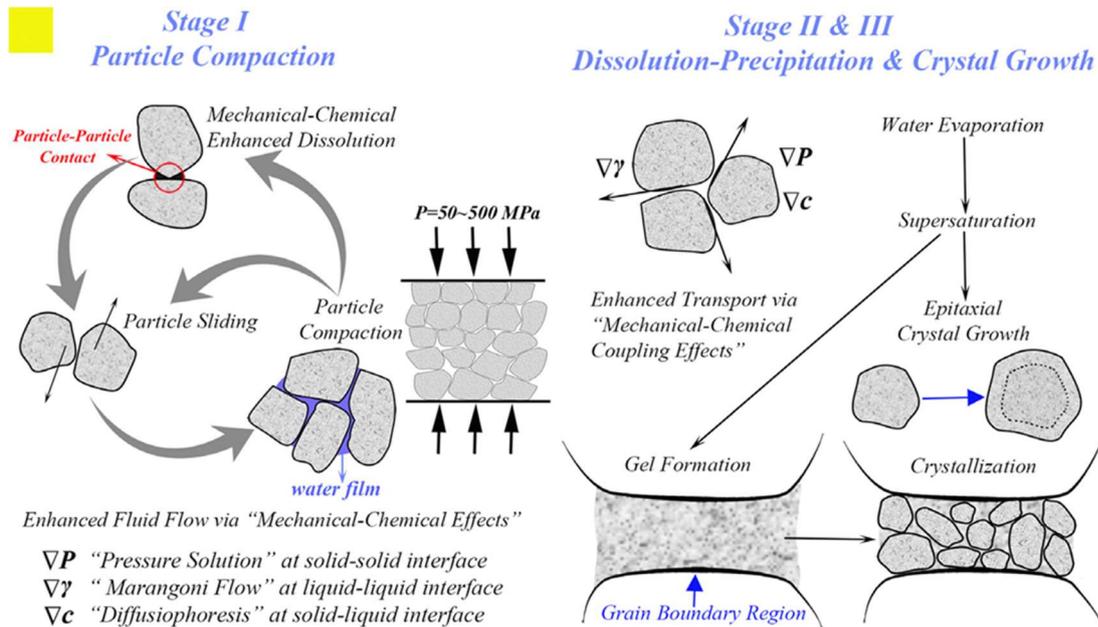


Figure I-10 : Représentation des phénomènes ayant lieu lors d'un frittage en phase liquide avec ajout d'une pression [18]

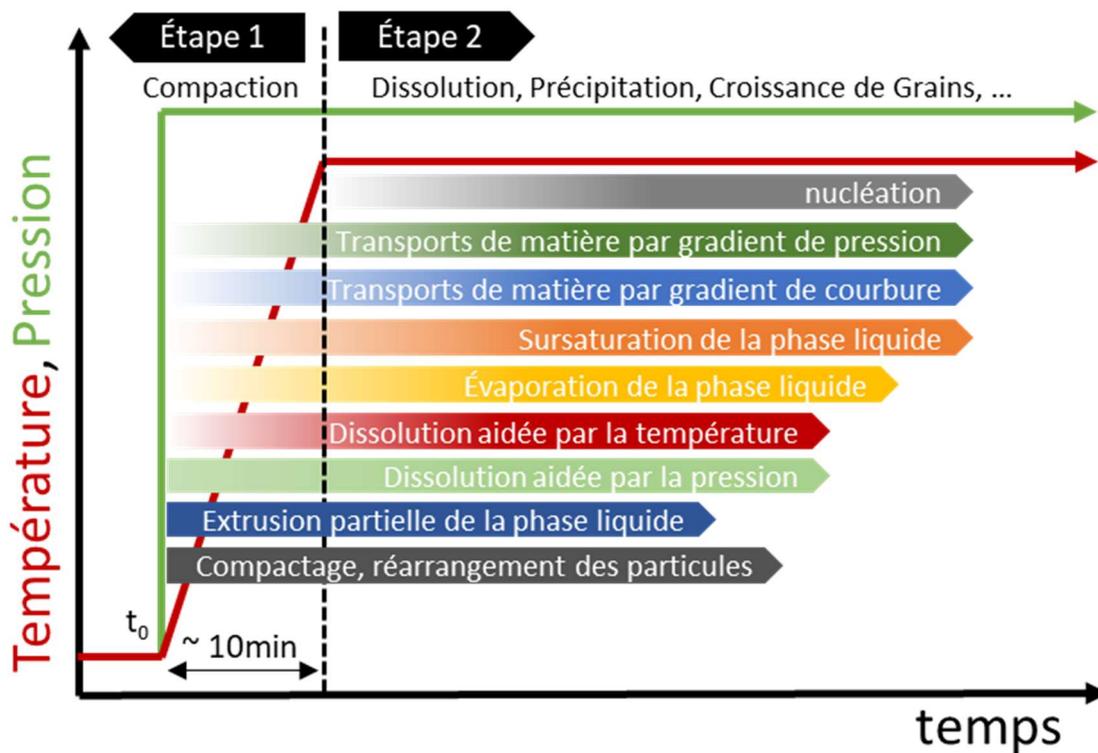


Figure I-11 : Récapitulatif des phénomènes en cours lors du frittage CSP, exemple de frittage avec une phase liquide transitoire [17].

Pour que ce type de frittage fonctionne, il est primordial d'obtenir une bonne mouillabilité de la poudre. Sinon, les particules ne seront pas recouvertes d'un film de solvant et il n'y aura pas de lubrification ou d'échange de matière par manque de surface de contact. Le comportement de la matière lors de la dissolution est aussi critique pour obtenir une bonne

densification, et divers cas sont résumés dans la figure I-12 [19]. Le cas le plus favorable est celui de la dissolution congruente de la matière, où toutes les espèces se dissolvent à la même vitesse. L'évaporation de l'eau dans les étapes suivantes permet la formation de la même phase que celle présente à l'état initial selon les mécanismes décrits ci-avant. Dans le cas d'une dissolution négligeable, l'ajout de précurseurs permet la densification de la matière en saturant le solvant préalablement au mélange avec la poudre. Le cas le plus défavorable est celui de la dissolution incongruente (exemple  $\text{BaTiO}_3$ ), qui voit alors la formation d'une nouvelle phase (dans ce cas un film passif de  $\text{TiO}_2$ ) empêchant la densification.

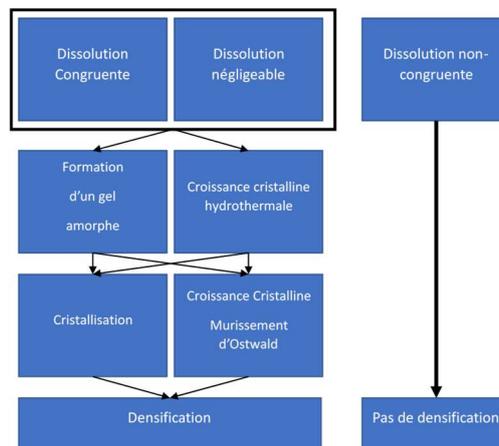


Figure I-12 : Chemins de densification possible en fonction du mode de dissolution des poudres

## D. Description des techniques de frittage

Les modèles descriptifs du frittage ont permis de mieux comprendre les phénomènes responsables de la densification et de mettre au point depuis la seconde moitié du vingtième siècle plusieurs techniques permettant de promouvoir les mécanismes densifiant ou de les activer en utilisant de nouveaux principes physiques. Le but est d'obtenir des microstructures denses et souvent plus fines en consommant moins d'énergie et de temps. Ces différentes techniques sont exposées dans les paragraphes suivants.

### 1. Techniques de frittage naturel pour obtenir des microstructures fines

#### a) *Frittage à vitesse de densification constante*

Ce frittage est semblable par la méthode de chauffage au frittage naturel, mais il fait appel à un principe de paramétrage différent. Pour le frittage naturel, les paramètres de température, de palier, et de vitesse de chauffe sont fixés, ce qui implique une vitesse de densification variable au cours du traitement thermique. Dans le cas du frittage à vitesse de densification constante (RCS – Rate Controlled Sintering), la vitesse de chauffe est variable de façon à rendre constante la vitesse de densification [4].

Huckabee et al [20] listent les avantages du frittage RCS par rapport au frittage naturel. Dans le cas du frittage naturel d'une alumine dopée à 0.1% de MgO, un frittage avec une vitesse de 8°C/minutes jusqu'à 1550°C avec un palier de 90 minutes permet d'atteindre une densité relative de 99%. Ils expliquent que les deux premières étapes de la densification (décrites ci-avant) se déroulent rapidement alors que la dernière étape est plus lente. Le palier est finalement l'étape durant laquelle la densification est la plus lente. Huckabee trouve alors trois désavantages à cette technique : ce traitement favorise la formation d'occlusions de gaz, de pores inclus dans des grains, et une croissance cristalline exagérée lors de la dernière étape de la densification.

L'avantage du RCS est donc de directement contrôler la vitesse de densification, ce qui doit éviter le phénomène de croissance granulaire anormale. La comparaison entre les deux techniques (naturel et RCS) est plus visible avec les graphiques présentés à la figure I-13.

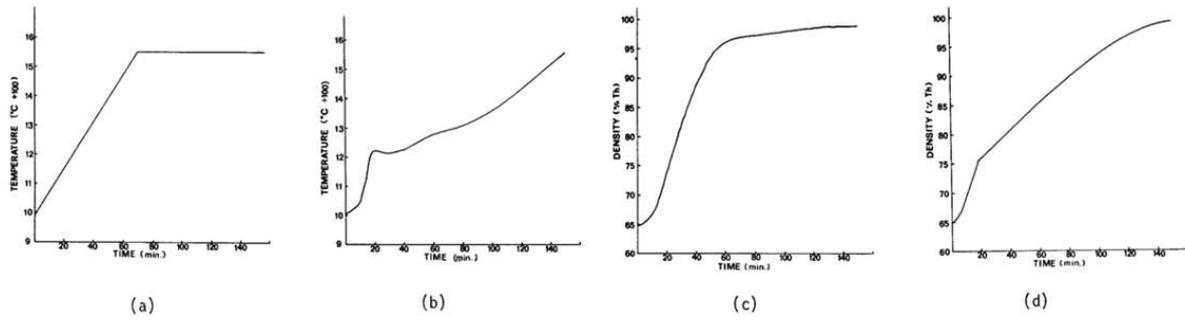


Figure I-13 : Comparaison des courbes température-temps a) et b) et densité-temps c) et d) lors du frittage de l'alumine par : frittage naturel a) et c) et frittage à vitesse de densification contrôlée b) et d) [20]

Les figures I-13 a) et c) correspondent au frittage naturel. Les figures I-13 b) et d) au frittage RCS. On remarque qu'il n'y a pas de palier lors du frittage RCS (figure d) alors que sur la même durée de traitement, la moitié du temps de frittage naturel consiste en un palier de température : le RCS cherche à minimiser la température de frittage de l'échantillon pour ne pas activer de croissance granulaire. On note aussi l'absence d'une étape de densification lente en fin de frittage (figure b pour le RCS) que l'on retrouve pour le frittage naturel. Au final, la densité de l'échantillon fritté par RCS est plus importante que la densité de l'échantillon fritté de manière naturelle. La figure I-14 montre une image MEB obtenue sur une fracture des échantillons d'alumine frittés de manière a) naturelle et b) par RCS. Les grains pour un échantillon obtenu par RCS sont visiblement plus fins que ceux obtenus par frittage naturel. Cette différence est attribuée à la stratégie de minimisation de l'énergie apportée lors du RCS.

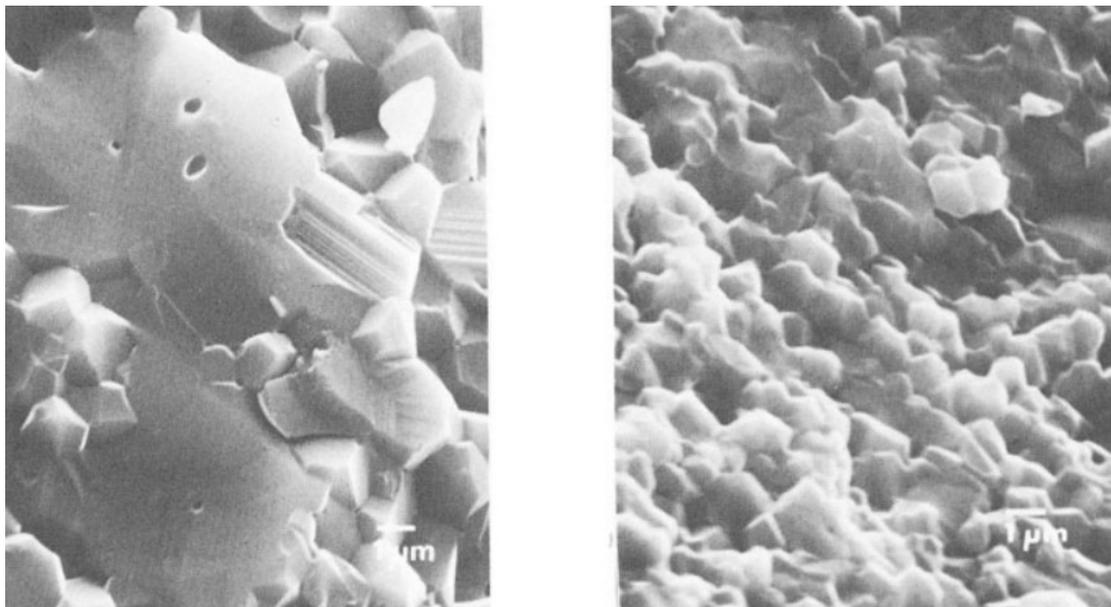


Figure I-14 : comparaison de la taille des grains entre a) frittage naturel et b) frittage à vitesse de densification contrôlée [20]

**b) Fast Firing**

Comme vu précédemment, les phénomènes ayant lieu durant le frittage sont thermo-activés. Il est donc possible de modifier les paramètres liés à la température pour contrôler la microstructure et la rendre aussi fine que possible. La figure I-15 montre les diagrammes d'Arrhénius pour la densification et la croissance des grains. On peut observer la prédominance de ces phénomènes en fonction de la température. Il en résulte que la croissance granulaire peut être limitée en augmentant la vitesse du traitement, tout en cherchant la plus haute température de frittage possible. Cette stratégie correspond à la technique de frittage rapide (*fast-firing*) proposée par Jones et Miles [21] puis développée par R. Brook [22].

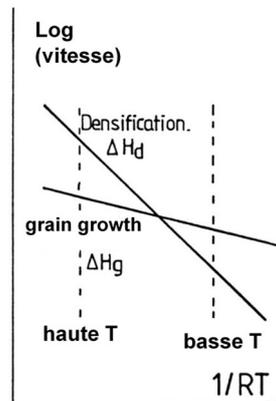


Figure I-15 : Comparaison des vitesses de densification et de croissance des grains en fonction de la température. La densification prédomine pour les températures plus élevées..

Le principal avantage de la technique du *Fast-Firing* (frittage rapide) décrite par Singh [23] est la réduction du temps de traitement qui amène à des économies d'énergie et de temps de travail. Il est toutefois nécessaire d'utiliser des matériaux et des fours adaptés aux vitesses de chauffe élevées.

Un des principaux facteurs limitants de cette technique est la contrainte thermique appliquée à l'objet à fritter. Passé un certain gradient thermique, la pièce à fritter va casser. Singh présente, à titre d'exemple, une équation pour un objet cylindrique et de longueur infinie(5) :

$$\Delta T = \frac{(r^2 - x^2)h}{4a} \quad (5)$$

Avec  $\Delta T$  la différence de température maximale avant rupture de la pièce,  $r$  le rayon de la pièce (cm),  $x$  la distance depuis l'axe de révolution du cylindre (cm),  $h$  la vitesse de chauffe de la pièce ( $^{\circ}\text{C/s}$ ) et  $a$  la diffusivité thermique ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Cette équation et toutes celles adaptées à la géométrie considérée permettent de fixer la vitesse de chauffe maximale admissible sans rompre les pièces à fritter. Le *fast firing* est réalisé grâce à des fours tunnels, la pièce traversant d'abord une zone de préchauffage, puis la zone de frittage et enfin une zone de refroidissement. La vitesse de passage entre chacune de ces zones permet de contrôler les vitesses de chauffe et de refroidissement en accord avec l'équation précédente (5).

Venkatachari et al. [24] ont étudié le frittage d'une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (nanométrique, produite *in-situ*) par cette technique ; les résultats sont présentés aux figures I-16 et I-17. Ils ont utilisé des vitesses de chauffe (250 jusqu'à 750°C/min), des températures (700°C à 1500°C) et des temps de palier variables (1 à 5 minutes). La densité maximale obtenue était supérieure à 95% pour un traitement à 1400°C pendant quelques minutes tout en conservant une taille de grains nanométrique, comme le montre la microstructure de la figure I-17.

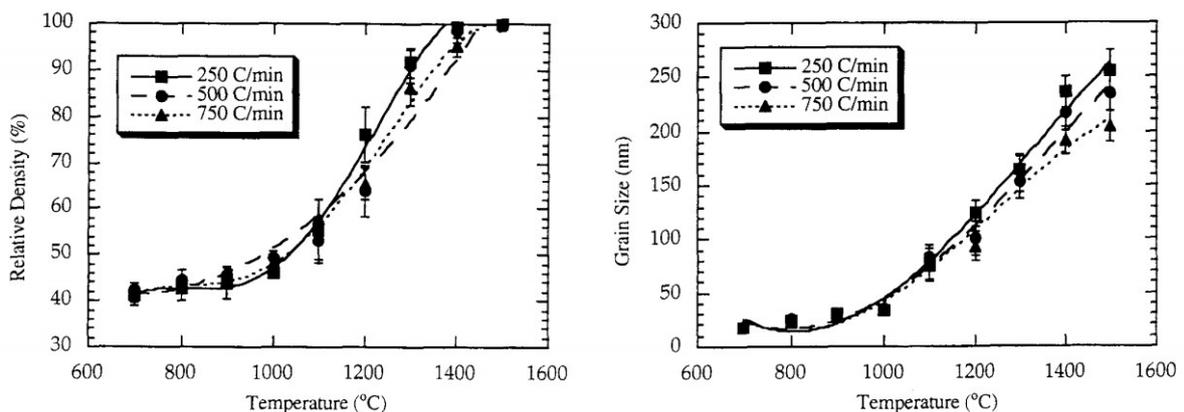


Figure I-16 : Établissement de la densité et de la taille des grains en fonction de la température. [24]

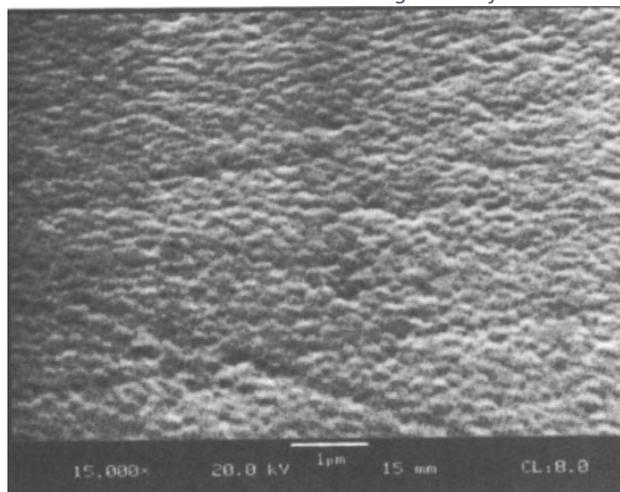


Figure I-17 : Observation MEB sur un échantillon après polissage et attaque thermique (1400°C – 2min – 500°C/min) [24]

c) *Two-Step Sintering*

Le frittage à deux étapes (*Two-Step Sintering* - TSS) a été présenté pour la première fois par Chu et al [11] en 1991. Pour cette méthode, le cycle comprend un premier palier à basse température  $T_1$  (voir figure I-18 a) suivi d'un second palier à plus haute température  $T_2$  [25].

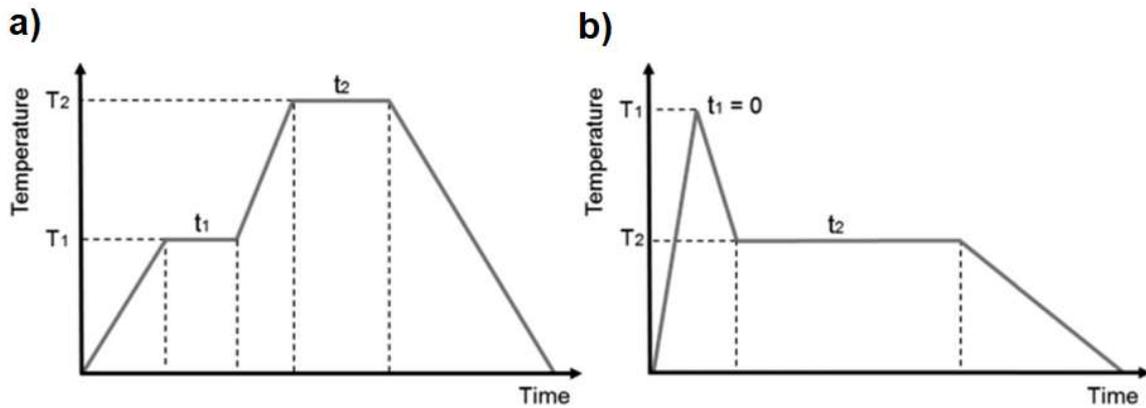


Figure I-18 : Méthodes de frittage à deux étapes : stratégie de Chu et al a) et stratégie Chen et Wang b) [26]

La microstructure de la céramique n'évolue pas de la même manière selon que l'on utilise le frittage naturel ou le TSS de Chu. Pour cette dernière, la première étape à basse température conduit à l'élimination des plus petits grains et permet d'obtenir une répartition plus homogène de la taille des grains à l'issue de l'étape initiale du frittage comme le montre le schéma de la figure I-19. Cette homogénéité accrue limite la formation de gradients de densité dans le matériau durant les étapes suivantes et impacte au final la microstructure.

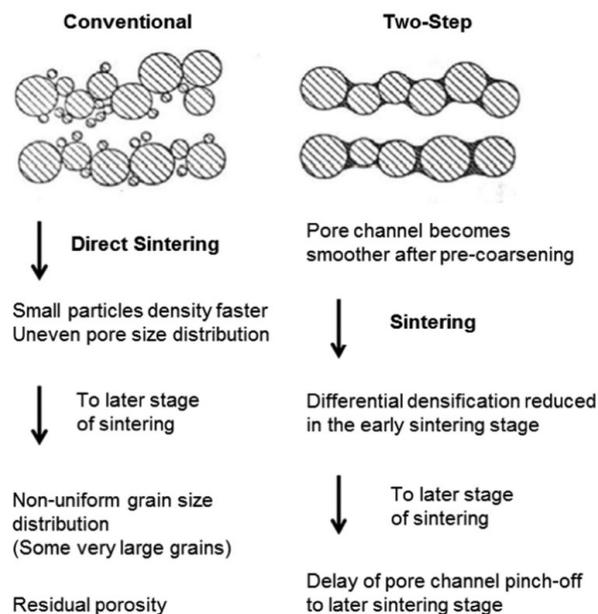


Figure I-19 : Évolution de la microstructure en fonction du type de frittage [25]

Le TSS a été comparé à un frittage naturel de la même poudre d'alumine. Il en est ressorti que la TSS proposée par Chu permet d'obtenir des échantillons plus denses, 99,6% contre 97,5% avec une taille des grains plus faible (1.27 contre 1.47  $\mu\text{m}$ ) comme illustré à la figure I-20.

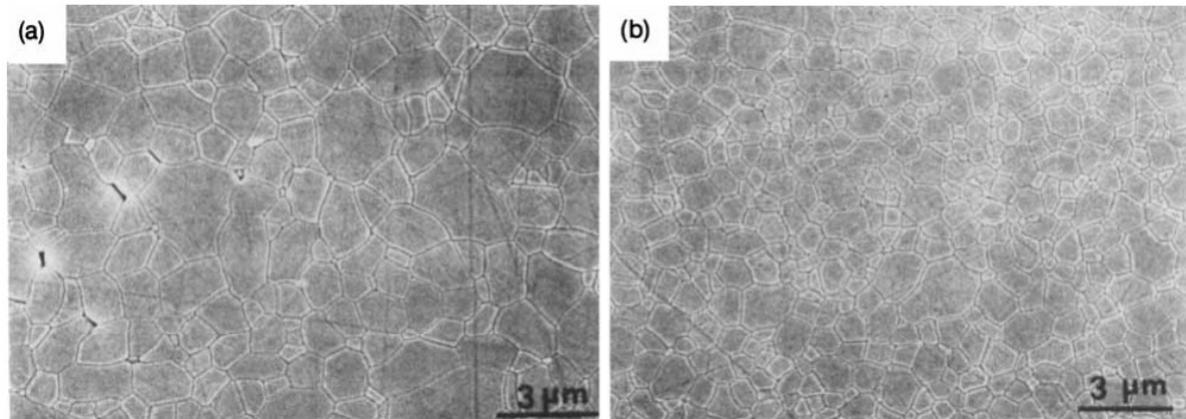


Figure I-20 : comparaison des microstructures pour le frittage d'alumine par méthode : naturelle a) et Two-Step Sintering b)

Cette méthode a été modifiée par Chen et Wang [26] en 2000 en proposant une logique inversée : l'objet à fritter est soumis à une température élevée sans palier puis est refroidi à une température de palier plus basse selon le schéma de la figure I-18 b), les températures  $T_1$  et  $T_2$  étant choisies de manière empirique [27].

Dans leur article [26], Chen et Wang expliquent que l'objectif est d'obtenir une densité minimale, en général supérieure à 75% de la densité théorique à l'issue de la première étape, ce qui permet de créer suffisamment de points triples qui vont figer les joints de grains avec des pores instables (comme illustré à la figure I-2). La deuxième étape sert à activer les phénomènes de diffusion aux joints de grains pour éliminer cette porosité sans risquer le phénomène de ségrégation pore/joint de grain.

Dans le cas de la zircone yttrée (3% molaire – grains de 75nm), des essais comparatifs entre frittage naturel et TSS ont été réalisés par Mazaheri et al [28]. Les résultats présentés au tableau 3 montrent une augmentation de la densité et une réduction de la taille des grains en utilisant un frittage à deux étapes.

Tableau 3 : Récapitulatif des résultats de Mazaheri et al [26].

Technique	Paramètres	Densité Relative	Taille des grains
Single-step	Chauffage 5°C/min, 1500°C pendant 8h	97.7%	275 nm
Two-step	5°C/min, 1300°C pendant 1 minute, refroidissement 50°C/min, 1250°C pendant 12 heures	98.8%	153 nm

Dans le cas de biocéramiques telles que l'hydroxyapatite, la technique de Chen et Wang permet de réduire fortement la taille finale des grains. Ainsi, une poudre nanométrique avec une taille moyenne des grains de 83nm a été densifiée par TSS (6°/min, 900°C-60s puis 800°C-20h) à 98.8% en gardant une taille nanométrique des grains de 153nm contre 98.3% de densité et 1.7µm de taille des grains pour le frittage naturel (6°/min, 1100°C-60s) [27].

*d) Conclusion pour les techniques de frittage naturel*

Les techniques discutées jusqu'à présent ont pour objectif de limiter la croissance des grains sans parvenir à éliminer totalement la porosité. Pour gagner en densité, il faut « assister » le frittage, comme c'est le cas pour les techniques qui sont présentées ci-après.

## 2. Application d'une pression : *Pressage à chaud*

### a) Généralités

Comme décrit ci-avant, la force motrice du frittage est proportionnelle au rapport entre l'énergie des interfaces et le rayon de courbure des grains considérés. Un moyen de modifier le frittage revient à augmenter cette force motrice, par exemple par l'application d'une pression extérieure apportant une énergie supplémentaire. Cette pression peut être appliquée uniaxialement (*hot pressing - HP*) ou isostatiquement (*hot isostatic pressing - HIP*). La force motrice du frittage devient alors proportionnelle à (4) [2] :

$$F \sim \frac{-2\gamma}{r} + P_{ext} \quad (4)$$

Avec  $\gamma$  l'énergie interfaciale,  $r$  le rayon de courbure des grains au niveau de leur contact, et  $P_{ext}$  la pression appliquée. Au début du frittage, la pression appliquée macroscopiquement à la surface de l'échantillon se concentre sur les points de contacts entre les grains alignés dans l'axe de la force exercée. Ces points de contacts ayant une surface cumulée inférieure à la surface de l'échantillon, la pression réelle subie aux points de contacts est supérieure à la pression appliquée à l'échantillon. La contrainte exercée va donc fournir une énergie supplémentaire au gradient de potentiel chimique. À haute température, la pression permet d'initier des déformations plastiques dans l'objet à fritter, avec possibilité de glissement aux joints de grains. La différence entre les forces motrices pour un frittage naturel et un frittage sous charge peut être visualisée à la figure I-21.

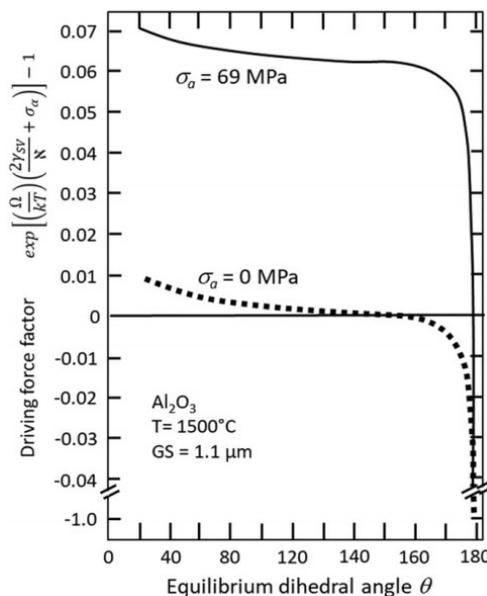


Figure I-21 : Évolution de la force motrice en fonction de l'angle dièdre et de la pression (appliquée par pressage isostatique à chaud) [29]

L'intérêt du pressage à chaud, en plus de pouvoir densifier à plus basse température, tient dans la possibilité de fritter des matériaux qui se dégraderaient du fait de hautes températures nécessaires à leur densification, comme par exemple des ferrites zinc-lithium [30].

#### *b) Pressage à chaud uniaxial*

Le pressage à chaud (*Hot pressing* – HP) est une technologie décrite pour la première fois par Murrey et al [8] au M.I.T. en 1958. Il s'agissait alors de comprimer uniaxialement une pièce à une pression minimale de 100 bars avant de la chauffer à des températures de plus de 1000°C. À l'époque, l'intérêt était de diminuer tant la température que la durée du frittage. Les autres avantages considérés sont le meilleur contrôle de la microstructure, apporté par le contrôle de la pression [31], et une meilleure précision dans les dimensions des pièces. Pour augmenter la productivité de cette technique, un procédé de pressage à chaud en continu a été développé dès 1968 par Philips [30].

Dahl et al. [32] ont densifié de la zircone yttrée par HP (25MPa, 1300°C-1h) et par frittage naturel (1500°C-12h) et ont obtenu des échantillons denses à 99.3% avec des grains de 0.7µm contre 97.4% et des grains de 12µm pour le frittage naturel.

Le pressage à chaud (20MPa – 1200°C-2h) d'une poudre commerciale d'hydroxyapatite de 45nm (Halouani et al. [33]) a permis d'obtenir des échantillons denses à 99.5% avec une taille de grains de 0.4µm au lieu de 95.5% de densité et 3µm pour du frittage naturel (1250°C-2h).

#### *c) Pressage isostatique à chaud*

Le développement du pressage isostatique à chaud (*Hot Isostatic Pressing* – HIP) à partir de 1955 [1] afin de produire des pièces destinées à l'industrie nucléaire [34] a permis d'obtenir des pressions beaucoup plus élevées (500MPa) et mieux réparties qu'en uniaxial, avec des températures de traitement jusque 2200°C. [35] Les principaux avantages du HIP sont : une pression plus élevée promouvant la densification, un meilleur transfert de chaleur et l'obtention d'une microstructure plus fine et non orientée. De ce fait, des matériaux plus sensibles aux variations de températures, ou des pièces plus complexes, peuvent être densifiés à 100%. La mise en œuvre est toutefois longue et coûteuse (utilisant des gaz coûteux tel que l'argon).

Wakai et al. [36] ont réalisé une étude similaire en soumettant une poudre de HA à un cycle HIP (203 MPa-1000°C-2h), et l'ont comparée aux résultats d'un frittage naturel à 1150°C pendant 2h. Si les deux échantillons avaient des densités similaires (99.9% pour le HIP contre

99.7% pour le naturel), le HIP a permis d'obtenir une microstructure plus fine ( $0.64\mu\text{m}$ ) qu'en frittage naturel ( $2.5\mu\text{m}$ ).

Le pressage isostatique à chaud peut également être utilisé comme post-traitement de préfrittés jusqu'à la fermeture complète de la porosité pour terminer la densification tout en limitant la croissance granulaire. Un exemple est donné par Druschitz et Schroth [37] sur des échantillons de zircone yttrée préfrittés à une densité de 95% puis traité à  $1200^\circ\text{C}$ , 205MPa pendant 2h. Le post-HIP a permis d'obtenir des échantillons denses à 99.5% avec des grains de  $0.3\mu\text{m}$ , contre 98.5% et  $0.5\mu\text{m}$  pour du frittage naturel, en éliminant la porosité fermée de l'échantillon, sans pouvoir éliminer la porosité ouverte.

*d) Conclusion pour le pressage à chaud*

L'apport d'une pression extérieure permet de réduire les températures de traitement nécessaires à la densification des céramiques, tout en apportant la possibilité d'obtenir des microstructures plus fines.

### 3. Application d'une pression et d'un champ électrique : Frittage SPS

#### a) Généralités

Le frittage 'Spark Plasma Sintering' (frittage par étincelle de plasma – SPS) s'apparente à un dispositif de frittage sous charge (Pressage à chaud – Hot Pressing), la chaleur étant fournie par l'application d'un courant électrique. Cette technique a été inventée dans années 1960 [9] et commercialisée depuis les années 1990 par Sumitomo.

La dénomination 'SPS' n'est pas la seule utilisée pour nommer le process décrit ci-après (voir la figure I-22) [38]. D'un point de vue général, on retrouve le nom de FAST (Field Assisted Sintering Technique) qui peut aussi couvrir d'autres technologies telles que le frittage flash. L'intérêt de cette technique est la capacité à chauffer rapidement l'échantillon, avec des vitesses de chauffe pouvant atteindre 200°C/min, permettant des cycles de traitement complet ne durant que quelques minutes.

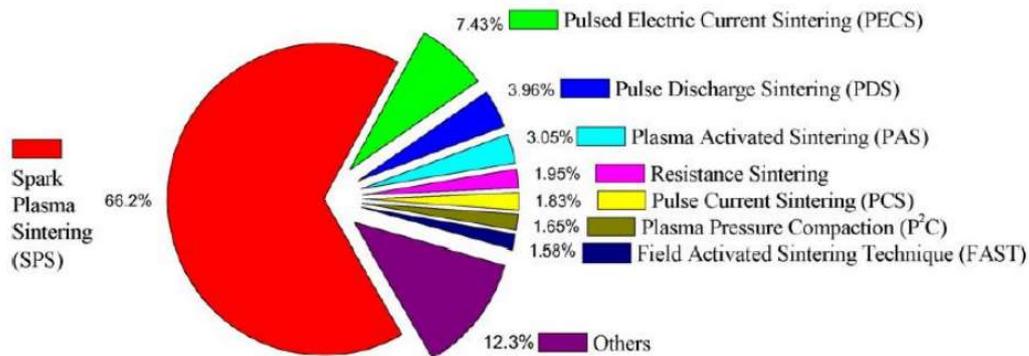


Figure I-22 : Usage des différentes dénominations pour le SPS [39].

Les propriétés électriques du matériau et de la matrice vont influencer le mode de chauffage en SPS : Si le matériau de la matrice a une conductivité plus élevée, le courant électrique passera de préférence par celle-ci. La pièce à fritter sera alors plutôt chauffée par conduction de la chaleur produite au sein de la matrice. Dans les autres cas, la chaleur sera produite dans la matrice et la pièce à traiter, voire préférentiellement dans la pièce à traiter.

Un dispositif SPS typique contient plusieurs pièces mobiles : une matrice et deux pistons en graphite en contact avec l'échantillon à fritter. Des 'spacers' sont placés pour transmettre les efforts électriques et mécaniques sans risquer d'endommager les électrodes. Le bon contact -tant électrique que thermique – entre l'outillage et la poudre est assuré par une feuille de graphite (Papyex). Cette feuille sert aussi à atténuer l'usure des pistons et de la matrice en facilitant le démoulage. Une couverture en feutrine entoure la matrice pour réduire les pertes

par rayonnement. Des températures allant jusqu'à 2400°C peuvent ainsi être atteintes. Dans le cas où des pressions supérieures à 100MPa doivent être imposées, des matrices en acier ou en carbure – Typiquement WC-Co – sont utilisées, mais avec des températures maximales moins élevées.

*b) Mécanismes de densification*

L'originalité de la technique de frittage SPS réside dans l'interaction entre la matière et le courant électrique envoyé dans le système. Donc, la compréhension des mécanismes densifiant commence par l'étude des propriétés électriques et thermiques des matériaux utilisés. Il est important de noter que ces propriétés, notamment la conductivité électrique, évoluent en fonction de la température du matériau ou de son taux de densification par exemple.

La compréhension des mécanismes de frittage est rendue plus complexe encore par l'absence de consensus concernant les mécanismes supposés et confirmés. Trois axes de discussions émergent :

- L'effet des vitesses de chauffage élevée.
- L'effet du courant sur les mécanismes de densification et croissance des grains.
- La pertinence de la comparaison entre le SPS et d'autres techniques pour lesquelles les mesures en températures sont réalisées selon des principes différents.

Parmi la pléthore des articles traitant de la question, quelques publications ont été sélectionnées afin de résumer l'état de ces discussions.

Dans sa thèse, M. Demuynck [39] présente une étude comparative du SPS et du Hot Pressing dans le cas de poudres d'alumine pour mettre en avant les différences attribuées au champ électrique. Le frittage a été réalisé avec des paramètres identiques (16MPa, 1300°C). Il en est ressorti que le SPS permet systématiquement d'obtenir des échantillons plus denses que le HP. Ces résultats montrent l'influence bénéfique du champ électrique sur la densification de l'alumine même pour des vitesses de chauffe lentes (10°C/min). Il est donc confirmé que les performances du SPS ne sont pas attribuées au seul effet cinétique.

L'hypothèse de l'existence de décharges d'électricité et de plasma (d'où l'origine du nom 'SPS') a été émise par l'équipe de Tokita [40]. Ces décharges ont été observées par Zhang et al [41] durant le frittage d'une poudre de cuivre, l'étincelle de plasma ayant provoqué une

fusion locale de la particule menant à la formation de structures caractéristiques comme illustrées à la figure I-23. Un autre effet de ce plasma est le nettoyage de la surface des poudres, qui augmente leur réactivité en éliminant la couche d'oxyde en surface, tel qu'observé par Anderson [42].

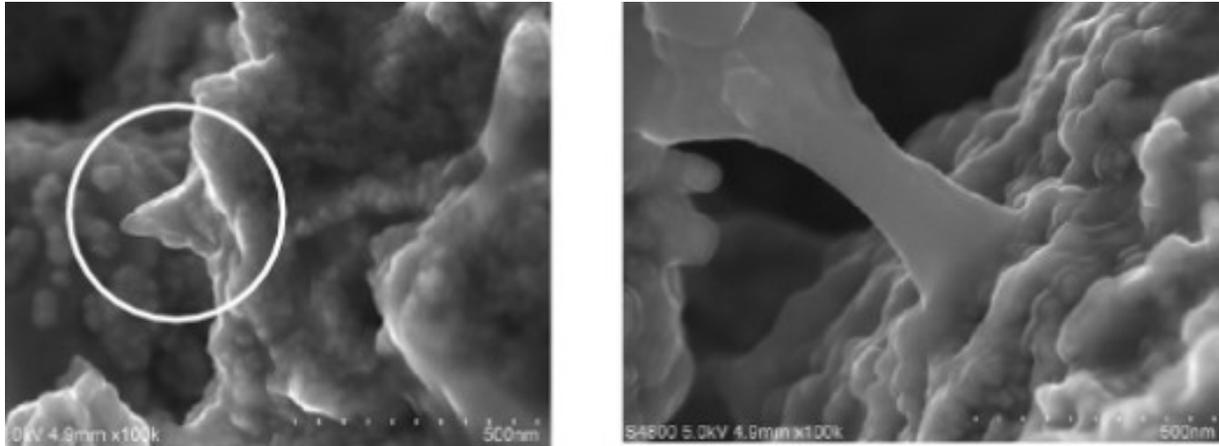


Figure I-23 : Observations par Zhang et al [42] de la formation de ponts par décharge de plasma, et schéma explicatif.

Le plasma est un mécanisme opérant principalement au début du frittage. En effet, le plasma ayant besoin de vide pour se former, la disparition progressive de la porosité entraîne automatiquement sa disparition [43], toutefois même en l'absence de décharge, le courant électrique provoque l'accroissement du diamètre des cous [44]. L'apparition du plasma dépend aussi des propriétés du matériau à traiter. Ainsi Chaim [45] réfute l'existence d'étincelles de plasma dans les échantillons céramiques en argumentant que la différence de conductivité électrique entre la matrice de pressage (graphite : 8000S/cm) et celle des céramiques traitées (au mieux de l'ordre de 10 $\mu$ S/cm) impose le passage de l'électricité exclusivement par la matrice de pressage.

### c) Exemple d'application

Le frittage SPS de la zircone yttrée (GS<50nm) a été réalisé par Dhal et al. [32]. La densité des échantillons SPS (5 minutes à 1150°C et 70MPa) est supérieure à 98% avec des grains submicroniques (Figure I-24b), contre 97.4 % pour un échantillon fritté de manière naturelle selon un cycle plus lent (1500°C-12h) qui présente des grains de 10 $\mu$ m avec des pores séparés des joints de grains (Figure I-24a).

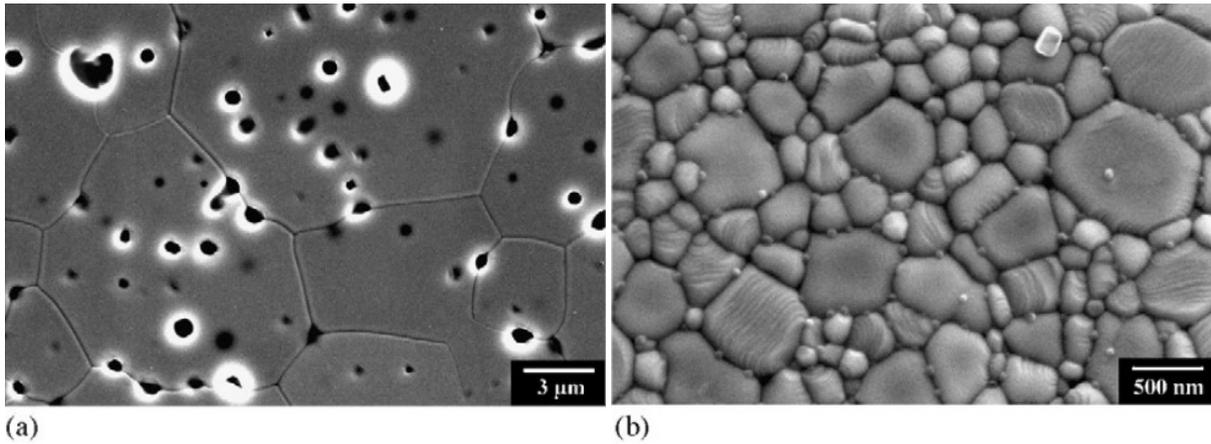


Figure I-24 : Comparaison des microstructures pour une zircone frittée par technique naturelle a) ou par SPS b)

Le frittage de l'hydroxyapatite à partir d'une poudre granulée et jusqu'à une densité de 99.6% a pu être réalisé par SPS (Gu *et al.* [46]) avec une croissance granulaire limitée (de 3,5 à 5μm). Un résultat intéressant présenté à la figure I-25 montre que la taille des grains ne semble pas croître de manière exponentielle avec la température, malgré la densité élevée obtenue pour ces échantillons.

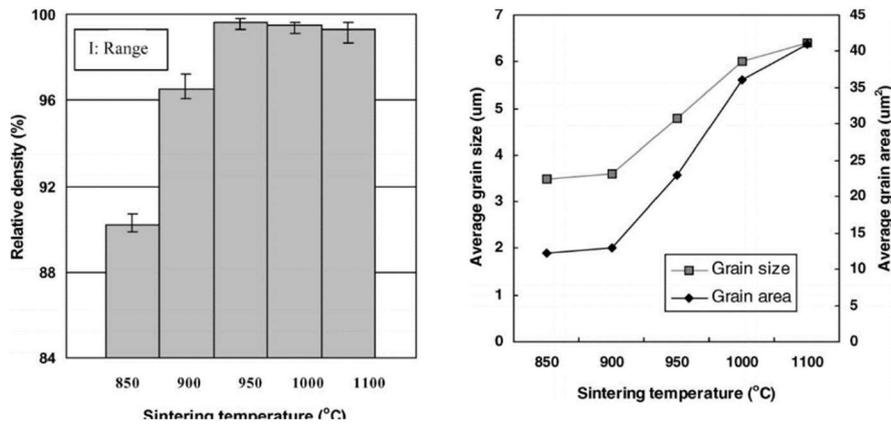


Figure I-25 : densité et taille de grains pour des échantillons d'hydroxyapatite fritté par SPS [47].

d) *Conclusion pour le SPS*

En conclusion, l'intérêt du frittage SPS réside dans l'effet possible de plusieurs champs appliqués :

- La pression, qui promeut la densification par l'application d'une contrainte mécanique aux points de contacts entre les grains.
- La vitesse de chauffe élevée, qui va inhiber les mécanismes de diffusion non densifiant pour atteindre plus rapidement les domaines de hautes températures où les mécanismes densifiant prévalent.
- L'effet du champ électrique, lequel accroît la réactivité des poudres et initie des phénomènes d'électromigration dans certains cas.

L'intérêt de la technique SPS (70MPa – 5 min) comparé au HP (25MPa – 1h) par Dahl [32] sur de la zircone yttrée tient dans les temps de traitement : Dahl montre que le SPS permet d'atteindre des densités élevées (supérieures à 96%, voir la figure I-26) en 5 minutes de palier contre 1 heure en HP ainsi qu'à des températures inférieures de 100°C par rapport aux températures de frittage classiques. Cette forte vitesse de traitement n'est pas nécessaire pour l'obtention de bonnes propriétés, mais permet une économie de temps non négligeable.

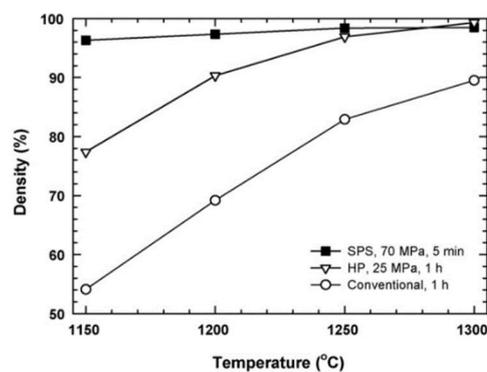


Figure I-26 : Comparaison entre Frittage Naturel et Hot Pressing [32] et SPS

#### 4. Application d'une pression en présence d'un solvant : *Cold Sintering*

##### a) Généralités

Jusqu'à présent les phénomènes de frittage décrits étaient basés sur des phénomènes de diffusion d'espèces à haute température. Le Cold sintering se base sur des phénomènes naturels différents : érosion des roches, dissolution puis précipitation de la matière (formation de la nacre des perles) ou bien des cycles complexes d'humidification et de séchage des roches (formation d'opales).

Le *Cold sintering Process* CSP (en français Procédé de frittage à froid) est une technique récente, développée par Clive Randall à l'Université d'état de Pennsylvanie dès 2008. Le premier brevet pour cette technique a été déposé en 2008 par la PennState Research Foundation et délivré en 2020 [16]. Depuis lors, de nombreux matériaux ont été densifiés par cette technique, avec une focalisation particulière sur les matériaux pour l'électronique. Le CSP a donc été appliqué à des oxydes, des chlorures, des tellures et des phosphates dont l'hydroxyapatite (voir annexe 1) comme expliqué au tableau 4.

Tableau 4 : Ensemble des matériaux densifiés par CSP en 2016, classés en fonction du nombre d'éléments [18]

Available inorganic materials for Cold sintering			
Binary compounds	Ternary compounds	Quaternary compounds	Quinary compounds
MoO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LiFePO <sub>4</sub>	Li <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub>
WO <sub>3</sub>	CsSO <sub>4</sub>	LiCoPO <sub>4</sub>	Ge <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
			Li <sub>0.5x</sub>
			Bi <sub>1-0.5x</sub>
			Mo <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	
ZnO	K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(LiBi) <sub>0.5</sub> MoO <sub>4</sub>	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnMoO <sub>4</sub>		
CsBr	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		
MgO	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
PbTe	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	LiVO <sub>3</sub>		
NaCl	BiVO <sub>4</sub>		
ZnTe	AgVO <sub>3</sub>		
AgI	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>		
CuCl	BaTiO <sub>3</sub>		
ZrF <sub>4</sub>	NaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
ZrO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaMoO <sub>4</sub>		
	Cs <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
	Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>		
	KPO <sub>3</sub>		

Clive Randall décrit le frittage CSP comme le pressage à chaud d'une poudre humide au sein d'une enceinte non étanche. La densification a lieu principalement grâce à des phénomènes

de dissolution et recristallisation décrits par C. Randall [17]. Les températures de densification varient selon les matériaux (cf Annexe 1) mais sont situées entre 120°C pour des matériaux tels que ZnO [47] et 300°C environ pour de la silice [48]. La poudre doit avoir une taille de particules inférieure à 50 microns [19] pour subir ce qui est décrit comme étant un processus similaire à des phénomènes naturels comme l'érosion des roches et les dépôts de minéraux au niveau de sources hydrothermales [49]. La pression est typiquement située aux alentours de 350MPa, avec quelques exemples d'essais à plus haute pression [50].

### b) Technologie

D'un point de vue technologique, la poudre à densifier est d'abord humidifiée avant pressage, soit par ajout d'eau et mélange dans un mortier ou par usage d'une enceinte climatique [18]. Le frittage se fait alors dans une cellule de pressage adaptée, équipée d'un collier chauffant et d'un thermocouple tel qu'illustré à la figure I-27. Les basses températures de densification permettent au CSP de densifier des composites céramique-polymère autrefois irréalisables, tel que SiO<sub>2</sub>-PTFE [49] ou Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-PTFE [18] [19]. Dans ce dernier cas, il est même possible de s'abstenir d'une cellule de pressage : un empilement de bandes de céramique et de polymère sont directement placées dans la presse.



Figure I-27 : Montage CSP utilisé par Clive Randall à la PennState University

### c) Paramètres d'influence

#### (1) Effet du solvant

Comme expliqué au chapitre 1, l'affinité entre solvant et poudre est un paramètre critique pour le fonctionnement du CSP. Pour résumer, il y a deux cas de dissolution qui sont non-optimaux pour la densification par CSP : une faible solubilité de la matière dans l'eau et une

dissolution incongruente. Pour résoudre ce problème, une solution envisageable est de faire varier le pH de l'eau adjointe au système, ou de changer totalement de solvant.

Ainsi, Pereira da Silva et al [51] ont étudié la densification du NASICON ( $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  – 50nm) par CSP (300MPa – 250°C – 10 minutes – 10% de solvant) en modifiant le pH de l'eau par ajout de 1M de différents produits : hydroxyde de sodium ou de potassium, acide nitrique ou acétique (Figure I-28) et montrent que la densification n'est observable qu'avec l'ajout soit de base forte ou d'acide fort.

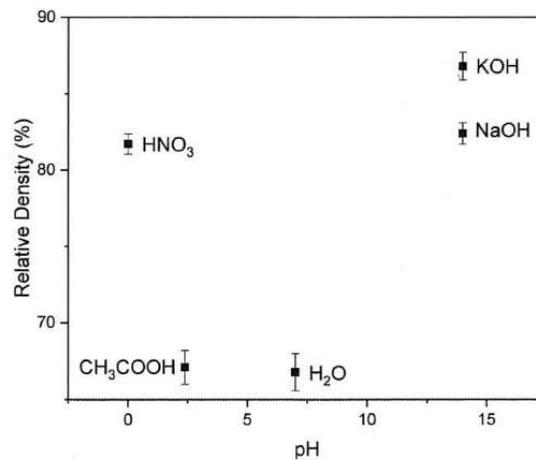


Figure I-28 : densité finale obtenue pour un NASICON en fonction du type de solvant [51]

Gonzalez et al [52] ont étudié l'effet de l'ajout d'acétate de zinc dissous dans l'eau sur la température de début de densification de ZnO par CSP (1.6% de solvant – 100MPa). Gonzalez (Figure I-29) montre que l'acidification du solvant permet d'obtenir la température de début de densification à la température ambiante sans dépendre de la pression appliquée. Dans le cas d'un solvant aqueux pur, la température de début de densification passe de 130°C à 90°C avec l'augmentation de la pression (de 50 à 150MPa) comme présenté à la figure I-29. L'auteur note qu'à 100, 125 et 150MPa, l'ajout d'eau distillée avec acétate de zinc permet d'atteindre une plus haute densité qu'avec l'eau pure (97.8% contre 91.3% à 150MPa).

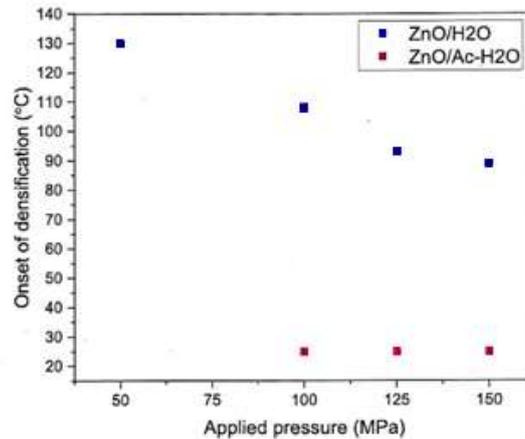


Figure I-29 : Effet de l'acétate de zinc sur le frittage de ZnO par CSP [53] : en abscisses la pression appliquée en MPa. En ordonnée la température à partir de laquelle un retrait peut être observé. Le point à 50MPa est issu de la littérature [53]

Bouville et Studart [49] ont quant à eux étudié l'influence du type de solvant sur le frittage (25°C-30 minutes – 800MPa) de carbonate de calcium (37nm). La figure I-30 montre la densification de la poudre sèche, mélangée à de l'eau ou à de l'huile de paraffine. Il apparaît que l'huile de paraffine est moins efficace qu'un pressage uniaxial classique pour lequel la densité obtenue est de 68%. L'ajout d'eau permet en revanche d'atteindre une densité supérieure à 80% après 30 minutes de pressage.

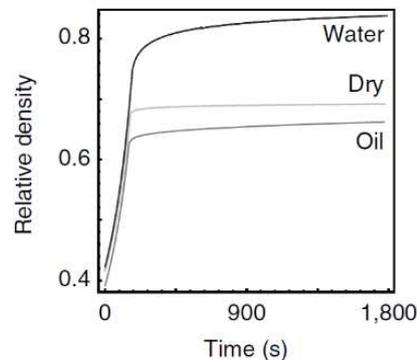


Figure I-30 : Effet du solvant sur la densification de CaCO3 [50]

## (2) Effet de la pression

Bouville et Studart [49] ont densifié la même poudre par CSP (20% m d'eau – 25°C) en faisant varier la pression de 10 à 800MPa (Figure I-31). La densité maximale est obtenue pour une pression maximale de 800MPa, et atteint les 96% de densité.

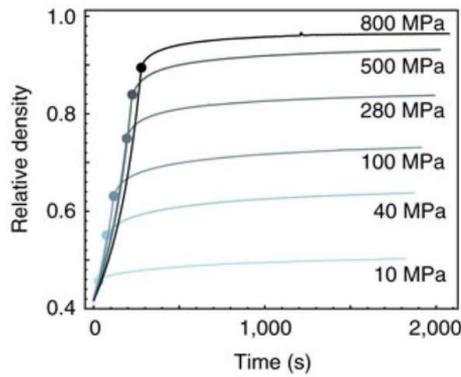


Figure I-31 : Densification de  $\text{CaCO}_3$  en fonction de la pression [49]

L'influence de la pression a également été étudiée par Leng et al [54] pendant le frittage CSP (30% m d'eau – 140°C – 60min) de  $\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ . Les résultats présentés à la figure I-32 montrent que la densité passe de 70% à 83% lorsque la pression augmente de 300MPa de 800MPa. La densité obtenue dans la gamme de pression étudiée semble atteindre un plateau aux fortes pressions.

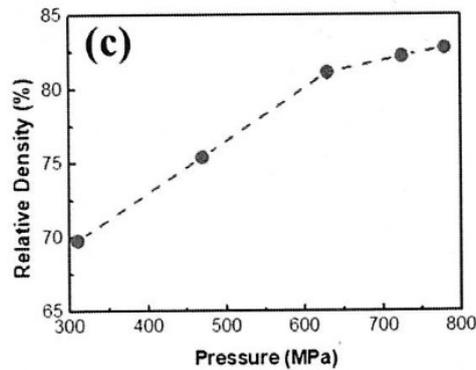


Figure I-32 : Densité en fonction de la pression pour le frittage d'un silicate complexe [54]

Seo et al [55] ont comparé l'effet de la pression sur la densification à 240°C entre le *cold sintering* et le pressage uniaxial à sec d'une poudre de  $\text{LiFePO}_4$ . L'humidification a été réalisée en plaçant la poudre au-dessus d'un bain d'eau chauffée à 80°C pendant 30 minutes. La figure I-33 illustre les densités obtenues après traitement en fonction de la pression appliquée, laquelle varie de 50 à 700MPa. Seo observe ainsi une évolution de la densité des échantillons traités par CSP jusqu'à 85% pour une pression de 700MPa ce qui confirme les résultats de Hong [56], Bouville [49] et Leng [54], à savoir un effet bénéfique de la pression sur la densité. Le pressage à sec ne permet pas d'atteindre une densité supérieure à 65% pour une pression de 450MPa.

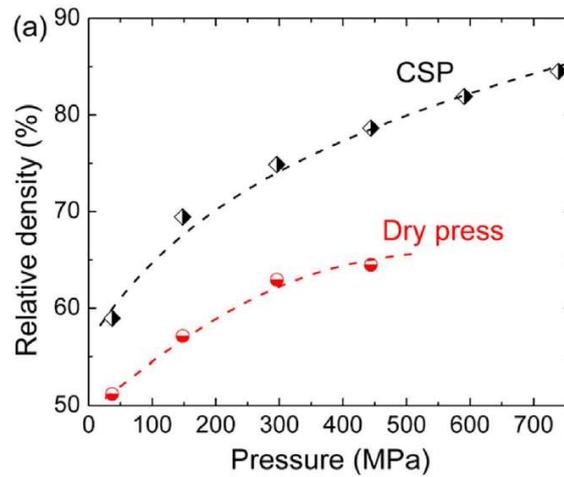


Figure I-33 : Densité de  $\text{LiFePO}_4$  en fonction de la pression, comparée au pressage uniaxial à sec, la température étant identique et fixée à  $240^\circ\text{C}$  [55]

Enfin, Guo et al [59] ont étudié l'influence la pression sur le frittage d'un composite céramique polymère  $\text{Na}_2\text{MoO}_7$ -PEI (Figure I-34). Il a été remarqué entre autres que la proportion de polymère a peu d'influence sur la densité finale obtenue, la pression restant un paramètre plus important. L'évolution de la densité en fonction de la pression est similaire aux résultats des auteurs précédents.

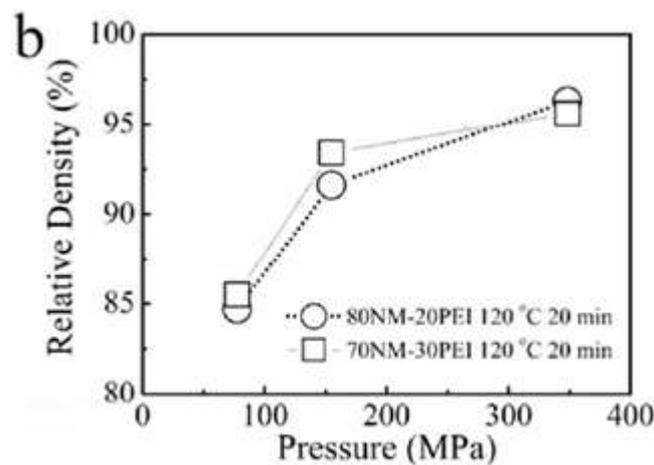


Figure I-34 : densité d'un composite céramique-polymère en fonction de la pression et de la proportion de PEI [58]

Des travaux plus récents par Hassan et al. ont confirmé l'influence de la pression sur la densification d'hydroxyapatite partiellement amorphe par CSP [58] qui évolue de 63% de densité à 100MPa jusqu'à 97.4% à 500MPa (10 minutes à  $200^\circ\text{C}$ ).

(3) Exemples d'application

Guo et al. [59] ont utilisé une poudre de zircone yttrée (taille de particules de 20nm) mélangée avec 30% en masse d'eau pour obtenir une pâte qui a été densifiée par CSP (350MPa – 180°C – 30min) jusqu'à 85% de densité. Guo explique qu'il est nécessaire de recourir à une seconde étape de frittage naturel afin d'éliminer la porosité résiduelle. Plusieurs échantillons CSP ont ainsi été recuits à différentes températures allant de 500°C à 1100°C avec des paliers de 3h et une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les résultats de ces recuits sont présentés à la figure I-35 et comparés avec d'autres techniques. Une densité maximale de 95% a été obtenue après recuit à 1100°C ce qui est similaire à la densité obtenue par SPS pour une même température de traitement.

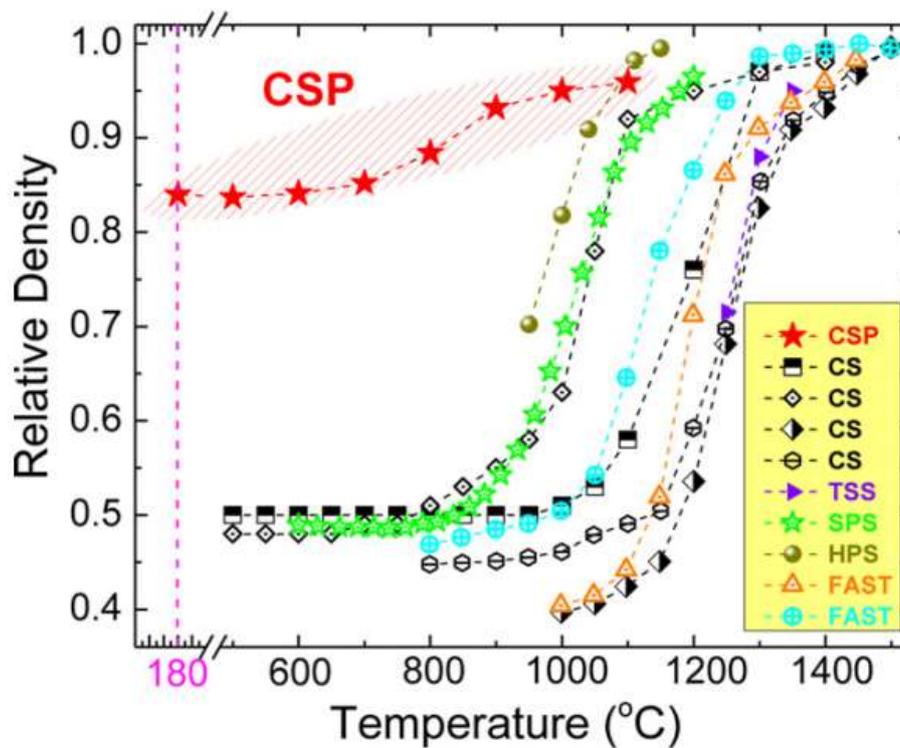


Figure I-35 : Comparaison des densités obtenues par CSP+ recuit CSP (en rouge) et d'autres techniques

Le *cold sintering* de l'hydroxyapatite pure a été étudié par Venkatesan et al [60]. La densité obtenue après traitement à 200°C pendant 10 minutes sous 500MPa était de 94,8% ; et une observation MEB illustrée à la figure I-36 montre que le caractère nanométrique de la poudre a pu être conservé.

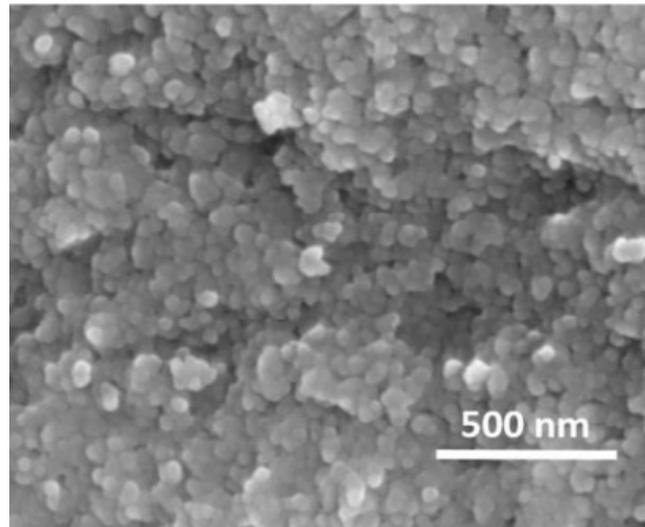


Figure I-36 : Observation MEB d'un faciès de rupture sur un échantillon d'hydroxyapatite densifiée par Cold Sintering

Montoya-Cisneros et al [61] ont quant à eux étudié les paramètres généraux du frittage CSP sur des poudres d'hydroxyapatite de granulométries différentes (20, 32, 39 nm et 1.5 microns) dopées au magnésium. La première figure (1-37) présente l'influence de l'humidité sur la densité apparente. Le frittage a été réalisé à 200°C pendant 6 heures. Elle révèle que la teneur en eau a une influence positive pour la densification de la poudre micronique, la poudre non humidifiée atteint une densité de 81% contre 94% lorsqu'on ajoute 10% massique d'eau. L'influence de la teneur en eau est nettement moins marquée pour les poudres nanométriques.

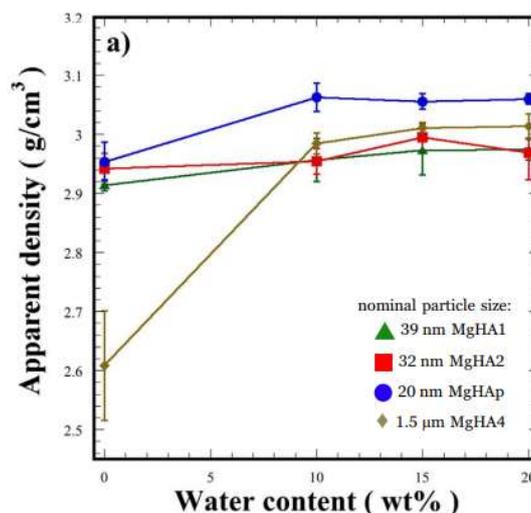


Figure I-37 : densité de HA dopée au magnésium en fonction de l'humidité [61] à 200°C pour 6h

Le second paramètre étudié par Montoya-Cisneros et al [61] est l'influence de la température, qu'ils ont fait varier jusqu'à 250°C. À température ambiante, un taux de densification d'environ 93% est atteint pour les trois poudres nanométriques avec 10% massique d'eau.

L'obtention d'une densité plus élevée nécessite des températures supérieures à 150°C quelle que soit la granulométrie (Figure I-38a)). La meilleure densité est obtenue pour la poudre la plus fine, traitée à 200°C. L'effet de la température a aussi été étudiée par Ul-Hassan [58] sur une poudre d'hydroxyapatite nanométrique et non calcinée, les résultats étant présentés à la figure I-38b). Sur ce résultat, un comportement différent des résultats de Montoya-Cisneros peut être mis en avant : au-delà de 200°C, cette hydroxyapatite présente un phénomène de dédensification, attribué par l'auteur à une perte du caractère hydraté de la surface des grains.

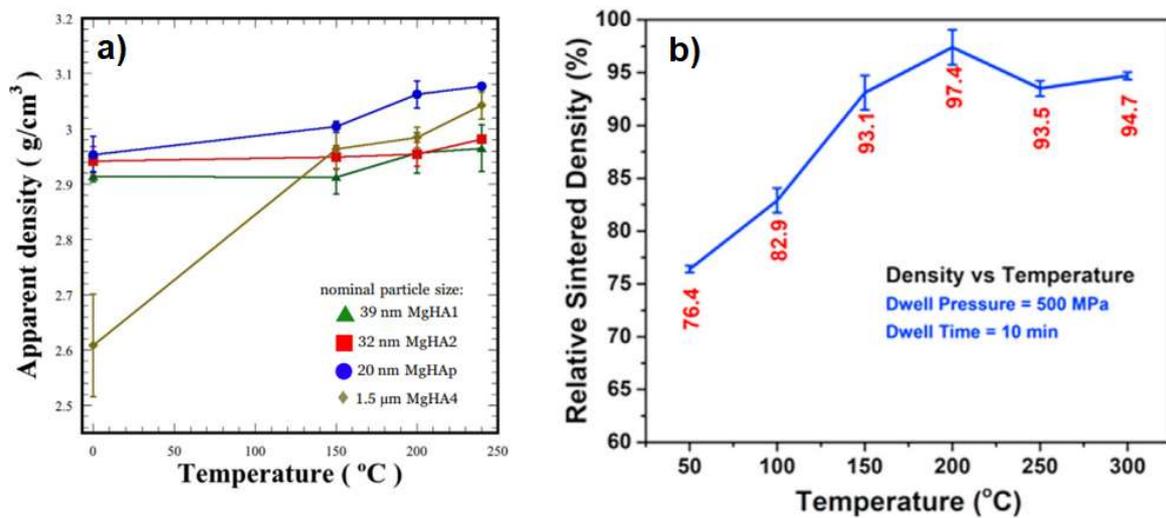


Figure I-38 : Densité apparente en fonction de la température de frittage [58] avec 10% d'eau pendant 6 heures a) et densité relative en fonction de la température pour une HA nanométrique [58].

L'influence de la durée de palier est présentée à la figure I-39 pour un frittage réalisé à 200°C, 60MPa avec 10% massique d'eau adjointe. Il ressort de cette étude qu'une durée de palier de 1h est un prérequis pour densifier l'hydroxyapatite micronique, alors que le temps de palier a peu d'influence sur la densification des poudres nanométriques. La poudre la plus fine fait figure d'exception, avec une augmentation progressive de la densité avec la durée du palier. Ul-Hassan a de même étudié l'influence de la durée du palier sur son hydroxyapatite peu cristallisée [58], et trouve des résultats concordant avec les travaux de Montoya-Cisneros.

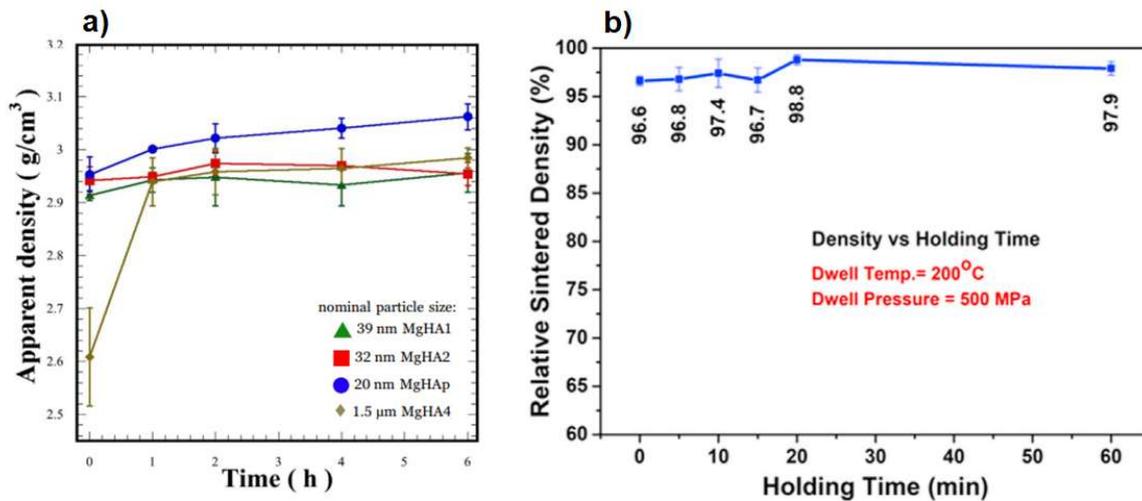


Figure I-39 : Densité en fonction de la durée de palier pour HA dopée Mg [63] à 200°C avec 10% massique d'eau a) et densité en fonction de la durée de palier pour une hydroxyapatite partiellement cristallisée [58] b)

Il est intéressant de noter que dans le cas de certains matériaux tel que HA [58], des poudres nanométriques avec un certain pourcentage de dopant (7%w d'iode) ont permis d'obtenir la densification (98.8%) de la matière à 200°C et 500MPa sans apport supplémentaire d'eau. Ce cas est rendu possible d'après les auteurs du fait du caractère amorphe de la poudre et de son hydratation originale. Cette poudre séchée (110°C-12h) a été comparée avec la même poudre calcinée (1000°C – 2h), cette dernière n'ayant pas pu être densifiée.

#### d) Conclusion pour le Cold Sintering

Le Cold Sintering est une technique récente dont le principal avantage est l'utilisation de l'eau comme moyen de promouvoir la densification à basse température par des phénomènes de dissolution-précipitation. Cette nouvelle approche de densification permet d'envisager la densification de matériaux denses avec un coût et un temps de fabrication réduit.

## 5. Application d'un courant électrique : *Flash Sintering*

### a) *Généralités*

Le frittage flash a été développé en 2010 par Rishi Raj (Université du Colorado) et repose sur le principe d'effet Joule provoqué par l'application d'un courant électrique sur un matériau porté à haute température. L'effet Joule se caractérise par une transformation d'énergie électrique sous forme de chaleur à cause de la résistance d'un matériau au courant électrique. Cette résistance augmentant avec la température, il se produit un phénomène d'emballement thermique et le frittage se produit alors en quelques secondes avec la production d'une intense lumière, d'où son nom de frittage flash.

### b) *Principe d'utilisation*

Le frittage flash peut être réalisé dans un four de frittage naturel pourvu que l'on dispose d'un moyen pour faire traverser un courant électrique au travers de l'échantillon. Dans les faits, le contact électrique est réalisé au moyen de fils conducteurs, capables de supporter une forte température sans s'oxyder ou fondre. Le contact électrique est assuré au moyen de deux perçages dans l'échantillon, qui prend alors la forme d'un os, ou 'dogbone' (voir la figure I-40). Cette forme est préférée pour avoir autour des trous percés un jeu de matière afin de réduire les contraintes et concentrer les lignes de champ électrique entre les contacts dans un volume plus mince de l'échantillon. Une seconde approche consiste à réaliser des échantillons cylindriques et à assurer le contact électrique au moyen d'un système de pressage similaire à ce qui est utilisé en dilatométrie. Une troisième solution consiste à modifier un dispositif de frittage par Spark Plasma Sintering. Ces deux techniques, assez similaires, sont différenciables par le type de courant électrique utilisé : dans le cas du Flash, une tension élevée est imposée à l'échantillon, tandis qu'en SPS c'est un courant intense avec une faible tension qui est appliquée. La géométrie de l'échantillon est cruciale car en frittage flash, la tension est mesurée en V/cm, la longueur considérée étant celle entre les deux contacts électriques.

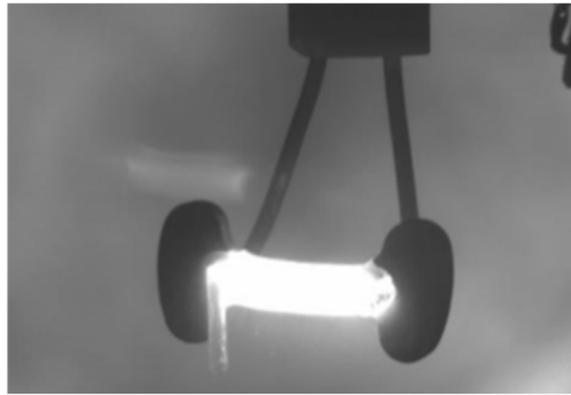


Figure I-40 : Échantillon en forme de 'dogbone' en cours de densification par frittage flash

Le frittage flash est réalisé selon une procédure simple : une fois l'échantillon placé en contact avec le système électrique, le four de frittage naturel est utilisé pour monter jusqu'à des températures généralement inférieures à la température de frittage naturel d'environ 200 à 300°C. À cette température, l'électricité est utilisée pour provoquer un échauffement rapide par effet Joule. Sur la figure I-40, cet échauffement est visible du fait de l'intense rayonnement qui se dégage de l'échantillon.

#### c) Mécanismes de densification

La source principale de chaleur pour le frittage flash est l'effet Joule, dont la relation est rappelée ici :

$$P \propto I^2 R$$

Avec P la puissance dissipée, I l'intensité du courant électrique et R la résistance électrique du matériau considéré. La résistance est une propriété du matériau qui croît avec la température de celui-ci. Une conséquence directe de cette caractéristique est le phénomène d'emballement thermique qui permet au frittage flash d'atteindre des températures très élevées en quelques secondes.

#### d) Exemple d'application

Cologna et al. [63] ont densifié une zircone stabilisée à l'yttrium (Tosoh TZ-3YB) d'une taille initiale de 60nm. L'échantillon présentait la forme de *dogbone* décrite ci-avant. L'échantillon a été préchauffé à diverses températures avant l'application du champ électrique. Diverses valeurs de tensions ont été appliquées jusqu'à obtenir un phénomène de frittage flash. Cologna a ainsi déterminé que le frittage flash de cette poudre était possible pour des tensions supérieures ou égales à 60V/cm. L'échantillon préchauffé à 850°C puis fritté avec une tension

de 120V/cm en moins de 5s présentait une densité de 100% (*full density*) pour une taille de grains de 150nm.

*e) Conclusion pour le Flash Sintering*

Le frittage Flash est la seule technique qui permet de réaliser la densification en moins d'une minute. Toutefois ce gain de temps est atténué par l'étape de préchauffage qui dure plusieurs heures afin d'atteindre la température à laquelle le flash peut être réalisé. Son principal inconvénient réside dans le caractère difficilement contrôlable de l'échauffement, obtenu par un emballement thermique : toute inhomogénéité dans la forme de l'échantillon provoquera des gradients de courant électrique, puis de résistance, de température et enfin de densité.

Le frittage flash se produisant en quelques secondes, il n'est pas possible de suivre précisément l'évolution de la microstructure d'une poudre lors de sa densification. De plus, les échantillons produits sont de petites tailles du fait des contraintes imposées par le champ électrique sur la forme de l'échantillon. Pour ces raisons, cette technique s'est révélée inadaptée au travail effectué durant cette thèse.

## 6. Application d'un champ électro-magnétique : Frittage Micro-ondes

### a) Généralités

Le frittage micro-ondes utilise des rayonnements électro-magnétiques pour chauffer la matière. La fréquence  $\nu$  des micro-ondes varie entre 300MHz et 300GHz. Ceci correspond à une longueur d'onde  $\lambda$  pouvant aller du millimètre au mètre. Dans le spectre du rayonnement électromagnétique présenté à la figure I-41, les micro-ondes séparent le domaine des infrarouges de celui des ondes radioélectriques [64]. Fréquence et longueur d'ondes sont reliées selon l'équation (6) :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (6)$$

Avec  $c$  la célérité de la lumière, soit  $3.10^8$  m/s.

$\lambda$  la longueur d'onde en mètres

$\nu$  la fréquence en hertz

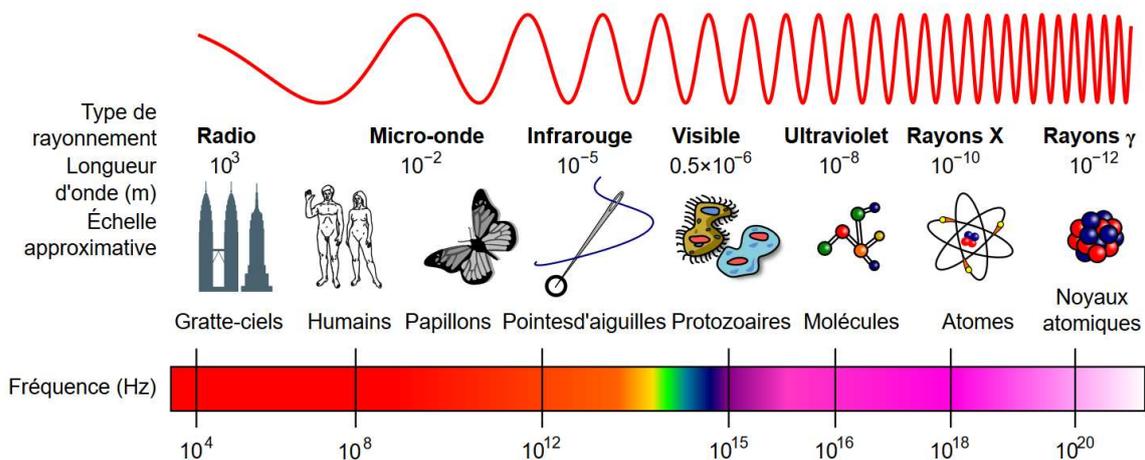


Figure I-41 : Illustration du spectre électro-magnétique et de ses principales caractéristiques [65].

L'effet chauffant des micro-ondes a été constaté par G. Sutherland dans les années 1940 en utilisant un radar pour sécher des pièces céramiques crues [6]. Les années 60 voient l'apparition des premiers brevets, avec les premiers appareils de séchage puis de frittage construits dans les années 70. L'industrialisation du process commencera durant la décennie suivante alors que les premiers symposiums consacrés à cette technique permettent d'accélérer la recherche et développement concernant ce sujet [6].

Les micro-ondes ont de nombreuses autres applications et leur usage dans un domaine ou un autre est régulé. Pour ce qui est de l'usage industriel et scientifique des micro-ondes, quatre fréquences sont autorisées : 915 MHz, 2,45GHz, 5,85GHz et 21,2GHz. Historiquement, les applications industrielles des micro-ondes concernent le chauffage de l'eau et des produits agro-alimentaires. Comme ces produits ont une taille de l'ordre du centimètre, les appareils

utilisant les fréquences 915 MHz et 2,45 GHz sont ceux qui ont vu le développement le plus significatif avec des puissances élevées [66][67]. On retrouve désormais des applications de déliantage, cofrittage, traitement de surface et soudure [66] ; de décomposition d'intrants, de frittage réactif ou sous pression, l'ignition de combustible pour la méthode SHS [68] ; la synthèse de poudres ou bien encore les réactions sol-gel [6].

L'avantage premier du frittage micro-ondes tient dans le temps de process qui se mesure en minutes, et par les propriétés microstructurales, électriques et mécaniques qu'il permet d'obtenir [69].

### b) Principes physiques

Les micro-ondes interagissent avec la matière via des phénomènes de couplage, c'est-à-dire d'absorption des ondes. Ces couplages dépendent notamment de  $\epsilon_R$  la permittivité relative au vide pour la contribution électrique, et  $\mu_R$  la perméabilité relative du vide pour la contribution magnétique.

Chaque contribution va interagir avec la matière de différentes manières. Dans le cas de la contribution électrique, l'énergie des micro-ondes peut être absorbée de deux façons [70][66] :

- La polarisation de charges locales. Ce phénomène d'induction électrique est principalement régi par la constante diélectrique (7). Plus la fréquence des ondes augmente, plus les objets oscillants seront légers : excitation des dipôles aux basses fréquences, puis des ions et enfin des électrons aux basses fréquences.

$$\vec{D} = \epsilon^* \vec{E} \quad (7)$$

Avec  $\vec{D}$  l'induction électrique

$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  la constante diélectrique

$\vec{E}$  le champ électrique

$\epsilon''$  traduit la capacité d'un matériau de transformer la contribution électrique du rayonnement en chaleur. Cette valeur varie en fonction de la fréquence, avec un maximum dont la position varie en fonction de la température. Plus le matériau sera chaud, plus ce maximum sera situé aux hautes fréquences.

- La conduction des charges libres, qui se déplacent en surface des objets. Ce déplacement collectif d'électrons, qui provoque un échauffement superficiel par

effet Joule, est possible pour des valeurs de conductivité électrique  $\sigma$  supérieure à  $100\text{S.m}^{-1}$ . Ce cas ne s'applique pas aux céramiques de cette étude.

Il devient alors possible de décrire la puissance absorbée par un matériau soumis à un champ électrique, avec  $\tan \delta$  le facteur de pertes diélectriques et  $E$  l'intensité de la contribution du champ électrique à partir de la relation (8) :

$$P_d = 2\pi f \varepsilon' \tan \delta E^2 + \sigma E^2 \quad (8)$$

Il en va de même pour l'interaction entre la matière et la contribution magnétique  $H$  du rayonnement [66]:

- La polarisation magnétique et l'aimantation  $M$  avec la perméabilité.
- Les courants de Foucault induits par le champ magnétique dans des matériaux conducteurs. Celui-ci s'apparente à l'effet Joule.

La conductivité électrique et la permittivité magnétique permettent de déterminer le comportement d'un matériau face aux micro-ondes en calculant la profondeur de pénétration  $d_p$  [1] à l'aide de la relation (9):

$$d_p = \frac{1}{\sqrt{\pi v \mu \sigma}} \quad (9)$$

avec  $v$  la fréquence des micro-ondes (Hz),  $\mu$  la permittivité magnétique (T.m/A) et  $\sigma$  la conductivité électrique ( $\Omega.\text{m}$ )<sup>-1</sup>. Si cette profondeur est de l'ordre du mètre, le matériau est considéré comme transparent. Si la profondeur de pénétration est de l'ordre du centimètre, le matériau est absorbant. Lorsque la profondeur de pénétration est de l'ordre du micromètre, le matériau est dit réfléchissant ou opaque [30,66,70]. Pour un rayonnement micro-ondes de 2.45 GHz, l'alumine aura une profondeur de pénétration à température ambiante de 15 mètres, contre 410 mm à une température de 1050°C. Le SiC, quant à lui, aura une profondeur de pénétration de l'ordre de 40mm à température ambiante, et de 4mm à 700°C. Cette diminution de la profondeur de pénétration avec la température est commune à tous les matériaux. Les différents cas sont représentés à la figure I-42.

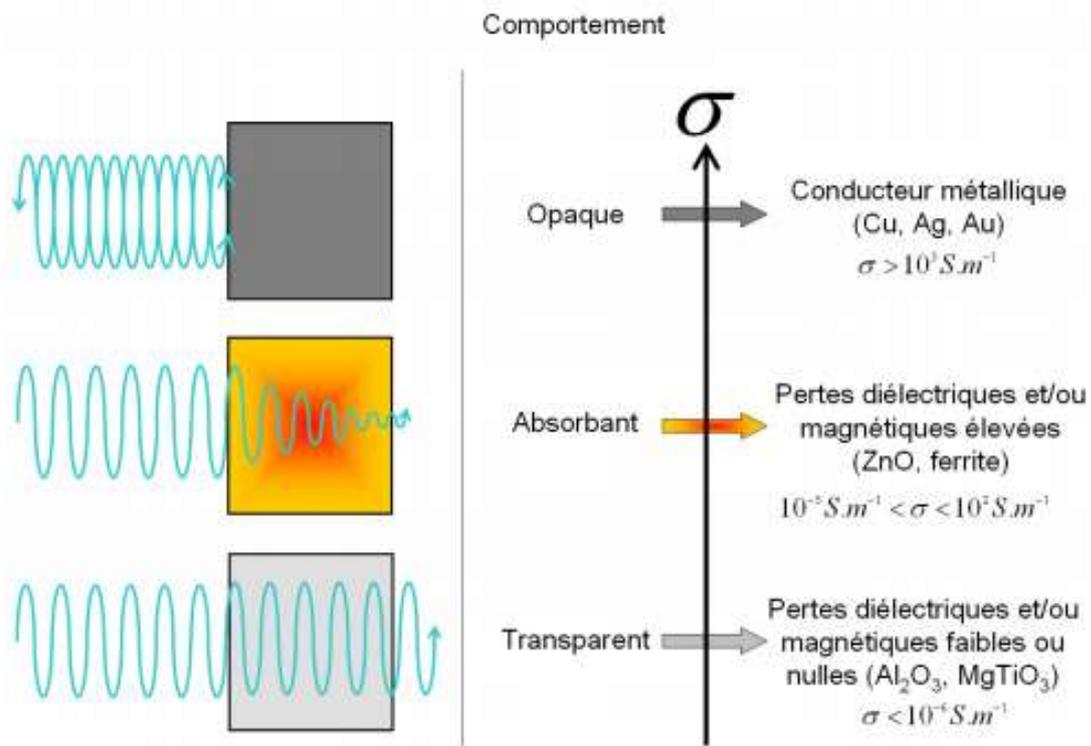


Figure I-42 : Représentation des différents comportements des céramiques soumis aux micro-ondes [71]

Comme la capacité des matériaux à absorber les micro-ondes varie avec la température, il peut y avoir besoin pour certains matériaux, par exemple l'alumine, d'apporter une aide au chauffage aux basses températures. On utilise alors un suscepteur. Son principe est simple : un objet réalisé dans un matériau absorbant va être placé à côté de la pièce à fritter. À basse température, le suscepteur est le seul à absorber les micro-ondes, et il chauffe la pièce à fritter par rayonnement : c'est le chauffage indirect (voir la figure I-43). Lorsqu'une certaine température est atteinte, le matériau de la pièce à fritter, jusque-là transparent, peut commencer à absorber les micro-ondes. Le chauffage provient alors du rayonnement du suscepteur, et de l'absorption des micro-ondes par la pièce à fritter : c'est le chauffage hybride. Enfin, dans le cas des matériaux absorbant les micro-ondes à température ambiante, il existe le chauffage direct, sans suscepteur.

L'intérêt du chauffage hybride est l'uniformité de la température au sein de la pièce à fritter. Dans le cas du frittage direct, la pièce a tendance à être plus chaude à cœur qu'en surface. Le suscepteur apporte un rayonnement qui vient compenser les pertes et réduit les gradients de température.

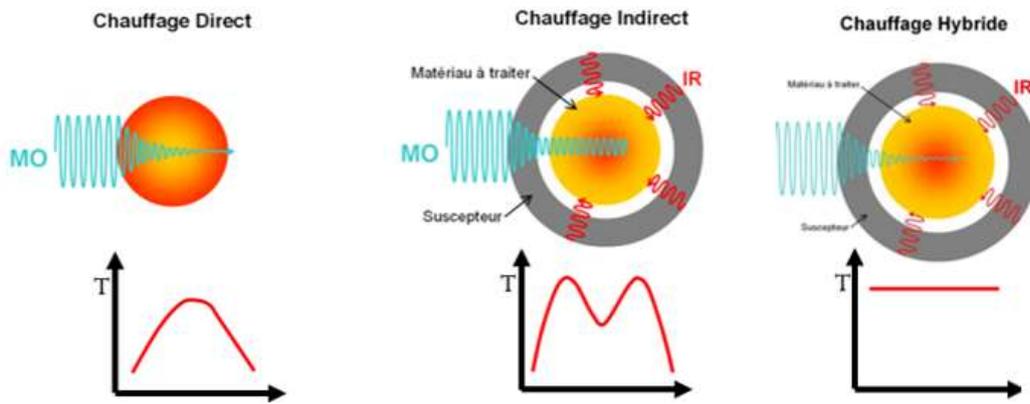


Figure I-43 : Illustration des différents modes de chauffage par micro-ondes : direct, sans suscepteur ; indirect, le suscepteur réalisant tout le travail d'absorption des micro-ondes, et hybride [71].

D'un point de vue pratique, le chauffage par micro-onde est réalisé en plaçant la boîte isolante contenant l'échantillon dans une cavité servant à confiner et contrôler le rayonnement micro-ondes. La température est mesurée par le biais d'un pyromètre collimaté sur l'échantillon.

### c) Exemples d'application

Borrel et al. [72] a comparé le frittage naturel et le frittage direct par micro-ondes d'une poudre de zircone yttrée (3% molaire) et démontre que les échantillons frittés aux micro-ondes avec comme conditions 25°C/min - 1200°C - 10 min ont une densité de 99%, le frittage naturel nécessitant de plus hautes températures (5°C/min – 1400°C – 1h de palier) pour un résultat similaire. Les échantillons frittés au micro-ondes ont une taille des grains de 170 nm contre 270nm pour ceux frittés de manière naturelle.

Upadhyaya et al [73] ont de même comparé frittage naturel (1400°C – 3h) et micro-ondes (hybride - 1350°C – 15 minutes) de la zircone. Cette étude a permis de mettre en évidence une microstructure bimodale et plus grossière pour les échantillons frittés de manière naturelle avec des joints de grains plus épais, tandis que les échantillons frittés par micro-ondes ont une microstructure plus homogène et fine, comme le montre la figure I-44.

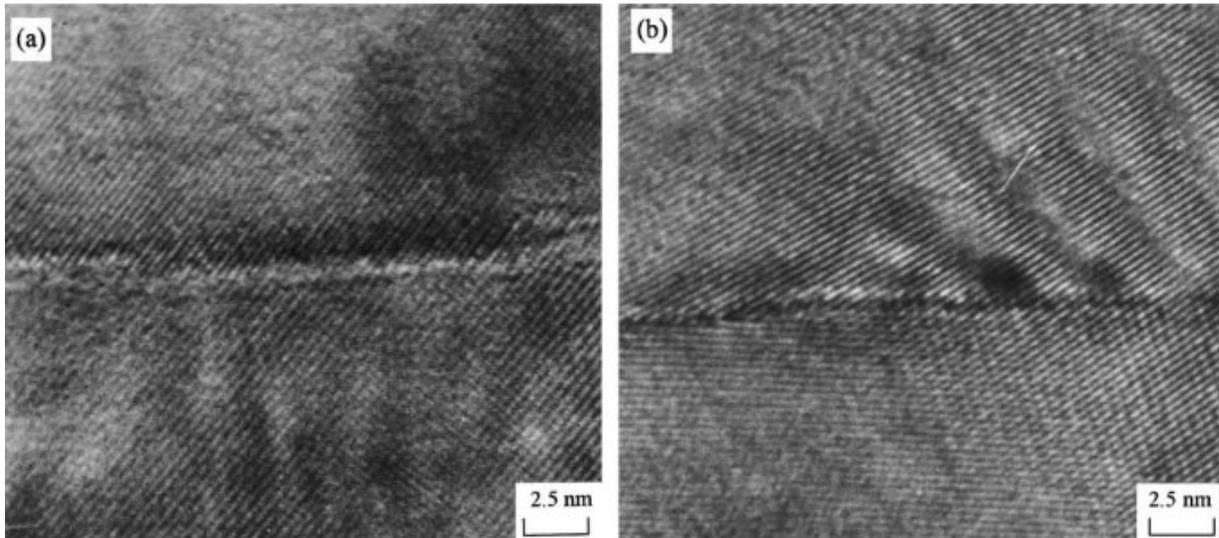


Figure I-44 : Images TEM de joints de grains de zircone yttrée frittée de manière naturelle a) et par micro-ondes b)

Dans le cas d'une hydroxyapatite pure préparée par co-précipitation au LMCPA [74], les cartes de frittage ont été établies pour des échantillons frittés de manière naturelle (jusqu'à 1250°C pendant 5h) et par chauffage micro-ondes hybride (de 1190°C à 1270°C pendant 5 à 30 minutes). Le résultat est présenté à la figure I-45. Le frittage naturel amène à l'obtention d'une densité maximale de l'ordre de 98%, avec une importante croissance granulaire (de 0.6 à 2.5µm). Le frittage par micro-ondes permet quant à lui d'obtenir des densités plus élevées avec un optimum à 99.6% tout en limitant la croissance granulaire (1µm) avant de provoquer un phénomène de dé-densification.

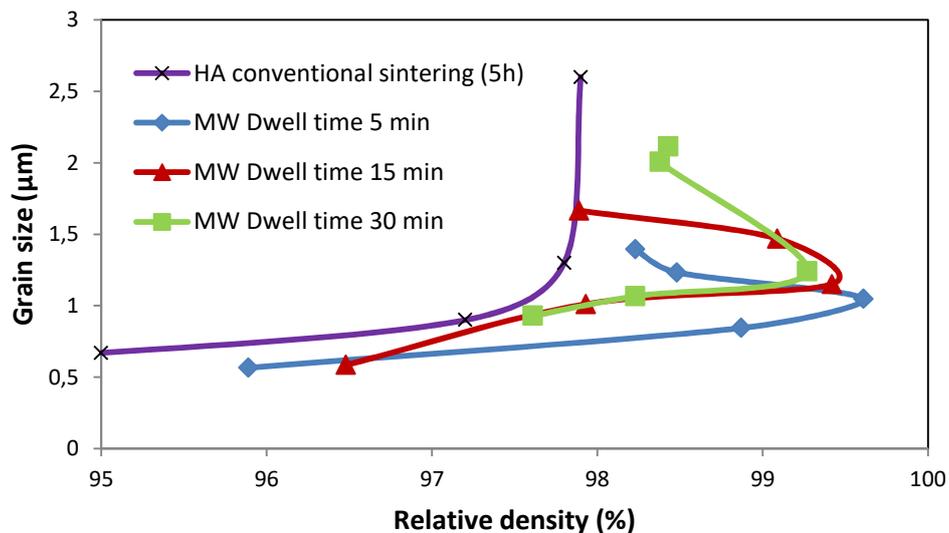


Figure I-45 : Cartes de frittages comparant un cycle de frittage naturel et trois cycles de frittage micro-ondes pour HA [75].

L'influence de la durée de palier sur le frittage de HA a été étudiée par Vijayan et Varma [76]. Les échantillons sont non calcinés, sans mise en forme et leur densité en cru est de 38%. Les échantillons ont été soumis à des micro-ondes d'une puissance de 490W pendant une durée variant de 5 à 15 minutes (figure I-46). Les échantillons obtenus ont une forte densité, variant de 95% à 98%. La taille des grains, initialement de 35nm pour la poudre passe à 300nm pour un frittage de 5 minutes et à 550 nm pour un frittage de 15 minutes. L'augmentation de la durée de palier amène donc une faible augmentation de la densité et initie déjà, dans le cas de HA, la croissance cristalline. Vijayan et Varma concluent qu'une durée de frittage plus importante nuirait aux propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite à cause d'une croissance anormale des grains.

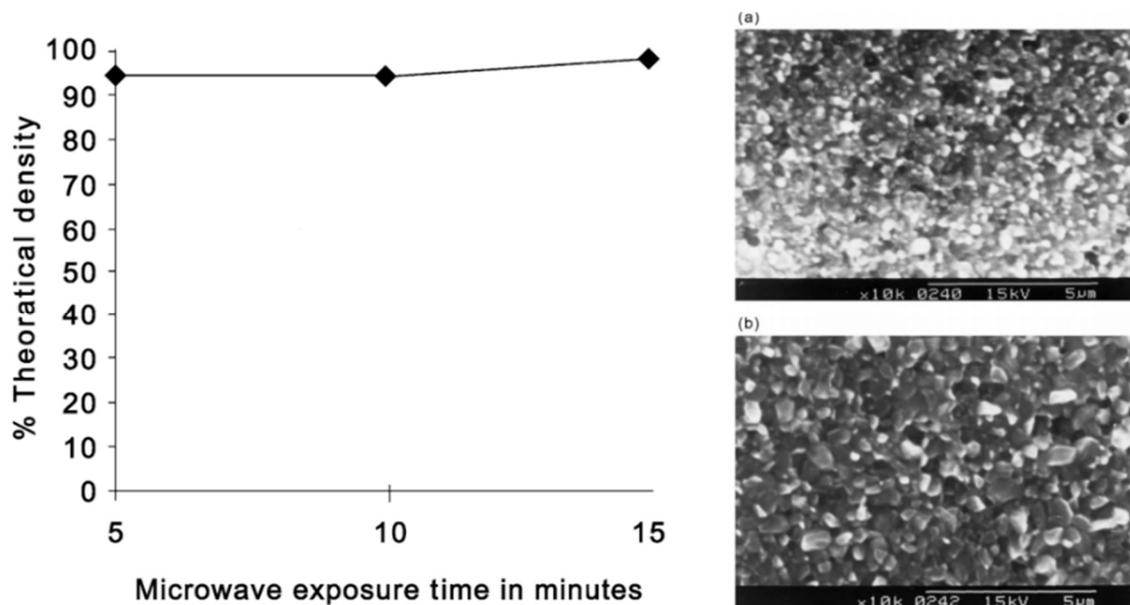


Figure I-46 : Résultats de Vijayan et Varma [76] montrant l'effet du palier sur la densité et la taille des grains lors du frittage d'hydroxyapatite.

#### d) Conclusion pour le frittage micro-ondes

Le frittage par chauffage micro-ondes est une technique qui permet de chauffer les pièces à traiter selon une méthode d'apport de chaleur innovante qui permet la densification à plus basses températures grâce à une meilleure homogénéité en température en chauffage hybride, une vitesse de chauffe plus élevée et des mécanismes densifiant différents par rapport à la technique de frittage naturel. Ces mécanismes sont la force pondéromotrice, définie comme étant une force non linéaire subie par une particule chargée lorsqu'elle se trouve dans un champ électromagnétique oscillant et inhomogène, et l'électromigration qui

correspond à un déplacement d'atomes provoqué par un flux d'électrons [77]. Ces deux mécanismes sont directement liés à l'effet du champ électrique appliqué sur l'échantillon.

### E. Conclusion

Le frittage est une technologie en usage depuis l'aube de la civilisation. Toutefois, la science du frittage est une discipline n'existant que depuis un siècle environ et les développements majeurs se sont concentrés dans les cinquante dernières années. Au départ, la densification de matériaux pulvérulents était réalisée uniquement par un apport thermique. Aujourd'hui les techniques de frittage ont évolué en diversifiant les sources d'énergie : électricité (induction, rayonnement électro-magnétique, ...) et pression par exemple permettent d'envisager de nouvelles stratégies de frittage tel qu'illustré à la figure I-47.

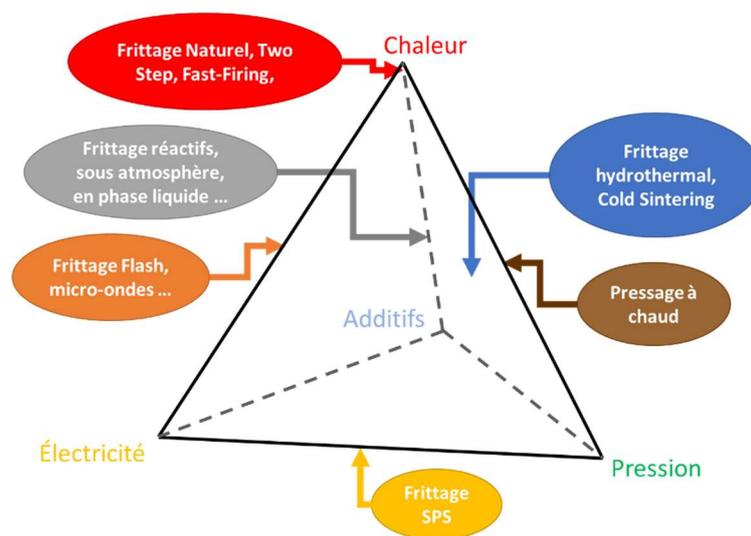


Figure I-47 : Classification des différentes techniques de frittage en fonction des sources d'énergie utilisées.

Parmi ces techniques, trois ont retenu notre attention : Le frittage par micro-ondes, le frittage par *Spark Plasma Sintering* et le *Cold Sintering*. Ces techniques promeuvent la densification des matériaux au travers de mécanismes non conventionnels. La recherche concernant ces technologies de frittage suscite d'ailleurs un intérêt croissant, représenté à la figure I-48 qui nous montre le nombre de publications annuelles s'y rapportant depuis une vingtaine d'années sur les sites Springer et Science-Direct. C'est d'ailleurs le frittage SPS qui connaît la plus importante croissance, passant d'une cinquantaine de publications en 2000 à près de 1500 en 2019. De son côté, le frittage par micro-ondes a connu un intérêt plus constant au fil des années, passant d'une cinquantaine de publications en 1999 à 350 en 2019. La technique plus récente du *Cold Sintering* connaît elle aussi un vif gain d'intérêt, passant de quelques publications par an avant 2016 à près de 50 en 2019.

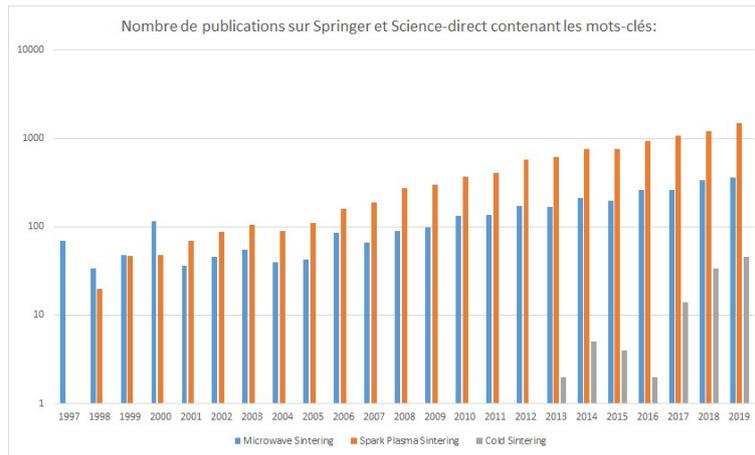


Figure I-48 : évolution du nombre de publications parues via Springer et Science Direct concernant trois techniques de frittage non conventionnel

### F. Objectifs de la thèse

Dans le contexte actuel de réduction des coûts énergétiques et de l'impact des technologies sur l'environnement, les techniques non conventionnelles de frittage décrites : micro-ondes, SPS et CSP constituent une avancée importante pour les matériaux céramiques. En effet, grâce à ces innovations, il devient possible de réduire les températures et durées de traitement nécessaires pour densifier les matériaux céramiques.

Un avantage de ces différentes technologies peut être mis en évidence à l'aide des cartes de frittage, c'est-à-dire l'évolution de la taille des grains en fonction de la densité. À titre d'exemple, la figure I-49 présente ces cartes dans le cas des frittages naturel et SPS pour une poudre de zircone submicronique. Des chemins de frittage différents apparaissent clairement en comparant ces résultats. En effet, la croissance granulaire est un phénomène qui apparaît progressivement dans le cas du frittage naturel : dès 92% de densité, la taille des grains augmente fortement, alors que dans le cas du frittage par SPS, la croissance cristalline reste insignifiante au moins jusqu'à 95% de densité.

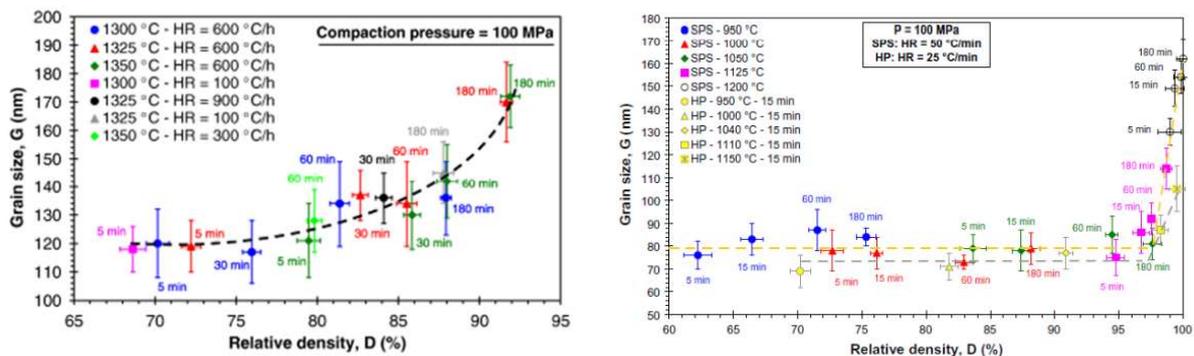


Figure I-49 : cartes de frittages pour la zircone yttrée densifiée de manière naturelle a) ou par SPS b) [78] [79]

L'objectif principal de la thèse sera de répondre à la question suivante :

« Les différences de comportement observées entre ces techniques lors du dernier stade du frittage peuvent-elles être attribuées à des variations microstructurales existant dès la formation des cols durant le premier stade du frittage ? »

Cette hypothèse sera confirmée ou infirmée par l'étude comparative de trois techniques non naturelles de frittage : Micro-ondes, SPS, Cold sintering.

La zircone quadratique stabilisée avec 3% en mole d'oxyde d'yttrium a été choisie comme référence pour la première partie de notre étude. En effet, ce matériau a été largement étudié et a fait l'objet de nombreuses publications. Une sélection des résultats concernant le frittage de ce type de poudre est résumée au tableau 5. Quand cela est possible, les valeurs de densité et de taille de grains obtenues pour les différentes techniques sont comparées avec celles obtenues par frittage naturel. Ces données confirment que pour une poudre donnée, les techniques de SPS et micro-ondes améliorent la densité finale tout en minimisant la croissance granulaire. Par contre, l'application de la technique basse-température (CSP) donne des résultats moins satisfaisants.

Tableau 5 : Paramètres de frittage typiques pour la densification de la zircone. En italique, les résultats d'études comparatives sur du frittage naturel

Technique utilisée	Taille des poudres	Temps de palier	Vitesse de chauffe	Pression	Température max	Densité obtenue	Taille des grains	Référence
Fast firing	nano	~ minutes	700 °/min	0 MPa	1500 °C	95%	~ 200 nm	[24]
Two-step sintering	75 nm	20 h	5 °C/min	0 MPa	1500 °C	98,8%	153 nm	[29]
		8 h	5 °C/min	0 MPa	1300 °C	97,7%	275 nm	
hot pressing	nano	1 h	10°C/min	25 MPa	1300 °C	99,3	0,7 µm	[33]
		12 h	2°C/min	25 MPa	1500 °C	97,4%	12 µm	
SPS	< 50 nm	5 min	100°C/min	25 MPa	1150 °C	> 98%	~ 500 nm	[33]
		12 h	2°C/min	25 MPa	1500 °C	97,4%	10 µm	
Cold Sintering	20 nm	30 min	9°C/min	350 MPa	180 °C	85%		[58]
Flash Sintering	60 nm	5s	N/C	0 MPa	850°C préch.	100%	150 nm	[63]
Micro-ondes		15 min	100 °C/min	0 MPa	1350 °C	99%	bimodale	[67]
		3h		0 MPa	1400 °C	99%	monomodale	

L'autre matériau choisi pour cette étude est l'hydroxyapatite (HA), dont le frittage par ces nouvelles techniques a été moins étudié. Aujourd'hui l'hydroxyapatite est largement utilisée comme substitut osseux en raison de sa composition proche de celle de l'os humain. Cependant, un axe d'amélioration des performances de ce matériau réside dans ses propriétés mécaniques insuffisantes, lesquelles peuvent être accrues en limitant la croissance des grains en utilisant ces nouvelles technologies de frittage rapide.

Une autre voie d'optimisation des propriétés de l'hydroxyapatite est l'accroissement de sa bio-réactivité avec le corps humain, l'intérêt étant de s'approcher le plus possible de la structure de l'os naturel. Celui-ci est en effet composé de cristaux d'hydroxyapatite nanométriques avec une couche de surface hydratée. Or, lors des traitements thermiques nécessaires à la densification des poudres de HA, le caractère nanométrique et hydraté des cristaux est perdu. Il y a donc intérêt d'appliquer également la technique de densification basse-température à ce type de matériaux. Les résultats de la bibliographie sont résumés au tableau 6. Il apparaît que les techniques rapides permettent de limiter la croissance des grains tout en permettant l'obtention de densités supérieures à 98%. La technique *cold sintering* est prometteuse avec une densité finale de plus de 95% après un traitement réalisé à 200°C sous 500MPa en conservant la taille nanométrique (comme illustré à la figure I-36).

Tableau 6 : Paramètres typiques pour la densification d'hydroxyapatite. En italique, les résultats d'études comparatives sur du frittage naturel.

Technique utilisée	Taille des poudres	Temps de palier	Vitesse de chauffe	Pression	Température max	Densité obtenue	Taille des grains	Référence
Two-step sintering	83 nm	60s puis 20 h	6°/min - 50°/min	0 MPa	900 °C puis 800 °C	98,8%	153 nm	[27]
		60 s	6°/min	0 MPa	1100 °C	98,8%	1,7 µm	
hot pressing	45 nm	2h	15°C/min	20 MPa	1200°C	99,5%	0,4 µm	[34]
		2h	15°C/min	0 MPa	1250°C	95,5%	3 µm	
SPS	3,5 µm	5 MIN	50°C/min	30 MPa	950°C	99,6%	5µm	[47]
Cold Sintering	nano	10 min		500 MPa	200°C	95%	nano	[59]
Micro-ondes	0,5 µm	15 min		0 MPa	1230°C	99,8%	1,05 µm	[71]
		5h		0 MPa	1250°C	98%	2,6 µm	

## II. Chapitre 2 : Matériel et méthodes

### A. Préparation des échantillons et conditions de frittage

Ce chapitre décrit les moyens utilisés au cours de cette thèse pour mettre en forme, densifier et caractériser les échantillons. Les méthodes de préparation divergent du fait des différentes technologies de frittage.

#### 1. Frittage naturel

La mise en forme des échantillons se fait par pressage uniaxial dans un moule cylindrique (13mm) en acier puis par *cold isostatic pressing*. Dans un premier temps, les pistons et la matrice de pressage sont couverts d'une fine couche d'acide stéarique dilué dans de l'acétone afin de lubrifier le montage et faciliter le démoulage.

Les poudres sont ensuite versées dans la matrice, puis le piston et le contre-piston sont insérés. L'ensemble est placé dans une presse uniaxiale (Figure II-1). La compaction est réalisée avec une pression 74 MPa pendant 60 secondes avant d'être relâchée graduellement. Les pastilles ainsi obtenues sont ensuite pressées par pressage isostatique. Chaque pastille est insérée dans un sachet plastique qui est mis sous vide. Les sachets sont placés dans la chambre de pressage, qui est ensuite remplie d'eau. Le pressage isostatique se fait selon un cycle de 200 MPa pendant 10 minutes, avec une montée de 60 MPa par minute (Figure II-1). Après le pressage, les pastilles sont sorties du sachet, pesées et leurs dimensions mesurées.

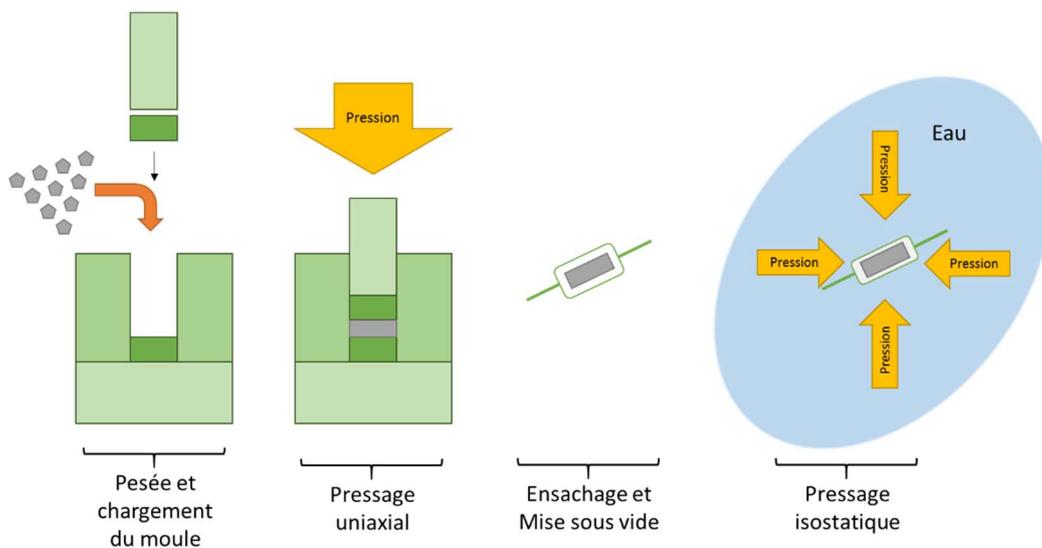


Figure II-1 : Opérations de préparation des échantillons par pressage uniaxial puis CIP

Le frittage naturel est réalisé dans divers fours de marque Nabertherm selon que l'on densifie de l'hydroxyapatite (température maximale de 1300°C) ou de la zircone yttrée (température maximale de 1450°C). La chaleur nécessaire au frittage est apportée par une série de résistances s'échauffant par effet Joule. Les échantillons sont placés au centre du four pour recevoir un flux le plus homogène possible. La vitesse de montée en température est de 5°C/minute avec un palier d'une durée variable. Les échantillons à faible densité utilisés pour étudier l'évolution du matériau tout au long du cycle sont retirés en cours de frittage et sont refroidis à l'air libre. Des échantillons de référence sont obtenus en leur laissant suivre un cycle complet de cuisson.

## 2. Frittage micro-ondes

La préparation des échantillons se fait selon le même protocole que pour ceux densifiés par frittage naturel.

Le frittage par micro-ondes est réalisé à l'aide d'un four monomode Sairem (Figure II-2). Les micro-ondes sont générées à l'aide d'un magnétron : il s'agit d'un système anode-cathode placé entre deux aimants. La cathode est tubulaire alors que l'anode est torique avec des cavités longitudinales. Lorsqu'un champ électrique continu est appliqué, des électrons vont se déplacer de la cathode vers l'anode puis entrer en interaction avec les cavités de l'anode, dans lesquelles vont se former les micro-ondes. Une antenne puis un guide d'onde va ensuite acheminer les micro-ondes sur une cible choisie.

L'intérêt d'un four monomode réside dans le choix entre la contribution magnétique ou la contribution électrique de l'onde. Pour ce faire, un ensemble comprenant un piston court-circuit et un adaptateur d'impédance est utilisé pour modifier les dimensions de la cavité et ainsi sélectionner le mode de l'onde stationnaire : contribution électrique ou magnétique, nombre de ventres dans la cavité. L'objectif est d'obtenir un maximum d'intensité à l'emplacement de la pièce à chauffer par résonance. La vitesse de chauffe de la pièce est alors ajustée en contrôlant la puissance délivrée par le générateur.

L'échantillon à fritter est entouré d'un suscepteur en carbure de silicium et placé dans une boîte isolante. Le mode de chauffage est donc hybride. La boîte est elle-même placée dans la chambre du micro-onde. Cette dernière est rendue étanche aux micro-ondes par une cage de Faraday à l'aide d'un joint en cuivre et de pièges quart d'onde au niveau des cheminées. Le frittage peut alors commencer : dans une première étape, une puissance constante choisie de

manière empirique est appliquée, l'adaptateur d'impédance, le piston de court-circuit et l'iris de couplage étant positionnés pour réduire la puissance réfléchie des micro-ondes. Le système est maintenu dans cette configuration jusqu'à atteindre la gamme de détection du pyromètre (349°C). Au-delà de cette température, la puissance incidente, la puissance réfléchie et la température sont mesurées en continu et utilisées pour effectuer le réglage du dispositif en faisant varier la puissance émise et le réglage de l'adaptateur d'impédance.

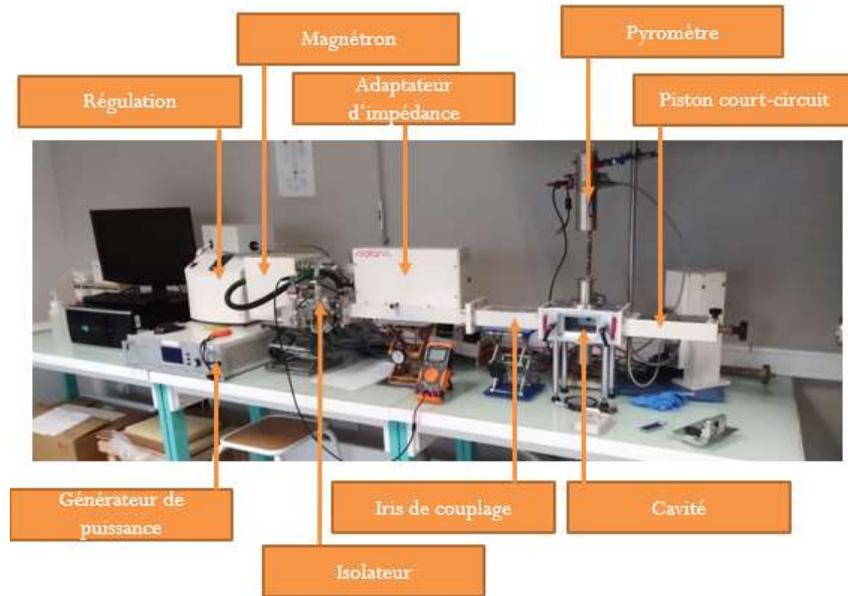


Figure II-2 : Montage micro-ondes monomode du LMCPA

### 3. Frittage SPS

Le frittage SPS est réalisé sur une machine FCT systèmes GmbH du *Belgian Ceramic Research Center* à Mons (Figure II-3). Cet appareil permet d'atteindre des températures supérieures à 2000°C avec des vitesses de chauffe de plusieurs centaines de degrés par minute.



Figure II-3 : Système SPS du BCRC de Mons

L'intérieur de la matrice de pressage en graphite de l'équipement SPS est recouvert de Papyex™ (Figure II-4) pour faciliter les contacts tout en empêchant l'usure de la matrice lors du démoulage des pièces et en évitant le frittage de la poudre entre les parois de la matrice et les pistons. Une fois le papyex posé dans le moule, la poudre est insérée et un premier compactage est réalisé grâce à une presse uniaxiale avec une pression de 30 MPa. La cellule est ensuite placée dans la machine SPS pour réaliser le frittage.



Figure II-4 : Moule de pressage SPS en graphite (gauche) et Papyex™ (droite)

La pression est ensuite appliquée (35 MPa) et un courant électrique est envoyé au travers du moule. Dans le cas des matériaux céramiques, le moule étant plus conducteur que l'échantillon, l'électricité passera à côté de l'échantillon, ne chauffant que le moule en graphite. L'échantillon est alors chauffé par conduction.

La procédure est automatisée avec mesure de la pression, de la température, et des divers paramètres électriques et de déplacement des pistons. Une fois le cycle terminé, l'échantillon est sorti de la cellule de pressage et nettoyé de tout résidu de Papyex par sablage.

#### 4. Frittage Cold Sintering

La mise en œuvre du *cold sintering* nécessitant l'ajout d'un solvant à la poudre, la poudre est mélangée au mortier pendant plusieurs minutes avec une quantité variable (1 à 10% massique) d'un mélange eau/acide-acétique (95-5% volumique). Une attention particulière doit être apportée à l'aspect visuel du mélange : Le risque d'extrusion du mélange lors du pressage devient important si celui-ci devient pâteux. La poudre humidifiée est ensuite placée dans une matrice de pressage en acier ou en inox puis le cycle prévu est démarré. Une première étape de pressage (350MPa) est réalisée à température ambiante pendant 15 minutes avant de démarrer le cycle de chauffage (5°C/minute).

Plusieurs prototypes de montage ont été testés, avec des changements de moule ou de machine de pressage comme décrit au chapitre 4. L'ensemble contient généralement un système de contrôle de la température, un collier chauffant, une presse uniaxiale et un moule de pressage (Figure II-5). La température et le retrait sont suivis à l'aide d'un capteur de déplacement et d'un thermocouple.

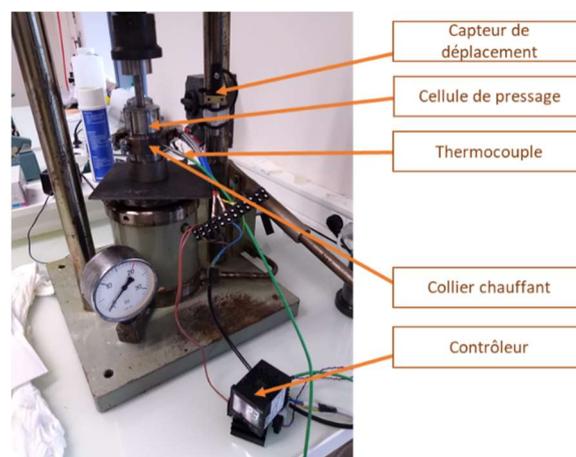


Figure II-5 : Prototype de système CSP

## B. Techniques de caractérisation des poudres

### 1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est à la fois un phénomène physique et le nom d'une technique de caractérisation des matériaux. Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique qui interagissent avec la matière selon différents phénomènes, dont celui de la diffraction. Ce phénomène est lié à la nature cristalline du matériau et sa composition. Quand des rayons X atteignent un matériau à des angles précis, il y a diffraction tel que décrit par la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = k\lambda \quad (10)$$

avec  $d$  la distance entre les plans atomiques,  $\theta$  l'angle de diffraction (Figure II-6),  $k$  l'ordre de diffraction (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident. En émettant un rayonnement vers un matériau, et en mesurant l'intensité récupérée par diffraction sur une plage angulaire précise, il devient possible de caractériser la structure et la composition d'un échantillon.

Les caractérisations par diffraction des rayons X sont réalisées au moyen d'un diffractomètre Xpert Pro de PANalytical (Figure II-6). Celui-ci fonctionne sur le principe d'un montage Bragg-Brentano.

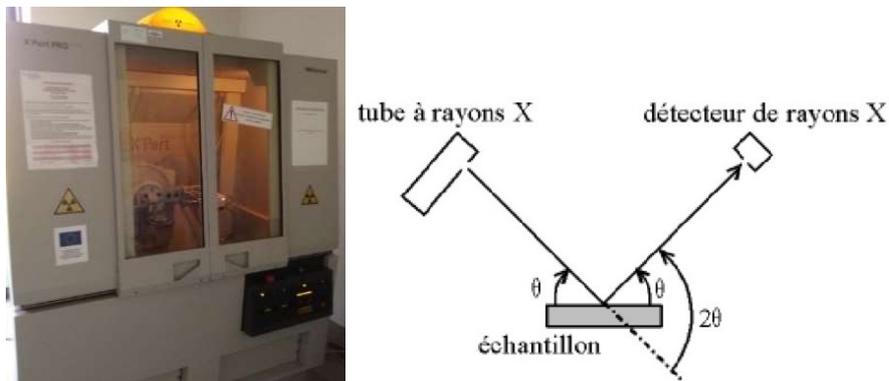


Figure II-6 : Diffraction à rayons X du LMCPA

Les diffractogrammes sont réalisés sur une plage angulaire  $2\theta$  de 20 à 60°C et sont ensuite analysés à l'aide des logiciels dédiés de PANalytical pour détecter d'éventuelles phases secondaires. L'hydroxyapatite, notamment, est vérifiée pour connaître la présence éventuelle des phases  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Pour ce faire, la norme NF ISO 13779-3 est utilisée. Les pics de diffraction sont comparés aux fiches JCPDS de référence :

- 00-009-0432 pour l'Hydroxyapatite
- 00-009-0348 pour la phase  $\alpha$ -TCP
- 00-009-0169 pour la phase  $\beta$ -TCP

Pour la zircone yttrée, trois phases peuvent être envisagées. Les fiches JCPDS suivantes ont été utilisées :

- 01-070-4426 pour la phase quadratique
- 00-065-0687 pour la phase monoclinique
- 01-071-2742 pour la phase cubique

L'analyse des diffractogrammes comprend une étape de correction des pics enregistrés (retrait de la raie  $K\alpha_2$  du cuivre notamment) suivi de l'attribution pour chaque pic d'un plan de diffraction précisé dans les fiches JCPDS listées ci-dessus.

Une analyse par la méthode de Scherrer est utilisée pour estimer la taille des cristallites de chaque poudre, suivant l'équation :

$$Taille = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

avec K un facteur de forme de 0,89,  $\lambda$  la longueur d'onde du diffractomètre,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur mesurée pour un pic du diffractogramme et  $\theta$  l'angle de Bragg correspondant à ce pic.

Une autre méthode d'analyse a été utilisée pour déterminer la proportion de phases quadratique et monoclinique de la zircone, la méthode de Garvie-Nicholson [80] :

$$\%_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_q(101)}$$

Avec  $I_m(hkl)$  l'intensité des pics correspondant à la phase monoclinique et  $I_q(101)$  l'intensité du pic 101 de la phase quadratique

## 2. Microscopie électronique en balayage

Les caractérisations MEB ont été réalisées à l'aide de deux équipements différents : un petit MEB Jeol JCM-6000 utilisé pour les observations de la qualité des attaques thermiques et un MEB-FEG SU-5000 d'Hitachi utilisé pour les observations de porosité à l'échelle nanométrique et les mesures quantitatives des tailles de grains.

L'évaluation de la taille des grains se fait sur des échantillons polis à la qualité miroir ( $R_A$  équivalent entre 0,03 et 0,05 $\mu$ m) dont les grains ont été révélés par une attaque thermique

(chauffage à 5°C/min puis palier de 20 minutes à 100°C en dessous de la température de frittage). Cinq images sont prises pour chaque échantillon observé, à divers points de l'échantillon. Les images obtenues sont analysées par la méthode des intercepts :

- Cinq lignes sont tracées de manière aléatoires sur chaque image.
- Le nombre d'intersections  $N$  entre la ligne tracée et un des joints de grains est relevé.
- Ce nombre est incrémenté de 1 si le joint observé délimite deux grains. De même, il est incrémenté de 1,5 dans le cas où l'intersection se fait sur un point triple.

La longueur  $L$  de la ligne est aussi mesurée. La taille des grains est alors calculée selon la formule :

$$\text{Taille des grains} = \frac{L}{N-1} * 1,56$$

Avec 1,56 un facteur correctif utilisé pour tenir compte de la forme des grains et de leur distribution en taille, calculé par Mendelson [107]. La procédure est répétée sur chaque image afin d'obtenir une mesure sur au moins 300 grains.

### 3. Pesée hydrostatique

La pesée hydrostatique est utilisée pour évaluer la densité des échantillons frittés. Les échantillons à caractériser passent préalablement 8 heures en étuve à 120°C. Ce séchage est nécessaire pour s'assurer de l'absence d'eau dans les pores de l'échantillon au moment de la mesure. Trois masses sont ensuite mesurées :

- La masse de l'échantillon sec en sortie d'étuve  $m_s$
- La masse immergée  $m_i$
- La masse humide  $m_h$

La masse immergée est obtenue en évacuant tout l'air des porosités ouvertes de l'échantillon au moyen d'un système de mise sous vide. Une fois le vide réalisé, l'échantillon est immergé dans l'eau pendant 20 minutes afin que tout pore ouvert soit rempli. L'échantillon est alors pesé.

La masse humide est obtenue en retirant l'excès d'eau à la surface de l'échantillon à l'aide d'un chiffon humide. Cette étape est délicate car il ne faut surtout pas retirer l'eau présente dans les pores.

Ces trois masses sont ensuite utilisées, avec  $\rho$  la densité théorique du matériau pour calculer la proportion de pores ouverts, de pores fermés, les densités apparente et relative selon les équations suivantes :

$$\text{Pourcentage de pores ouverts} = 100 * \frac{mh - ms}{mh - mi}$$

$$\text{Pourcentage de pores fermés} = 100 * \frac{(ms - mi) * (\rho - ms)}{(mh - mi) * \rho}$$

$$\text{Densité apparente} = \frac{ms}{mh - mi}$$

$$\text{Densité relative} = 100 * \frac{mh - ms}{(mh - mi) * \rho}$$

#### 4. Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium sert à mesurer le volume d'un échantillon afin d'en déterminer la masse volumique. Cet appareil fonctionne en injectant de l'hélium dans un volume de référence jusqu'à atteindre une pression de consigne, puis de transférer ce volume d'hélium dans la chambre de mesure. La différence de pression permet de calculer le volume de l'enceinte remplie, et d'en déduire le volume de l'échantillon.

Chaque mesure est précédée d'un étalonnage. L'ensemble de la cellule et des inserts doivent être nettoyés dans un bain à ultrasons pour éviter la présence de tout contaminant. Une fois l'étalonnage réalisé, un échantillon de masse connue est inséré dans la cellule de mesure. Le volume de l'échantillon est mesuré de manière cyclique jusqu'à atteindre 5 mesures consécutives stables. L'appareil du LMCPA est un Accupyc 1340 de Micromeritics.

#### 5. Détermination de la surface spécifique (B.E.T.)

La surface spécifique d'une poudre est obtenue par la méthode dite B.E.T., du nom de ses théoriciens : Brunauer, Emmet et Teller. Le principe consiste à venir déposer une couche monoatomique d'azote à la surface de l'échantillon par adsorption, c'est-à-dire par création de liaisons électro-statiques. En mesurant l'adsorption d'azote à température constante, il est possible de remonter à la surface totale de l'échantillon et à la surface spécifique en connaissant la masse de matière insérée. Ces isothermes d'adsorption sont obtenues en mesurant la quantité d'azote adsorbé pour une pression relative donnée. L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de connaître la réactivité d'une poudre, mais aussi l'évolution

de la taille des grains, ou de la porosité d'un cru. Il suffit pour cela de faire l'hypothèse que les grains de l'échantillon soient sphériques.

La procédure expérimentale se déroule ainsi : L'échantillon est placé dans un tube porte-échantillon, et est dégazé à 250°C pour désorber les éventuelles pollutions. Le porte-échantillon est alors refroidi, et partiellement rempli d'azote. La masse de l'ensemble est mesurée, et soustraite à la masse du porte-échantillon vide pour obtenir la masse de l'échantillon. L'ensemble « échantillon+porte-échantillon » est ensuite mis en place dans la machine, et abaissé dans un bain d'azote liquide pour la mesure. L'appareil utilisé au LMCPA permet l'analyse simultanée de trois échantillons.

#### 6. Pesée infrarouge

L'humidité étant un paramètre important pour le frittage CSP, l'humidité initiale des poudres a été mesurée à l'aide d'une balance infrarouge Mettler-Toledo. Le principe de fonctionnement est simple : une masse de poudre initiale est placée dans une balance sous une lampe infrarouge. Celle-ci permet de chauffer la zone de pesée jusqu'à 120°C, forçant l'évaporation de l'eau. La variation de la masse est utilisée pour calculer la proportion d'eau présente au début de la mesure. La mesure est répétée sur au moins trois échantillons.

## C. Techniques de caractérisation des crus

### 1. Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure est une technique permettant de caractériser la taille des pores en se basant sur l'intrusion de mercure dans ceux-ci. Le mercure est utilisé car il s'agit d'un liquide non mouillant vis-à-vis de la plupart des solides.

La mesure est réalisée en plaçant un échantillon dans un porte-échantillon appelé pénétromètre (Figure II-7). Celui-ci est composé d'une cavité où se trouve l'échantillon, et d'un capillaire dont la paroi externe est revêtue d'un film mince métallique. Le mercure est injecté dans le pénétromètre jusqu'à remplir complètement la cellule à pression atmosphérique. Ce volume de mercure servira au reste de la mesure. La pression est accrue, soit par un système d'air comprimé soit par un système hydraulique en fonction de la pression à atteindre.

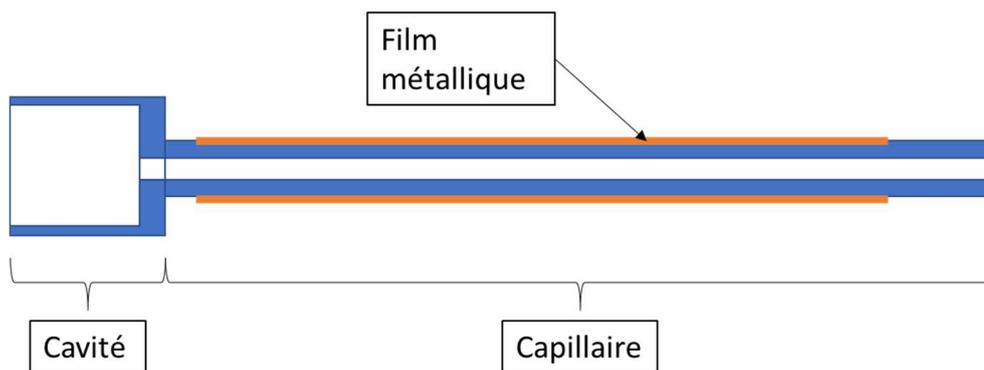


Figure II-7 : Schéma d'un pénétromètre pour la porosimétrie mercure

L'accroissement progressif de la pression va forcer le mercure à pénétrer dans des pores de plus en plus petits. La mesure de la capacitance du capillaire (à l'aide du revêtement mentionné ci-dessus) permet de relier un volume de pénétration donné à la pression appliquée. Il en ressort la possibilité de mesurer précisément la taille des pores grâce à la loi de Laplace en faisant l'hypothèse de pores cylindriques :

$$D = -\frac{4\gamma\cos\theta}{P}$$

avec  $\gamma$  la tension superficielle du mercure (0.485 N/m dans le vide),  $\theta$  l'angle de mouillage, généralement égal à  $130^\circ$ ,  $P$  la pression appliquée,  $D$  le diamètre des pores remplis.

Tous les pores dont le diamètre est supérieur à  $D$  seront donc remplis de mercure pour une pression  $P$  donnée. En faisant une hypothèse sur la forme des pores il devient possible de mesurer le volume, mais aussi la surface des pores. En général, les pores sont considérés comme étant cylindriques. Une fois l'ensemble des pores remplis de mercure, il devient possible d'estimer la surface totale d'une poudre ou d'un échantillon. Connaissant la masse de l'échantillon, il est possible de calculer la surface spécifique usuellement mesurée à l'aide de la méthode BET. Les deux techniques ne sont pas équivalentes : le mercure est limité par son caractère non mouillant et la pression maximale pouvant être exercée par l'appareil, alors que l'adsorption d'azote est un phénomène à l'échelle atomique.

## 2. Diffusivité et conductivité thermique

La mesure de diffusivité thermique décrite ci-après a été réalisée par l'équipe du Pr. David Smith à l'IRCER de Limoges. Les échantillons utilisés sont des crus faiblement densifiés rectifiés pour obtenir une épaisseur de 4mm et des parois parallèles. Chaque paroi de l'échantillon est recouverte d'une couche de graphite pour améliorer l'absorption de l'impulsion laser. L'échantillon est ensuite placé dans un système de mesure par flash (Figure II-8). L'impulsion laser est envoyée sur l'échantillon, et l'évolution de sa température est suivie en direct. L'élévation de la température suite à l'impulsion laser permet de déterminer le coefficient de diffusivité thermique. Celui-ci dépend de la nature du matériau étudié mais aussi des caractéristiques de sa microstructure : taille des grains et porosité notamment.

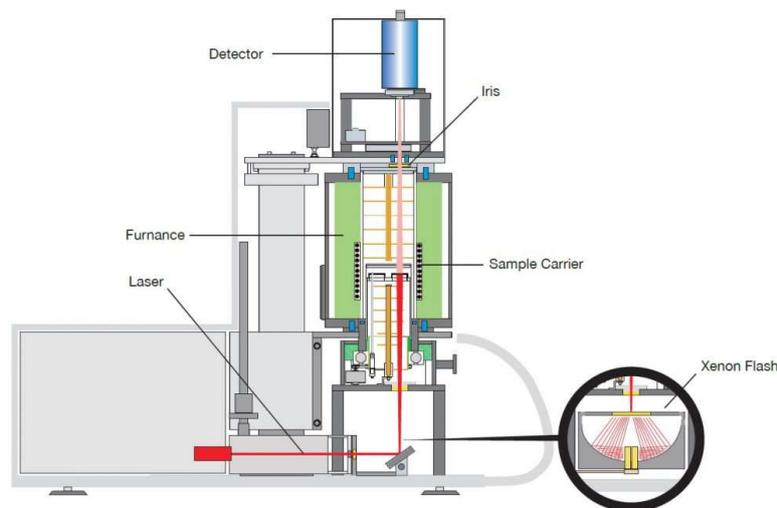


Figure II-8 : Schéma technique d'un système de mesure de diffusivité par flash laser [81]

### III. Chapitre 3 : Étude d'un matériau modèle : zircon 3YSE

#### A. Préambule

Le but de cette étude est de comparer les techniques de densification par chauffage micro-onde et SPS avec le frittage par chauffage naturel. Afin de faciliter cette étude, une poudre modèle a été choisie : la zircone yttrée '3YSE' de la société Tosoh. Cette poudre a pour intérêt principal d'avoir été étudiée par de nombreux groupes de recherches, la littérature scientifique la concernant est donc abondante. Cette littérature servira donc à vérifier l'exactitude des résultats de la présente étude et de valider les techniques expérimentales mises en place.

#### B. Informations générales sur le matériau choisi

La zircone  $ZrO_2$  est une céramique qui peut exister sous plusieurs formes allotropiques [82], représentées à la figure III-1, dont la prévalence varie en fonction du type de traitement thermique et des contraintes subies :

- La zircone cubique, variété allotropique stable aux hautes températures (au-delà de 2370°C)
- La zircone quadratique, stable aux températures intermédiaires (entre 1170 et 2370°C)
- La zircone monoclinique, stable aux basses températures (inférieures à 1170°C)

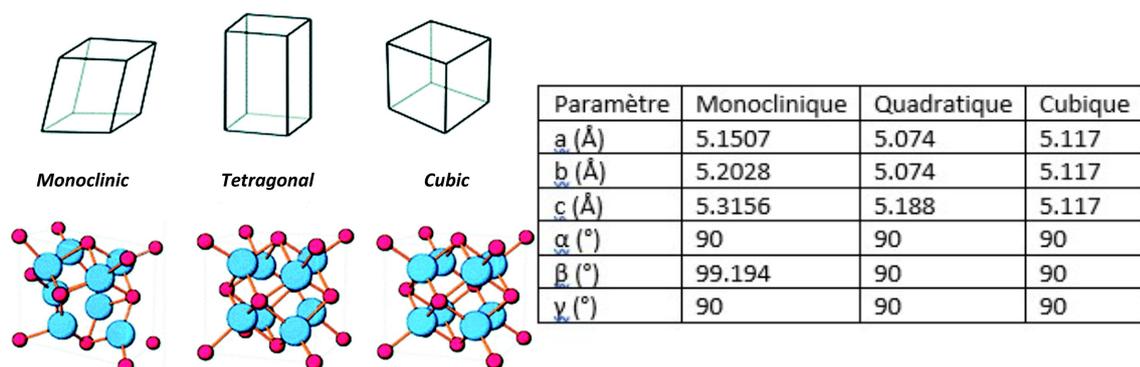


Figure III-1 : Structure cristalline de la zircon 3YSE et paramètres de maille associés

Chaque transformation allotropique de la zircon s'accompagne d'une variation de volume. Plus particulièrement, la transformation de la zircon de sa variété quadratique vers la phase monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume (entre 3 et 5%) anisotrope provoquant l'endommagement des objets réalisés en zircon pure [83]. De ce fait, la zircon

est presque toujours utilisée sous forme dopée par des oxydes tel que  $Y_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $CeO_2$  ou  $MgO$ .

Ces dopants servent à stabiliser la phase quadratique de la zircone car ils permettent de modifier la température à laquelle la transformation quadratique  $\leftrightarrow$  monoclinique se produit, laquelle étant aussi dépendante de la taille des grains de zircone. Ces deux éléments sont responsables de deux mécanismes renforçant les propriétés mécaniques :

- Le renforcement par microfissuration se produit notamment dans le cas où le matériau contient des grains de phase quadratique. Au refroidissement, la phase quadratique va se transformer en phase monoclinique, provoquant une augmentation du volume et la formation d'un réseau de microfissures entourant les grains monocliniques. Lorsque la pièce est soumise à des contraintes mécaniques, toute propagation de nouvelle fissure sera ralentie par la dissipation d'énergie due à ces microfissures.
- La transformation de phase sous contrainte se produit lorsque les grains ont une taille inférieure à la taille critique nécessaire à la transformation quadratique  $\leftrightarrow$  monoclinique. La transformation de phase n'a pas lieu mais peut être induite lors de l'approche d'un front de fissure qui va relaxer le champ de contraintes entourant la particule de zircone quadratique. La transformation a alors lieu avec augmentation de volume, laquelle induit une mise en compression de la matière environnante et augmente la valeur d'énergie à apporter pour propager plus encore la fissure.

La zircone stabilisée dispose ainsi de fortes valeurs de résistances à la propagation des fissures.

Le dopage de la zircone à l'aide de l'oxyde d'yttrium est préféré à d'autres dopants pour deux raisons : 1)  $Y_2O_3$  est facilement soluble dans la zircone quadratique, et 2) le système  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  présente un eutectoïde à faible température. Ces deux avantages permettent une fabrication de zircone stabilisée moins onéreuse et plus aisée [83]. Il existe une proportion minimale d'yttrium à ajouter à la zircone afin d'obtenir une phase quadratique stable. Ainsi, moins de 2.5 à 2%mol de  $Y_2O_3$  ne permet pas d'empêcher la transformation spontanée de zircone quadratique en zircone monoclinique lors du refroidissement des pièces [84].

De fait, la zircone stabilisée est un matériau utilisé pour la réalisation de pièces structurelles ainsi que des prothèses dentaires dans le milieu médical [85].

### C. Caractérisation de la poudre

La poudre de zircon utilisée dans ce travail est la poudre commerciale 3YSE de la société Tosoh (fiche technique mise en annexe). Les caractéristiques fournies par Tosoh ont été vérifiées à l'aide du matériel du laboratoire et sont résumées dans le tableau 7 et les figure III-2, III-3, III-4 et III-5. La poudre est agglomérée, homogène en forme et en taille, les grains quasi-sphériques visibles sur les photos MEB (figure III-2) ont des diamètres entre 100 et 200 nm. Le diffractogramme de rayons X a permis d'établir par la méthode de Scherrer (chapitre 2.B.1) la taille des cristallites qui vaut environ 35nm. L'absence de phase cubique a pu être vérifiée (pas de pic [111] à 30.392°). La présence de la phase monoclinique à hauteur de 19%, en complément de la phase quadratique, a été calculée par la formule de Garvie-Nicholson [80]. La valeur de 17m<sup>2</sup>/g pour la surface spécifique mesurée par BET confirme celle du fournisseur.

Tableau 7 : Résultats des caractérisations de la poudre 3YSE, comparées aux données du fournisseur

Poudre :	Zircon 3YSE - Tosoh	
Source :	LMCPA	fournisseur
Densité tassée (g/cm <sup>3</sup> )	1.41	Non indiqué
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	17	16 ± 3
Densité (pycnométrie)	6,05	6,05
Taille des cristallites	35nm	Faible
Début de frittage	1000°C	Non indiqué

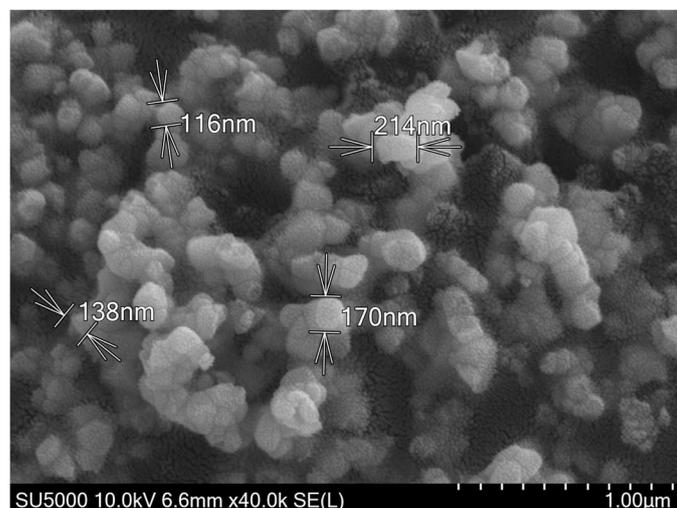


Figure III-2 : Observation MEB de la poudre de zircon 3YSE

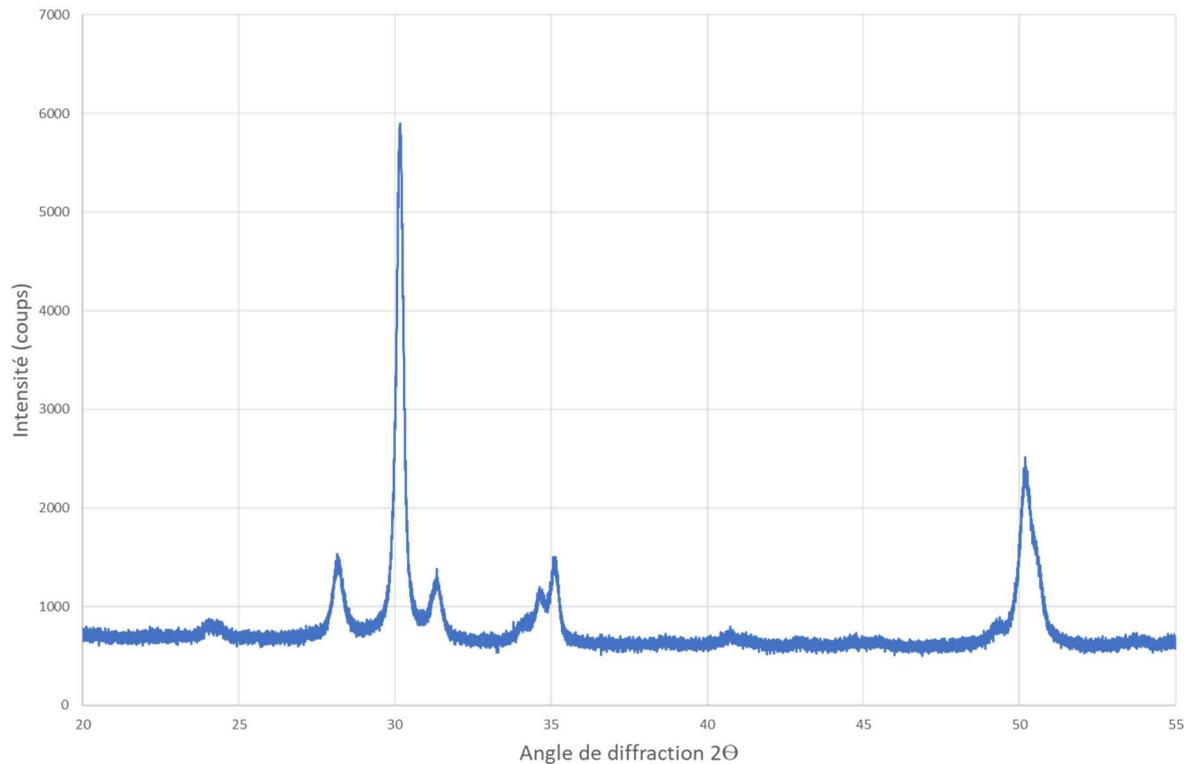


Figure III-3 : Diffractogramme de la poudre 3YSE, identification des pics principaux

Le suivi dilatométrique de la poudre de Tosoh présenté figure III-4, a été réalisé avec une vitesse de 5°C/minute jusque 1450°C suivi d'un palier de 2 heures et un refroidissement de 5°C/minute. Après une légère dilatation de l'échantillon, la densification démarre à partir de 1000°C avec une vitesse maximale de  $5.72.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  à 1318°C comme le montre la dérivée (figure III-4). Le retrait linéaire mesuré est de 20% au début du palier de température, et atteint 20.5% au début du refroidissement. La comparaison des dimensions initiales et finales montre que le retrait est isotrope. Une analyse DRX sur les échantillons frittés montre que la zircon a subi un changement de phase avec l'élimination quasi-complète de la phase monoclinique, tel que visible à la figure III-5 qui compare les diffractogrammes de la zircon de départ et de la poudre après frittage. En effet les deux pics les plus importants de la forme monoclinique, situés vers 28.2° et 31.4° ont presque entièrement disparu.

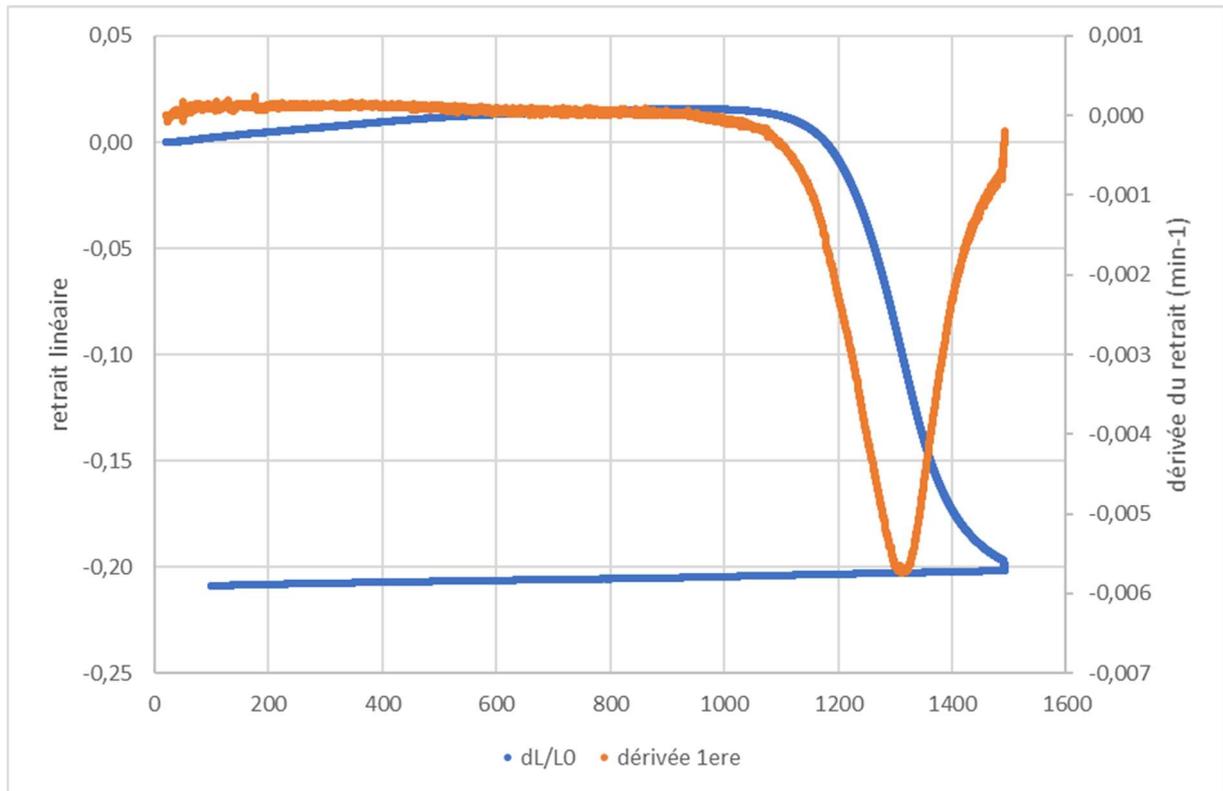


Figure III-4 : courbe dilatométrique de la zircon 3YSE : retrait en bleu, vitesse de retrait en orange

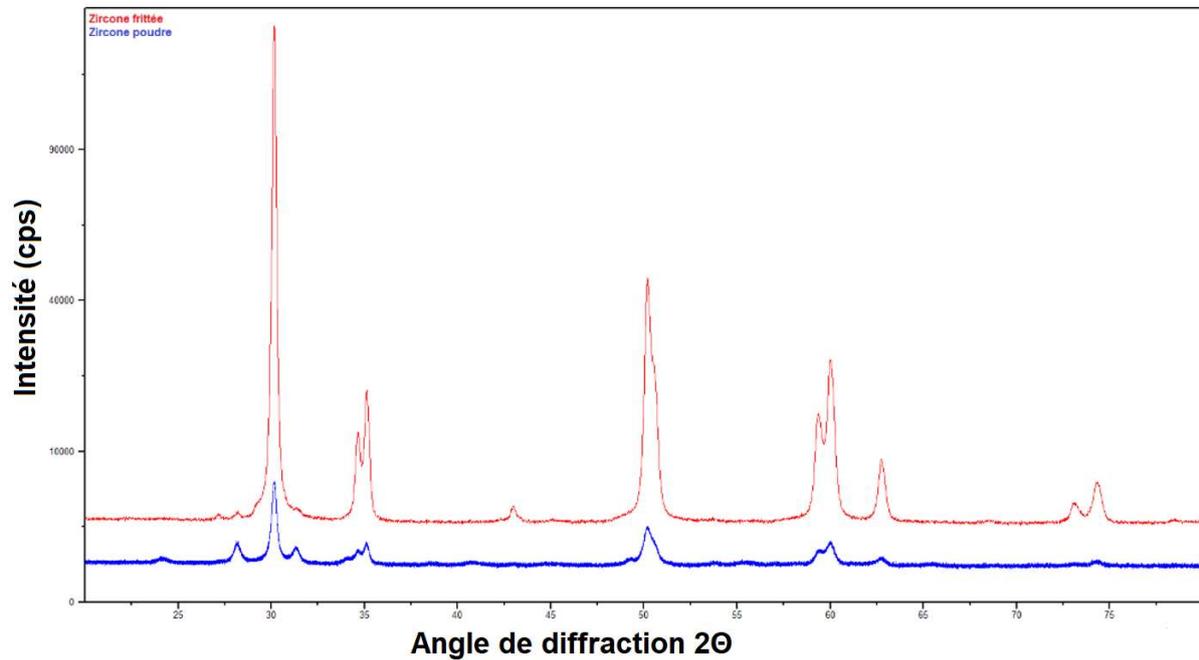


Figure III-5 : Comparaison des diffractogrammes de la zircon 3YSE de départ (bleu) et frittée (rouge) de manière naturelle.

## D. Frittage naturel de la zircon

L'étude du frittage naturel a été réalisée sur des échantillons pressés uniaxialement puis par pressage isostatique à froid (méthode décrite au chapitre 2).

### 1. Évolution de la microstructure

La courbe dilatométrique du frittage naturel de la zircon 3YSE a été corrélée à l'évolution de la microstructure à partir d'observations MEB effectuées sur des échantillons frittés aux différentes températures avec des vitesses de chauffe de 5°C/minute et sans palier. Les échantillons observés au MEB ont été frittés dans un four différent de l'appareil de dilatométrie. Les microstructures obtenues sont reportées sur la courbe dilatométrique de la figure III-6. Ceci a permis de visualiser les différentes étapes de la densification : la formation des cous en étape initiale, l'élimination des pores ouverts (jusqu'à 92% de densité relative [3]) suivi de la suppression de la quasi-totalité des pores.

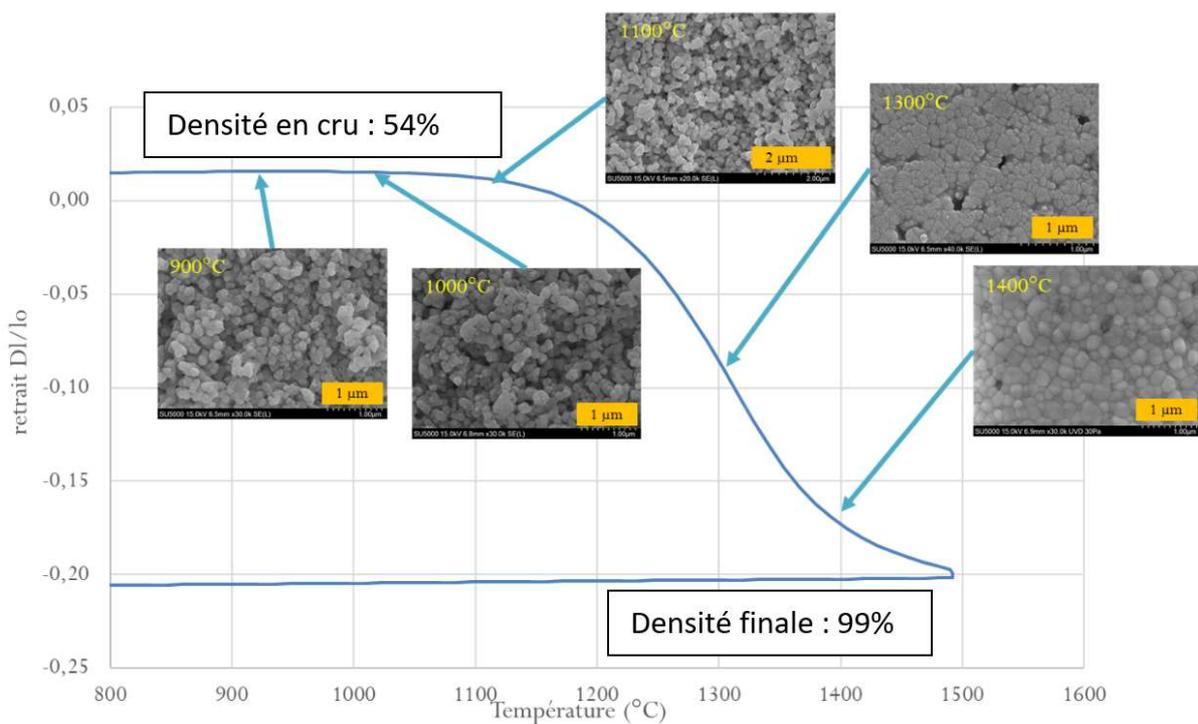


Figure III-6 : Mise en parallèle de la courbe dilatométrique et des observations MEB pour la zircon 3YSE

### 2. Évolution de la surface spécifique et des propriétés thermiques

La surface spécifique des échantillons obtenus à la suite des diverses étapes de la densification diminue progressivement en fonction de la densité, tel que montré à la figure III-7. Au départ d'une valeur de 6m<sup>2</sup>/g, la surface spécifique est divisée par deux lors de la première étape de la densification (jusqu'à 70% de densité). Une seconde série a été réalisée pour déterminer la

reproductibilité de la mesure. Les valeurs mesurées pour les deux séries restent concordantes, sans écart significatif (les écarts-types sont de l'ordre de  $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ).

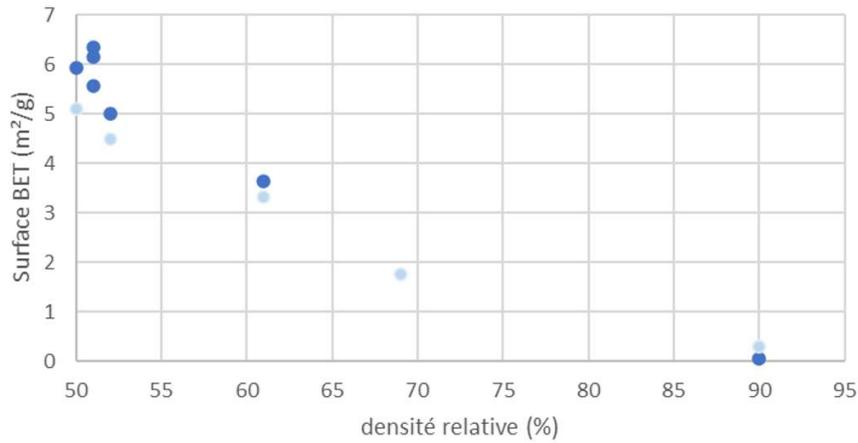


Figure III-7 : Évolution de la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) en fonction de la densité (%) pour des échantillons traités au frittage naturel. Bleu clair et bleu foncé représentent deux séries d'échantillons distincts.

La conductivité et la diffusivité thermique ont aussi été caractérisées pour des échantillons traités de la même manière. Les résultats sont compilés à la figure III-8. Il en ressort que ces propriétés qui évoluent tout au cours de la densification peuvent aider à mieux comprendre les phénomènes impliqués durant un frittage [86].

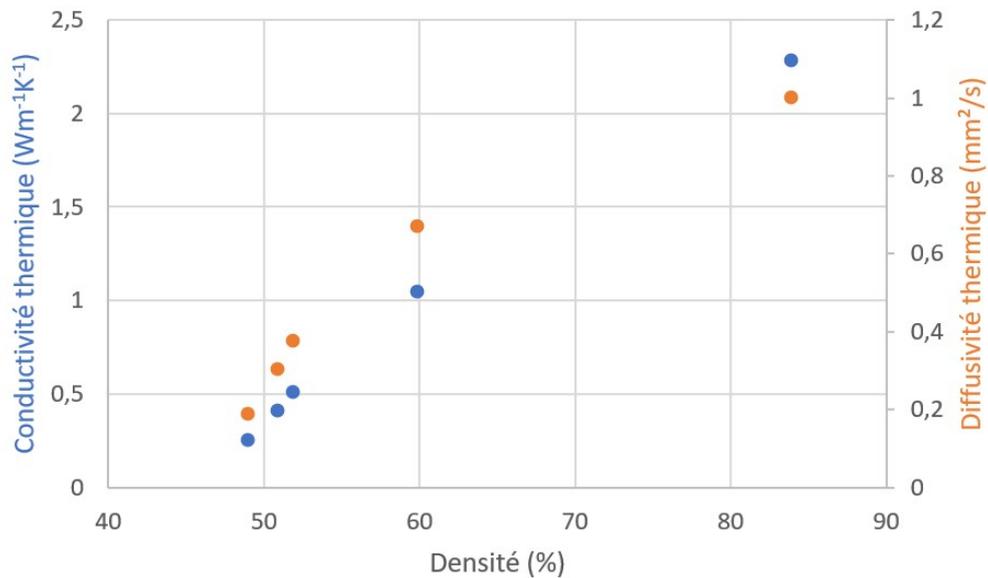


Figure III-8 : Évolution de la conductivité thermique (bleu) et de la diffusivité thermique (orange) en fonction de la densité de l'échantillon de zircon

### 3. Calcul de l'énergie d'activation

Les énergies d'activation sont calculées d'après la technique 'Master Sintering Curve' reportée par Maryse Demuynck [39]. Pour une technique de frittage donnée, des échantillons sont frittés avec une vitesse de chauffe différente. Pour chaque frittage, le temps, la température et le retrait sont mesurés et utilisés pour calculer la densité instantanée. L'évolution de la température en fonction du temps permet de calculer la fonction  $\theta(t, T(t))$  :

$$\theta(t, T(t)) = \int_0^1 \frac{1}{T(t)} \exp\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right) dt$$

Avec  $T(t)$  la température variant avec le temps  $t$ ,  $E_a$  l'énergie d'activation du processus de densification et  $R=8.314$ . L'énergie d'activation est dans un premier temps fixée à une valeur arbitraire. Pour chaque cycle de frittage, le logarithme de l'intégrale  $\theta(t, T(t))$  est calculé et est ensuite corrélé à la densité instantanée.

En sélectionnant une même valeur de densité instantanée, la méthode des moindres carrés peut être appliquée à la valeur de  $\log(\theta)$ . Par itération il devient possible de déterminer pour quelle valeur supposée de l'énergie d'activation, l'erreur réalisée est minimale.

Cette méthode a été appliquée en utilisant différentes vitesses de chauffe (7,5 ; 10 et 20°C/min). Les résultats sont présentés à la figure III-9:

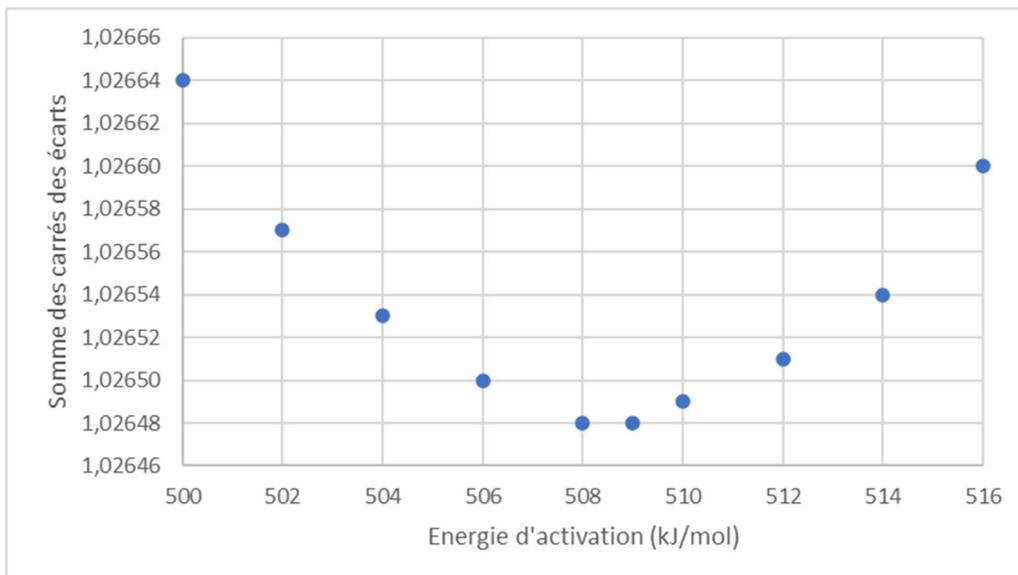


Figure III-9 : Estimation de l'énergie d'activation de la densification lors du frittage naturel de la zircone, d'après la technique 'Master Sintering Curves'

L'énergie d'activation est estimée à 509kJ/mole (SCE : 1.026483). Cette valeur d'énergie d'activation se retrouve dans la gamme de valeurs admise pour une zircon dopée à l'oxyde d'yttrium (Bernard-Granger et al [79]) qui se situe entre 310kJ/mole et 935kJ/mole, avec des valeurs plus communément admises entre 615-650kJ/mole. Cette forte variabilité dans la mesure est expliquée dans l'article par l'évolution de la densité lors du frittage.

Une autre méthode de calcul de l'énergie d'activation la *Constant Heating Rates* (CHR) a également été appliquée à nos données. L'énergie d'activation est obtenue à partir de la mesure de la pente d'une droite tracée selon un diagramme d'Arrhénius. Il s'agit dans un premier temps de calculer l'évolution de la densité en fonction du temps pour des échantillons frittés à différentes températures. Une valeur de densité est choisie arbitrairement, et les valeurs ( $\rho$ ,  $t$  et  $T$ ) sont notées. La vitesse de densification  $\frac{d\rho}{dt}$  est alors calculée pour cette valeur de densité pour chaque vitesse de chauffe. Il faut alors tracer la courbe  $\ln\left(T \frac{d\rho}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , chaque vitesse de chauffe donnant un point représenté à la figure III-10. Une droite dont la pente est égale à  $\frac{-E_A}{R}$  avec  $E_A$  l'énergie d'activation en kJ/mole est alors obtenue. L'application de cette méthode à la zircon 3YSE a permis d'obtenir une valeur d'énergie d'activation de 532kJ/mole, ce qui confirme les résultats de la méthode MSC.

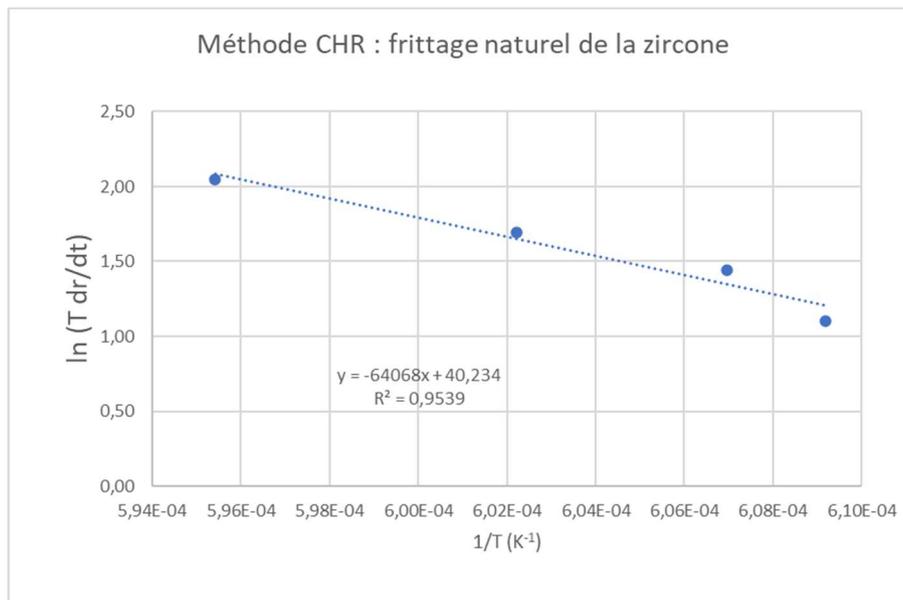


Figure III-10 : Estimation de l'énergie d'activation de la densification lors du frittage naturel de la zircon, d'après la technique 'Constant Heating Rates'

## E. Frittage « non conventionnel » de la zircon

### 1. Frittage micro-ondes

L'étude du frittage micro-ondes a été réalisée sur des échantillons crus identiques à ceux produits pour l'étude du frittage naturel et comprend l'évolution de la microstructure et de la surface spécifique en fonction du taux de densification ainsi que la détermination de l'énergie d'activation.

#### a) Évolution de la microstructure

En ce qui concerne le frittage micro-ondes, les échantillons ont été sortis du four en cours de cycle pour obtenir une 'photographie' de la structure à une étape donnée. L'évolution de la microstructure de la zircon densifiée par micro-ondes en fonction de la température est donnée figure III-10. Ces observations permettent de montrer l'existence d'une large porosité ouverte jusqu'à 70% de densité relative, puis une structure avec une porosité fermée.

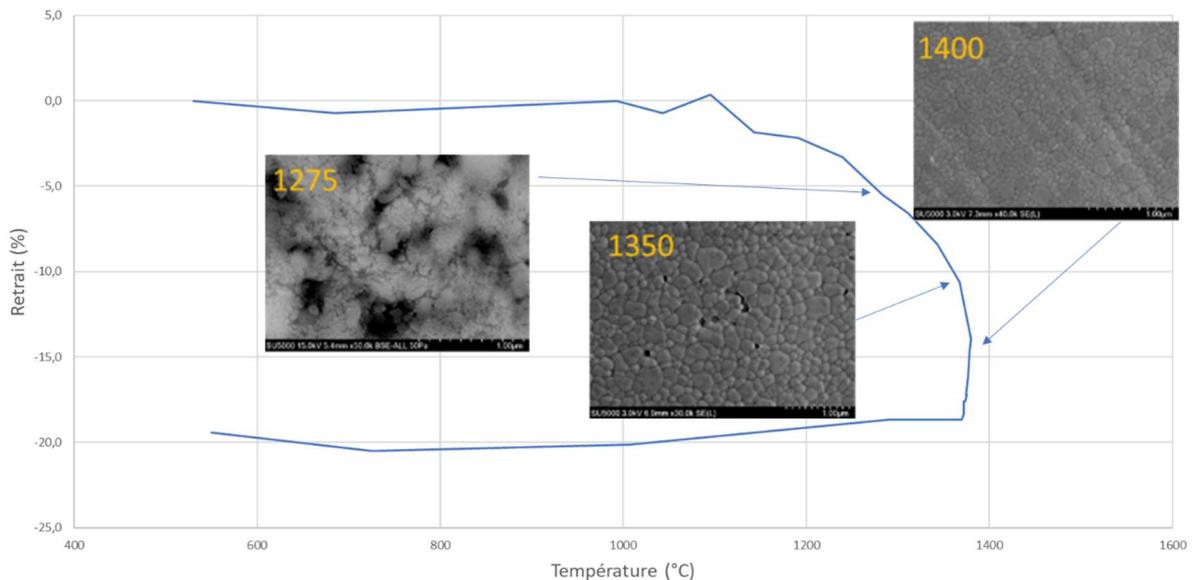


Figure III-11 : Évolution de la microstructure en fonction du retrait lors du frittage par micro-ondes

Comme pour le frittage naturel, l'évolution de la surface spécifique a été mesurée sur des échantillons dont le cycle de frittage a été brusquement interrompu. Ces résultats sont regroupés aux figures III-12 a) et b) représentant cette évolution en fonction de la température et de la densité respectivement. Il en ressort que la perte de surface spécifique en fonction de la densification se réalise de manière similaire au frittage naturel.

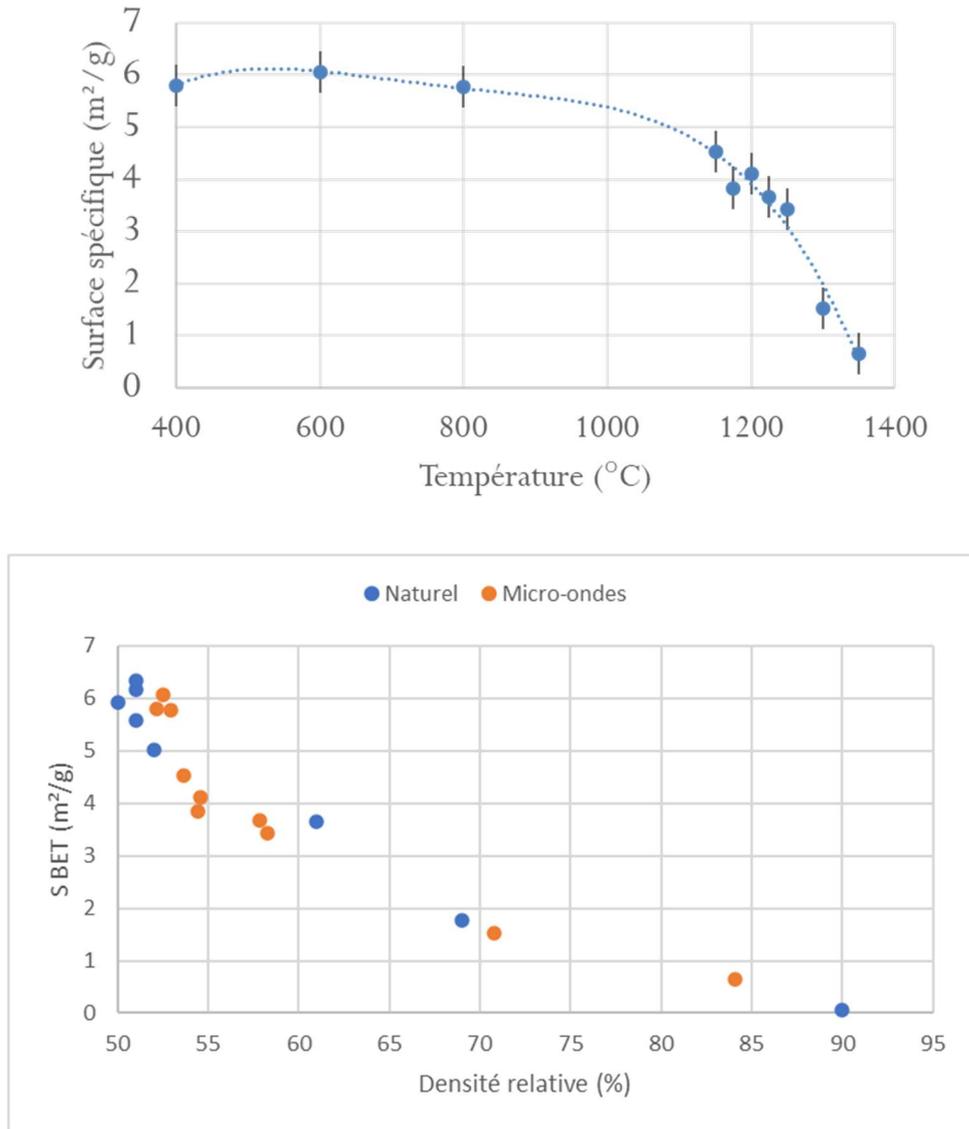


Figure III-12 : Évolution de la surface spécifique d'échantillons frittés au four micro-ondes : a) en fonction de la température de traitement et b) en fonction de la densité et comparée au frittage naturel

### b) Suivi du frittage micro-ondes de la zircone yttrée

Comme pour le frittage naturel, les énergies d'activation ont été calculées à partir de la méthode MSC. Pour cela, il a fallu réaliser le suivi dilatométrique *in-situ*. Contrairement au suivi pour un frittage naturel, il n'est pas possible de réaliser un suivi en contact direct avec l'échantillon en raison du risque de réfléchissement des ondes en dehors de la cavité. La mesure est alors réalisée à l'aide d'une caméra infra-rouge qu'il convient de bien positionner (figure III-12). Pour ce faire, un échantillon sacrificiel est placé dans le four micro-ondes et est stabilisé à une température arbitraire. La caméra est alors positionnée à diverses distances pour obtenir une résolution optimale (image centrale figure III-12). L'essai est arrêté sans continuer le cycle thermique jusqu'à la densification totale.

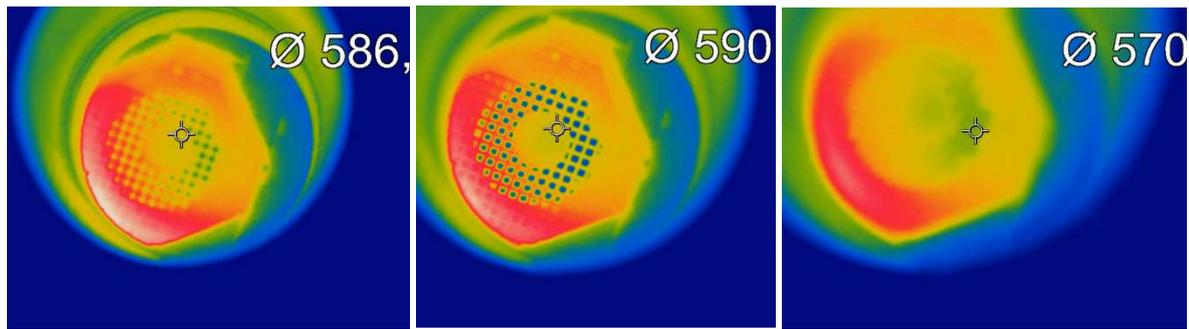


Figure III-13 : Réglage de la position de la caméra Infrarouge à l'aide d'un échantillon sacrificiel (essais arrêtés).

À partir des images obtenues par la caméra infrarouge, il devient possible de mesurer le diamètre des échantillons en fonction de leur température et de tracer l'évolution du retrait linéaire en fonction du temps (figure III-13) et de la température (figure III-14) pour diverses vitesses de chauffe. Ces deux graphiques montrent que le retrait observé est similaire peu importe la vitesse de chauffe, et que la densification de la zircone par chauffage micro-ondes suit un comportement reproductible.

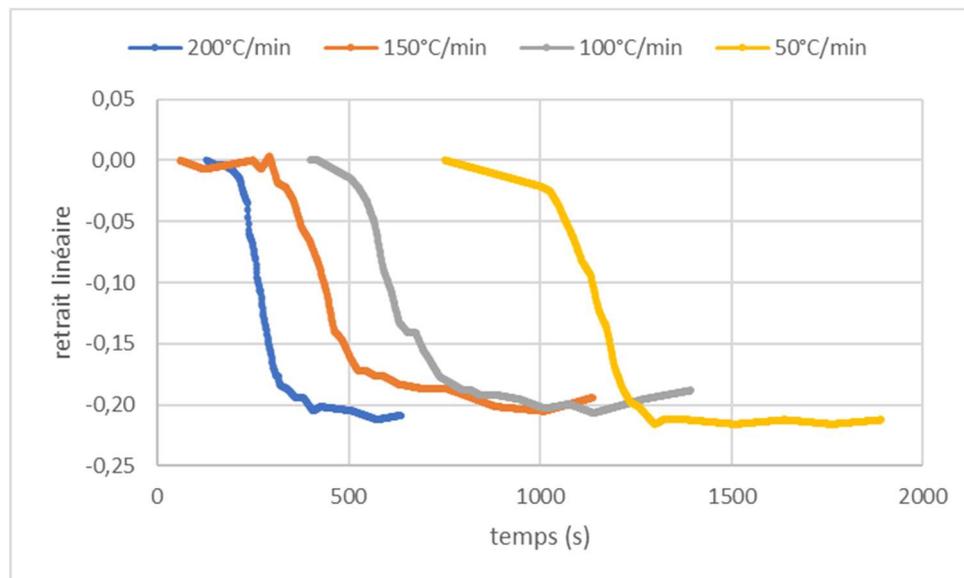


Figure III-14 : retrait en fonction du temps de traitement aux micro-ondes pour la zircone 3YSE

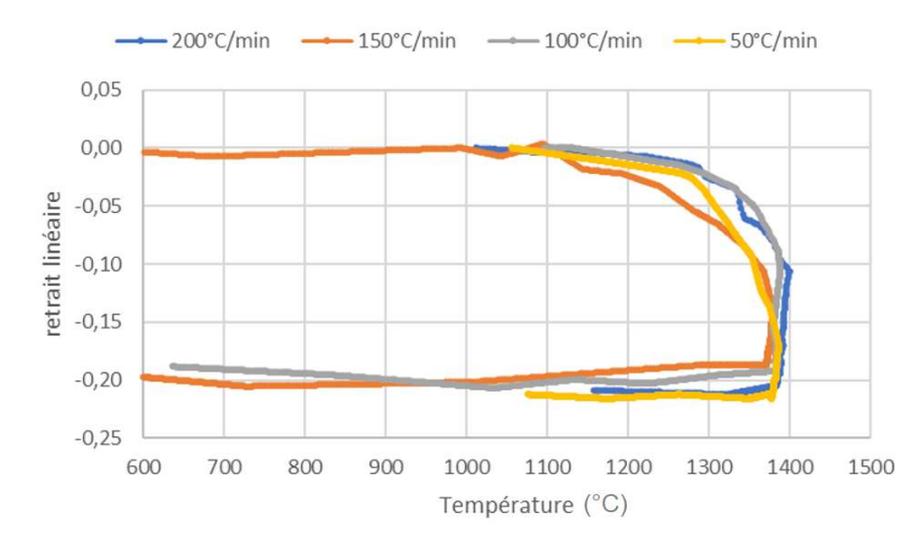


Figure III-15 : retrait en fonction de la température de l'échantillon pour la zircone 3YSE

Ces courbes permettent d'appliquer la technique MSC pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la densification par chauffage micro-ondes pour la zircone 3YSE (figure III-15). Pour rappel, c'est la valeur supposée pour laquelle la somme des carrés des écarts moyens est minimale qui est considérée comme la valeur de l'énergie d'activation. Dans le cas présent, elle est donc estimée à 270kJ/mole (330 kJ/mole avec la méthode CHR). Cette valeur est inférieure à celle déterminée pour le frittage naturel (509kJ/mole) et concorde avec les résultats de Vasytkiv et al. [88] qui donnent des valeurs entre 216 et 260kJ/mole pour une zircone yttrée à 3% mole.

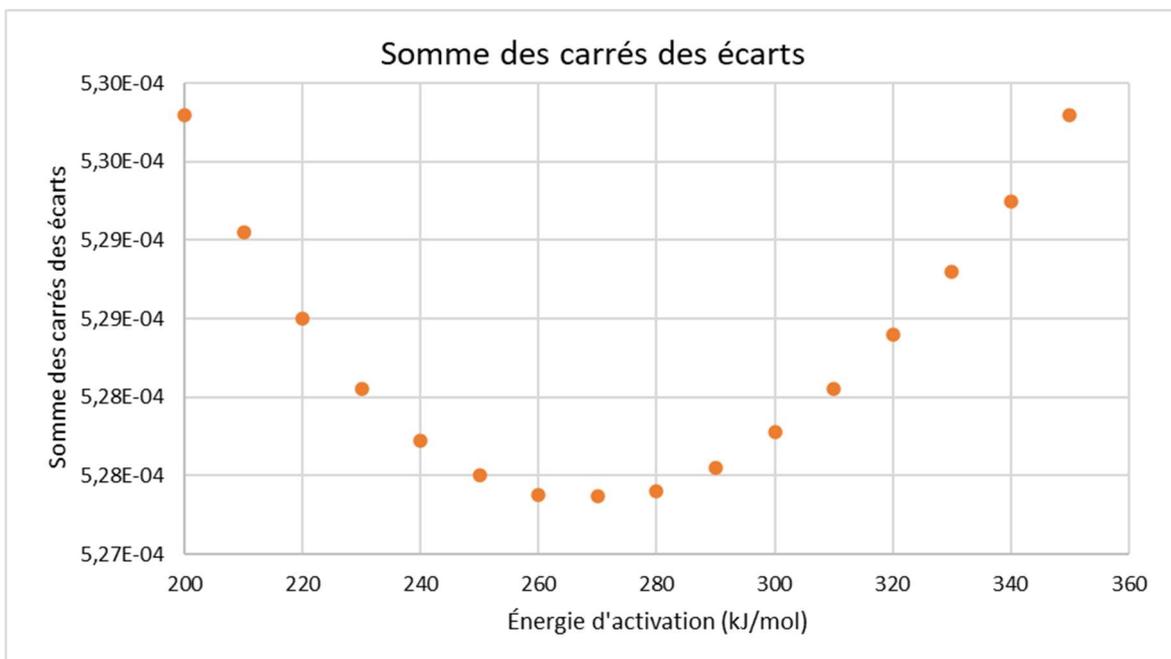


Figure III-16 : Détermination de l'énergie d'activation pour le frittage micro-ondes de la zircone 3YSE

## 2. Frittage SPS

L'étude du frittage par Spark Plasma a été effectuée à partir d'un compact de poudre réalisé d'une manière différente des autres méthodes. En effet, la poudre est placée directement dans le moule du système et est pré-compactée avec une pression de 250 MPa (diamètre 13mm) avant le cycle SPS : une pression de 30MPa est appliquée sur l'échantillon avant l'application du courant électrique. Ce courant va alors chauffer l'échantillon jusqu'à 1250°C à des vitesses variables. La densité de départ, de 61%, est calculée rétroactivement à partir de la courbe de retrait et est plus élevée que les valeurs de densités en cru pour le frittage naturel et par micro-ondes (54%). Les échantillons sortis du SPS sont gris en surface, contrairement aux échantillons frittés par les autres techniques. Ce phénomène est attribué à deux phénomènes : la création de lacunes d'oxygène dans le matériau et la diffusion de carbone depuis le graphite contenu dans le papyex.

### a) *Calcul de l'énergie d'activation*

L'énergie d'activation de la densification a été déterminée par la même méthode que pour les deux techniques précédemment étudiées. Différentes vitesses de chauffe ont été utilisées (50, 100, 150 et 200°C/min), identiques aux vitesses choisies pour l'étude du frittage micro-ondes. Les résultats du calcul est présenté en figure III-16. La valeur obtenue pour l'énergie d'activation de densification est de 236 kJ/mol (SCE :  $2.5083 \cdot 10^{-5}$ ) selon la méthode MSC et 311kJ/mol pour la méthode CHR, ces valeurs étant proches de l'énergie calculée par Borodianska et al [89] qui est de 246 kJ/mol. Cette valeur peut être comparée à la valeur déterminée pour le frittage naturel, qui est de 509 kJ/mol. Le SPS présente donc l'intérêt de réduire l'énergie à apporter pour densifier la zircone yttriée, par ajout de pression et d'effet électrique comme mécanisme promoteur du frittage.

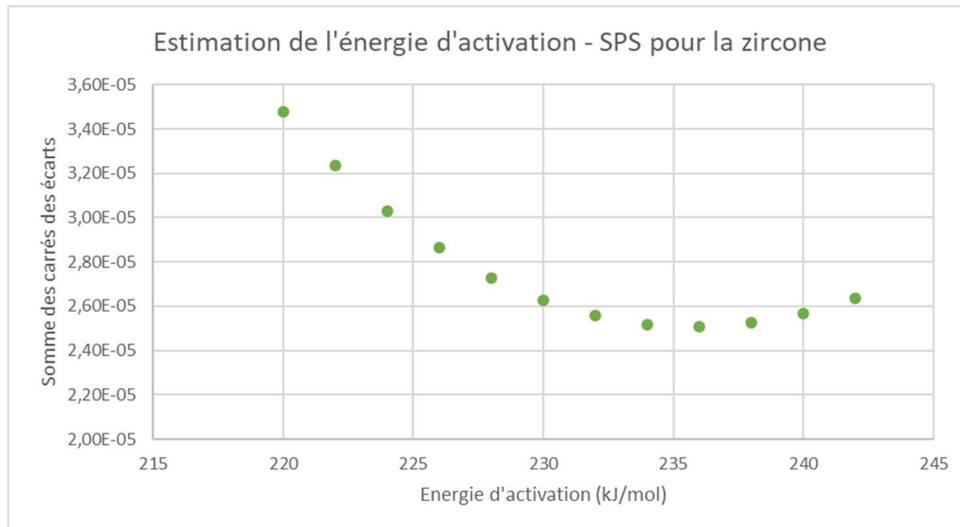


Figure III-17 : Détermination de la valeur de l'énergie d'activation pour la densification par SPS de la zircon 3YSE

## F. Comparaison des trois techniques

### 1. Comparaison dilatométrique

Différentes techniques dilatométriques ont été utilisées pour suivre l'évolution de la densification de la zircon par ces trois méthodes de frittage. Pour le frittage naturel, le retrait linéaire a été suivi à l'aide d'un dilatomètre. Pour le frittage par micro-ondes, un suivi par caméra optique a été employé. Le dispositif SPS permet quant à lui un suivi du déplacement des pistons de la matrice de pressage.

Les différences de retrait visibles à la figure III-17 sont attribuées au type de frittage (avec ou sans pression ; présence ou non d'un champ électrique). Les différences de températures sont peut-être dues aux diverses méthodes utilisées pour mesurer la température, à savoir par thermocouple pour le frittage naturel et par pyromètre pour le frittage par micro-ondes et par SPS. De plus, le pyromètre utilisé au SPS n'observe pas directement la surface de l'échantillon comme pour le frittage micro-ondes.

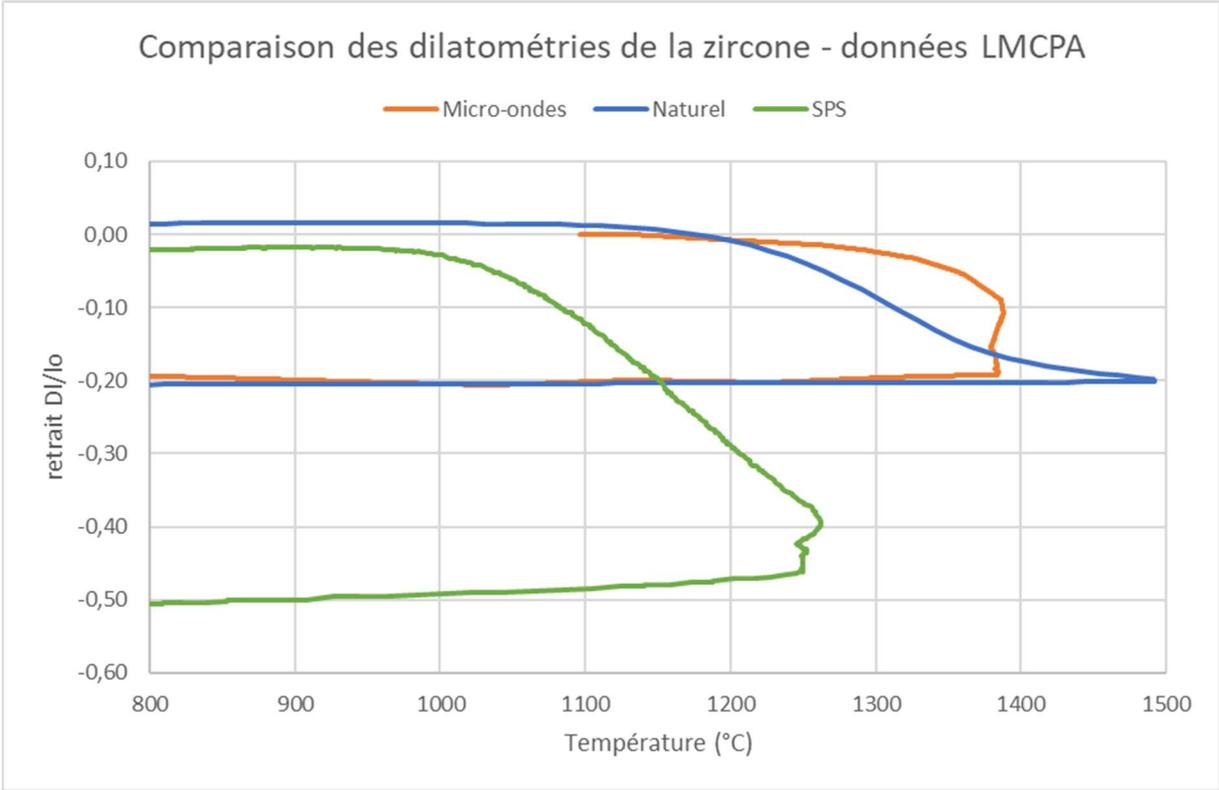


Figure III-18 : Comparaison des courbes de retrait pour la zircon 3YSE frittée selon trois techniques différentes

Les densités en cru ont pu être mesurées sur des échantillons non frittés pour le chauffage par micro-ondes et naturel, puis la densité a été mesurée par la méthode d'Archimède pour les échantillons denses (tableau 8). Ce résultat nous permet d'observer que pour des valeurs de densités initiales différentes, le SPS permet d'atteindre des densités finales similaires.

Tableau 8 : Comparaison des densités initiales et finales de chaque technique. \* la technique SPS impose le calcul de la densité en cru par des méthodes indirectes

Type de frittage	Densité à cru (mesurée)	Densité finale
Naturel	54%	99%
Micro-ondes	54%	97%
SPS	61%*	99%

Des essais arrêtés ayant été réalisés en frittage naturel et micro-ondes, il est possible d'étudier l'évolution de la densité en fonction de la température de frittage. Les deux courbes obtenues et présentées en figure III-19 présentent une évolution similaire mais un décalage en température d'environ 50°C : Ce décalage est attribué à la différence de méthode de mesure, le four de frittage naturel utilisant des thermocouples alors que le four micro-ondes utilise un pyromètre.

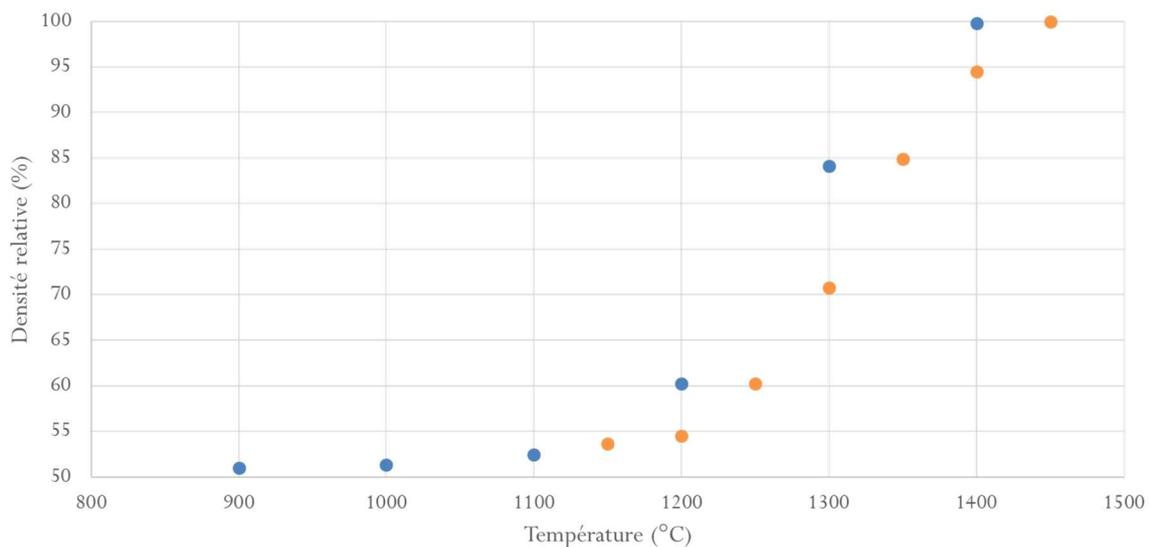


Figure III-19 : Évolution des densités entre frittage naturel (orange) et micro-ondes (bleu) en fonction de la température

## 2. Cartes de frittage

Des cartes de frittage ont été réalisées pour les différentes techniques de chauffage en utilisant la méthode des intercepts pour déterminer la taille des grains (se référer au chapitre matériel et méthodes). Des micrographies sont reportées à la figure III-20 pour l'exemple. Les cartes en elles-mêmes sont reportées à la figure III-21. Les différences les plus notables sont visibles entre le frittage par SPS envers le micro-ondes et le frittage naturel. Le procédé de

frittage SPS se distingue davantage par rapport aux deux autres (micro-ondes et naturel), probablement du fait de la pression appliquée, voire les phénomènes liés aux effets du champ électrique (plasma, électromigration). En ce qui concerne le frittage naturel et le frittage micro-ondes, les cartes de frittage sont identiques, les échantillons présentant des valeurs de densité et de taille de grains identiques. Ce résultat est concordant avec les travaux de Ramesh et al. [89] sur la même poudre qui a comparé frittage naturel et frittage au four micro-ondes multimode. Dans ces travaux, les échantillons denses à 99% frittés par micro-ondes et frittage naturel présentent des tailles de grains de 0,34 et 0,36  $\mu\text{m}$  respectivement. Ces similitudes entre frittage naturel et micro-ondes sont concordantes avec l'étude de l'évolution de la surface spécifique entre frittage naturel et micro-ondes (figure III-7). Le SPS semble davantage inhiber la croissance granulaire ; cette particularité est attribuée à l'effet de la pression sur la mobilité aux joints de grains tel que décrit au chapitre 1 par Tokita, Demuyneck et Dahl [32,38,39].

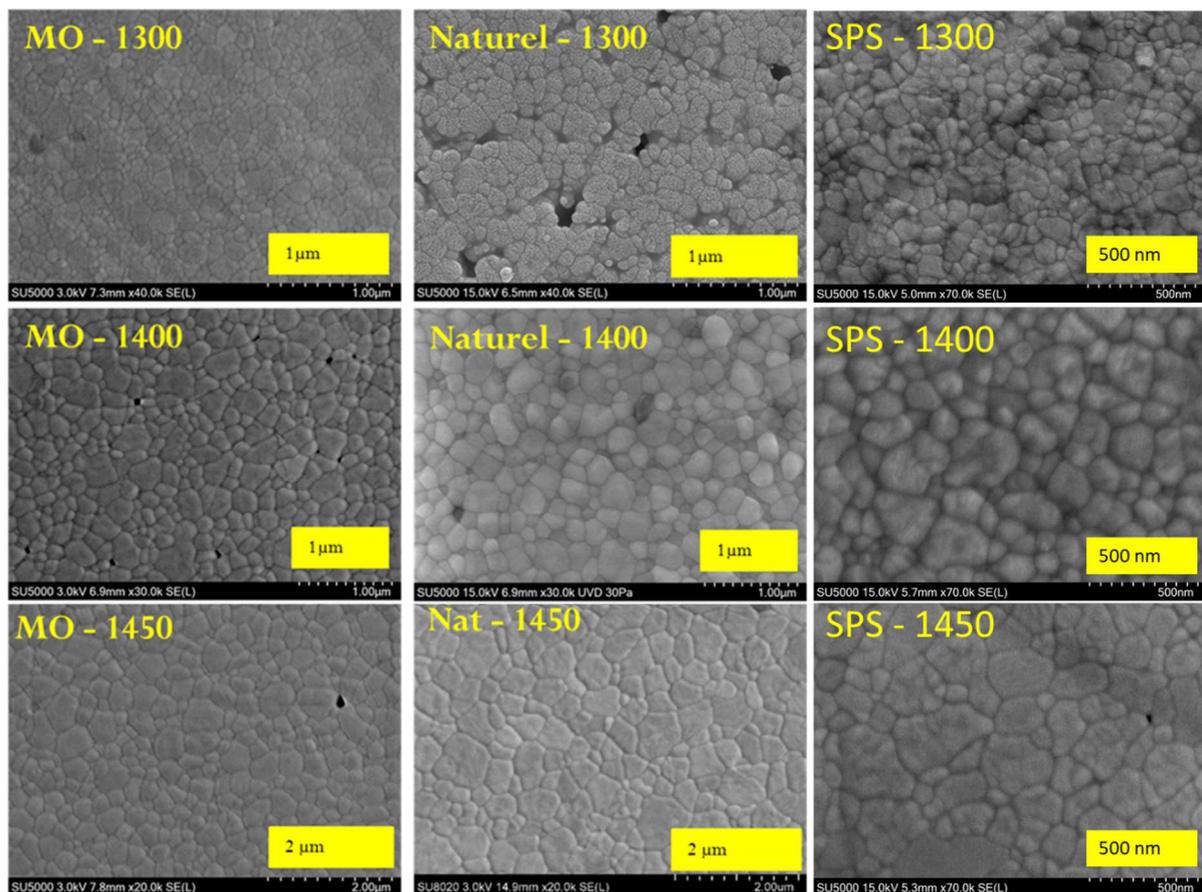


Figure III-20 : Observation MEB pour l'établissement des cartes de frittage

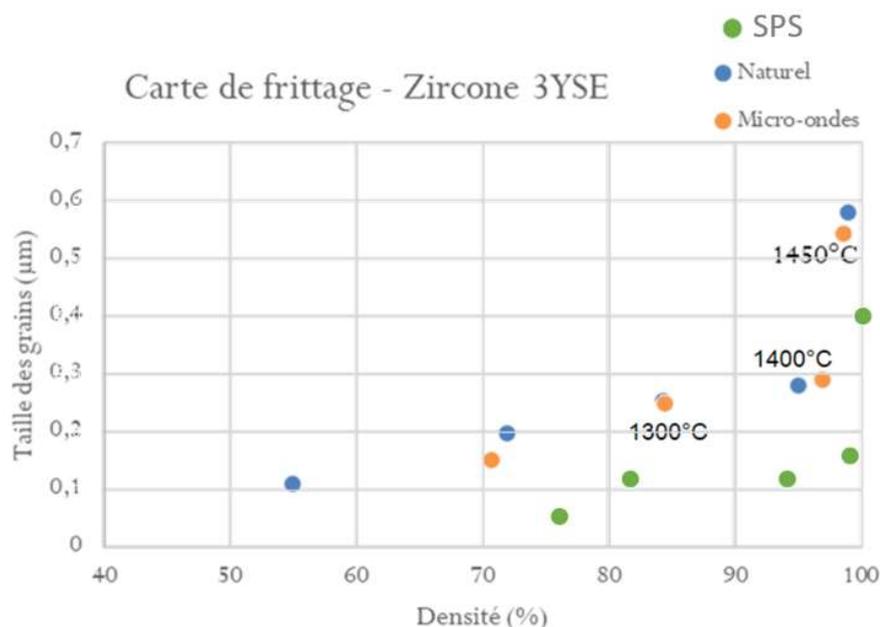


Figure III-21 : Carte de frittage pour la zircon – comparaison entre micro-ondes, SPS et naturel (écarts-types < 50nm)

### 3. Énergies d'activation

Les énergies d'activations calculées pour les trois techniques sont comparées au tableau 9. Vasykiv et al. [87] démontrent que les énergies d'activation de la densification de la zircon ytriée sont similaires, et peuvent être influencées par la préparation des échantillons si une étape de pressage isostatique à froid est utilisée, ce qui est notre cas. Comme vu à la partie 4b, l'énergie d'activation du frittage naturel est un peu inférieure aux valeurs les plus communément admises (610-650kJ/mol), cette différence pouvant désormais être en partie expliquée par cette étape CIP (*Cold Isostatic Pressing* – Pressage Isostatique à Froid) lors de la préparation des échantillons. Le frittage naturel reste la technique avec l'énergie d'activation la plus élevée.

Tableau 9 : Comparaison des énergies d'activation pour la densification de la zircon ytriée

Technique de frittage	Énergie d'activation (kJ/mol) – méthode MSC	Énergie d'activation (kJ/mol) – méthode CHR
Naturel	509	532
Micro-ondes	270	330
SPS	236	311

## G. Conclusion

Le but de ce chapitre était de comparer la densification par trois techniques de frittage (naturel, micro-ondes et SPS) afin d'observer des différences d'évolution de la microstructure lors du traitement thermique d'une poudre de zircone yttrée.

Le comportement de la zircone lors du frittage reste similaire à ce qui est observé avec la technique de frittage naturel. Ces deux techniques présentent des chemins de frittage identiques, avec une même évolution de la surface spécifique en fonction de la température. La carte de frittage du SPS est significativement différente des cartes de frittage pour les techniques naturelles et micro-ondes, et présente des valeurs de tailles de grains au moins deux fois inférieures à celles obtenues pour le frittage naturel ou micro-ondes pour des densités entre 80 et 95%. Plus intéressant encore, la taille des grains pour des échantillons dont la densité correspond à la fin de la première étape de densification est plus petite pour le frittage SPS qu'au frittage naturel ou micro-ondes.

Le calcul des énergies d'activations par deux méthodes différentes a donné des valeurs cohérentes, le frittage naturel présentant l'énergie d'activation de densification la plus élevée avec 509kJ/mol. Contrairement aux cartes de frittages qui sont similaires pour les frittages naturel et micro-ondes, l'énergie d'activation de la densification de la zircone frittée par chauffage micro-ondes est de 270kJ/mol et est donc largement inférieure à celle du frittage naturel. Cette valeur est d'ailleurs plus proche de l'énergie d'activation pour le frittage SPS, qui est de 236 kJ/mol. Lors des essais de frittage SPS, des changements de coloration ont permis d'observer la présence de lacunes d'oxygène qui facilitent la mobilité des ions  $O^{2-}$ . Cette mobilité accrue est en partie responsable, avec l'application de la pression notamment, de la diminution de l'énergie d'activation.

Les techniques de frittage par micro-ondes et par SPS représentent un gain de temps et d'énergie par rapport au frittage naturel. L'établissement des cartes de frittage pour le frittage naturel et SPS met en évidence des différences microstructurales qui existent dès la première étape de la densification. Si de telles différences n'ont pu être observées pour le frittage de la zircone par chauffage micro-ondes, les valeurs d'énergie d'activation similaires entre les deux techniques de frittage rapide laissent présumer de la possible existence d'effets similaires. En outre, la technique de frittage micro-ondes, qui représente une technique non conventionnelle appliquant un champ électrique à un échantillon sans appliquer de pression,

peut être considérée comme étant une technique intermédiaire entre frittage naturel (sans champ électrique ni pression) et frittage SPS (avec champ électrique et application d'une pression). Il y a donc un intérêt à étudier la première étape de la densification de ces trois techniques.

## IV. Chapitre 4 : Étude du frittage d'hydroxyapatite par des techniques non conventionnelles

### A. Généralités sur l'hydroxyapatite à usage médical

L'os humain est une structure organique complexe, composée d'une partie minérale et d'une partie organique. La partie organique est composée de la moelle, de vaisseaux sanguins et des cellules chargées de la maintenance de la partie minérale de l'os, elle-même composite de collagène et d'hydroxyapatite tel que montré à la figure IV-1 [90,91]:

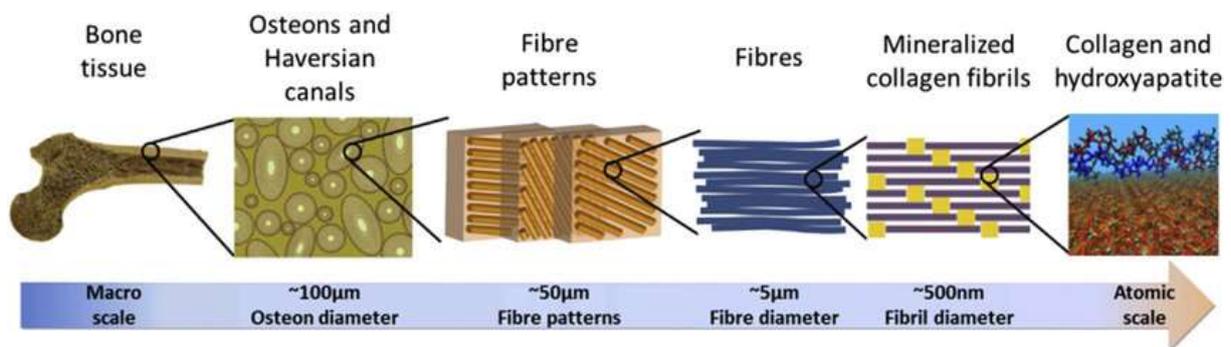


Figure IV-1 : Hiérarchie de la structure de l'os, de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle micrométrique [94].

- Les ostéoblastes font partie des cellules chargées de la construction osseuse. Ils sont situés à la surface du tissu en croissance et sont reliés entre eux par des jonctions communicantes
- Les cellules bordantes sont des ostéoblastes mis au repos et susceptibles d'être réactivés.
- Les ostéocytes sont des ostéoblastes qui ont été recouvertes de matière minérale. Bloqués au sein même de la matrice minérale, ils sont incapables de se diviser et ont une capacité de formation de l'os limitée. Ils restent liés au réseau ostéoblastique par des prolongements cytoplasmiques et des jonctions communicantes.
- Les ostéoclastes sont quant à eux chargés de résorber le tissu osseux.

La partie minérale de l'os est composée de phosphate de calcium non stœchiométrique, organisée sous forme de nanocristaux [92]. Ces nanocristaux ne sont pas inertes, mais évoluent constamment les uns par rapport aux autres grâce à leur surface hydratée, représentée schématiquement à la figure IV-2, selon un processus de 'fusion cristalline' [93].

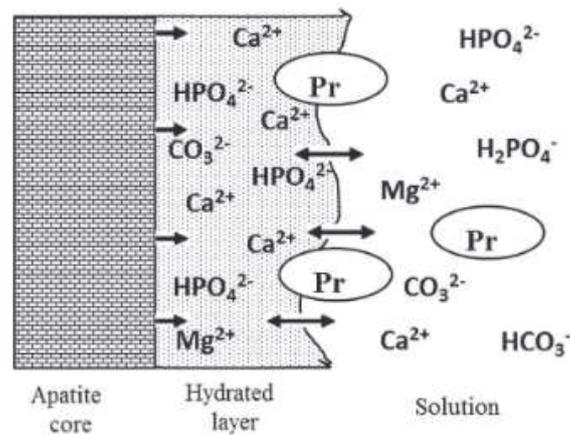


Figure IV-2 : Schéma de la structure de la couche hydratée à la surface de grains d'hydroxyapatite [97]

Lorsque cette partie du corps nécessite des soins, il est possible de faire appel à des biomatériaux [95]. Ces derniers sont définis comme étant « tout matériau utilisé dans un dispositif médical pour exécuter ou remplacer une fonction naturelle » [95]. La réussite de leur utilisation nécessite l'obtention d'une interface stable avec le tissu environnant et des propriétés mécaniques similaires à celles de l'os remplacé.

Du fait du vieillissement de la population, le nombre de personnes nécessitant une prothèse osseuse va augmenter et avec l'accroissement de l'espérance de vie, ces prothèses doivent aussi résister à l'usure plus longtemps. Un des problèmes rencontrés dans l'usage de ces dispositifs est leur adaptation au réseau sanguin. En effet, les implants doivent présenter des pores d'au moins 100 $\mu$ m de diamètre pour permettre une bonne vascularisation. Un autre problème vient de la vitesse de dégradation de la prothèse et de sa transformation en os naturel, qui doit être identique à la vitesse de la reconstruction osseuse de façon à assurer le maintien des propriétés mécaniques.

La famille des céramiques à base de phosphate de calcium est très utilisée pour des applications d'implant osseux. Elle comprend plusieurs phases, différenciées les unes des autres par le rapport molaire entre les éléments calcium et phosphore (figure IV-3) :

- Les pyrophosphates  $(P_2O_7)^{4-}$ , de rapport Ca/P égal à 1, sont des dérivés de l'acide pyrophosphorique et contiennent l'anion pyrophosphate  $P_2O_7^{4-}$ . Celui-ci est un produit de réactions biologiques transformant l'adénosine triphosphate (ATP) en adénosine diphosphate (ADP) puis en adénosine monophosphate (AMP). Cette réaction ATP-ADP fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du

métabolisme, la division cellulaire, le transport d'espèces chimiques au travers des membranes biologiques. L'AMP est un des constituant de base de l'Acide Ribo-Nucléique (ARN), nécessaire à l'expression de nos gènes.

- Le phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , de rapport Ca/P égal 1.5, est une céramique dont la composition est proche de l'os humain, qui lui possède un rapport Ca/P de 1.6. Il existe communément sous deux formes allotropiques, nommées  $\alpha$ -TCP et  $\beta$ -TCP. Leur principale différence vient de leur vitesse de dissolution, la phase alpha étant celle qui disparaît le plus vite [96].
- L'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est le composé dont la composition chimique est la plus proche de la partie minérale de l'os humain. L'hydroxyapatite sera par la suite dénommée HA. Le HA est le phosphate de calcium à usage médical dont la vitesse de dissolution est la moins importante [96].

Le phosphate tricalcique et l'hydroxyapatite ou leurs mélanges sont largement utilisés pour réaliser des comblements osseux ou comme revêtement sur des prothèses métalliques.

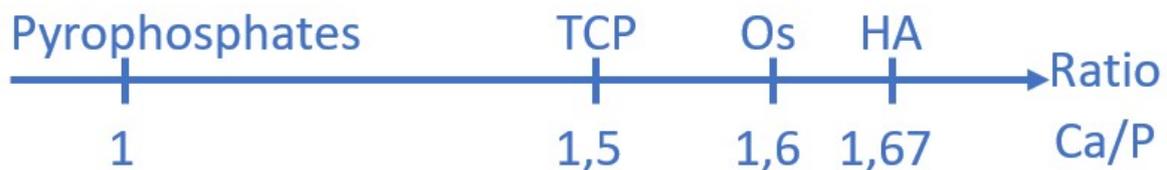


Figure IV-3 : Classement des minéraux de type phosphate de calcium selon le rapport Ca/P

Les biomatériaux sont habituellement classés selon trois types d'interactions avec le corps humain :

- Bio-inerte : Un biomatériau est considéré comme bio-inerte lorsqu'il n'interagit pas avec l'environnement biologique. Il n'est donc pas nocif pour l'être humain.
- Bio-actif : Un biomatériau est dit bioactif lorsqu'il provoque une réaction de l'environnement biologique où il est installé. Il sera en partie consommé par le tissu environnant, formant une interface entre le corps et la prothèse, sans pour autant disparaître entièrement.
- Bio-résorbable : Un biomatériau est considéré comme biorésorbable lorsqu'il peut être totalement consommé par le corps pour former de la matière biologique naturelle. Il ne reste alors plus de trace du dispositif apporté initialement.

L'hydroxyapatite, de par sa composition proche de l'os humain appartient à la classe de matériaux bio-actifs. Dans le corps, les ostéoclastes et ostéoblastes vont se servir de HA pour former une matrice amorphe d'os naturel à la surface des prothèses qui cristallise progressivement tel que montré à la figure IV-4. D'autres composés comme le TCP peuvent réagir d'une façon similaire. Cette interface fait alors entre 3 et 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avant de mûrir, et rétrécir jusqu'à former une couche de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur [95].

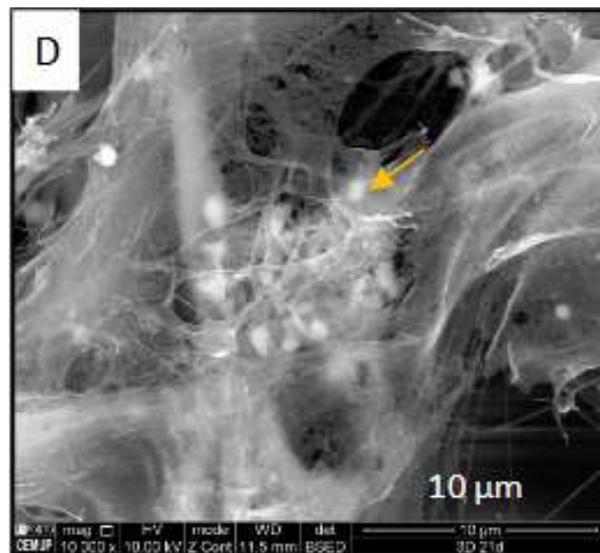


Figure IV-4 : Structure en phosphate de calcium avec le milieu cellulaire (G=10000). La flèche orange indique un nodule de minéralisation à la surface d'un tapis cellulaire (thèse S. Chamary)

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine des biomatériaux pour reconstruction osseuse concerne deux axes :

- la mise au point de techniques de fabrication de macroporeux présentant une structure la plus proche possible de l'os humain, ceci afin de pouvoir faciliter la colonisation cellulaire et la vascularisation de l'implant.
- la synthèse d'hydroxyapatite nanométrique possédant une couche en surface chargée en groupes hydroxyles similaire à l'hydroxyapatite naturelle et la conservation de la taille nanométrique lors de la mise en forme et le traitement thermique du substitut macroporeux.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à ce second axe de recherche en testant différentes techniques de frittage soit rapides soit à basse température et en les comparant au frittage naturel.

Le travail présenté dans ce chapitre comporte trois parties :

- Une première étude se focalise sur le frittage de HA selon trois techniques : frittage naturel d'une part, frittage par chauffage micro-ondes et frittage SPS permettant l'obtention d'une microstructure fine d'autre part. Le but de cette étude est de vérifier que chaque technique possède une influence différente sur l'évolution de la microstructure dès les premières étapes du frittage, et que ces différences sont conservées durant le reste de la densification.
- La deuxième étude se concentre sur l'influence de l'eau lors du frittage naturel, afin de déterminer si la présence de vapeur d'eau permet d'améliorer le frittage de l'hydroxyapatite.
- Enfin, la troisième étude cible une nouvelle technique de densification, le *Cold Sintering Process* développé par Clive Randall à PennState University depuis 2008. Ce procédé innovant, faisant appel entre autres à un solvant comme source de la densification, présente un grand intérêt pour maintenir le caractère hydraté et nanométrique de l'hydroxyapatite.

## B. Étude de l'influence de la méthode de densification sur la première étape du frittage

### 1. Propriétés de la poudre HA Micro

Une hydroxyapatite produite par coprécipitation à partir du phosphate de di-ammonium et du nitrate de calcium a été utilisée pour cette étude. Ces réactifs sont mélangés dans les proportions adéquates en milieu aqueux à pH 10 pendant 20 heures à 50°C. Après filtration de la solution obtenue, le précipité est séché à 60°C avant d'être calciné à 800°C. L'hydroxyapatite ainsi obtenue est broyée en jarres avec des billes de zircone yttrée (billes de 10, 15 et 20mm dans une proportion massique 1/2/1) pendant 24 heures pour obtenir une granulométrie micrométrique [97]. Le procédé de synthèse et préparation est basé sur les travaux de Hornez et al. [98] illustré figure IV-5. Par la suite, cette poudre sera dénommée 'HA Micro'.

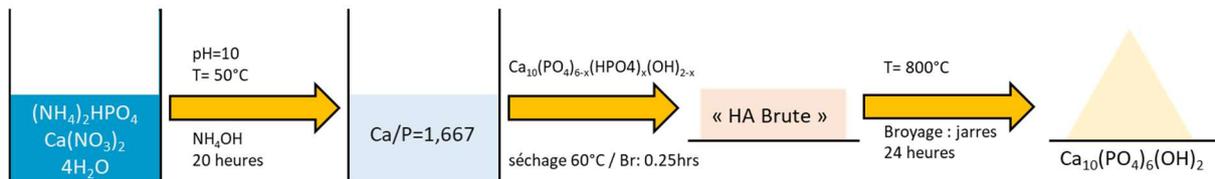


Figure IV-5 : Synthèse de l'hydroxyapatite 'HA Micro' au LMCPA

Une observation MEB de la poudre HA micro ainsi qu'une analyse granulométrique en voie liquide ont été réalisées. L'observation MEB montre que la poudre est constituée de grains submicroniques agglomérés. L'analyse granulométrique confirme ces résultats en donnant une distribution tri-modale avec les valeurs de  $D_{10} : 1,14\mu\text{m}$  ;  $D_{50} : 7,30\mu\text{m}$  et  $D_{90} : 19,1\mu\text{m}$  (figure IV-6).

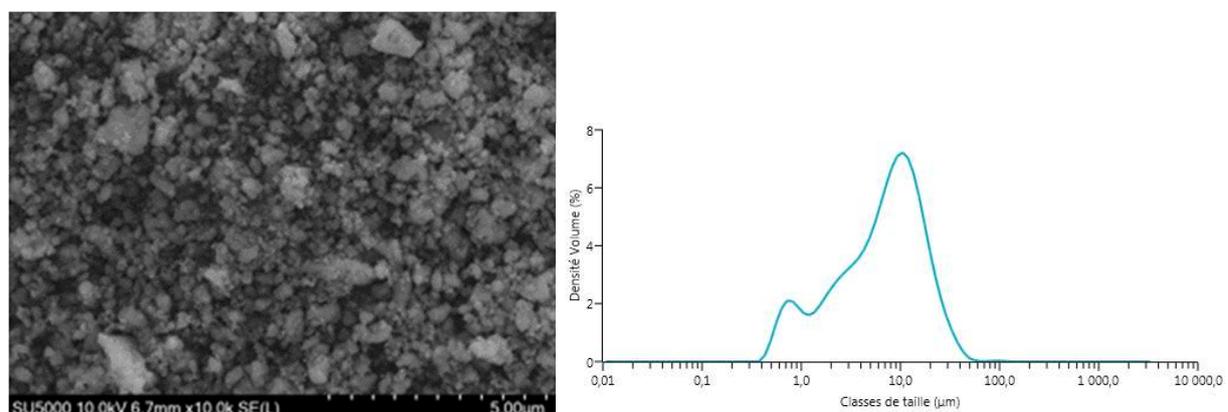


Figure IV-6 : a) Observation MEB de HA micro et b) courbe granulométrique

La surface spécifique de cette poudre a été déterminée par mesure BET et évaluée à 35 m<sup>2</sup>/g. De même, sa densité a été mesurée par pycnométrie à Hélium et établie à une valeur de 3,06, légèrement inférieure à la valeur théorique de 3,18 pour ce matériau.

La composition cristallographique de la poudre a été analysée par diffraction des rayons X (figure IV-7). L'indexation des pics a confirmé l'absence de phases phosphocalciques telles que  $\alpha$  et  $\beta$ -TCP. Une analyse de la largeur des pics par la méthode de Scherrer (voir chapitre 2) sur le pic le plus intense a permis d'estimer la taille des cristallites à 86 nm.

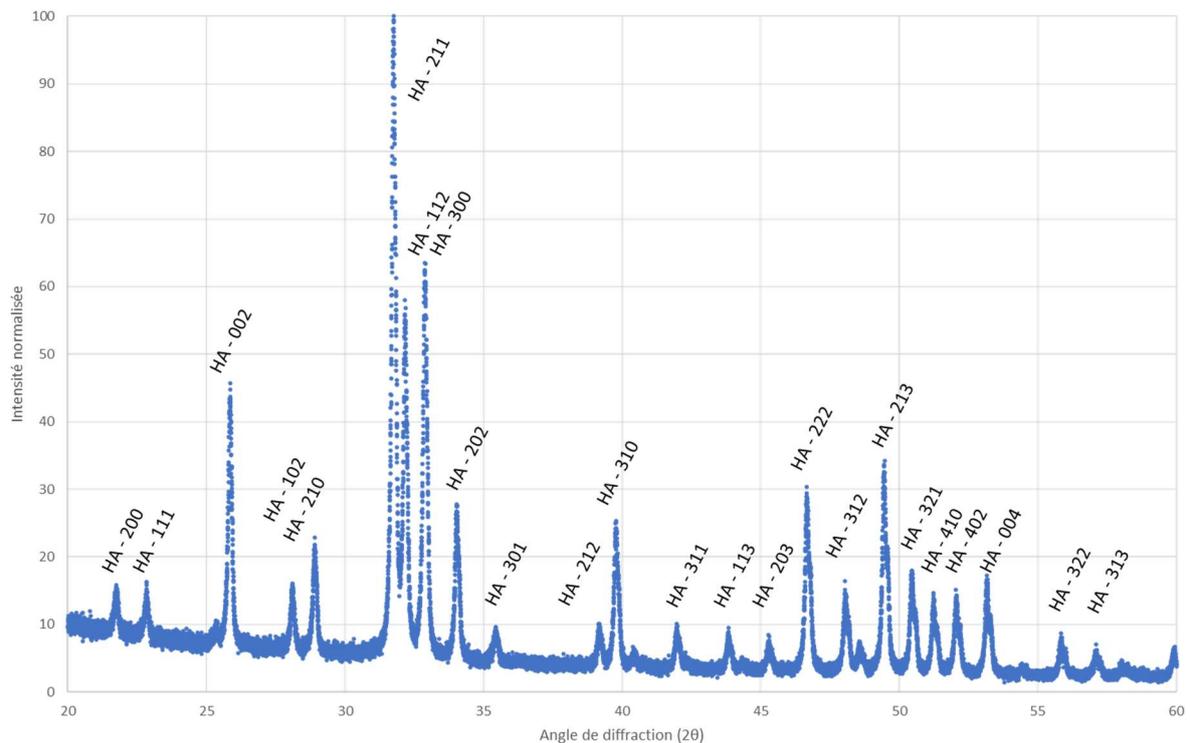


Figure IV-7 : Diffractogramme pour HA micro, avec indexation des pics

L'étude dilatométrique a été réalisée avec une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à 1300°C sur des échantillons pressés uni axialement puis par C.I.P. selon le protocole décrit dans le chapitre 2 « matériel et méthodes ». La courbe dilatométrique, présentée à la figure IV-8, permet de situer le début du frittage à 1000°C, pour une vitesse de densification maximale atteinte vers 1200°C.

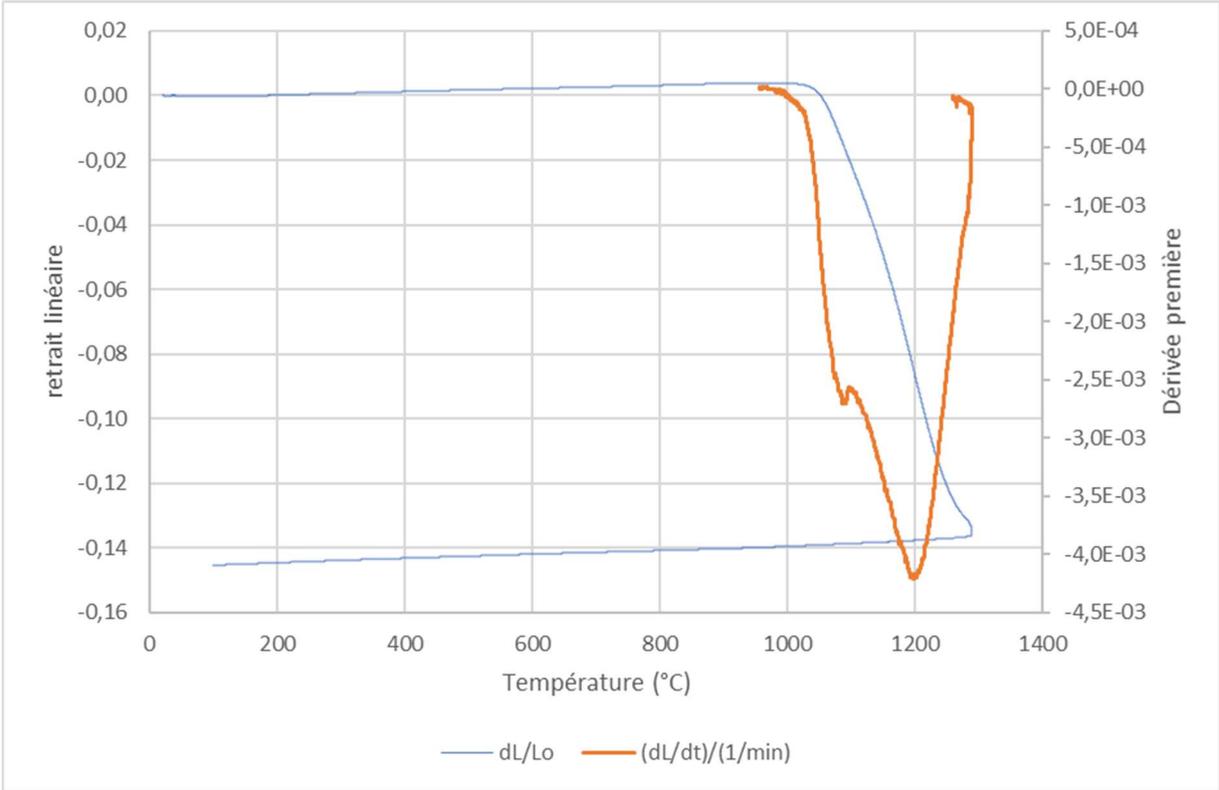


Figure IV-8 : Étude dilatométrique de HA Micro

## 2. Étude de la première étape du frittage

Les résultats du travail sur la zircone, montrant l'existence de différences dans l'évolution de la microstructure au cours du frittage, confirment l'intérêt d'étudier l'effet du premier stade de la densification sur la poudre HA Micro. L'objectif était de voir si les différences observées entre les trois techniques (Frittage Naturel, Micro-ondes et SPS) après la première étape de frittage subsistent à la fin de la densification.

### a) Densification des échantillons

Pour ce faire, chaque technique est utilisée pour réaliser un premier frittage (5°C/min puis un palier de 5min à 1050°C pour le frittage naturel ; 70°C/min puis un palier de 2min30s à 1050°C pour le frittage micro-ondes et 100°C/min puis un palier de 5min à 900°C sous 30MPa pour le SPS) jusqu'à l'obtention d'une densité d'environ 70%, correspondant à la fin du premier stade de densification. Du fait des différences de mises en œuvre pour ces trois techniques, les échantillons ont dû être préparés selon deux méthodes distinctes décrites au chapitre 2. Un premier lot d'échantillons a été caractérisé (MEB, Porosimétrie mercure, conductivité thermique) tandis que les autres échantillons ont été refrittés jusqu'à 97% de la densité relative en utilisant le frittage naturel.-La stratégie opératoire est présentée schématiquement figure IV-9.

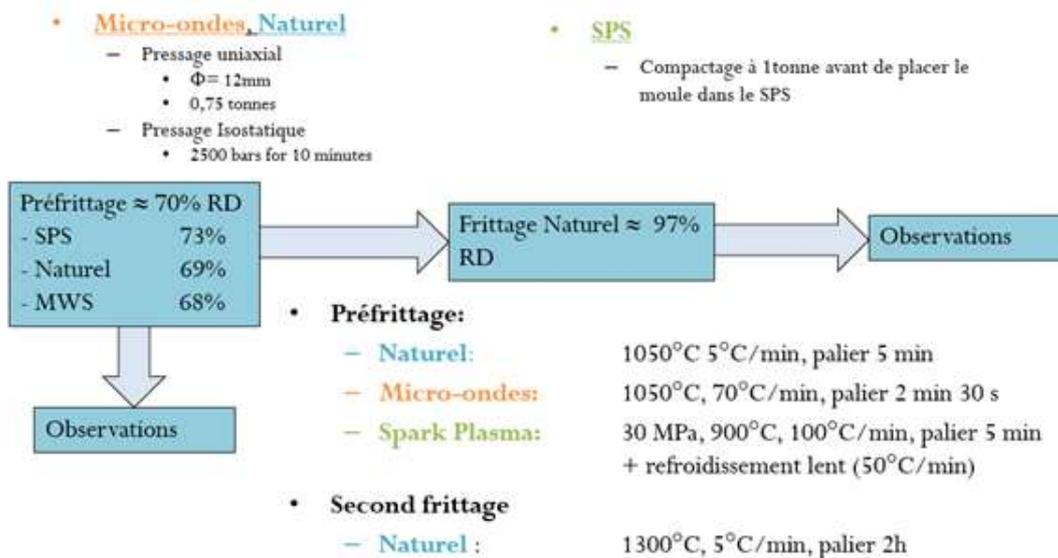


Figure IV-9 : Mode opératoire pour l'étude des premières étapes du frittage

À la suite de la première étape de densification, les échantillons ont été caractérisés en pesée hydrostatique pour déterminer leur densité relative. Pour les échantillons densifiés par frittage naturel, la densité est de 68%. Les échantillons densifiés par frittage micro-ondes ont une densité similaire de 69% tandis que les échantillons produits par SPS sont légèrement plus denses à 73%. Ce résultat montre un effet positif de la pression, permettant d'atteindre des densités supérieures au frittage naturel ou par micro-ondes avec une température réduite de 150°C.

*b) Étude de la microstructure*

Une partie de ces échantillons a été fracturée et les faciès de rupture ont été observés au MEB au BCRC de Mons (figure IV-10). Les microstructures entre les échantillons pré-densifiés par frittage naturel, micro-ondes et SPS sont différentes. Les premiers présentent des grains plus gros avec des surfaces de rupture plus étendues alors que les échantillons densifiés au Micro-ondes et SPS présentent des grains plus petits. Une estimation approximative de la taille des grains a été réalisée en mesurant sur chaque image la taille de 50 grains choisis aléatoirement. Du fait de la présence de pores dans tout l'échantillon, la méthode des intercepts ne peut être utilisée. 50 grains sont choisis au hasard et leur taille est mesurée en rapportant leur diamètre à l'échelle de l'image. Cette estimation amène aux valeurs présentées au tableau 10, qui viennent soutenir les observations réalisées ci-avant. Les échantillons frittés naturellement ont une taille moyenne de grains de 450nm avec un écart-type de 180nm, les échantillons frittés par micro-ondes et SPS ont une taille moyenne des grains identique (383 et 381 nm) mais avec un écart-type plus serré dans le cas du SPS (100nm pour le micro-ondes contre 50nm pour le SPS).

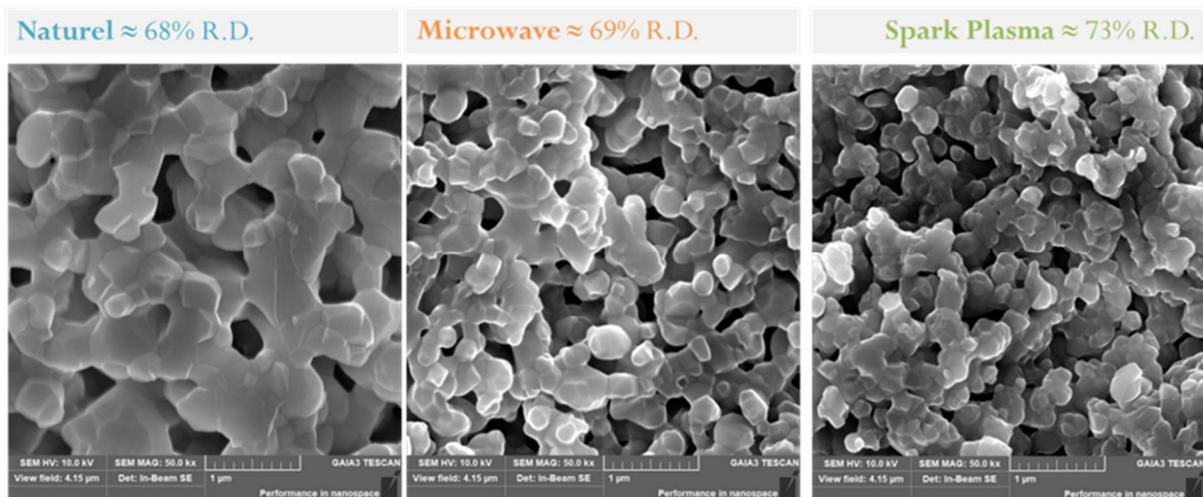


Figure IV-10 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB

Tableau 10 : Estimation de la taille des grains sur les faciès de rupture

Technique de densification	Taille moyenne des grains	Écart-type
Frittage Naturel	453 nm	180 nm
Frittage Micro-ondes	383 nm	100 nm
Frittage SPS	381 nm	50 nm

Afin de compléter les observations réalisées au MEB, les échantillons ont été analysés par porosimétrie mercure. Les résultats sont présentés à la figure IV-11 et au tableau 11. Il en ressort que :

- Les échantillons frittés de manière naturelle présentent la plus grande taille des pores, distribués entre 150 et 215nm autour de 200nm de diamètre.
- Les échantillons frittés par micro-ondes présentent une taille des pores plus petite, distribués entre 98 et 150nm autour de 120nm de diamètre.
- Les échantillons frittés par SPS présentent la plus petite taille des pores, distribués entre 30 et 120nm autour de 100nm de diamètre. Cette distribution des pores est asymétrique avec la présence de très petits pores.

La surface spécifique des échantillons est calculée à partir des données de la porosimétrie mercure. La taille et le nombre de pores servent à calculer la surface de l'échantillon en faisant l'hypothèse de pores cylindriques, et est convertie en une valeur de surface spécifique à l'aide de la valeur de la masse d'échantillon introduit dans la cellule de mesure. Cette surface spécifique est moins élevée pour les échantillons frittés de manière naturelle (4.8 m<sup>2</sup>/g) que pour les échantillons frittés par micro-ondes ou SPS (7.1 et 8.3 m<sup>2</sup>/g respectivement) ce qui confirme les observations faites au MEB.

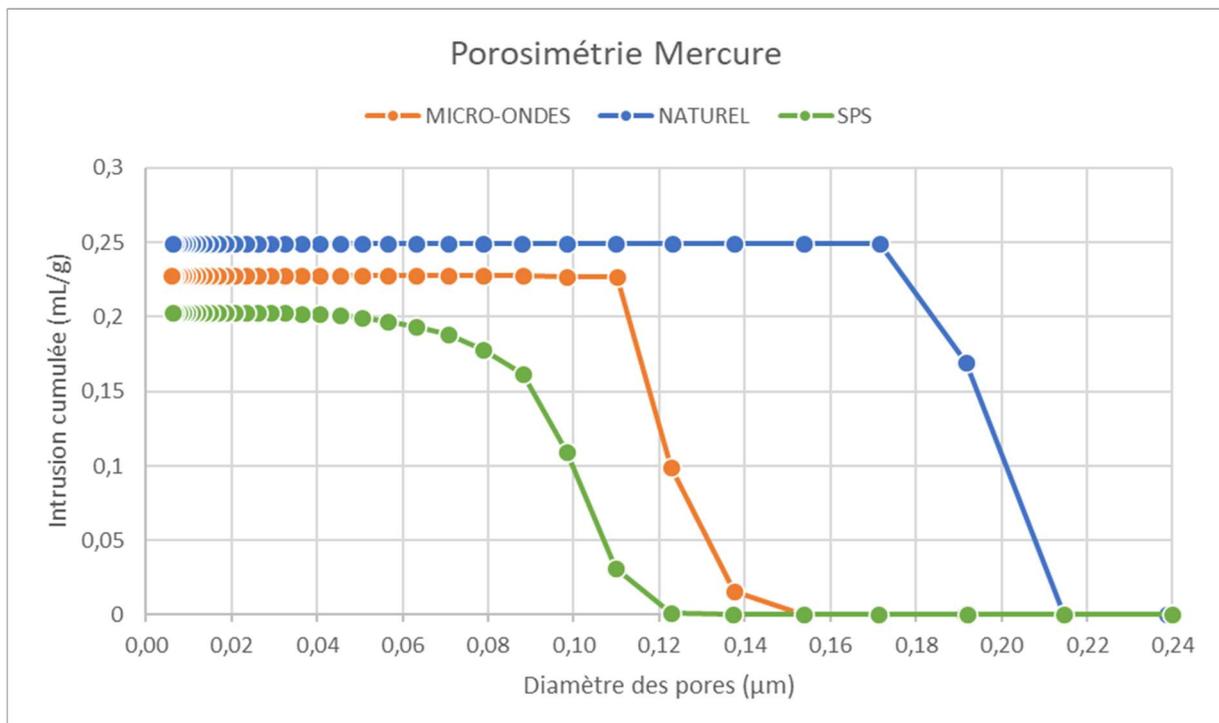
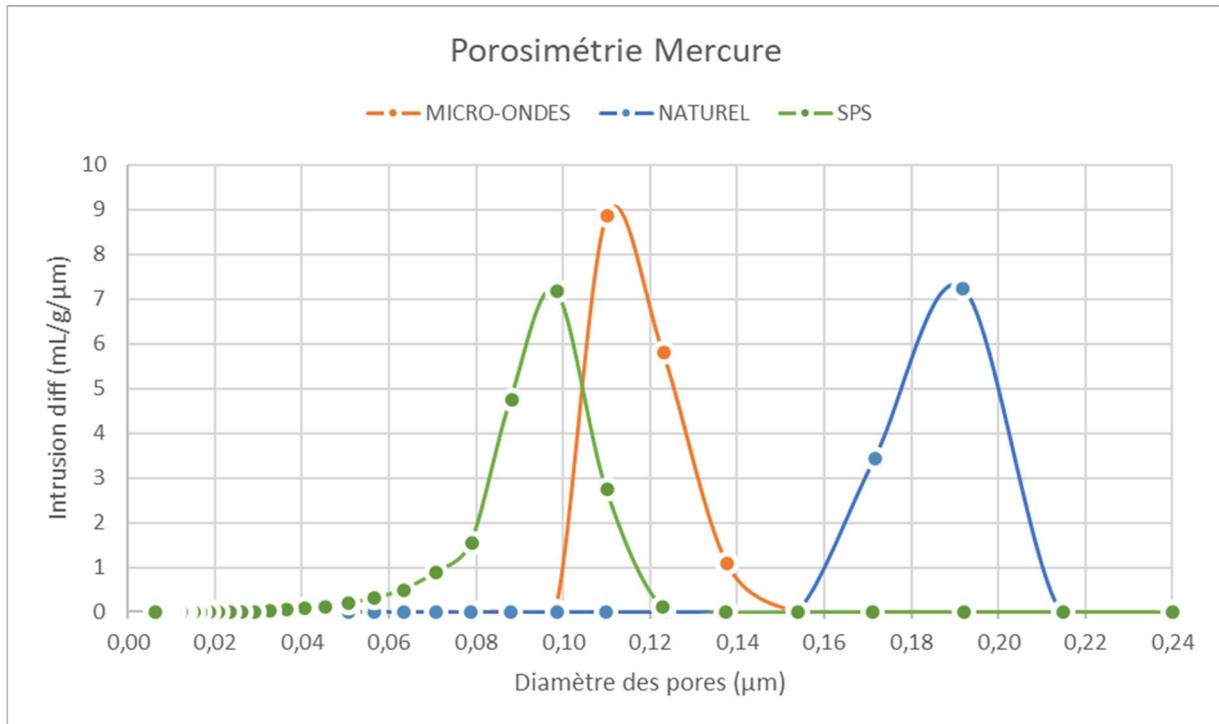


Figure IV-11 : Volume d'intrusion de mercure pour les échantillons préfrittés : intrusion différentielle a) et cumulée b)

Tableau 11 : Données mesurées par porosimétrie mercure

<b>Technique</b>	<b>Volume introduit</b>	<b>Taille moyenne des pores</b>	<b>Largeur à la mi-hauteur des pics</b>	<b>Surface spécifique</b>
<b>Naturel</b>	249,6 $\mu\text{L/g}$	199 nm	31 nm	4,8 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>Micro-ondes</b>	227,7 $\mu\text{L/g}$	122 nm	23 nm	7,1 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>SPS</b>	202,9 $\mu\text{L/g}$	101 nm	23 nm	8,3 $\text{m}^2/\text{g}$

Les observations MEB et les résultats de porosimétrie mercure permettent de confirmer l'existence de microstructures différentes à l'issue du premier stade de frittage entre les diverses techniques utilisées. La densité étant similaire, le volume de pore est supposé constant. Si les pores connectés sont plus gros, il devrait y avoir moins de pores. On observe ainsi une surface spécifique réduite dans le cas des échantillons frittés par la technique naturelle. Le MEB semble pointer l'existence de cols d'une largeur différente en fonction de la technique de frittage.

Le MEB et la porosimétrie mercure ont montré que, à densité similaire, la taille des grains au frittage micro-ondes et SPS est 15% plus faible que pour le frittage naturel. Les pores sont en moyenne 49% plus petits pour les échantillons frittés au SPS qu'au naturel et 39% plus petits pour les échantillons frittés au micro-ondes plutôt qu'au frittage naturel.

**c) Conductivité thermique**

Pour confirmer cette observation, la conductivité thermique des différents échantillons a été mesurée. Des travaux antérieurs de David Smith et al. [99] ont en effet démontré la relation entre la conductivité thermique et la largeur des cols dans le cas de pièces densifiées en alumine. Dans un autre article, Fayette et al. [100] ont montré qu'il existait une relation entre conductivité, densité et taille des grains rapportée à la figure IV-12 :

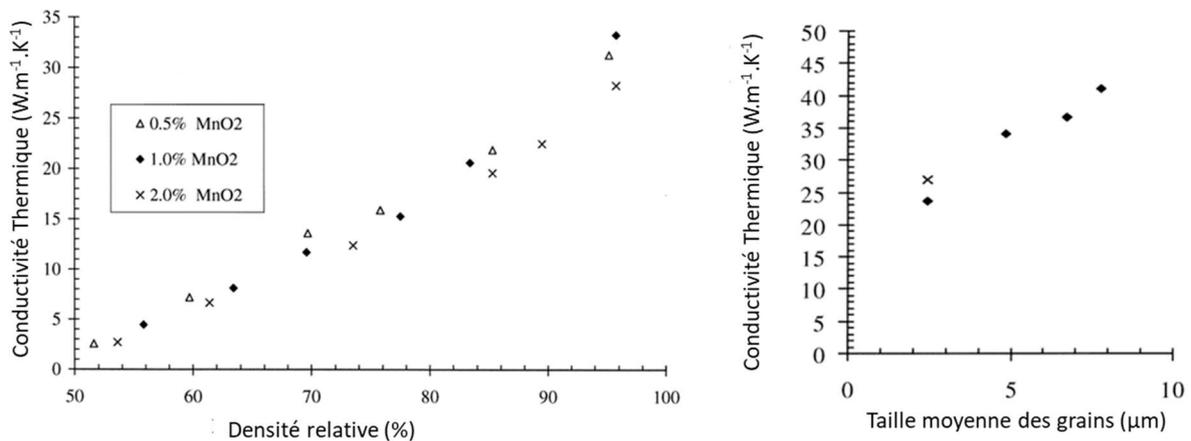


Figure IV-12 : Influence de la densité et de la taille des grains sur la conductivité thermique d'échantillons d'oxyde de titane dopés à l'oxyde de Manganèse [103].

La conductivité thermique de nos échantillons a été mesurée par la méthode laser flash à l'IRCER de Limoges et les valeurs sont présentées au tableau 12. Deux ensembles de données ont été réalisés avec deux appareils différents, un commercialisé par la société Netzsch et un construit par l'IRCER. Les données recueillies à l'aide de ces deux équipements sont proches. La conductivité thermique des échantillons préfrittés par micro-ondes et SPS est systématiquement plus élevée que pour les échantillons frittés par la technique naturelle.

Tableau 12 : Résultats de mesure par laser flash sur les échantillons pré-frittés

Technique de densification	Densité relative	Mesures sur appareil Netzsch	Mesures sur appareil IRCER	Valeur moyenne
Naturel	68%	0,70 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,73 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,715 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Micro-ondes	69%	0,86 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,02 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,94 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
SPS	73%	1,06 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,09 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1,075 (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )

Plusieurs modèles et relations peuvent être utilisés pour expliquer les différences de conductivité thermique observées. Dans le cas d'échantillons d'un même matériau et présentant des taux de densification différents, il est possible d'utiliser la relation de Landauer [101] :

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{3}{2} v_p\right)$$

Avec  $\lambda$  la conductivité thermique ;  $\lambda_0$  la conductivité du matériau dense et  $v_p$  le volume relatif des pores.

Il est aussi possible de faire appel au modèle des résistances de Kapitza [99], qui stipule que la chaleur a plus de mal à traverser le joint de grain que le cœur du grain en lui-même (figure IV-13). La succession de joints de grains est donc considérée comme étant analogue à un ensemble de résistances en série. Ce modèle implique que plus les grains dans un échantillon sont petits, plus la conductivité thermique est basse. Or dans le cas présent, les échantillons présentant les plus petits grains sont ceux disposant des conductivités thermiques les plus élevées.

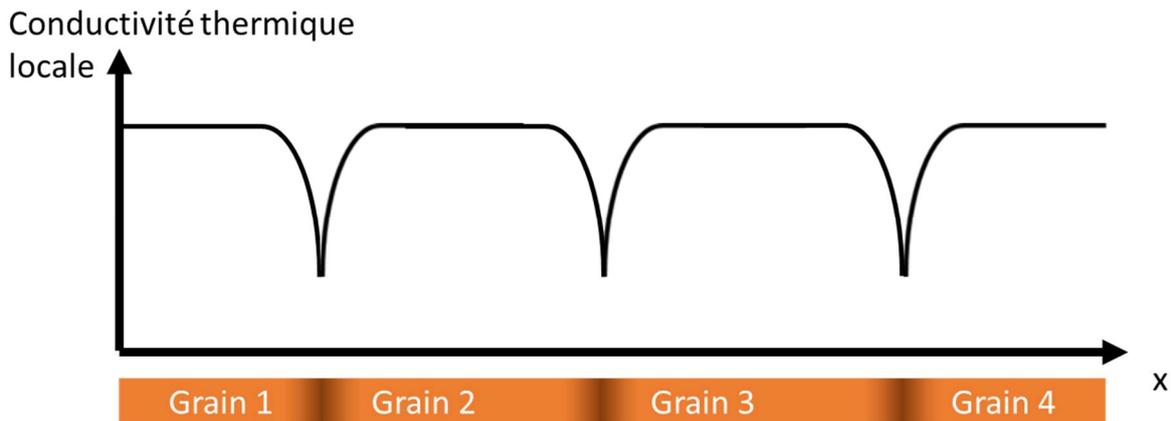


Figure IV-13 : Représentation schématique du modèle de Kapitza

Un nouveau modèle proposé par D.Smith et al. prend en compte l'aire de contact entre les grains dans trois cas différents représentés à la figure IV-14: un matériau cru (a), un matériau entièrement dense (b) et enfin un matériau partiellement dense avec des frontières discontinues (c). Ce modèle permet de considérer que la conductivité thermique va croître dès lors que la formation des cous se produit. Ce phénomène a été observé dès 200°C lors de l'étude de  $TiO_2$  par Smith et al. [102] Un traitement à 500°C, soit une température trop faible pour densifier, est suffisant pour multiplier la conductivité d'un facteur 4. Smith et al. ont réalisé la même étude sur l'alumine frittée entre 200 et 1000 °C et ont enregistré une augmentation de la conductivité d'un facteur 6 [99].

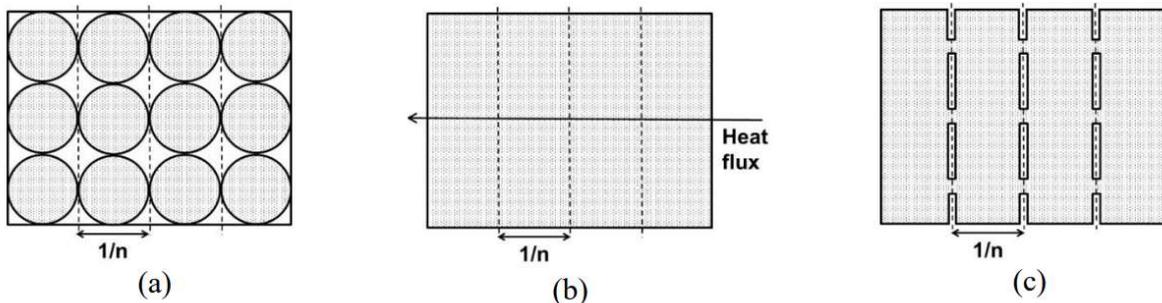


Figure IV-14 : Cas de figures possible dans le modèle en développement à l'IRCER

Dans le cas de notre étude sur la poudre d'hydroxyapatite micronique, les échantillons présentant tous un taux de densification proche de 70%, les différences de valeurs pour la conductivité thermique ne peuvent donc pas être expliquées par la relation de Landauer. Nous formulons deux hypothèses :

- La première hypothèse est basée sur les observations MEB réalisées et en se basant sur le cas c) montré à la figure IV-14 et les résultats de Smith et al. [9,12,13]. Les cols entre les grains sont en effet plus larges pour les échantillons traités par SPS et frittage micro-ondes que par frittage naturel. Cette différence amènerait une meilleure conduction de la chaleur grâce à un plus grand nombre de chemins existant d'une extrémité de l'échantillon à l'autre. Une limite à cette hypothèse tient dans les valeurs de surface spécifiques mesurées ci-avant et qui ne concordent pas.
- La deuxième hypothèse se base sur le modèle des résistances de Kapitza. Upadhyaya et al. [67] ont constaté des différences microstructurales au niveau des joints de grains dans le cas de la densification de la zircone yttrée : le chauffage par micro-ondes provoque la formation de joints de grains moins épais. Selon le modèle de Kapitza, un joint de grain moins épais constitue donc une barrière moins importante à la conduction de la chaleur. La conductivité thermique moyenne de l'échantillon s'en retrouve plus élevée, tel qu'illustré à la figure IV-15.

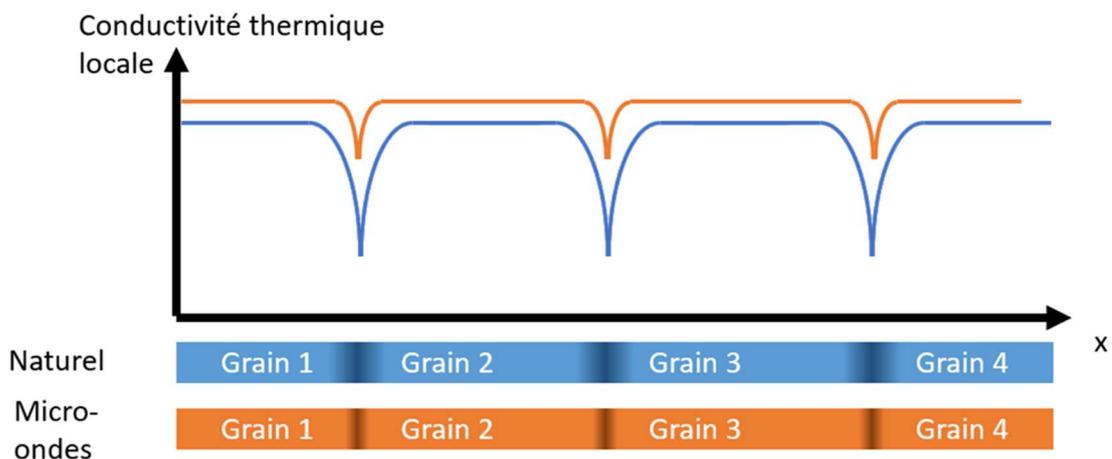


Figure IV-15 : Modèle de Kapitza représenté pour des joints de grains d'épaisseur  $(x)$  différentes en fonction des résultats d'Upadhyaya [67]

*d) Influence sur la dernière étape de la densification*

La dernière étape de cette étude a consisté à terminer la densification par le frittage naturel des échantillons préfrittés. Les échantillons obtenus à l'issue du frittage présentent tous une densité relative de 97% quelle que soit la technique utilisée lors de la première étape de la densification. La microstructure des échantillons denses révélée par attaque thermique selon le protocole décrit au chapitre 2 est illustrée à la figure IV-16, et le tableau 13 reprend la taille des grains mesurée par la méthode des intercepts.

Les échantillons frittés par la méthode naturelle pour les deux étapes de frittage présentent une taille des grains plus importante que les échantillons ayant été densifiés une première fois par frittage micro-ondes ou SPS. Il apparaît dès lors que la différence de tailles des grains observée après la première étape est maintenue à l'issue du frittage. Ceci confirme l'influence des phénomènes ayant lieu lors de la formation des cols sur la microstructure finale.

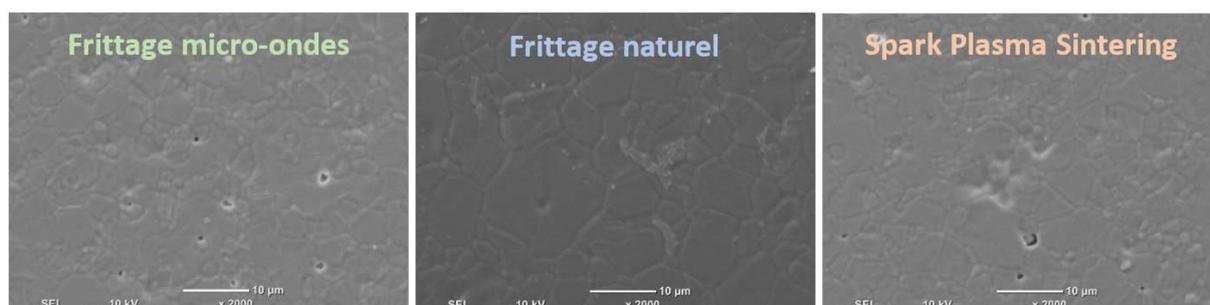


Figure IV-16 : Observations MEB pour les échantillons complètement densifiés

Tableau 13 : Taille des grains des échantillons complètement densifiés

Technique	Densité relative	Taille moyenne des grains	Écart-type
Frittage naturel	97 %	8,8 µm	1,8 µm
Frittage micro-ondes	97 %	5,0 µm	0,6 µm
SPS	97 %	4,3 µm	0,5 µm

Ces données ont pu être comparées à des échantillons d'hydroxyapatite frittés en une seule étape et présentés à la figure IV-17. Comme attendu, les microstructures pour l'échantillon fritté de manière naturelle en une étape et pour l'échantillon densifié en deux étapes sont identiques, avec une taille des grains proche de 9 µm. D'un autre côté, le frittage micro-ondes (1300°C – 50°C/min et 5 min) et SPS (1000°C – 100°C/min – 5min) en une étape permettent d'obtenir des microstructures plus homogènes avec des tailles de grains plus petites que pour les échantillons frittés en deux étapes. La seconde étape de frittage naturel provoque donc une croissance des grains qui est entre 400 et 500 % plus importante.

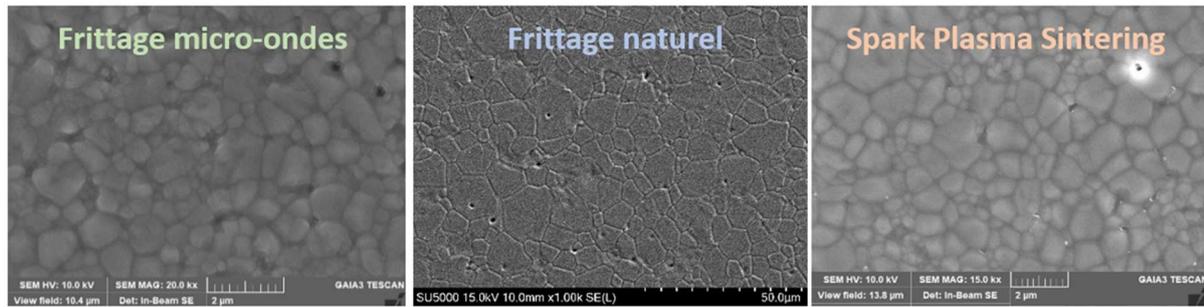


Figure IV-17 : Observation MEB de HA micro frittées en une seule étape de manière naturelle a), par micro-ondes b) et par SPS c). Grossissements respectifs : 1K pour a) 15K pour b) et 20K pour c)

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 14 et permet d'observer que le frittage naturel mène à l'apparition de différences significatives dans la microstructure des échantillons : les pores sont plus grands, et les grains plus gros. Ces différences visibles à la première étape sont donc exacerbées lors de l'application d'une seconde étape de frittage.

Tableau 14 : Résumé de l'ensemble des résultats de l'étude de la première étape de la densification de HA par frittage naturel, Micro-ondes et SPS. GS : taille des grains.

Technique	Conductivité ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	GS (70%) ( $\mu m$ )	GS (100%) 2 <sup>ème</sup> étape Naturel ( $\mu m$ )	GS (100%) 1 <sup>ère</sup> étape Naturel ( $\mu m$ )
Naturel	0,70	199	0,453	8,8	9
Micro-ondes	0,86	120	0,383	5,0	1,1
SPS	1,02	101	0,381	4,3	1,6

*e) Conclusion*

En conclusion, cette étude montre l'existence d'une évolution microstructurale différente selon la technique de densification utilisée pour atteindre la fin de l'étape de formation des cols. En effet, le frittage par chauffage micro-ondes ou par SPS conduit à l'obtention de porosités plus fines et des tailles moyennes de grains plus petites comparées au frittage naturel.

La mesure de la conductivité thermique des échantillons a confirmé des différences significatives qui ne peuvent pas être expliquées par la variation de densité ou de taille de grains. Les différentes conductivités thermiques pourraient être expliquées par deux hypothèses liées à la morphologie des cols entre particules, selon qu'ils soient plus larges et/ou plus fins, grâce à des mécanismes favorisant la diffusion de matière, à savoir l'application de la pression pour le SPS, et les effets du champ électrique sur la mobilité ionique et de l'électromigration dans le cas du frittage micro-ondes (donnant lieu à des joints de grains plus fins) et du SPS.

L'analyse de la taille des grains sur des échantillons entièrement denses a en outre confirmé que ces différences à l'étape initiale de la densification étaient conservées lors d'un second frittage jusqu'à la dernière étape du frittage.

### C. Étude de l'influence de l'eau sur le frittage naturel de l'hydroxyapatite

Un des attraits de l'usage d'hydroxyapatite nanométrique dans des implants osseux tient dans le caractère hydraté de la surface des grains, qui favorise les interactions avec le milieu biologique. Pouvoir maintenir cette hydratation lors de la densification est donc un challenge à relever pour améliorer plus encore la similitude entre prothèse et os naturel. Aussi, il est apparu intéressant d'étudier l'impact de l'atmosphère de frittage sur des poudres d'hydroxyapatite présentant une chimie de surface différente.

#### 1. Propriétés des poudres HA Nano et Brute, comparaison avec HA Micro

Deux autres poudres que la poudre HA Micro ont été utilisées pour cette étude : une poudre nanométrique commerciale (FLUIDINOVA, Porto - Portugal) séchée par *spray-drying* et une poudre brute de synthèse obtenue à l'issue de la coprécipitation et du séchage en étuve sans être granulée ou calcinée.

##### a) Poudre nanométrique de Fluidinova

Concernant la poudre nanométrique, ci-après désignée 'HA-Nano', le procédé de synthèse utilise une réaction chimique analogue à celle utilisée pour les poudres du LMCPA, la principale différence venant du type de réacteur : Fluidinova possède un réacteur NETmix utilisant la micro-fluidique (figure IV-18). Dans ce type d'appareils, les réactifs passent dans une succession de chambres où ils sont mélangés par écoulement turbulent, l'ensemble des chambres constituant une cascade de micro-réacteurs. La suspension de particules nanométriques de HA est ensuite granulée par 'spray-drying' pour faciliter son utilisation.

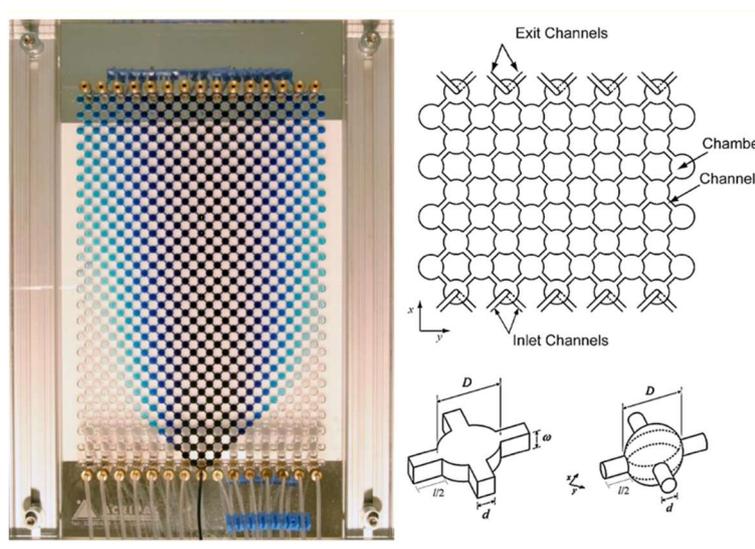


Figure IV-18 : Réacteur de synthèse de Fluidinova a) et schéma du système et des chambres de mélange b) [107]

Dans un premier temps, lors d'un séjour au CICECO (Institut des Matériaux de l'Université d'Aveiro), une suspension fournie par Fluidinova a été granulée par atomisation (Buchi B-191 ; T= 180°C, T<sub>outlet</sub>=80°C, suspension diluée à 5%). La densité a été mesurée par pycnométrie hélium à 2.88, la surface spécifique est déterminée à 97,2 m<sup>2</sup>/g. Étant donné la faible quantité de poudre obtenue (35g en une semaine), les caractéristiques de la poudre granulée commerciale ont été testées (voir la fiche technique présentée en annexe). Celle-ci étant quasi-identique à la poudre granulée au CICECO, comme l'illustrent la figure IV-19 et le tableau 15, il a été décidé de continuer à travailler avec la poudre commerciale. Il est à noter que les caractéristiques mesurées par nos soins sur la poudre commerciale correspondent parfaitement au certificat d'analyse fourni par Fluidinova et présenté en Annexe.

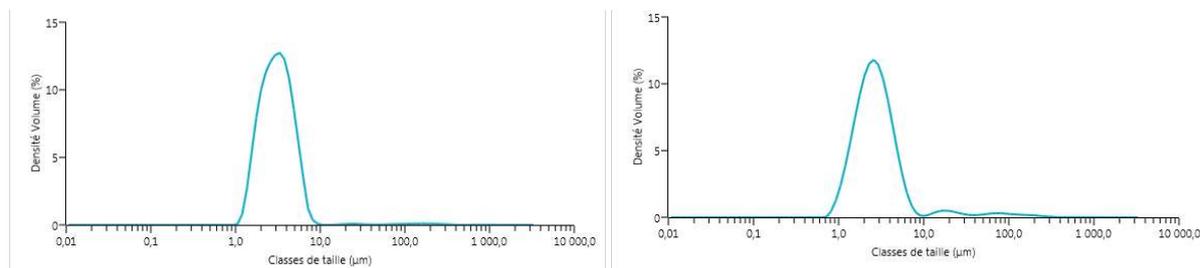


Figure IV-19 : Distribution granulométrique pour HA nano a) batch granulé par Fluidinova et b) batch granulé au CICECO Aveiro

Tableau 15 : Comparaison des poudres HA Nano granulée par Fluidinova ou au CICECO à Aveiro

Poudre :	HA nano – Fluidinova		HA nano – Aveiro
Source :	LMCPA	Fluidinova	LMCPA
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	101.3	>100	97.2
Densité (th : 3.16)	2.86	-	2.88
Taille des cristallites	33 nm	-	34 nm
Début de frittage (°C)	~850°C	-	~800°C
Taille des agglomérats (µm)	D <sub>10</sub> (v) : 1.74 D <sub>50</sub> (v) : 3.04 D <sub>90</sub> (v) : 5.28	D <sub>10</sub> (v) : 1,41 D <sub>50</sub> (v) : 2,45 D <sub>90</sub> (v) : 4,22	D <sub>10</sub> (v) : 1.41 D <sub>50</sub> (v) : 2.64 D <sub>90</sub> (v) : 5.49

Ces deux poudres ont été observées au MEB. Comme décrit en début de section, la poudre Nano a été granulée (spray-drying) et présente donc des granules de formes sphériques, dont la taille est de l'ordre du micromètre tel que montré à la figure IV-20.

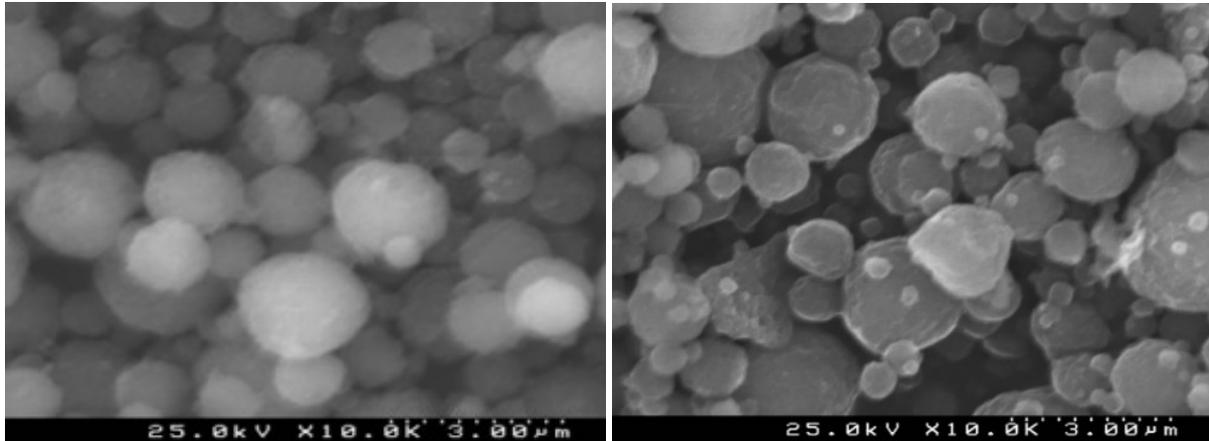


Figure IV-20 : Observation MEB des poudres nano granulée par Fuidinova (gauche) et granulée au CICECO (droite)

#### b) Poudre HA Brute

En ce qui concerne la poudre HA brute, le gâteau de séchage (60°C pendant 24h) a été récupéré et broyé au mortier puis dans un broyeur planétaire avec des billes de zircone yttrée (10, 15 et 20mm en rapport massique 1/2/1) pendant 15 minutes. Aucune calcination n'a été réalisée afin de garder le caractère amorphe et les groupes hydroxyles du précipité. Le matériau obtenu possède donc une composition s'approchant de la formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  (voir figure IV-21). L'existence de résidus de réaction est donc attendue et une étude de la composition de cette poudre a été réalisée par spectroscopie infra-rouge et ATD-ATG.

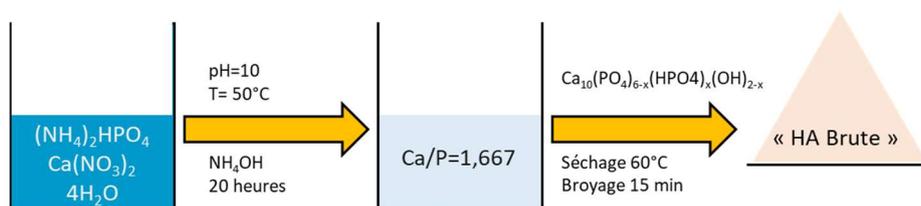


Figure IV-21 : Schéma du processus de synthèse de HA Brute

Le spectre infra-rouge a été enregistré entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et est présenté à la figure IV-22. Le tableau 16 permet de relier les pics observés à des liaisons interatomiques connues. Il est à noter que :

- Aucun pic attribuable à une phase secondaire de type pyrophosphate n'a été observé, ce résultat est important car il valide le succès de la synthèse.
- Plusieurs pics sont attribués à l'eau et aux anions hydroxyle et phosphate de l'hydroxyapatite.
- Des résidus azotés ont pu être détectés grâce aux pics situés vers 831 ; 1354 et 3136  $\text{cm}^{-1}$ .
- Aucun groupement carbonate n'est présent (absence de pics à 1420, 1450, 1552 et 876  $\text{cm}^{-1}$ ) mais le dioxyde de carbone est détecté (pic à 2343  $\text{cm}^{-1}$ ).

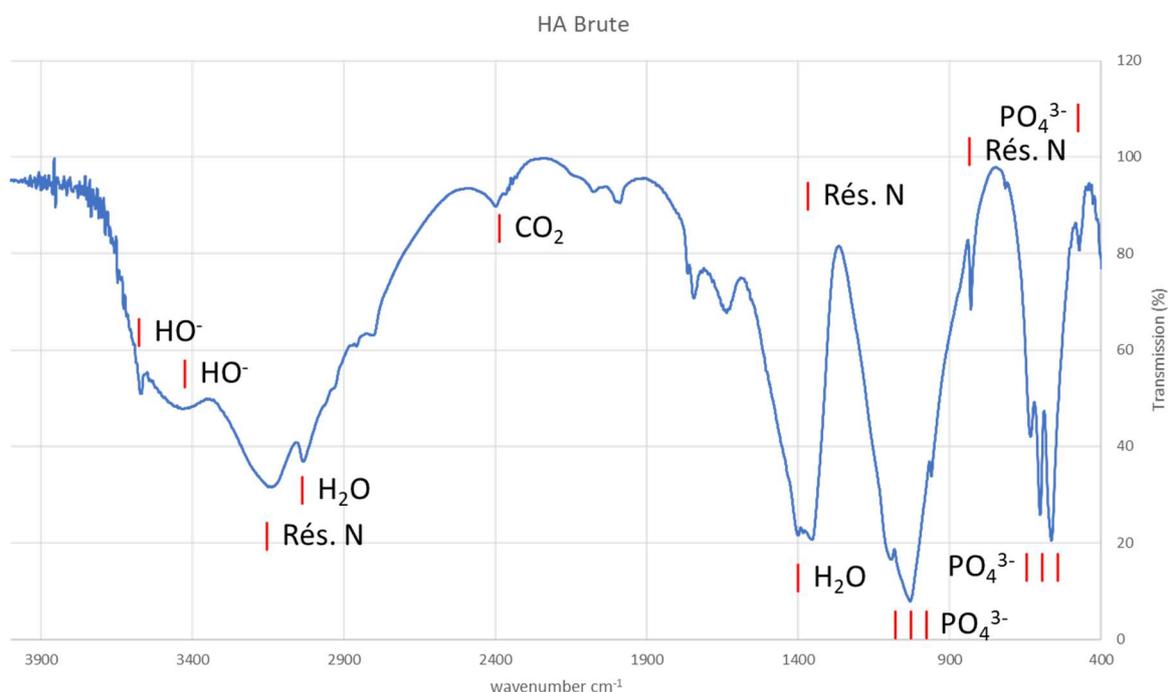


Figure IV-22 : Spectre FTIR en transmission pour HA Brute (non calcinée).

Tableau 16 : pics détectés par IRTF et attributions respectives

Position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	Composant lié au pic
1363 ; 3033	$\text{H}_2\text{O}$ adsorbée
3443 ; 3570	$\text{OH}^-$
472 ; 564 ; 601 ; 632 ; 962 ; 1035 ; 1092	$\text{PO}_4^{3-}$
831 ; 1354 ; 3136	Résidus azotés (thèse Palard + Douard)
2343	$\text{CO}_2$ moléculaire (Thèse Palard)
1743 ; 1764 ; 1989 ; 2397 ;	Non attribuable

Une attention plus particulière a été apportée à la zone 400-750  $\text{cm}^{-1}$  dont un détail est présenté à la figure IV-23 a). La présence d'un épaulement sur le pic 576  $\text{cm}^{-1}$  attribué à une liaison  $\text{PO}_4^{3-}$  démontre la présence d'une phase non apatitique amorphe  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Cette phase a été observée par déconvolution par Ul-Hassan [104] comme l'illustre la figure IV-23 b).

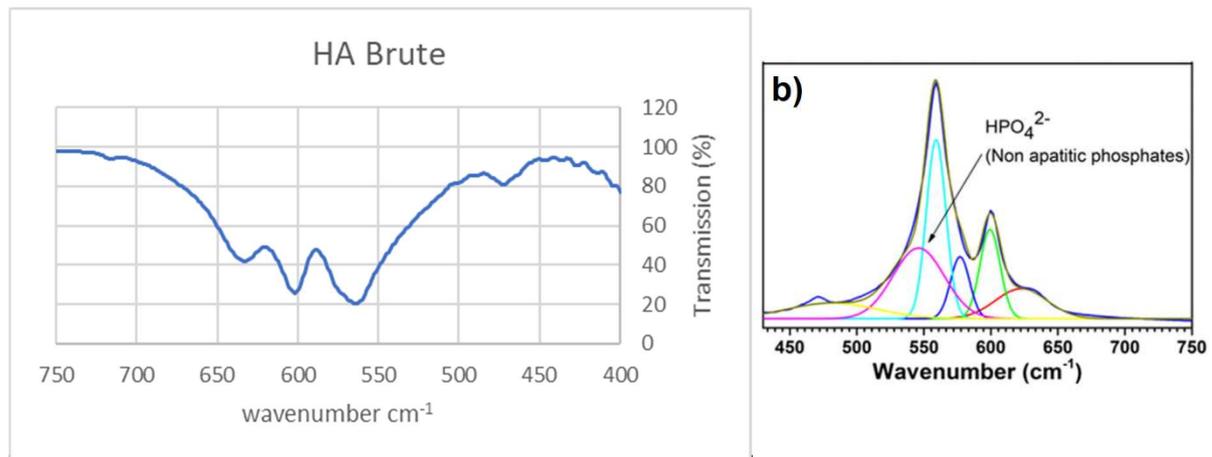


Figure IV-23 : Détail du spectre présenté *Erreur ! Source du renvoi introuvable.* avec épaulement (flèche a) et résultats de Ul-Hassan [108] b)

Pour compléter ces résultats, une étude ATD-ATG a été réalisée sur la poudre HA Brute jusqu'à 1450°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min (figure IV-24). Plusieurs phénomènes sont observés :

- Un premier phénomène situé vers 100°C correspondant à la déshydratation de la poudre visible par l'existence d'un pic endothermique et d'une faible perte de masse.
- Une importante perte de masse (17%) se produit entre 200 et 300°C. Cette perte abrupte s'accompagne d'un flux de chaleur endo puis exothermique. Cette réaction est attribuée à la désorption de l'eau et des hydroxyles à la surface des grains de HA (partie endothermique), puis à la combustion des éléments organiques encore présents au sein de la poudre brute (partie exothermique du pic).
- D'autres réactions, sans perte de masse, ont lieu à 680 et 720°C respectivement, et correspondent à des phénomènes de cristallisation de HA (réactions endothermiques).
- Les autres phénomènes observés, ceux-ci aux alentours de 1350°C, correspondent à des changements de phase de HA vers les phases TCP.

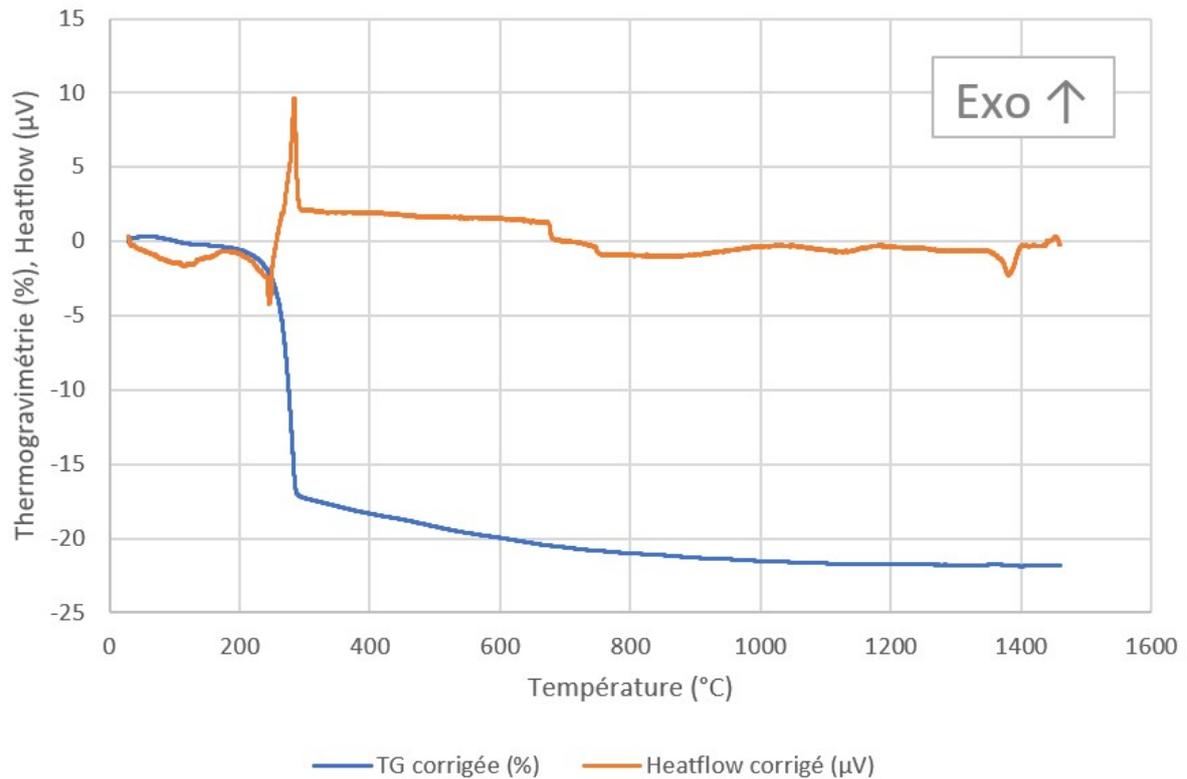


Figure IV-24 : Analyse ATD-ATG de la poudre HA Brute

La poudre HA Brute a été observée par MEB, les images étant présentées à la figure IV-25. La poudre HA Brute se caractérise par des agglomérats composés de grains à la morphologie irrégulière. Or, la mesure granulométrique, illustrée figure IV-26, montre une taille moyenne inférieure à ce qui est observé au MEB, ce qui peut être expliquée par la destruction des plus gros agglomérats de la poudre Brute sous l'effet des ultra-sons utilisés lors de la mesure. L'image MEB à plus fort grossissement (figure IV-25) permet d'estimer le diamètre des particules de HA Brute à environ 100nm.

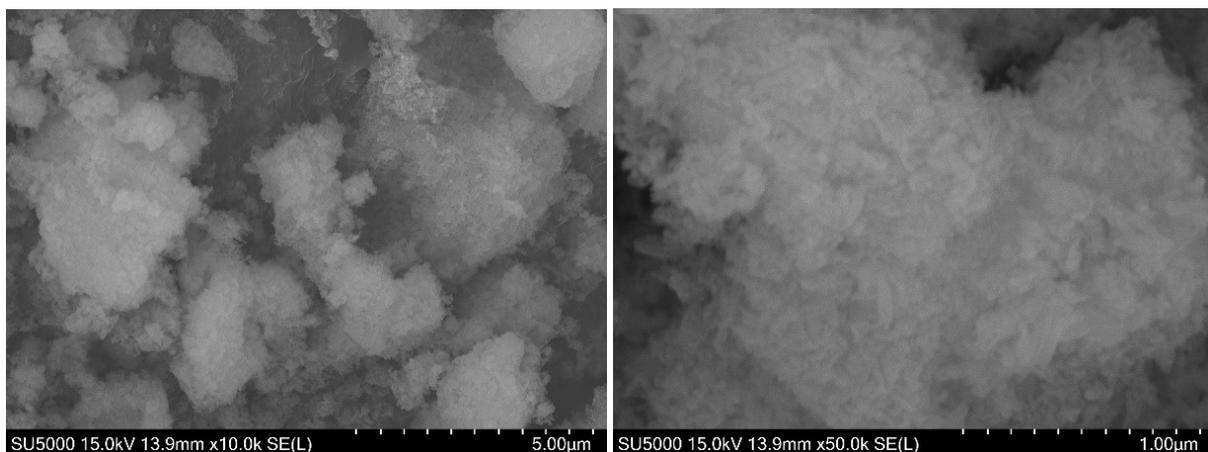


Figure IV-25 : Observations MEB de la poudre HA Brute

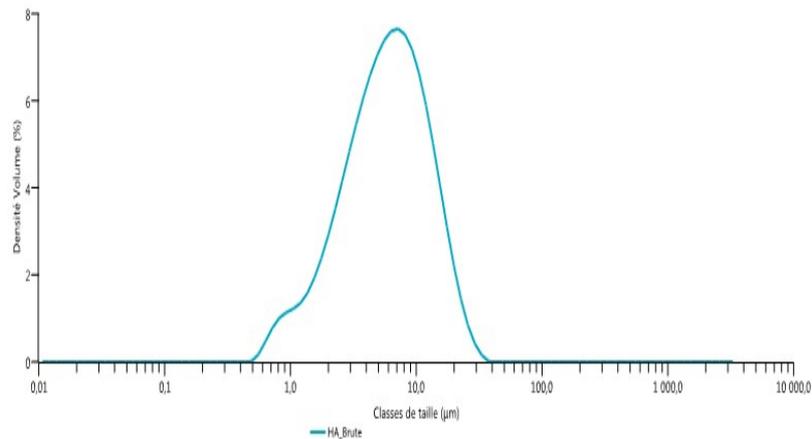


Figure IV-26 : Granulométrie en volume de HA Brute

### c) Comparaison des trois poudres d'hydroxyapatite

Les caractéristiques des trois poudres (HA LMCPA brute de synthèse, HA LMCPA calcinée « Micro », HA Nano FLUIDINOVA) sont regroupées et comparées depuis la figure IV-27 (p116) à la figure IV-34 (p119).

Les diffractogrammes normalisés obtenus pour les trois poudres HA, présentés à la figure IV-27, se caractérisent par les mêmes pics de diffraction, correspondant à de l'hydroxyapatite pure (se référer à la figure IV-22 pour les indexations). La différence de niveau de bruit observée provient de la différence d'intensité absolue entre les poudres. Il est à noter que les poudres nano et brute présentent un élargissement des pics similaires, qui témoignent d'une plus faible cristallinité. L'analyse par la méthode de Scherrer effectuée sur les pics [211] [300] et [002] a permis d'établir une taille des cristallites de 33 et 37nm pour HA Nano et HA Brute respectivement. La poudre HA Micro présente quant à elle une taille des cristallites de 86nm. Ces résultats sont en accord avec la publication de Ul-Hassan comparant une poudre amorphe séchée et une poudre HA calcinée à 1000°C [104] dont le résultat est présenté à la figure IV-28.

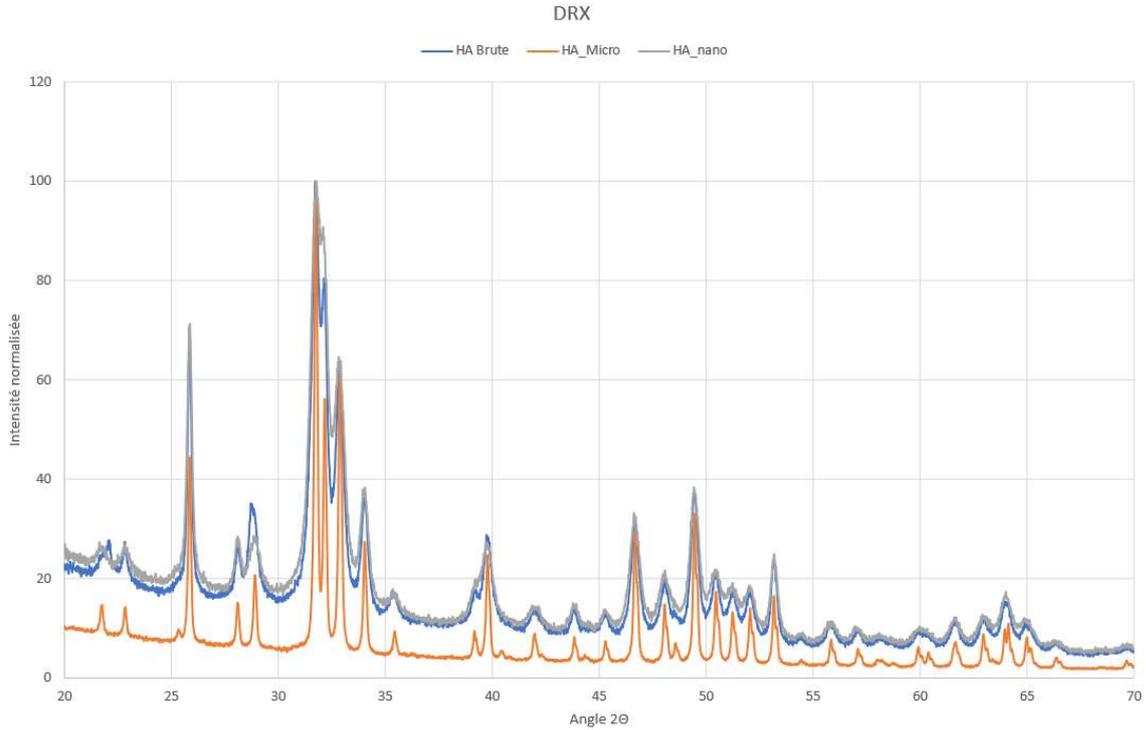


Figure IV-27 : Comparaison des diffractogrammes pour HA micro (orange), Nano (grise) et Brute (bleue)

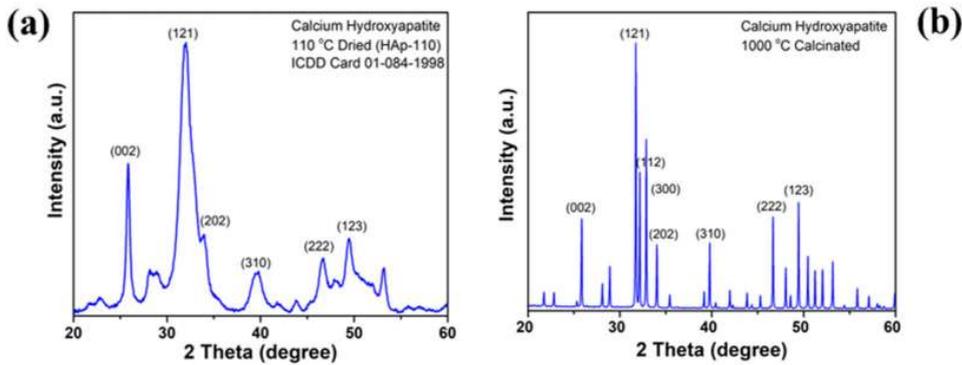


Figure IV-28 : Diffractogrammes de M. Ul-Hassan pour de l'hydroxyapatite séchée a) et calcinée b).

Les trois poudres ont ensuite été analysées par spectrométrie infra-rouge et les spectres obtenus sont présentés à la figure IV-29. La poudre Brute présente des pics caractéristiques d'un phosphate de calcium avec une certaine hydratation ainsi que des résidus azotés liés à son caractère non calciné. La poudre Nano présente elle aussi un caractère hydraté, sans les résidus azotés présents dans la poudre brute, ceux-ci ayant été éliminés lors de l'étape de séchage-granulation effectuée à 180°C. La poudre micro présente un très faible caractère hydraté, avec un pic à 3400  $\text{cm}^{-1}$  très réduit par rapport aux autres poudres. De plus, un détail du spectre aux faibles nombres d'ondes présenté à la figure IV-30 montre pour HA Nano et

Brute l'existence d'un épaulement du pic à  $560\text{ cm}^{-1}$  qui traduit l'existence de phases amorphes non-apatitiques comme démontré à la figure IV-22 [104].

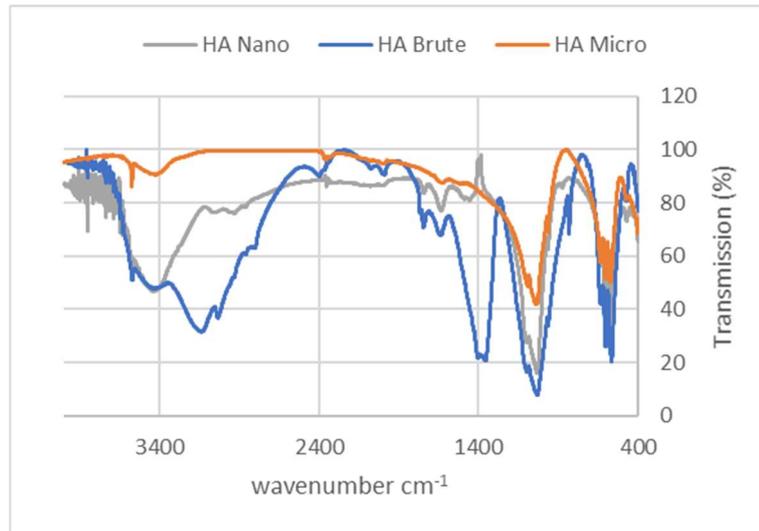


Figure IV-29 : Comparaison des spectres FTIR des trois poudres HA.

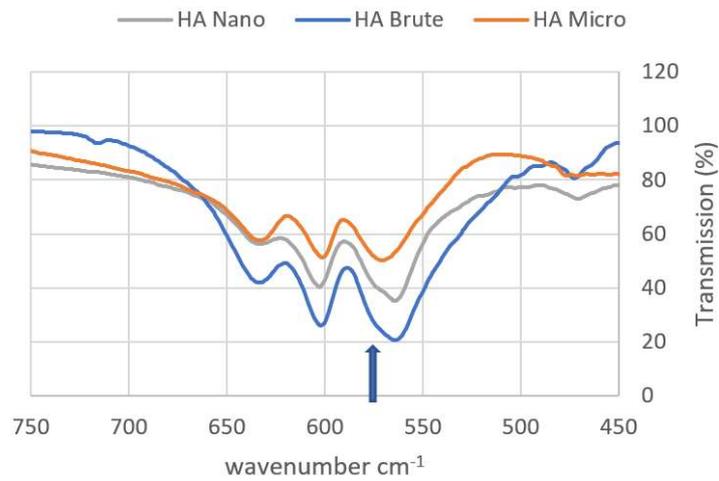


Figure IV-30 : Comparaison d'un détail des spectres FTIR des poudres étudiées.

Un récapitulatif des propriétés physiques des trois poudres est présenté au tableau 17.

Tableau 17 : Récapitulatif des propriétés mesurées pour chaque poudre

Poudre	HA Brute	HA Micro	HA Nano	Unité
Granulométrie en volume	D <sub>10</sub> : 1,87	D <sub>10</sub> : 1,14	D <sub>10</sub> : 1,74	µm
	D <sub>50</sub> : 5,90	D <sub>50</sub> : 7,30	D <sub>50</sub> : 3,04	
	D <sub>90</sub> : 14,6	D <sub>90</sub> : 19,1	D <sub>90</sub> : 5,28	
Surface spécifique	52	35	97,2	m <sup>2</sup> /g
Densité	2.74	3.06	2.88	S.I.
Taille des cristallites	35	86	33	nm
Morphologie	Irrégulière	Irrégulière	Sphérique	S.I.

Les granulométries des trois poudres sont illustrées à la figure IV-31 et permettent de mieux apprécier les résultats du tableau 17. La poudre Micro présente une répartition trimodale entre 40 nm et 40µm. La poudre Nano présente une répartition bimodale resserrée entre 1 et 10 microns, la poudre brute étant bimodale entre 40nm et 40 microns. La poudre HA Micro étant calcinée, celle-ci présente des agglomérats durs, contrairement à la poudre HA Brute, non calcinée qui possède des agglomérats mous. La granulométrie se faisant avec l'application d'ultrasons, les agglomérats mous visibles au MEB (figure IV-32) sont cassés, alors qu'ils sont conservés et observés lors de l'analyse granulométrique pour le cas de HA Micro.

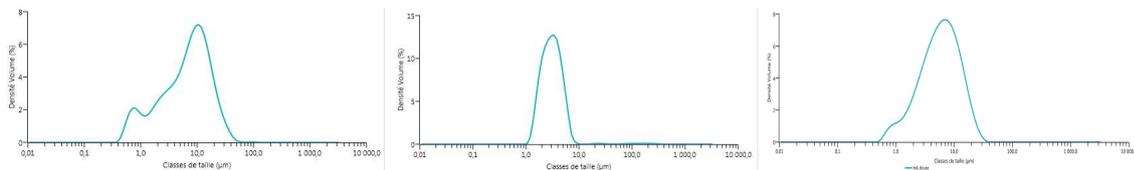


Figure IV-31 : Granulométries en voie humide pour HA Micro, Nano et Brute respectivement

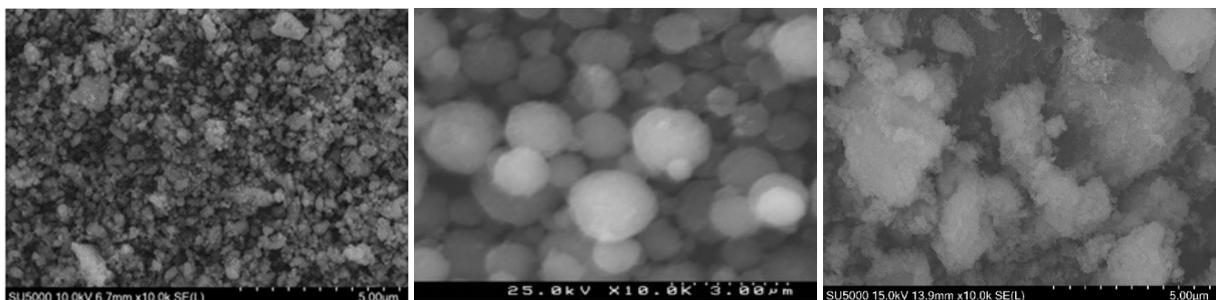


Figure IV-32 : Images MEB des poudres HA Micro, Nano et Brute respectivement. Grossissement : 10 000

L'analyse dilatométrique des trois poudres est réalisée sur des échantillons de longueur initiale ( $l_0=8\text{mm}$ ) similaire et les résultats sont présentés à la figure IV-33. Les deux poudres nano et brute présentent un comportement similaire avec un retrait démarrant à plus basse

température que pour HA Micro. Cette différence de comportement est attribuée à la plus petite taille des cristallites dans le cas de HA Nano et HA Brute. Les courbes de vitesse de retrait sont présentées à la figure IV-33. Le retrait de l'échantillon commence de manière progressive vers 600°C pour HA Nano, vers 850°C pour HA Brute et 1050°C pour HA Micro. Les deux poudres (Nano et Brute) les moins cristallisées densifient donc à plus basse température, la poudre Brute ayant des phénomènes de départ de résidus azotés à plus basse température.

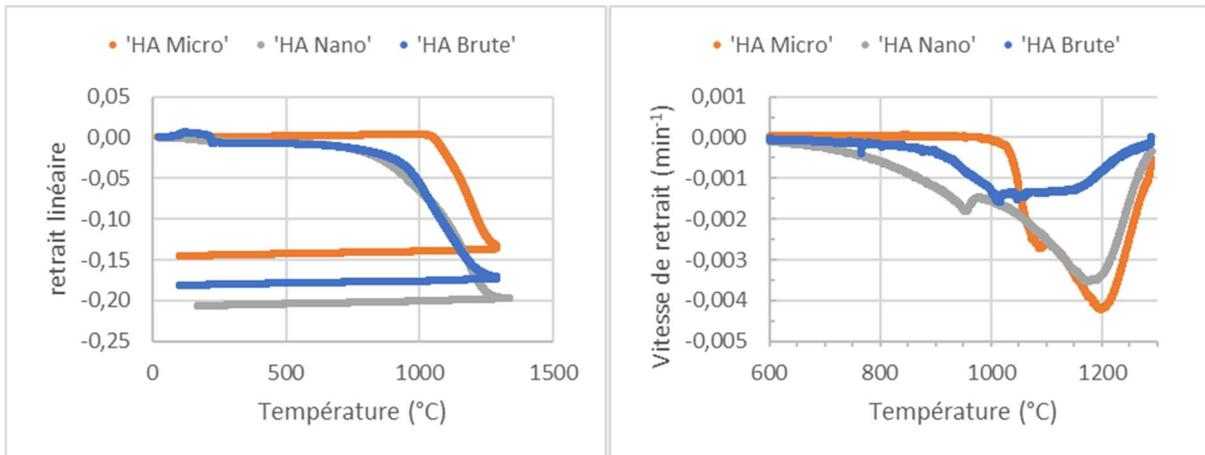


Figure IV-33 : Courbes de retrait de HA Micro (orange), HA Nano (grise) et HA Brute (bleue) et tracé des vitesses de retrait pour ces mêmes poudres. Vitesse de chauffe : 5°C/min, palier de 2 heures.

Ces échantillons frittés ont ensuite été polis et attaqués thermiquement afin de révéler leurs joints de grains, illustrés à la figure IV-34. Il est possible d'observer que la microstructure obtenue avec la poudre HA Brute est beaucoup plus fine que les deux autres, et présente une densité inférieure (89% contre 95% pour HA Micro et Nano). La seule différence entre HA Brute et HA Nano qui pourrait expliquer la plus faible valeur de densité est la présence de résidus azotés dans la poudre brute initiale qui joueraient le rôle de porogène.

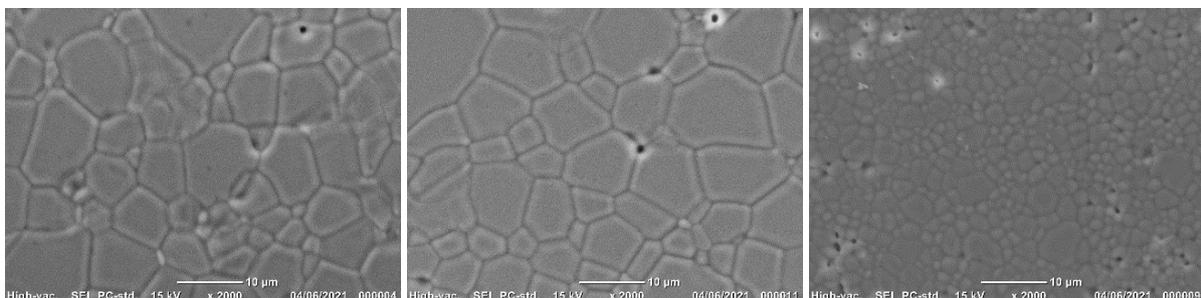


Figure IV-34 : Observation MEB de surfaces polies après attaque thermique : HA micro a), HA nano b) et HA brute c)

d) *Conclusion*

La caractérisation de ces trois poudres a permis de mettre en avant les propriétés suivantes :  
-la poudre Micro, synthétisée au LMCPA et calcinée, est peu hydratée et bien cristallisée. Sa densification est la plus rapide à 1200°C et conduit à un échantillon dense à 95% avec des grains microniques.

- La HA nano, synthétisée et granulée par Fluidinova, est plus hydratée et moins cristallisée. De par la taille plus petite des cristallites, sa densification démarre à plus faible température (700°C contre 1000°C pour HA Micro) et atteint le même taux de 95% avec une microstructure très proche de celle de la poudre Micro.

-La poudre brute synthétisée au LMCPA est la plus hydratée et la moins cristallisée, avec des résidus de réactions détectables par FTIR. La densification se produit dans une gamme de température intermédiaire entre les 2 autres poudres (entre 900°C et 1200°C) et atteint un taux bien inférieur en raison de la présence de résidus de synthèse volatils azotés.

On peut s'attendre à ce que le caractère peu hydraté de la poudre Micro ne favorise pas son comportement au frittage en présence d'eau, particulièrement dans le cas du *Cold Sintering* où les interactions eau/poudre sont cruciales pour la diffusion de matière. Des différences de comportement notables devraient dès lors être constatées entre les trois poudres.

## 2. Étude du frittage sous atmosphère humide

Le but de cette étude est d'étudier l'effet de l'eau présente sous forme de vapeur dans l'atmosphère sur la densification de poudres d'hydroxyapatite. Barralet et al. [105] ont en effet montré que la présence de vapeur d'eau dans une atmosphère de dioxyde de carbone permettait d'améliorer la densification d'une hydroxyapatite carbonatée et d'obtenir des échantillons denses et translucides.

### a) Dispositif

Le dispositif de frittage en atmosphère humide est un four du BCRC (Mons), permettant de contrôler le taux d'humidité dans l'enceinte par le biais d'une pompe péristaltique apportant de l'eau par humidification d'une alumine fibreuse (figure IV-35). L'usage de cette alumine a pour objectif d'amener l'eau jusqu'à la zone de traitement par capillarité et de réduire le volume du four afin de faciliter la saturation en vapeur de l'atmosphère. Comme le montre la figure IV-35, les échantillons ne sont pas posés directement sur l'alumine fibreuse, mais sur une plaque en alumine poreuse afin d'éviter toute réaction avec le composant fibreux.

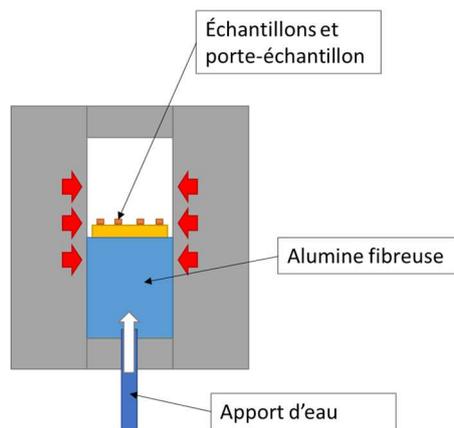


Figure IV-35 : Schéma du four de frittage en atmosphère humide (équipement BCRC Mons)

### b) Cycles de frittage

Quatre cycles de frittage ont été réalisés en atmosphère humide pour étudier l'effet de la vapeur d'eau sur les différentes étapes du frittage : initiale, intermédiaire et finale. Les paramètres de ces cycles sont reportés au tableau 18. Les trois poudres compactées (HA Micro, HA Nano et HA Brute) ont été frittées au cours des mêmes cycles. Les cycles thermiques comprennent deux vitesses de chauffe différentes, une première montée à 1°C/min jusqu'à 350°C suivie d'une montée à 5°C/minute. La vapeur d'eau est apportée dans le four en accord avec la norme ASTM-C863 à un débit de 32kg/m<sup>3</sup>/h. La montée plus lente au départ du cycle est nécessaire à cause des résidus de réactions présents dans la poudre HA Brute dont la dégradation provoque la destruction de l'échantillon. La présence de ces

composés organiques a été révélée par l'analyse ATD-ATG (se référer à la figure IV-24) et par la spectroscopie infra-rouge (figure IV-29).

Tableau 18 : Paramètres de frittage en atmosphère humide

Cycle	Température	Temps de palier	Vitesse de chauffe	Stade du frittage visé
1	1050°C	2 heures	1°C/minute jusqu'à 350°C puis 5°C/min	Initial
2	1125°C	2 heures	1°C/minute jusqu'à 350°C puis 5°C/min	Intermédiaire
3	1200°C	2 heures	1°C/minute jusqu'à 350°C puis 5°C/min	Final
4	1200°C	6 heures	1°C/minute jusqu'à 350°C puis 5°C/min	Final

### c) Évolution des densités

Les densités sont mesurées par pesée hydrostatique sur trois échantillons pour chaque cycle, chaque poudre et indiquées au tableau 19 pour le frittage en atmosphère sèche, et au tableau 20 pour le frittage en atmosphère humide réalisé dans un autre four que le four en atmosphère sèche.

Tableau 19 : Densité des échantillons obtenus après frittage en atmosphère sèche pour chaque cycle.

atm. Sèche	HA Micro			HA Nano			HA Brute		
	Cycle	d (%)	%PO	%PF	d (%)	%PO	%PF	d(%)	%PO
1 – 1050°C 2h	82	15,5	2,5	79	18	3	84	10	6
2 – 1125°C 2h	88	2	10	87	0	13	88	1	11
3 - 1200°C 2h	96	0	4	97	0	3	89	0	11
4 – 1200°C 6h	96	0	4	96	0	4	89	1	10

Tableau 20 : Densité des échantillons obtenus après frittage en atmosphère humide pour chaque cycle.

atm. Humide	HA Micro			HA Nano			HA Brute		
	Cycle	d (%)	%PO	%PF	d (%)	%PO	%PF	d(%)	%PO
1 – 1050°C 2h	69	30	1	73	24	3	85	9	6
2 – 1125°C 2h	86	12	2	87	1	12	89	1	10
3 - 1200°C 2h	92	1	7	95	0	5	88	0	12
4 – 1200°C 6h	97	0	3	97	0	3	88	0	12

La première observation à faire concerne la poudre HA Brute : il n'y a pas d'impact de la présence de vapeur d'eau, les densités apparentes se situant entre 84 et 89 % pour tous les échantillons. (Précision de la mesure : 1%). L'évacuation de produits organiques issus de la combustion des résidus de réactions retarde la fermeture de la porosité (effet porogène) et est une explication possible pour la valeur de densité maximale mesurée, qui indique l'existence de pores fermés dans les échantillons. Les produits volatils restent piégés dans les pores fermés et appliquent une pression qui empêchent l'élimination totale de la porosité.

Pour HA Micro et HA Nano, la densité évolue de manière croissante avec la température de frittage pour les deux atmosphères. Par contre, la présence de vapeur d'eau aurait plutôt un effet délétère sur la densification de la poudre MICRO à la température la plus faible 1050 °C avec 69 % de densité au lieu de 82%. Le même effet est constaté dans le cas de la poudre NANO avec 73 % au lieu de 79%. Il n'y a pas de différence significative pour les traitements à 1200°C. L'augmentation du palier de 2 à 6 heures n'amène pas de densification supplémentaire excepté pour la poudre MICRO sous vapeur d'eau qui rattrape un retard de quelques pour cent. L'absence d'un effet systématique de la présence d'eau dans l'atmosphère de frittage est cohérente avec les résultats rapportés par Ruys et al. [106].

### *d) Comparaison des faciès de rupture*

Des observations MEB ont été réalisées pour comparer les faciès de rupture des échantillons frittés en atmosphère humide ou sèche, et sont présentées dans les figure IV-36 à IV-39. Pour chaque échantillon, cinq images ont été enregistrées, une pour chaque extrémité du faciès et une au centre. Aucune inhomogénéité n'a été décelée pour tous les échantillons. Les valeurs de densité apparente mesurées par pesée hydrostatique des tableaux 19 et 20 sont reprises sur les microstructures.

#### **(1) Cycle 1: 1050°C – 2 heures**

Ce cycle a servi à obtenir des échantillons d'hydroxyapatite à une densité proche de 70% de la valeur théorique, permettant de cibler l'étape initiale du frittage. Du fait de la faible densité des échantillons, l'ensemble des ruptures se sont faites selon un mode intergranulaire.

La comparaison des microstructures des 3 poudres densifiés en atmosphère sèche révèle des niveaux de formation de joints de grains très différents malgré des taux de densification globale très proches. La poudre brute se distingue par des joints de grain rectilignes avec des aires de contact plus grandes entre les grains alors qu'elle présente une surface spécifique de 60m<sup>2</sup>/g. Les joints de grains les moins bien formés sont ceux de la poudre NANO qui présente pourtant la surface spécifique la plus élevée de 97m<sup>2</sup>/g. Cette différence de réactivité au niveau de la formation des cols pourrait être expliquée par le taux d'hydratation moindre de la poudre Nano par rapport à la poudre Brute. L'échantillon de HA Micro présente quant à lui un faciès de rupture avec des cols de largeur similaire à ce qui est observé pour HA Brute mais avec des grains moins facettés et de formes plus irrégulières.

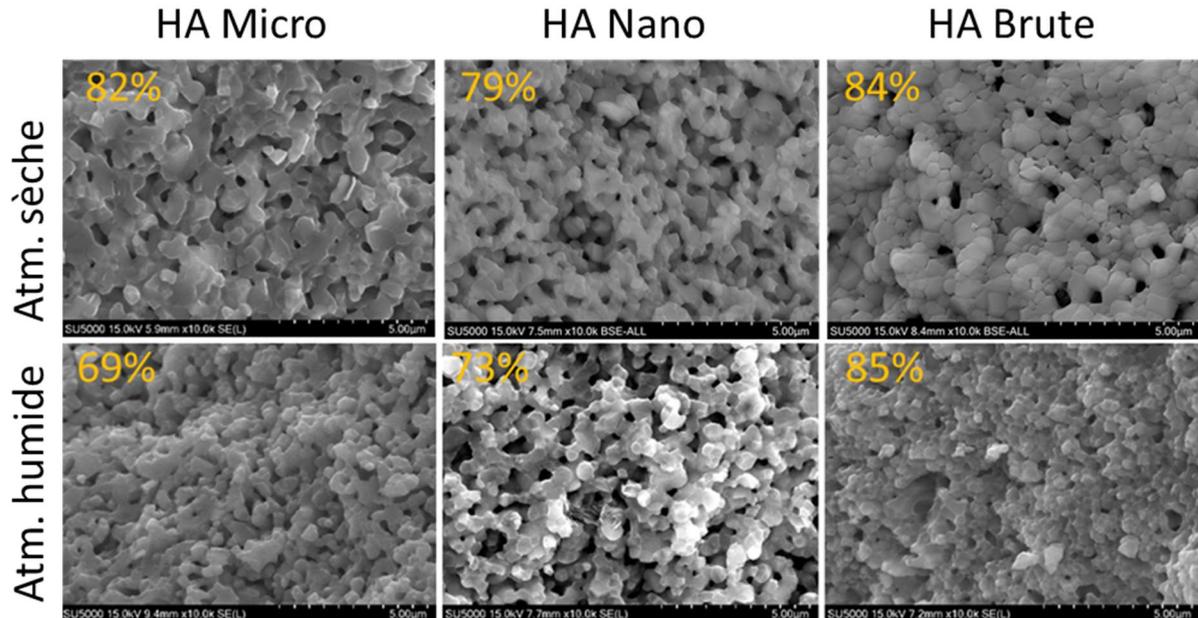


Figure IV-36 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1050°C.  
Grossissement : 10 000

Les photos des faciès de rupture des échantillons densifiés en atmosphère humide (figure IV-36) montrent en général un état de densification moins avancé que pour le frittage en atmosphère sèche. On constate une porosité plus importante dans le cas des échantillons MICRO et NANO avec des tailles de grains plus petites qu'en voie sèche. Par contre, la poudre HA Brute se distingue clairement par un taux de densification plus élevé que les deux autres poudres pour les deux atmosphères ce qui est confirmé par les mesures de densité apparente. Si la présence d'eau n'a pas eu d'impact sur son taux global de densification, elle a un impact sur la distribution de la taille des pores qui paraît plus étendue sous eau et sur la croissance des grains fortement réduite dans le cas de l'eau pour un taux de densification identique (84 et 85%). En atmosphère humide, les échantillons les plus denses sont ceux préparés à partir des poudres HA Nano et Brute qui sont nanométriques et présentent une couche hydratée en surface de leurs grains. Cette hydratation accrue permet de promouvoir les interactions avec l'eau sous forme vapeur présente dans le four.

(2) Cycle 2 : 1125°C – 2 heures

Les faciès de rupture pour les échantillons densifiés à 1125°C (figure IV-37) révèlent des ruptures plus transgranulaires en raison des taux de densification plus élevés (86 à 89%). C'est particulièrement le cas pour les échantillons HA NANO et BRUTE densifiés à sec. L'échantillon MICRO montre une rupture plus intergranulaire. Les microstructures ne révèlent aucune différence notable en ce qui concerne la porosité résiduelle entre les échantillons.

L'atmosphère humide ne semble pas avoir d'impact sur les faciès de rupture de la poudre HA Brute ce qui confirme les résultats des densités apparentes. Le mode de rupture est bien transgranulaire dans les 2 cas. Pour HA Nano, le faciès de rupture semble plus intergranulaire dans le cas du frittage en atmosphère humide, ce qui indiquerait que l'eau aurait un effet limitant sur la formation des cous et de liaisons fortes entre les grains. Pour la poudre MICRO, les faciès de rupture sont identiques avec un mode mixte trans et intergranulaire sans impact de l'atmosphère de frittage.

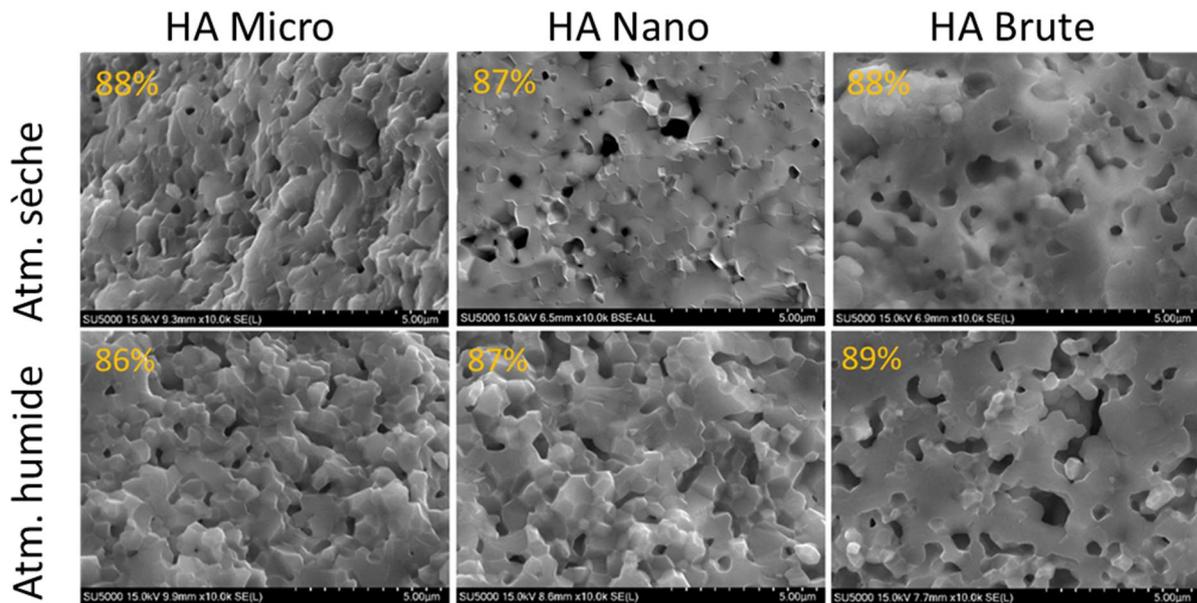


Figure IV-37 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1125°C.  
Grossissement : 10 000

(3) Cycle 3: 1200°C – 2 heures

Tous les échantillons traités selon ce cycle (figure IV-38) présentent un faciès de rupture majoritairement transgranulaire et un taux de densification similaire pour chaque poudre et peu importe le type d'atmosphère utilisée. Contrairement aux cycles précédents, la poudre HA Brute a une densité inférieure aux deux autres poudres, de l'ordre de 88% contre 92 et 95% ce qui ne transparaît pas vraiment sur les microstructures.

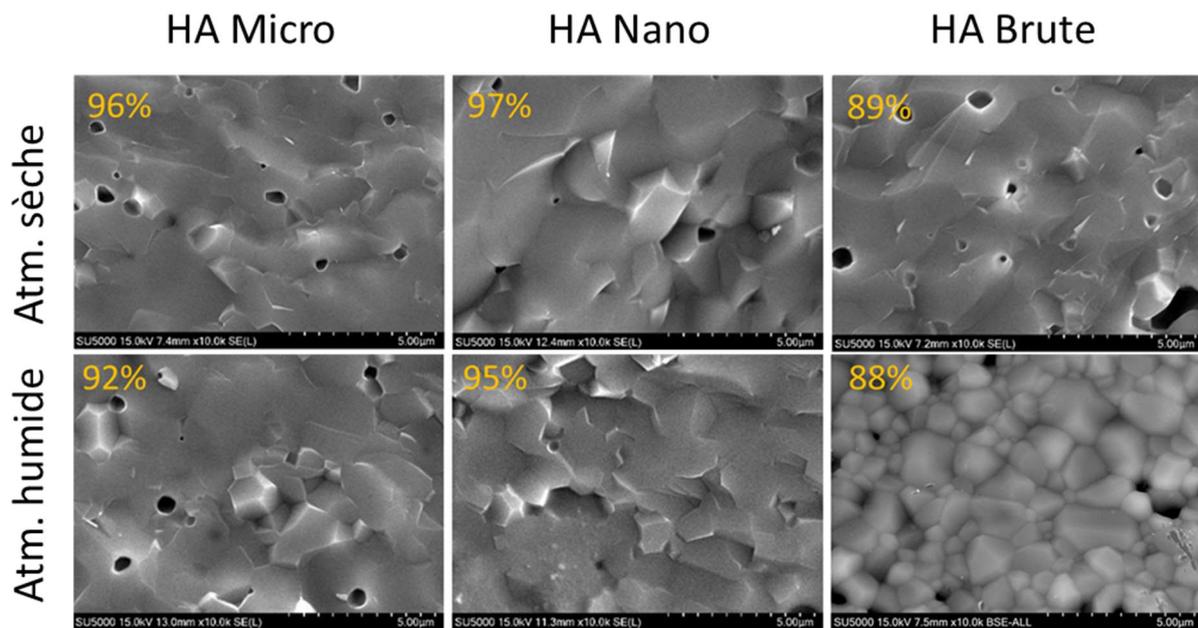


Figure IV-38 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1200°C. Grossissement : 10 000



#### D. Frittage par procédé *Cold Sintering*

##### 1. Dispositif

Comme expliqué au Chapitre 1, le « *cold sintering* » est une technique basée sur le pressage et le chauffage d'une poudre humide. Les premiers essais concernant le frittage par CSP au LMCPA ont été réalisés à l'aide d'une presse à plateau chauffant et d'une matrice de pressage utilisée pour le pastillage. Cette première version du système s'est rapidement avérée insuffisante pour les essais à cause de l'absence d'instrumentation permettant un suivi du retrait. Un premier prototype dédié au CSP a donc été fabriqué. Il comporte un moule (jaune et bleu sur la figure IV-40) avec son support (rose). La chaleur est apportée par un collier chauffant toroïdal (orange sur la figure IV-40). Le chauffage est contrôlé par un thermocouple (vert sur le schéma), et la pression assurée par un système automatique.

Lors d'un cycle de traitement au CSP, deux choses peuvent se produire :

- Il n'y a pas de réaction de dissolution-précipitation, et dans ce cas le seul mouvement détectable doit être l'expansion thermique du moule. L'ensemble du système va donc se dilater.
- Il y a des réactions observables : évacuation de l'eau, densification, ... et il y aura donc contraction du système.

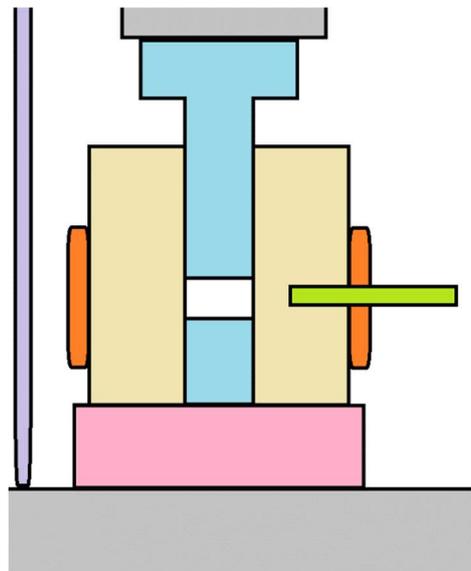


Figure IV-40 : Schéma de principe du système fabriqué pour le LMCPA

## 2. Développement du système *Cold Sintering* au LMCPA

En addition des essais réalisés au LMCPA, une campagne d'essais a été menée au département IEK-1 du centre de recherche de Jülich (Allemagne) sur un système similaire développé par ce laboratoire. Le but à cette étape du développement était de démontrer la faisabilité du concept. Ces essais ont mis en évidence un phénomène de piégeage de l'eau à l'intérieur du moule tel qu'illustré à la figure IV-41, repoussant les pistons et contre-pistons tout en empêchant l'existence d'une phase aqueuse sur-saturée et donc l'occurrence de phénomènes densifiants. Le système CSP a été modifié en conséquence pour assurer l'existence d'un chemin d'évacuation de l'eau. Le nouveau système utilisé pour cette étude est présenté à la figure IV-42.

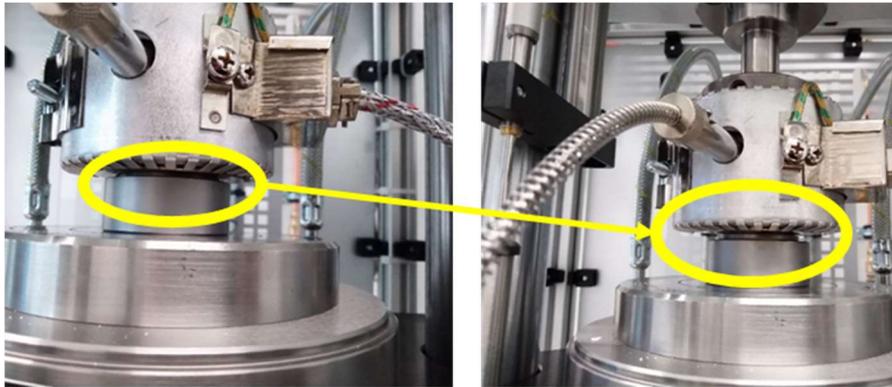


Figure IV-41 : Observation à Jülich d'un piégeage de l'eau dans le système, conduisant à un repoussement des pistons



Figure IV-42 : Système CSP utilisé au LMCPA

Le cycle CSP dépendant du type de solvant utilisé, il est nécessaire de déterminer quels sont les solvants à utiliser pour éviter un endommagement du moule. Pour ce faire, trois solutions acides ont été réalisées, toutes diluées à 5%vol. Les acides choisis sont l'acide phosphorique, pour son rôle complexant et son affinité avec l'hydroxyapatite, l'acide acétique du fait de sa dégradabilité qui permet d'éviter des impuretés, et l'acide citrique pour ses applications dans

les procédés sol-gel. Une petite quantité d'acide est déposée sur une surface sacrificielle du moule et est conservée le temps d'un cycle CSP. Les résultats sont visibles à la figure IV-43: si l'acide acétique n'a pas eu d'effet visible sur l'acier, l'acide phosphorique a gravement attaqué la surface de celui-ci. L'acide citrique, de même, a provoqué un changement dans l'état de surface du moule. De fait, seul l'acide acétique dilué à 5%vol. sera utilisé dans la suite de ce travail.



Figure IV-43 : Résultat des essais de compatibilité acier/acide pour l'acide acétique (haut) et l'acide phosphorique (bas)

### 3. Démonstration de la faisabilité

Les premiers essais de « *cold sintering* » ont été réalisés avec de la poudre de zircone sèche et humide à l'aide d'une machine d'essai mécanique traction-compression. Le caractère sec de la poudre a été vérifié par pesée infra-rouge avant utilisation. Dans le cas de l'usage de poudre sèche, l'humidité naturelle de la poudre a été mesurée afin d'en tenir compte lors de l'ajout de solvant. Le but était de réaliser des essais à blanc avec une poudre non réactive. Le déplacement de la traverse est enregistré et permet d'observer les phénomènes de dilatation et contraction (figure IV-44). Dans le cas de la zircone sèche, une première phase de contraction est observée lors du compactage de 0 à 900s. Lors de la période de traitement thermique, à savoir la chauffe suivie du palier en température de 900s à 4300s, une phase de dilatation est observée (déplacement vers les valeurs négatives), suivie au refroidissement d'une période de contraction (déplacement vers les valeurs positives).

Dans le cas de la poudre de zircone mélangée avec de l'eau distillée (9% de la masse de poudre), le cycle présente une allure différente : la compaction est plus importante, ce qui est expliqué par le phénomène de lubrification des grains par l'eau. Après 900 secondes, le chauffage est lancé. Une phase de dilatation est observée jusqu'à ce que le système atteigne les 100°C. Une période de contraction est mesurée et attribuée au départ de la plus grande

partie de l'eau. Le reste de la période de chauffe et de palier est de nouveau composée d'une dilatation, à la pente moins importante que pour la poudre sèche. Cette différence est attribuée à de l'eau résiduelle qui partirait du système à une vitesse réduite. Enfin, passé 4300 secondes, le système est en mode de refroidissement libre.

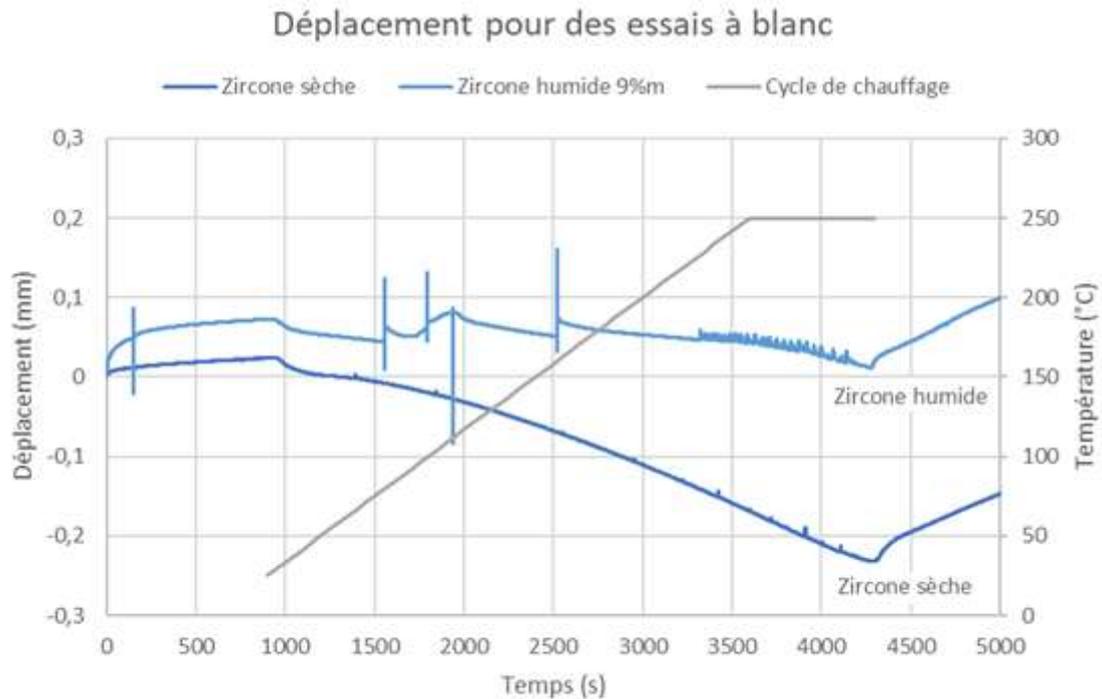


Figure IV-44 : Essais à blanc pour la zircone 3YSE : sèche (bleu foncé) et humide 9% (bleu clair).

Cet essai a démontré la faisabilité de suivre le retrait dans le cas d'une poudre non réactive, et d'établir une référence du comportement pour un matériau semblable.

Le même essai a ensuite été réalisé avec la poudre d'hydroxyapatite nanométrique en suivant les mêmes paramètres de chauffe que pour la poudre de zircone : compactage de 15 minutes à 300MPa puis chauffage à 5°C/min jusqu'à 250°C, palier de 5 minutes suivi d'un refroidissement libre. Les résultats sont illustrés figure IV-45. Comparé à la zircone sèche où seule une dilatation est observable lors du cycle thermique, le traitement de HA-Nano permet d'observer une compaction, et donc une densification de l'échantillon. Durant le traitement thermique, deux événements sont visibles :

- De 1000 à 2200 secondes, une contraction progressive qui est attribuée aux phénomènes de dissolution-précipitation.

- La contraction semble s'arrêter pendant un moment, puis reprendre de 3000 à 4000s (température de 250°C) et qui pourrait correspondre à des phénomènes de maturation et de cristallisation d'une phase gélifiée entre les grains.

La première partie de la contraction peut être en partie attribuée à l'évacuation de l'eau et l'établissement du phénomène de sursaturation, la seconde partie correspondrait, selon notre hypothèse, à la cristallisation de la matière sursaturée et le départ du reste de la phase aqueuse.

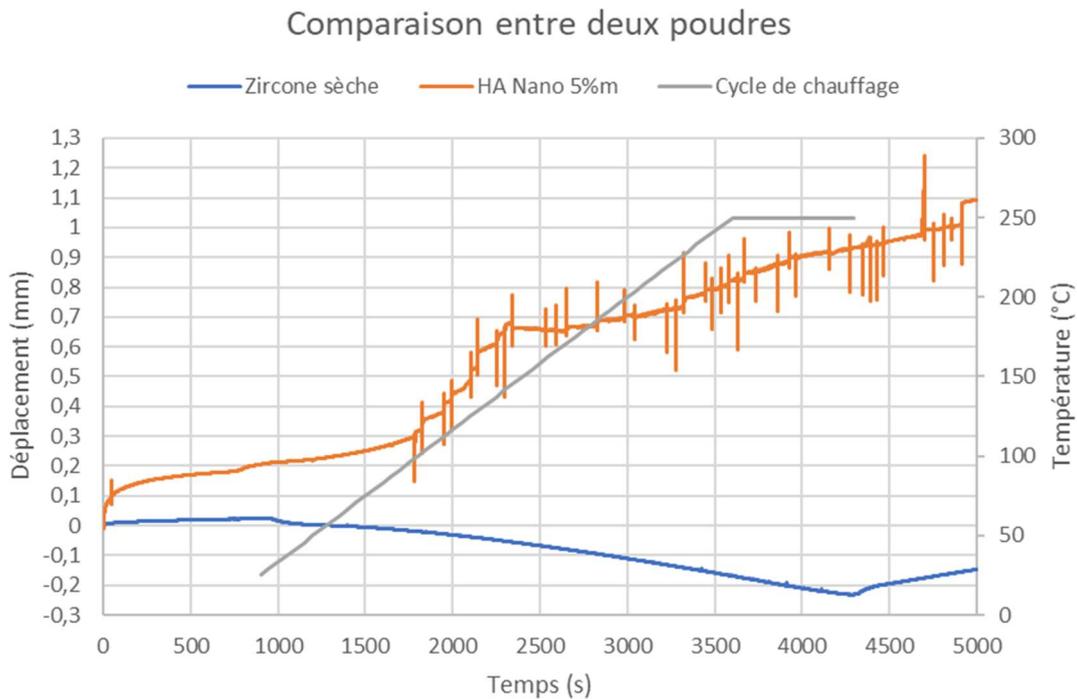


Figure IV-45 : Suivi du retrait pour la zircone sèche (bleu) et HA Nano humide (orange)

#### 4. Étude paramétrique du *Cold Sintering* d'hydroxyapatite

Cet essai préliminaire ayant permis de confirmer la possibilité de densifier l'hydroxyapatite par *Cold sintering*, il a été décidé de réaliser une étude paramétrique. L'étude de la granulométrie, la température et le pourcentage d'humidité a été choisie car ce sont ces paramètres qui selon la littérature sont particulièrement déterminants.

- Granulométrie : les trois poudres, HA micro, Nano et Brute ont été utilisées
- Température : deux températures, 200 et 250°C ont été choisies
- Humidité : des quantités de 1%, 5% et 9% massique d'acide acétique (5%vol) ont été choisies de manière empirique, un ajout de plus de 9% de solution transforme la poudre en un produit pâteux qui est extrudé lors du compactage.

## Chapitre 4 : Étude du frittage d'hydroxyapatite par des techniques non conventionnelles

La pression est fixée à 350MPa et est exercée sur le moule dès la phase de compactage qui dure 15 minutes.

Une première série d'essais a été réalisée sur les trois poudres d'hydroxyapatite à 250°C avec ajout de 5% d'eau. Les microstructures des échantillons sont présentées à la figure IV-46. La poudre HA micro n'a pas pu être densifiée par *Cold Sintering*. Comme illustré à la figure IV-46, l'échantillon réalisé avec cette poudre présente un faciès de rupture accidenté avec des agrégats non densifiés facilement discernables. De plus lors de la pesée hydrostatique, les échantillons de HA Micro se sont désagrégés. À l'inverse, les échantillons réalisés avec les poudres HA Nano et HA Brute présentent des faciès de rupture lisse, sans agglomérat visible. La principale différence entre ces poudres tient dans la granulométrie : HA Micro présente une surface spécifique plus faible, une taille de cristallite et une granulométrie plus importante que les deux autres poudres. Comme attendu, la granulométrie joue un rôle primordial dans les réactions de dissolution-reprécipitation intervenant dans le procédé *cold sintering*.

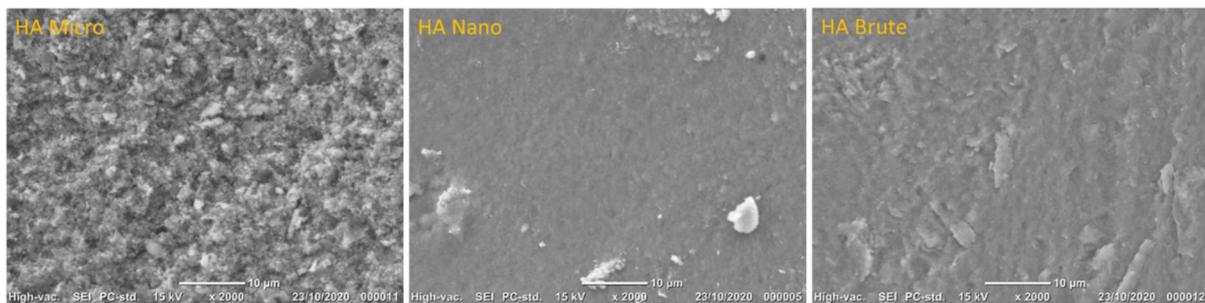


Figure IV-46 : Images MEB des échantillons des trois poudres traités au CSP (250°C, 5%*m*)

L'étude a donc été poursuivie avec les 2 poudres nanométriques et les résultats sont rapportés dans le tableau 21 et illustrés figure IV-47.

Tableau 21 : Densités mesurées en fonction des paramètres de frittage du cold sintering. Chaque colonne représente une poudre avec une température de traitement choisie, les lignes représentent les variations 'humidités'

% solvant	Brute 200°C	Brute 250°C	Nano 200°C	Nano 250°C
1% <sub>m</sub>	88,1	87,5	92,9	93,6
5% <sub>m</sub>	86,8	89,0	92,4	93,0
9% <sub>m</sub>	87,2	88,2	93,2	92,5

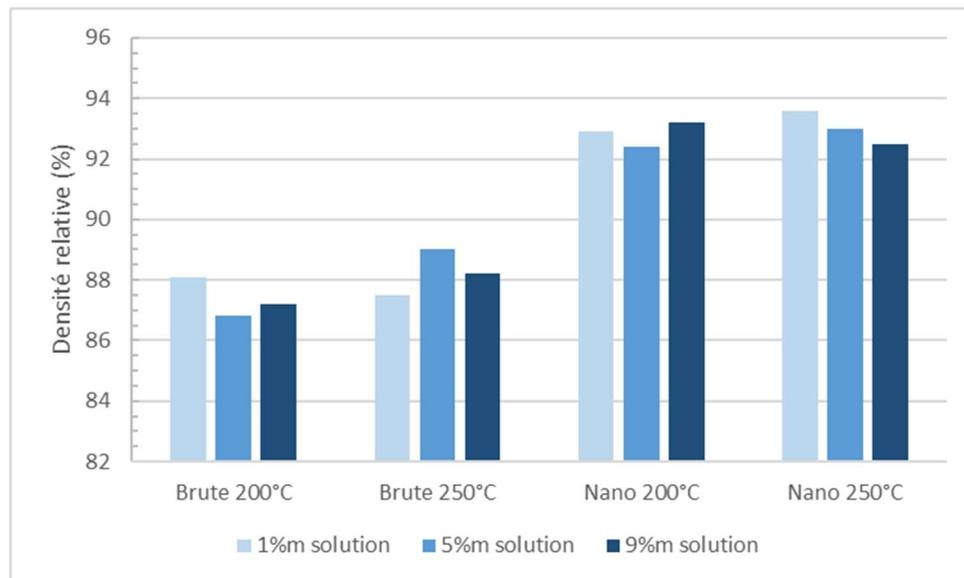


Figure IV-47 : Histogramme des densités mesurées pour les échantillons frittés par CSP

Nous pouvons en déduire les observations suivantes :

- La poudre joue un rôle primordial dans la densité maximale obtenue. Pour un même cycle, la poudre HA Nano présente une meilleure densité que la poudre HA Brute. Pour rappel, la poudre Brute, synthétisée au LMCPA a été séchée à 60°C et n'a pas été calcinée, alors que la poudre Nano a été granulée à 180°C : la poudre brute contient des résidus de réactions qui n'ont pas été éliminés. Sa surface spécifique est aussi plus faible (52m<sup>2</sup>/g pour HA Brute contre 97m<sup>2</sup>/g pour HA Nano) La plus faible densité des échantillons de poudre brute sont attribués à ces deux phénomènes.
- Pour une poudre et un taux d'humidité donné, la température n'a pas ou peu d'influence sur la densité obtenue après frittage.

Pour une poudre et une température donnée, le taux d'humidité n'a pas d'influence sur la densité obtenue lors du frittage.

La microstructure des échantillons a été observée au MEB. Deux images tirées de l'observation d'un faciès de rupture sur un échantillon HA Brute frittée à 250°C avec 5% de solution ajoutée et dense à 88% est présentée à la figure IV-48. La microstructure observée présente des grains liés entre eux avec quelques porosités visibles. Les grains observables font en général entre 20 et 40nm de diamètre. Cette dimension est similaire à la taille des cristallites estimée par la méthode de Scherrer pour la poudre initiale, à savoir 37nm.

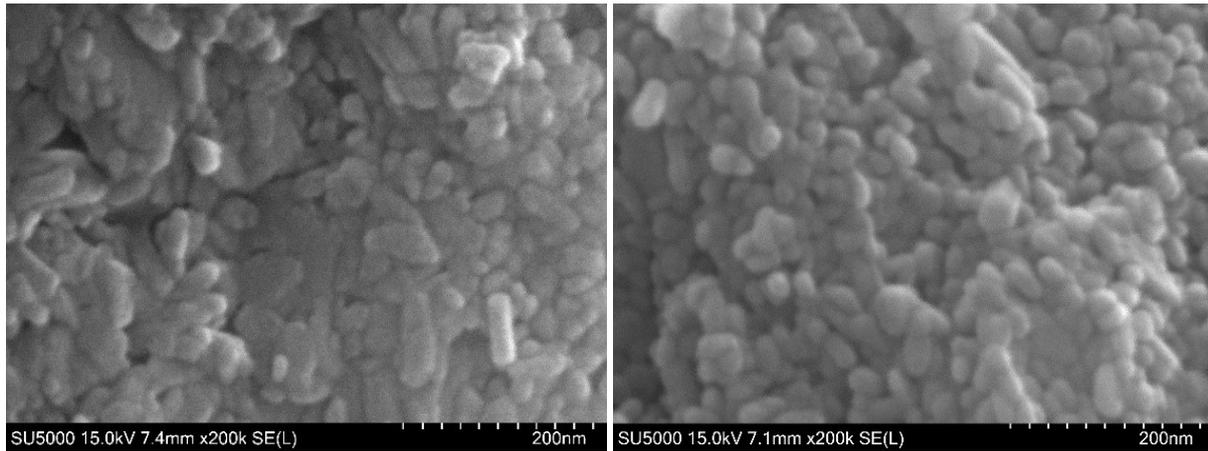


Figure IV-48 : Images MEB pour HA Brute densifiée par Cold Sintering 250°C 5% eau.

Une image à même grossissement a été prise pour un échantillon de HA Nano densifié selon le même ensemble de paramètres (figure IV-49). La structure observée est similaire, avec des grains d'environ 20-40 nm, dont la taille se rapproche de la valeur de taille des cristallites déterminée par méthode de Scherrer, à savoir 33nm. Quelques pores ouverts sont encore visibles sur cette image, correspondant à une densité de 93%.

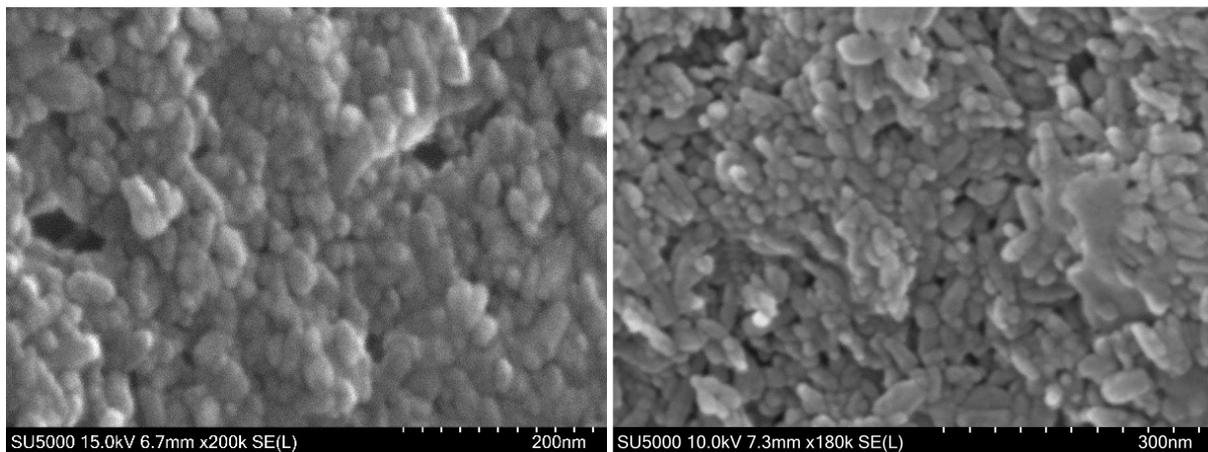


Figure IV-49 : Image MEB d'un échantillon de HA Nano densifié par CSP. Grossissement : 200k pour l'image a) et 180k pour l'image b)

Une étude de l'influence de l'eau sur le processus Cold Sintering a aussi été réalisée en densifiant HA Brute à 250°C et 350MPa avec trois taux d'humidité ajoutés différents : 0%, 1% et 5%, dans le but d'observer un effet de l'eau sur la microstructure. L'observation des faciès de rupture a permis de mettre en évidence la différence illustrée à la figure IV-50. Pour l'échantillon traité avec 0% de solution, la microstructure est peu dense (72% de densité déterminée par pesée hydrostatique) et présente des agglomérats dont les grains individuels font 54nm de long en moyenne. Pour les deux autres échantillons, une phase apparemment amorphe est visible entre les grains (Figure IV-49b) et vient combler la porosité (85% de

densité déterminée par pesée hydrostatique). Les microstructures ressemblent donc à une alternance entre des zones constituées de grains collés entre eux et des zones amorphes. La présence de zones amorphes dans ce type d'échantillons a été observée par microscopie électronique à transmission par Ul-Hassan [104] dans une étude comparative de densification par CSP de poudres d'hydroxyapatite calcinées à 100°C et à 1000°C. Les échantillons d'hydroxyapatite présentés à la figure IV-51 ont été densifiés par Ul-Hassan pendant 10 minutes à 200°C sous une pression de 500MPa. Ils ont été fabriqués à partir de poudre nanométrique synthétisée par coprécipitation contenant une phase apatitique amorphe et des molécules d'eau adsorbées. La structure du faciès de rupture est similaire à ce qui est observé pour nos échantillons.

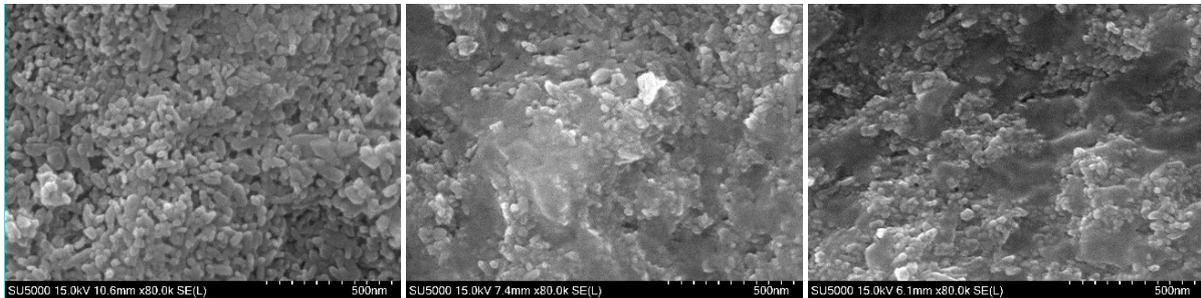


Figure IV-50 : Observation MEB (G :80k) de HA brute frittée par CSP avec a) 0% de solution, b) 1% de solution et c) 5% de solution.

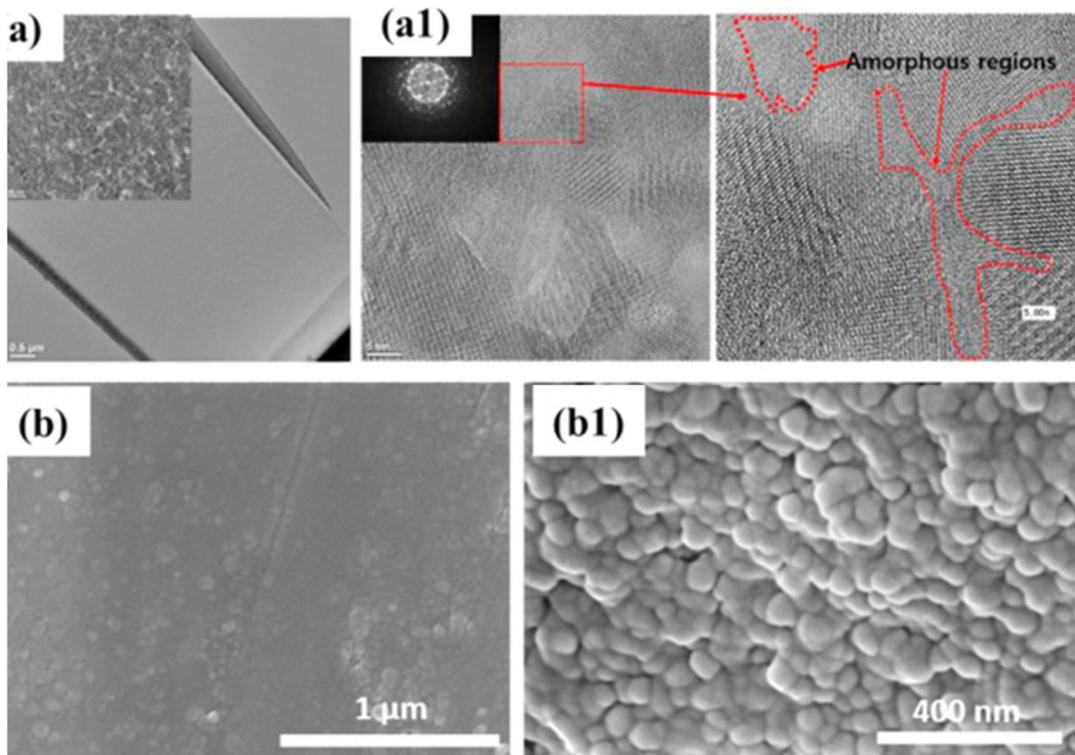


Figure IV-51 : Image MET HR d'un échantillon HA fritté à 200°C, 500MPa, 10 min) surface et a1) présence de phase amorphe et Image au MEB b) surface et b1) faciès de rupture [108].

## 5. Conclusion

Ces premiers essais de frittage basse température de poudres nanométriques sont encourageants et confirment la possibilité de densifier de l'hydroxyapatite à des températures de l'ordre de 200°C en conservant la taille nanométrique.

L'étude paramétrique a permis de confirmer l'importance de la granulométrie de la poudre de départ et de son état de cristallisation. La poudre micrométrique et peu hydratée n'a pas pu être densifiée. Les poudres d'hydroxyapatite nanométriques ou non calcinées peuvent atteindre des densités élevées, similaires à ce qui est obtenu par frittage naturel.

Pour rappel, le frittage naturel (paramètres : vitesse de chauffe 5°C/min, 1200°C, palier 2h) de la poudre HA Brute et de la poudre NANO de Fuidinova donne des densités apparentes de 89 et 96% avec des tailles de grains de 54nm mesurées au MEB. Nos essais de *cold sintering* ont permis d'obtenir des densités similaires (89 et 93%) sans croissance des grains. L'usage de cette technique offre dès lors des perspectives tout à fait intéressantes pour l'amélioration des propriétés des implants osseux.

### E. Conclusion de l'étude du frittage de l'hydroxyapatite

Les études actuelles d'amélioration des substituts osseux en hydroxyapatite visent à obtenir une structure macroporeuse favorisant l'implantation cellulaire tout en maintenant un caractère nanométrique et hydraté des grains de HA.

Les trois études présentées dans ce chapitre ont vérifié :

- L'existence de chemins de frittage différents en fonction de la technique de frittage (Naturel, Micro-ondes, SPS) influençant la formation des cous entre les particules et la croissance granulaire et de l'intérêt des techniques de frittage rapide pour réduire la taille des grains d'hydroxyapatite.
- L'effet bénéfique en début de frittage de l'atmosphère humide sur la densification des poudres nanométriques hydratées.
- La possibilité de densifier à plus de 90% des poudres nanométriques d'hydroxyapatite par *cold sintering* à des températures très basses. Ces échantillons présentent une microstructure composée de grains cristallisés de quelques dizaines de nanomètres et d'une phase amorphe.

De toutes les techniques étudiées, c'est le *cold sintering* qui a le plus retenu notre attention en termes de potentiel de développement. En effet la capacité de densifier à très basses températures, tout en conservant la taille nanométrique des grains permet d'envisager de nouvelles voies pour l'amélioration des propriétés des substituts osseux.

## V. Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif d'étudier les nouvelles techniques de frittages dites « rapides » telles que :

- le « Spark Plasma Sintering » et le frittage micro-ondes, apparues depuis la seconde moitié du vingtième siècle, qui, en plus de réduire les temps de traitements, permettent de densifier un compact de poudre en limitant la croissance des grains ;
- et une nouvelle technique de frittage sous pression basse température appelée « cold sintering ».

Les différences microstructurales obtenues par frittage « Spark Plasma Sintering » et micro-ondes ont été largement rapportées dans la littérature pour le stade intermédiaire et le stade final du frittage. Par contre, il y a très peu d'études concernant d'éventuelles différences à l'issue du premier stade lorsque les cols se forment entre les grains. Cette première étape du frittage a donc été particulièrement investiguée pour vérifier si la microstructure présentait des singularités entre ces techniques dès le stade initial. Deux matériaux ont été choisis pour cette première étude : la poudre commerciale Tosoh de zircone yttrée à 3% molaire dont le comportement au frittage a été largement étudié, et une poudre d'hydroxyapatite synthétisée au laboratoire. Dans un premier temps, les deux techniques de frittage rapide ont été comparées avec le frittage naturel en les appliquant à la zircone yttrée. Le calcul des énergies d'activation effectuée pour la plage de densité relative de 70 à 80 % a donné pour les micro-ondes et le SPS des valeurs largement inférieures à la valeur calculée pour la densification par frittage naturel, à savoir 270 et 236 kJ/mol contre 509 kJ/mole respectivement. Les phénomènes physico-chimiques particuliers à ces deux techniques rapides, tels que l'apparition de forces pondéromotrice et d'électromigration ou l'application d'une pression, sont considérés comme responsables de ces différences. Enfin, l'établissement des cartes de frittage (évolution de la taille des grains en fonction de la densité) a révélé que le frittage naturel et le frittage par micro-ondes présentent une évolution très similaire qui suit celle de la surface spécifique en fonction de la température de traitement. Le frittage par SPS diffère de manière significative par rapport à ces deux techniques, les grains étant, lors de la dernière étape de la densification, environ deux fois plus petits.

## Conclusion Générale

À la suite de ces essais, les trois techniques de frittage ont été appliquées à la poudre d'hydroxyapatite jusqu'à l'obtention d'échantillons dont la microstructure est figée à la fin de la première étape de la densification. Les observations en microscopie électronique, les caractérisations par porosimétrie mercure et l'estimation de la surface spécifique démontrent que le frittage micro-ondes et le frittage SPS mènent à des microstructures plus fines que pour le frittage naturel dès la première étape du frittage. La mesure de la conductivité thermique indique que ces différences se retrouvent aussi au niveau des cols entre les grains. La poursuite de la densification de ces échantillons par frittage naturel montre que les différences microstructurales observées à l'issue du stade initial sont conservées en fin de frittage.

Une seconde étude a concerné l'effet de l'humidité de l'atmosphère lors du frittage naturel sur la densification de poudres d'hydroxyapatite présentant des tailles et des taux d'hydratation de la surface différents. Il a été démontré qu'il n'y avait aucun impact de l'eau pour des températures supérieures à 1050°C. Par contre, pour des températures plus basses, les densités des échantillons réalisés à partir des poudres nanométriques et hydratées sont supérieures à celles de l'échantillon de la poudre cristallisée et submicronique. Ce comportement est expliqué par les différences de réactivité des poudres et la présence initiale d'une couche hydratée à la surface des deux poudres les plus fines.

La dernière étude concernait la densification de poudres d'hydroxyapatite nanométriques et hydratées par *Cold Sintering*. La possibilité de densifier ces poudres jusqu'à environ 90% de la densité théorique, sans croissance des grains en utilisant des températures de traitement aussi basses que 200°C sous 350 MPa avec l'ajout de quelques pour cent en masse d'eau, a été démontrée. Pour rappel, le frittage naturel de l'hydroxyapatite nanométrique a permis d'atteindre des densités similaires avec une température de frittage de 1200°C. L'étude paramétrique confirme que le choix de la poudre initiale est primordial pour réussir la densification par *Cold Sintering*.

Le choix de la technique de frittage pour densifier un matériau est une question complexe qui fait appel à des notions de productivité ainsi que de coûts économiques ou environnementaux. Le travail présenté dans cette dissertation a permis de démontrer que le phénomène de croissance granulaire démarrait dès la première étape de la densification et différait d'une technique de frittage à l'autre.

## Conclusion Générale

Les résultats obtenus pour le frittage CSP des poudres d'hydroxyapatite nanométriques sont particulièrement prometteurs car il devient possible d'envisager de conserver le caractère hydraté et nanométrique de l'hydroxyapatite à l'issue de la densification et de densifier par exemple des composites collagène-hydroxyapatite pour se rapprocher de la composition de l'os humain et fabriquer ainsi des implants présentant une tenue mécanique et une bioréactivité améliorées.

## VI. Bibliographie

- [1] R. German, *Sintering Theory and Practice*, New York: JohnWiley & Sons, Inc., 1996.
- [2] S.J. Kang, *Sintering - Densification, Grain growth & microstructure*, Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [3] R. German, «History of sintering: empirical phase», *Powder Metallurgy*, vol. 56, n° 12, pp. 117-123, 2013.
- [4] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen et J. Barton, *Traité des matériaux N°16 - Céramiques et verres. Principes et techniques d'élaboration*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.
- [5] G.H.S. Price, «Sintered Alloys : Part 1: Copper-Nickel-Tungsten Alloys Sintered with a liquid phase present», *J. Inst. Metals.*, vol. 62, pp. 239-264, 1938.
- [6] W.H. Sutton, «Microwave processing of ceramics - an overview», *Materials Research Society Symposiums roceedings*, vol. 269, n°3, 1992.
- [7] F. Lenel, «Resistance sintering under pressure,» *JOM*, vol. 7, pp. 158-167, 1955.
- [8] P Murray, DT Livey et J Williams, «The hot pressing of ceramics», *Ceramic fabrication processes*, pp. 148-150, 1958.
- [9] I. Kiyoshi, «Electric-discharge sintering». Worldwide Brevet US3241956A, 30 05 1963.
- [10] H. Palmour et T. Hare, «Rate controlled sintering revisited», *Sintering*, vol. 85, pp. 17-34, 1987.
- [11] M. Chu, L. De Jonghe, M. Lin et F. Lin, «Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 11, n° 174, pp. 2902-2911, 1991.
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen et D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley and sons, 1960.
- [13] H.E. Exner, *Rev. Powder Metallurg. Phys. Ceram.*, vol. 1, n° 17, 1979.
- [14] I. Cornu, *Frittage Ultra-rapide pixelisé*, Limoges: Université de Limoges, 2021.
- [15] G. Fantozzi, S. Le Gallet et J.C. Nièpce, *Science & technologies céramiques*, Paris: EDP Sciences, 2009.
- [16] C. Randall, «Cold sintering ceramics and composites». Brevet US20170088471A1, 29 09 2015.
- [17] J. Maria, X. Kang, R. Floyd, E. Dickey, H. Guo, J. Guo, A. Baker, S. Funihashi et C. Randall, «Cold Sintering: Current status and prospects», *Journal of Materials Research*, vol. 32, n°17, pp. 3205-3218, 2017.

## Références Bibliographiques

- [18] A. Baker, H. Guo, J. Guo et C. Randall., «Utilizing the cold sintering process for flexible-printable electroceramic device fabrication», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, n°10, pp. 3202-3204, 2016.
- [19] C. Randall, «The early days of cold sintering: where we are, where we are going, and our dreams», chez *ECERS Summer School*, Budapest, Hungary, 2017.
- [20] M. Huckabee, T. Hare et H. Palmour, «Rate controlled sintering as a processing method», *Processing of crystalline ceramics*, vol. 11 pp. 205-215, 1978.
- [21] I. Jones et L. Miles, *Proceedings of the British Ceramic Society*, vol. 19, p. 171, 1971.
- [22] M. Harmer, E. Roberts et R. Brook, *Energy and Ceramics*, pp. 155-162, 1980.
- [23] K. Singh et A. Subrahmanyam, «Fast firing of ceramics - A review», *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 1, n°135, pp. 26-30, 2014.
- [24] K.R. Venkatachari, D. Huang, S. Ostrander, W. Schulze et G. Stangle, «Preparation of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia», *Journal of Materials Research*, vol. 3, n°110, pp. 756-761, 1995.
- [25] N. Loh, L. Simao, C. Faller, A.J. De Noni et O. Montedo, «A review of two-step sintering for ceramics», *Ceramics International*, vol. 42, n°11, pp. 12556-12572, 2016.
- [26] I. Chen et X. Wang, «Sintering dense nanocrystalline ceramics without final stage grain growth», *Nature*, vol. 404, n°16774, pp. 168-171, 2000.
- [27] M. Mazaheri, M. Haghghatzadeh, A. Zahedi et S. Sadrnezhad, «effect of a novel sintering technique on the mechanical properties of hydroxyapatite ceramics», *Journal of the Alloys Compounds*, vol. 471, n°1-2, pp. 180-184, 2009.
- [28] M. Mazaheri, A. Simchi et F. Golestani-Fard, «Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n°15, pp. 2933-2939, 2008.
- [29] K. Ewsuk et G. Messing, «A theoretical and experimental analysis of final-stage densification of alumina during hot isostatic pressing,» chez *Proceedings of the 2nd international conference on HIP : Theory and Applications*, Cleveland, Ohio, 1989.
- [30] G.J. Oudemans, «Continuous hot pressing,» *Philips Technical Review*, vol. 29, n°2, pp. 45-53, 1968.
- [31] G. Skandan, «Processing of nanostructured zirconia ceramics», *Nanostructured Materials*, vol. 5, n°2, pp. 111-126, 1995.
- [32] P. Dahl, I. Kaus, Z. Zhao, Z. Johnsson, M. Nygren, K. Wiik, T.Grande et M-A. Einarsrud «Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques», *Ceramic International*, vol. 33, n°8, pp. 1603-1610, 2007.

## Références Bibliographiques

- [33] R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion et A. Ababou, «Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics», *Journal of Materials Science : Materials in medicine*, vol. 5, pp. 563-568, 1994.
- [34] N. Loh et K. Sia, «An overview of hot isostatic pressing», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 30, n°1, pp. 45-65, 1992.
- [35] R. German, *Sintering : From empirical observations to scientific principles*, 2014.
- [36] F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi et T. Nonami., «Superplasticity of Hot Isostatically Pressed Hydroxyapatite», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n°2, pp. 457-460, 1990.
- [37] A. Druschitz et J. Schroth, «Hot Isostatic Pressing of a presintered yttria-stabilized zirconia ceramic», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, n°9, pp. 1591-1597, 1989.
- [38] R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti et G. Cao, «Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering», *Materials Science and Engineering*, vol. 63, n°4-6, pp. 127-287, 2009.
- [49] M. Demuyne, *Évaluation critique d'une méthode de frittage rapide et de son applicabilité aux céramiques techniques et composites*, Louvain: Université Catholique de Louvain, 2011.
- [40] M. Tokita, «Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering», *Materials Scientific Forum*, vol. 308-311, pp. 83-88, 1999.
- [41] Z.H. Zhang, F.C.Wang, L.Wang, S.K. Li, M.W. Shen et S. Osamu, «Microstructural characteristics of large-scale ultrafine-grained copper», *Materials Characterization*, vol. 59, n°3, pp. 329-333, 2008.
- [42] K.R. Anderson, J.R. Groza, M. Fendorf et C.J. Echer, «Surface oxide debonding in field assisted powder sintering», *Materials Science and Engineering*, vol. 270, n°2, pp. 278-282, 1999.
- [43] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini et 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*, vol. 41, n° 3, pp. 763-777, 2006.
- [44] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi et M. Komatsu , «Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge», *Materials Science and Engineering*, vol. 350, n°1, pp. 184-189, 2003.
- [45] R. Chaim, « Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles.,» *Journal of Materials Science*, vol. 48, n°1, pp. 502-510, 2013.
- [46] Y.W. Gu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor et P. Cheang, «Spark Plasma Sintering of hydroxyapatite powders», *Biomaterials*, vol. 23, n°1, pp. 37-43, 2002.
- [47] S. Funabashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A. Baker, K. Shiratsuyu et C. Randall, «Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, n°2, 2016.

## Références Bibliographiques

- [48] A. Ndayishimiye, K. Tsuji, K. Wang, S. Bang et C. Randall, «Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered (1-x) SiO<sub>2</sub> - x PTFE composites», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n°15, pp. 4743-4751, 2019.
- [49] F. Bouville et A. Studart, «Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature», *Nature Communications*, 2017.
- [50] J. Guo, H. Guo, A. Baker, M. Lanagan, R. Kupp, G. Messing et C. Randall., «Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics», *Angewandte Chemie*, vol. 128, n°38, pp. 11629-11633, 2016.
- [51] J. Pereira da Silva, M. Bram, A. Laptev, J. Gonzalez-Juan, Q. Ma, F. Tietz et O. Guillon, «Sintering of a sodium-based NASICON electrolyte: A comparative study between cold, field assisted and conventional sintering methods», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n°8, pp. 2697-2702, 2019.
- [52] J. Gonzalez-Juan, K. Neuhaus, M. Bernemann, J. Pereira da Silva, A. Laptev, M. Bram et O. Guillon, «Unveiling the mechanism of cold sintering of ZnO at 250°C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by kelvin probe for microscopy», *Acta Materialia*, vol. 114, pp. 3837-3844, 2018.
- [53] B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, Y. Shinoda, F. Wakai et O. Guillon, «FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc-oxide - Part1: enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, pp. 1207-1220, 2016.
- [54] H. Leng, J. Huang, J. Nie et J. Luo, «Cold sintering and ionic conductivities of Na<sub>3.256</sub>Mg<sub>0.128</sub>Zr<sub>1.872</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> solid electrolytes», *Journal of power sources*, vol. 391, pp. 170-179, 2018.
- [55] J. Seo, J. Guo, H. Guo, K. Verlinde, D. Heidary, R. Rajagopalan et C. Randall, «Cold Sintering of a Li-ion cathode: LiFePO<sub>4</sub>-composite with high volumetric capacity», *Ceramics International*, vol. 43, n°17, pp. 15370-15374, 2017.
- [56] W.B. Hong, L. Li, M. Cao, X.M. Chen, «Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, n° 9, 2018.
- [57] J. Guo, N. Pfeiffenberger, A. Beese, A. Rhoades et L. Gao, A. Baker, K. Wang, A. Bolvari & C. Randall, «Cold sintering of Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic with poly(ether imide) polymer to realize high-performance composites and integrated multilayer circuits», *American Ceramic Society Applied Nanomaterials*, vol. 8, n°1, pp. 3837-3844, 2018.
- [58] M. Ul-Hassan, M. Akmal et H. Ryu, «Cold sintering of as-dried nanostructured calcium hydroxyapatite without using additives», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 11, pp. 811-822, 2021.
- [59] H. Guo, J. Guo, A. Baker et C. Randall, «Cold Sintering Process for ZrO<sub>2</sub> based Ceramics», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, n°2, pp. 491-495, 2016.

## Références Bibliographiques

- [60] S. Venkatesan, M. Ul-Hassan et H.J. Ryu, «Adsorption and immobilization of radioactive ionic-corrosion-products using magnetic hydroxyapatite and cold sintering for nuclear waste managements applications», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 514, pp. 40-49 2018.
- [61] K. Montoya-Cisneros, J. Rendon-Angeles, Z. Matamoros-Veloza, A. Matamoros-Veloza et K. Yanagisawa, «Low-temperature densification of Mg-doped hydroxyapatite fine powders under hydrothermal hot processing conditions», *Ceramics International*, vol. 39, pp. 1230-1236, 2019.
- [62] K. Montoya-Cisneros, J. Rendon-Angeles, Z. Matamoros-Veloza et A. Matamoros-Veloza, «Low-temperature densification of Mg-doped hydroxyapatite fine powders under hydrothermal hot processing conditions», *Ceramics International*, vol. 43, n°15, pp. 11907-11919, 2017.
- [63] R. Cologna, B. Rashkova et R. Raj, «Flash sintering of nanograin Zirconia in <5s at 850°C», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 11, pp. 3556-3559, 2010.
- [64] A. Chatterjee, T. Basak et K. Ayappa, «Analysis of microwave sintering of ceramics», *Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena*, vol. 44, n°10, pp. 2302-2311, 1998.
- [65] I. S. D. Centre, «INTEGRAL Science Data Centre,» European Space Agency, [En ligne]. Disponible: [isdc.unige.ch/integral/outreach/data\\_fr](http://isdc.unige.ch/integral/outreach/data_fr). [Accès le 05 06 2021].
- [66] J. Katz, «Microwave sintering of ceramics», *Annual review of material sciences*, pp. 153-140, 1992.
- [67] A. Kokkosis, «Mathematical modeling of electromagnetic field profiles in the microwave oven», *Researchgate*, 2010, <http://journal.uniwa.gr/index.php/science/article/view/20> [Accès le 08/08/2021]
- [68] R. Roy, S. Komarneni et J. Yang, «Controlled microwave heating and melting of gels», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, n°7, pp. 392-395, 1985.
- [69] M. Oghbaei et O. Mirzaee, «Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications», *Journal of Alloys Compounds*, vol. 494, n°1-2, pp. 175-189, 2010.
- [70] M. Bhattacharya et T. Basak, «A review of the susceptor assisted microwave processing of materials», *Energy*, vol. 97, pp. 306-338, 2016.
- [71] R. Heuguet, «Développement des procédés micro-ondes monomode à 2450 MHz et 915 MHz pour le frittage de céramiques oxydes,» Université de Caen, Caen, 2014.
- [72] A. Borrell, M. Salvador, F. Peñaranda-foix et J. Càtala-Civera, «Microwave sintering of zirconia materials: mechanical and microstructural properties», *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 10, n°2, pp. 313-320, 2012.
- [73] D. Upadhyaya, A. Ghosh, G.K. Dey, R. Prasad et A.K. Suri, «Microwave sintering of zirconia ceramics», *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 4707-4710, 2001.

## Références Bibliographiques

- [74] A. Thuault, E. Savary, J. Hornez, G. Moreau, M. Descamps, S. Marinel et A. Leriche, «Improvement of the hydroxyapatite mechanical properties by direct», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n°7, 2014.
- [75] A. Leriche, «Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics for biological applications», chez *40th International Conference and exposition on advanced ceramics and composites*, Daytona, USA, 2016.
- [76] S. Vijayan et H. Varma, «Microwave sintering of nanosized hydroxyapatite powder compacts», *Materials letters*, vol. 56, n°5, pp. 827-831, 2001.
- [77] E. Olevsky, A. Maximenko et E. Grigoryev, «Ponderomotive effects during contact formation in microwave heating», *Modelling and simulation in materials science and engineering*, vol. 21, 2013.
- [78] G. Bernard-Granger et C. Guizard, «Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n°4, pp. 1246-1250, 2007.
- [79] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard et D. Vernat, «Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder : Comparison with hot-pressing», *Acta Materialia*, vol. 58, n°9, pp. 3390-3399, 2010.
- [80] R. Garvie, P. Nicholson, «Phase analysis in Zirconia Systems», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, n°6, pp. 303-305, 1972.
- [81] Ribori-Instrumentations, «Ribori Instrumentation - Laser flash: la mesure de la diffusivité thermique», 2021. [En ligne]. Disponible: [ribori-instrumentation.com/laser-flash-diffusivité-thermique/](http://ribori-instrumentation.com/laser-flash-diffusivite-thermique/). [Accès le 15 07 2021].
- [82] E.H. Kisi et C.J. Howard, «Crystal structures of zirconia phases and their inter-relations», *Engineering of Materials*, vol. 153, pp. 1-36, 1998.
- [83] I. Nettleship et R. Stevens, «Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) – A review», *International Journal of High Technology Ceramics*, vol. 3, n° 1, pp. 1-32, 1987.
- [84] F.F. Lange, «Transformation-toughening part3 : experimental observations in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system», *Journal of Materials Science*, vol. 17, p. 225-234, 1982.
- [85] L.L. Hench, «Bioceramics, a clinical success», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 1705-1728, 1998.
- [86] S. Fayette, D. Smith, A. Smith et C. Martin, «Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, n°3, pp. 297-302, 2000.
- [87] O. Vasykiv, D. Demirskyi, Y. Sakka, A. Ragulya et H. Borodianska, «Densification kinetics of nanocrystalline zirconia powder using microwave and spark plasma sintering - a comparative study», *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 12, n°6, pp. 4577-4582, 2012.

## Références Bibliographiques

- [88] H. Borodianska, D. Demirskyi, Y. Sakka, P. Badica et O. Vasyliyv, «Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of zirconia», *Ceramics International*, vol. 38, n° 5, pp. 4385-4389, 2012.
- [89] S. Ramesh, N. Zulkifli, C.Y. Tan, Y.H. Wong, F. Tarlochan, S. Ramesh, W.D. Teng, I. Sopyan, L.T. Band et A. Sarhan, «Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia», *Ceramics International*, vol. 44, n°8, pp.8922-8927, 2018.
- [90] Université de médecine de la Sorbonne, *Les tissus squelettiques*, Paris [En ligne]. Disponible : <http://www.chups.jussieu.fr/polys/histo/histoP1/index.html>, [Accès le 08/08/2021]
- [91] W. Wenhao et K. Yeung, «Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review», *Bioactive materials*, vol. 2, n°4, pp.224-247, 2017.
- [92] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, S. Cazalbou, D. Grossin, F. Brouillet et S. Sarda, «Surface properties of of biomimetic nanocrystalline apatites; applications in biomaterials», *Progress in crystal growth and characterization of materials*, vol. 60, n° 3, pp. 63-73, 2014.
- [93] S.H. Kwon, Y.K. Jun, S.H. Hong, I.S. Lee, H.E. Kim et Y.Y. Won «Calcium phosphate bioceramics with various porosities and dissolution rates», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n°12, pp. 3129-3131, 2002.
- [94] A. Leriche, E. Savary, A. Thuault, J.C. Hornez, M. Descamps et S. Marinel, «Comparison of conventional and microwave sintering of bioceramics», *Advanced processing and manufacturing technologies for nanostructured and multifunctional materials*, vol. 35, n°6, pp. 23-32, 2014.
- [95] J.C. Hornez, F. Chai, F. Moncheau, N. Blanchemain, M. Descamps et H.F. Hildebrand, «Biological and physico-chemical assessment of hydroxyapatite (HA) with different porosity», *Biomolecular Engineering*, vol. 24, n°5, pp. 505-509, 2007.
- [96] D. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle et T. Tonnessen, «Thermal resistance of grain boundaries in alumina ceramics and refractories», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n°1, pp. 105-111, 2003.
- [97] S. Fayette, D. Smith, A. Smith et C. Martin, «Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, pp. 297-302, 2000.
- [98] D. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Naït-Ali, F. Pennec, N. Tissier-Doyen, K. Otsu, H. Matsubara, P. Elser et U. Gonzenbach, «Thermal conductivity of porous materials», *Journal of Materials Research*, vol. 28, n°17, pp. 2260-2272, 2013.
- [99] D. Smith, J. Martinez-Dosal, S. Oummadi, D. Nouguier, D. Viteillo, A. Alzina et B. Naït-Ali, «Neck formation and role of particle-particle contact area in the thermal conductivity of green and partially sintered alumina ceramics», *in-press*.
- [100] C. Poulhier, D. Smith et J. Absi, «Thermal conductivity of pressed powder compacts : tin oxide and alumina», *Journal of European Ceramic Society*, vol. 27, n°2-3, pp. 475-478, 2007.

## Références Bibliographiques

- [101] I. Sousa Fernandes, «Two-phase flow in NETmix Reactors», Faculdade de Engenharia, Porto, 2018.
- [102] G. Daculsi, J. Menanteau, L.M. Kerebel et D. Mitre, «Length and shape of enamel crystals», *Calcification Tissue International*, vol.36, pp. 550-555, 1984.
- [103] L.L. Hench, «An introduction to bioceramics», *World Scientific*, 1993.
- [104] C. Drouet, F. Bosc, M. Banu, C. Largeot, C. Combes, G. Dechambre, C. Estournès, G. Raimbeaux et C. Rey, «Nanocrystallines apatites: from powders to biomaterials», *Powder Technology*, vol. 190, n°1-2 pp. 118-122, 2009.
- [105] J.E. Barralet, S.M. Best et W. Bonfield, «Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite», *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 11, pp. 719-724, 2000.
- [106] A.J. Ruys, A. Brandwood, B.K. Milthorpe, M.R. Dickson, K.A. Zeigler et C.C. Sorrell, «The effects of sintering atmosphere on the chemical compatibility of hydroxyapatite and particulate additives at 1200°C», *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 6, pp. 297-301, 1995.
- [107] M. Mendelson, «Average grain size in polycrystalline ceramics», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, n°8, pp. 443-446, 1969.

## VII. Annexes

Annexe 1 : Résumé des matériaux densifiés par CSP	158
Annexe 2 : Documentation de la poudre Zircone 3YSE de Tosoh	160
Annexe 3 : Certificat d'Analyse de la poudre d'hydroxyapatite de Fluidinova	163
Annexe 4 : Agrandissement des microstructures	164

## Annexe 1 : Résumé des matériaux densifiés par CSP

Source	Matériaux	Taille des poudres	Type De Solution	Taux d'humidité	Précompactage?	V de chauffe	Température	Pression	palier	Densité
I.J. Induja 2018	Al2O3-NaCl	<10µm	eau	4%w	-	-	120°C	200 MPa	50 min	96%
Induja 2017	Al2SiO5- NaCl	1µm	eau	4%	-	-	120°C	200 MPa	50 min	91%
Guo 2016	BaTiO3	400nm	eau +1,2M Ba(OH)TiO2	25%	430 Mpa - 10min	-	180°C	430 Mpa	60 min	95%
F. Bouville 2017	CaCO3	100nm	eau	20%	-	-	25°C	500MPa	30min	87%
H. Nakaya 2019	CsH2PO4	-	eau	10%	300 Mpa-10min	-	200°C	300 MPa	10 min.	98%
Hassan-2019	HA-Co	nano, amorphe	-	-	100 Mpa - 30s	-	200°C	500 Mpa	10 min.	97%
M. ul Hassan	HA-I	-	-	-	-	-	200°C	500 MPa	10 min.	97%
J.H. Kim 2015	HA	-	eau	10%	-	-	200°C	15-60 MPa	2h	100%
Montoya-cisneros 2017	HA-Mg	20nm < x < 1,5µm	eau déionisée	10%w	-	-	240°C	60 Mpa	360 min.	98%
J.A. Liu 2018	InGaZnO4	-	eau + NH3 (pH=10,5)	15%w	-	-	180°C	200 Mpa	10 min.	99%
Sinan S. Faouri 2019	(1-x)Li2MoO4-(x)BaFe12O19	10µm et 2µm	eau	10 à 20%w	-	-	120°C	55-70 Mpa	10-40 min	97%
J. Guo 2016	K2Mo2O7	-	eau	6-10%	-	5-6°C/min	120°C	250-350 Mpa	20 min.	94%
Ndayishimiye-2018	La0,65S0,34MnO3 + SiO2	30 nm	eau + 0,2M NaOH	20%w	127MPa jusqu'à 150°C	10°C/min	300°C	350 Mpa	90 min.	83%
Y. Liu 2018	Li2Mg3TiO6	36nm 90nm	eau + LiOH 4M	20%w	300 Mpa - 10 min	-	180°C	300MPa	10 min.	90%
J.H. Seo 2018	LiFePO4	-	eau	*	-	-	180 °C	240 Mpa	10 min.	70%
J. Guo 2016	Li2MoO4	-	eau	6-10%	-	5-6°C/min	120°C	250-350 Mpa	20 min.	96%
J. Guo 2016	(Li,Bi)0,5MoO4	-	eau	6-10%	-	5-6°C/min	120°C	250-350 Mpa	20 min.	89%
Seo 2017	LiFePO4	-	eau + LiOH 2M	16%	-	5°C/min	240°C	750 Mpa	30 min	85%
X. Kang 2019	MnO	1-2µm	eau+HOAc+ DMSO	10%	-	-	230°C	530MPa	60 min	93%
D. Zhou 2019	MoO3	-	eau	4%	-	-	150 °C	150MPa	30 min	76%
Zhou-2019	MoO3	-	eau DI	10%w	-	-	150°C	150MPa	20 min.	77%
Zhou-2019	MoO3	-	eau + (NH4)6Mo7O24-4H2O	10%w	-	-	150°C	150MPa	20 min.	82%
L. Li 2019	NaCl	-	eau déionisée	4%w	-	-	25°C	300 MPa	10 min.	95%
Hong 2018	NaCl	<125 µm	eau	4%	-	-	25°C	300MPa	10 min.	95%
J. Guo 2016	Na2Mo2O7	-	eau	6-10%	-	5-6°C/min	120°C	250-350 Mpa	20 min.	94%

## Annexe 1 : Résumé des matériaux densifiés par CSP

Source	Matériaux	Taille des poudres	Type De Solution	Taux d'humidité	Précompactage?	V de chauffe	Température	Pression	palier	Densité
Guo 2018	Na <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> -PEI	-	eau	10%	-	-	120°C	350 Mpa	20 min.	90%
W.T. Chen	Na <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub>	-	eau	5-10%	-	-	260°C	350 MPa	30 min	95%
Pereira Da Silva-2019	Na <sub>3,4</sub> Sc <sub>0,4</sub> Zr <sub>1,6</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub>	50 nm	eau + acides ou bases	10%w	-	17,3°C/min	250°C	300MPa	10 min.	87%
H. Leng 2018	Na <sub>3,256</sub> Mg <sub>0,128</sub> Zr <sub>1,8725</sub> P <sub>0,12</sub>	400 nm	eau déionisée	30%w	780MPa 2 minutes	-	140°C	780 Mpa	60 min	83%
H. Huang 2019	Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub>	nano	eau déionisée	15-20%	200MPa 5 minutes	5°C/min	180°C	500 MPa	15-75 min	74%
Wang 2018	Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> MoO <sub>4</sub> -LiMoO <sub>4</sub>	-	eau	5-10%	-	-	150°C	200 MPa	30 min	96%
Wang 2018	Pb <sub>2</sub> (Zr,Ti)O <sub>3</sub>	3nm-400nm	eau +0,5M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41%	-	2°C/min	300°C	500 MPa	150 min	89%
A. Ndayishimiye 2018	SiO <sub>2</sub>	50 nm	eau + 2M NaOH	20%	127 Mpa	-	300°C	350 MPa	90 min.	97%
A. Ndayishimiye 2018	SiO <sub>2</sub>	nano	eau déionisée	43%w	95MPa	10°C/min	300°C	190MPa	90 min.	74%
Jiang 2019	SiO <sub>2</sub>	5µm et 20 nm	eau +KOH	20% w	-	-	250c	300MPa	20min	77%
S.H. Bang 2019	SnO	20µm	eau+ acide acétique (pH=2,3)	15%w	-	5,4°C/min	70-265°C	350 MPa	45 min	89%
R. Boston 2018	SrTiO <sub>3</sub>	1,5µm	eau + 1,5M SrCl <sub>2</sub>	18%	précompacte 750MPa-10min	20°C/min	180°C	750MPa	60 min	97%
Y. Zhao 2019	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PEDOT:PSS	-	-	-	-	-	140 °C	300 Mpa	45 min.	90%
Guo 2016	(1-x)V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> xPEDOT:PSS	-	-	-	-	-	120°C	350 MPa	20 min.	90%
J. Gonzalez-Julian 2018	ZnO	20x<50 nm	eau ou eau + acétate de zinc	1,6% w	-	100°C/min	250°C	150 Mpa	5 min	97%
Lowum 2017	ZnO	-	eau + 0,8M Acétate de zinc	20%	-	-	120°C	530 Mpa	30 min	97%
Y. Jing 2018	ZnO	nano	eau + acide acétique 1M	20%w	-	5°C/min	250°C	350 MPa	60 min.	98%
L. Draelos 2018	ZnO	-	eau + acide acétique 1M	10%	-	-	126°C	387MPa	30 min	95%
Zhao 2018	ZnO-PTFE	-	eau+acide acétique 2M	20%	300 Mpa - 8min	10°C/min	285°C	300 MPa	60 min	91%
Guo 2018	ZnO-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Tx	-	eau+1,5M acide acétique	-	-	5°C/min	300°C	250 Mpa	60 min	90%
Funasashi 2017	ZnO-Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	-	eau + acide acétique 1M	15%	oui	5°C/min	300°C	350 MPa	60 min	85%
A. Wright 2018	ZrO <sub>2</sub> -3Y	20 nm	eau	20%	-	10°C/min	180°C	350MPa	30 min	49%
H. Guo 2017	ZrO <sub>2</sub> -3Y	20-30nm	eau	30%	350MPa-10min	9°C/min	180	350 MPa	30 min-3h	85%

## Annexe 2 : Documentation de la poudre Zircon 3YSE de Tosoh

TOSOH CORPORATION

NANYO COMPLEX

4560, Kaisei-cho, Shunan, Yamaguchi-ken 746-8501, JAPAN.

### Certificate of Analysis

This is to certify that we have performed the analysis of the product below:

Commodity : TOSOH ZIRCONIA POWDER  
Grade : TZ-3YS-E  
Lot No. : S305635P

	Unit	Specification	Result of Analysis
Y2O3	%	: 4.95 <= ~ <= 5.35	5.23
Al2O3	%	: 0.15 <= ~ <= 0.35	0.254
SiO2	%	: max. 0.02	max. 0.002
Fe2O3	%	: max. 0.01	max. 0.002
Na2O	%	: max. 0.04	0.006
Ig-loss	%	: max. 1.2	0.46
Specific Surface Area	m <sup>2</sup> /g	: 5 <= ~ <= 9	6.7
Crystallite Size	Å	:	380

This certificate is issued electronically and it is valid without a signature.

K. Toyoda  
Manager  
Quality Control  
Nanyo Complex



**TOSOH ZIRCONIA POWDER**  
**TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES**  
**Grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-E, 3YSB-C**

No. of pages:

1/2

**1. Standard Specification**

	3Y-E	3YS-E	3YB-E	3YSB-E	3YSB-C
<b>Chemical characteristics</b>					
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *1 wt%	(>99.9)	(>99.9)	(>99.9)	(>99.9)	(>99.9)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20	5.15 ±0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10	0.25 ±0.10
SiO <sub>2</sub> wt%	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Na <sub>2</sub> O wt%	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04
Loss on ignition (1000 °C)wt%	≤1.2	≤1.2	3.6 ±0.6	3.3 ±0.6	5.5 ±1.0
<b>Physical characteristic</b>					
Specific surface area m <sup>2</sup> /g	16.3	7.2	(16.3)	(7.2)	(7.2)

\*1: Calculated value ----- 100 - (SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O)  
 Typical Hafnia content < 3.0 wt%.

*Note: For binder grades, BET specific surface areas cannot be measured. We believe that a binder grade has the same BET value range as that of its base powder, for example, the range of BET value for TZ-3YB-E is the same as the range for TZ-3Y-E.*

MODIFICATIONS	APPROVED BY
	Name: SHIGEO SUZUKI
	Position: General Manager, Advanced Ceramics Department
	Date: October 19, 2004
Valid August 2004	

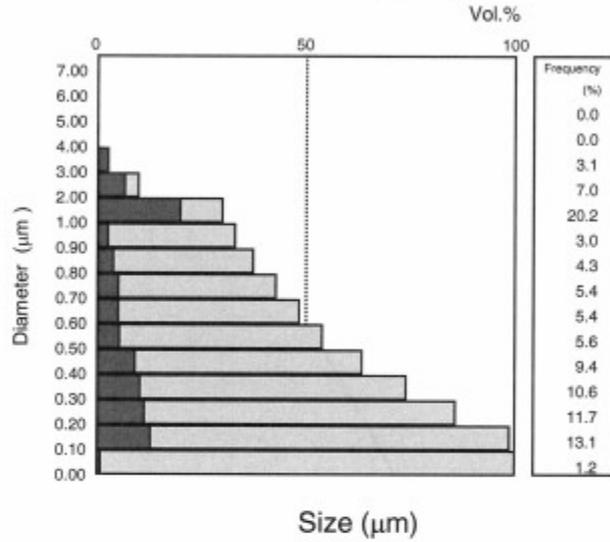


**TOSOH ZIRCONIA POWDER**  
**TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES**  
**Grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-E, 3YSB-C**

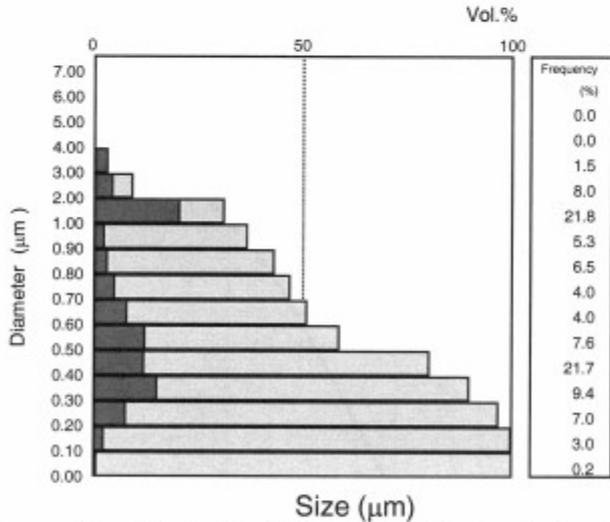
**Appendix-1**  
1/1

**APPENDIX-1 Particle size distribution (typical)**

**TZ-3Y-E**



**TZ-3YS-E**



The information provided and recommendations made herein pertain solely to matters of composition of the products based on tests believed to be reliable. The accuracy of this information is not guaranteed. Since the purchaser's actual use of the products is beyond the control of Tosoh Corporation and its related, subsidiary and affiliated companies (collectively, "related companies"), Tosoh Corporation and its related companies are neither responsible nor liable for results obtained from the use of the products. Tosoh Corporation and its related companies make no representations or warranties as to the appropriateness of the products for any use intended or made by the purchaser. Each purchaser must conduct its own testing, safety and regulatory evaluations.

## Annexe 3 : Certificat d'analyse de la poudre HA de Fluidinova

# Certificate of Analysis

Mod.074.5  
Revision date: 15/10/2018

### SECTION 1: PRODUCT IDENTIFICATION

Trade name	nanoXIM+HAp201
SKU	501201
IUPAC name	Pentacalcium hydroxide triphosphate
CAS number	12167-74-7
EC number	235-330-6
Synonyms	Hydroxyapatite (CAS No.1306-06-5)
Chemical formula	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
REACH ID number	01-2119490075-38-0021

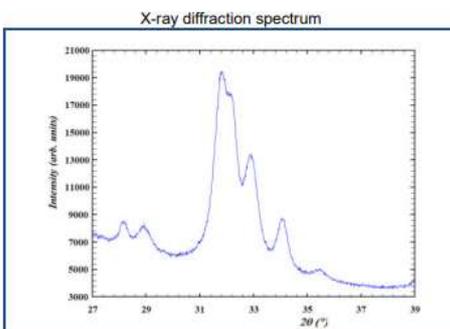
### SECTION 2: PRODUCT INFORMATION

Lot number	I466C5SD01B
Physical appearance	White fine powder

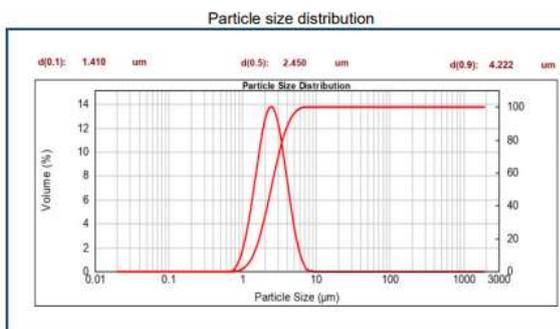
### SECTION 3: LOT CHARACTERIZATION

	Unit	Analysis	Results	Specifications	Reference method
Phase purity of Hydroxyapatite	%	Lot	100	100	ISO 13779-3:2008
Total heavy metals (as Pb)	ppm	Lot	< 12	≤ 20	Ph. Eur. 7th Ed. 2.4.8.
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	Typical	≥ 100	≥ 100	BET adsorption method
Particle size (d <sub>50</sub> )	μm	Lot	2,5	2,5 ± 0,5	Laser diffraction

### Additional report information



A minimum of 95% hydroxyapatite phase purity is assured after calcination for 15h at 1000°C following ISO13779.



### SECTION 4: APPROVAL

FLUIDINOVA S.A. certifies that the product with lot number mentioned above complies with all the Technical Data Specifications established for the product and follows all the internal analysis procedures defined by FLUIDINOVA Quality Management System.

### SECTION 5: REMARKS

To ensure the quality of the product, keep it in a closed container at room temperature in a clean and dry place.  
For more details about product safety and handling information, please see the product Safety Data Sheet (SDS).  
Shake before use to ensure homogeneity.

Certified on: 23 July 2019

*Paulo Quadros*  
Paulo Quadros, PhD  
Head of Product

**FLUIDINOVA**  
FLUIDINOVA, S.A.  
NIPC: 507 439 384

FLUIDINOVA, S.A.  
Tecmaia - Rua Eng. Frederico Ulrich, n. 2650 | 4470-605 Moreira da Maia | Portugal  
www.fluidinova.com | nanoxim@fluidinova.com | T: +351 220 119 746 | F: +351 220 119 748



Annexe 4 : Agrandissement de microstructures

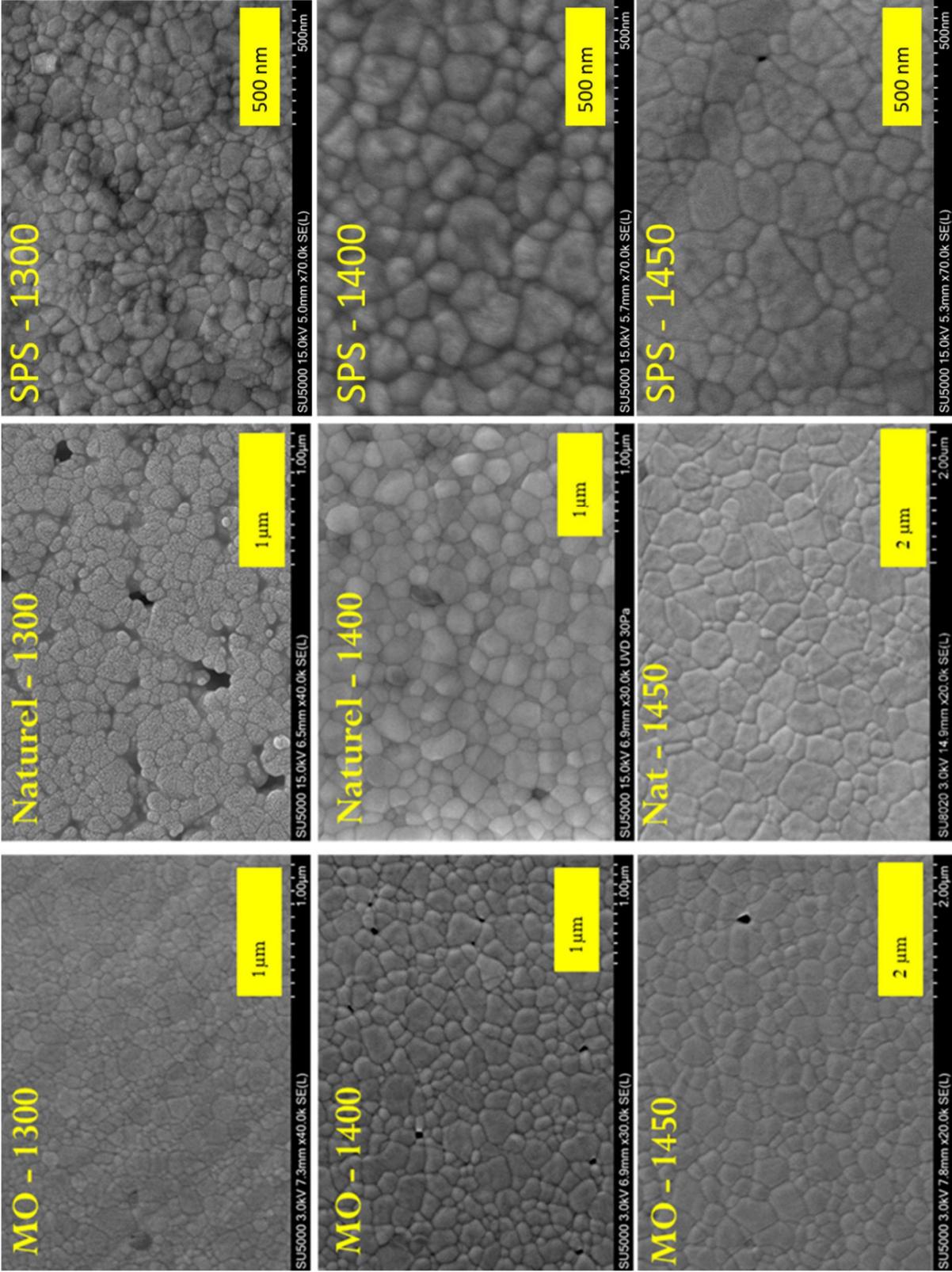


Figure III-20 : Observation MEB pour l'établissement des cartes de frittage

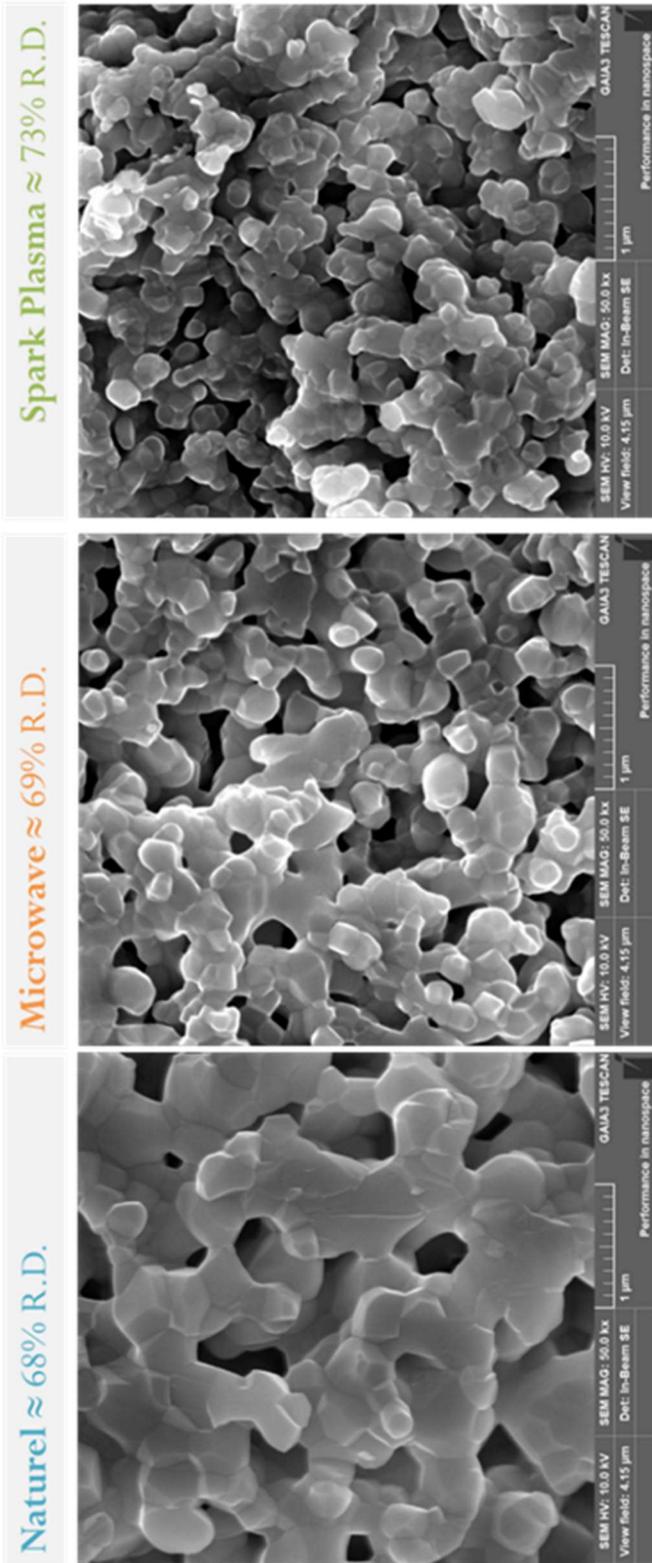


Figure IV-10 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB

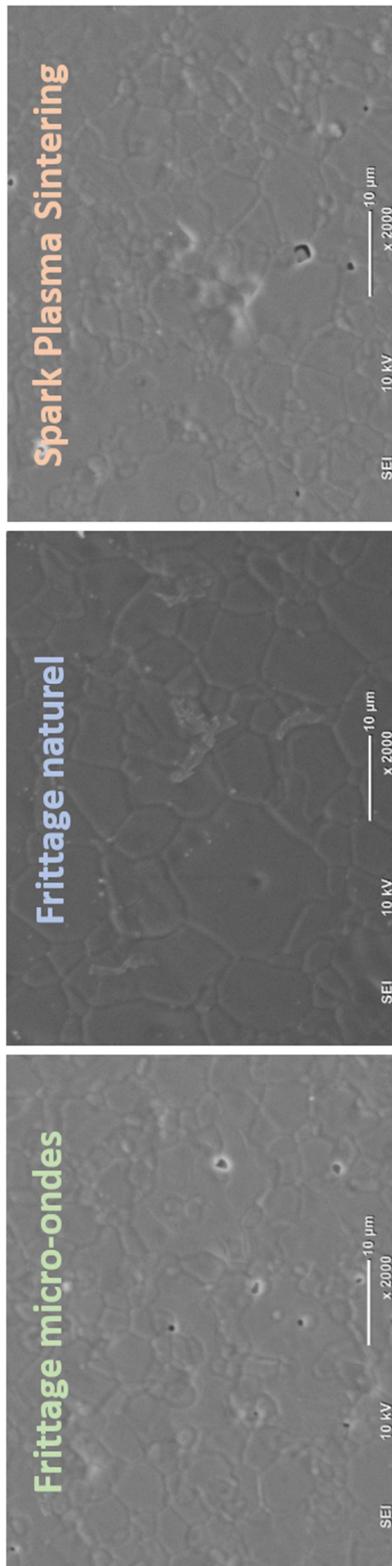


Figure IV-16 : Observations MEB pour les échantillons complètement densifiés (gauche)

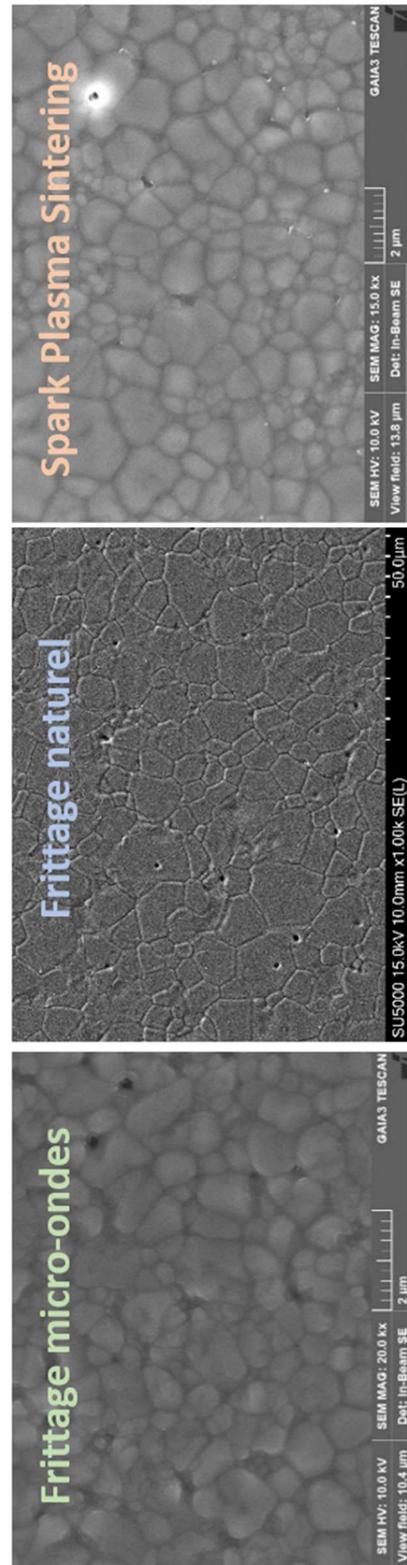


Figure IV-17 : Observation MEB de HA micro frittées en une seule étape de manière naturelle a), par micro-ondes b) et par SPS c). Grossissements respectifs : 1K pour a) 15K pour b) et 20K pour c) (droite)

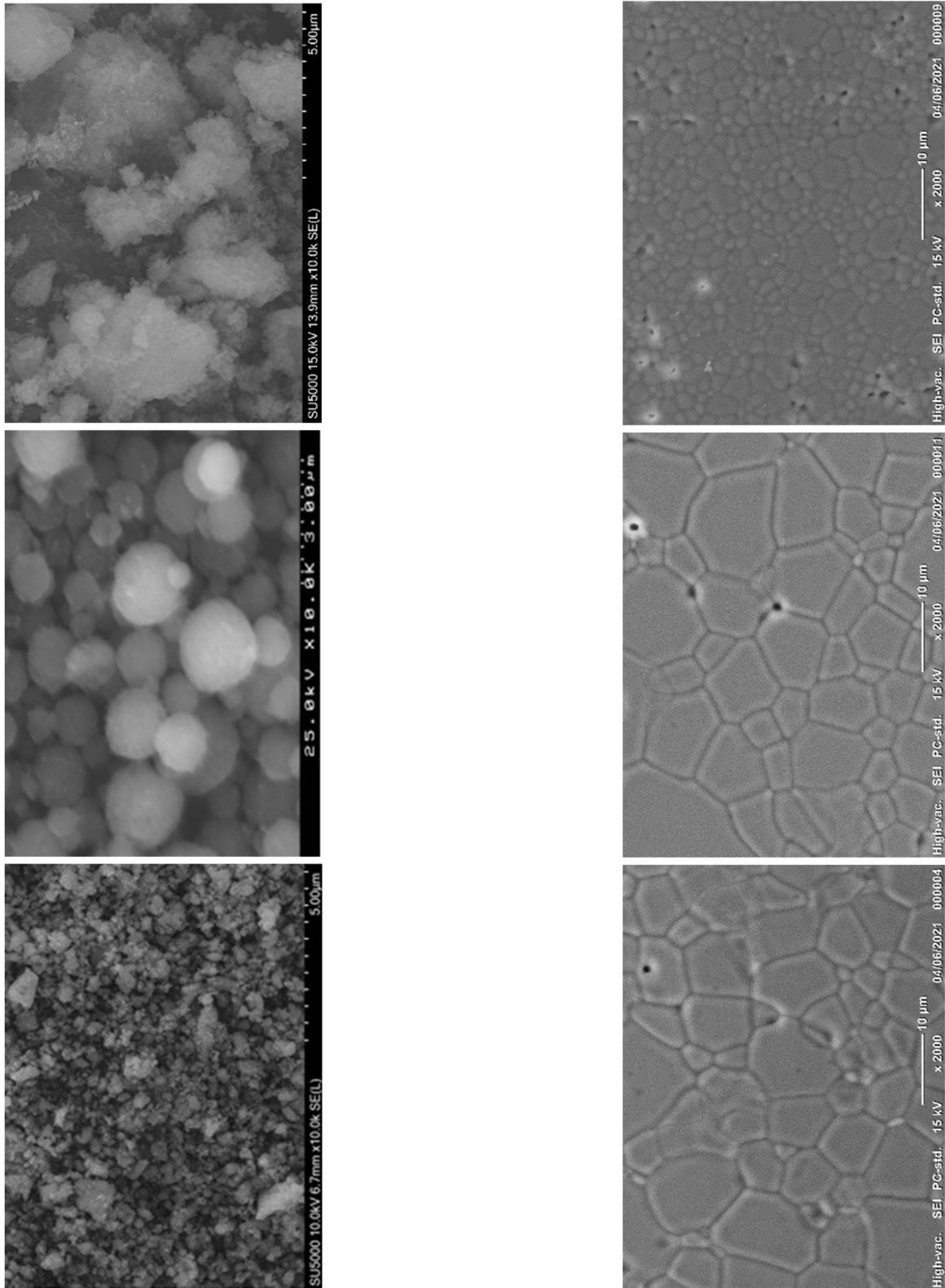


Figure IV-32 : Images MEB des poudres HA Micro, Nano et Brute respectivement. Grossissement : 10 000 (gauche)

Figure IV-34 : Observation MEB de surfaces polies après attaque thermique : HA micro a), HA nano b) et HA brute c) (droite)

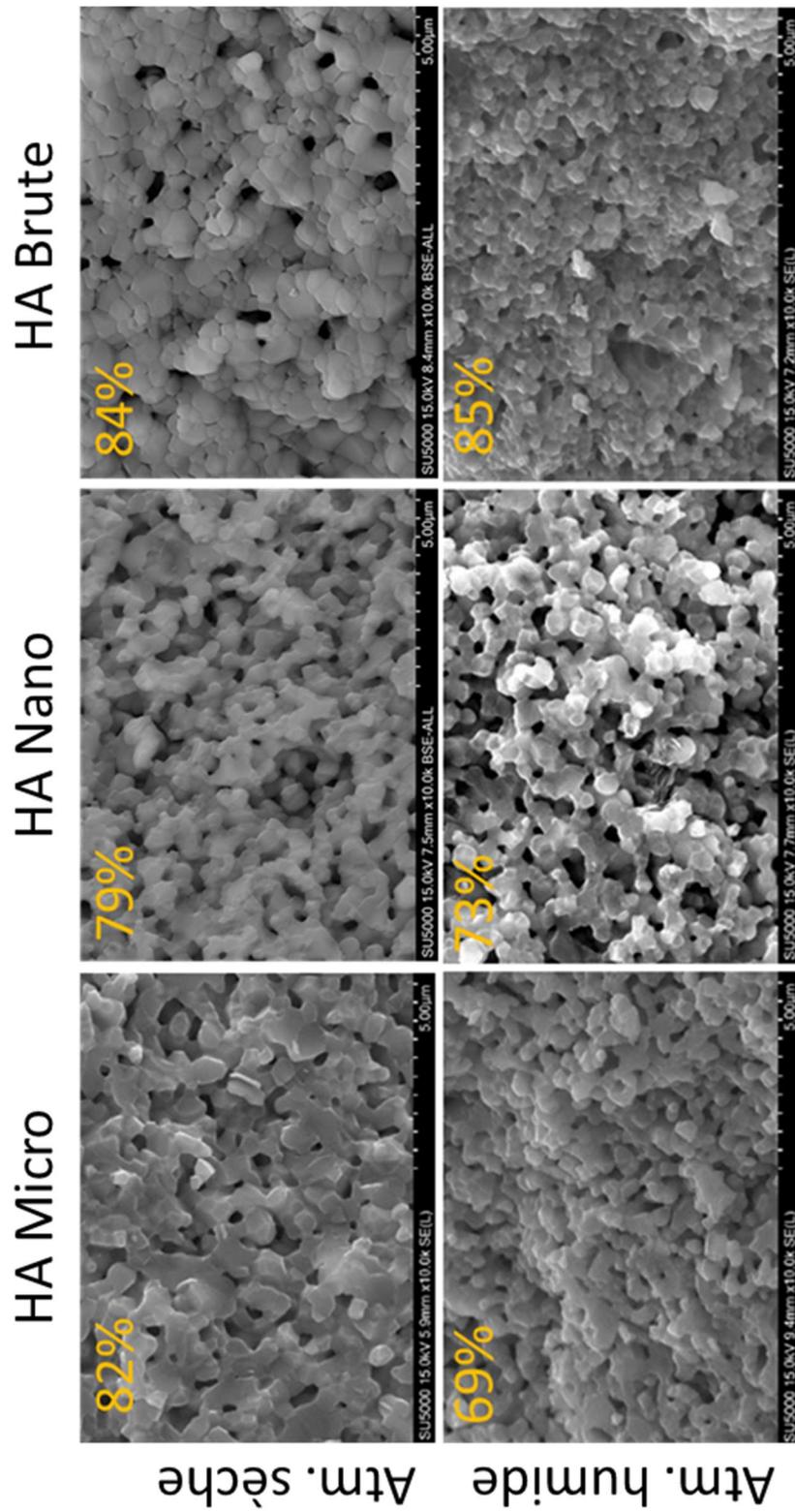


Figure IV-36 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1050°C.  
Grossissement : 10 000

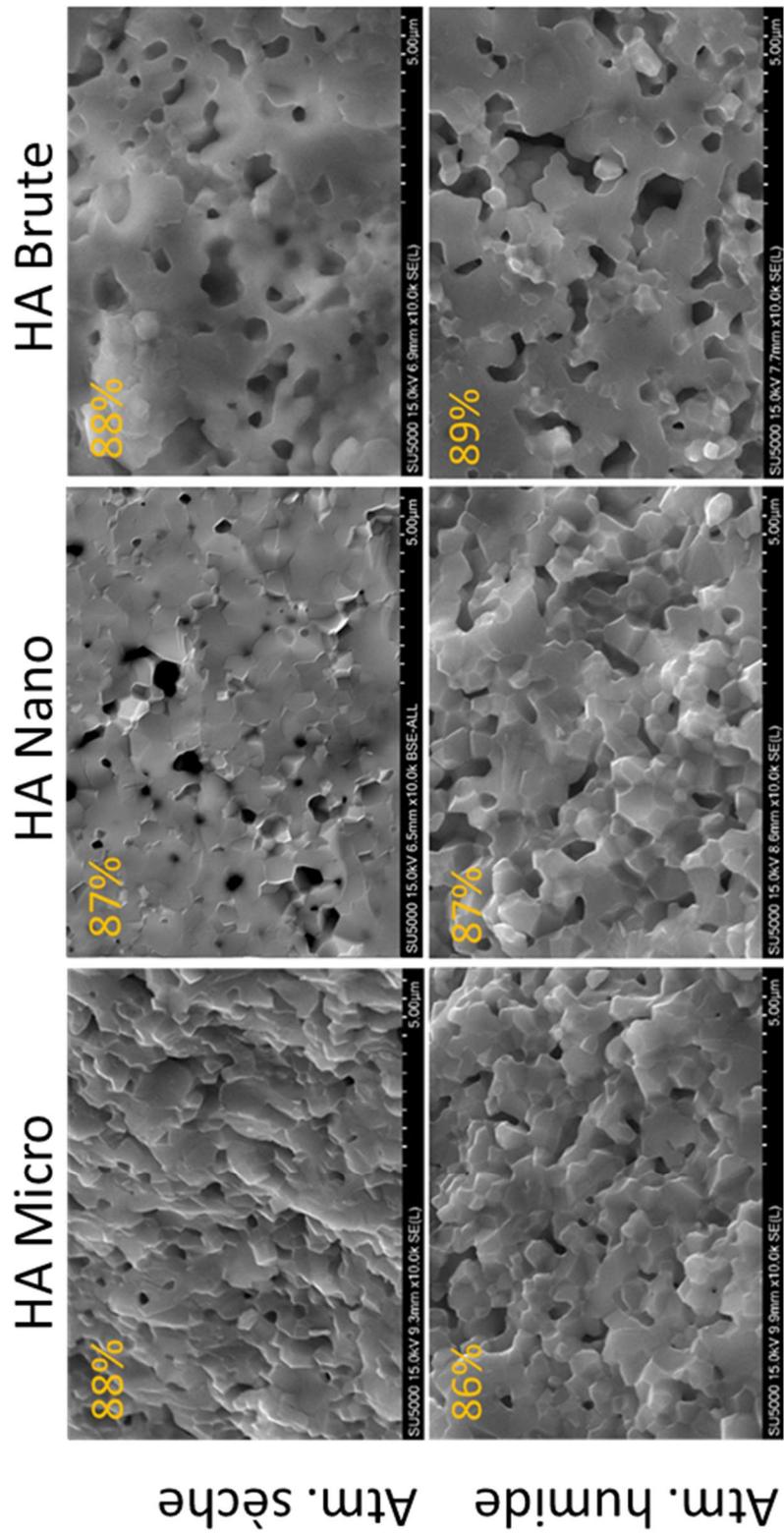


Figure IV-37 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1125°C.  
Grossissement : 10 000

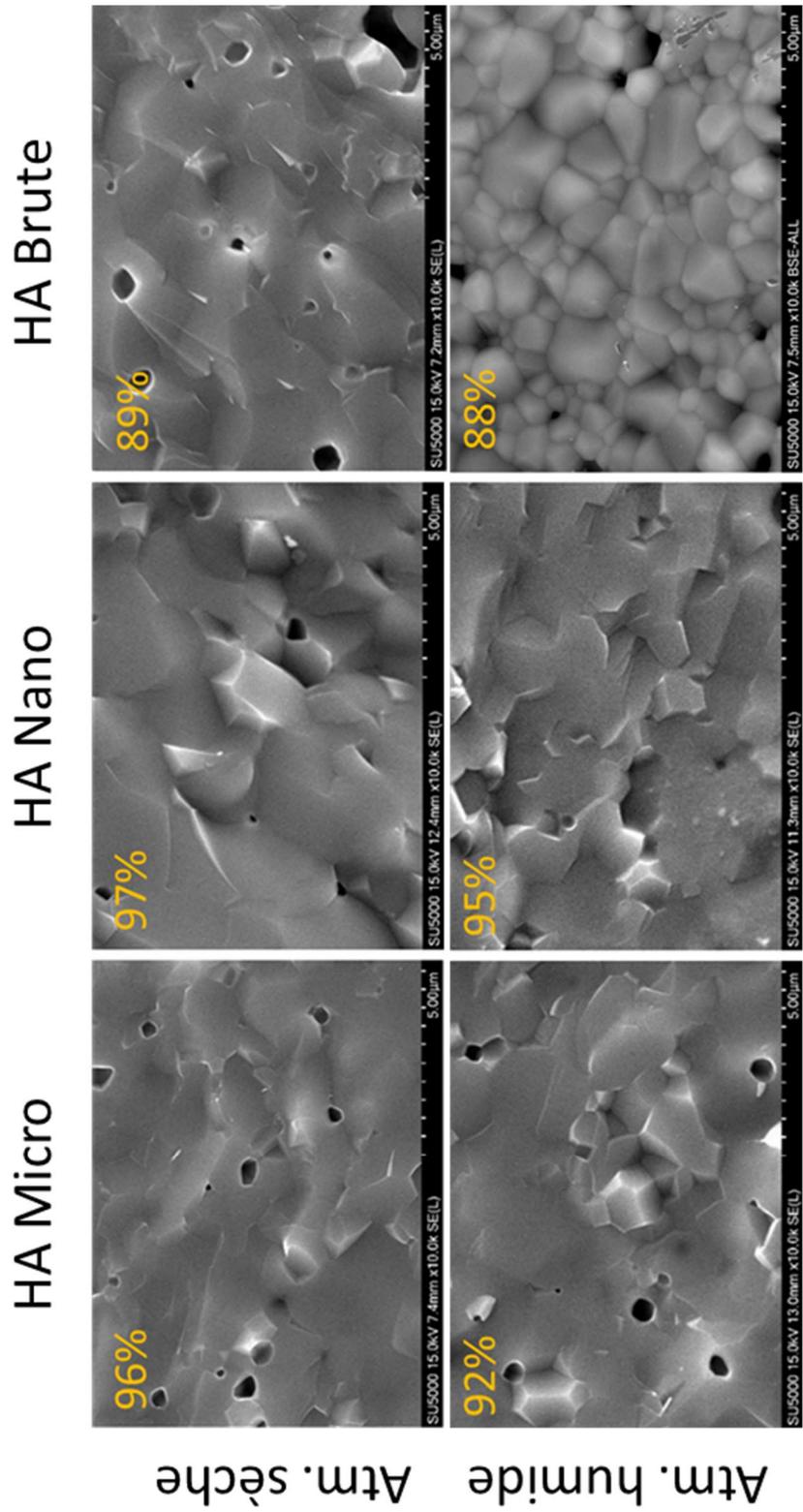


Figure IV-38 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 2h à 1200°C.  
Grossissement : 10 000

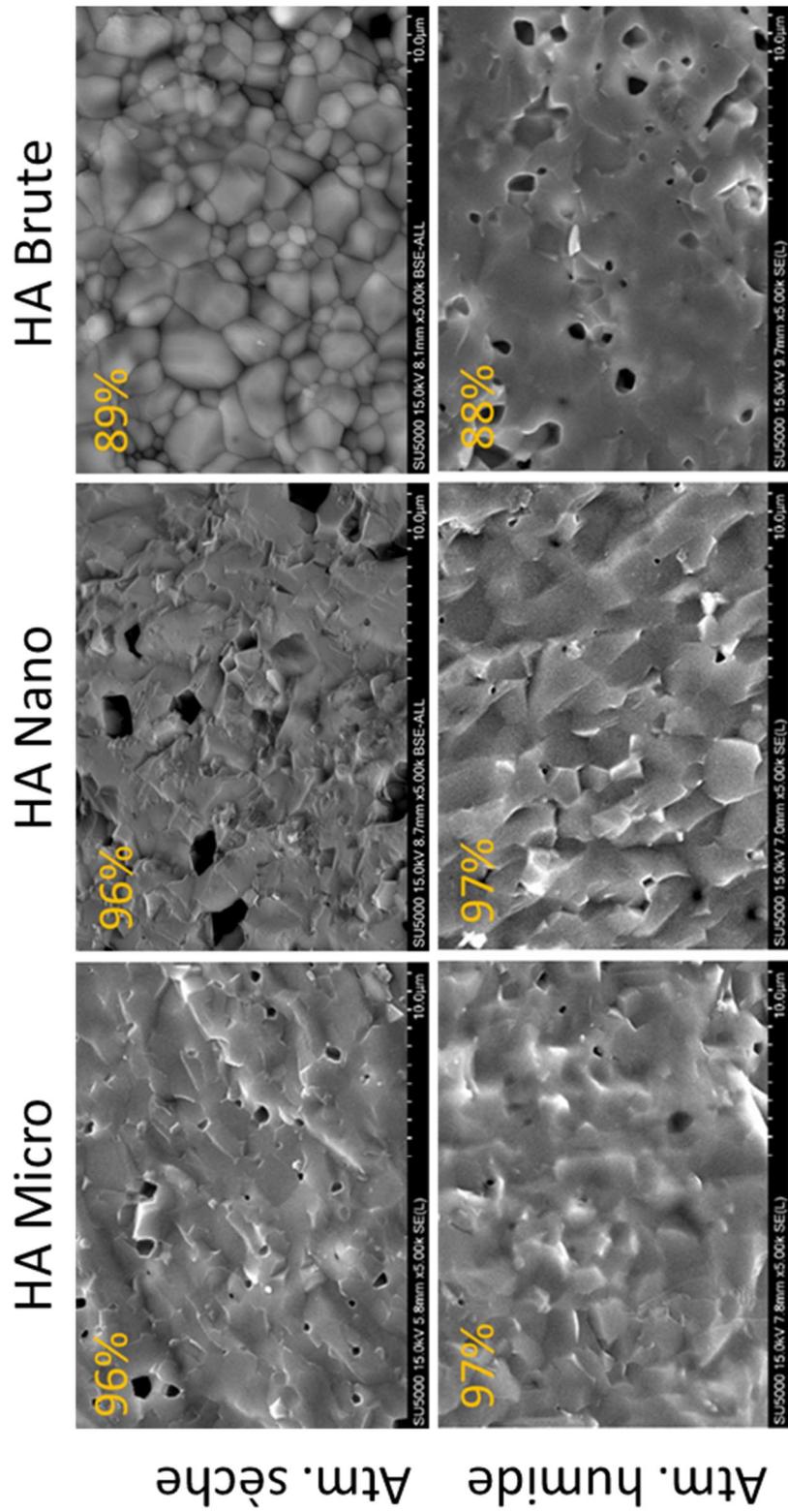


Figure VII-1 : Comparaison des faciès de rupture observés au MEB pour les échantillons de HA frittés 6h à 1200°C.  
Grossissement : 50 000

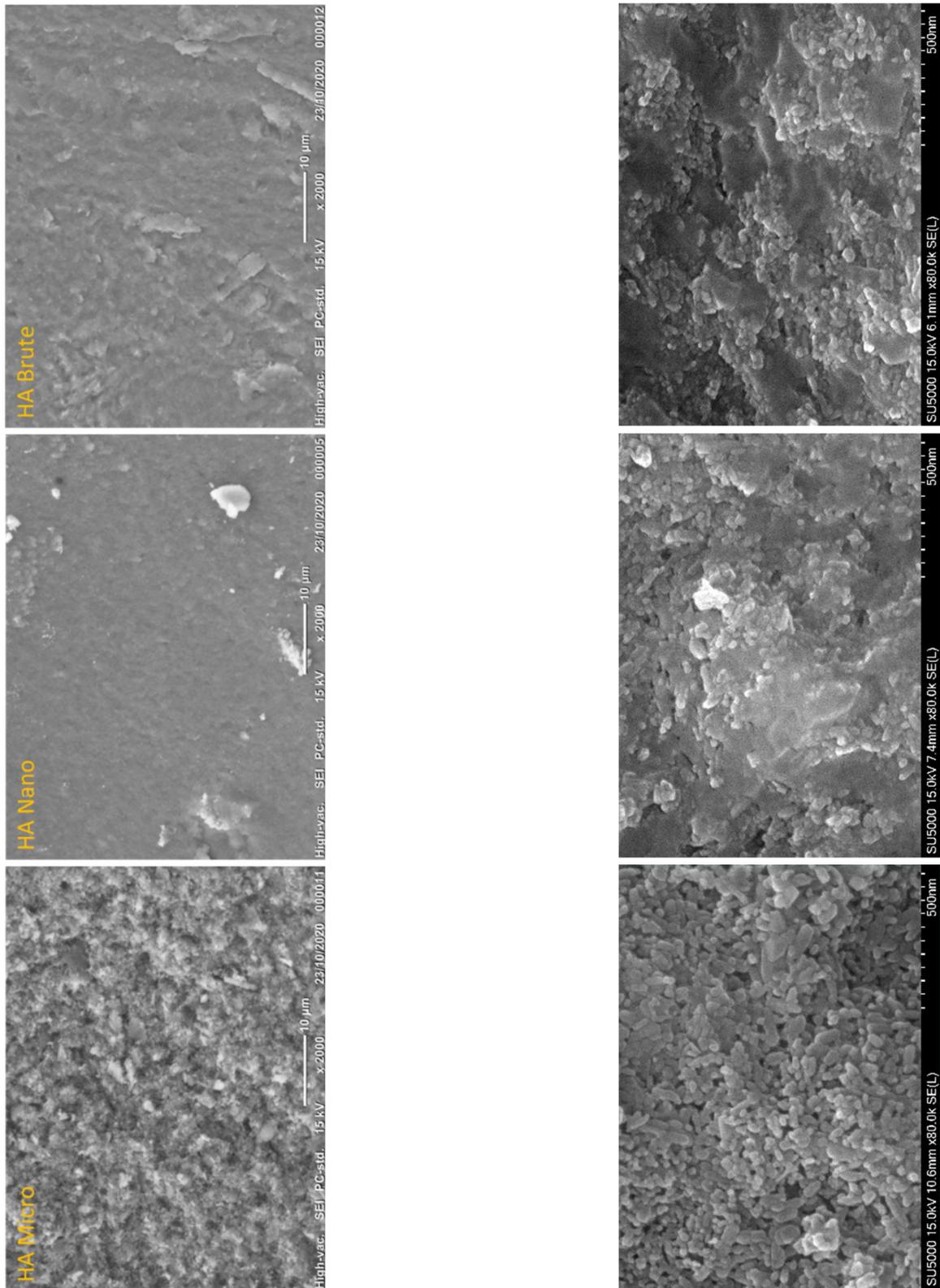


Figure IV-46 : Images MEB des échantillons traités au CSP (250°C, 5%*m*) (gauche)

Figure IV-50 : Observation MEB (G :80k) de HA brute frittée par CSP avec a) 0% de solution, b) 1% de solution et c) 5% de solution. (Droite)

## Résumé :

L'amélioration de la compréhension des phénomènes de densification de poudres céramiques a conduit au développement de nouvelles technologies de frittage impliquant l'application d'une pression, d'un champ électrique ou de micro-ondes. Ces différentes techniques conduisent à des chemins de densification propres et à l'obtention de céramiques plus denses avec une microstructure plus fine. Une question se pose aujourd'hui à savoir si les différences de comportement observées entre ces techniques lors du dernier stade du frittage peuvent être attribuées à des variations microstructurales existant dès la formation des cols durant le premier stade. Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence de chemins de densification différents entre le frittage naturel, assisté micro-ondes et assisté pression-champ électrique par le biais de l'estimation de l'énergie d'activation de densification et l'établissement des cartes de frittage pour une zircone quadratique stabilisée à  $Y_2O_3$ . Pour ces trois techniques, la caractérisation des cols entre particules à l'issue de la première étape du frittage d'échantillons en hydroxyapatite a montré que les différences microstructurales existent dès le début de la densification et sont conservées par la suite. Ce travail présente également une étude sur l'influence de la présence de vapeur d'eau sur la densification de poudres submicroniques d'hydroxyapatite sans ou avec application d'une pression uniaxiale. Cette dernière technique appelée *Cold Sintering* permet de densifier une poudre nanométrique à plus de 90% après un traitement à 250°C sous 350MPa tout en conservant la taille nanométrique des grains.

**Mots-clé :** Microstructure, Étapes de frittage, Frittage micro-ondes, Frittage SPS, Frittage basse température, Zircone quadratique, hydroxyapatite.

## Abstract:

Better understanding of densification of ceramic powders led to the development of new sintering technologies using pressure, an electric field or microwaves. These new techniques have their own densification path and allow to obtain denser ceramics with a finer microstructure. A question that is asked today is to know if the different behaviours observed at the last step of sintering for these techniques can be attributed to microstructure variations present as soon as the neck formation during the first step of sintering. The study presented here shows that there are different densification paths between conventional, microwave and field-assisted sintering. These differences have been observed thanks to the estimation of the densification activation energy and the sintering maps for an yttria-stabilized quadratic zirconia. For these three techniques, the characterization of particle-particle necks obtained after the first step of sintering have shown that microstructural differences exists as soon as the onset of densification and are conserved in the later stages of the phenomenon. This work also presents a study on the influence of water vapor on densification for sub-micron hydroxyapatite powders with or without the application of uniaxial pressure. This last technique, called 'Cold Sintering' allows to densify a nanometric powder at more than 90% density using temperatures as low as 250°C allied to pressures up to 350MPa with no grain growth.

**Keywords:** Microstructure, Sintering steps, Microwave sintering, SPS, Cold Sintering, TZP, hydroxyapatite.