Frittage “ flash ” de céramiques sous courant alternatif

Emmanuelle Bichaud

▶ **To cite this version:**

Emmanuelle Bichaud. Frittage “ flash ” de céramiques sous courant alternatif. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI028 . tel-01483723

HAL Id: tel-01483723

https://theses.hal.science/tel-01483723

Submitted on 6 Mar 2017

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.

UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Emmanuelle BICHAUD

Thèse dirigée par **« Marlu César STEIL »** et
codirigée par **« Jean-Marc CHAIX »**

préparée aux **Laboratoires LEPMI et SIMaP**
dans **l'École Doctorale IME-P²**

Frittage « flash » de céramiques sous courant alternatif

Thèse soutenue publiquement le **15 février 2016**,
devant le jury composé de :

Mme Dominique GOEURIOT
Directeur de Recherche ENS Mines de Saint-Etienne, Présidente

M. Fabrice ROSSIGNOL
Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Rapporteur

M. Fabrice MAUVY
Professeur à l'Université de Bordeaux, ICMCB, Rapporteur

M. Marlu César STEIL
Ingénieur de Recherche CNRS, LEPMI, Directeur de thèse

M. Jean-Marc CHAIX
Directeur de Recherche CNRS, SIMaP, Co-directeur de thèse

M. Claude Paul CARRY
Professeur Emérite UGA, SIMaP, Encadrant de thèse

M. Lionel BONNEAU
Directeur Recherche et Développement BAIKOWSKI, Invité

« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover »

Albert EINSTEIN

A Florent, Lucile, mes parents et ma famille

Remerciements

A l'issue de ces années passées au sein des Laboratoires LEPMI et SIMaP, je souhaite remercier l'ensemble des personnels techniques et administratifs des laboratoires LEPMI et SIMaP qui ont contribué au bon déroulement de ces trois années de doctorat. Je n'oublie pas le personnel du CMTC. Je les remercie pour leurs aides, conseils, discutions et formations qui ont participé à l'aboutissement de ce projet.

J'aimerais remercier et exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour avoir évalué mon travail de thèse. Je vous suis très reconnaissante de l'intérêt que vous avez porté à mon travail, ainsi que pour l'apport de vos remarques très constructives. Je remercie plus particulièrement Mme Dominique GOEURIOT d'avoir accepté d'être la présidente de ce jury. Merci également à Messieurs Fabrice ROSSIGNOL et Fabrice MAUVY en leurs qualités de rapporteur. Je tiens aussi à remercier Mr Lionel BONNEAU, pour sa présence lors de ma soutenance en tant qu'invité.

Je me dois bien sûr de remercier mes encadrants de thèse, qui m'ont permis d'effectuer mon travail dans d'excellentes conditions. Je pense particulièrement à Paul CARRY pour son encadrement, sa disponibilité ses conseils et toutes les connaissances qu'il m'a transmises. Je souhaiterais remercier mon directeur de thèse, Marlu César STEIL, pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter au cours de ce projet et pour m'avoir fait découvrir le « flash sintering». Toute ma gratitude va également à Jean-Marc CHAIX pour avoir codirigé mon travail. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils et le soutien qu'il a su m'apporter tout au long de ma thèse.

En ce moment précis, j'ai une pensée pour toutes les personnes que j'ai pu croiser dans cette aventure. Merci à Michel DESSART, Sandrine BAUDIN et Anne CORDIER pour tous ces bons moments passés sur la plateforme M2E (et ailleurs). J'ai énormément appris et grandi à vos côtés.

Un grand merci à mes collègues et amis thésards du SIMaP et du LEPMI qui m'ont permis de passer 3 ans exceptionnels aux travers de différentes activités ^^. Je remercie tous ceux qui ont soutenu avant moi et qui nous ont montré en quelque sorte le chemin. Merci à Marie, j'espère que tu n'auras pas trop froid au Canada. Merci à Luis qui est parti vers une superbe aventure londonienne. Merci à Marc qui a depuis intégré le lion's club de Montargis. Merci à Pierre-Yves qui est parti vers le pays du soleil levant. Et enfin merci à Lolo qui est retournée dans son Brésil natal. Je n'oublie pas les prochains, Ozden, Philippe, Florence, Gwenn, Lucien et tous les autres (j'ai surement oublié du monde je m'en excuse) ce fut un

plaisir d'avoir partagé autant de choses avec vous. Merci à mes collègues de la salle bleue : Lionel, Mathieu, Xavier, Camilla, Bruno, Charles, Thibault, Etienne et Shrey. Sans oublier les tous les autres : Sébastien, Alexis, Paul, Edouard, Tiana, Robin, Jérémy, Edouard, Anthony et Samir.

Lors de ces 3 ans, j'ai fait de belles rencontres et j'ai eu la chance de retrouver un peu de mon pays Limougeaud. Merci à Leslie pour son amitié, tous les bons moments passés et toutes ces JDD … Je pense également à l'école doctorale IMEP-2 et à ces deux secrétaires inoubliables Augustina et Monique, merci pour tout. Cela a été un honneur pour moi de faire partie de cette ED pendant 3 ans et de vous avoir connues. Merci à Louise pour son enthousiasme, son sourire, sa joie de vivre et surtout pour son apprentissage du coup de pied. J'ai une pensée toute particulière pour mon amie Shayenne do Brasil. Merci beaucoup Shay, pour toutes ces anecdotes, fou-rires et toute cette bonne humeur que tu entraines autour de toi. Merci également à Seng Kian, pour son amitié et ses très bonnes remarques concernant mon anglais.

Merci à mes amies de toujours Manon et Anne, qui même en étant loin m'ont été d'un grand soutien.

Enfin je voudrais remercier, toute ma famille d'avoir été là pour moi durant toutes les périodes de ma vie et plus particulièrement lors de celle-ci. Vous avez su me soutenir à chaque instant et je vous en remercie. J'ai une pensée particulière pour mes grands-parents et mes parents, sans vous je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui. Merci à ma petite sœur Lucile d'avoir su trouver les mots de réconfort et d'encouragement à chaque moment, tu es devenue au fil des années ma complice et mon amie et je t'aime très fort.

Enfin merci à celui que j'ai rencontré lors de cette étape et qui a su m'aimer et me soutenir tout au long, Florent je t'aime.

Table des matières

Introduction 1

Chapitre I : Eléments bibliographiques 9

A. Frittage conventionnel de céramiques en phase solide 9

1. Matériaux monophasés 9

a) Forces motrices du frittage 9

b) Mécanismes du frittage 10

c) Étapes de frittage 11

d) Grossissement granulaire 12

2. Zircones yttriées et composites (alumine- zircone) 12

a) Zircones yttriées 12

b) Composites alumine-zircone 13

B. « Flash sintering » 15

1. « Two electrodes experiment » / flash sintering 15

2. Méthode d'essais/mode de chauffage 16

a) Procédure « Constante Heating Rate » (CHR) 16

b) Procédure isotherme 19

3. Les interprétations de la littérature 23

a) Germination de défauts 23

b) Emballement thermique 24

4. Compléments sur les conditions expérimentales 24

a) Tension AC et DC 24

b) Géométrie des échantillons 24

C. Conclusion 25

Références 26

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales 31
A. Choix des matériaux et caractérisation des poudres 31
1. Matériaux et applications 31
a) Zircone yttriée 31
b) Composites zircone - alumine 32
2. Poudres utilisées 33
3. Préparation des échantillons 39
a) Compaction 39
b) Estimation de la densité des comprimés 40
B. Techniques expérimentales 40
1. Frittage conventionnel 40
2. « Flash sintering » 42
a) Essais à vitesse de chauffe constante (CHR-Constant heating rate) 42
b) Essais isothermes 43
c) Equipements utilisés et mesures 45
3. Caractérisation électrique 48
a) Conductivité effective 48
b) Spectroscopie d'impédance complexe 51
c) Mesure de conductivité 54
4. Caractérisation microstructurale 56
5. Estimation de la densité par immersion 58
Références 59

Chapitre III : Etudes préliminaires 63
A. Microstructure des comprimés « crus » 63
1. Zircones yttriées 63
2. Composites zircone/alumine.....64
B. Frittage conventionnel.....66
3. Zircones yttriées 66
a) Densification et microstructure 66
b) Propriétés électriques 68
4. Composites zircone-alumine denses.....71
a) Densification et microstructure 71
b) Propriétés électriques 74
C. Elaboration de composites pré-frittés.....76
1. Caractérisation microstructurale.....76
2. Caractérisation électrique 78
D. Caractérisations électriques des matériaux « crus ».....81
1. Comprimés de Zircone Yttriée.....81
2. Composites zircone/alumine 82
E. Analyse de la conductivité effective et de l'énergie d'activation 86
1. Cas d'un matériau stable.....87
2. Matériau en évolution : comprimés en cours de frittage 87
3. Synthèse entre nos données et la littérature.....91
F. Estimation de la température pendant le « flash sintering » 92
G. Conclusions 94
Références.....96

Chapitre IV : *Flash sintering* à vitesse de chauffe constante 99
A. Introduction 99
B. Comprimés crus 99
1. Déclenchement du flash 99
2. Après le flash 104
C. Préfrittés 111
1. Déclenchement du flash 111
2. Après le flash 115
D. Discussion 118
1. Déclenchement du flash 118
2. Température des échantillons 121
E. Conclusion 124
Références 126

Chapitre V : *Flash sintering* en conditions isothermes.....129
A. Zircones Z3Y-T et Z8Y-T 129
1. Période d'incubation.....129
2. Densification.....131
3. Microstructure 134
a) Zones particulières 134
b) Evolution des contacts et des grains.....135
c) Frittage flash et frittage conventionnel.....138
4. Résumé des observations.....140
B. Composites alumine-zircone.....142
1. Observation ou non du phénomène de flash.....142
2. Temps de déclenchement.....146
3. Résumé des observations.....150
C. Discussion et interprétation des résultats 151
1. La puissance Joule initiale, grandeur déterminante.....151
a) Corrélation expérimentale 151
b) Bilan thermique.....152
c) Influence de la géométrie de l'échantillon 154
d) Compléments.....155
2. Estimation de la température d'échantillon pendant le flash.....157
D. Conclusion 160
Références 162

Conclusion générale.....165

Introduction

Le frittage est une étape clé dans le cycle d'élaboration d'un matériau céramique. C'est une étape longue et qui pour la plupart des matériaux céramiques, s'effectue à haute température. L'optimisation de l'étape de frittage est déterminante pour la maîtrise des microstructures et l'obtention des propriétés physico-chimiques souhaitées pour le matériau et ses applications.

Aujourd'hui, de nombreux procédés nouveaux de frittage sont étudiés afin d'obtenir des matériaux toujours plus performants tout en minimisant les coûts de leur élaboration. La densification de matériaux à propriétés spécifiques tels que certains métaux et alliages, les céramiques nanostructurées, les nanocomposites ou encore les matériaux hautement réfractaires a entraîné le développement de techniques non conventionnelles de frittage, dans le but d'augmenter significativement les vitesses de frittage, d'obtenir des microstructures maîtrisées et d'abaisser leur coût de production. La plus développée est la technique « Electric Current Activated/Assisted Sintering » (ECAS), plus connue sous l'acronyme industriel SPS (Spark Plasma Sintering), qui permet de fritter dans des temps courts une poudre confinée dans une matrice en chauffant l'ensemble par un courant électrique et en appliquant une charge mécanique.

Découverte dans les années 2010 et baptisée par *Raj et al* « Flash sintering » ou « two electrodes experiment » une technique proche du SPS mais sans matrice ni charge appliquée, permet de densifier des matériaux céramiques en quelques secondes, en appliquant sur l'échantillon un champ électrique à une température de frittage bien plus basse que lors de son frittage conventionnel. Cette technique permet de s'affranchir des deux principaux points faibles du SPS, l'utilisation de matrice conductrice et d'une charge uniaxiale. Elle ne nécessite pas d'atmosphère contrôlée.

À la découverte de ce procédé, est associé un fort potentiel économique et scientifique dans le secteur de l'élaboration de matériaux céramiques, mais également des assemblages de matériaux ou encore du co-frittage de matériaux. Cependant, les mécanismes à l'origine du phénomène « flash sintering » restent largement discutés, si ce n'est incompris. Ce travail de thèse s'inscrit dans une étude globale du procédé de « flash sintering » dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire SIMaP et le laboratoire LEPMI. Le but de l'association de ces deux laboratoires est de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de ce phénomène de « flash sintering » pour mieux maîtriser cette technique de frittage ultra-rapide de céramiques conductrices.

La démarche adoptée a été essentiellement expérimentale pour approcher et maîtriser les différents paramètres du procédé de *flash sintering*. Les procédures expérimentales pour

l'étude du flash sintering pratiquées dans la littérature ont été retenues : en condition de vitesse de montée en température constante et en condition isotherme. Il a été choisi de s'intéresser particulièrement à l'influence du paramètre conductivité électrique du matériau quant à l'observation du flash sintering. Nous avons pour cela choisi d'utiliser des céramiques conductrices ioniques modèles à base de zircone yttriée : zircone cubique (YSZ 8 % molaire d'Y_2O_3), quadratique (TZP 3% molaire Y_2O_3) et des composites Al_2O_3-ZrO_2(TZP) dans lesquels l'insertion d'alumine permet de faire varier la conductivité effective du matériau. Le comportement des échantillons en flash sintering a été caractérisé en utilisant une approche multi échelle (macro-micro) en prenant comme référence les comportements des matériaux en frittage conventionnel. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance en température a permis de compléter les caractérisations classiques (mesure de densité, dilatométrie, microscopie, BET, etc.) du comportement des échantillons.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le chapitre I commence par un rappel sur les mécanismes classiques de frittage et sur certains aspects propres aux matériaux de cette étude. Il permet ensuite de mettre dans son contexte le procédé de flash sintering et de faire un état de l'art quant aux résultats déjà publiés et un point sur les connaissances actuelles concernant les mécanismes mis en jeu dans ce procédé de frittage ultra-rapide.

Le chapitre II présente dans un premier temps les caractéristiques des poudres mises en œuvre, leurs méthodes de mise en forme et les méthodes de caractérisation utilisées. Dans un second temps sont présentés les bancs expérimentaux utilisés dans le cadre d'essais de flash sintering et les méthodes de caractérisations des matériaux frittés.

Dans le chapitre III, les cycles de frittage conventionnel sont présentés ainsi que les caractérisations des matériaux obtenus. Nous présentons également des caractérisations de matériaux préfrittés et les comparons aux caractéristiques et propriétés des comprimés de poudre crus. L'influence du cycle de chauffage et de l'évolution de la microstructure sur la conductivité effective des matériaux est également mise en évidence, analysée et discutée.

Le chapitre IV regroupe les résultats obtenus lors des essais de flash sintering en vitesse de chauffe constante. Ces résultats concernant la température, le courant et la densification flash sont analysés et discutés selon l'influence de la conductivité effective des échantillons sur le phénomène de flash et en termes de chaleur produite par effet Joule lors du flash.

Le chapitre V présente les essais réalisés en conditions isothermes. Les résultats concernant la période d'incubation précédant le flash, l'influence de la température, du champ électrique et de la composition des matériaux sont analysés et interprétés en termes du rôle de la conductivité électrique. Ils sont également interprétés et discutés, d'une part, en s'intéressant au bilan thermique avant le déclenchement du flash, et d'autre part, en estimant les températures moyennes atteintes dans les échantillons pendant le flash.

Chapitre I : Eléments bibliographiques

Chapitre I : Eléments bibliographiques 9

A. Frittage conventionnel de céramiques en phase solide 9

B. « Flash sintering » 15

C. Conclusion 25

Références 26

Chapitre I : Eléments bibliographiques

L'étape de frittage dans le cycle d'élaboration d'un matériau est l'étape permettant le passage d'un comprimé pulvérulent à un matériau consolidé et densifié sous l'effet de la température. Une première partie de ce chapitre a pour but de présenter de façon brève et concrète le frittage conventionnel et les mécanismes qui le régissent avec des aspects spécifiques aux céramiques étudiées dans cette thèse (zircones yttriées et composites alumine-zircone). La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la littérature publiée ces dernières années sur le flash sintering en présentant les différentes procédures expérimentales utilisées (constant heating rate & isothermal) et les différentes céramiques conductrices pour lesquelles le flash sintering a été observé et dans quelles conditions.

A. Frittage conventionnel de céramiques en phase solide

1. Matériaux monophasés

a) Forces motrices du frittage

Globalement, le frittage se produit en abaissant l'énergie libre du système, qui est principalement l'énergie interfaciale. La diminution de l'énergie interfaciale est ce que l'on appelle la force motrice du frittage, la variation d'enthalpie libre du système pouvant s'écrire :

$$\Delta G = \gamma_{SG}\,\Delta A_{SG} + \gamma_{SS}\,\Delta A_{SS} + P\Delta V \qquad \textit{Equation I. 1}$$

avec γ_{SG} et γ_{SS} les énergies interfaciales Solide-Gaz (pores) et solide-solide (joint de grains), ΔA_{SG} et ΔA_{SS} les variations des aires des interfaces SG et SS pendant le frittage et P la pression appliquée et V le volume du compact pulvérulent.

Dans un système monophasé en phase solide les interfaces solide-gaz (porosité) sont beaucoup plus énergétiques que les interfaces solide-solide (joints de grain). Afin d'abaisser l'énergie du système, deux voies sont possibles sous l'effet de la température :

- Diminution des aires interfaciales Solide-Gaz par coalescence des particules (mûrissement d'OSTWALD).
- Diminution des aires interfaciales solide-gaz au profit des interfaces solide-solide (joints de grains) de moindre énergie de surface par la « soudure » des grains entre eux, avec ou sans densification (cas des céramiques).

Localement les forces motrices du frittage peuvent être déduites de la thermodynamique des surfaces courbes par l'intermédiaire de la loi de Laplace qui donne l'écart

de pression entre deux phases séparées par une surface courbe et qui s'écrit pour une interface Solide-Gaz :

$$\Delta P_{SG} = P_S - P_G = \frac{2\gamma_{SG}}{r} \qquad \textit{Equation I. 2}$$

En prenant le modèle de particules sphériques de rayon r de surfaces convexes, connectées entre elles par des cous concaves de courbure négative (Figure I.1), les écarts de pression décrits par la loi de Laplace entrainent dans la phase solide au voisinage des surfaces concaves et convexes des concentrations de lacunes respectivement supérieures et inférieures aux concentrations d'équilibre au voisinage d'une surface plane. Les gradients de concentration qui en résultent sont à l'origine de flux de lacunes (ou de contre-flux de matière) entre ces deux types de surfaces et peuvent donc être considérés comme des forces motrices locales du frittage.

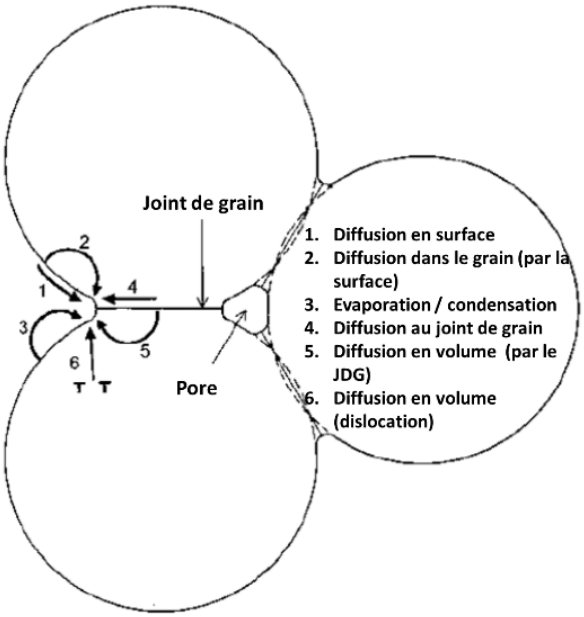

Figure I.1 : Illustrations des différents mécanismes de diffusions possibles au cours du frittage(d'après[1]*)*

b) Mécanismes du frittage

De façon générale les transports de matière résultant des gradients de concentration s'effectuent par diffusion des régions convexes, vers les régions concaves et conduisent à la croissance des cous ou ponts entre les particules. Ceux-ci peuvent se faire suivant deux types de mécanismes :

- Les mécanismes « non densifiants » : 1, 2 et 3
- Les mécanismes « densifiants » : 4, 5 et 6

Ces mécanismes de diffusion sont thermiquement activés et caractérisés par un coefficient de diffusion qui s'écrit, quel que soit le mécanisme *i* :

$$D_i = D_{0i}\exp(\frac{-E_i}{R\,T}) \qquad \textit{Equation I. 3}$$

Avec D_{0i} le facteur pré-exponentiel et E_i l'énergie d'activation du mécanisme.

c) Étapes de frittage

Le processus de frittage peut se décrire en 3 étapes : étape initiale, intermédiaire et finale (Figure I.2).

Lors de la première étape (étape initiale), s'effectue la formation des ponts et la croissance de ceux-ci entre les particules par diffusion. Cette étape s'effectue jusqu'à l'atteinte d'un retrait linéaire d'environ 3 à 5 % qui correspond, pour une densité initiale d'environ 50%, à une densité relative de l'ordre de 65% (lorsqu'un mécanisme de densification domine).

Lors de la deuxième étape (étape intermédiaire), les ponts sont déjà développés entre les particules. Le matériau se présente comme un squelette solide renfermant un réseau de pores interconnectés. La porosité ouverte présente dans le compact va être éliminée. Cette étape se termine lorsque le comprimé atteint une densité finale relative voisine de 92% de sa densité théorique.

L'étape finale commence lorsque les pores ont été isolés. Cette dernière étape correspond à l'élimination de la porosité fermée toujours présente dans le matériau. Si le grossissement de grain est maîtrisé, le diamètre des pores diminue jusqu'à leur élimination. La densité du matériau après cette dernière étape peut atteindre la densité théorique.

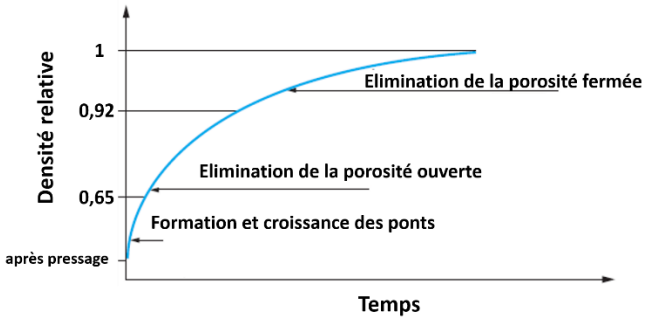

Figure I.2 : Illustration de l'évolution de la densité d'un comprimé au cours du frittage, ainsi que des trois étapes principales du frittage.[2]

d) Grossissement granulaire

Au cours des différentes étapes du frittage, la croissance granulaire est freinée par la porosité présente dans le comprimé. La mobilité des pores étant inversement proportionnelle à leur taille, lors de l'étape finale du frittage la mobilité des pores augmente et ceux-ci freinent de moins en moins le mouvement des joints de grains. La croissance granulaire peut se développer alors extrêmement rapidement.

Bien sûr les mécanismes et cinétiques de frittage dépendent de beaucoup de paramètres liés au matériau notamment, la pureté de la poudre utilisée, sa chimie et sa quantité d'impuretés. Les effets de ces paramètres ne seront pas développés ici. Ils seront discutés et pris en compte lors de la présentation de nos résultats.

2. Zircones yttriées et composites (alumine- zircone)

a) Zircones yttriées

Dans notre étude la zircone, et plus particulièrement deux types de zircone yttriée ont été utilisés : La zircone dopée à 3% Y_2O_3 (TZP) et la zircone dopée avec 8% Y_2O_3 (YSZ).

i. Zircone cubique (8% molaire Y_2O_3)

Dans le cas de la zircone dopée avec 8% Y_2O_3, aux températures habituelles de frittage (> 1400°C) seule la phase cubique est présente. Les poudres commerciales (Tosoh) obtenues par chimie douce sont très fines et avec des teneurs en impuretés résiduelles très faibles. Le frittage conventionnel de ces zircones stabilisées en phase cubique (YSZ) peut s'assimiler au frittage d'une céramique monophasée avec une croissance de grains normale qui se développe dès le début du dernier stage de frittage quand la porosité fermée s'élimine relativement

rapidement. Le mécanisme qui gouverne la densification de frittage est la diffusion aux joints de grain des ions Zr^{4+} et l'énergie d'activation du frittage est d'environ 310 kJ/mol [3].

ii. Zircone quadratique (3 % molaire Y_2O_3)

Pour cette teneur en yttrium (3% molaire Y_2O_3) le diagramme d'équilibre des phases [4] indique qu'à 1500°C, température classique du frittage de ce type de zircone, il y aurait 25 % de phase cubique à 7,5% molaire d'Y_2O_3 et 75 % de phase quadratique à 1,8 % d'Y_2O_3. Les poudres commerciales élaborées par chimie douce sont nanométriques avec une répartition très homogène de l'yttrium dans les cristallites (< 70 nm). Lors du cycle de frittage, l'atteinte de l'équilibre thermodynamique implique que certains grains s'appauvrissent et que d'autres s'enrichissent en yttrium ; cette séparation de phase (*phase partitioning*) de grain à grain se fait d'autant plus lentement que la teneur en impuretés résiduelles est faible [5]. Ce mécanisme de « *phase partitioning* » très lent qui conduit à des microstructures biphasées (grains quadratiques – grains cubiques) est associé à des croissances de grains très lentes (« sluggish grain growth ») [6] qui conduisent à des matériaux denses à taille de grains nanométrique (< 100 nm). Ces tailles de grains nanométriques permettent de retenir et maintenir la phase quadratique jusqu'à la température ambiante sans transformation en phase monoclinique.

b) Composites alumine-zircone

Dans le cas de matériau biphasé, le phénomène de frittage possède les mêmes origines et les mêmes mécanismes que dans le cas d'un matériau monophasé. Cependant le système va réagir comme un système perturbé. Le frittage va être sensible à la présence compétitive de deux composés différents. En effet, la nature chimique des deux phases, la quantité de chaque phase et leur répartition granulométrique seront très importantes. Ayant utilisé des composites alumine-zircone dans le cadre de cette thèse, nous allons les prendre en exemple afin d'illustrer le comportement de système biphasé au cours du frittage.

Dans le cas de ce type de composite, l'ajout d'une phase alumine dans une matrice formée de zircone quadratique (3% molaire Y_2O_3) conduit à un retardement de la densification (Figure I.3) [7]. Le grossissement de grain est limité par la présence des deux phases et la densification est retardée, ce qui semble être dû a un effet mécanique que les phases exercent l'une sur l'autre.[8][9]

Dans le cas où une faible quantité d'alumine est introduite dans la zircone, la vitesse de densification est accélérée alors que le grossissement de grain reste toujours inhibé. Ceci n'est

valable que dans le cas d'une faible quantité de seconde phase introduite. Ce phénomène a été expliqué par le fait que l'alumine en se dissolvant aux joints de grains de la zircone modifierait le rapport des énergies interfaciales (surface/ joint de grains) et pourrait favoriser la diffusion en volume au détriment de la diffusion aux joints de grains [10][11].

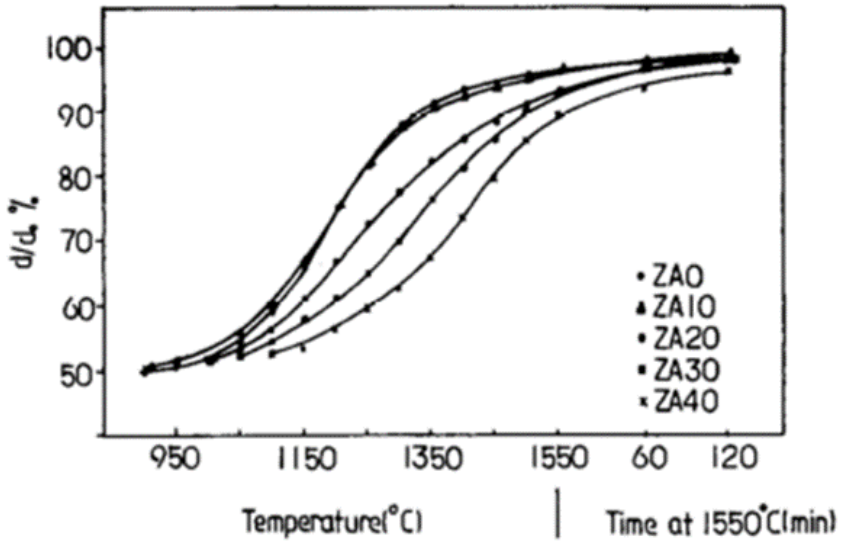

Figure I.3 Courbes de densification de comprimés de zircone/alumine (ZA0 sans alumine,ZA10% 10% vol. d'alumine….ZA40 40%vol. alumine) lors du frittage à vitesse de chauffage constante de 10°C/min jusqu'à 1550°C suivi d'un maintien à 1550°C pendant 2h sous air ». [7]

B. « Flash sintering »

1. « Two electrodes experiment » / flash sintering

Depuis des décennies, différentes techniques de frittage ont été développées pour des raisons à la fois technologiques et économiques : obtention de densités élevées, réduction de la température de frittage, diminution du temps nécessaire au frittage, réduction des coûts, etc. Pour obtenir des densités élevées et/ou pour fritter des poudres peu réactives, le frittage sous charge (« Hot Pressing ») a été largement développé. Plus récemment, l'utilisation d'un courant ou d'un champ électrique dans le but d'activer le processus de frittage a connu diverses déclinaisons. La plus développée est la technique ECAS (Electric Current Activated/Assisted Sintering) aussi connue sous le nom commercial de Spark Plasma Sintering (SPS), qui permet de fritter dans des temps courts une poudre confinée dans une matrice, en chauffant l'ensemble par le passage d'un courant (souvent « pulsé ») dans l'ensemble matrice + poudre et en appliquant une pression. La rapidité et l'efficacité du procédé viennent à la fois du chauffage direct de l'ensemble matrice et poudre par effet Joule, ainsi que de l'application de la charge. L'effet éventuel du champ ou du courant (qui ne passe pas toujours significativement dans la poudre) a été largement discuté [12] et fait encore l'objet d'études. Ce procédé est déjà un procédé industriel. Le temps caractéristique du « frittage SPS » est de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

Le « Flash Sintering » appelé technique à deux électrodes (two electrodes experiment) se distingue clairement de cette technique. Il consiste à appliquer un champ électrique et à faire circuler le courant directement à travers le comprimé de poudre, placé entre deux électrodes, sans appliquer de charge mécanique. Dans des conditions bien choisies, une densification très rapide (quelques secondes) est observée à une température très inférieure à la température classique de frittage. C'est cette rapidité de frittage qui conduit R.Raj à désigner cette technique par les mots « Flash sintering » [13]. Il n'y a donc ici ni application de charge mécanique, ni matrice enveloppant la poudre, et l'énergie résulte directement du passage du courant dans le comprimé.

Ce comportement spectaculaire a été observé essentiellement sur des céramiques conductrices. L'équipement est beaucoup plus simple et économique que celui du SPS : un four et une alimentation en courant. De nombreuses études sur le flash sintering ont été effectuées ces 5 dernières années. Ainsi de nombreux espoirs portent sur une nouvelle maîtrise de microstructures particulières que permettrait le « flash sintering ».

Le flash sintering est dans la littérature étudié suivant deux méthodes : les essais à vitesse de chauffe constante et les essais en conditions isothermes.

2. Méthode d'essais/mode de chauffage

a) Procédure « Constante Heating Rate » (CHR)

Les premiers travaux sur le frittage flash, publiés en 2010, ont suscité un très grand intérêt dans la communauté des céramistes, à la suite des résultats spectaculaires publiés sur des échantillons de zircone quadratique [13], une céramique conductrice ionique en forme d'os à chien (« dogbone ») très caractéristique (Figure I.4).

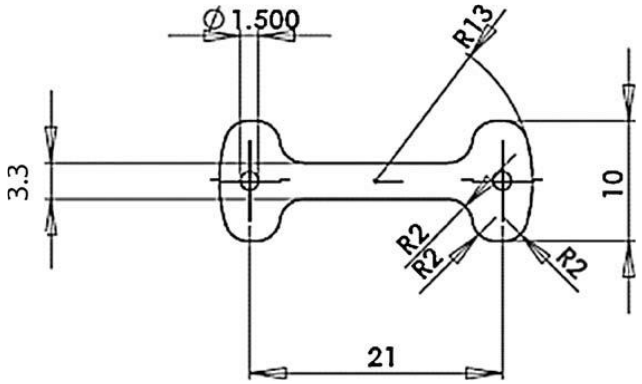

Figure I.4: Géométrie typique « os à chien » (dog-bone) utilisée dans de nombreuses expériences de flash sintering. L'échantillon est simplement suspendu au niveau des trous par deux fils conducteurs (platine) qui servent d'amenées de courant [14]

La procédure consiste à appliquer un champ électrique constant continu pendant le cycle de chauffage à vitesse de montée en température constante (ex. : 10°C /min) dans un four classique. Pendant le cycle thermique, la tension appliquée est contrôlée et reste constante. Lorsque le courant commence à augmenter, il augmente brutalement, un flash de courant se produit ainsi que la densification du matériau. Pour une valeur de courant prédéfinie par l'opérateur, le système passe alors d'un contrôle en tension à un contrôle de courant, ce changement est nécessaire pour limiter l'emballement du courant, c'est-à-dire la puissance fournie à l'échantillon. Une fois que le courant est fixé, la tension n'est plus constante, mais s'adapte à la valeur du courant que l'on souhaite. Pour certains essais la tension peut être coupée dès qu'un courant limite programmé est atteint. Cette procédure s'effectue pendant la phase de chauffage du four, de ce fait le flash sintering est caractérisé par la température pour laquelle le flash est observé, cette température est communément appelée température de flash (T_{flash}).

Les grandeurs caractéristiques de la procédure sont obtenues par les mesures du champ électrique appliqué, de la température du four, du courant électrique et du retrait du matériau.

Dans leurs premiers travaux, Raj *et al.* [13] ont étudié l'influence du champ électrique sur le déclenchement du flash d'un échantillon de zircone quadratique en forme d'os de chien. Avec une valeur de champ électrique continu appliqué de 60 V/cm, la vitesse de densification du matériau est très largement augmentée. En effet, lorsque le matériau est à environ 1000°C (température de four), il devient quasi dense en quelques secondes (Figure I.5).

La Figure I.5 présente les premiers essais de flash sintering effectués en CHR. Cette figure permet de voir que le comportement flash n'est pas observé pour n'importe quel champ électrique. En effet pour observer le phénomène de flash la valeur du champ électrique doit être adaptée. Les auteurs ont parlé de champ électrique seuil, permettant l'observation du déclenchement du flash. Le seuil de tension permet selon les auteurs de définir la frontière entre les tensions permettant une accélération de la vitesse de frittage et les tensions permettant un frittage flash des matériaux. Par exemple pour un champ électrique de 120 V/cm, la température du flash est de 850°C et la densification s'effectue en quelques secondes à cette même température. En revanche pour des valeurs de champ électrique inférieures au seuil, le frittage serait simplement assisté par le champ électrique sans que le phénomène de flash ne soit observé. Les auteurs indiquent que ce seuil est de 40 V/cm, la figure montrant simplement des différences entre 40 et 60 V/cm, mais pas de résultat avec des champs intermédiaires.

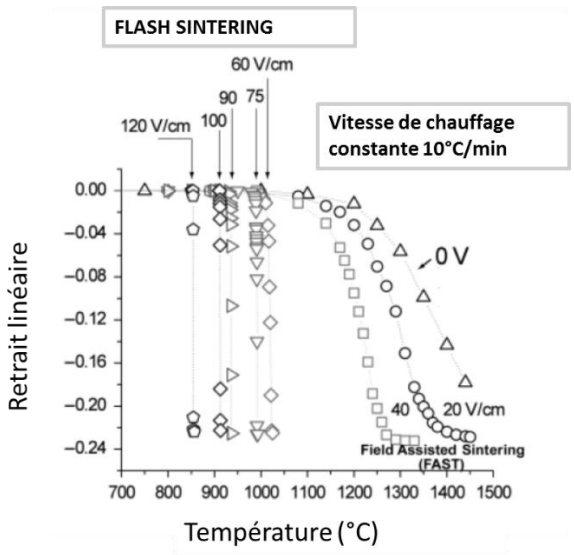

Figure I.5: Densification de la zircone quadratique sous l'effet de différents champs lors du chauffage à 10°C/minutes sous air [13]. *La densification se fait en quelques secondes pour des champs supérieurs ou égaux à 60 V/cm.*

L'investigation des seuils de tension a ensuite été faite sur beaucoup de matériaux différents, aux propriétés de conduction diverses. Après les zircones, il y a eu Co_2MnO_4 [15], Mn_2CoO_4 [16], $SrTiO_3$, Al_2O_3 dopé MgO [14], $GdCeO_2$, LSCF [17], TiO_2 [18], Y_2O_3 [19], ZnO [20] et récemment un composite zircone alumine (50/50) [21].

En étudiant plusieurs matériaux différents, les auteurs ont mis en évidence que pour chaque matériau le champ électrique seuil possède des valeurs différentes. Et surtout que, pour un même champ électrique appliqué la température de déclenchement du flash sera différente suivant le matériau. La Figure I.6 montre l'évolution du retrait du composite 50/50 zircone-alumine en fonction de la température sous différents champs électriques. Pour un champ de 100 V/cm, appliqué pendant un cycle similaire sur un échantillon de forme similaire, la température de flash de la zircone (Figure I.5) est d'environ 900°C, alors que pour le composite elle se situe à environ 1200°C (Figure I.6). A cette température la densification a déjà commencé avant le flash de courant, ce qui montre que pour avoir le comportement flash la température doit atteindre des valeurs plus ou moins élevées selon le matériau considéré.

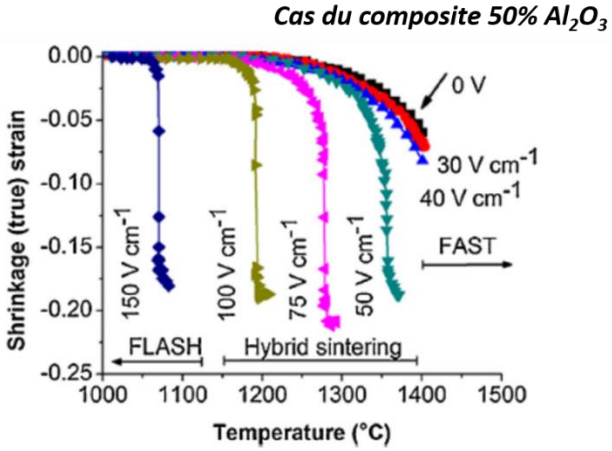

Figure I.6 : influence du champ électrique sur le phénomène "flash" pour un composite alumine-zircone (50/50) [21]

Cette procédure *constant heating rate* (CHR) permet une approche phénoménologique du comportement du flash. La seconde procédure permet de séparer le chauffage de l'échantillon par le four d'un éventuel chauffage dû au courant électrique.

b) Procédure isotherme

La seconde procédure de flash sintering que l'on trouve dans la littérature est dite « isotherme ». Son principe est d'appliquer un champ électrique constant sur un comprimé à une température de four fixée. Durant cette procédure, le retrait de l'échantillon est mesuré au cours du temps, tout comme les paramètres électriques tels que le champ électrique, l'intensité et la puissance. La Figure I.7, illustre le déroulement d'un essai suivant la procédure isotherme sur une pastille de zircone cubique à 900°C. Lorsque le champ électrique est appliqué, l'intensité qui traverse l'échantillon est d'abord faible tout comme la puissance. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps, que l'on appelle temps d'incubation ou temps de déclenchement selon les auteurs, que le courant augmente brutalement (flash), entraînant l'augmentation de la puissance reçue par le matériau. Simultanément la densification de l'échantillon s'effectue extrêmement rapidement. Tout comme pour les essais en CHR, l'emballement du courant est limité par l'électronique de commande en passant d'un contrôle de tension à un contrôle de courant, maintenant constant le courant à une valeur prédéfinie durant un temps prédéfini.

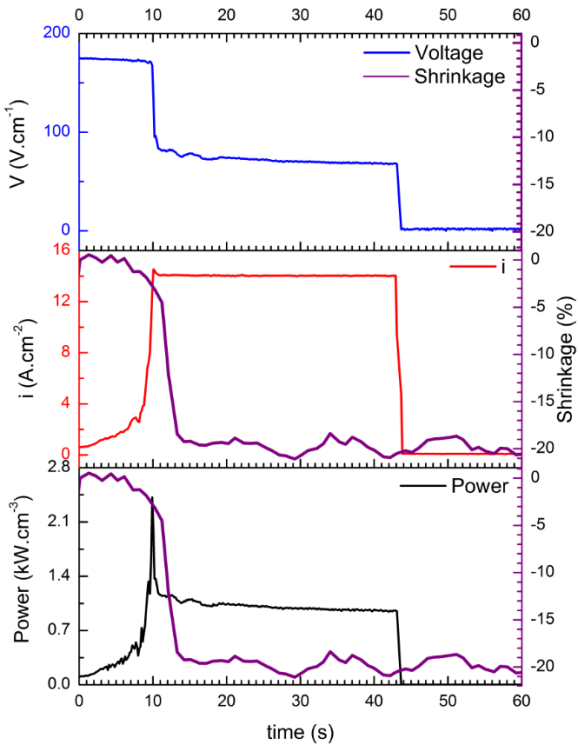

Figure I.7 : Déroulement d'un essai en conditions isothermes sur la zircone cubique [22]. *Le champ E_0 est appliqué à t=0 jusqu'au déclenchement du phénomène d'accélération (flash) du courant ; lorsque le courant atteint 13A/cm2, l'électronique de commande bascule de «champ constant » à « intensité constante»*

Cette procédure isotherme est plus propice à l'étude du déclenchement du flash que le CHR. La grandeur qui caractérise le flash sintering dans cette procédure est le temps de déclenchement /incubation [23].

Les premières expérimentations ont d'abord été effectuées sur de la zircone cubique [24] [25] [22]. Muccillo *et al.* [24] ont été les premiers à l'exécuter en changeant les paramètres électriques usuels, par l'utilisation d'un courant alternatif. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Quelques matériaux ont été étudiés par ce type de procédure, 8YSZ et 3TZP, mais également un composite zircone-alumine (50/50) [26].

La procédure isotherme a permis de relier le déclenchement à une température seuil et un champ électrique seuil dont les valeurs sont spécifiques à chaque matériau. Les auteurs de la Figure I.8 montrent que dans le cas de la zircone quadratique, pour une température T_0 donnée plus le champ électrique E_0 est élevé plus le temps de déclenchement est court. De même, à champ électrique donné, plus la température de four est élevée, plus le temps de déclenchement est court.

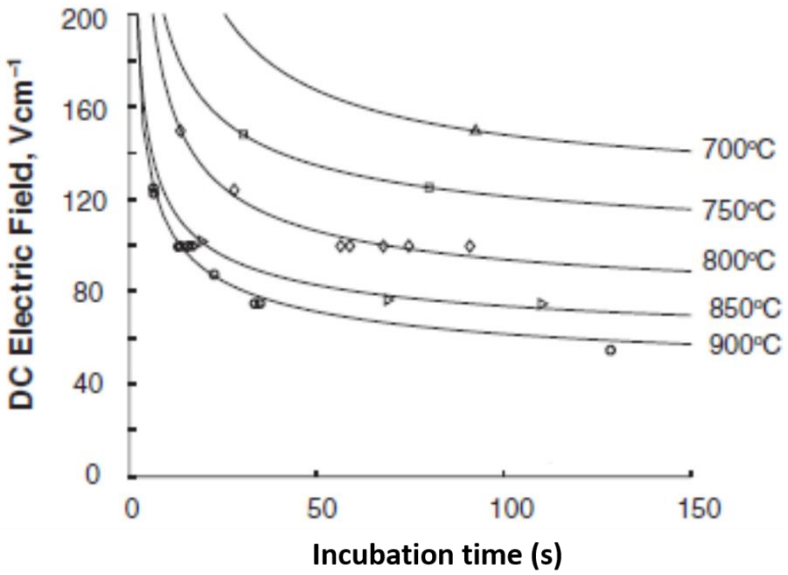

Figure I.8: Evolution du temps d'incubation en fonction du champ électrique en continu appliqué pour différentes valeurs de température de préchauffage T_0, le matériau utilisé est de la zircone yttriée quadratique en forme d'os à chien. [27]

Il faut noter que dans le cas de la zircone quadratique, le flash peut être observé au bout de 120 s à 900°C en utilisant un champ de 60 V/cm (Figure I.8). Dans le cas des composites

50/50 %vol. zircone yttriée-alumine, les auteurs montrent que pour un champ électrique de 60 V/cm et une température de 1300°C le flash n'est observé qu'au bout de 10^4 secondes.

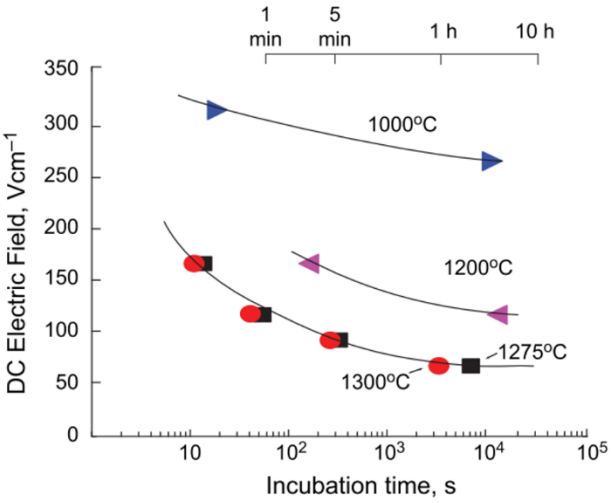

Figure I.9: Evolution du temps d'incubation en fonction du champ électrique en continu appliqué pour différentes valeurs de température de préchauffage T_0, le matériau utilisé est un composite zircone yttriée-alumine (50/50 %vol.) en forme d'os à chien [26]

L'influence du courant électrique sur la densification a également été étudiée dans le cas de la procédure isotherme. Notamment, Francis *et al.* [27] ont montré que lorsque le flash se déclenche, la valeur de densité de courant imposée à l'échantillon influence la densification du matériau et la microstructure du matériau. Plus la densité de courant est élevée plus la densification du matériau est avancée comme le montre la Figure I.10. Ceci a également été montré par Steil *et al.* [22] sur de la zircone cubique (8YSZ).

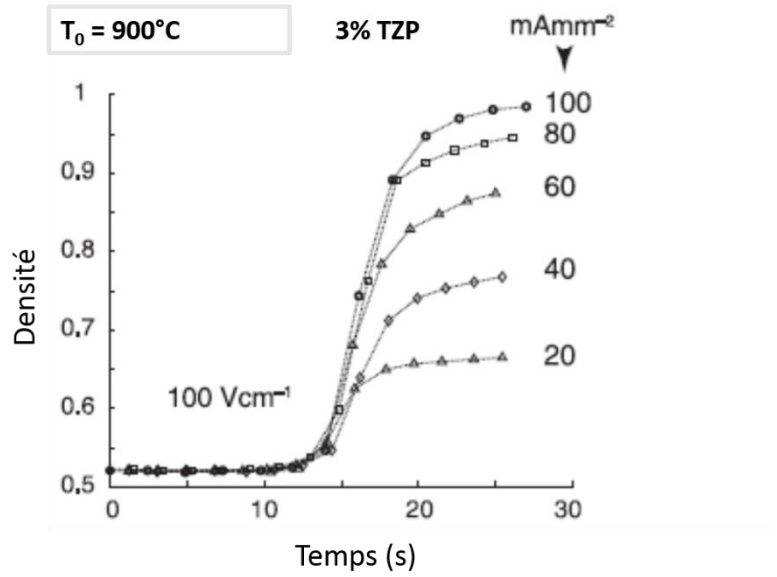

Figure I.10 : Evolution de la densité de matériaux 3TZP en fonction de l'intensité du courant limite fixée à l'échantillon [27] *durant des essais isothermes.*

Francis *et al.* [27] ont également montré que pour un courant limite donné, le niveau de densification flash était indépendant de la valeur du champ électrique imposé pour le déclenchement du flash

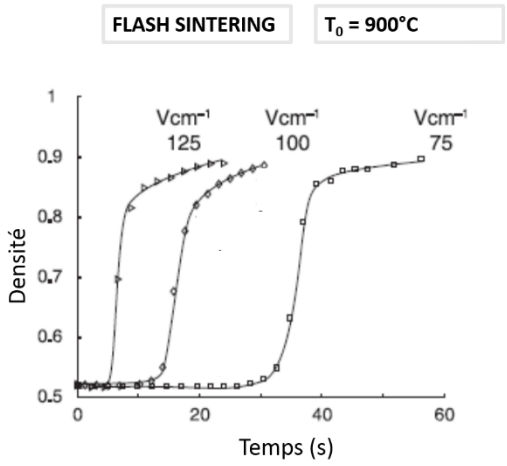

Figure I.11: Evolution du retrait de TZP en fonction du champ électrique appliqué pour le déclanchement du flash pour un même courant limite (60 mA/mm^2) durant un essai isotherme [27].

Dans la configuration isotherme, Cordier *et al.* [25] ont effectué des essais de collage de particules. Ils ont estimé que le temps d'incubation correspond à un temps nécessaire pour former les ponts entre les grains, et que la formation des ponts implique d'atteindre une densité de courant minimale.

Dans la configuration isotherme, il est possible de maintenir un palier de courant après le flash. Il a été montré qu'en fonction de la valeur du courant et du temps de maintien, la

microstructure est fortement influencée. Le grossissement de grain est très nettement favorisé. Les auteurs pensent que c'est à cause de la présence d'effet Joule induit par le courant électrique [20] [27].

3. Les interprétations de la littérature

Le phénomène est le même dans les deux configurations. Un champ électrique AC ou DC, une température de four permettent un flash de courant et de densification au bout d'un certain temps. Les essais isothermes ont permis d'orienter l'analyse plus sur l'effet du courant électrique que sur l'effet du champ électrique. Ils ont également permis des études plus en détail de l'amorçage du flash. Ils indiquent que la nature du matériau, la température de préchauffage et le champ électrique conditionnent le déclenchement du flash de courant. Mais les opinions des auteurs sur les mécanismes mis en jeu lors de ce phénomène sont très divergentes. Si on regarde l'ensemble de la bibliographie aujourd'hui, les mécanismes proposés par les différents auteurs peuvent se classer en deux grandes familles. Tous les mécanismes proposés sont en accord sur le fait que l'effet Joule induit par le passage du courant participe à la densification extrêmement rapide des matériaux. Cependant, certains auteurs pensent qu'il ne peut pas à lui seul expliquer le phénomène de flash, alors que d'autres auteurs pensent que seul l'effet Joule est responsable du phénomène.

a) Germination de défauts

Différents mécanismes physiques et chimiques ont été proposés comme pouvant être à l'origine de l'amorçage et de la densification par frittage flash. Par exemple, une germination « en avalanche » d'un certain type de défaut (différent suivant le matériau utilisé) dans la région des joints de grains entraînerait une augmentation brutale de la conductivité du matériau, ce qui entraînerait des vitesses de densification très élevées. L'effet Joule ne serait qu'une conséquence de l'avalanche de défauts [28][29][30][31] associée à l'augmentation de conductivité. D'après certains auteurs [32], l'effet Joule ne peut pas expliquer à lui seul les vitesses de densification extrêmement élevées aux températures d'échantillon qu'ils ont estimées.

Cependant, pour toutes ces théories, il n'y a pas de résultats expérimentaux pertinents qui permettent d'appuyer de façon définitive l'un ou l'autre des mécanismes proposés.

b) Emballement thermique

Les observations faites dans la littérature actuelle laissent à penser que sous l'influence du champ électrique, l'effet Joule est l'effet dominant du « flash sintering ». D'après ces auteurs [23] [33] [34] [35], l'effet Joule peut expliquer beaucoup d'observations du phénomène du flash sintering, par exemple l'augmentation brutale du courant due à une chute de résistivité et l'augmentation brutale de la puissance dissipée dans l'échantillon.
Cordier *et al.* [25] montrent qu'une intensité minimale de courant entre deux particules permet la formation des ponts par effet Joule. Grasso *et al.* [35], en analysant la distribution de la température sur un os à chien de zircone 8YSZ, montrent que les températures atteintes au cours du flash ne nécessitent pas d'autre théorie que l'emballement thermique. Ces conclusions ont été confortées en 2015 par la publication de plusieurs travaux : les nôtres [36] qui seront détaillés dans ce mémoire, ceux de Todd *et al.* [23], ceux Dong et Chen [33], et ceux de Y. Du *et al.* [34].

Une conclusion de ces études est que, quelle que soit la configuration utilisée, le flash est un phénomène résultant d'une combinaison du champ électrique, du courant et de la nature de l'échantillon.

4. Compléments sur les conditions expérimentales

a) Tension AC et DC

Dans la littérature l'utilisation du courant continu (DC) est très répandue contrairement au courant alternatif. Or dans les conducteurs ioniques, un courant continu peut conduire à l'électrolyse du matériau aux interfaces avec les électrodes. Muccillo *et al.* ont justifié dans le cas de la zircone l'utilisation d'un courant alternatif, car il permet de limiter l'électrolyse de la zircone [24]. L'utilisation du courant alternatif permet successivement la réoxydation puis la réduction de l'électrode négative et ne dégrade donc pas la surface de l'échantillon.

Pour certains auteurs, le type de champ électrique continu ou alternatif ne semble pas avoir d'influence sur le phénomène de *flash sintering* lui-même [37][38].

b) Géométrie des échantillons

Dans la littérature, la plupart des auteurs utilisent des échantillons en forme d'os à chien, alors que très peu d'entre eux utilisent des pastilles cylindriques classiques. La géométrie de l'échantillon ne semble pas changer les mécanismes mis en jeu au cours du flash. Cependant,

en raison des conditions expérimentales différentes il est difficile de comparer les essais qui utilisent un échantillon avec une forme d'os à chien et ceux qui utilisent des pastilles cylindriques. La géométrie d'os à chien permet des expériences rapides et faciles à réaliser, mais avec des conditions expérimentales difficiles à maîtriser et à exploiter.

C. Conclusion

La diversité de la littérature et des conditions expérimentales utilisées montre le besoin de rassembler des éléments cohérents et reproductibles permettant de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du *flash sintering*. Nous allons pour cela explorer les deux types de procédures les plus utilisées : *constant heating rate et isotherme*. Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous allons utiliser des matériaux déjà en partie étudiés, les zircones yttriées à 3 et 8 %mol, mais aussi des matériaux pour lesquels certains aspects sont encore inexplorés : les composites zircone-alumine. Ces matériaux permettent en effet, en utilisant différentes compositions en faisant varier le taux d'alumine, de faire varier la conductivité du matériau tout en gardant le même mécanisme de conduction.

Références

[1] Ricardo H. R. Castro and K. van Benthem, *Engineering Materials - Sintering*. 2013.

[2] D. Bernache-Assolant and J.-P. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2012.

[3] G. Bernard-Granger and C. Guizard, "Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1246–1250, 2007.

[4] M. Yoshimura, "Phase stability of zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 67, no. 12, pp. 1950–1955, 1988.

[5] C. Stoto, T ; Nauer, M ; Carry, "Influence of residual impurities on phase partitioning and grain-growth processes of Y-TZT materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 10, pp. 2615–2621, 1991.

[6] H. Conrad, "Space charge and grain boundary energy in zirconia (3Y-TZP)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 11, pp. 3641–3642, 2011.

[7] J. L. Shi and T. S. Yen, "Densification and microstructure development of alumina/Y-TZP composite powder (Y-TZP-rich) compacts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 363–369, 1995.

[8] Y. Jia, Y. Hotta, K. Stato, and Watari, "Homogeneous ZrO_2–Al_2O_3 composite prepared by nano-ZrO_2 particle multilayer-coated Al_2O_3 particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 3, pp. 368–372, 2006.

[9] Wang and Raj, "Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 8, pp. 1959–1965, 1991.

[10] K. Matsui, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto, and J. Hojo, "Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder: Influence of alumina concentration on the initial stage sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 6, pp. 1888–1897, 2008.

[11] R. M. Batista and E. N. S. Muccillo, "Densification and grain growth of 8YSZ containing NiO," vol. 37, pp. 1047–1053, 2011.

[12] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 63, no. 4–6, pp. 127–287, 2009.

[13] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, "Flash sintering of nanograin Zirconia in <5 s at 850°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, Nov. 2010.

[14] M. Cologna, J. S. C. Francis, and R. Raj, "Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2827–2837, 2011.

[15] A. L. G. Prette, M. Cologna, V. Sglavo, and R. Raj, "Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2061–2065, 2011.

[16] A. Gaur and V. M. Sglavo, "Flash-sintering of $MnCo_2O_4$ and its relation to phase stability," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, pp. 2391–2400, 2014.

[17] A. Gaur and V. M. Sglavo, "Densification of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ ceramic by flash sintering at temperature less than 100 °C," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 18, pp. 6321–6332, 2014.

[18] H. Yoshida, K. Morita, B.-N. Kim, and K. Hiraga, "Ionic conductivity of tetragonal ZrO_2 polycrystal doped with TiO_2 and GeO_2," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 3, pp. 411–418, 2009.

[19] H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun, and R. Raj, "Densification behaviour and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 4, pp. 991–1000, 2014.

[20] Y. Zhang, J.-I. Jung, and J. Luo, "Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi_2O_3 under direct currents," *Acta Mater.*, vol. 94, pp. 87–100, 2015.

[21] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, "Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2435–2442, 2014.

[22] M. C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J. R. C. Gomes, and M. Kleitz, "From conventional AC flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 11, pp. 2093–2101, 2013.

[23] R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon, and P. R. Wilshaw, "Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 1865–1877, 2015.

[24] R. Muccillo, M. Kleitz, and E. N. S. Muccillo, "Flash grain welding in yttria stabilized zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 8, pp. 1517–1521, 2011.

[25] A. Cordier, M. Kleitz, and M. C. Steil, "Welding of yttrium-doped zirconia granules by electric current activated sintering (ECAS): Protrusion formation as a possible intermediate step in the consolidation mechanism," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1473–1479, 2012.

[26] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, "Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 4063–4067, 2014.

[27] J. S. C. Francis and R. Raj, "Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 9, pp. 2754–2758, 2013.

[28] D. Yang and H. Conrad, “Enhanced sintering rate and finer grain size in yttria-stablized zirconia (3Y-TZP) with combined DC electric field and increased heating rate,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1221–1225, 2011.

[29] J. S. C. Francis, M. Cologna, and R. Raj, “Particle size effects in flash sintering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 12, pp. 3129–3136, 2012.

[30] R. Raj, M. Cologna, and J. S. C. Francis, “Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 1941–1965, 2011.

[31] J. M. Peko, J. S. C. Francis, and R. Raj, “Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 12, pp. 3760–3767, 2013.

[32] R. Raj, “Joule heating during flash-sintering,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 10, pp. 2293–2301, 2012.

[33] Y. Dong and I.-W. Chen, “Predicting the onset of flash sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 8, pp. 2333–2335, 2015.

[34] Y. Du, A. J. Stevenson, D. Vernat, M. Diaz, and D. Marinha, “Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, pp. 749–759, 2016.

[35] S. Grasso, Y. Sakka, N. Rendtorff, C. Hu, G. Maizza, H. Borodianska, and O. Vasylkiv, “Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 119, no. 2, pp. 144–146, 2011.

[36] E. Bichaud, J. M. Chaix, C. Carry, M. Kleitz, and M. C. Steil, “Flash sintering incubation in Al_2O_3/TZP composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 9, pp. 2587–2592, 2015.

[37] H. Conrad and D. Yang, “Effect of the strength of an AC electric field compared to DC on the sintering rate and related grain size of zirconia (3Y-TZP),” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 559, pp. 591–594, 2013.

[38] H. Conrad and J. Wang, “Equivalence of AC and DC electric field on retarding grain growth in yttria-stabilized zirconia,” *Scr. Mater.*, vol. 72–73, pp. 33–34, 2014.

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales 31

A. Choix des matériaux et caractérisation des poudres 31

B. Techniques expérimentales 40

Références 59

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

A. Choix des matériaux et caractérisation des poudres

1. Matériaux et applications

a) Zircone yttriée

La zircone, oxyde de zirconium de formule chimique ZrO_2 est un matériau de couleur blanche et d'aspect opaque. Elle existe sous trois formes cristallographiques différentes : monoclinique, quadratique et cubique (Tableau II. 1). Jusqu'à 1150°C la zircone est monoclinique. Au-dessus de 1150°C la phase monoclinique se transforme en phase quadratique, puis à 2370°C [1] la phase quadratique se transforme en phase cubique.

Structure	Masse volumique ρ ($g.cm^{-3}$) à 25°C	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation thermique linéique α à 25°C (K^{-1})	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
Monoclinique Quadratique Cubique	5,827 6,10 6,08	2715	$7{,}5.10^{-6}$ 10.10^{-6} 13.10^{-6}	126

Tableau II. 1 : Propriétés physiques de la zircone à 25 °C [2][3]

Au cours du refroidissement depuis la température de frittage la transformation de la phase quadratique ➔ monoclinique entraîne une variation positive du volume de la maille cristallographique ($\Delta V/V = +4\%$). Par conséquent, lors du refroidissement, de fortes contraintes internes se développent et entraînent pour la zircone pure une microfissuration généralisée du matériau. Afin de maintenir la zircone à température ambiante dans une phase cristallographique normalement stable uniquement à haute température, un dopage est effectué. Les dopants les plus fréquemment utilisés sont des oxydes comme CaO, MgO et Y_2O_3. Dans notre étude deux types de zircones dopées avec des taux d'Y_2O_3 de 3 et 8 % molaires ont été mis en œuvre.

Les matériaux à base de zircone dopée avec 3 % mol Y_2O_3 sont généralement appelés « TZP » (Tetragonal Zirconia Polycrystal). La zircone dopée avec 8% mol Y_2O_3 est appelée « YSZ » (Yttria Stabilized Zirconia), ce taux de dopant permet d'obtenir des matériaux ayant une structure cubique stable à température ambiante.

Dans le cas du dopage de la zircone avec de l'yttrium, les propriétés de conduction ionique du matériau sont fortement améliorées. En effet, le dopage implique la substitution aléatoire d'ions Zr^{4+} par des ions Y^{3+} entraînant, la formation de lacunes d'oxygène au sein du réseau afin de respecter l'électro-neutralité du cristal, ce qui s'écrit, en notation de Kröger et Vink :

$$Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + 3O_O^{\times} + V_O^{\cdot\cdot} \qquad \textit{Equation II. 1}$$

Les propriétés de bon conducteur ionique de la zircone yttriée lui valent d'être utilisée dans le domaine de l'électrochimie, notamment comme électrolyte solide dans les piles à combustible, ou dans des électrolyseurs. En tant qu'électrolyte solide, elle est utilisée pour la détermination de grandeurs thermodynamiques à haute température comme dans la réalisation de cellules permettant le dosage et le pompage électrochimique de l'oxygène. On la retrouve également dans le domaine des capteurs et dans les réacteurs électrochimiques.

Ce matériau a également des propriétés thermiques intéressantes, lui donnant accès à des applications dans le domaine des barrières thermiques. La zircone est très utilisée comme réfractaire car c'est un très bon isolant thermique. Aux propriétés thermiques viennent s'ajouter les propriétés mécaniques : la zircone TZP, possède un comportement mécanique très intéressant appelé renforcement par transformation de phase, lié à la différence de volume entre les phases monoclinique et quadratique. Sous l'effet des concentrations de contraintes à la pointe d'une fissure, la phase quadratique se transforme en phase monoclinique avec une augmentation de volume, ce qui freine la propagation de la fissure. La fissuration est fortement ralentie ou même stoppée par l'augmentation de volume des grains de zircone en tête de fissure. Ceci explique la très bonne ténacité des matériaux à base de zircone TZP [4].

b) Composites zircone - alumine

Les composites zircone-alumine de notre étude sont le mélange de zircone yttriée TZP et d'alumine α (corindon). A température ambiante (Tableau II. 2), l'alumine α est un composé

très dur, insoluble dans la plus-part des composés chimiques courants, et est un matériau isolant électrique.

Structure	Masse volumique à 25°C ρ ($g.cm^{-3}$)	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation thermique linéique à 25°C (K^{-1})	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
Rhomboédrique (α)	3,97	2054	$7,1.10^{-6}$	102

Tableau II. 2 : Propriétés physiques de l'alumine α à 25 °C

Les composites zircone-alumine sont des matériaux performants pour les applications dans le domaine des biomatériaux. Un bon ajustement des quantités de chaque composant permet d'obtenir un haut niveau de propriétés mécaniques, ténacité et dureté. L'alumine pure présente une dureté élevée et de bonnes propriétés mécaniques (notamment résistance à l'usure) mais une faible ténacité alors que la zircone yttriée offre une ténacité élevée mais une dureté plus faible.

Pour cette recherche, ce sont les propriétés électriques des composites qui ont été étudiées. L'ajout de l'alumine non conductrice dans la zircone diminue la conductivité ionique effective du composite. Les composites Zircone-Alumine vont nous permettre l'étude de l'effet de l'insertion d'une phase isolante dans une matrice conductrice lors de la mise en œuvre du frittage assisté par courant électrique.

2. Poudres utilisées

Deux poudres commerciales de zircone à 3 et 8 %mol. d'Y_2O_3 de la société TOSOH (Japon) ont été utilisées, notées respectivement Z3Y-T et Z8Y-T. La société BAIKOWSKI (France) a préparé et fourni les mélanges de zircone yttriée à 3% (Z3Y-B) avec différents taux *x* d'alumine alpha variant de 0 à 80%. Les caractéristiques de ces poudres sont présentées dans le Tableau II. 3.

La surface spécifique des poudres a été mesurée par la méthode BET. Le diamètre BET, Φ_{BET} est le diamètre de sphères monodisperses qui auraient la même surface spécifique S_{BET} ; c'est un indicateur de la taille moyenne des cristallites dont est constituée la poudre.

$$\emptyset_{BET} = \frac{6}{\rho_M \times S_{BET}} \qquad \textit{Equation II. 2}$$

avec ρ_M la densité du matériau massif dense.

	Z8Y-T	Z3Y-T	Z3Y-B	Z3Y-B +20%vol Al_2O_3	Z3Y-B +40%vol Al_2O_3	Z3Y-B +60%vol Al_2O_3	Z3Y-B +80%vol Al_2O_3
Numéro du lot	**Z808801P**	**Z304517P**	**16129**	**20989-W**	**20990-W**	**20991-W**	**20992-W**
Densité théorique ρ_M (g/cm^3)	5,90	6,07	6,10	5,67	5,23	4,81	4,37
Surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	13,3	14,9	32,2	20,1	19,1	18,8	17,5
Diamètre équivalent Φ_{BET} (nm)	76	66	31	50	60	66	78

Tableau II. 3 : Caractéristiques des poudres utilisées.

Les poudres TOSOH sont des poudres granulées obtenues par atomisation-séchage d'une suspension. Dans le cas de la Z8Y-T, les granules formés ont une forme régulière quasi sphérique et un diamètre compris entre 15 et 140 µm (Figure II. 1). Les cristallites élémentaires qui les composent ont un diamètre moyen de 76 nm. La surface spécifique de la poudre est de 13,3 m^2/g (Tableau II. 3). La poudre Z3Y-T présente également des granules sphériques, de diamètre compris entre 15 et 140 µm (Figure II. 2). Les particules qui les composent ont un diamètre moyen de 66 nm.

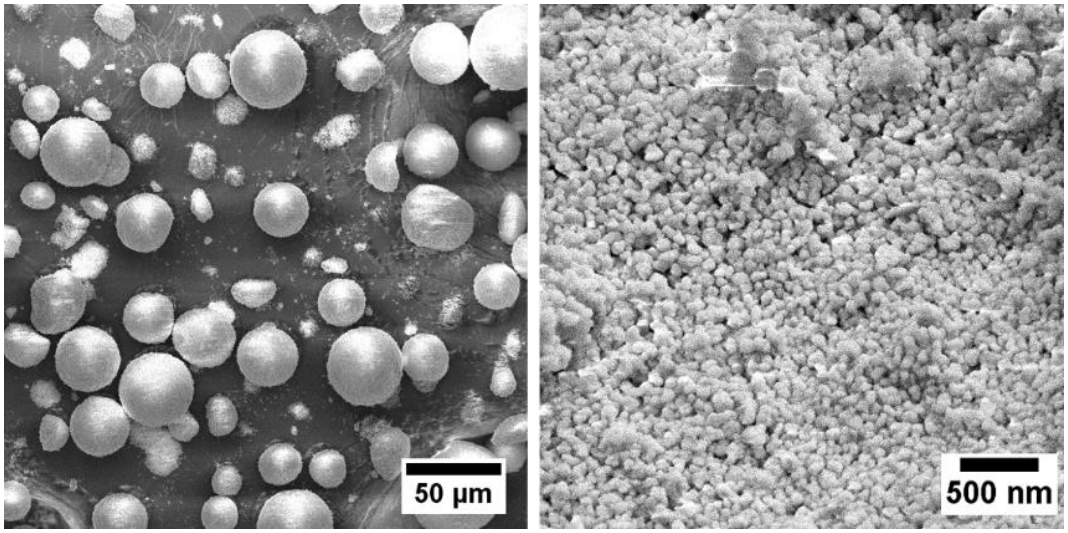

Figure II. 1 : Poudre de zircone yttriée à 8% mol TOSOH Z8Y-T

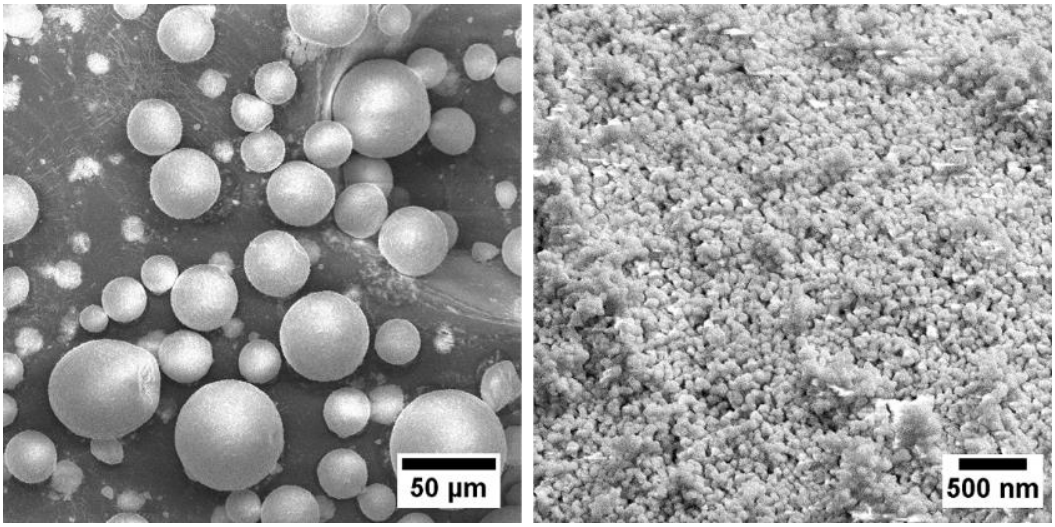

Figure II. 2 : Poudre de zircone yttriée à 3%mol TOSOH Z3Y-T

Les poudres BAIKOWSKI sont également obtenues par atomisation-séchage d'une suspension. La poudre de zircone Z3Y-B, est constituée de granules de forme irrégulière dont la taille moyenne est comprise entre 20 et 60 µm (Figure II. 3). Les granules sont constitués de cristallites élémentaires d'une taille de l'ordre de 30 nm.

Les poudres de composites contenant de la zircone Z3Y-B et de l'alumine α sont des sphères granulées avec un diamètre compris entre 20 et 100 µm. Ces sphères sont composées de particules élémentaires d'un diamètre moyen d'environ 80 nm pour la zircone et d'environ 100 nm pour l'alumine (Figure II. 4 à Figure II. 7). Les images en électrons rétrodiffusés permettent de différencier la phase zircone (phase claire) de la phase alumine et de visualiser l'homogénéité de la répartition de ces deux constituants.

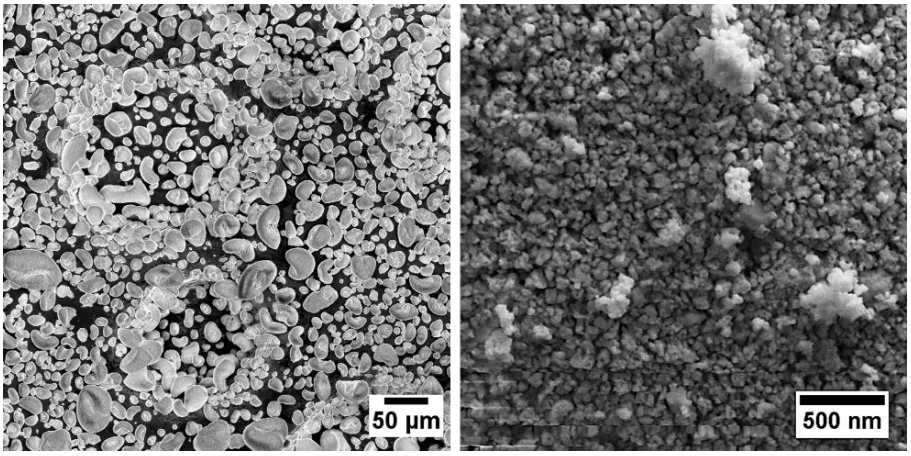

Figure II. 3 : Poudre de zircone yttriée à 3%mol BAIKOWSKI Z3Y-B

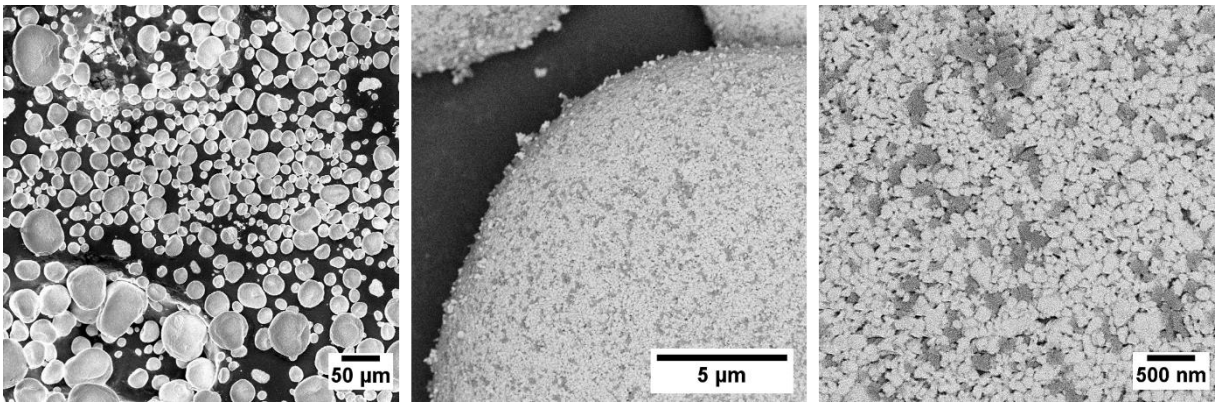

Figure II. 4 : Poudre composite à 20 %vol. d'alumine et 80 %vol. ZrO_2.BAIKOWSKI

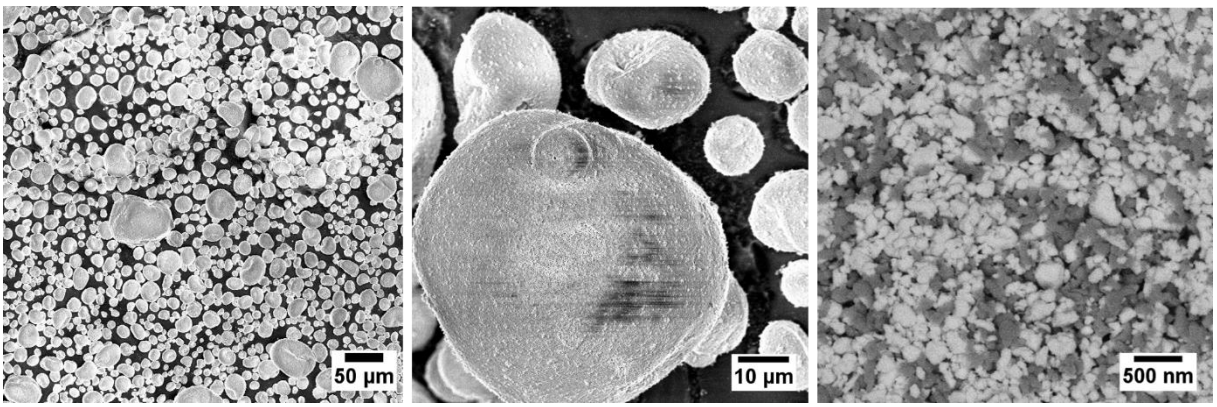

Figure II. 5 : Poudre composite à 40 %vol. d'alumine et 60 %vol. ZrO_2 BAIKOWSKI

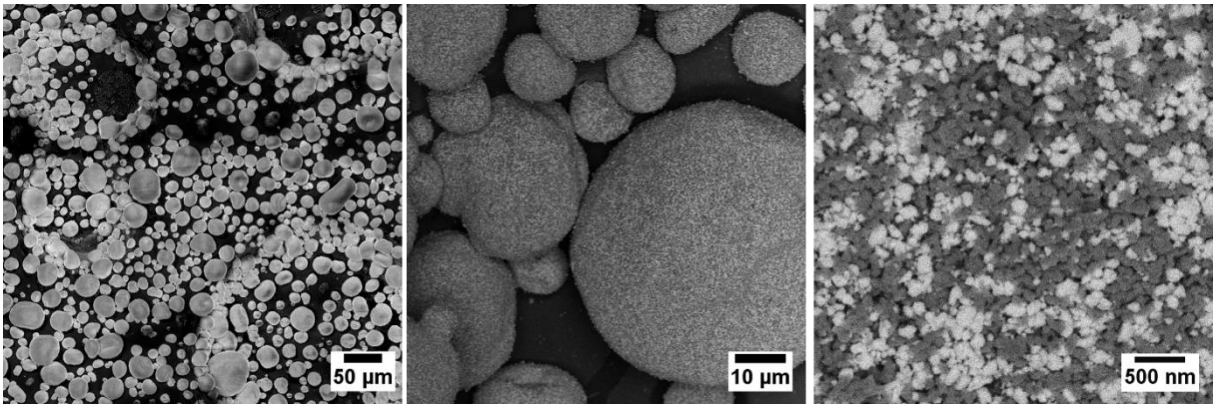

Figure II. 6 : Poudre de composites à 60 %vol. d'alumine et 40 %vol. ZrO_2. BAIKOWSKI

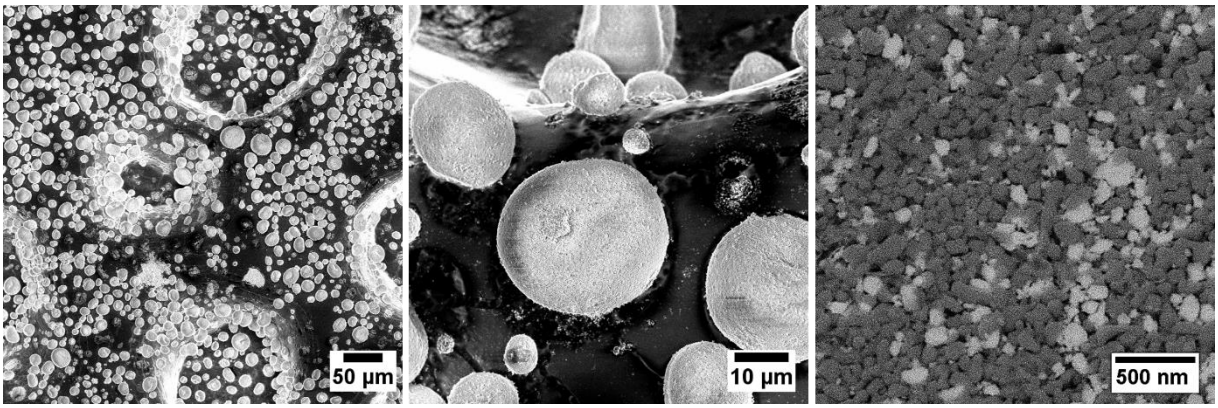

Figure II. 7 : Poudre de composites à 80 %vol. d'alumine et 20 %vol. ZrO_2. BAIKOWSKI

Les différentes poudres de zircone yttriée, ont été analysées par diffraction des rayons X afin de caractériser leur cristallographie suivant la quantité d'yttrium (Figure II. 8). La poudre Z8Y-T présente une seule structure cristallographique, la phase cubique. Ceci confirme que la zircone Z8Y-T dopée avec 8mol.% Y_2O_3 conserve à température ambiante la phase cubique stable à haute température. Il est donc légitime de parler de zircone totalement stabilisée. Les diffractogrammes des zircones Z3Y-T et Z3Y-B révèlent la présence de deux phases cristallines : la phase quadratique et la phase monoclinique. La zircone dopée avec 3 mol.%

Y_2O_3 conserve partiellement, dans les deux poudres, sa phase quadratique stable à haute température (zircone partiellement stabilisée).

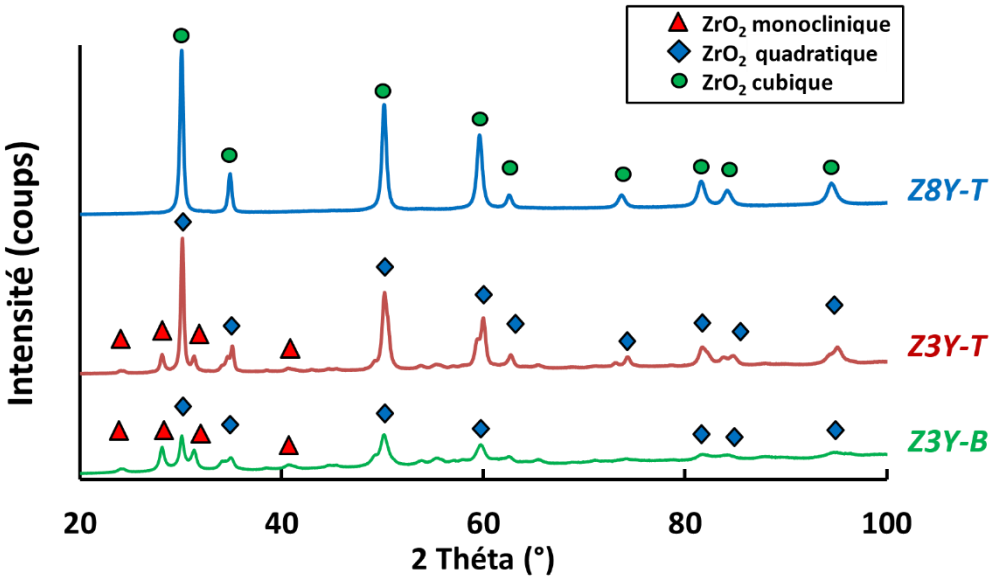

Figure II. 8 : Diffractogrammes des rayons X des poudres de zircone yttriée mises en œuvre

Les poudres Z3Y-T et Z3Y-B sont de même nature et présentent les mêmes structures cristallographiques. Cependant, les diffractogrammes de ces deux poudres montrent des différences. Les hauteurs relatives des pics correspondant à la phase quadratique sont moins élevées dans le cas de la poudre Z3Y-B. De plus les pics sont globalement plus larges. Ces deux observations indiquent que le ratio de la phase monoclinique à la phase quadratique est plus élevé pour la poudre Z3Y-B et que globalement cette poudre est moins bien cristallisée que la poudre TOSOH Z3Y-T.

Des analyses semi quantitatives par la méthode RIR (Relative Intensity Ratio) ont été effectuées sur les poudres Z3Y-T et Z3Y-B. Ce type d'analyse est basé sur le rapport du pic de diffraction de la phase à quantifier et du pic de diffraction de la phase alumine α. Cette analyse est semi quantitative, mais elle permet d'estimer le pourcentage de chaque phase dans la poudre. Les résultats de cette analyse indiquent pour la poudre Z3Y-T, un rapport phase quadratique/phase monoclinique d'environ 75/25, alors que dans le cas de la poudre Z3Y-B ce rapport est de 35/65. Sur la base de cette estimation, la poudre Z3Y-B contient une quantité de phase monoclinique élevée ce qui pourrait avoir des conséquences au cours du frittage conventionnel, notamment pendant la densification et sur la conductivité électrique de cette poudre.

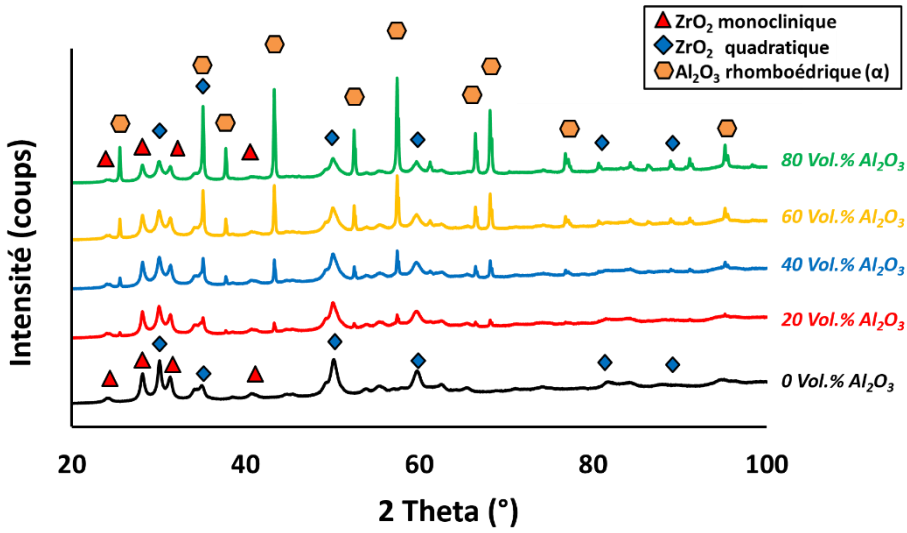

Figure II. 9 : Diffractogrammes des RX des poudres composites

L'analyse des diffractogrammes des RX obtenus pour chacune des poudres de composites Alumine / Zircone met en évidence les pics caractéristiques de la zircone yttriée et de l'alumine lors de son ajout dans la zircone (20, 40, 60, 80 %vol. Al_2O_3) (Figure II. 9). Comme attendu, l'intensité des pics caractéristiques de l'alumine augmente avec la teneur en alumine dans la zircone alors que l'intensité des pics caractéristiques de la zircone diminue, ce qui permet d'estimer la teneur en alumine de chaque composition. Les pics de la phase de zircone correspondent à ceux de la poudre Z3Y-B en tous points.

3. Préparation des échantillons

a) Compaction

Les échantillons ont été mis en forme sous forme de pastilles de dimensions adaptées aux appareils de mesure et aux montages de flash sintering utilisés.

La mise en forme de pastille de 5 mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre s'effectue par pressage uniaxial (20 MPa) en matrice flottante suivi d'un pressage isostatique à froid. Le pressage uniaxial à faible pression permet d'obtenir une préforme de pastille régulière tout en limitant les gradients de densité ; le pressage isostatique à froid permet d'augmenter la densité du comprimé cru en appliquant une pression plus élevée et homogène limitant ainsi les gradients de densité au sein de la pastille formée. Les deux types de pressage associés assurent l'obtention d'une pièce crue dont la géométrie est maîtrisée avec des gradients de densité limités.

La valeur de la pression isostatique utilisée a été adaptée à chaque type de poudre afin d'obtenir pour chaque composition une pastille avec une densité de 49%±1%. Le Tableau II. 4 regroupe les charges isostatiques utilisées suivant la composition des comprimés.

	Z8Y-T	Z3Y-T	Z3Y-B	Z3Y-B +20% Al_2O_3	Z3Y-B +40% Al_2O_3	Z3Y-B +60% Al_2O_3	Z3Y-B +80% Al_2O_3
Pression isostatique (MPa)	250	250	250	150	150	150	150

Tableau II. 4 : Pression isostatique appliquée après pressage uniaxial sur les comprimés des différentes poudres utilisées pour obtenir une densité de 49 % ± 1 %

b) Estimation de la densité des comprimés

La densité des échantillons après compaction est mesurée par une méthode géométrique. La masse volumique d'échantillon de forme simple (pastille) à partir de la masse *m*, de la hauteur *h* et du diamètre ∅ de l'échantillon est obtenue par :

$$\rho = \frac{4 \times m}{\pi \times h \times \emptyset^2}$$ *Equation II. 3*

Cette évaluation de la masse volumique déterminée est obtenue avec une précision suffisante (±1%) sur les comprimés, ce qui ne serait pas le cas sur les frittés qui présentent souvent des écarts à la forme cylindrique.

B. Techniques expérimentales

1. Frittage conventionnel

Le frittage est l'étape de la fabrication d'une céramique permettant le passage d'un comprimé à un matériau consolidé plus ou moins densifié selon l'application visée. Dans cette étude, le comportement des poudres en frittage conventionnel a été caractérisé afin d'obtenir un comportement de référence des matériaux pour l'étude du flash sintering. L'outil principal utilisé pour cela est la dilatométrie. Cette technique permet de suivre en continu les variations dimensionnelles (hauteur) du comprimé pendant un cycle thermique. Elle permet donc de suivre en continu la densification d'un matériau au cours du frittage. L'analyse des courbes obtenues permet de déterminer une température de début de frittage, de calculer des énergies d'activation apparentes de densification, d'établir un cycle de frittage optimal selon les propriétés recherchées, etc.

Le dispositif utilisé dans ce travail est un dilatomètre horizontal NETZSCH DIL 402C équipé d'un four résistif. Un capteur de déplacement qui maintient une force de 25 cN sur l'échantillon, permet de suivre la rétractation ou la dilatation du matériau en fonction du temps

ou de la température. Ce type de dilatomètre permet de mesurer lors d'un cycle thermique la variation ΔL d'une dimension L de l'échantillon au cours du temps.

$$\Delta L(t,T) = L(t,T) - L_0 \qquad \textit{Equation II. 4}$$

La densité relative du matériau est déduite de ΔL, en tenant compte de la dilatation thermique et de l'anisotropie de retrait [5] :

$$\rho = \frac{V_{th}(t,T)}{V(t,T)} = \rho_0 \times \frac{(1+\alpha.\Delta T)^3}{\left(1+\frac{\Delta \mathrm{L(t,T)}}{L_0}\right)\left(1+k.\frac{\Delta L(t,T}{L_0}\right)^2} \qquad \textit{Equation II. 5}$$

avec :

- ρ_0 : densité relative de l'échantillon cru
- α : coefficient de dilatation thermique mesuré au refroidissement

Le coefficient d'anisotropie *k* permet de prendre en compte l'anisotropie éventuelle de retrait durant la densification. Il est supposé constant au cours du frittage et calculé à partir des dimensions des comprimés mesurées à froid avant et après frittage :

$$k = \frac{d\emptyset}{dL} = \frac{\emptyset_f - \emptyset_o}{\emptyset_0} \times \frac{L_0}{L_f - L_0} \qquad \textit{Equation II. 6}$$

Les courbes de ce manuscrit sont pour la plupart représentées en fonction de la température, pour des cycles thermiques à vitesse de chauffage constante :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = f(T) \qquad \textit{Equation II. 7}$$

Le signal brut a été corrigé de la dilatation de l'équipement du dilatomètre pendant le chauffage, en utilisant des cycles de chauffage « à blanc » (sans échantillon) et le programme fourni par le fournisseur de l'équipement. Cependant la dilatation thermique de l'échantillon n'est pas prise en compte.

Les courbes de retrait sont utilisées pour estimer la température de début de densification des échantillons. Nous avons choisi de définir la température de début de densification comme la température à partir de laquelle la courbe de retrait présente un retrait de -2 %, pour la vitesse de chauffage considérée (Figure II. 10).

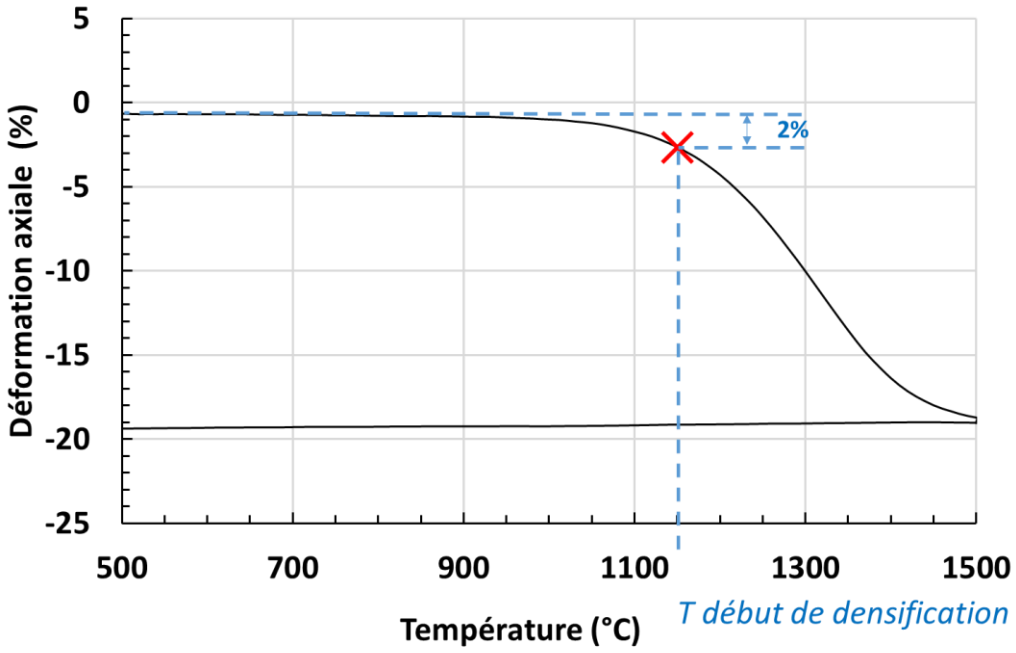

Figure II. 10 : courbe de retrait d'un comprimé de composite Z3Y-B+20% Al_2O_3, et illustration de la détermination de la température de début de frittage

Tous les matériaux étudiés ont été frittés conventionnellement avec une vitesse de montée en température de 10°C/min et un palier à 1500°C de 2h suivi d'un refroidissement naturel du four (30°C/min). Les résultats sont présentés et analysés dans le chapitre III.

2. « Flash sintering »

a) Essais à vitesse de chauffe constante (CHR-Constant heating rate)

Dans la littérature c'est avec cette procédure que le flash sintering a été mis en évidence pour la première fois [6]. Son principe est d'appliquer un champ électrique sur l'échantillon durant un cycle de montée en température à vitesse de chauffe constante.

Dans le cas de notre étude avec cette procédure, les échantillons sont chauffés à 10°C/min sous air et le champ électrique alternatif (1000 Hz) E_0 est appliqué à partir de 500°C. Le courant traversant l'échantillon à cette température est inférieur à la limite de détection de l'appareil de mesure (décrit par la suite). A partir d'une certaine température, le courant commence à être mesurable, comme illustré sur la Figure II.11 pour un échantillon de Z3Y-B soumis à un champ électrique de 100 V/cm.

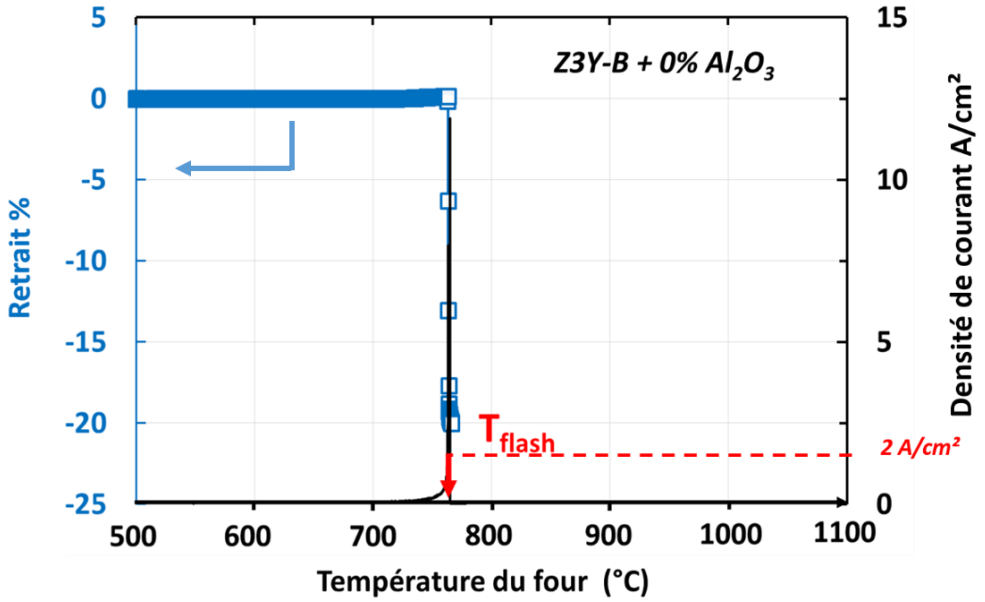

Figure II. 11 : Essais en vitesse de chauffe constante sur Z3Y-B +0%vol. Al_2O_3: retrait et courant en fonction de la température du four et du temps (E_0 = 100 V/cm)

Le flash sintering se manifeste dans un essai à vitesse de chauffe constante par une augmentation abrupte du courant traversant l'échantillon (flash de courant) pour une certaine température du four. Dans certaines conditions, c'est lors de l'explosion du flash de courant qu'une densification extrêmement rapide de l'échantillon est observée. La température de déclenchement du flash de courant, appelée température de flash (T_{flash}), est la grandeur caractéristique du flash sintering à vitesse de chauffe constante comme indiqué sur la Figure II. 11.

Dans ce travail, nous avons défini T_{flash} comme la température du four à laquelle la densité de courant traversant l'échantillon atteint 2A/cm² (Figure II. 11). La valeur de densité de courant (2 A/cm²) a été choisie de façon à ce qu'elle soit représentative du déclenchement du flash. Elle reste très faible comparée aux densités de courant atteintes pendant le flash (10 à 20A/cm²), mais elle est significativement plus grande que le courant traversant l'échantillon avant le déclenchement du phénomène, qui reste inférieur à 0,5 A/cm².

Généralement, la densification flash de l'échantillon est simultanée avec le flash de courant, mais dans certains cas il se peut que le flash de courant soit observé après le début de la densification des échantillons. Ceci sera observé et développé dans le chapitre IV.

b) Essais isothermes

Pour ces essais les échantillons sont chauffés sous air à 10°C/min jusqu'à une température de préchauffage T_0 prédéfinie. Celle-ci est maintenue pendant 30 minutes avant

d'appliquer un champ électrique constant E_0. L'évolution de la densité de courant dans l'échantillon permet de distinguer trois étapes pour le frittage flash (Figure II. 12).

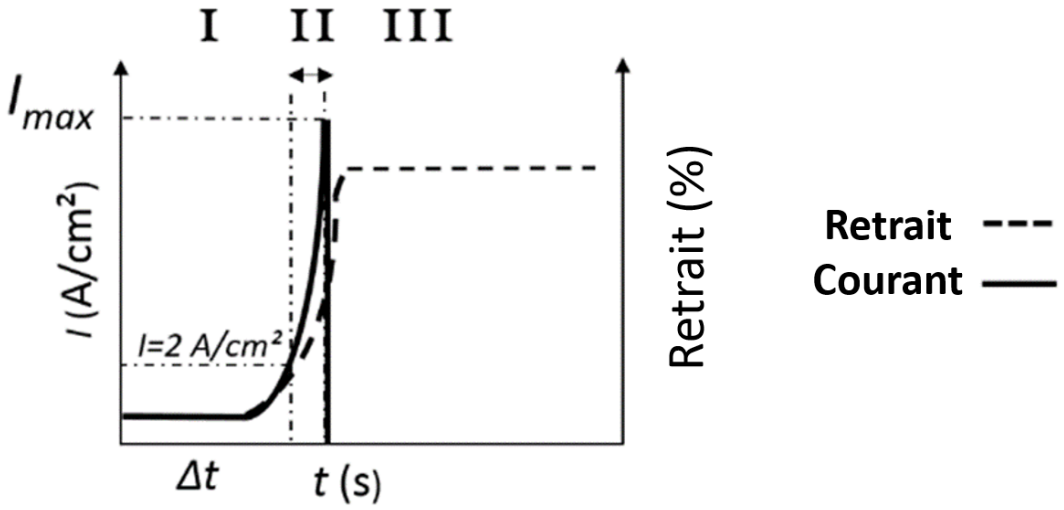

Figure II. 12 : étapes du flash sintering dans sa configuration isotherme

Etape 1 : « Période d'incubation » pendant laquelle la densité de courant est très faible. Cette période est caractérisée par un temps d'incubation Δt correspondant au temps nécessaire pour atteindre une densité de courant de 2A/cm², valeur choisie pour notre étude. Cette valeur de 2A/cm², marque le début de la forte augmentation du courant. Même si dans la littérature des études ont présenté des temps d'incubation supérieur à 300 s [7], dans notre étude nous avons considéré que si aucune augmentation de courant n'est observée avant 300s, les conditions d'apparition du flash sintering ne sont pas réunies (T_0 et E_0).

Etape 2 : « Augmentation très rapide de la densité de courant » qui caractérise le flash. Après la période d'incubation, la densité de courant traversant l'échantillon augmente très rapidement et s'accompagne en général d'une densification très rapide de l'échantillon. Pendant cette période transitoire, l'augmentation drastique du courant correspond à un pic de la puissance électrique dissipée dans l'échantillon. Ceci pourrait entraîner une détérioration des appareils mais également causer des dommages sur les échantillons. Dans notre étude le courant est donc limité à une valeur maximale notée I_{max}.

Etape 3 : « courant constant » Cette étape correspond à une intervention programmée du dispositif d'application du champ /courant. Dans de nombreuses expériences de la littérature, le pilotage le dispositif « bascule » d'une régulation « à tension constante » vers une régulation « à courant constant » qui fixe le courant à une valeur choisie pendant un temps prédéfini. La valeur du champ électrique s'adapte alors à ces nouvelles conditions. Cette valeur devient plus basse que la valeur initialement fixée, le phénomène d'explosion du courant étant stoppé. Ceci

permet de maintenir un « frittage sous champ/courant pendant le temps choisi. Dans notre étude, nous avons simplement coupé la tension lorsque la valeur I_{max} est atteinte, ce qui annule aussi le courant (Figure II. 12). La densification de l'échantillon peut continuer quelque temps après que le champ électrique ait été coupé.

c) Equipements utilisés et mesures

Pour les deux procédures expérimentales du flash sintering, les échantillons utilisés ont été préparés suivant le même protocole. Avant chaque essai, les deux faces planes des échantillons sous forme de pastille sont recouvertes de laque de platine (Metalor® 6926) à l'aide d'un pinceau. La laque de platine a pour but d'uniformiser le plus possible le contact de l'échantillon avec les électrodes de platine.

Pour les deux procédures d'essais, l'utilisation d'un champ alternatif a été choisie, principalement dans le but de limiter l'électrolyse de la zircone.

i. Montage de flash sintering en « isotherme »

Le montage de flash sintering « isotherme » utilisé a été développé par le LEPMI, et son schéma fonctionnel est présenté sur la Figure II. 13.

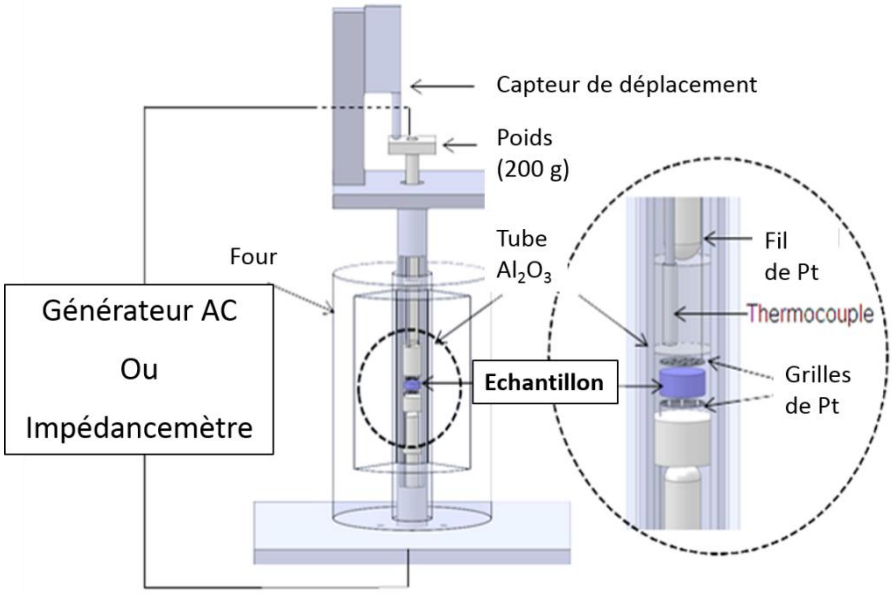

Figure II. 13 : Montage expérimental de flash sintering LEPMI [8]

L'élément principal de cet équipement est un four tubulaire vertical (T_{max} 1100°C) permettant le chauffage d'un tube d'alumine interne. L'échantillon est placé à l'intérieur de ce tube d'alumine interne. Il est en contact avec deux électrodes en platine. Deux grilles de platine

sont placées entre l'échantillon et les électrodes afin d'assurer un meilleur contact entre la surface de l'échantillon et les électrodes. Ce contact est maintenu à l'aide de deux pistons en alumine et d'une masse de 200 g placée sur le piston supérieur. Les fils de platine permettent de connecter l'alimentation et lorsqu'il est nécessaire l'impédancemètre.

Ce montage est équipé d'un capteur potentiométrique de déplacement GEFRAN relié à un multimètre pour mesurer le déplacement du piston au cours des essais et ainsi obtenir l'évolution du retrait de l'échantillon. Le capteur de déplacement mesure une variation de longueur suivant l'axe vertical maximale de 50 mm, avec une sensibilité de l'ordre du micromètre. La mesure de retrait est exploitée telle quelle (aucune correction n'est appliquée).

ii. Montage de flash sintering en « CHR »

Ce banc d'essais a été mis en place au laboratoire SIMaP (Figure II. 14) sur un dilatomètre vertical LINSEIS L75 qui a été adapté pour les essais de flash sintering. La principale modification faite sur l'équipement a été l'introduction des éléments en platine (les fils supérieur et inférieur et les deux électrodes) (Figure II. 14) avec des éléments de centrage en alumine pour le guidage du palpeur.

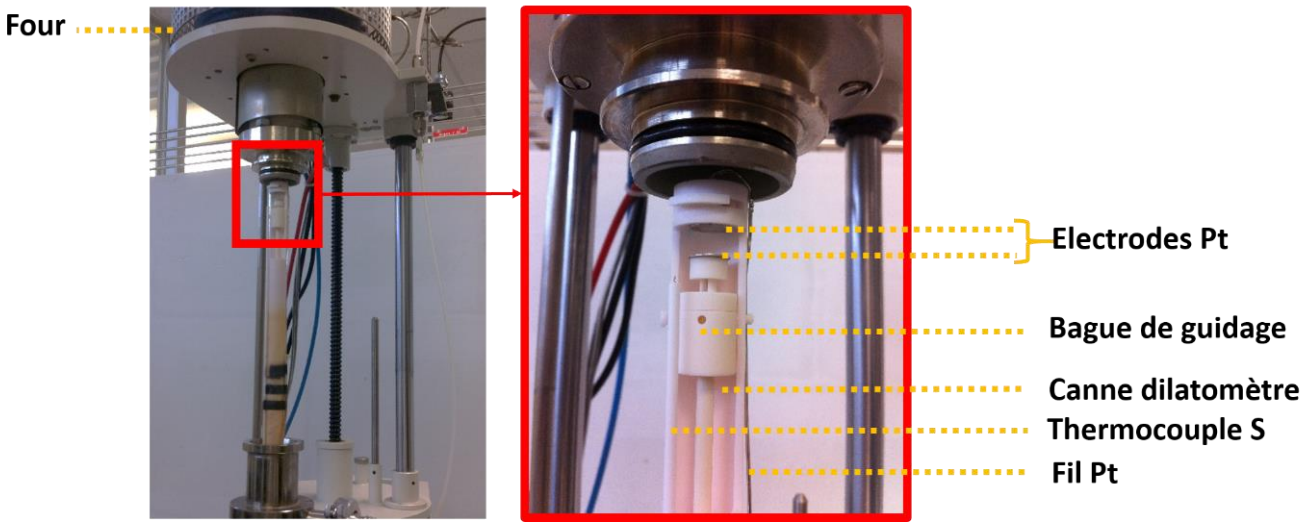

Figure II. 14: Dilatomètre Linseis L75 adapté pour les essais de flash sintering, utilisé pour les études à vitesse de chauffe constante

Le four du dilatomètre permet des montées en température jusqu'à 1600°C.

Ce dispositif permet de travailler sous atmosphère contrôlée. La mesure de retrait est plus précise que celle donnée par le capteur de déplacement du montage précédent. En revanche, l'introduction d'une grande épaisseur de platine dans le montage a impliqué la mise en place d'une correction spécifique du signal de retrait.

Lors des essais en CHR, l'équipement chauffé est constitué d'éléments en alumine et en platine mais lors de la correction de la dilatation de l'équipement durant la montée et la descente en température, seule la dilatation de l'alumine est prise en compte. Sachant que le platine possède un coefficient de dilatation très élevé, les courbes de retrait obtenues sont faussées, comme le montre la Figure II. 115.

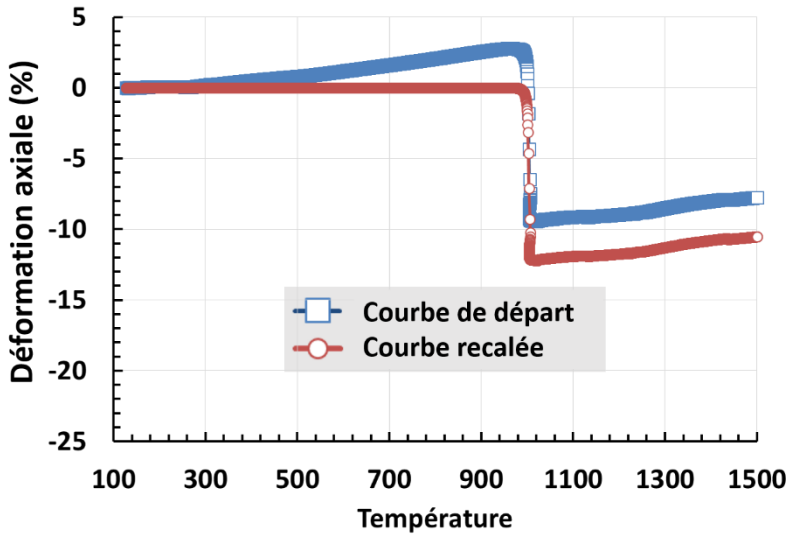

Figure II. 115 : Courbe de retrait recalée et non-corrigée de la dilatation apparente du système d'un compact de composite zircone / alumine contenant 60 %vol. d'alumine

Un recalage des retraits est donc effectué sur les courbes brutes non corrigées par le logiciel du dilatomètre, afin d'éliminer toutes les dilatations (équipement, échantillon). La dilatation observée avant le début correspond à la dilatation des éléments en platine (électrodes, fils), à l'échantillon mais également à l'équipement en alumine (piston d'alumine, bague de centrage). Celle-ci est remise à zéro avant le début de la densification du matériau, où le retrait observé commence à diminuer. Le recalage de la déformation axiale enlève la dilatation de l'ensemble de dispositif pendant le chauffage de l'échantillon avant tout début de retrait.

iii. Alimentation

Le champ alternatif est appliqué à l'aide d'une alimentation AC Pacific Smart Source 115ASX, gérée par le logiciel UPC manager V.1.4. Cet appareil permet d'appliquer une tension sinusoïdale avec une fréquence fixe comprise entre 50 et 1000 Hz, et de débiter un courant jusqu'à 15A. Les paramètres électriques (tension appliquée, courant débité et fréquence) sont enregistrés au cours du déroulement des essais. La densité de courant et le champ électrique sont obtenus à partir de ces mesures et des dimensions des échantillons crus.

L'alimentation AC pacific Smart Source 115ASX limite la mesure des faibles courants car le plus faible courant mesurable est de 0,2±0,1 A. C'est pourquoi dans les cas où le champ électrique est appliqué sur un échantillon très résistif, le courant n'est mesurable avec fiabilité qu'à partir de 0,15 A. La source de puissance utilisée possède la capacité de basculer d'un contrôle de tension à un contrôle de courant (I), mais ce basculement perturbe la mesure des courants atteints. En effet, le phénomène de flash sintering est extrêmement rapide, et la vitesse de variation si rapide que les temps de réponses de l'électronique sont trop faibles pour mesurer les intensités et assurer un basculement efficace pour l'intensité choisie, ce qui conduit à des courants réels plus élevés que ceux mesurés et à des oscillations transitoires du courant. Dans cette étude, le champ électrique a été varié entre 100 et 300 V/cm, la fréquence de la tension appliquée a été fixée à 1000 Hz et la densité de courant a été limitée à des valeurs comprises entre 1 et 30 A/cm^2.

Concernant les mesures de courant atteint pendant le flash, la valeur donnée par l'alimentation a été comparée avec la valeur obtenue par une pince de courant placée en sortie de l'alimentation et branchée sur un oscilloscope ultrarapide. Ce système plus sensible et avec un échantillonnage beaucoup plus fin (quelques ns) permet de suivre l'évolution du courant à partir de valeurs plus faibles (quelques mA) et de vérifier si le courant a été correctement coupé par l'alimentation. Cela nous a permis de comparer les deux mesures du courant et l'écart trouvé entre les valeurs de courant données par l'alimentation et par la sonde de courant est inférieur à 10%.

3. Caractérisation électrique

a) Conductivité effective

La *conductivité effective* d'un matériau polyphasé, poreux ou non, est celle qu'aurait un matériau homogène (dense) ayant le même comportement. Cette conductivité dépend des phases constitutives et de la microstructure, c'est-à-dire de l'arrangement des éléments constitutifs des différentes phases.

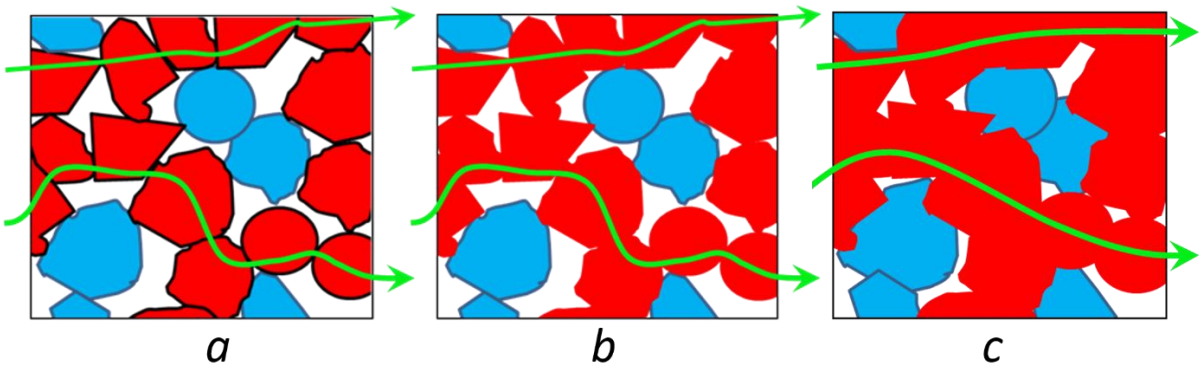

Figure II.16: Représentation schématique 2D d'un composite poreux granulaire constitué de grains conducteurs (rouge) de grains isolants (bleu) et de porosité intergranulaire (blanc) à différents stades du frittage : a) comprimé ;b) début de frittage (joints formés) ; étape 2 du frittage.

La représentation simplifiée de la Figure II.16 illustre le passage du courant dans un composite isolant/conducteur poreux. Le courant passe « en série » par les grains conducteurs et les contacts grain-grain. Lorsque les contacts entre grains sont de mauvaise qualité (cas des comprimés crus) ils opposent une *résistance de contact* au passage du courant, qui s'ajoute à la résistance au passage du courant dans les grains :

$$R_{eff} = R_{contacts} + R_{volume} \qquad \text{Equation II. 8}$$

Nous ferons ici la différence entre la résistance de contact, due au fait que les grains ne forment pas une phase continue (cas des comprimés, Figure II.16-a), et l'augmentation de *résistance de volume* due au fait que le passage entre les particules se fait par des zones rétrécies (effet de striction des lignes de courant) même quand la phase est continue (cas de joints de grains de bonne qualité formés par frittage, Figure II.16-b et Figure II.16-c : chemins plus directs, passages plus larges). La résistance de volume dépend de la conductivité intrinsèque σ de la phase conductrice, de sa fraction volumique V_V[1] et d'un facteur géométrique sans dimension τ traduisant le trajet du courant dans les grains et les effets de striction aux joints entre particules, que l'on nomme parfois facteur de « tortuosité ». τ est supérieur à 1. Il décroît lorsque la surface des contacts augmente ou que la compacité du milieu augmente (passage de la Figure II.16-b à la Figure II.16-c) et vaut 1 pour un matériau dense monophasé.

[1] $V_V = \frac{volume\ de\ conducteur}{volume\ de\ conducteur + volume\ d'isolant + volume\ de\ pores}$

En écrivant que la résistance effective est inversement proportionnelle à la conductivité effective du matériau, on obtient la relation :

$$\frac{1}{\sigma_{eff}} = \frac{1}{\sigma_{contact}} + \frac{\tau}{V_V\,\sigma} \qquad \textit{Equation II. 9}$$

Lorsque le matériau est un comprimé de particules dures, comme dans le cas de ce travail, les contacts sont quasi ponctuels et de mauvaise qualité électrique : le terme de résistance de contact est prédominant. Il est difficile de quantifier ce terme. On peut cependant noter qu'en première approximation la somme des résistances de contacts le long d'une ligne de courant est proportionnelle au nombre de contacts traversés, c'est-à-dire que la résistance totale due aux contacts est inversement proportionnelle à la taille des particules.

Quand les contacts sont de bonne qualité, la résistance de contact peut être négligée, et l'Equation II. 9 se réduit à :

$$\sigma_{eff} = \frac{V_V}{\tau}\sigma \qquad \textit{Equation II. 10}$$

Si le matériau (densité, microstructure,..etc) n'évolue pas avec la température et le temps, la variation de conductivité effective n'est due qu'à la variation de la conductivité de ses constituants avec la température. Pour les métaux, c'est une fonction décroissante. Dans une céramique conductrice ionique, la conduction est un mécanisme thermiquement activé :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{Ea}{k\,T}} \qquad \textit{Equation II. 11}$$

Dans le cas d'un matériau polyphasé, qui n'évolue pas et qui n'a pas de résistances de contacts (au sens défini précédemment), la conductivité effective mesurée à une température *T* se déduit donc simplement des équations 10 et 11 :

$$\sigma_{eff}(T) = \frac{V_V}{\tau}\sigma_0 e^{-\frac{Ea}{k\,T}} \qquad \textit{Equation II. 12}$$

Où *Ea* est l'énergie d'activation du mécanisme de conduction (en eV), σ_0 une constante et k la constante de Boltzmann (k = 8,6173324.10^{-5} eV.K^{-1}).

Dans le cas d'un échantillon composite (formé d'une phase conductrice et d'une phase isolante) poreux ou non, dont la microstructure n'évolue pas avec la température, l'énergie d'activation obtenue à partir de l'équation II.12 ne dépend que de la nature chimique de la phase conductrice indépendamment de la fraction volumique de cette phase, c'est-à-dire, de la composition et de la densité de l'échantillon.

La conductivité effective des matériaux étudiés a été mesurée par la technique de spectroscopie d'impédance. Cette méthode très utilisée en électrochimie des solides permet de

séparer les réponses électriques des différents éléments microstructuraux du matériau. Elle est très utilisée pour la caractérisation de céramiques conductrices ioniques et de dispositifs électrochimiques.

b) Spectroscopie d'impédance complexe

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer à un matériau une tension sinusoïdale d'amplitude et de fréquence choisie et à mesurer le courant généré à travers ce matériau. En effet, le champ électrique alternatif déplace toutes les espèces chargées du matériau et génère un courant présentant la même fréquence que la tension appliquée. Le déphasage de ce courant (réponse du système) permet de révéler différents phénomènes de types capacitifs, inductifs ou résistifs, caractéristiques du comportement électrique du matériau. L'impédance électrique est donc le rapport entre la tension alternative sinusoïdale appliquée et l'intensité du courant résultant des équations suivantes:

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \exp(\omega t)}{I_0 \exp(\omega t + \emptyset(\omega))} = Z_0 \times \exp(-i.\emptyset(\omega)) \qquad \textit{Equation II. 13}$$

L'impédance Z(ω) est un nombre complexe que l'on écrit :

$$Z(\omega) = Re(Z) + i\, Im\,(Z) = Z' + iZ'' \qquad \textit{Equation II. 14}$$

Elle est classiquement présentée sous la forme d'un diagramme de Nyquist (Figure II. 127).

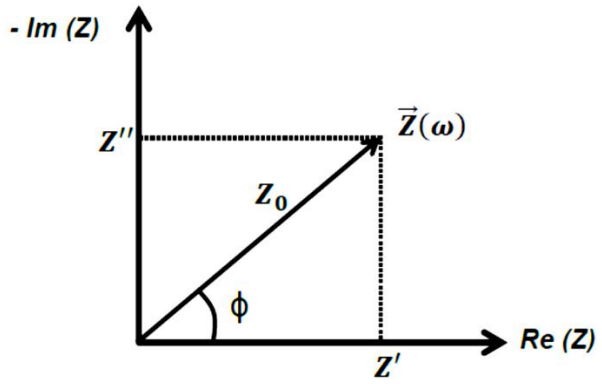

Figure II. 127: Représentation de Nyquist, du vecteur $Z(\omega)$ dans le plan complexe

La spectroscopie d'impédance permet d'observer la variation de l'impédance du matériau en fonction de la fréquence *f* (pulsation $\omega=2\pi f$) du signal exercée et des conditions environnementales utilisées (température et atmosphère).

Dans ces travaux de thèse, tous les matériaux ayant été caractérisés par spectroscopie d'impédance, sont des céramiques conductrices ioniques. En conséquence, seul le

comportement de ce type de matériaux est présenté ici. La Figure II.18 présente un diagramme d'impédance « idéalisé » caractéristique des diagrammes obtenus pour les céramiques conductrices ioniques denses du type ZrO_2-Y_2O_3. Le diagramme est constitué par une succession d'arcs de cercles notés 1, 2 et 3 dans le sens des hautes vers les basses fréquences. Ces arcs de cercles représentent les contributions qui forment l'impédance totale du système (cellule électrochimique symétrique *électrode/échantillon céramique/électrode*).

L'exploitation des diagrammes d'impédance se fait en utilisant des circuits électriques équivalents, dont l'impédance a une forme similaire. Dans le cas des demi-cercles le circuit équivalent sera formé par une résistance R en parallèle avec un condensateur de capacité C (circuit RC, Figure II.19). La résistance R est donnée par le diamètre du demi-cercle et la capacité C est déterminée à partir de l'équation de relaxation du circuit électrique ($RC\omega°=1$, $\omega°$ étant la fréquence au sommet du demi-cercle).

Chaque contribution (indiquée 1, 2 et 3 sur la Figure II.18) est caractérisée par une amplitude (diamètre du demi-cercle) et par une fréquence caractéristique notée ω^0 (fréquence au sommet du demi-cercle):

La contribution 1 observée aux hautes fréquences, correspond à la réponse du « bulk » des matériaux. Cette contribution est caractéristique des propriétés intrinsèques du matériau (grain). La résistance du bulk, notée R_{bulk} (ohm), correspond au diamètre du demi-cercle à haute fréquence. Cette réponse du bulk peut être modélisée par un circuit RC de résistance R_{bulk} et de capacité C_{bulk}. Il est généralement admis qu'une capacité de l'ordre de $C=10^{-12}$ F/cm est caractéristique de la sollicitation du bulk de la céramique.

La contribution 2, observée aux moyennes fréquences, correspond à la réponse des éléments de « blocage » du passage du courant présents dans la céramique. Ces éléments de blocage sont la porosité du matériau, la phase isolante (alumine dans le cas des composites zircone/alumine), les joints de grains ainsi que les mauvais contacts entre les grains (cas des échantillons crus). La résistance de blocage notée $R_{blocage}$ correspond au diamètre du deuxième demi-cercle. Tout comme la contribution du bulk, la contribution des éléments bloqueurs peut être modélisée par un circuit électrique RC de résistance $R_{blocage}$ et de capacité $C_{blocage}$. Généralement la capacité associée à cette contribution est comprise entre 10^{-8} et 10^{-10} F/cm.

La contribution 3 correspond à la réaction d'électrode à l'interface entre l'échantillon céramique et l'électrode métallique. Dans notre étude, cette réaction d'électrode ne sera pas prise ne compte. Mais il est important de pouvoir l'identifier afin de pouvoir la séparer de la contribution du matériau céramique. Cette séparation des contributions est le principal atout de la spectroscopie d'impédance dans la caractérisation électrique des échantillons céramiques.

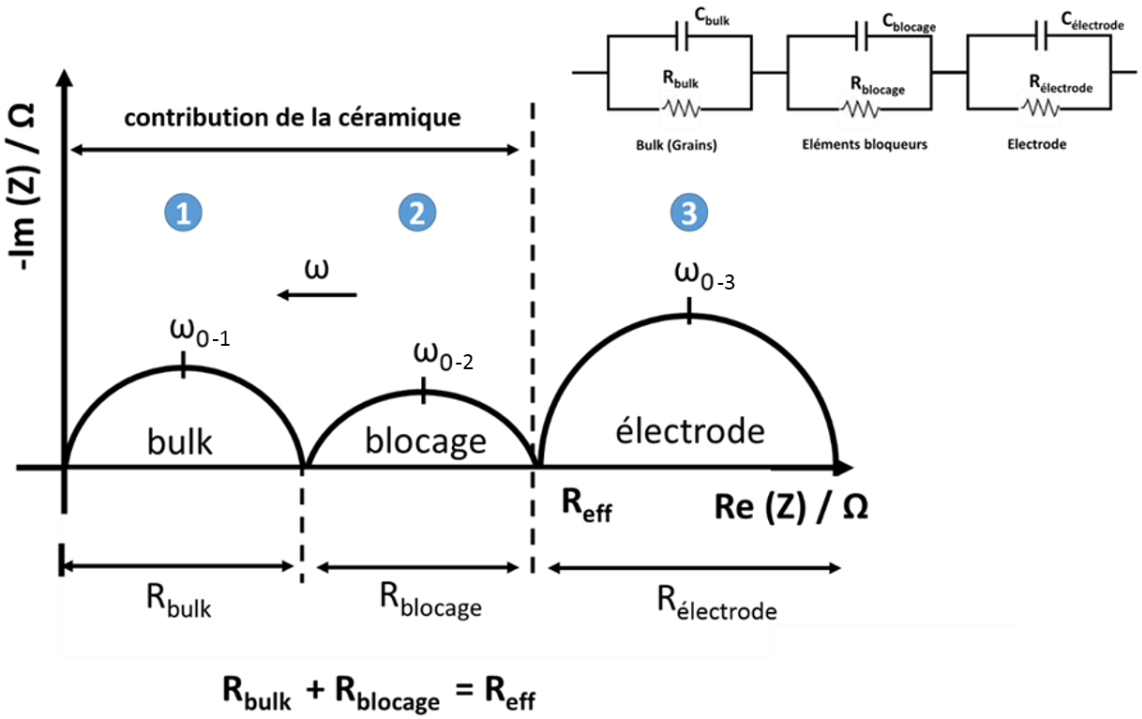

Figure II. 138 : Spectre d'impédance classique d'une céramique conductrice à température constante associé à son circuit électrique équivalent

La résistance globale ou effective de la céramique, correspond à la somme des contributions R_{bulk} et $R_{blocage}$.

$$R_{bulk} + R_{blocage} = R_{eff} \qquad \textit{Equation II. 15}$$

La conductivité correspondante s'obtient en utilisant la relation entre la résistance et les dimensions de l'échantillon, soit pour un échantillon cylindrique de longueur l et de section S (facteur géométrique $f = \frac{l}{S}$) :

$$\sigma_i = \frac{1}{R_i} \times k = \frac{1}{R_i} \times \frac{l}{S} \qquad \textit{Equation II. 16}$$

Avec i = bulk ou bloqueurs

En particulier, la conductivité effective du matériau correspond à :

$$\sigma_{eff} = \frac{1}{R_{eff}} \times \frac{l}{S} \qquad \textit{Equation II. 17}$$

c) Mesure de conductivité

Dans le cadre de cette thèse, toutes les mesures d'impédance ont été effectuées en utilisant le même impédancemètre HP 4194A, et la même tension sinusoïdale d'amplitude 500 mV dont la fréquence varie de 100 Hz à 15 MHz a été appliquée sur les échantillons, à la température considérée.

Avant chaque mesure, les dimensions de l'échantillon sont relevées afin de déterminer le facteur géométrique $f = \frac{l}{S}$. Les électrodes de mesures sont constituées d'un dépôt platine (laque Metalor A4338A) sur chaque face des pastilles. L'association zircone-platine permet de travailler à des températures supérieures à 800°C. Selon les informations recherchées sur les échantillons deux montages différents ont été utilisés. Ces deux montages ainsi que leurs conditions d'utilisation seront présentés par la suite. Selon le montage utilisé la laque de platine sera précuite ou non.

Les diagrammes d'impédances obtenus ont été traités avec le logiciel Zview (Scribner Associates, Inc.). Celui-ci permet d'obtenir les valeurs de résistance et de capacité de chaque demi-cercle, et donc d'en déduire la conductivité effective du matériau étudié.

Le diagramme d'impédance d'un échantillon évolue en fonction de la température. A une température donnée, seule une partie du diagramme d'impédance est visible expérimentalement. Cette partie glisse vers les basses fréquences lorsque la température de mesure augmente. Ce comportement est principalement causé par la diminution des résistances quand la température augmente alors que les capacités ne sont presque pas modifiées. Les fréquences de relaxation de chaque demi-cercle se déplacent. A température élevée, les informations obtenues pour les hautes fréquences sont incomplètes (partie du bulk) ; au contraire, à moyenne fréquence, les informations du blocage sont incomplètes. Une température trop basse utilisée sur un échantillon qui présente une résistance élevée limitera l'obtention d'un spectre complet. Pour cette raison, chaque matériau possède une température de mesure de référence pour laquelle le diagramme d'impédance obtenu est le mieux défini.

Dans certains cas, des diagrammes obtenus à des températures élevées sont du type de la Figure II. 19 : ils ne permettent d'obtenir que la résistance globale des échantillons, qui correspond au point d'intersection du diagramme avec l'axe réel. Aucune contribution ne peut être séparée et observée. Cette mesure peut être utilisée car la fréquence correspondant aux points observés sur l'axe réel est supérieure à 10^3 Hz : ils correspondent bien à la résistance de l'échantillon et non à la résistance de l'interface échantillon/électrodes de platine.

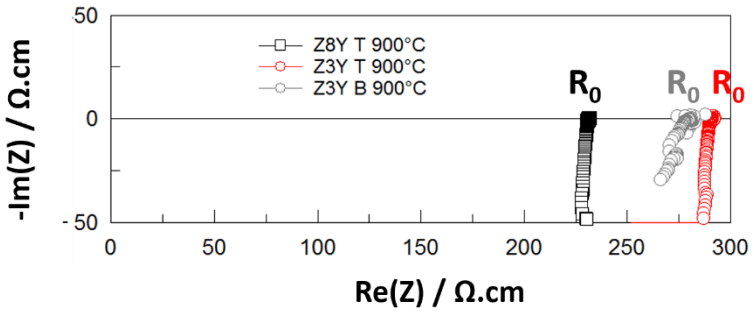

Figure II. 19 : diagramme d'impédance obtenu à 900°C pour les comprimés de zircone Z3Y-T, Z8Y-T et Z3Y-B

i. Mesure pendant des essais : avant et après flash sintering

Afin d'avoir des informations sur l'effet du flash sintering sur les propriétés électriques des matériaux, des diagrammes d'impédance des échantillons ont été mesurés avant et après le frittage flash directement dans le four de frittage. Dans ces cas, la couche de platine ne subit pas de cycle de cuisson avant l'essai de frittage.

Lors de la réalisation des essais de flash sintering en condition isotherme (utilisation du montage présenté en Figure II. 13), les diagrammes d'impédance ont été mesurés avant frittage à 450°C après un palier d'environ 20 min, puis à la température T_0 de frittage choisie pour l'expérience, après un palier de stabilisation d'environ 20 min.

Après l'exécution de l'essai, une nouvelle acquisition des diagrammes d'impédance des échantillons est réalisée à T_0, après que la température de l'échantillon soit stabilisée. Enfin, une dernière mesure est effectuée à 450°C lors du refroidissement, après un palier de stabilisation de 20 min.

ii. Mesure de conductivité effective en température

Les mesures de conductivité effective des échantillons en fonction de la température ont été effectuées en utilisant un montage expérimental « trio », dédié à la caractérisation électrique (Figure II. 20) Ce montage permet de caractériser 3 échantillons simultanément grâce aux trois électrodes et d'effectuer des mesures jusqu'à 1150°C sous atmosphère contrôlée. Pour ce type de caractérisation, la couche de platine est précuite avant les mesures, en utilisant le cycle suivant : 2°C/min-800°C-2h.

Les mesures sont effectuées tous les 50°C, de 300°C à 900°C (1100°C dans certains cas) sous air. Un palier de 20 min à chaque température est nécessaire afin d'atteindre des

conditions stables pour chaque mesure. La vitesse de chauffe utilisée entre les paliers est de 10°C/min. Ce qui équivaut à un cycle de chauffage utilisant une vitesse de 2,7 °C/min.

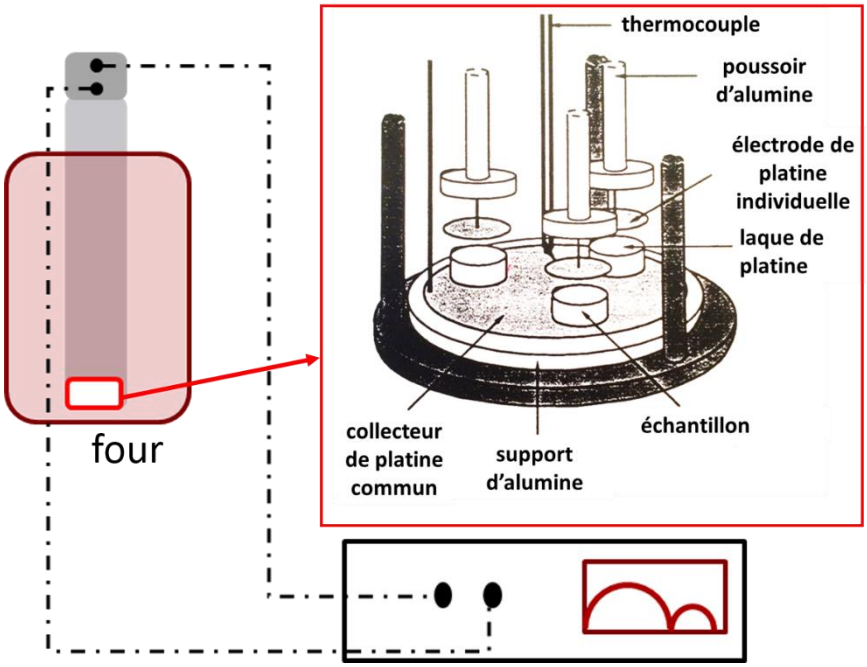

Figure II. 20: Montage « trio », utilisé pour la caractérisation par spectroscopie d'impédance des échantillons en température

Après le traitement des diagrammes d'impédance (déconvolution des arcs de cercles avec le logiciel Z*view*), l'évolution de la conductivité des échantillons en fonction de la température a été tracée sur un diagramme d'Arrhenius. Ceci qui permet le calcul de l'énergie d'activation du phénomène de conduction du matériau céramique avec l'équation suivante.

$$\sigma_{eff} = \sigma_0 \times exp\left(-\frac{E_a}{k\,T}\right) \qquad \textit{Equation II. 18}$$

4. Caractérisation microstructurale

Les échantillons dont la densité est supérieure à 90% sont caractérisés par microscopie électronique à balayage, après section, polissage et révélation thermique des joints de grains.
Le polissage commence par un pré-polissage au papier abrasif (carbure de silicium), d'abord assez grossier (120 à 1200), puis de plus en plus en plus fin (125 à 14µm). Cette étape de pré-polissage nécessite l'utilisation d'eau, afin de limiter l'échauffement des échantillons et d'évacuer les déchets de matière. Le temps de polissage sur chaque papier est de 10 min (rotation de 90° au bout de 5 min). Avant chaque changement de papier les échantillons sont nettoyés à l'éthanol et placés quelques minutes dans un bain à ultrasons. L'état de surface à

chaque changement de papier est vérifié au microscope optique, afin de s'assurer de la régularité des rayures et de l'homogénéité du polissage.

Le polissage de finition a été fait avec des feutres de polissage adaptés à la nature des matériaux utilisés avec des solutions diamantées. Comme précédemment, lors de chaque changement de feutre, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol et mis dans un bain d'ultrasons et la régularité des rayures et l'homogénéité du polissage a été vérifiée par microscope optique. Après polissage, la révélation des joints de grains a été faite par voie thermique. Les échantillons sont chauffés à une température inférieure de 70°C à la température de frittage (1430°C), pendant 15 minutes.

L'objectif des observations microstructurales est de comparer le frittage flash et le frittage conventionnel, et d'étudier l'influence des paramètres du procédé (champ électrique, intensité, composition chimique) sur l'évolution microstructurale. Au vu de la taille des éléments observés (matériaux à base de poudres nanométriques) il a été choisi d'utiliser un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG ZEISS Ultra 55 à cathode Schottky, CMTC-Grenoble-INP).

L'observation des matériaux céramiques en MEB implique une étape de métallisation par un dépôt d'épaisseur nanométrique, conducteur sur la surface de l'échantillon à observer, ici un dépôt d'or-palladium de 10 nm. Le contact entre le dépôt et le support est assuré par de la laque d'argent permettant l'évacuation des électrons de l'échantillon vers le support, afin de minimiser les effets de charges.

Les conditions d'observation des échantillons au MEB-FEG ont été fixées à une tension de 4kV associée à un fort courant et un diaphragme de la colonne de 60µm.

Les tailles de grains des échantillons frittés ont été estimées par la méthode des intercepts sur des fractographies (microscope électronique à balayage à effet de champ ZEISS ULTRA 55) [9]. Le principe de cette méthode est de tracer des segments de droite de longueur L sur la microstructure à caractériser et de compter le nombre N de points d'interception avec des joints de grains (Figure II. 141). Les mesures sont réalisées dans deux directions perpendiculaires. La longueur moyenne interceptée (corde moyenne) est définie par $\lambda = \frac{L}{N}$. Le diamètre équivalent moyen des grains *d*, qui correspond au diamètre de la sphère de même corde moyenne λ :

$$d = 1{,}5 \times \frac{L}{N}$$ *Equation II. 19*

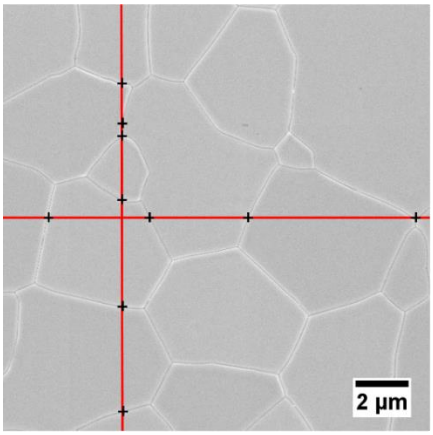

Figure II. 141 : Illustration de la détermination de la taille moyenne des grains par la méthode des intercepts

Dans un matériau poreux ou multiphasé, dans lequel la fraction volumique de la phase considérée est V_V, on utilise $\lambda = Vv \times \frac{L}{N}$ [10] [11] d'où :

$$d = 1{,}5 \times \frac{L}{N} \times Vv$$ *Equation II. 20*

5. Estimation de la densité par immersion

Cette méthode est appelée pesée hydrostatique ou encore méthode d'Archimède. Elle est basée sur le principe d'Archimède. L'échantillon subit 3 pesées à température constante T, une première à sec, une seconde immergée totalement dans un liquide, une troisième imprégnée du liquide mais en réalisant la mesure dans l'air. Ces trois masses donnent accès à la masse volumique du matériau par l'équation

$$\rho = \rho_{liquide} \times \frac{m_{sec}}{m_{imprégnée} - m_{immergée}}$$ *Equation II. 21*

avec ρ = masse volumique du matériau

$\rho_{liquide}$ = masse volumique du liquide utilisé à la température de mesure

m_{sec} = masse de l'échantillon à sec

$m_{imprégnée}$ = masse de l'échantillon imprégnée par le liquide

*m*immergée = masse de l'échantillon immergée dans le liquide.

Dans notre cas le liquide utilisé est l'éthanol, qui possède une tension interfaciale plus faible avec les céramiques que l'eau, ce qui favorise l'accès à des pores de taille faible.

Cette méthode sera préférée à la méthode de mesure des dimensions de l'échantillon, moins précise pour les échantillons frittés.

Références

[1] S. P. S. Badwal, “Zirconia-based solid electrolytes : microstructure , stability and ionic conductivity,” *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1–3, pp. 23–32, 1992.

[2] H.M Ondik and H. F. McMurdie, *Phase diagrams for zirconium and zirconia systems - The American Ceramic Society*. 1998, pp. 10–35.

[3] H. G. SCOTT, “Phase relationships in the zirconia-yttria system,” *J. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 1527–1535, 1975.

[4] J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, and J. Barton, “Traité des matériaux 16 - Céramiques et verres,” *Press. Polytech. Univ. Rom.*, 2005.

[5] J. Croquesel, D. Bouvard, J.-M. Chaix, P. Carry, and S. Saunier, “Development of an instrumented and automated single-mode cavity for ceramic microwave sintering: application to an alpha pure alumina powder,” *Mater. Des.*, vol. 88, pp. 98–105, 2015.

[6] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, “Flash sintering of nanograin Zirconia in <5 s at 850°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, Nov. 2010.

[7] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, “Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 4063–4067, Dec. 2014.

[8] M. C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J. R. C. Gomes, and M. Kleitz, “From conventional AC flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 11, pp. 2093–2101, Oct. 2013.

[9] M. E. L. I. Mendelson, “Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, no. 111, pp. 443–446.

[10] J. M. Chaix, “L’analyse d'images appliquée à la caractérisation des matériaux,” in *Traité des matériaux, Tome 2 : “Caractérisation des matériaux,”* S. Degalla., Lausanne, 2007, pp. 67–102.

[11] M. Coster and J.L Chermant, “Précis d’analyse d'images,” *Ed. du CNRS*, 1989.

Chapitre III : Etudes préliminaires

Chapitre III : Etudes préliminaires 63

A. Microstructure des comprimés « crus » 63

B. Frittage conventionnel 66

C. Elaboration de composites pré-frittés 76

D. Caractérisations électriques des matériaux « crus » 81

E. Analyse de la conductivité effective et de l'énergie d'activation 86

F. Estimation de la température pendant le « flash sintering » 92

G. Conclusions 94

Références 96

Chapitre III : Etudes préliminaires

Ce chapitre regroupe des connaissances nécessaires sur les matériaux étudiés avant d'aborder les expériences de « flash sintering » :

- L'étude de la microstructure des comprimés avant frittage

- L'étude du comportement en frittage conventionnel des zircones yttriée (Z8Y-T, Z3Y-T, Z3Y-B) et des composites zircone/alumine, la caractérisation des microstructures des matériaux et de leurs propriétés électriques.

- La caractérisation des comprimés crus et pré-frittés utilisés pour les expériences de flash sintering a été faite. Une attention particulière est portée à la caractérisation électrique des comprimés en fonction de la température afin de mettre en évidence l'importance des caractéristiques des matériaux avant l'application du champ électrique, provoquant le « flash sintering » et de définir certains paramètres d'étude.

Ces résultats serviront de référence pour l'étude du « flash sintering » de ces matériaux dans les chapitres suivants.

A. Microstructure des comprimés « crus »

1. Zircones yttriées

Les échantillons mis en forme par compaction avant frittage ont été observés sur fractographie (Figure III. 1). La densité relative des échantillons crus est fixée à 49±1% (*Cf.* chapitre II). Les comprimés des deux poudres TOSOH (Z3Y-T et Z8Y-T) présentent des grains aux morphologies similaires. Les comprimés réalisés avec les poudres BAIKOWSKI (Z3Y-B) semblent posséder des grains plus petits avec une plus forte dispersion de tailles. Les analyses BET confirment ces observations (Tableau III. 1). Les comprimés de Z3Y-B ont une surface spécifique d'environ 31m²/g (ΦBET moyen de 31nm), alors que les comprimés Z3Y-T et Z8Y-T, ont des surfaces spécifiques plus faibles, respectivement 17 et 13 m²/g (ΦBET moyen de 55 et 73 nm).

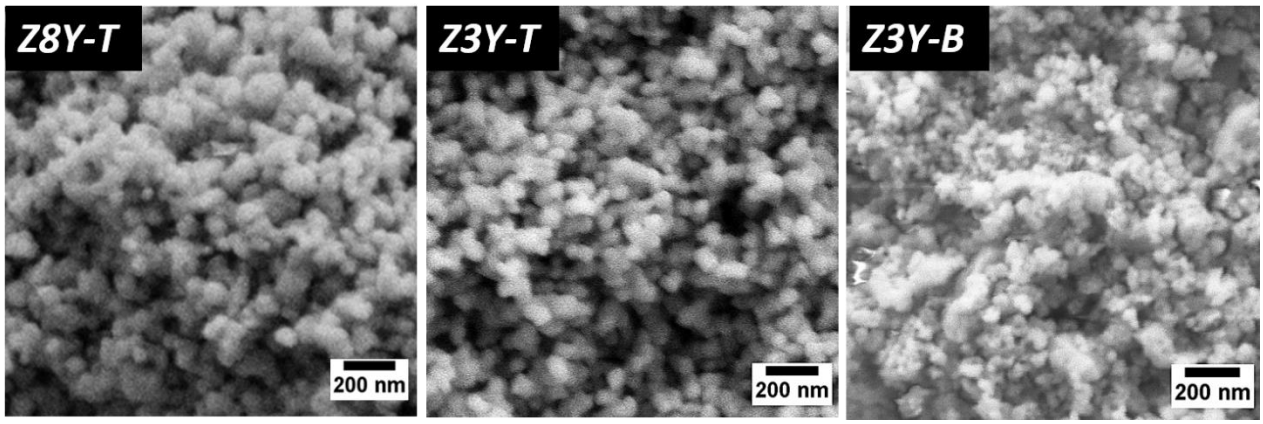

Figure III. 1: Fractographies des comprimés crus (densité relative ρ=49±1%) de : a) Z8Y-T, b) Z3Y-T et c) Z3Y-B

	Z3Y-B	Z3Y-T	Z8Y-T
Surface BET (m2/g)	31	17	13
Taille de cristallites « BET » nm	31	55	73

Tableau III. 1 : Surfaces BET des poudres et tailles de cristallites correspondantes

2. Composites zircone/alumine

Les comprimés de composites contenant 0, 20, 40, 60 et 80 %vol. Al_2O_3 ont été mis en forme par pressage (*Cf.* Chapitre II). Les composites possèdent tous la même densité relative après pressage (49±1%). La Figure III. 2 permet d'observer que le comprimé sans alumine semble posséder une taille de grain plus fine que les autres compositions. Concernant les comprimés de composites, l'observation en électrons rétrodiffusés nous permet de vérifier la présence des deux phases la zircone apparaît en clair alors que l'alumine apparait en foncé. L'augmentation de la proportion d'alumine dans le composite ne semble pas modifier sa microstructure à cru.

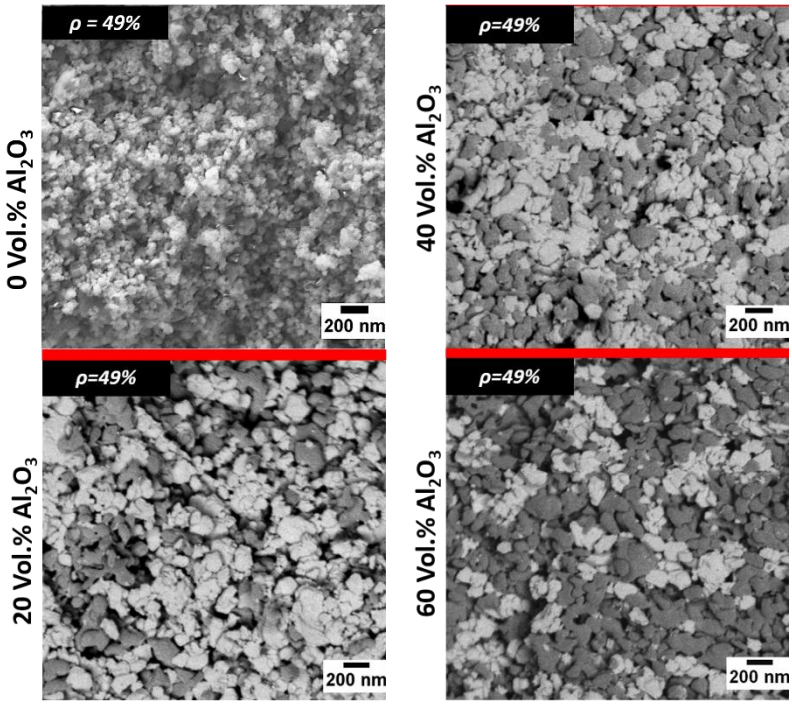

Figure III. 2 : Microstructures des comprimés de composites crus (grains de ZrO_2 clairs et grains d'Al_2O_3 sombres)

La Figure III. 3 montre les analyses BET effectuées sur ces compacts crus. On observe que la surface BET de la zircone yttriée sans alumine est beaucoup plus élevée que celle des autres composites. Ce qui confirme les observations faites par microscopie électronique. L'insertion de l'alumine dans un compact de zircone yttriée entraîne une chute de la surface spécifique. Mais selon le taux d'alumine présent, S_{BET} varie très peu au-delà de 20%vol. Al_2O_3.

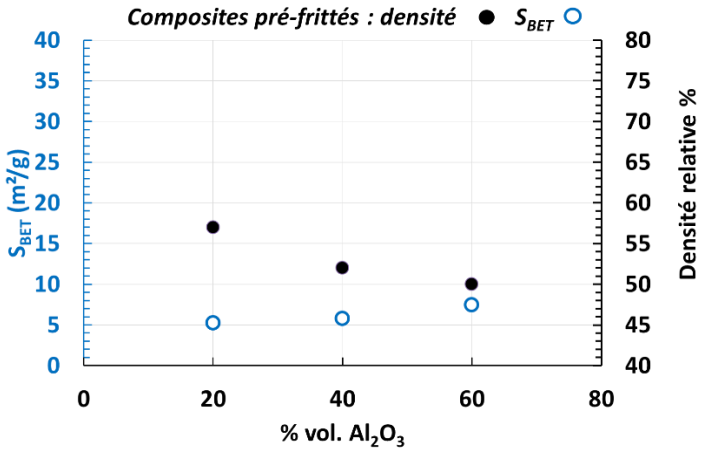

Figure III. 3 : Evolution de la surface spécifique (BET) en fonction du taux d'alumine dans le composite : Cas d'échantillons crus et pré-frittés (10°C/min ; 1100°C-8h).

B. Frittage conventionnel

3. Zircones yttriées

a) Densification et microstructure

Les comprimés d'une densité à cru de 49 ± 1% des trois poudres de zircone étudiées (Z3Y-T, Z8Y-T et Z3Y-B), ont été frittés sous air à 1500°C pendant 2h en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min. L'évolution du retrait en fonction de la température pour les trois échantillons est présentée sur la Figure III. 4.

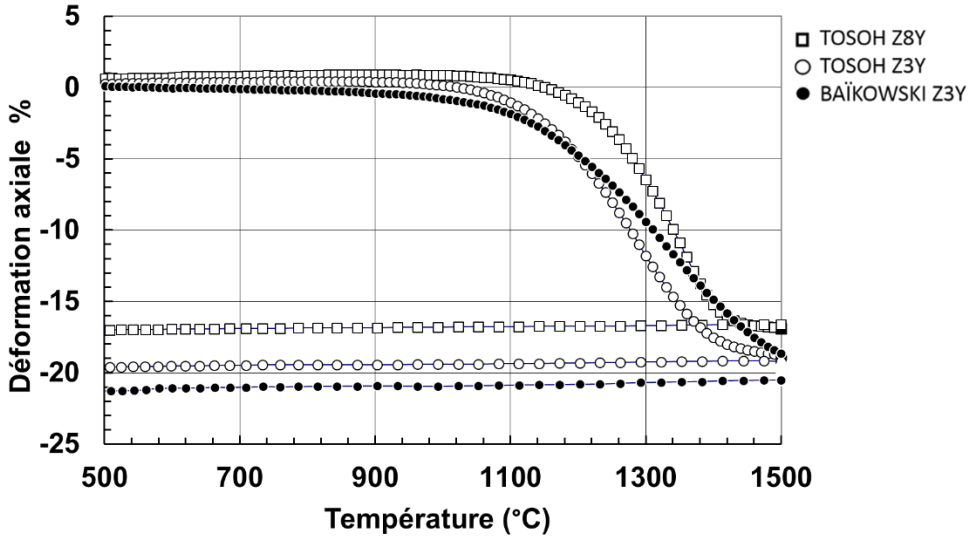

Figure III. 4 : Courbes de retrait en fonction de la température des comprimés de zircone yttriée Z8Y-T, Z3Y-T et Z3Y-B au cours du cycle de frittage conventionnel (10°C/min, 1500°C-2h).

La densification de ces trois matériaux pendant la montée en température débute à des températures différentes. La poudre Z8Y-T dopée à 8% ne commence sa densification qu'aux alentours de 1200°C, alors que pour les poudres dopées à 3% (Z3Y-B et Z3Y-T) un début de densification est observé respectivement à 1000°C et 1100°C (Figure III. 4). Le début de la densification est considéré lorsque le retrait atteint une valeur de 2% sur la courbe.

La zircone Z3Y-B fournie par BAIKOWSKI présente un début de retrait précoce et progressif par rapport à Z3Y-T de TOSOH. Ceci peut être dû à la présence en plus grande quantité de la phase monoclinique dans la poudre BAIKOWSKI. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que le rapport phase monoclinique/phase quadratique était de 65/35 dans le cas de Z3Y-B et de 25/75 dans le cas de Z3Y-T. Lors de la montée en température, la transformation de la phase monoclinique en phase quadratique entraîne une variation de volume d'environ -4%. La forte proportion de phase monoclinique dans Z3Y-B pourrait expliquer, d'une part, le début précoce et progressif du retrait apparent et d'autre part l'écart de retrait

linéaire (environ 1%) observé entre les deux zircones Z3Y vers 900°C. Si on tient compte de ces effets, on peut considérer que les deux poudres possèdent un début de densification par frittage autour de 1100°C.

Le retrait de la poudre Z3Y-B est cependant plus lent, et décalé en température par rapport à la poudre Z3Y-T. Un retrait significatif (2%) est observé pendant le palier à 1500°C pour Z3Y-B, alors que le retrait de Z3Y-T n'évolue pas significativement pendant ce palier. Il est possible que cette évolution traduise une différence de taille de grains après la transformation de la phase monoclinique, ou que ce soit une conséquence des différences de pureté. La poudre à 8% d'yttrium, malgré un début de retrait à plus haute température, atteint son retrait maximal avant le palier, vers 1450°C.

A l'issue du cycle de frittage, les matériaux obtenus sont denses à plus de 95%. Z3Y-B présente cependant une densité relative finale inférieure (95%) à celle des deux autres poudres de zircone (98%), malgré l'évolution au cours du palier à 1500°C. Les retraits finaux observés sur les courbes dilatométriques ne traduisent pas ces différences puisque, par exemple, le retrait de la poudre 8Y est le plus faible alors que la densité obtenue est la plus élevée. Les erreurs de mesures introduites par la variation de volume provoquée par la transformation de phase monoclinique à tétragonale, ainsi que par les coefficients de dilatation thermique des différentes phases (0,3%), font que les courbes de retrait ne peuvent pas être comparées de façon absolue. Nous tiendrons compte uniquement de la densité finale relative et non du pourcentage de retrait mesuré.

En observant la microstructure des échantillons obtenus (Figure III. 5), on note que les tailles des grains de zircone Z3Y-T (Figure III. 5b) et Z3Y-B (Figure III. 5c) sont plus petites que celle de la zircone Z8Y-T (Figure III. 5a).

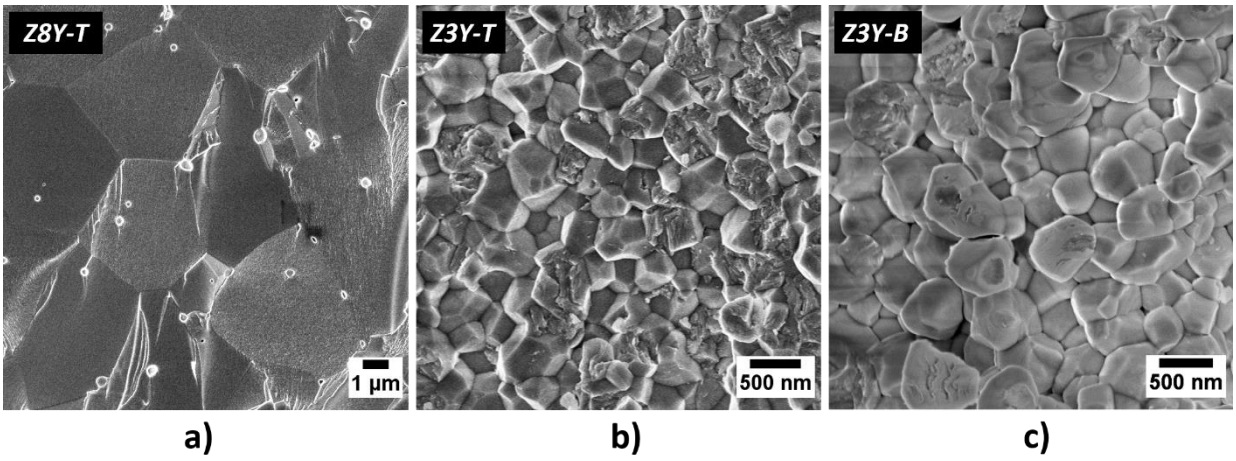

Figure III. 5 : Microstructures après frittage conventionnel 10°C/min 1500°C- 2h a) zircone Z8Y-T ρ = 98%, b) zircone Z3Y - T ρ = 98% et c) zircone Z3Y-B ρ = 95%

Les tailles moyennes des grains de ces deux zircones quadratiques après le cycle de frittage utilisé sont respectivement d'environ 320 nm et de 500 nm. Ceci peut être expliqué par la teneur en yttrium de la zircone. En effet, pour un taux d'yttrium de 3% molaire, le phénomène de grossissement de grain est retardé par le phénomène de « phase partitioning » [1] [2]. Les poudres fabriquées par chimie douce présentent une répartition de l'yttrium très homogène, mais à la température de frittage de 1500°C le diagramme d'équilibre des phases [3] indique la présence simultanée de 2 phases (25 % cubique à 7,5% molaire d'Y_2O_3 et 75 % quadratique à 1,8 % d'Y_2O_3). En d'autres termes, certains grains doivent s'appauvrir et d'autres s'enrichir en yttrium pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ceci diminue la mobilité des joints de grains et provoque donc un retardement du grossissement des grains. Plus les poudres sont pures, plus l'équilibre thermodynamique est atteint lentement et plus le phénomène de « phase partitioning » est lent. La diffraction des rayons X a confirmé l'élimination totale de la phase monoclinique après le cycle de frittage conventionnel (1500°C- 2h à 10°C/min) dans le cas de la zircone TOSOH. Ce qui n'est pas le cas pour la zircone BAIKOWSKI, avec l'apparition de pics caractéristiques de la phase monoclinique. L'absence ou la présence de transformation de la phase quadratique en phase monoclinique au cours du refroidissement est conditionnée par la taille de grains après frittage mais également par la qualité (pureté et homogénéité de la composition chimique) de la poudre. Les résultats indiquent que la poudre Z3Y-T présenterait une qualité supérieure à la poudre Z3Y-B en termes de pureté chimique et de croissance de grain.

Au cours du frittage à 1500°C le diagramme d'équilibre [3] indique que les zircones à 8 % molaire d'Y_2O_3 (Z8Y-T) sont entièrement en phase cubique. La croissance de grains n'est pas ralentie par le phénomène de « phase partitioning » propre aux zircones biphasées (3Y). La taille moyenne des grains est estimée aux alentours de 3,4 µm.

b) Propriétés électriques

La Figure III. 6 présente les diagrammes d'impédance obtenus à 350°C pour les échantillons Z3Y-T, Z8Y-T et Z3Y-B frittés conventionnellement. Les trois échantillons présentent des diagrammes d'impédance constitués par deux demi-cercles, un aux hautes fréquences (bulk) et un autre aux basses fréquences (bloqueur). Les deux demi-cercles des échantillons Z3Y-T et Z3Y-B présentent des distributions de fréquences similaires mais ils se différencient par leurs amplitudes. L'échantillon Z8Y-T présente le demi-cercle aux basses fréquences difficilement observable à cette échelle, ce qui témoigne de la faible densité de bloqueurs (joints de grains et porosité) (*Cf.* Chapitre II) au sein du matériau. Ceci est en accord

avec les observations faites en microscopie électronique à balayage montrant une taille de grains élevée (Figure III. 5). Les paramètres caractéristiques de chaque matériau déduits par le lissage des diagrammes à l'aide du logiciel ZView sont donnés dans le Tableau III. 2.

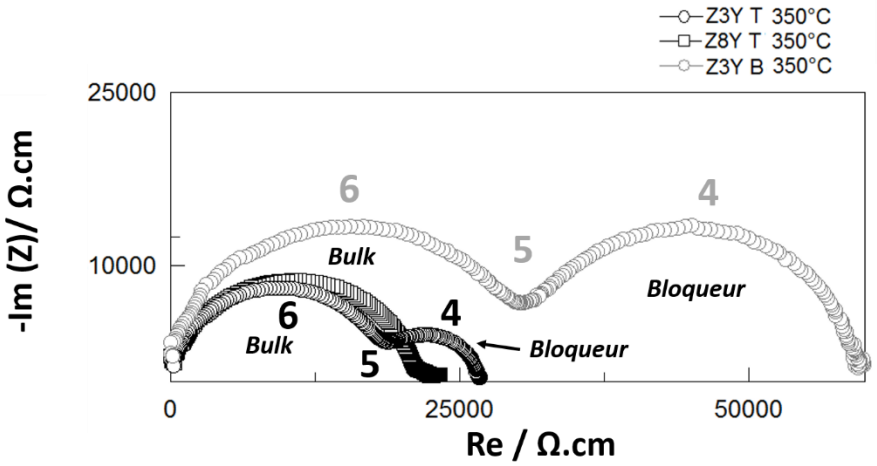

Figure III. 6 : Diagrammes d'impédance à 350°C des échantillons de zircones yttriées frittées conventionnellement (10°C/min 1500°C-2h) Z8Y-T, Z3Y-T et Z3Y-B (les chiffres correspondent aux fréquences : N pour 10^N Hz).

Echantillons	R_{bulk} (Ω.cm)	C_{bulk} (F/cm)	f^0_{bulk} (Hz)	$R_{blocage}$ (Ω.cm)	$C_{blocage}$ (F/cm)	$f^0_{blocage}$ (Hz)	R_{totale} (Ω.cm)
Z3Y-B	30200	$5{,}4.10^{-12}$	$1{,}17.10^{6}$	29840	$5{,}1.10^{-10}$	$1{,}05.10^{4}$	60040
Z3Y-T	20802	$6{,}4.10^{-12}$	$1{,}20.10^{6}$	9570	$9{,}2.10^{-10}$	$1{,}80.10^{4}$	30372
Z8Y-T	23838	$5{,}8.10^{-12}$	$1{,}14.10^{6}$	1821	$4{,}3.10^{-09}$	$2{,}17.10^{4}$	25821

Tableau III. 2 : Paramètres déduits des diagrammes d'impédance présentés sur la Figure III. 6

Nous pouvons remarquer que les valeurs des capacités et des fréquences de relaxation obtenues pour l'arc de cercle « bulk », C_{bulk} et f^0_{bulk}, sont très proches, indiquant la similitude des trois matériaux. Les valeurs de capacitances de l'ordre de $5x10^{-12}$ F/cm et une fréquence de relaxation de 10^6Hz à 350°C, sont caractéristiques des zircones dopées à l'yttrium. En revanche, les résistances R_{bulk} et $R_{bloqueurs}$ de la zircone Z3Y-B sont plus élevées, que les résistances R_{bulk} et $R_{bloqueurs}$ de la zircone Z3Y-T. Ceci peut être expliqué par la présence après frittage de phase monoclinique dans le fritté Z3Y-B. Comme la phase monoclinique est moins conductrice que la phase quadratique, sa présence impliquerait une augmentation de la résistance du matériau. La résistance de blocage ($R_{bloqueurs}$) des échantillons des zircones quadratiques est plus élevée que celle obtenue pour la zircone cubique. Cela est lié à la taille de grains plus petite des zircones quadratiques frittées (Figure III. 5).

Dans cette étude nous nous sommes intéressés principalement à l'évolution de la résistance totale de l'échantillon en fonction de la température. Les mesures de conductivité des trois matériaux ont été effectuées entre 350°C et 800°C tous les 50°C, en utilisant un palier de stabilisation en température de 30 min à chaque température (*Cf.* Chapitre II). Les résultats sont présentés sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure III. 7.

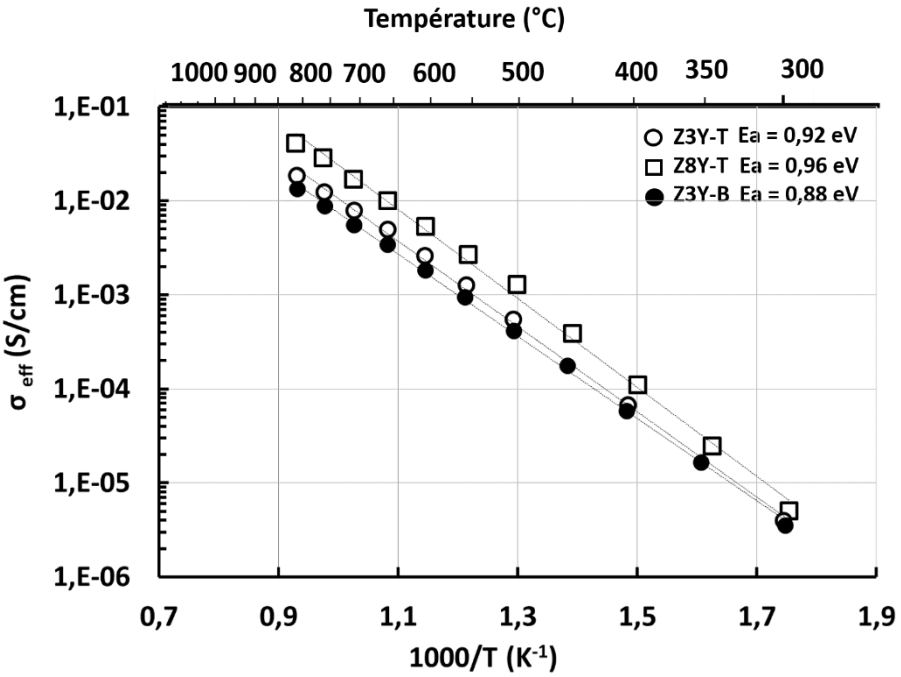

Figure III. 7 : Evolution de la conductivité effective en fonction de l'inverse de la température (300°C-800°C) des zircones Z3Y-T, Z8Y-T et Z3Y-B frittées conventionnellement (10°C/min 1500°C-2h)

L'énergie d'activation apparente de la conductivité totale, calculée à partir des courbes d'Arrhenius, pour la zircone Z8Y-T est de 0,96 eV, celle de la zircone Z3Y-T est de 0,92 eV, et celle de la zircone Z3Y-B est de 0,88 eV. Elles ont été calculées entre les points à 350 et 700°C car au-delà, les points s'écartent du comportement linéaire et donc l'énergie d'activation diminue. Ces valeurs sont très proches et concordent avec celles de la littérature [4][5]. Badwal *et al* [4] en étudiant l'évolution des propriétés de conduction de la zircone en fonction du taux d'yttrium ont mesuré des énergies d'activation de conduction des TZP (quadratiques) de 0,95 eV entre 400 et 500°C et de 0,80 eV entre 850 et 1000°C. Pour les zircones YSZ (cubiques) elles seraient de 1,01 eV entre 400 et 500°C puis de 0,91 eV entre 850 et 1000°C.

Les trois zircones présentent des énergies d'activation similaires, ce qui confirme un mécanisme de conduction similaire. Dans le cas de la zircone dopée, le mécanisme de conduction est assuré par les lacunes d'oxygène (*Cf.* chapitre *II*) et la conductivité dépend du taux de lacunes et donc du taux de dopage en yttrium. C'est pour cela que la Z8Y-T présente une conductivité plus élevée que les deux zircones Z3Y. En revanche, pour pouvoir comparer les matériaux avec le même taux de dopage, les impuretés de la poudre sont à prendre en compte. Les faibles différences entre les valeurs d'énergies d'activation des deux zircones Z3Y-T et Z8Y-B sont essentiellement due à la chimie de la poudre, à ses conditions de fabrication qui ne peuvent pas être rigoureusement identiques et à la nature des phases présentes (pureté de la poudre, concentration en phase monoclinique).

4. Composites zircone-alumine denses

a) Densification et microstructure

Les composites étudiés (Z3Y-B + *x* %vol. Al_2O_3) ont été frittés en utilisant une vitesse de chauffe de 10°C/min et un palier de 2 h à 1500°C.

Au cours du cycle de frittage, le début de la densification varie selon la composition chimique du composite. L'ajout d'alumine entraîne un décalage des courbes de frittage vers les hautes températures (Figure III. 8).

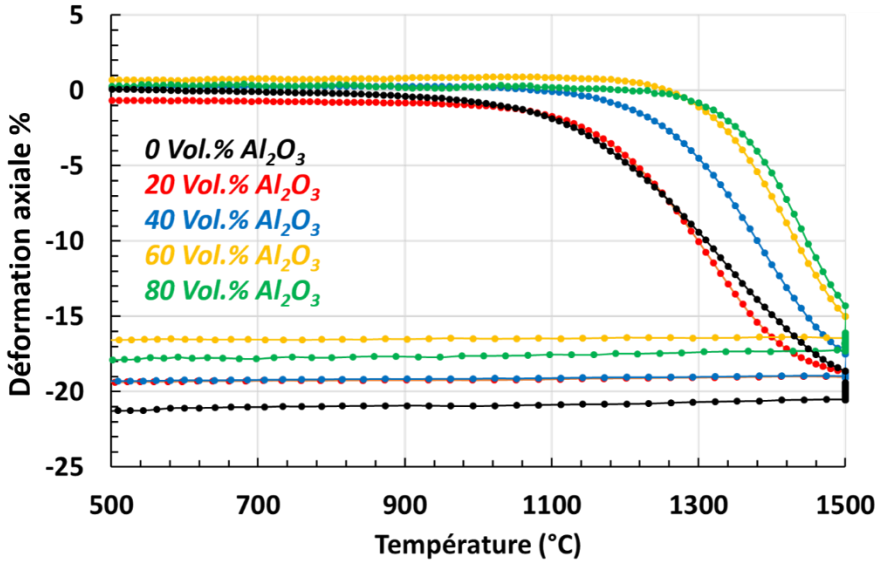

Figure III. 8 : Courbes de retrait au cours de frittage conventionnel 10°C/min 1500°C-2h correspondant aux matériaux composites zircone-alumine

Afin de mieux observer les débuts de densification, les courbes de retraits ont été remises au même niveau à partir de 500°C (Figure III. 9). Les débuts du retrait pour les faibles teneurs (0 et 20%) en alumine sont proches. Ils se situent aux alentours de 1100°C. Les variations entre 20 et 40% et entre 40 et 60% sont par contre beaucoup plus fortes : de l'ordre de 100°C. Le ralentissement de la densification par l'ajout d'une seconde phase est bien connu dans la littérature [6]. Il est expliqué par le fait que les particules d'alumine entravent le retrait du composite aux basses températures (<1300°C). A ces températures, seule la zircone se densifie significativement, et l'alumine joue un rôle d'obstacle à la densification. Le retard de la densification serait donc lié à un effet mécanique induit par des particules d'alumine. Cet effet devient fort lorsque la quantité d'alumine est suffisante pour former un réseau continu d'alumine (percolation) plus ou moins « bloquant » : c'est vraisemblablement ce qui se produit autour de 40% d'alumine. Pour les températures supérieures à 1300°C, la densification de

l'alumine est activée [6] ce qui permet aux composites d'avoir un retrait significatif conduisant à la densification

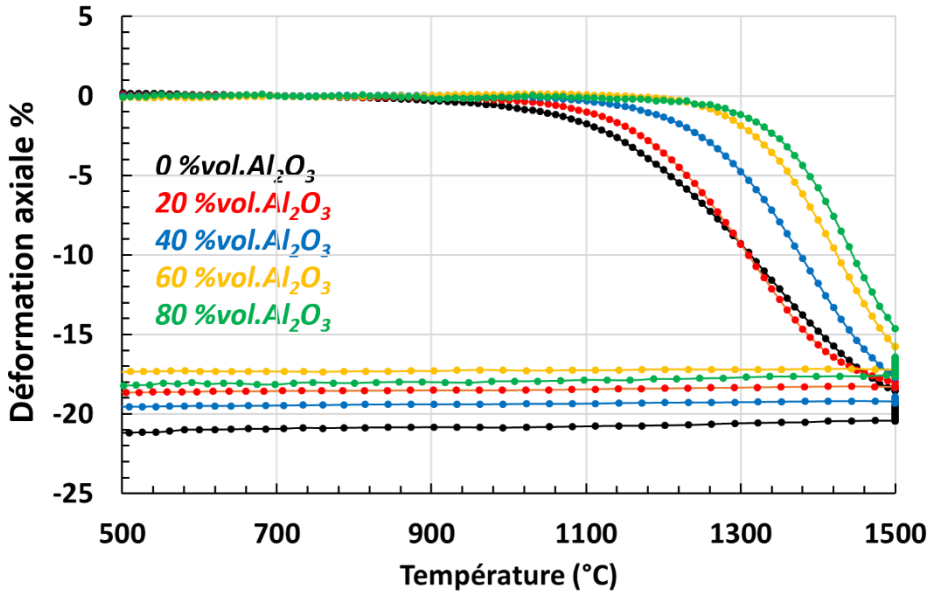

Figure III. 9 : Courbes de retrait au cours de frittage conventionnel 10°C/min 1500°C-2h, correspondant aux matériaux composites zircone-alumine, remises à zéro à 500°C

Pour l'ensemble des composites, la densification se poursuit pendant le palier à 1500°C. Après le cycle de frittage conventionnel, les composites présentent une densité relative finale supérieure ou égale à 95% ; le matériau le plus poreux est le fritté de zircone sans alumine (Z3Y-B + 0%vol. Al_2O_3). On peut remarquer que le classement des densités finales ne correspond pas aux courbes de retrait : ce phénomène est lié à l'anisotropie de retrait qui est comprise entre 3 et 4% ainsi qu'à des erreurs systématiques.

La microstructure des composites après le cycle de frittage complet est présentée sur la Figure III. 10. Les images obtenues en électrons rétrodiffusés (avec ESB) permettent de distinguer la phase zircone (claire) et la phase d'alumine (foncée), alors que les images Inlens montrent bien les joints de grains marqués par l'attaque thermique. La microstructure est constituée de grains des deux phases, qui sont répartis de façon assez homogène. Même à faible teneur en alumine (20%), on voit que les grains d'alumine sont regroupés en petits amas. Pour des fractions supérieures à 40%, ces amas forment vraisemblablement un réseau 3D continu, l'alumine et la zircone formant deux réseaux interconnectés. Pour 80% d'alumine, le réseau d'alumine apparaît comme une matrice même sur les images en 2D. On peut noter que les microstructures à 40% et 60% d'alumine ne sont pas symétriques l'une de l'autre, ce qui est probablement dû à la différence de taille de grains entre les poudres initiales et à des frittages intrinsèquement différents de chaque phase.

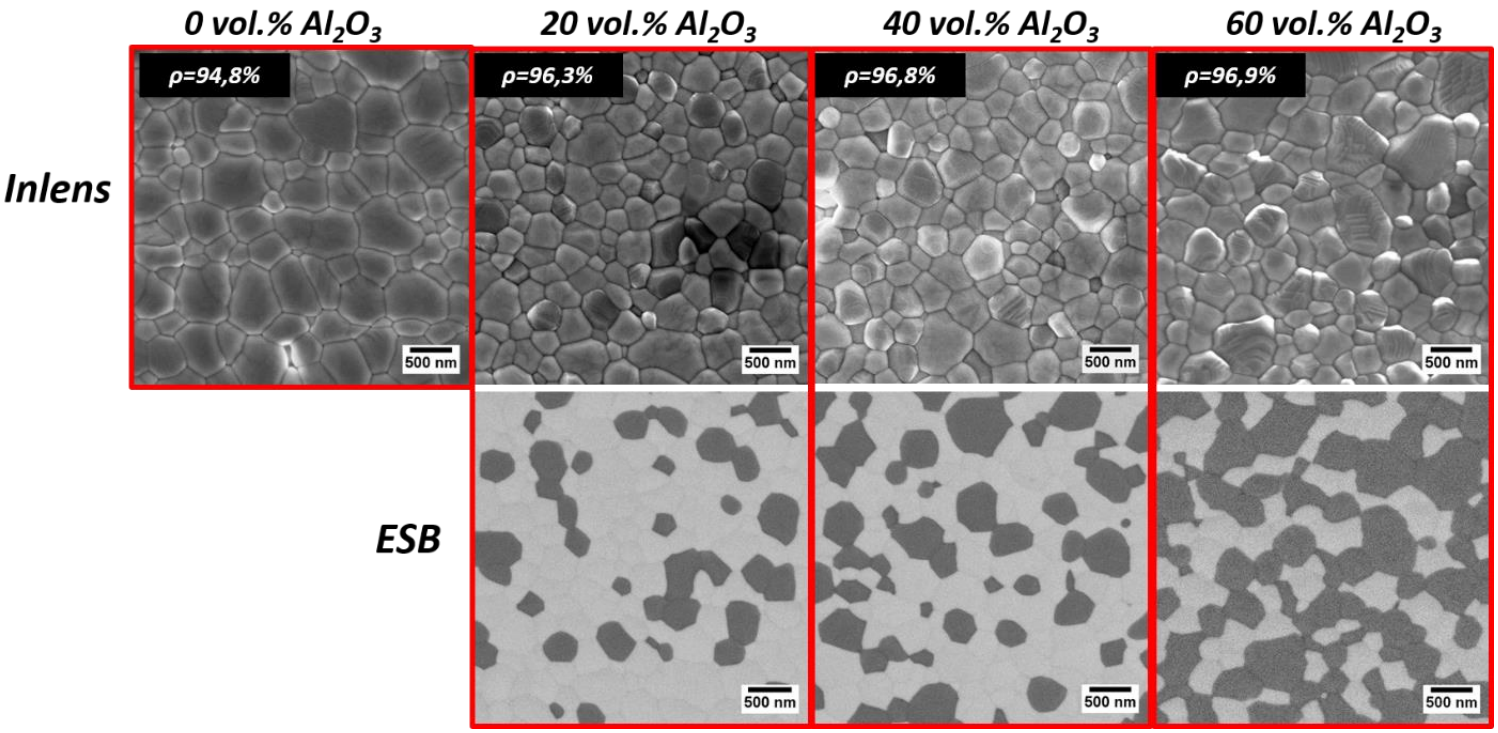

Figure III. 10 : Microstructures des composites zircone-alumine après frittage conventionnel (sections polies et attaquées thermiquement, images MEB en mode InLens et ESB (phase sombre = alumine)

Les mesures de taille de grains dans chaque phase du composite (Figure III. 11) montrent que la taille des grains de zircone diminue quand la teneur en alumine augmente, alors que la taille des grains d'alumine a tendance à augmenter avec sa proportion dans le composite. Les deux phases étant immiscibles, le grossissement de grains est géométriquement contraint par les grains de la phase complémentaire : plus une phase est en faible quantité, plus ses contacts avec les grains voisins sont limités.

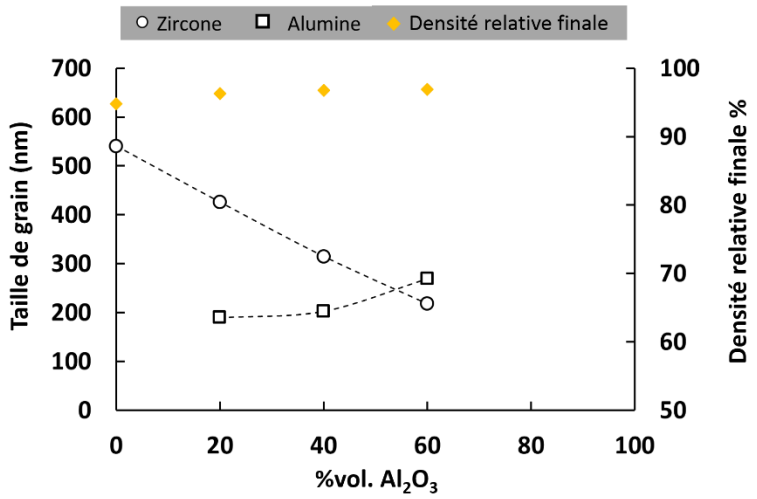

Figure III. 11 : Evolutions des tailles des grains des différentes phases, selon la teneur en alumine des composites frittés conventionnellement

b) Propriétés électriques

L'analyse des propriétés électriques des composites a été limitée à la composition (80 %vol.Z3Y-B + 20%vol. Al_2O_3) avec l'objectif d'illustrer l'influence de l'ajout d'une phase isolante dans une matrice conductrice. La Figure III. 12 compare le diagramme d'impédance obtenu à 350°C pour l'échantillon composite avec celui obtenu pour l'échantillon sans alumine (Z3Y-B). En les observant globalement, on voit que les deux diagrammes présentent deux arcs de cercles (bulk et bloqueur) et que l'ajout de l'alumine fait augmenter les diamètres correspondants entrainant l'augmentation de la résistivité globale.

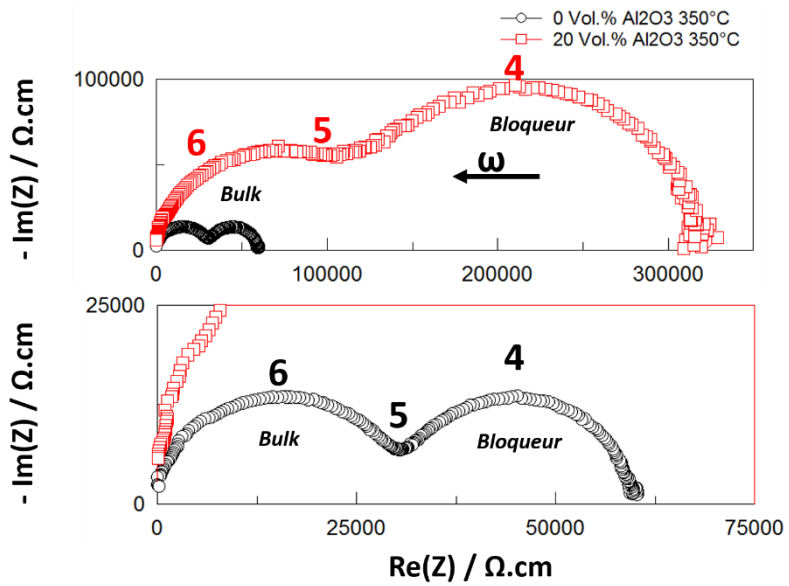

Figure III. 12 : Diagrammes d'impédance à 350°C du composite Z3Y-B +20 %vol. Al_2O_3 et de Z3Y-B +0 %vol. Al_2O_3 frittés conventionnellement, représentés à deux échelles différentes (les chiffres correspondent aux fréquences : N pour 10^N Hz)

Les valeurs des paramètres caractéristiques de chaque matériau, déduites des diagrammes montrent clairement que l'ajout de 20 % en volume d'alumine augmente fortement la résistance du matériau (Tableau III. 3). On observe aussi que la fréquence f^0 du demi-cercle aux hautes fréquences (bulk) est plus faible pour le composite. Ces résultats confirment les résultats obtenus auparavant [7]. Ils démontrent que, dans le cas des matériaux composites denses, ce demi-cercle bulk représente les propriétés électriques de la matrice conductrice, mais qu'il est modifié par la deuxième phase. La modification est due à la fraction volumique et à la constante diélectrique de la phase isolante.

Echantillon	R_{bulk} (Ω.cm)	C_{bulk} (F/cm)	f^0_{bulk} (Hz)	$R_{blocage}$ (F/cm)	$C_{blocage}$ (F/cm)	$f^0_{blocage}$ (Hz)	R_{totale} (Ω.cm)
Z3Y-B	30200	$5,4.10^{-12}$	$1,2.10^{6}$	29840	$5,1.10^{-10}$	$1,05.10^{4}$	60040
composite Z3Y-B +20 %vol	117900	$3,8.10^{-12}$	$3,5.10^{5}$	202300	$7,6.10^{-10}$	$1,03.10^{4}$	320200

Tableau III. 3 : Paramètres déduits des diagrammes d'impédance présentés sur la Figure III. 12

Le demi-cercle « bloqueurs » obtenu à basse fréquence du composite avec 20 %vol. d'Al_2O_3 est plus conséquent que dans le cas de Z3Y-B. Cette différence avec la zircone sans alumine rappelle que la phase d'alumine insérée dans le matériau est une phase isolante, qui bloque les porteurs de charge et augmente ainsi la réponse du deuxième demi-cercle. Cependant les fréquences $f^0_{blocage}$ des deux demi-cercles sont très proches, indiquant que le mécanisme de blocage est de même nature dans les deux matériaux [8].

Comme dans le cas des échantillons de zircone, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la conductivité effective du matériau composite en fonction de la température (Figure III. 13). Ces résultats mettent en évidence que l'ajout de 20 %vol. d'Al_2O_3 diminue la conductivité du matériau dans toute la gamme de température.

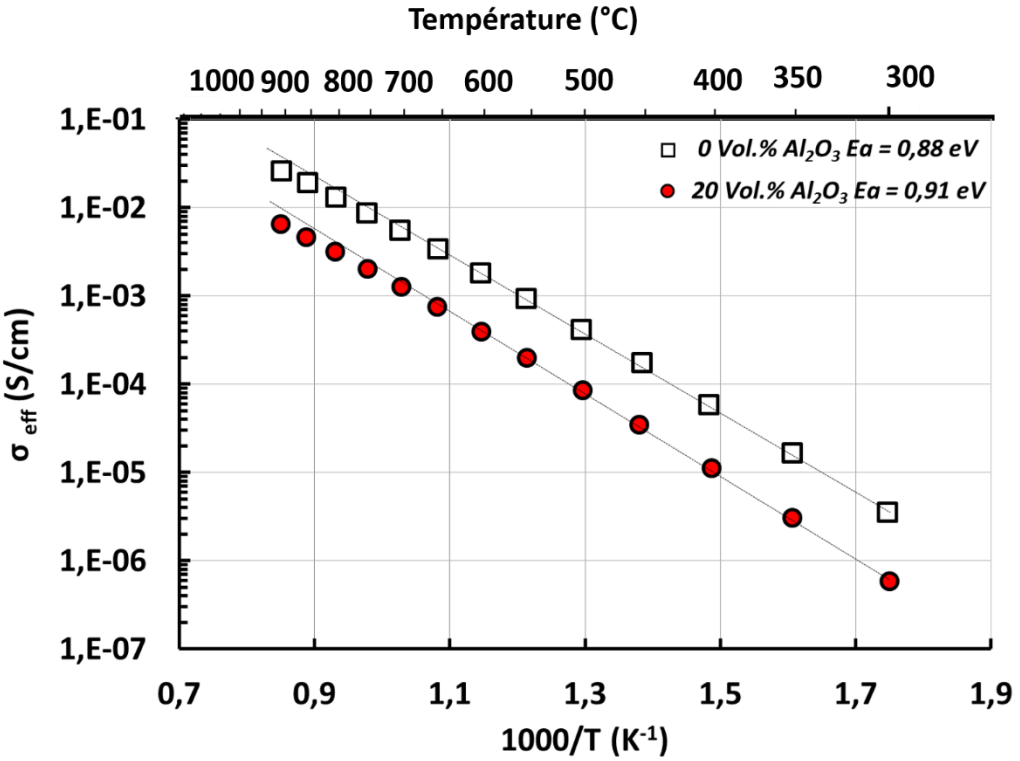

Figure III. 13 : Conductivité en fonction de l'inverse de la température (300°C-900°C) et énergies d'activations des matériaux frittés conventionnellement (10°C/min 1500°C-2h) contenant 0 et 20 %vol.Al_2O_3

Les énergies d'activation calculées (calculées entre les points à 350 et 700°C) pour les matériaux à 0 et 20 %vol. Al_2O_3 sont respectivement de 0,88eV et 0,91eV. Ces données sont

très voisines pour les deux matériaux et sont confirmées par la littérature [9]. Dans le cadre d'étude de compositeYSZ-Al_2O_3, Steil *et al* [10] obtiennent des valeurs d'énergies d'activation de 0,9 eV pour les céramiques à base de zircone stabilisée.

La variation de la proportion de phase isolante (alumine) dans un composite à base de zircone (TZP), n'affecte pas la valeur de l'énergie d'activation de la conductivité électrique du matériau. Ceci s'explique par le fait que la conduction s'effectue par les lacunes d'oxygène au sein de la zircone TZP et que, l'alumine n'ayant pas de solubilité dans la zircone, l'ajout d'alumine dans le composite ne modifie pas le mécanisme de conduction. Seule la conductivité globale est diminuée. L'énergie nécessaire à l'activation de la conduction par les lacunes d'oxygène reste toujours la même[9][10][7].

C. Elaboration de composites pré-frittés

1. Caractérisation microstructurale

Des comprimés de composites préfrittés contenant 20, 40 et 60 %vol. Al_2O_3 ont été élaborés, afin d'étudier le procédé de flash sintering à partir de matériaux ayant une microstructure de départ différente.

Le cycle de pré-frittage appliqué a été de 10°C/min-1100°C-8 h. La Figure III. 14, montre qu'après ce cycle de pré-frittage, la surface BET des échantillons a fortement chuté. En effet, globalement la surface spécifique des composites est divisée par 2. Le pré-frittage entraîne également une densification macroscopique des composites variables selon la teneur en alumine. Ceci est en accord avec les observations faites sur le début de densification dans la première partie du chapitre. La densité des comprimés a augmenté pour les faibles teneurs en alumine (20 et 40%vol.Al_2O_3) mais très peu pour les composites à 60%vol. Al_2O_3 (Figure III. 14).

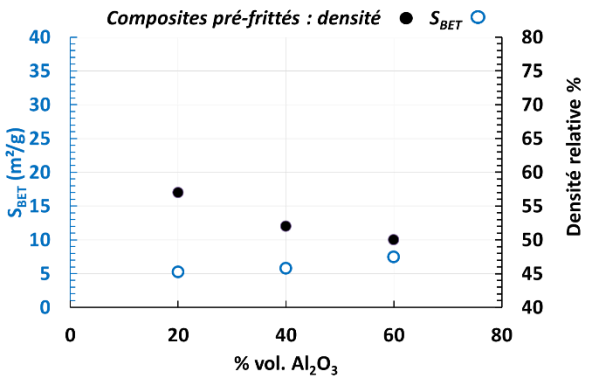

Figure III. 14 : Evolution de la surface spécifique (BET) en fonction du taux d'alumine dans le composite : Cas d'échantillons pré-frittés (10°C/min ; 1100°C-8h).

La Figure III. 15, présente les microstructures des comprimés avant et après pré-frittage. Des modifications microstructurales sont visibles sur les fractographies d'échantillons. Les grains de zircone et d'alumine ont grossi, se regroupant et coalescent en objets plus gros. Ces observations sont en accord avec les mesures de surface spécifique.

La chute de la surface BET des matériaux pré-frittés correspond, pour partie, à l'augmentation de la taille des particules même dans les cas où les densités des échantillons n'évoluent que très faiblement (40 et 60 %vol. Al_2O_3), et pour partie à la consolidation du matériau (formation de contacts/joints de grains entre les particules. Le pré-frittage entraîne donc une consolidation ainsi qu'une évolution de la microstructure des composites.

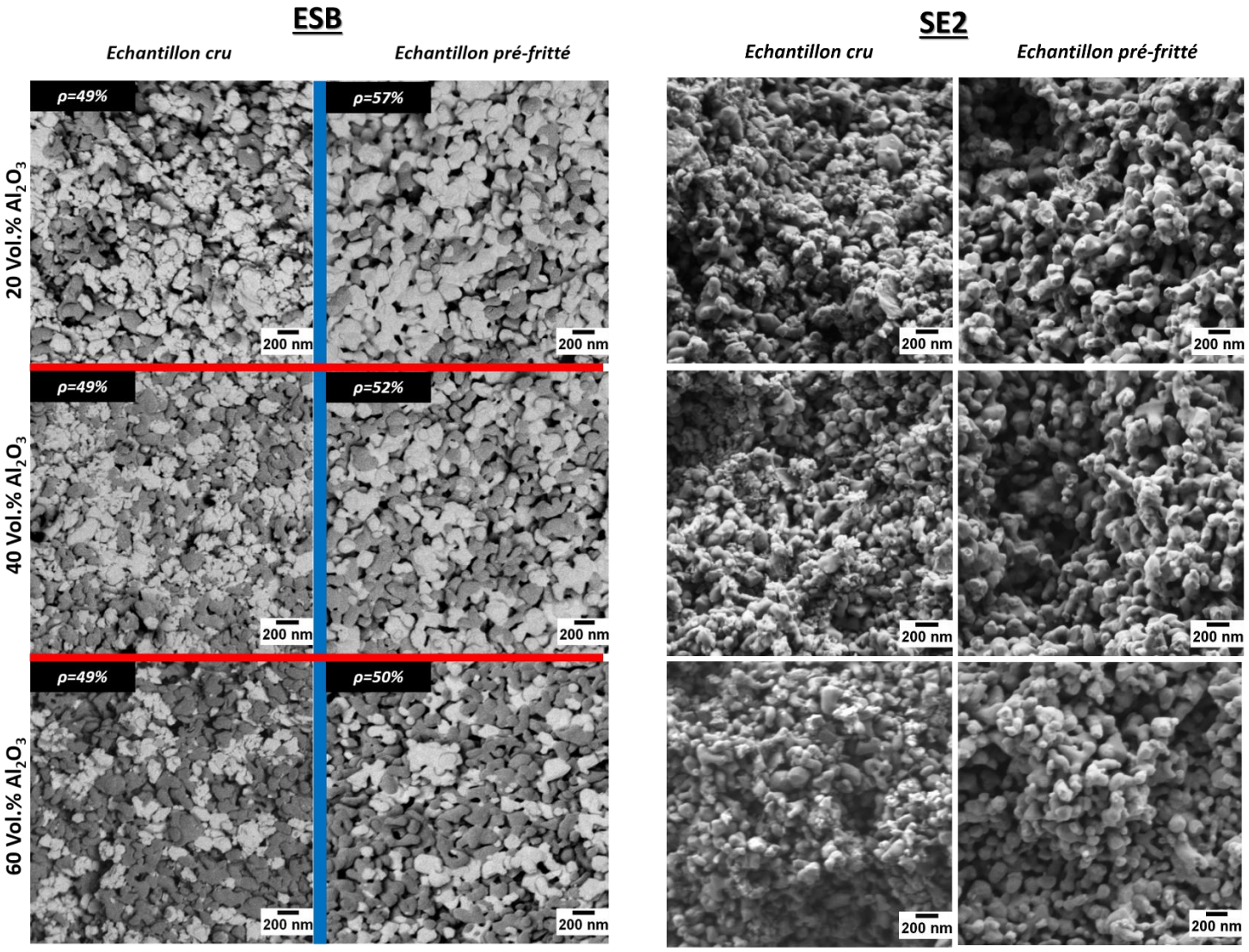

Figure III. 15 : Microstructure des matériaux contenant 20, 40, et 60 %vol. Al_2O_3 avant et après l'étape de pré-frittage (10°C/min-1100°C-8h) avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés(ESB) et en mode SE2.

2. Caractérisation électrique

La Figure III. 16, la Figure III. 17, et la Figure III. 18 présentent les diagrammes d'impédance obtenus pour les composites pré-frittés contenant, respectivement, 20, 40 et 60 % en volume d'alumine. La forme globale des diagrammes évolue peu avec le taux d'alumine et ils semblent être formés par deux demi-cercles. La comparaison avec l'échantillon dense (Figure III. 19) montre la diminution des amplitudes des arcs de cercles avec la diminution de la porosité. Du fait de la complexité de la microstructure de ces matériaux biphasés poreux, l'analyse détaillée des diagrammes est aussi complexe et n'ai pas l'objet de cette étude. Nous nous limiterons à la détermination de la résistance globale des échantillons pour en déduire la conductivité effective des matériaux, paramètre que sera utile dans l'étude du frittage sous courant.

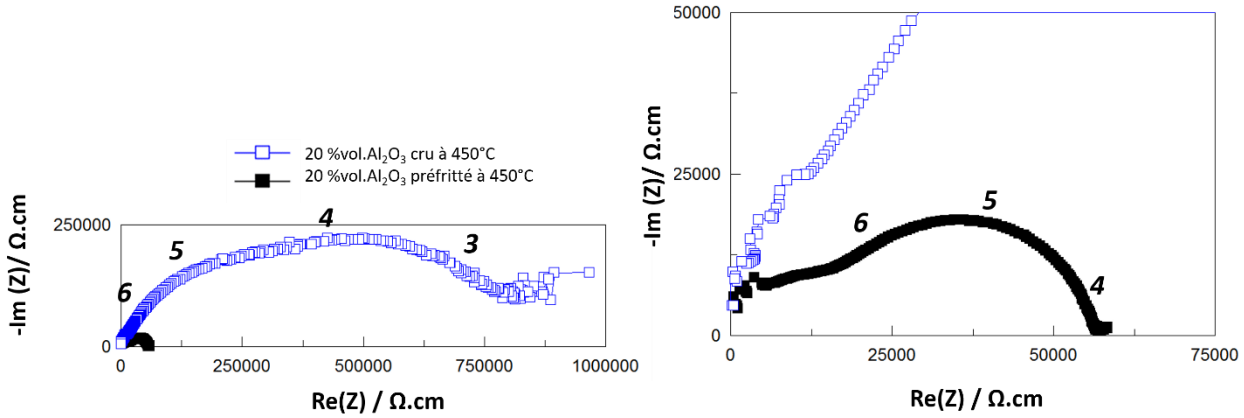

Figure III. 16:Diagrammes d'impédance à 450°C du composite 20%vol. Al_2O_3 cru (ρ=49%), et pré-fritté (ρ=57%)

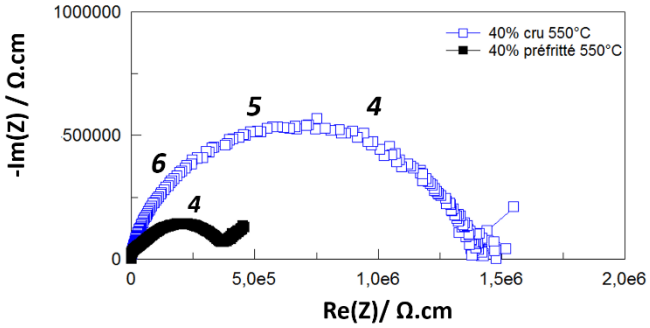

Figure III. 17 : Diagrammes d'impédance à 550°C du composite 40%vol Al_2O_3 cru (ρ=49%) et pré-fritté (ρ=52%)

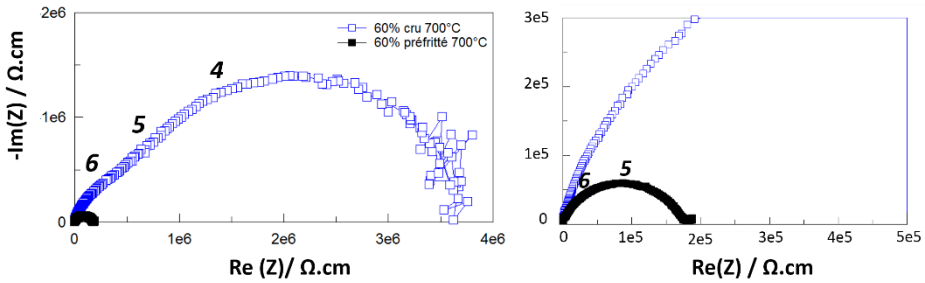

Figure III. 18: Diagrammes d'impédance à 700°C du composite 60%vol. Al_2O_3 cru (ρ=49%) et pré-fritté (ρ=50%)

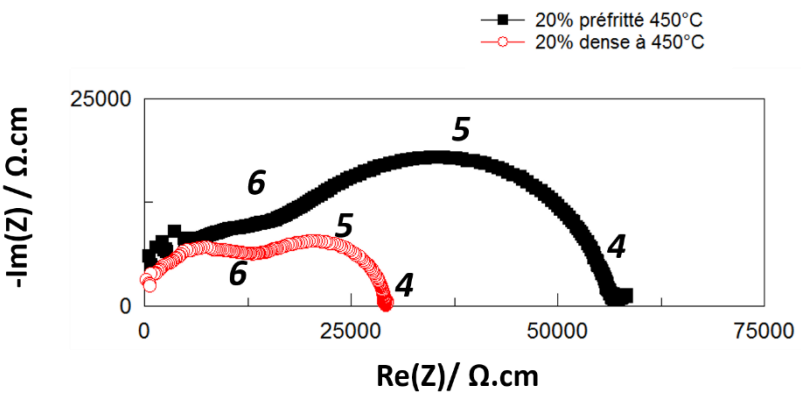

Figure III. 19 : Diagrammes d'impédance à 450°C du composite 20%vol. Al_2O_3 préfritté (ρ=57%) et dense (ρ=96%)

L'évolution de la conductivité effective des échantillons pré-frittés en fonction de la température est montrée sur la Figure III. 20. L'énergie d'activation calculée est indépendante du taux d'alumine et la valeur, voisine de 0,95eV, est proche des valeurs obtenues pour les matériaux denses (Figure III. 13), qui correspondent aux valeurs de la littérature [9][10]. En résumé, on peut dire que le mécanisme de conduction des matériaux biphasés, poreux et denses, est le même et qu'il est gouverné par l'énergie d'activation de la conductivité de la phase conductrice (zircone quadratique).

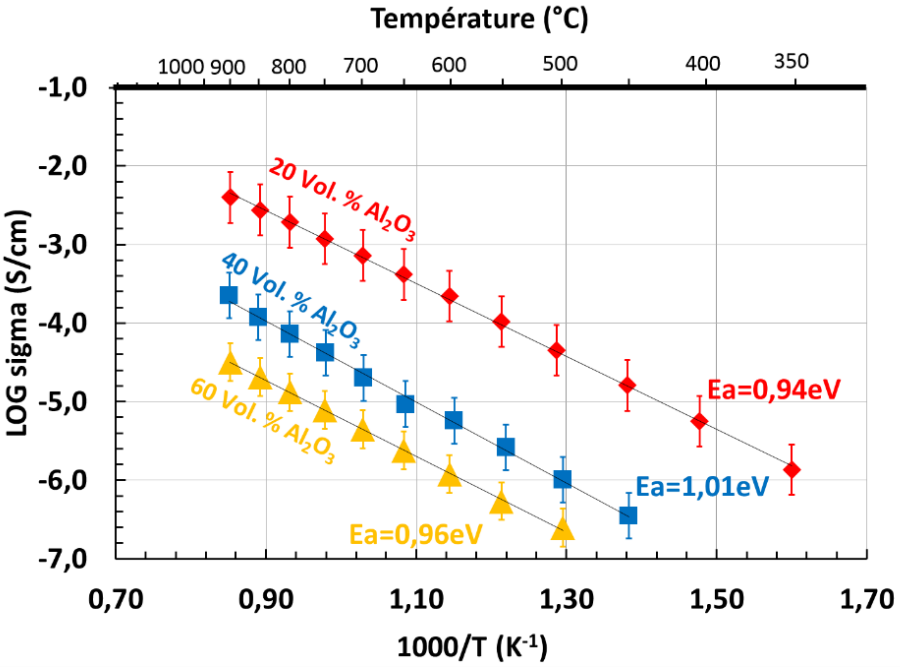

Figure III. 20 : Evolution de la conductivité des composites pré-frittés (1100°C-8 h) avec la température; mesures effectuées lors d'une montée en température de 350 à 900°C

D. Caractérisations électriques des matériaux « crus »

L'étude complète du procédé de « flash sintering », inclut l'étude des propriétés des échantillons avant le frittage. Cette partie est consacrée à la caractérisation des propriétés électriques des comprimés et de leur évolution avec la température, principalement pour les échantillons composites. Ces résultats serviront de référence pour l'étude du « flash sintering » dans les chapitres suivants.

1. Comprimés de Zircone Yttriée

Les comprimés crus de chaque zircone ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance complexe. Les mesures de résistances présentées dans ce paragraphe ont été faites lors de la première montée en température de l'échantillon (sans cuisson de la laque de platine à 800°C pendant 2h au préalable).

Les diagrammes d'impédances sont analogues à 450°C (Figure III. 21). Les comprimés crus ont une résistivité très élevée (supérieure à 5.10^6 Ω.cm) car ils ne sont pas consolidés. Ils sont principalement faits de mauvais contacts entre les grains de zircone ce qui amène un fort phénomène de blocage, principal effet observable sur ces diagrammes d'impédance. On peut néanmoins estimer les valeurs de conductivité effective correspondantes (Tableau III. 4). Elles se classent dans l'ordre suivant : $R_{0\ Z3Y\text{-}B} > R_{0\ Z8Y\text{-}T} > R_{0\ Z3Y\text{-}T}$. Ces valeurs sont à prendre avec précaution parce qu'elles dépendent de la mise en forme des échantillons.

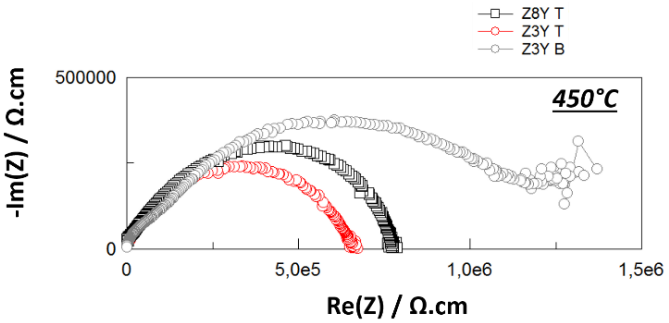

Figure III. 21 : Diagramme d'impédance à 450°C des comprimés crus de zircone Z8Y-T, Z3Y-T et Z3Y-B

Poudre	R_0 à 450°C (Ω.cm)	R_0 à 900°C (Ω.cm)
Z3Y-B	$1,3.10^6$	280
Z3Y-T	$6,5.10^5$	290
Z8Y-T	$7,7.10^5$	230

Tableau III. 4 : Résistivité (Ω.cm) des comprimés de zircone pour les trois types de poudres déduites des mesures d'impédance à 450°C et 900°C

Il est intéressant de comparer les diagrammes d'impédance obtenus à 900°C (température de préchauffage utilisée pour le frittage flash, voir chapitre V). A 900°C (Figure III. 22) les trois matériaux sont devenus plus conducteurs et les diagrammes d'impédance ne présentent pratiquement plus d'arcs de cercle. A cette température les diagrammes permettent d'exploiter seulement la valeur de résistance globale des échantillons qui correspond au point d'intersection du diagramme avec l'axe réel (Tableau III. 4). L'augmentation de la température entraîne une forte diminution des phénomènes de blocages dus aux mauvais contacts grains-grains dans les matériaux étudiés. Cette mesure peut être utilisée car la fréquence des points observés sur l'axe réel sont obtenus à une fréquence supérieure à 10^3 Hz : ils correspondent bien à la résistance de l'échantillon et non à la résistance de l'interface échantillon/électrodes de platine (*Cf.* Chapitre II).

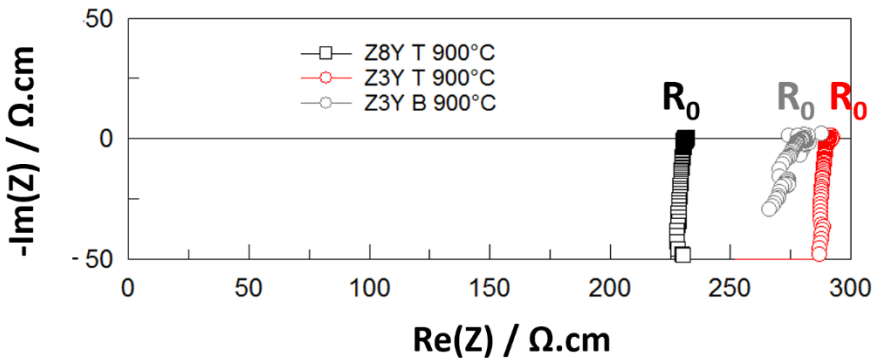

Figure III. 22 : Diagrammes d'impédances des comprimés crus des zircones cubique T et quadratique T et B à 900°C.

2. Composites zircone/alumine

Les caractérisations électriques présentées ici, sont effectuées sur des échantillons ayant subi un cycle thermique (2°C/min - 800°C - 2h) afin de cuire la laque de platine déposée sur les couches.

L'évolution des diagrammes d'impédance des échantillons composites crus en fonction de la température est montrée sur la Figure III. 23, la Figure III. 24 et la Figure III. 25,

respectivement pour 20, 40 et 60 % en volume d'alumine. Ces résultats mettent en évidence que les diagrammes d'impédance conservent leur forme globale en fonction de la température. On peut vérifier que même sur des échantillons non frittés, la caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance est possible, et qu'on peut en déduire la résistance totale des échantillons. Dans ces conditions on peut aussi observer que l'augmentation du taux d'alumine dans le composite entraîne une augmentation de la résistance totale de celui-ci. Comme dans le cas des zircones présentées précédemment, nous limiterons notre analyse à la détermination de la résistance globale des échantillons pour en déduire la conductivité effective des matériaux.

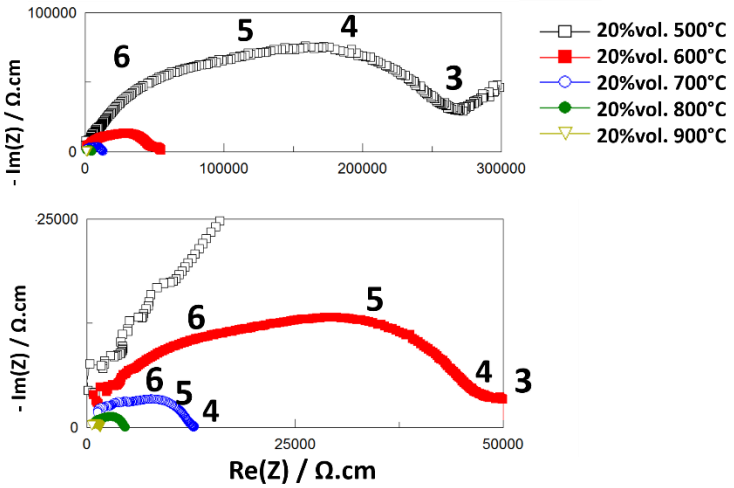

Figure III. 23 : Diagrammes d'impédance à différentes températures sur un comprimé cru contenant 20 vol.% d'Al_2O_3 (les chiffres correspondent aux fréquences : N pour 10^N Hz)

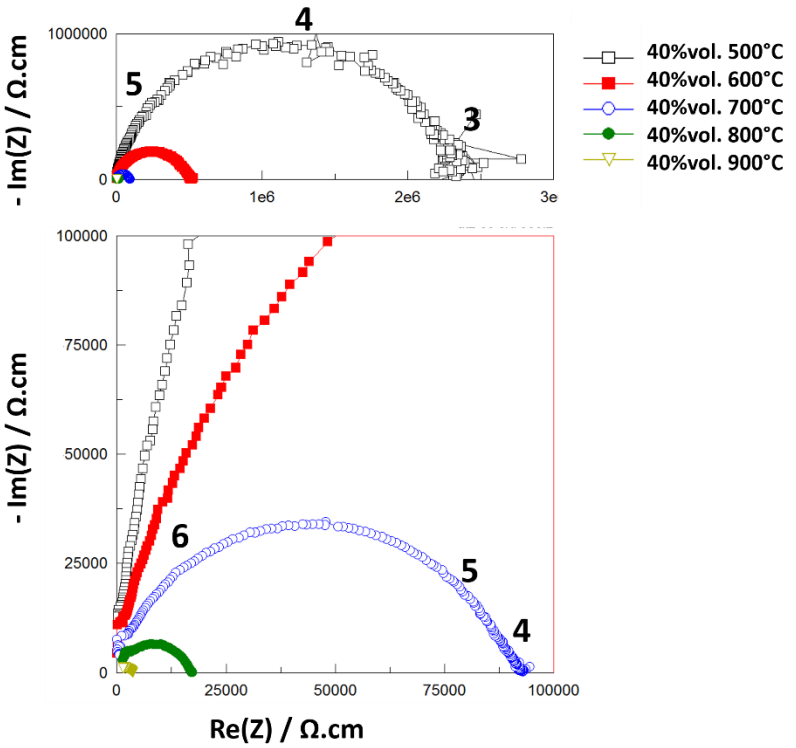

Figure III. 24 : Diagrammes d'impédance à différentes températures sur un comprimé cru contenant 40 vol.% d'Al_2O_3 (les chiffres correspondent aux fréquences : N pour 10^N Hz)

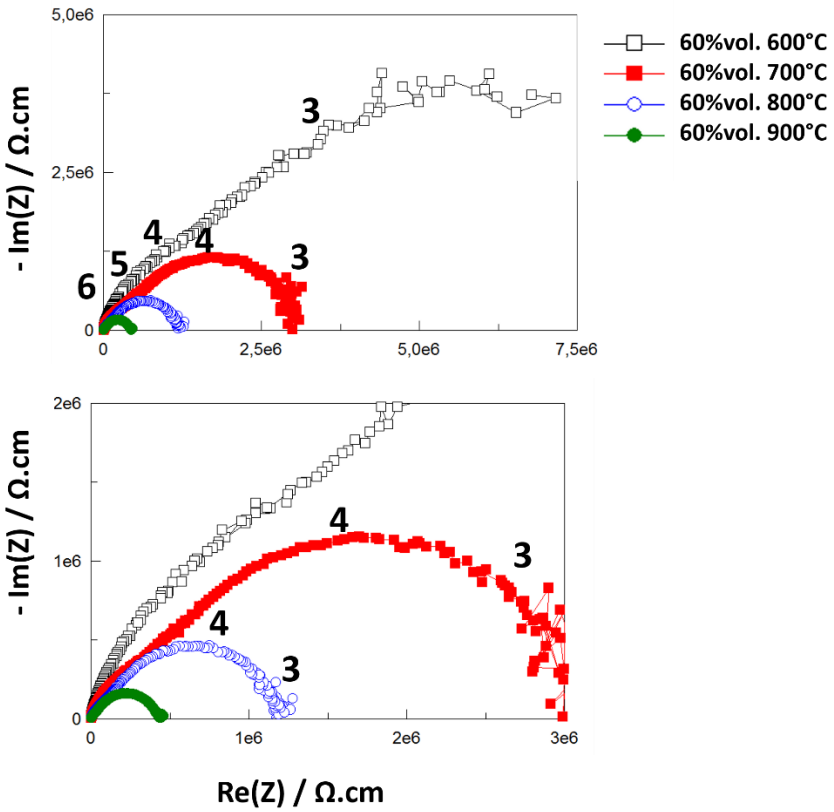

Figure III. 25 : Diagrammes d'impédance à différentes températures sur un comprimé cru contenant 60 vol.% d'Al_2O_3(les chiffres correspondent aux fréquences : N pour 10^N Hz)

La Figure III. 26, est la représentation de la conductivité effective des matériaux en fonction de la température. Contrairement aux échantillons denses et pré frittés (Figure III. 13 et 20) les échantillons crus ne présentent pas un comportement linéaire sur toute la gamme de température et pour toutes les compositions. On observe une augmentation de pente à partir respectivement de 750 et 600°C pour les composites à 20 et 40 %vol. d'Al_2O_3. Deux énergies d'activation peuvent donc être estimées, l'une correspondant aux températures « basses » (avant l'augmentation de pente) et l'autre correspondant aux « hautes » températures (après l'augmentation de pente). Ce phénomène d'augmentation de pente observé à basse température (< 900°C) n'a pas été mentionné dans la littérature. Ce type d'étude sur des échantillons crus n'a à notre connaissance pas été effectuée dans la littérature. Généralement, l'énergie d'activation des mécanismes de conduction pour ce type de céramiques diminue au-dessus de 800°C, ici elle augmente (Tableau III. 5).

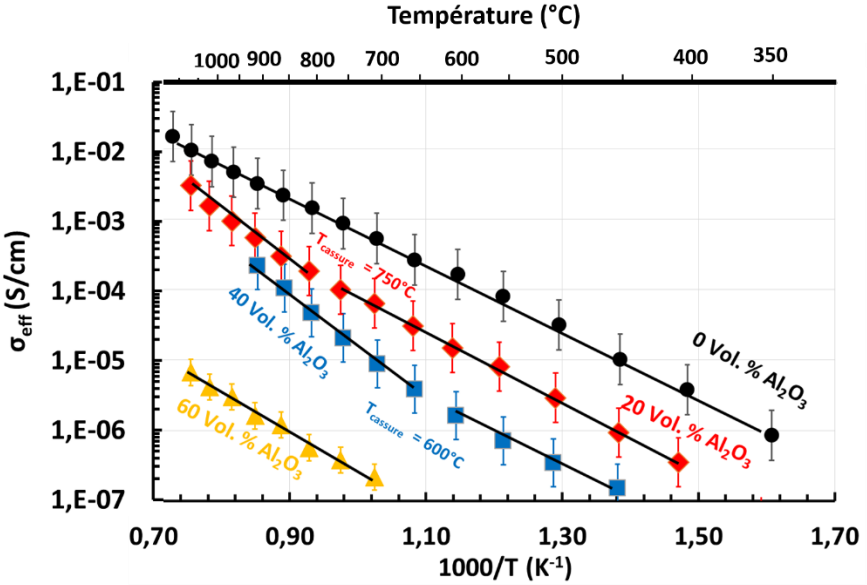

Figure III. 26: Evolution de la conductivité des composites crus en fonction de 1/T ; mesures effectuées lors d'une montée en température de 350 à 1100°C (à 900°C dans le cas de 40 %vol. Al_2O_3)

Composition	Ea basse température	Ea haute température
0%Al_2O_3 (avec cuisson de laque)	0,94 eV	
20 %vol. Al_2O_3 augmentation de pente à partir de 750°C (avec cuisson de laque)	0,96 ± 0,1 eV	1,45 ± 0,1 eV
40% %vol. Al_2O_3 augmentation de pente à partir de 600°C (avec cuisson de laque)	0,86 ± 0,1 eV	1,52 ± 0,1 eV
60 %vol. Al_2O_3 pas de d'évolution de pente (avec cuisson de laque)	1,1 ± 0,1 eV	

Tableau III. 5: Energies d'activation des composites crus lors d'une première montée en température

Il est intéressant de comparer les diagrammes d'Arrhenius obtenus pour les matériaux crus à ceux obtenus pour les matériaux pré-frittés. A tire d'exemple, la Figure III. 27 permet de faire cette comparaison pour les composites contenant 20 et 40 %vol. d'Al_2O_3. On observe que

la différence de conductivité aux basses températures (avant le changement de pente) entre les échantillons crus et pré frittés, du composite 20% en volume d'alumine, est d'un facteur supérieur à 10 et d'un facteur 5 environ pour le composite à 40% en volume d'alumine. Une autre remarque importante sur cette Figure III. 27 est que les courbes obtenues pour des échantillons crus et pré-frittés se rejoignent vers les hautes températures. Ceci suggère que dans le cas de l'échantillon cru une partie de l'évolution de la conductivité observée est liée à des modifications du matériau pendant le chauffage de celui-ci.

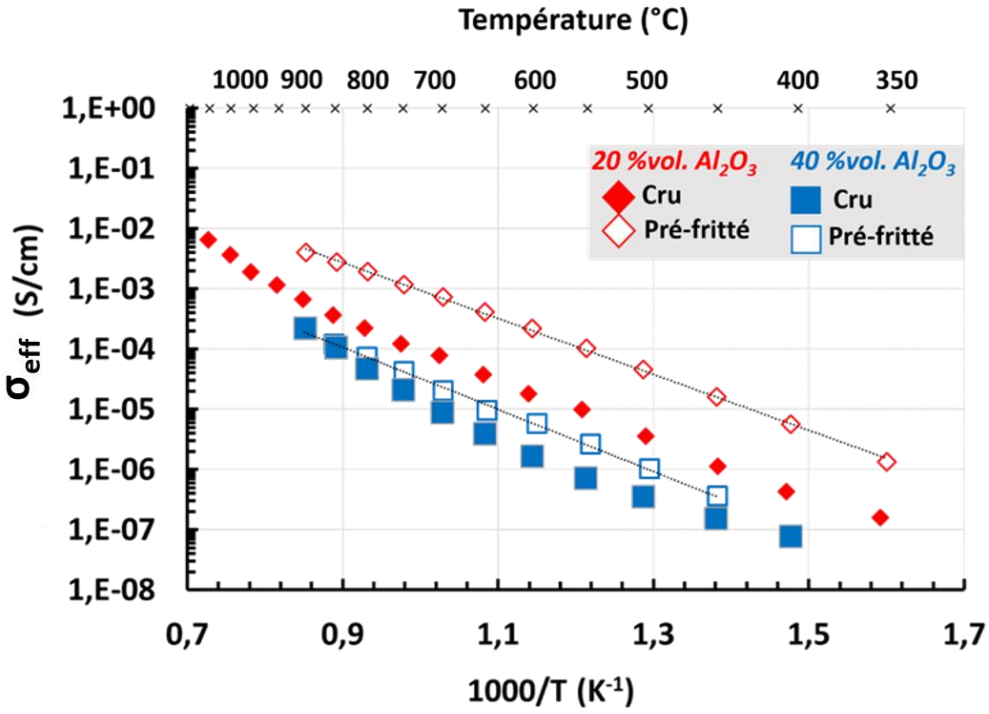

Figure III. 27 : Evolution de la conductivité en fonction de 1/T; pour les composites contenants 20 et 40 %vol. Al_2O_3 lors des mesures jusqu'à 900°C et 1100°C pour les crus et pré-frittés (10°C/min 1100°C-8h) et frittés (10°C/min-1500°C-2h)

E. **Analyse de la conductivité effective et de l'énergie d'activation**

Les diagrammes représentant la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions de composites ont montré que l'énergie d'activation obtenue pour les échantillons crus n'était pas constante en fonction de la température. Des augmentations de pente ont été observées à partir des certaines températures selon les comprimés de composite alumine-zircone crus, ce qui n'a pas été observé dans le cas des pré-frittés. Pour comprendre ces résultats, il faut prendre en compte le fait que les mesures ont été réalisées lors du chauffage des échantillons. Nous avons donc analysé chimiquement et

microstructuralement l'évolution attendue de la conductivité effective d'un matériau en fonction de la température.

1. Cas d'un matériau stable

Pour un matériau qui n'évolue pas en fonction de la température, la variation de conductivité effective est liée à l'évolution de la conductivité des constituants.

La conductivité intrinsèque du matériau dépend de la température. Pour les métaux, c'est une fonction décroissante. Dans une céramique conductrice ionique, la conduction ionique est un mécanisme thermiquement activé :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{Ea}{kT}} \qquad \textit{Equation III. 1}$$

Dans le cas d'un matériau polyphasé qui n'évolue pas, et qui n'a pas de résistance de contact (au sens défini dans le chapitre II) la conductivité effective mesurée à une température T se déduit donc simplement de l'Equation III. 1.

$$\sigma_{eff}(T) = \frac{V_V}{\tau}\sigma_0 e^{-\frac{Ea}{kT}} \qquad \textit{Equation III. 2}$$

Où V_V est la fraction volumique de phase conductrice dans le matériau et τ un facteur géométrique (« tortuosité ») qui rend compte de l'allongement des chemins de conduction dû aux phases isolantes (seconde phase, porosité…) et des effets de striction aux contacts entre particules conductrices.

2. Matériau en évolution : comprimés en cours de frittage

Dans le cas des comprimés qui nous intéressent pour ce travail, les contacts et l'ensemble de la microstructure évoluent de façon irréversible lorsque le matériau est chauffé. D'abord, des joints (cous de frittage) se forment aux contacts, faisant d'abord disparaître les résistances de contacts, avant de croître par des mécanismes de frittage, ce qui fait diminuer la contribution des strictions à la résistance globale (diminution de τ). Par ailleurs, le matériau se densifie, ce qui fait à la fois diminuer le facteur τ et augmenter la compacité, donc V_V. Ces phénomènes tendent à faire augmenter la conductivité effective en augmentant le rapport $\frac{V_V}{\tau}$.

Cette évolution ne dépend pas seulement de la température, mais aussi du cycle thermique CtT. Lorsqu'on mesure à la température T après un cycle thermique (CtT), la conductivité d'un comprimé, le résultat correspond ainsi à :

$$\sigma_{eff}(T,\ C_{tT}) = \frac{V_V\,(C_{tT})}{\tau\,(C_{tT})}\sigma_0 e^{-\frac{Ea}{kT}}$$ *Equation III. 2'*

Une évolution typique est représentée sur la Figure III. 28. Dans cet exemple, la microstructure (le rapport $\frac{V_V}{\tau}$) n'évolue pas significativement jusqu'à 650°C environ : le matériau reste sur la droite de pente -Ea/kT. A partir de cette température, les premiers contacts se développent, même si vraisemblablement la densification n'a pas commencé. De plus, la courbe d'évolution de la conductivité commence à se séparer de la droite initiale, pour évoluer progressivement vers la droite représentant le matériau dense. Cette migration entre les deux droites limites est fonction du cycle thermique, via le terme $\frac{V_V\,(C_{tT})}{\tau(C_{tT})}$ de l'Equation III. 2' : plus le chauffage est lent, et plus l'évolution vers cette courbe se fera dans un intervalle de température étroit. Cette transition due au changement de microstructure peut donner l'impression d'un changement d'énergie d'activation (par exemple entre 700 et 1000°C sur la Figure III. 28), mais la pente caractéristique du mécanisme de conduction est progressivement retrouvée si on monte à une température suffisante.

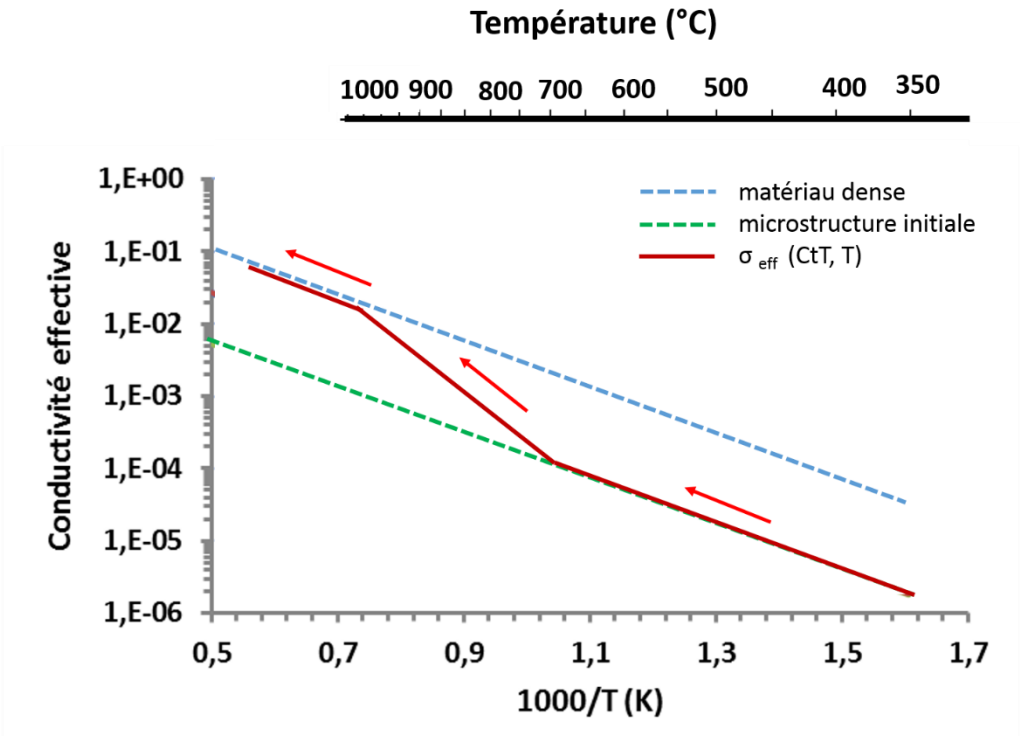

Figure III. 28 : Evolution schématique (flèches rouges) de la conductivité effective mesurée en fonction de la température pour une céramique conductrice (conductivité ionique thermiquement activée) qui évolue avec la température par frittage, lorsque les mesures sont réalisées pendant un chauffage (flèches rouges).

Dans la représentation schématique de la Figure III. 28, le frittage débute vers 650°C et une conductivité proche de celle du matériau dense est atteinte vers 1100°C. L'écart de conductivité pour une même température entre le matériau initial et le matériau dense peut être d'un facteur 10. L'évolution due au frittage étant irréversible, si on fait des mesures à différentes températures après la transition, notamment lors du refroidissement, on reste sur une droite caractéristique de pente -Ea/kT. C'est ce qui a été observé sur la Figure III. 29 dans le cas d'un composite contenant 40%vol. Al_2O_3 où des mesures sont effectuées après la montée en température à 1100°C, lors du refroidissement (points rouges). On remarque que ces points restent sur une droite caractéristique de pente –Ea/kT. Dans ce cas elle coïncide avec celle obtenue pour l'échantillon pré-fritté à 1100°C pendant 8h.

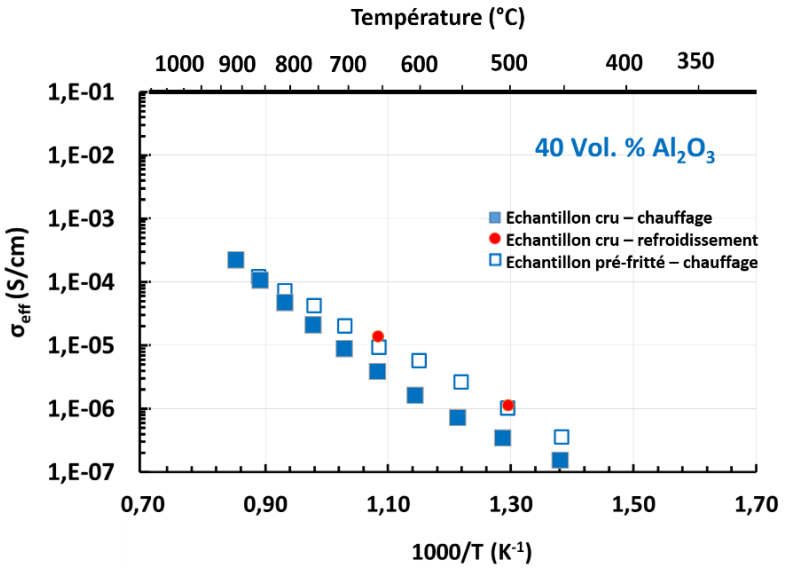

Figure III. 29 : Evolution de la conductivité en fonction de 1/T, pour le composite contenant 40%vol. Al_2O_3 lors des mesures jusqu'à 900°C, dans le cas d'un échantillon cru (carrés pleins) et d'un échantillon pré-fritté (carrés vides). Dans le cas de l'échantillon cru, deux points effectués au cours du refroidissement sont également représentés en rouge (cercles rouges)

Ce phénomène est dû à l'évolution des contacts entre les grains au cours du chauffage de l'échantillon. D'après la courbe de retrait (Figure III. 8), le changement macroscopique de l'échantillon de cette composition (40% en vol. d'alumine) est visible vers 1100°C et le changement sur la courbe d'Arrhenius est observable à partir de 750°C, ce qu'indique que l'amélioration des contacts (formation de ponts) entre les particules du comprimé démarre bien avant l'observation d'un retrait macroscopique. On peut aussi l'analyser à partir des diagrammes d'impédance.

Des mesures pendant le refroidissement ont été comparées aux mesures faites lors de la montée en température sur les comprimés crus. La Figure III. 30, la Figure III. 31 et la Figure III. 32 comparent les mesures effectuées lors de la montée en température avec les mesures effectuées lors du refroidissement. Ces diagrammes d'impédance montrent que les valeurs de

résistivités obtenues au refroidissement sont plus faibles que celles obtenues pendant la montée en température. Les valeurs des résistances totales obtenues à partir de ces diagrammes sont présentées dans le Tableau III. 6.

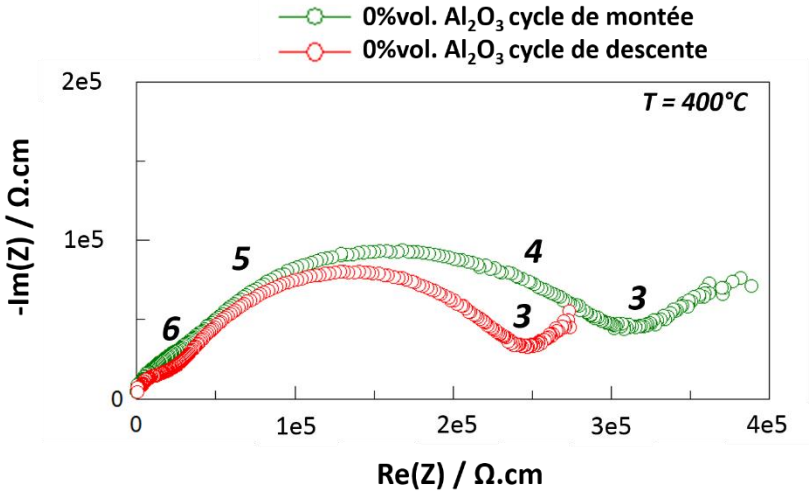

Figure III. 30 : Diagrammes d'impédance à 400°C du comprimé cru de zircone Z3Y-B (0%vol. Al_2O_3) lors de la montée jusqu'à 1100°C et lors de la descente en température

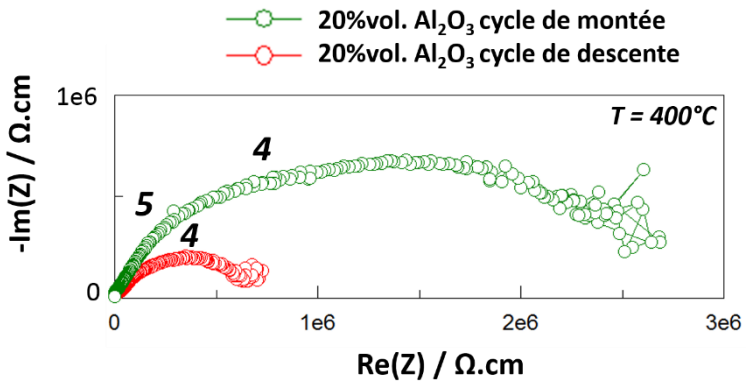

Figure III. 31 : Diagramme d'impédance à 400°C du composite cru à 20%vol. Al_2O_3, lors de la montée jusqu'à 1100°C et lors de la descente en température

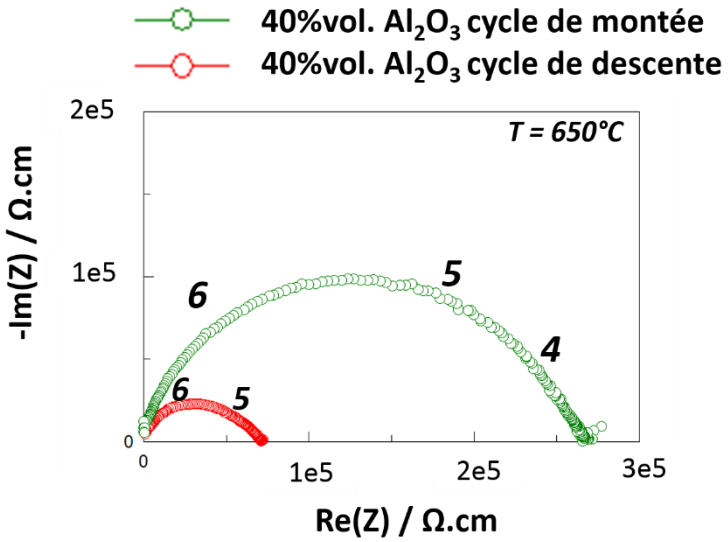

Figure III. 32 : Diagrammes d'impédance à 650°C du composite à 40% vol. Al_2O_3, lors d'une première montée jusqu'à 900°C et lors de la descente en température

Composition	Chauffage	Refroidissement
	R_0 (Ω.cm)	R_0 (Ω.cm)
0% (400°C)	$3{,}5.10^5$	$2{,}6.10^5$
20% (400°C)	$2{,}9.10^6$	$7{,}0.10^5$
40% (650°C)	$2{,}6.10^5$	70000

Tableau III. 6 : Données extraites des diagrammes d'impédance de première montée en température jusqu'à 1100°C (20%vol. Al_2O_3) ou 900°C (40%vol. Al_2O_3) et lors de la descente en température

La résistance totale des échantillons (Tableau III. 6) est beaucoup moins élevée lors de la redescente en température. Le passage à haute température a provoqué une diminution de l'effet de blocage dans le composite. La partie basse fréquence est mieux définie, ce qui montre une amélioration des contacts dans le matériau. Il est important de relever qu'après le maintien pendant environ 20 min, à 900°C (40 %vol. Al_2O_3), à 1100°C (cas de 20%.vol Al_2O_3), la modification microstructurale des comprimés a conduit à une diminution très prononcée des résistances globales.

3. Synthèse entre nos données et la littérature

D'après le paragraphe précédent, les valeurs d'énergies d'activation des échantillons crus évoluent pendant la montée en température ce qui traduit une évolution du matériau pendant le chauffage. Cependant les valeurs d'énergies d'activation obtenues à basses températures peuvent être prises en compte car elles correspondent aux énergies d'activation des matériaux pré-frittés, qui correspondent aux valeurs données également par nos matériaux denses, et par la littérature. De ce fait, pour des températures allant de 350 à 1100°C les énergies d'activation obtenues de façon expérimentale seront utilisées par la suite.

La Figure III. 33 est une synthèse des valeurs d'énergies d'activation de la littérature suivant les matériaux utilisés et la plage de température des mesures effectuées.

De 400°C à 800°C Ea est comprise entre 1-0,95 eV, ce qui correspond à nos données expérimentales. Puis entre 800°C et 1100°C celle-ci est comprise entre 0,85-0,8 eV phénomène également observé lors de nos expérimentations. Dans le cas des hautes températures, il a fallu s'appuyer uniquement sur les résultats de la littérature n'ayant pas eu l'opportunité de caractériser nos échantillons au-delà de 1100°C. Dans ces conditions Ea diminue fortement, sa valeur peut atteindre 0,65 eV [11] [12]. Par la suite, les valeurs d'énergies d'activation utilisées seront :

Pour des températures entre 350 et 800°C Ea = 0,95 ± 0,5 eV

Pour des températures entre 800°C et 1100°C Ea = 0,8 ± 0,5 eV

Pour des températures entre 1100°C et 1500°C Ea =0,65 ± 0,5 eV

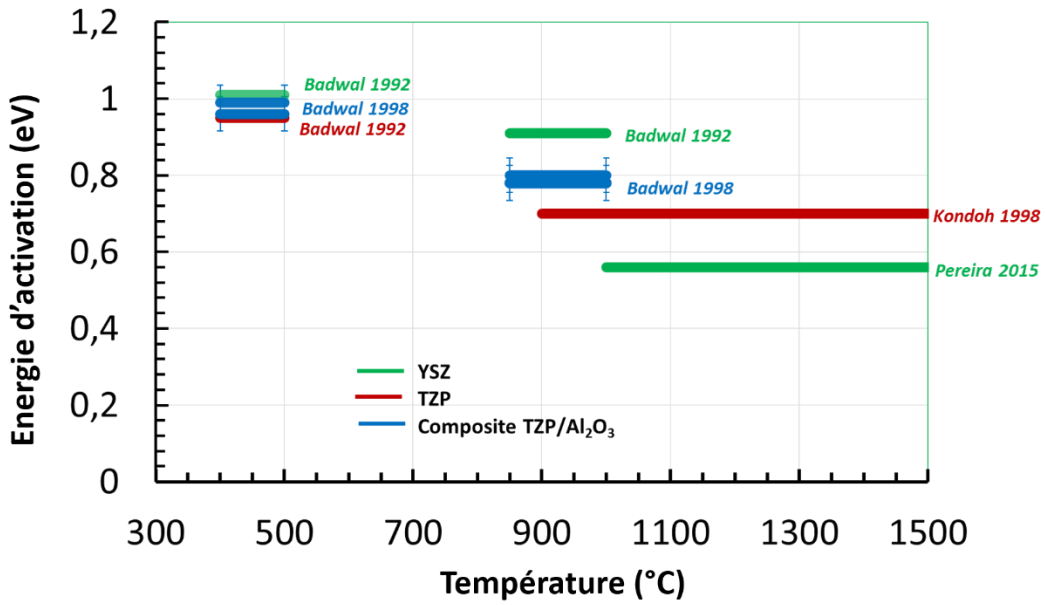

Figure III. 33 : Energies d'activation de la littérature en fonction des plages de température correspondantes

La connaissance de l'énergie d'activation des matériaux en fonction de la température va permettre d'estimer la température atteinte par l'échantillon au cours du « flash sintering »

F. **Estimation de la température pendant le « flash sintering »**

L'évolution de la conductivité effective sera utilisée dans les chapitres suivants pour estimer la température atteinte par l'échantillon au cours du « flash sintering ». Pour cela l'évolution de la résistance R de l'échantillon est mesurée en continu in situ pendant l'expérience.

Au cours de l'application du champ électrique, l'alimentation utilisée nous permet de mesurer la valeur I(t) qui traverse l'échantillon ainsi que U(t) aux bornes de l'échantillon. La grandeur R(t) est alors déduite par le rapport R(t)= U/I (loi d'ohm). On en déduit la conductivité effective de l'échantillon :

$$\sigma_{eff}(t) = \frac{h}{S}\frac{1}{R(t)} \qquad \textit{Equation III. 3}$$

Avec h et S, la hauteur et la surface de l'échantillon. En substituant Equation III. 3 avec Equation III. 2', on obtient :

$$\frac{h}{S}\frac{1}{R(t)} = \frac{V_V\,(C_{tT})}{\tau(C_{tT})}\;\sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad \textit{Equation III. 4}$$

Avec Vv fraction volumique de la phase conductrice et τ la tortuosité.

Connaissant les valeurs de σ_{eff} des échantillons crus avant frittage (à T_0 température du four juste avant le flash par exemple) il est possible d'obtenir :

$$\frac{h_0}{S_0}\frac{1}{R_0} = \left(\frac{V_V}{\tau}\right)_0\;\sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_0}\right) \qquad \textit{Equation III. 5}$$

Par élimination de la valeur inconnue de σ_0 on en déduit la température de l'échantillon à l'instant t :

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{h}{S}\frac{S_0}{h_0}\frac{R_0}{R(t)}\;\frac{\left(\frac{V_V}{\tau}\right)_0}{\frac{V_V\,(C_{tT})}{\tau(C_{tT})}}\exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) \qquad \textit{Equation III. 6}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{k}{E}\left\{\mathrm{Ln}\left[\frac{R(t)}{R_0}\right] - \mathrm{Ln}\left[\frac{h}{S}\frac{S_0}{h_0}\;\frac{\left(\frac{V_V}{\tau}\right)_0}{\frac{V_V\,(C_{tT})}{\tau(C_{tT})}}\right]\right\} \qquad \textit{Equation III. 7}$$

Approximations faites :

- $\frac{h_0}{S_0}\frac{S}{h} = 1$ lors du début du phénomène de flash, et 4/3 en fin de densification.
- $\frac{\left(\frac{V_V}{\tau}\right)_0}{\frac{V_V\,(C_{tT})}{\tau(C_{tT})}} = 1$ lors du début du phénomène de flash et ¼ en fin de densification quand $R_0/R(T)$ est supérieur à 100.

C’est par le biais de l’Equation III.7 que la température de l’échantillon au cours de l’essai est obtenue. Cette estimation de la température atteinte par l’échantillon est surestimée. Cette température est supposée homogène dans l’ensemble de l’échantillon. Les termes permettant la correction de l’évolution de la tortuosité et des dimensions de l’échantillon au cours de l’essai, ne doivent pas être négligés car ils possèdent une forte influence sur la valeur de température obtenue. En majorant et minorant ces effets, un écart de 300°C peut être obtenue sur la valeur de la température estimée. En prenant correctement en compte ces paramètres relatifs à l’échantillon les écarts sont limités à 100°C.

G. Conclusions

L’étude du comportement des matériaux (zircone yttriée et composites zircone yttriée/alumine) au cours d’un frittage conventionnel a été effectuée. Ce qui a permis l’obtention de résultats références sur lesquels il sera possible de s’appuyer lors de l’étude du procédé de « flash sintering ».

Le cycle de frittage conventionnel appliqué pour tous les matériaux a été de 1500°C-2h-10°C/min. A la suite de ce frittage il a été obtenu des pastilles de zircone yttriée denses (Z3Y-T, Z3Y-B et Z8Y-T), ainsi que des composites possédant une densité proche de 95% (composites BAIKOWSKI TZ3Y-B + *x* %vol. Al_2O_3 avec *x* = 20, 40, 60, 80). Tous les frittés ont été caractérisés macroscopiquement, microscopiquement ainsi qu’électriquement par spectroscopie d’impédance complexe.

Concernant les zircones yttriée étudiées, il a été montré que le taux d’yttrium influence la densification, la microstructure des frittés ainsi que leurs propriétés électriques. En effet la zircone quadratique possède une microstructure présentant une taille de grain plus fine et n’ayant pas subi de grossissement de grain. Ceci est dû au phénomène de « phase partitionning » caractéristique de la zircone quadratique. La zircone cubique dense présente au contraire un fort grossissement de grain. La spectroscopie d’impédance a permis de montrer que la zircone cubique est plus conductrice que la zircone quadratique. Leurs énergies d’activation ont été calculées, et les valeurs obtenues sont en adéquation avec celles reportées dans la littérature.

Les matériaux composites denses ont également été caractérisés macroscopiquement, microscopiquement ainsi que électriquement par spectroscopie d’impédance complexe. L’augmentation du taux d’alumine dans le composite, entraîne un décalage des températures

de début de frittage vers les hautes températures. Elle entraîne également la diminution de la conductivité globale des composites. Les énergies d'activations de conduction des composites sans alumine et avec 20%vol. d'Al_2O_3 ont été calculées et comparées aux valeurs trouvées dans la littérature. Les valeurs obtenues lors de notre étude sont de 0,88 eV et 0,92 eV, alors que dans la littérature elles sont de 0,9 eV. Elles sont donc similaires et montrent que la présence d'une phase isolante ne nécessite pas l'apport d'une énergie plus élevée afin d'activer le processus de conduction dans la céramique.

L'étude des céramiques denses obtenues avec les poudres utilisées, nous ont permis de nous situer par rapport à la littérature, et a montré que nos résultats étaient en adéquation avec celle-ci. L'étude des comprimés dans leur état « cru » (avant frittage) a permis de mettre en évidence une évolution transitoire de la conductivité des échantillons en fonction de la température.

Les diagrammes d'Arrhenius des échantillons crus, ont montré l'évolution irréversible de l'échantillon vers un état plus stable sous l'effet de l'augmentation de la température. L'évolution de la conductivité des échantillons crus, dépend de la température atteinte pendant le cycle (effet thermique) mais également de la vitesse de montée en température (effet cinétique). Cette analyse a mis en évidence que le changement des contacts (formation de ponts) entre les particules a lieu bien avant le début du retrait mesuré par dilatométrie.

Mais ce phénomène ne remet pas en cause les valeurs d'énergies d'activation obtenues avant l'observation de la transition. Car elles correspondent aux énergies réelles d'activation des échantillons crus. Elles sont similaires à celles données par les pentes des droites caractéristiques des courbes $\log(\sigma)$ versus $1/T$ obtenues sur des échantillons pré-frittés et denses.

Le calcul permettant l'estimation de la température atteinte réellement par l'échantillon au cours du « flash sintering » a été présenté ainsi que ses conditions aux limites. Ce calcul sera exploité au cours des chapitres suivants afin d'estimer les températures des échantillons au cours des essais en configuration CHR et isotherme.

Références

[1] C. Stoto, T ; Nauer, M ; Carry, “Influence of residual impurities on phase partitioning and grain-growth processes of Y-TZT materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 10, pp. 2615–2621, 1991.

[2] H. Conrad, “Space charge and grain boundary energy in zirconia (3Y-TZP),” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 11, pp. 3641–3642, 2011.

[3] M. Yoshimura, “Phase stability of zirconia,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 67, no. 12, pp. 1950–1955, 1988.

[4] A. P. Santos, R. Z. Domingues, and M. Kleitz, “Grain boundary blocking effect in tetragonal yttria stabilized zirconia,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 11, pp. 1571–1578, 1998.

[5] S. P. S. Badwal, “Zirconia-based solid electrolytes : microstructure , stability and ionic conductivity,” *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1–3, pp. 23–32, 1992.

[6] J. L. Shi and T. S. Yen, “Densification and microstructure development of alumina/Y-TZP composite powder (Y-TZP-rich) compacts,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 363–369, 1995.

[7] M. C. Steil, “Apport de la spectroscopie d’impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes : céramique à base de zircone cubique,” Thèse 1992, Ecole Centrale Lyon et Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne.

[8] M. Kleitz, L. Dessemond, and M. C. Steil, “Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias,” *Solid State Ionics*, vol. 75, pp. 107–115, 1995.

[9] S. P. . Badwal, F. . Ciacchi, and Z. V, “The Effect of Alumina Addition on the Conductivity, Microstructure and Mechanical Strength of Zirconia - Yttria Electrolytes,” *Ionics (Kiel).*, vol. 4, no. 1–2, pp. 25–32, 1998.

[10] M. C. Steil, F. Thevenot, and M. Kleitz, “Densification of yttria stabilized zirconia ; impedance spectroscopy analysis,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, pp. 390–398, 1997.

[11] J. G. Pereira da Silva, J.-M. Lebrun, H. A. Al-Qureshi, R. Janssen, and R. Raj, “Temperature Distributions During Flash Sintering of 8% Yttria-Stabilized Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 11, pp. 3525–3528, 2015.

[12] J. Kondoh, T. Kawashima, S. Kikuchi, Y. Tomii, and Y. Itio, “Effect of Aging on Yltria-Stabilized Zirconia,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 5, pp. 1527–1536, 1995.

Chapitre IV : *Flash sintering* à vitesse de chauffe constante

Chapitre IV : *Flash sintering* à vitesse de chauffe constante 99

A. Introduction 99

B. Comprimés crus 99

C. Préfrittés 111

D. Discussion 118

E. Conclusion 124

Références 126

Chapitre IV : *Flash sintering* à vitesse de chauffe constante

A. Introduction

Ce chapitre présente les résultats des expériences de *flash sintering* à vitesse de montée en température constante. Dans ces expériences qui visent d'abord à étudier le déclenchement du phénomène de flash, le *flash sintering* est caractérisé par la température du four notée T_{flash} au début du flash de courant traversant l'échantillon (*Cf.* Chapitre II).

Nous avons utilisé des matériaux composites zircone /alumine (1-*x*)Z3Y-B + $x Al_2O_3$ avec des fractions volumiques d'alumine *x* variant de 0 à 80 %vol. Afin de faire varier la conductivité effective des échantillons et observer les conséquences sur le *flash sintering*. Deux microstructures initiales ont été utilisées pour ces expériences : des comprimés crus et des préfrittés (10°C/min-1100°C-8h) dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre III.

La rampe de chauffage à 10°C/min est appliquée de 25 à 1500°C ; Un champ électrique alternatif (1 kHz) E_0 de 100 V/cm est appliqué à partir de 500°C sur les échantillons. Le champ, et donc le courant, sont coupés lorsque la densité de courant atteint une valeur de 10A/cm^2. En pratique, la valeur réelle du courant atteint une valeur comprise entre 10A/cm² et 20 A/cm², en raison du temps de réponse de l'électronique de commande de la source de puissance (*Cf.* Chapitre II). Après la coupure, le cycle de chauffage à 10°C/min se poursuit jusqu'à 1500°C. Les microstructures présentées correspondent aux échantillons ayant subi ce cycle complet de montée en température à 10°C/min jusqu'à 1500°C

B. Comprimés crus

1. Déclenchement du flash

Le *flash sintering* peut permettre la densification de l'échantillon en quelques secondes alors que le frittage conventionnel nécessite plusieurs minutes voire plusieurs dizaines de minutes. Pour ces essais à vitesse de montée en température constante, le *flash sintering* est caractérisé par la température du four au moment de l'apparition d'un flash de courant notée

T_{flash}, que nous avons définie comme la température du four à laquelle la densité de courant traversant l'échantillon atteint 2A/cm² (*Cf.* chapitre II).

Pour pouvoir comparer le frittage flash et le frittage conventionnel, les essais de frittage conventionnel ont été conduits avec la même vitesse de montée en température (10°C/min). Les courbes de retrait obtenues avec les deux techniques pour les différentes compositions sont présentées sur la Figure IV. 1 en fonction de la température, un second axe rappelant l'échelle de temps. En comparant le frittage conventionnel avec les expériences de *flash sintering* (Figure IV. 1), on voit que le champ électrique conduit dans tous les cas à une densification plus précoce (température inférieure) que le frittage sans champ.

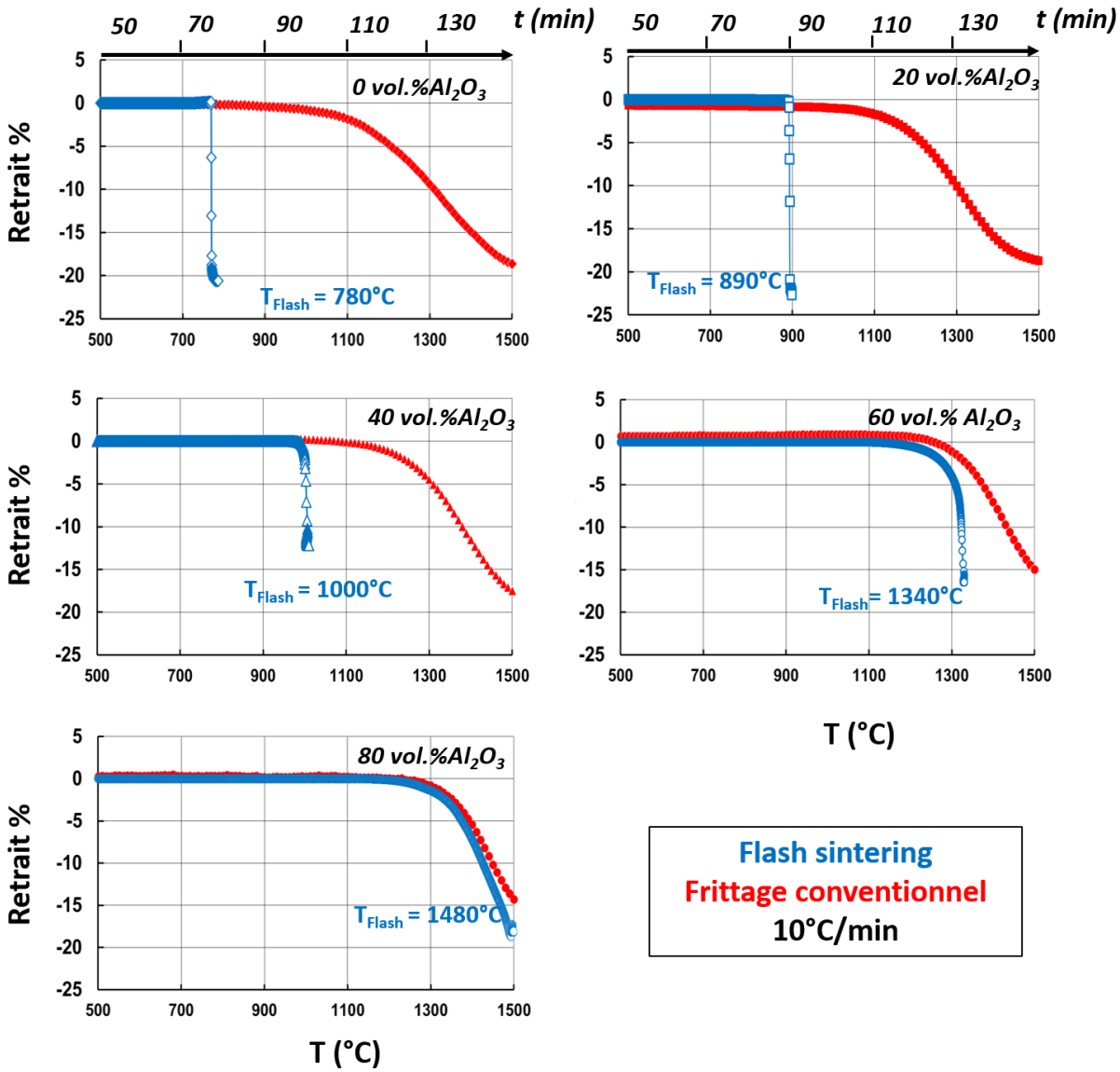

Figure IV. 1 : Evolution du retrait en fonction de la température du four (10°C/min) pour des comprimés crus de composites contenant 0,20, 40, 60, et 80 %vol. d'Al_2O_3 : courbes bleues : essais de flash sintering sous champ électrique E_0 (100 V/cm) et, courbes rouges : essais de frittage conventionnel.

Avec ou sans champ, la température de début de la densification augmente avec le taux d'alumine présent dans le composite. Dans le chapitre III, il a déjà été noté que l'augmentation de la proportion d'alumine dans le composite entraîne un décalage des températures de début de frittage vers les hautes températures, connu dans la littérature [1]. Dans le cas du *flash sintering* en plus de ce décalage des températures de début de densification, deux comportements différents sont observés en fonction de la composition du composite. La densification brutale caractéristique du *flash sintering* n'est en effet observée que pour les composites les plus riches en zircone (0 ; 20 ; 40 %vol. Al_2O_3). Dans ces cas, la température de flash, T_{flash}, est inférieure à la température de début de densification du frittage conventionnel. Plus la teneur en alumine est élevée, et plus l'écart entre ces températures diminue. En revanche si le composite est majoritairement composé d'alumine (60 ; 80 %vol. Al_2O_3), le phénomène de flash est observé à une température T_{flash} qui peut être supérieure ou égale à la température de début de densification du frittage conventionnel (Figure IV. 1). Ce deuxième comportement peut être qualifié d'hybride [2] dans le sens où la densification du matériau a déjà commencé avant l'apparition d'un courant significatif. Le comportement hybride peut être analysé sur la Figure IV. 2. Dans le cas des compositions les plus riches en zircone, le flash de courant est très net, et simultané avec une densification flash de l'échantillon. Les essais sous champ électrique effectués sur les composites les plus riches en alumine (80 %) ne présentent pas de densification flash mais un flash de courant est bien observé.

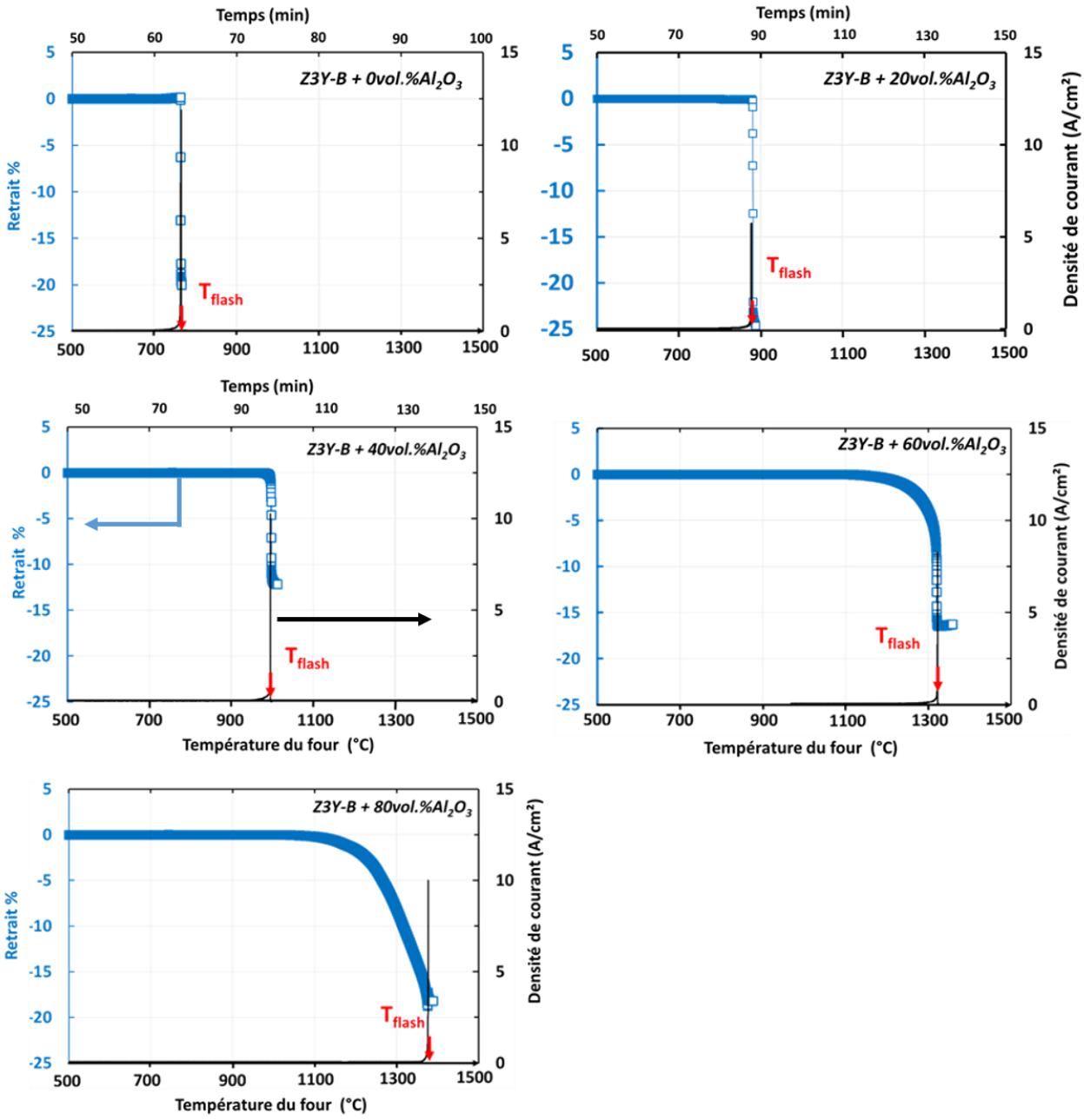

Figure IV. 2 : Evolution du retrait et du courant pour les comprimés crus des composites lors d'essais de frittage sous champ électrique E_0 (100 V/cm) à vitesse de chauffe constante (10°C/min) en fonction du temps et de la température du four pour différentes teneurs en alumine

Pour la composition à 60 %vol. d'Al_2O_3, la densification commence à partir de 1200°C alors que le flash de courant se déclenche aux alentours de 1300°C. Le flash de courant permet alors d'effectuer la fin de la densification de l'échantillon. Dans le cas de la composition contenant 80 %vol. d'Al_2O_3, le début de la densification s'effectue autour de 1200°C alors que le flash de courant se produit autour de 1400°C, vraisemblablement parce que l'essentiel de la densification s'est déjà produite. Nous avons vu dans l'étude bibliographique (chapitre I section B.2.a et Figure I. 5) que Raj *et al.* [3] interprétaient des données similaires, pour une série de résultats expérimentaux différents. Il s'agissait d'expériences sur un matériau unique en faisant

varier le champ E_0 : pour un champ supérieur à 60 V/cm un *flash* de densification était observé, alors qu'une accélération modérée de la densification était observée en dessous de 40 V/cm. Les auteurs en déduisaient l'existence d'un seuil de valeur du champ. Dans nos expériences, un flash de courant est observé dans tous les cas. On voit que la notion de seuil doit être définie et analysée avec précaution.

L'insertion d'une phase isolante dans la zircone présente donc un effet sur la température de déclenchement du flash. Elle entraîne le décalage du déclenchement du flash vers les hautes températures (Figure IV. 3), de façon différente du décalage observé pendant le frittage conventionnel. L'écart entre T_{flash} et la température de début de frittage est maximum pour les faibles teneurs en alumine, correspondant aux plus fortes valeurs de la conductivité du composite, et s'annule vers 80% d'alumine[1].

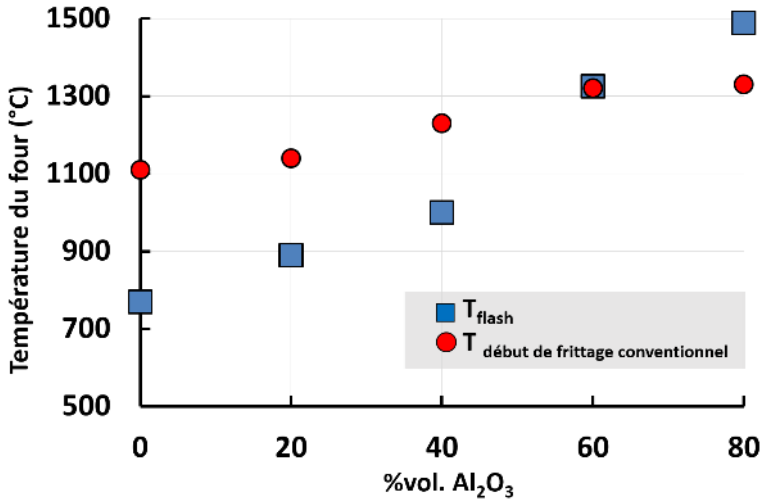

Figure IV. 3 : Evolution de T_{flash} et de la température de début de densification en frittage conventionnel en fonction du taux d'alumine du composite ; essais à 10°C/min sous E_0 = 100 V/cm à partir de 500°C

Les valeurs de T_{flash} de la Figure IV. 3 ont été obtenues pour une valeur de champ électrique E_0 de 100 V/cm. Plusieurs études sur des matériaux monophasés [4][3][5][6] ont montré que la valeur champ électrique a une influence sur le déclenchement du flash. Naik et al [7], ont montré que dans le cas d'un composite à 50 %vol. Al_2O_3 l'augmentation du champ électrique appliqué à l'échantillon entraîne une diminution de la température de flash. Plus le champ électrique appliqué est grand plus la température de déclenchement est basse. Par exemple, il est possible de fritter de la zircone à 390°C en utilisant une tension de 2250V/cm [8].

[1] Rappelons que les définitions de ces grandeurs, l'une par rapport à un seuil d'intensité de courant, l'autre par rapport à un seuil de retrait linéaire, comportent une part d'arbitraire qui ne permet pas une comparaison très précise.

Dans notre cas, à champ électrique constant plus l'échantillon est conducteur (faible %vol. Al_2O_3), plus la température de flash est basse. La composition du composite et donc sa conductivité effective fait varier la température de flash. Dans le chapitre III, la caractérisation électrique des composites crus a permis de quantifier l'effet du taux d'alumine dans le composite sur la conductivité effective du composite (Figure IV. 4). Plus le matériau a une conductivité faible, plus la température de déclenchement du flash est décalée vers les hautes températures. Dans certains de nos cas, lorsque dans le composite où la phase majoritaire est la phase isolante (alumine), des comportements hybrides sont observés.

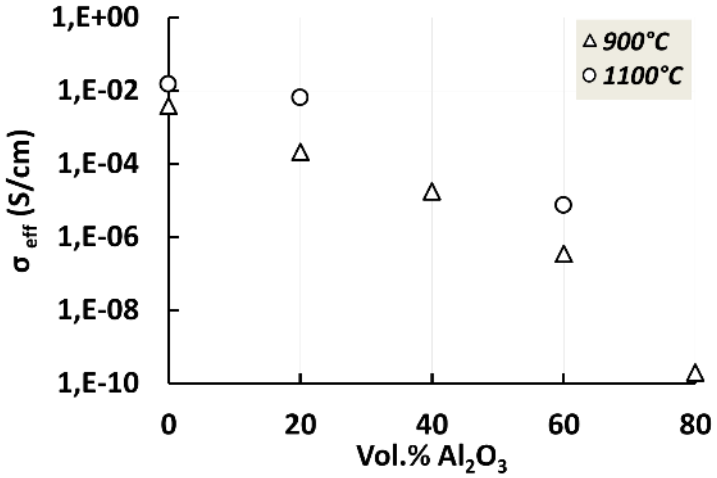

Figure IV. 4 : Conductivité des composites lors du chauffage (vitesse moyenne de montée en température de 2,5°C/min) de comprimés crus traités initialement à 800°C (Cf. chapitre III) en fonction du taux d'alumine pour 2 températures de mesure

Au vu de nos observations et des éléments de la littérature, le déclenchement du flash est une combinaison de deux paramètres : le champ électrique appliqué, ainsi que les propriétés du matériau plus particulièrement sa conductivité.

2. Après le flash

Lorsque le flash de courant se produit, le générateur est coupé. Le champ électrique appliqué et donc la densité de courant ont alors une valeur égale à zéro. Cependant pour tous les échantillons le cycle thermique continue jusqu'à atteindre 1500°C. Aucun palier n'est effectué et le refroidissement s'effectue a environ 30°C/min .

Lors du flash de courant, le four subit une surchauffe. Sur Figure IV. 5, on observe que le thermocouple proche de l'échantillon mesure une surchauffe de température dès le début de l'augmentation du courant. Entre le début de l'augmentation du courant et l'atteinte de la valeur maximale, un écart de 20°C est mesuré par le thermocouple qui se trouve approximativement à 5mm de la pastille. Cet écart de 20°C révèle que l'échantillon subit une surchauffe très

importante car le four a besoin de quelques minutes (2min) pour que sa régulation ne soit plus perturbée.

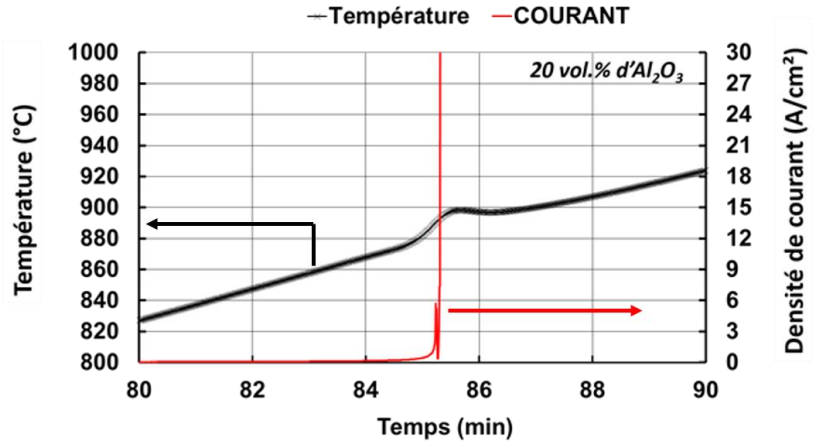

Figure IV. 5 : Température mesurée par le thermocouple du four proche de l'échantillon au cours de l'essai de flash sintering du composite 20 %vol. Al_2O_3 et densité de courant traversant l'échantillon.

Le flash de courant correspond à un flash de densification pour certaines compositions. La Figure IV. 6 montre des différences entre les valeurs de retrait obtenues après le flash de courant (avant les pointillés). Ceci est dû au fait que l'électronique de commande possède un temps de réponse insuffisant pour que le courant soit coupé exactement à la valeur souhaitée. Tous les essais ne coupent pas l'alimentation précisément à la même valeur de densité de courant. Sur la Figure IV. 2, on peut observer que la densité de courant maximale atteinte lors du flash varie d'un échantillon à un autre. De ce fait, il n'est pas possible d'exploiter les valeurs de retrait au moment de la coupure afin de comparer le comportement des différentes compositions.

Après que le champ électrique et le courant soient coupés, le four continue le cycle thermique à 10°C/min jusqu'à atteindre 1500°C. Sur la Figure IV. 6, le tracé des courbes de retrait en pointillés permet d'observer l'évolution du retrait après la coupure électrique. On peut remarquer que la densification ne se poursuit pas après le flash. Les matériaux ont subi un retrait important, leur température a augmenté fortement. Lorsqu'ils reviennent à la température du four, leurs stades de densification sont assez avancés pour qu'à la température du four la force motrice de densification ne soit plus suffisante. Cependant des faibles variations du retrait en pointillés sont observées. Celles-ci sont probablement liées à la dilatation thermique de l'ensemble du montage qui a subi une surchauffe incontrôlable induite par la surchauffe de l'échantillon qui s'est propagée dans tout le dispositif. Ces observations ne nous permettent pas de conclusions supplémentaires.

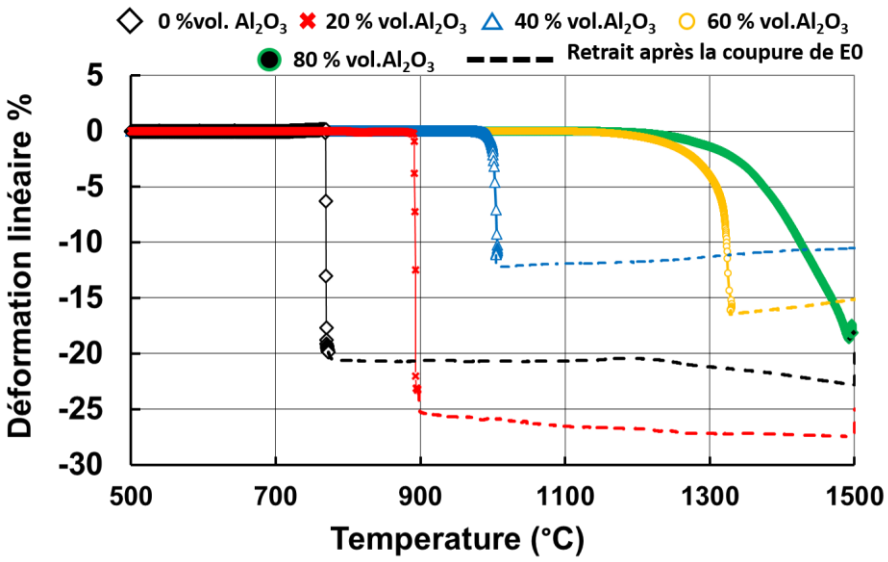

Figure IV. 6 : Courbes de retrait en fonction de la température et du taux d'alumine dans le composite ; Vitesse de chauffe de 10°C/min jusqu'à 1500°C ; E_0 = 100V/cm et E_0 = 0 V/cm après le flash (courbe en pointillés).

Les résultats tirés de la Figure IV. 6 sont regroupés dans le Tableau IV. 1. Notons que dans le cas de l'échantillon contenant 20 %vol. Al_2O_3, une dégradation de l'échantillon se produisant pendant l'essai n'a pas permis une mesure fiable de la densité finale relative obtenue. Après le flash, les échantillons obtenus possèdent une densité supérieure à 90%. Cependant, compte tenu du fait que les densités de courant atteintes sont variables d'un flash à l'autre et qu'après le flash le cycle thermique continue jusqu'à 1500°C, il faut interpréter ces valeurs avec précaution.

Fraction volumique d'Al_2O_3 (%)	0	20	40	60	80
T_{flash} (°C)	769	890	1000	1325	1489
Retrait $\Delta L/L_0$ après flash	20%	25%	12%	16%	18%
Densité relative finale	91%	-	96%	97%	96%

Tableau IV. 1 : Température de flash, retrait linéaire après le flash et densité finale à la fin du cycle pour chaque composition

Nous allons maintenant étudier l'état microstructural des échantillons obtenus après le flash à vitesse de chauffe constante. Lorsqu'on regarde globalement les échantillons obtenus deux zones sont observées (Figure IV. 7) : la zone N°1 standard et la zone N°2 que nous qualifierons de « particulière ». La zone standard constitue la plus grande partie des échantillons. C'est dans cette zone que sont analysées les microstructures représentatives. Les zones particulières sont réparties ponctuellement et de façon aléatoire d'un échantillon à l'autre.

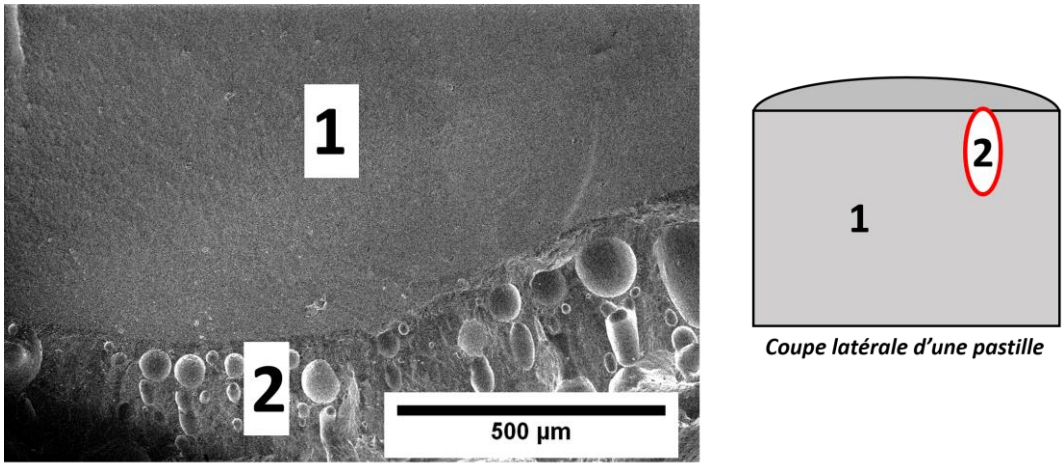

Figure IV. 7 : Macrographie de la fracture d'un échantillon composite 40 %vol. Al_2O_3 à la fin du cycle de frittage flash à vitesse de chauffe constante ; Schématisation de la localisation des zones « standards » (N°1), et « particulières» (N°2) dans la pastille.

Les microstructures hors des zones particulières sont fines et homogènes sur l'ensemble de l'échantillon pour toutes les compositions. Les images effectuées en électrons rétrodiffusés permettent d'observer les différentes phases chimiques qui constituent les matériaux. On peut de ce fait observer que les microstructures obtenues après *flash sintering* sont très proches de celles obtenues en frittage conventionnel (Figure IV. 8). Cependant, il faut se rappeler que les échantillons de *frittage flash* ont subi le cycle thermique complet jusqu'à 1500°C après le flash, ce qui peut avoir modifié significativement les microstructures.

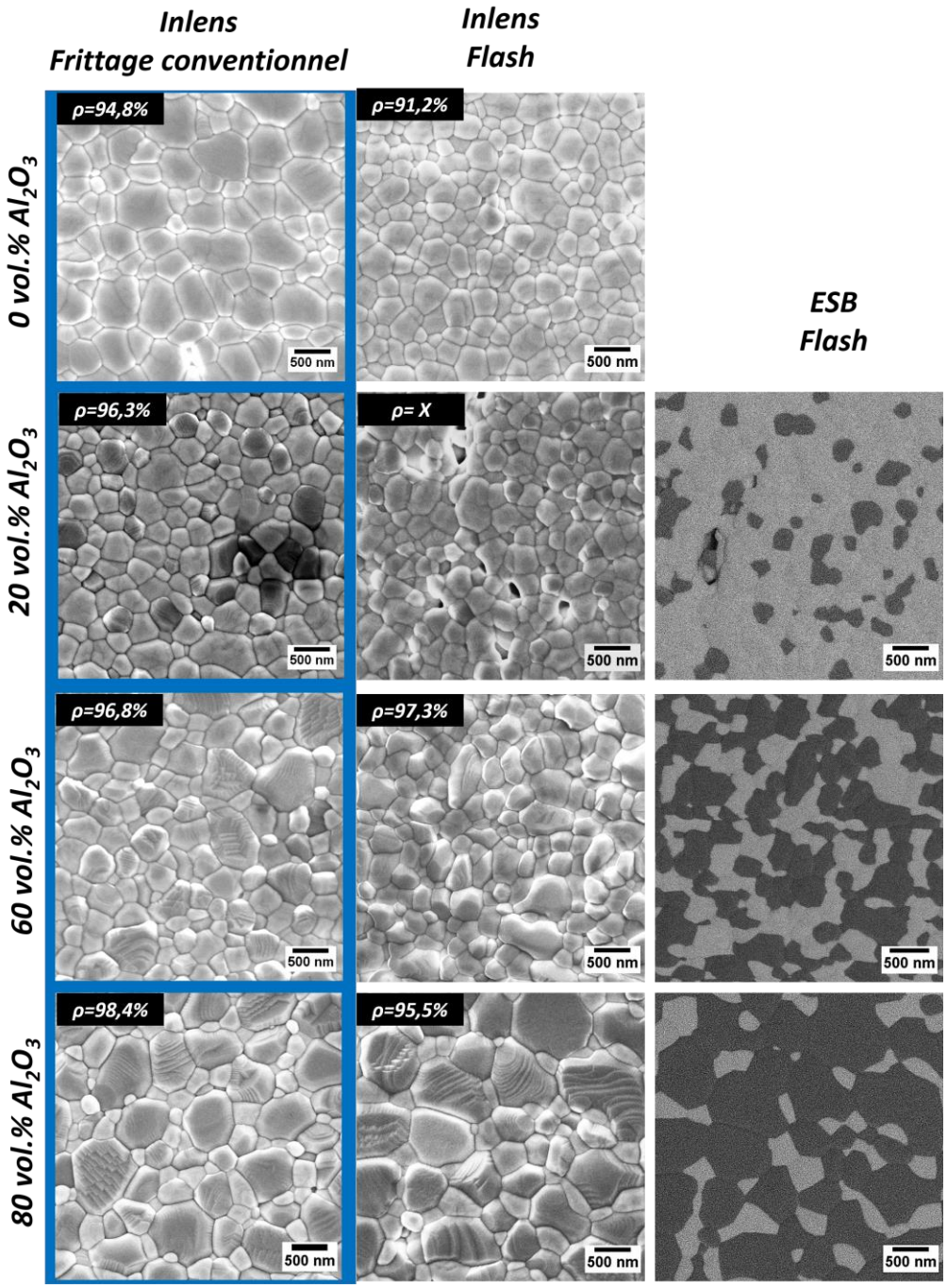

Figure IV. 8 : Comparaison des microstructures à la fin du cycle de flash sintering anisotherme (chauffage à 10°C/min, 100 V/cm de 500°C à T_{flash}, puis poursuite du cycle jusqu'à 1500°C) avec celles de frittage conventionnel pour les mêmes compositions.

La taille moyenne des grains dans ces zones a été mesurée et comparée à celle obtenue lors du cycle classique (Figure IV. 9). En observant les tailles de grains de chaque composite après le frittage flash et en conventionnel, on remarque dans un premier temps une nette différence pour la zircone seule. En effet, l'échantillon à 0%vol. Al_2O_3 après *flash sintering* possède des grains deux fois plus petits qu'après le frittage conventionnel. Cependant ceci

semble logique, car lors du frittage conventionnel un palier de 2h à 1500°C est appliqué ce qui améliore la densité relative de l'échantillon et qui entraîne le grossissement des grains.

En observant les tailles de grains des autres compositions, on remarque que la différence entre le *flash sintering* et le frittage conventionnel est très faible, alors que le frittage conventionnel est toujours effectué avec un palier de 2h à 1500°C contrairement au flash sintering. Dans les deux cas c'est généralement la phase majoritaire qui possède la plus grosse taille de grains. Cependant lorsque les pourcentages de chacune des phases sont proches (40 et 60%vol. Al_2O_3) leur taille de grains sont très proches. En augmentant la proportion d'une phase comme l'alumine, la taille des grains de l'alumine dans le composite est augmentée.

Naik et al [9] ont effectué des essais similaires sur différentes compositions de composites (origine des poudres différentes) sous un champ électrique plus élevé (E_0=150 V/cm et vitesse de chauffe de 10°C/min). Ils concluent que pour des compositions de composite faibles en alumine (<30 %vol.), la taille de grain de la phase zircone est plus grande que celle de la phase alumine. Une composition étudiée à 30 %vol. présente des tailles de grains similaires pour les deux phases. Mais lorsque les compositions de composite comprennent un taux d'alumine supérieur à 30 %vol., la taille des grains de la phase alumine augmente plus rapidement que la phase zircone.

Lors du frittage conventionnel des composites alumine-zircone, il a été présenté que les tailles de grains de chaque phase sont dépendantes de la quantité de chaque phase et de leur taille de particules initiale. Au cours du frittage de ce type de composite, le frittage des deux phases se « gêne ». Un effet mécanique au cours du frittage fait que l'évolution de la taille des grains de chaque phase est contrôlée par la proportion de chacune des phases.

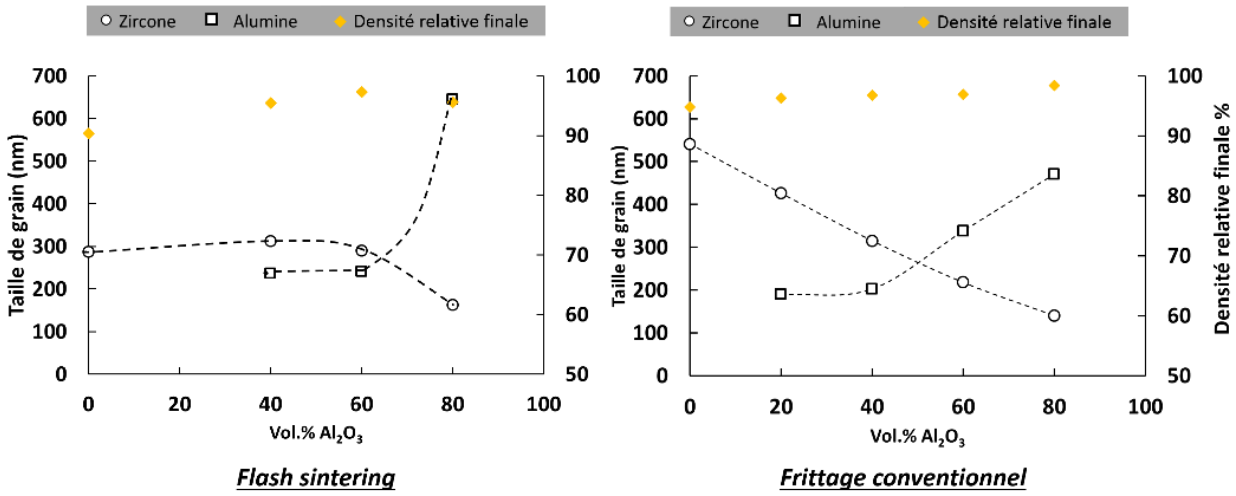

Figure IV. 9: Evolution de la taille des grains en fonction du taux d'alumine présent dans le composite. Flash sintering à vitesse de chauffe constante 10°C/min jusqu'à 1500°C avec application d'un champ électrique de 100 V/cm entre 500°C et T_{flash} ; frittage conventionnel 10°C/min -1500°C-2h

Sur les échantillons obtenus par flash sintering, il est possible d'observer des zones particulières. La Figure IV. 10 est un exemple de ce type de zone « particulière » provoquée par le passage de la densité de courant pendant le flash dans le composite. De très hautes températures peuvent être atteintes lors du flash qu'il est possible d'estimer. On observe clairement sur la figure que des zones ont été fondues. D'après le diagramme de phase du système ZrO_2- Y_2O_3-Al_2O_3 [10], la température qu'atteint ce matériau localement est supérieure à 1870°C, température de l'eutectique. Localement au cours du flash, la température interne de l'échantillon est très différente de celle indiquée par le thermocouple du four même si celui-ci mesure une surchauffe (Figure IV. 5).

Nos expériences ont montré que l'apparition de ces zones « particulières » était aléatoire. Cependant il y a des paramètres qui les favorisent. Lorsque les électrodes de platine sont usées ou que la laque de platine n'est pas homogène, les contacts entre les électrodes et les échantillons sont fragilisés. Cela entraîne une hétérogénéité dans la distribution de la densité de courant dans la pastille et de fortes densités de courant se sont concentrées localement conduisant à un fort échauffement local.

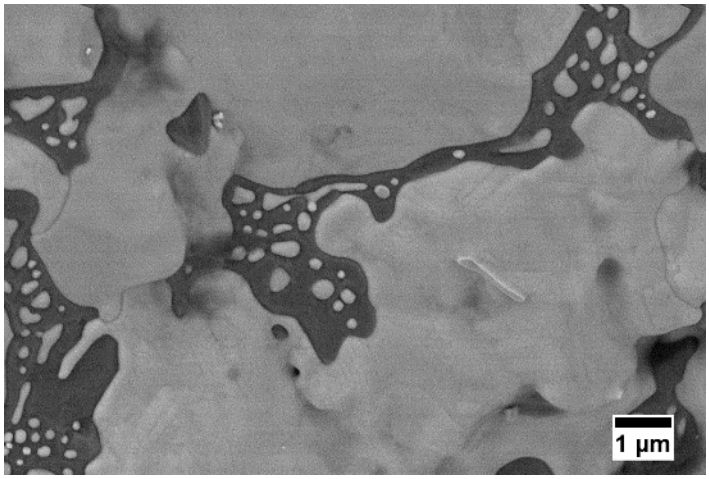

Figure IV. 10 : Zone « particulière » locale de l'échantillon contenant 20 %vol. d'Al_2O_3 après l'essai de flash sintering, montrant des traces de fusion.

C. Préfrittés

1. Déclenchement du flash

Le cycle de préfrittage, 1100°C pendant 8 h en utilisant une vitesse de chauffe de 10°C/min, et les caractéristiques des matériaux préfrittés avant l'étape de frittage flash, ont été présentés dans le chapitre III (microstructure, propriétés électriques). Les matériaux préfrittés présentaient tous une chute de leur surface spécifique, indiquant la formation de ponts entre les particules et une croissance granulaire. De ce fait la conductivité effective des échantillons préfrittés est généralement supérieure à celle des échantillons crus de même composition.

Les essais à vitesse de chauffe constante sur les échantillons préfrittés ont été effectués en utilisant les mêmes paramètres que dans le cas des essais utilisant des échantillons crus. Les échantillons sont chauffés à 10°C/min, et le champ électrique E_0 est appliqué lorsque T_{four} = 500°C jusqu'au déclenchement du flash. Après la coupure du courant/champ, le cycle de frittage est poursuivi jusqu'à 1500°C, comme pour les comprimés crus.

Les courbes de retrait présentées sur la Figure IV. 11 permettent de comparer les courbes de retrait obtenues lors du *flash sintering* en utilisant des échantillons crus et des échantillons préfrittés, et en particulier d'observer la position du flash de courant lors de l'essai.

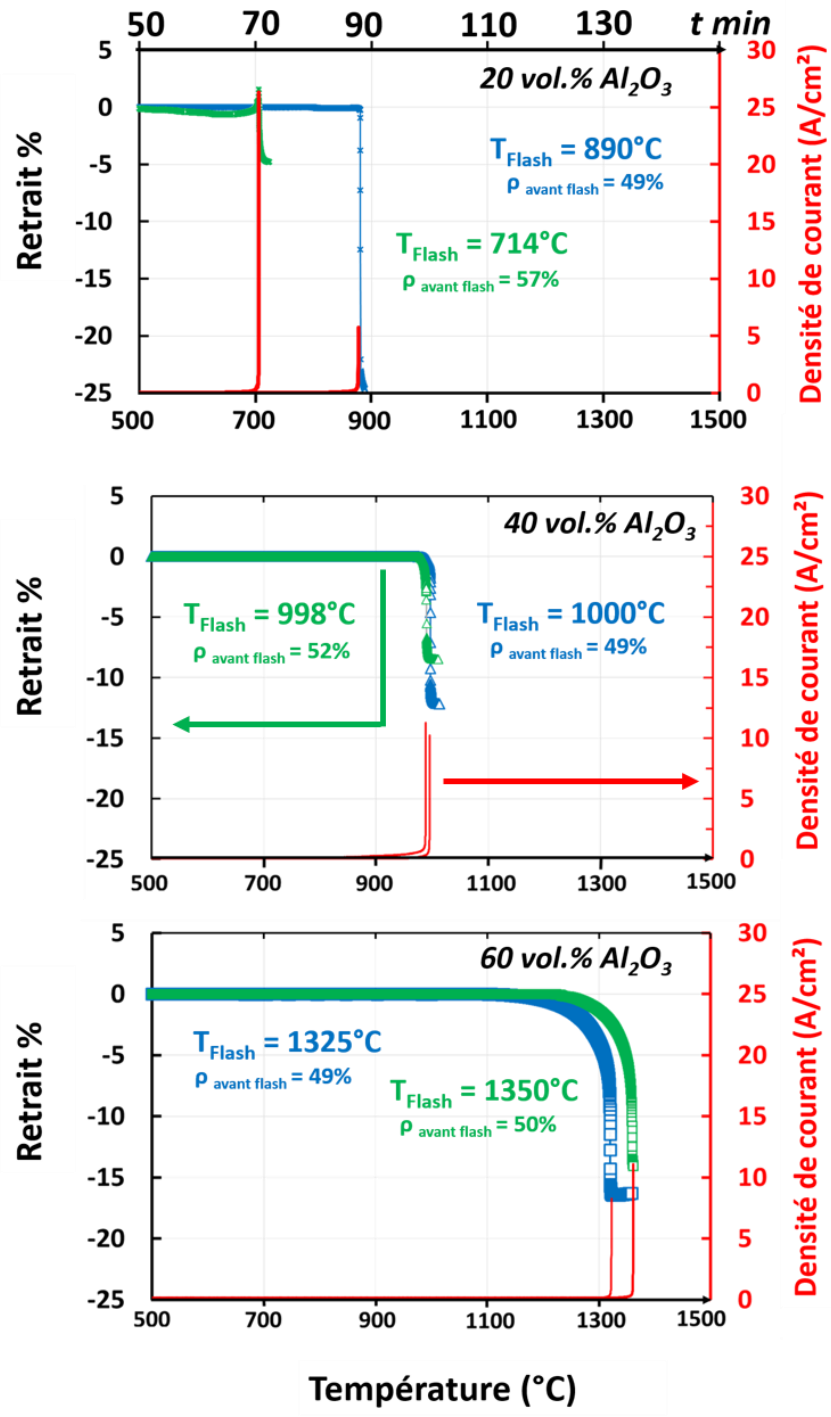

Figure IV. 11 : Comparaison des courbes de retrait flash sintering des échantillons préfrittés et crus ; vitesse de chauffe de 10 °C/min, E_0 = 100 V/cm est appliqué à partir de 500°C, puis E_0 = 0 après le flash de courant.

Dans le cas du composite contenant 20 %vol. d'Al_2O_3, le pré-frittage permet d'abaisser la température de flash de plus de 170°C (Figure IV. 11). L'augmentation de la densité relative, entraîne une augmentation de la conductivité de l'échantillon de départ. Ce qui a entraîné un déclenchement prématuré du flash de courant et de la densification flash de l'échantillon.

Pour la composition contenant une fraction d'alumine de 40 %vol. d'Al_2O_3, le préfrittage n'a pas d'influence significative sur la valeur de T_{flash}. Une observation similaire est faite concernant le composite contenant 60 %vol. d'Al_2O_3. La température de déclenchement de flash est même légèrement décalée vers les hautes températures pour l'échantillon préfritté. Dans le cas de cette composition, la température de flash est au-dessus de la température de préfrittage. Cependant dans le cas de ces deux compositions de composite, la densité des échantillons crus et des échantillons préfrittés avant frittage sont très similaires.

Ces comportements peuvent être reliés à la conductivité électrique des comprimés au moment du flash. Les valeurs des conductivités qui vont être utilisées sont celles obtenues lors de la caractérisation des échantillons par spectroscopie d'impédance complexe en température. Pour ces mesures, le cycle utilisé équivaut à une montée d'environ 5°C/min, ce qui est plus lent que la vitesse utilisée lors des essais de flash. La conductivité effective mesurée par impédance n'est donc pas rigoureusement identique à la conductivité de l'échantillon au cours de l'essai.

La Figure IV. 12 (obtenue au chapitre III) montre qu'à la température de flash observée sur les deux essais pour l'échantillon à 20 % d'alumine, les échantillons possèdent une conductivité effective très proche. Même si les valeurs de conductivité effective utilisées ne sont pas exactement celles de l'échantillon durant l'essai, elles donnent une indication sur cette valeur. Le déclenchement du flash semble donc lié à la conductivité atteinte en chauffant, conductivité que le préfrittage a modifiée.

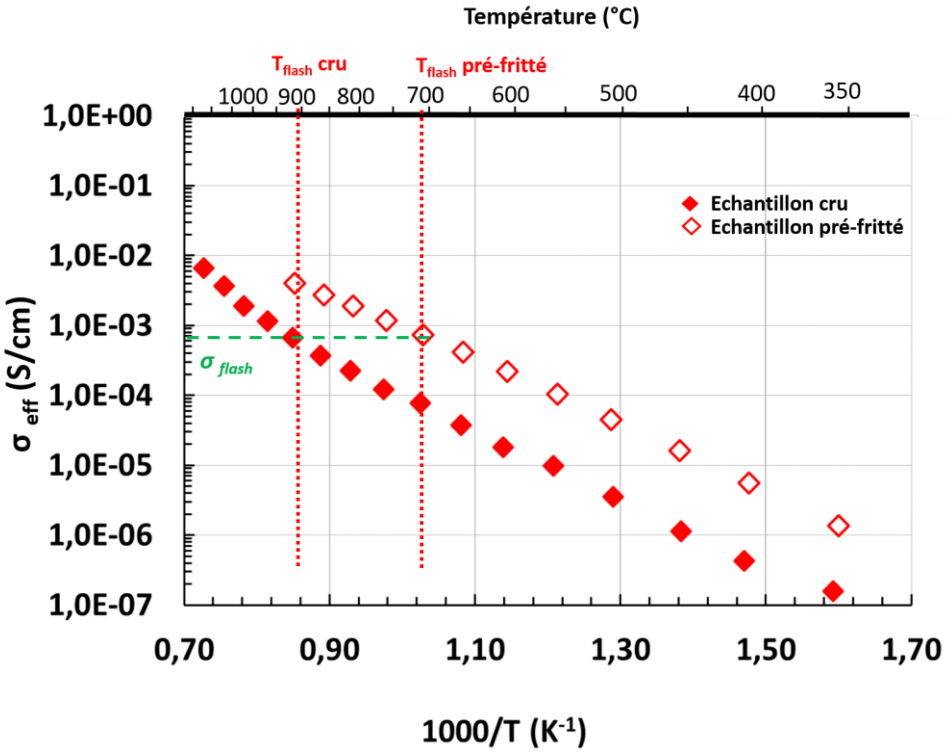

Figure IV. 12 : Conductivité effective des composites crus et préfrittés contenant 20 %vol. d'Al_2O_3 mesurées par spectroscopie d'impédance complexe en température (vitesse de chauffe de 5°C/min), Avec les températures de flash correspondantes de chaque échantillon lors de l'essai de flash sintering : T_{flash} préfritté = 714°C et T_{flash} cru = 890°C

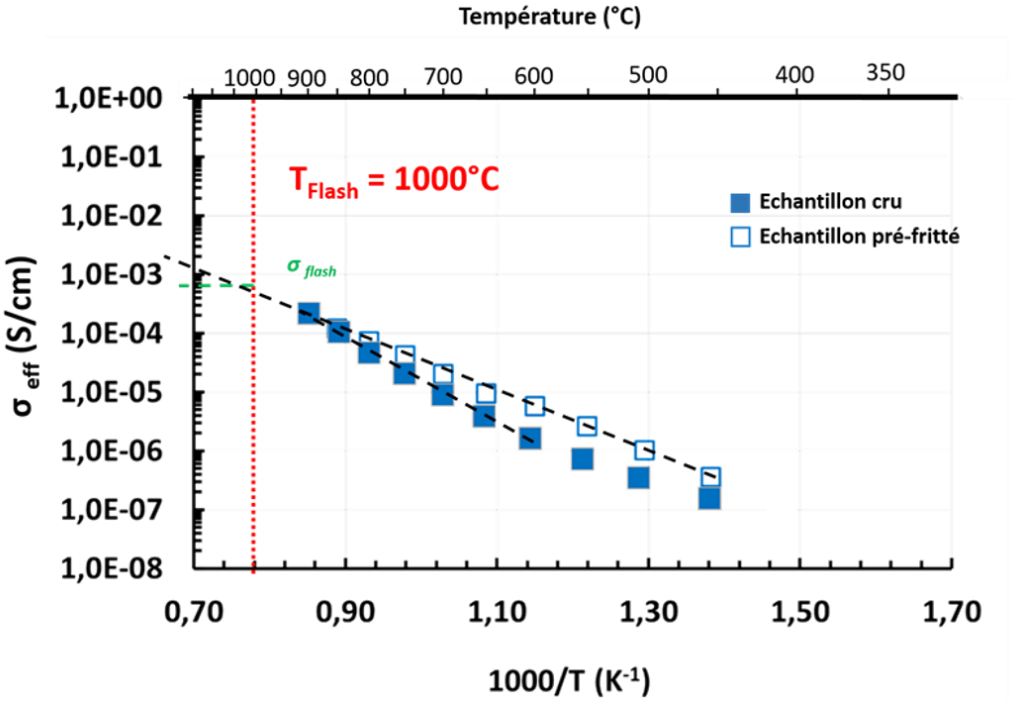

Figure IV. 13 : Conductivité des composites crus et préfrittés contenant 40 %vol. d'Al_2O_3, mesurée par spectroscopie d'impédance complexe en température (vitesse de chauffe de 5°C/min) avec la température de flash correspondante : T_{flash} cru et préfrittés = 1000°C

Pour la composition contenant 40 %vol. d'Al_2O_3 (Figure IV. 13), il est observé que les échantillons crus et préfrittés ont la même conductivité au-dessus de 900°C. Comme le flash se

produit au-dessus de cette température, il est normal d'obtenir la même température de flash si la conductivité est le paramètre déclencheur principal.

Concernant la composition à 60 vol.% le flash s'effectue entre 1325 et 1350°C. Les mesures de conductivité étant faites jusqu'à 1100°C, l'évolution de la conductivité de l'échantillon cru au-delà de 1100°C n'est pas connue.

2. Après le flash

Comme précédemment à la suite du flash de courant, le champ électrique E_0 ainsi que le courant sont coupés. Cependant le cycle thermique lui continue jusqu'à atteindre la température de 1500°C. Après cela le refroidissement s'effectue à environ 30 °C/min.

Comme pour les échantillons crus au cours du flash, les échantillons préfrittés subissent une surchauffe au moment du flash de courant. Le thermocouple proche de l'échantillon mesure une augmentation de 20°C en quelque secondes.

Au cours du *flash sintering*, les échantillons préfrittés montrent un comportement similaire aux échantillons crus. La Figure IV. 14 montre que même en utilisant des échantillons préfrittés les compositions contenant 20 et 40 %vol. Al_2O_3 présentent une densification flash, alors que la composition contenant 60 %vol. Al_2O_3 présente un comportement hybride.

Les retraits, obtenus juste après le flash de courant sont différents selon les compositions (Tableau IV. 2). Cependant, nous sommes dans le même cas que pour les échantillons crus, à savoir que les échantillons n'ont pas subi la même valeur de densité de courant. Comparer les valeurs de retrait après flash ne serait pas judicieux.

Après le flash de courant, le cycle thermique continue. Selon la Figure IV. 14, la densification des échantillons ne continue pas après le flash. Lorsque le courant est coupé, la densification de l'échantillon est terminée. Après le flash, la force motrice résiduelle ne suffit pas à reprendre la densification.

Fraction volumique d'Al_2O_3 (%)	20	40	60
T_{flash} (°C)	714	1000	1350
Retrait $\Delta L/L_0$ après flash	5%	8%	14%
Densité relative finale	87,1%	94,0%	96,2%

Tableau IV. 2 : Température de flash, retrait linéaire après le flash et densité finale à la fin du cycle pour chaque composition d'échantillons préfrittés.

Le retrait mesuré à la suite du flash (en pointillés) n'est toujours pas significatif et correspond sûrement à la dilatation de l'équipement suite à la surchauffe locale provoquée par le flash de courant et à la réponse de la régulation thermique du four.

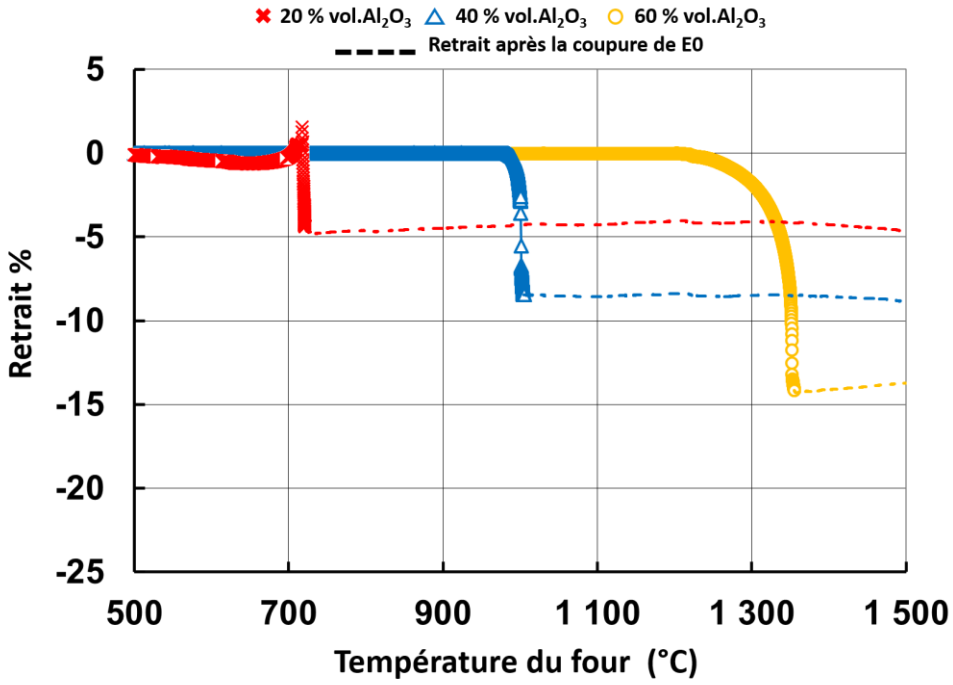

Figure IV. 14 : Courbes de retrait obtenues dans le cas du flash sintering CHR d'échantillons préfrittés, E_0=100V/cm est appliqué à T=500°C et est arrêté après le flash de courant (courbe en pointillés) ; la vitesse de chauffe utilisée est de 10°C/min.

En utilisant des échantillons préfrittés, des microstructures particulières sont également observées localement dans les échantillons. Elles ont les mêmes aspects que celles observées sur la Figure IV. 10.

Les microstructures les plus représentatives des échantillons sont présentées sur la Figure IV. 15. Les micrographies effectuées en électrons rétrodiffusés montrent le grossissement des grains de la phase d'alumine avec l'augmentation de la proportion d'alumine dans le composite. Les grains de la phase claire (zircone) se regroupent et semblent changer de morphologie en fonction de la composition du composite. Ce phénomène est similaire à ce qui est observé sur les matériaux obtenus par *flash sintering* sur les échantillons crus et lors d'un frittage conventionnel. Il semble que la croissance de la phase majoritaire soit bloquée par la phase minoritaire.

Les densités de tous les composites obtenus après *flash sintering* sont similaires, les échantillons obtenus possèdent une densité supérieure à 85%. L'étape de préfrittage ne possède pas d'influence sur la densification finale de l'échantillon lors de l'essai de *flash sintering*.

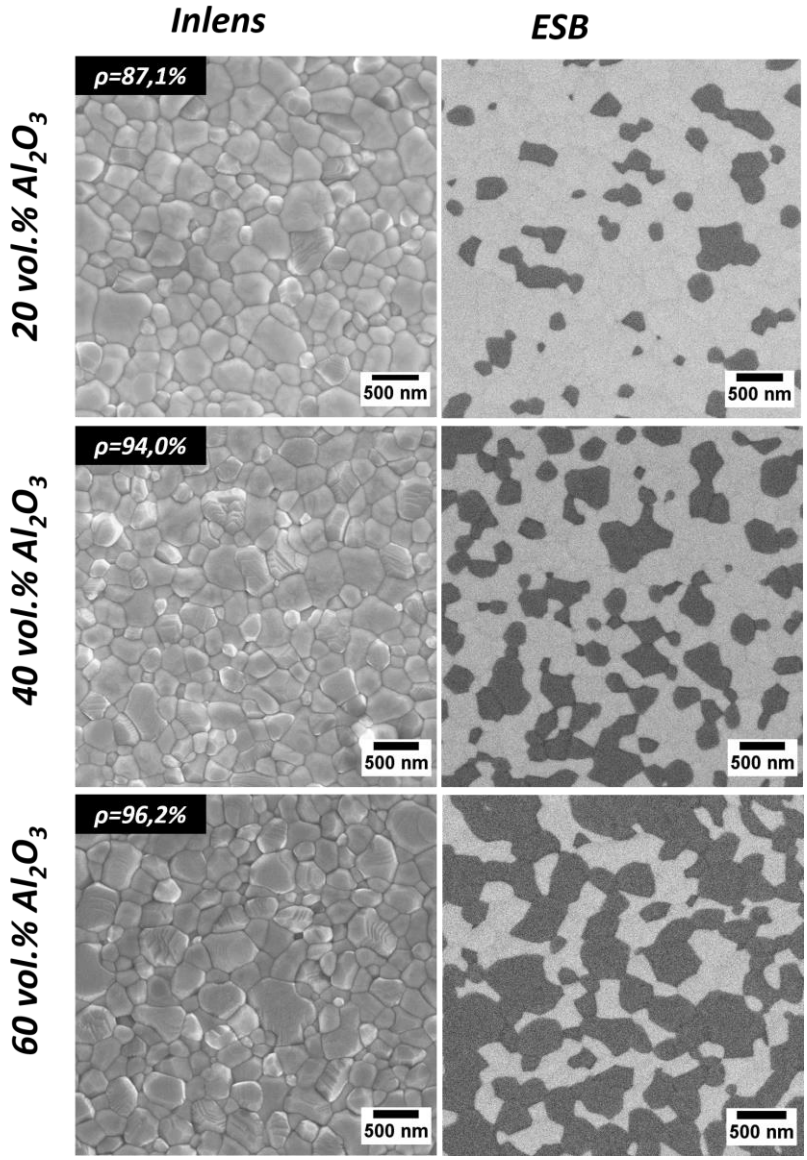

Figure IV. 15 : Microstructures de zones standards des composites 20, 40, 60 %vol. Al_2O_3 préfrittés et frittés par flash sintering en CHR (10°C/min-1500°C avec E_0 = 100V/cm de 500°C à T_{flash})

La Figure IV. 16 est une zone locale « particulière » d'un échantillon. Cette microstructure eutectique témoigne d'une température localement très élevée dans l'échantillon. Ces zones sont toujours aléatoires et dépendent fortement de l'état du dispositif expérimental et notamment de l'état des contacts entre la surface de l'échantillon et les électrodes.

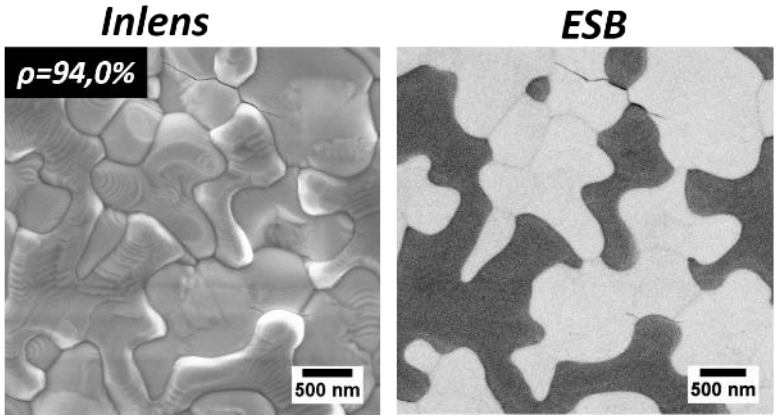

Figure IV. 16 : Microstructure observée sur une fracture du composite contenant 40 %vol. Al_2O_3 après essais de flash sintering à vitesse de chauffe constante.

Concernant l'étape de densification des échantillons. Le préfrittage aurait pu entraîner l'obtention d'une microstructure plus homogène des échantillons, ce qui n'a pas été observé. En effet, des microstructures similaires entre les échantillons préfrittés et crus utilisés pour le *flash sintering* ont été observées. Dans certains échantillons il peut être observé des zones où la présence d'une phase liquide est manifeste, ce qui signifie que de très hautes température sont atteintes localement dans l'échantillon.

D. Discussion

1. Déclenchement du flash

Le déclenchement d'un flash de courant est dans certaines conditions simultané à un flash de densification. Il se produit lorsque le four atteint une température donnée T_{flash}.

La température de flash des composites augmente avec la proportion d'alumine présente au sein du composite. Lors du chapitre III, il a été rappelé comment l'ajout d'une phase isolante au sein d'une matrice conductrice amenait à la diminution de la conductivité effective des échantillons sans entraîner la modification des mécanismes de conduction dans la phase conductrice. D'après nos résultats le phénomène de déclenchement du flash est déterminé par la conductivité effective des échantillons : c'est lorsque la température atteint une valeur correspondant à une conductivité suffisante que le *flash* peut se déclencher. C'est ce qui peut

être observé sur la Figure IV. 17 et la Figure IV. 18, respectivement pour les comprimés crus et les préfrittés.

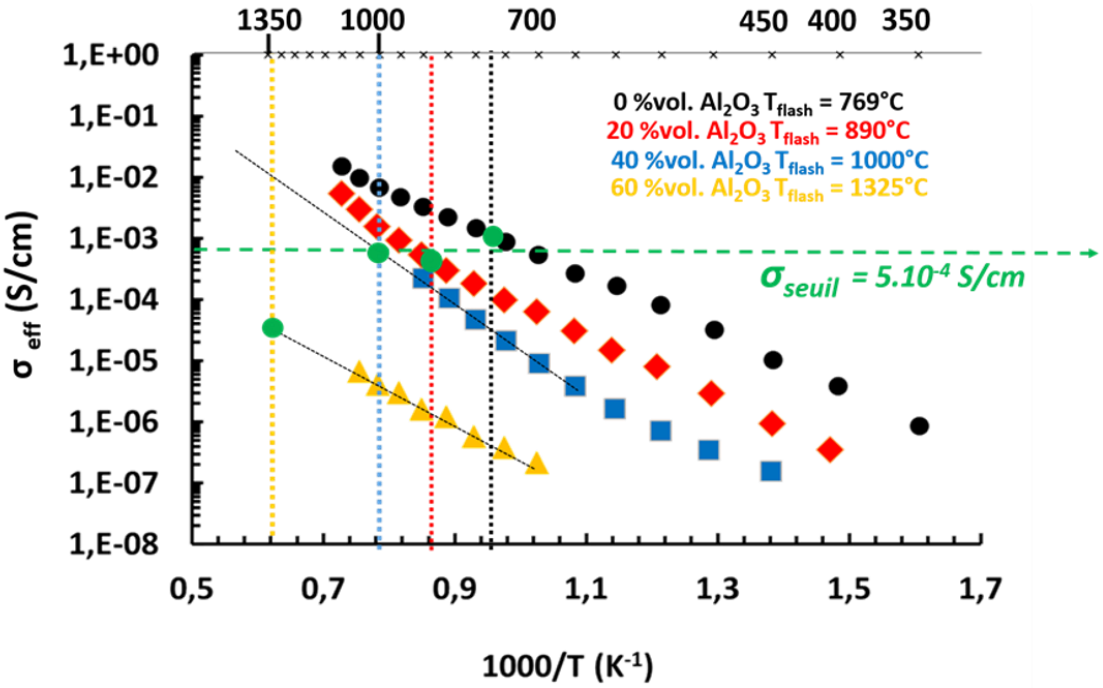

Figure IV. 17 : Conductivités des comprimés crus avant flash sintering mesurées par spectroscopie d'impédance en température (montée à 2,5°C/min en moyenne), avec les températures de flash des essais de flash sintering correspondant à chaque composition.

La Figure IV. 17 rappelle l'évolution de la conductivité effective mesurée par spectroscopie d'impédance sur les échantillons crus de composites de différentes compositions. En rapportant sur cette Figure IV. 17 les valeurs de T_{flash} obtenues pour chaque composition, on observe que pour les trois compositions 0, 20, et 40%vol. Al_2O_3 la conductivité à la température de déclenchement du flash correspond à une même valeur. Ce ne semble pas être le cas pour la composition contenant 60 %vol. Al_2O_3, si on extrapole vers les hautes températures les mesures de conductivité réalisées. Cependant, nous avons vu au chapitre III que l'évolution de l'échantillon liée au frittage (évolution microstructurale et densification) conduit à augmentation de conductivité (*Cf.* Chapitre III, Figure III. 28). Or la densification pour cette composition (Figure IV. 1) a précisément lieu entre 1100 et 1350°C, et il est donc vraisemblable que la conductivité effective augmente beaucoup plus que l'extrapolation linéaire ne le prévoit en raison de la progression du frittage. Il faudrait effectuer des mesures de conductivité pendant le frittage au-dessus de 1100°C pour le vérifier.

Dans le cas des échantillons crus, le flash se produit donc lorsqu'on atteint un même niveau de conductivité commun à toutes les compositions, voisine de 5.10^{-4}S/cm. Dans le cas des compositions les plus riches en alumine, donc les plus isolantes, le flash de courant apparaît

lorsque la densification de l'échantillon est en cours, et très avancée, il est difficile de vérifier si cette valeur seuil est la même : cela semble vraisemblable (paragraphe précédent) pour 60% ; les échantillons à 80% d'alumine sont trop peu conducteurs à température inférieure à 1100°C pour que les mesures aient été réalisées.

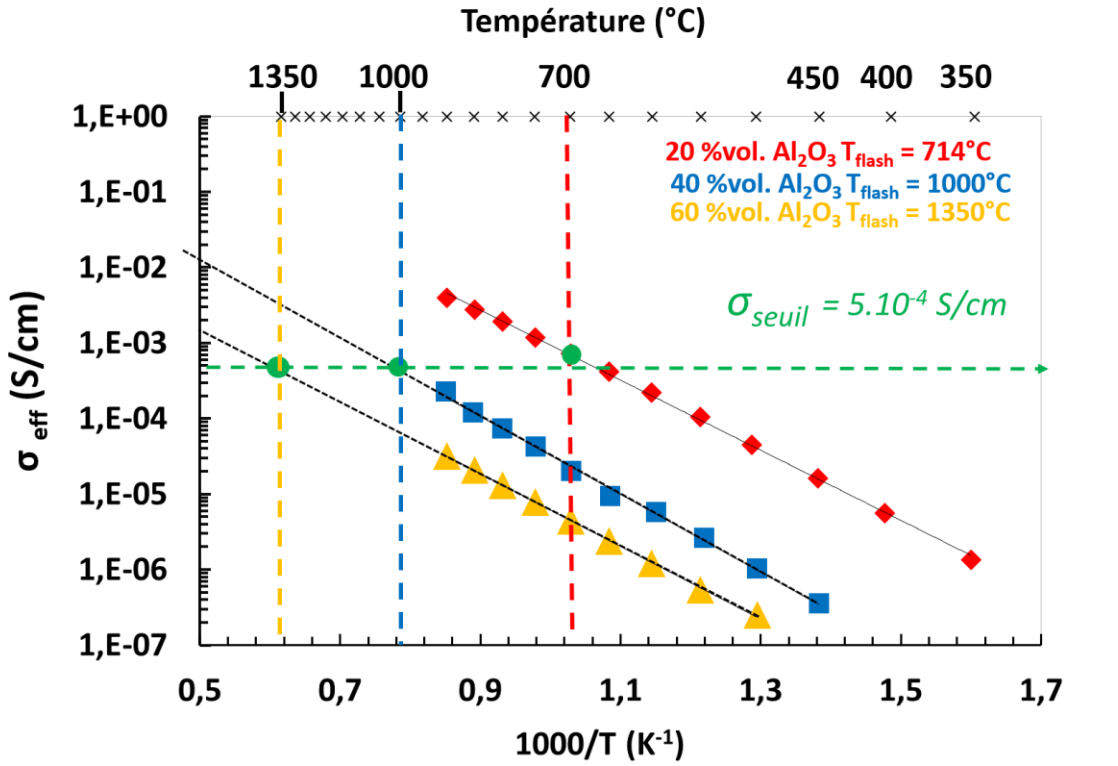

Figure IV. 18 : Conductivités des comprimés préfrittés avant flash sintering mesurées par spectroscopie d'impédance en température (2,5°C/min), avec l'ajout des températures de flash des essais de flash sintering correspondant à chaque composition.

Le préfrittage est un moyen de faire évoluer la microstructure de l'échantillon de départ et sa conductivité effective. En utilisant la même méthode que pour les échantillons crus pour les essais utilisant des échantillons préfrittés (Figure IV. 18), il est observé que les conductivités effectives des échantillons des trois compositions sont équivalentes, à leurs températures de flash respectives. La Figure IV. 18, montre là aussi, que c'est lorsque le comprimé atteint une valeur de conductivité d'environ 5.10^{-4} (S/cm) que le flash se produit.

Ces résultats peuvent être synthétisés en traçant les températures de flash de chaque essai effectué en fonction de la conductivité effective des échantillons (Figure IV. 19) : on observe que globalement le flash se déclenche pour une même conductivité, quels que soient la composition et le traitement thermique appliqué à l'échantillon avant l'expérience. De ce fait, indépendamment de la nature du matériau et de son état microstructural, à champ électrique constant le déclenchement du flash se produit lors de l'atteinte d'une conductivité seuil. Pour

E_0= 100V/cm, la conductivité seuil du phénomène du déclenchement du flash est voisine de 5.10^{-4} S/cm.

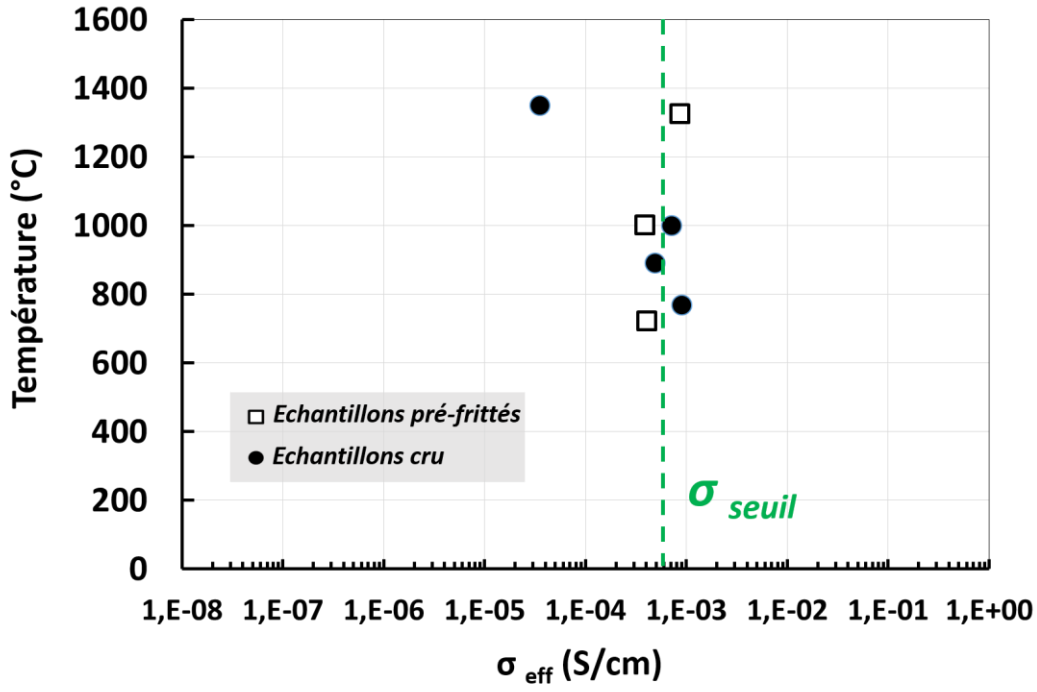

Figure IV. 19 : Température de flash des échantillons crus et préfrittés toutes compositions confondues en fonction de la conductivité effective obtenue à partie des mesures par spectroscopie d'impédance lors de cycles de montée en température sur les échantillons crus et préfrittés.

La conductivité des composites est donc un paramètre déterminant pour le phénomène de *flash sintering*. Mais ce n'est pas le seul paramètre. Plusieurs auteurs [7][4][3][5][6] ont montré que la valeur du champ électrique appliqué E_0 conditionne également le déclenchement du flash. Plus la valeur du champ est élevée, plus la température de flash est basse. L'étude de ce paramètre ainsi qu'un approfondissement du rôle de la conductivité seuil seront réalisées dans le chapitre suivant (*Cf.* chapitre V) dans des conditions isothermes.

2. Température des échantillons

Nos résultats montrent que lors d'un flash sintering, les composites obtenus présentent en quelques secondes une densification proche de celle qui est obtenue lors d'un frittage conventionnel de quelques heures, tout en utilisant une température de four inférieure.

Les surchauffes temporaires mesurées par le thermocouple près de l'échantillon (Figure IV. 5) montrent que le passage du courant dans l'échantillon l'échauffe significativement. Les

eutectiques observés dans certains échantillons montrent que la température peut être localement très élevée. La température du four mesurée au cours du frittage flash, ne correspond donc pas à la température réelle de l'échantillon.

Une estimation de la température réelle de l'échantillon a donc été effectuée. Cette estimation développée dans le chapitre III est basée sur la mesure de l'intensité de courant *I* traversant l'échantillon au cours du temps. La densité de courant moyenne *i* correspondant à cette intensité s'en déduit à partir de la section de l'échantillon et la conductivité effective à chaque instant est obtenue à partir de cette densité de courant et du champ appliqué E_0 :

$$\sigma = i \times \frac{1}{E_0} \qquad \textit{Equation IV. 1}$$

La température moyenne de l'échantillon est déduite de la conductivité en inversant l'équation d'évolution de la conductivité avec la température :

$$\sigma = \sigma_0 \, EXP \, \frac{-E_a}{R\,T} \qquad \textit{Equation IV. 2}$$

où E_a est l'énergie d'activation pour la conductivité. Les détails de la méthode et la détermination des valeurs d'énergie d'activation ont été présentés et discutés dans le chapitre III.

Les valeurs de densité de courant obtenues avant le flash étant trop faibles pour être considérées comme fiables, les points correspondant aux températures avant le flash de courant correspondent à la température du four.

Dans le cas des échantillons crus, la Figure IV. 20 montre que la température de l'échantillon s'élève très rapidement. Puis l'accélération augmente de façon très brutale. Les vitesses de chauffe sont de l'ordre de 120 à 130 °C/s. Ces observations correspondent à un emballement thermique, la densité de courant traversant l'échantillon se dissipe par effet Joule dans le matériau ce qui va le chauffer. Il y a donc une augmentation de la température du matériau, qui va impliquer une augmentation de la conductivité effective de celui-ci. En augmentant la conductivité, la densité de courant qui traverse l'échantillon sera plus importante et provoquera un échauffement de plus en plus important jusqu'à l'arrêt de la densité de courant.

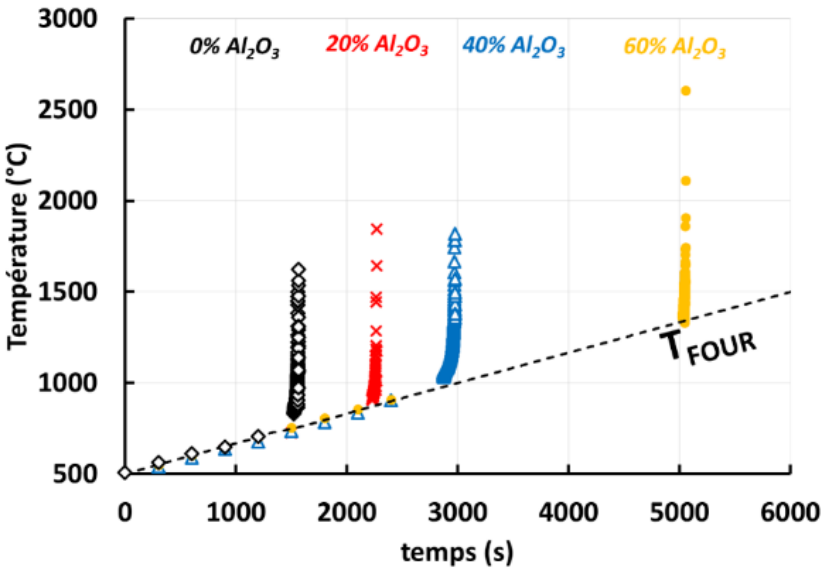

Figure IV. 20 : Températures des comprimés des composites contenant 0, 20, 40, 60 %vol. d'Al_2O_3 crus estimées au cours des expériences de flash sintering à vitesse de chauffe constante ; La température du four est représentée en pointillés.

Sur la Figure IV. 20, les températures des échantillons pendant le flash montent à plus de 1500°C. Pour les compositions contenant 20 et 40 %vol. Al_2O_3, les températures estimées sont aux alentours de 1800°C. Concernant 60 %vol. Al_2O_3, la température monte plus haut que 2500°C. Ces températures estimées sont largement supérieures aux températures de frittage utilisées conventionnellement qui le plus souvent sont de 1500°C. Dans le cas des échantillons préfrittés, des constatations identiques sont faites (Figure IV. 21).

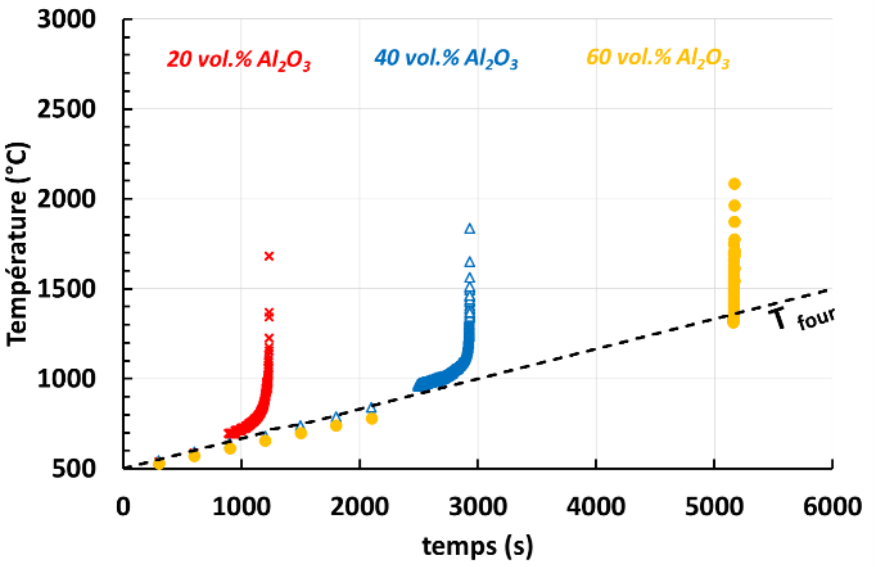

Figure IV. 21 : Températures des échantillons estimées au cours du flash sintering à vitesse de chauffe constante ; cas des essais effectués sur des comprimés préfrittés à 10°C/min -1100°C-8h contenant 20, 40 et 60 %vol. d'Al_2O_3

L'estimation de ces températures est confortée par l'obtention de microstructures montrant la fusion de l'eutectique zircone-alumine, attestant physiquement que de très hautes températures sont réellement atteintes par les échantillons au cours des essais.

Les valeurs estimées par calcul supposent que le matériau dont la température est estimée est homogène. En réalité, l'échantillon présente des points plus chauds que d'autres ce qui signifie que dans certaines zones, la température peut être plus basse ou plus haute (là où le courant se localise).

Les températures très élevées liées à l'emballement thermique auraient pour conséquence la densification quasi-totale de l'échantillon en un temps record.

E. Conclusion

Les essais de *flash sintering* à vitesse de chauffe constante effectués sur des échantillons composites crus et préfrittés ont permis de mettre en évidence que la conductivité effective des échantillons est un paramètre qui gouverne le déclenchement du flash, pour une valeur fixée du champ électrique. Indépendamment de la composition du matériau composite, et du cycle de température (préfrittage) qu'il a subi avant l'essai, on observe une valeur seuil de conductivité que l'échantillon doit atteindre pour observer le flash de courant. Comme la conductivité effective augmente avec la température, la température de déclenchement du flash est celle à laquelle le seuil de conductivité nécessaire au déclenchement du flash est atteint. Dans le cas où l'échantillon est très peu conducteur (forte proportion d'alumine), la densification de l'échantillon commence avant le déclenchement du flash, la conductivité effective augmentant par un double effet de densification et de température avant d'atteindre la valeur seuil. C'est ce que nous avons qualifié de « comportement hybride ».

La densification pendant le flash, bien qu'interrompue volontairement est très significative : tous les essais effectués permettent d'obtenir des échantillons possédant des densités relatives finales supérieures à 85%, alors que la densification entre la fin du flash et la fin du cycle thermique est très faible. Ceci est observé quelle que soit la composition du composite, et quelle que soit la température à laquelle le flash apparaît.

Sur certaines zones « particulières » des eutectiques zircone-alumine, signe de l'atteinte d'une température locale d'environ 1870°C [10] sont observés. Ces microstructures particulières sont le signe d'une localisation de la densité de courant et par conséquence d'un échauffement local important.

La température moyenne des échantillons pendant le flash a été estimée. Les valeurs obtenues ont confirmé que des températures très élevées sont atteintes lors des essais. Ces estimations ont également permis de mettre en évidence un phénomène d'emballement thermique au cours du flash. Mais il n'est pas assuré que seul ce phénomène suffise à justifier la densification flash de l'échantillon en quelques secondes.

Les essais à vitesse de chauffe constante présentés dans ce chapitre ont permis, d'identifier un certain nombre de phénomènes et de montrer notamment l'importance de la conductivité électrique des échantillons. Le phénomène d'emballement thermique va être étudié de façon plus approfondie dans le chapitre suivant tout comme l'influence du champ électrique appliqué.

Les essais de *flash sintering à* vitesse de chauffe constante impliquent que les caractéristiques de l'échantillon évoluent (microstructure et conductivité) lorsque le champ électrique est appliqué. Afin de séparer l'effet du chauffage du four des éventuels effets électriques, un autre type d'essai va être utilisé dans le chapitre suivant : l'essai isotherme. Dans de ce type d'essai, la température du four est constante lors de l'essai de flash, ce qui permet d'étudier l'influence des paramètres électriques sur le chauffage interne de l'échantillon en découplant la température et le temps.

Références

[1] J. L. Shi and T. S. Yen, "Densification and Microstructure Development of AluminaWTZP Composite Powder (Y-TZP-rich) Compacts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 363–369, 1995.

[2] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, "Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2435–2442, 2014.

[3] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, "Flash sintering of nanograin Zirconia in <5 s at 850°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, 2010.

[4] M. Cologna, J. S. C. Francis, and R. Raj, "Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2827–2837, 2011.

[5] S. K. Jha and R. Raj, "The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 2, pp. 527–534, 2013.

[6] J.-C. M'Peko, J. S. C. Francis, and R. Raj, "Field-assisted sintering of undoped $BaTiO_3$: Microstructure evolution and dielectric permittivity," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 3655–3660, 2014.

[7] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, "Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2435–2442, 2014.

[8] J. a. Downs and V. M. Sglavo, "Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 5, pp. 1342–1344, 2013.

[9] Kiran S. Naik, "Sintering of Ceramic Materials Under Electric Field," *PhD thesis Univ. Trento - Italy*, 2014.

[10] S. M. Lakiza and L. M. Lopato, "Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina-Zirconia-Yttria," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 4, pp. 893–902, 1997.

Chapitre V : *Flash sintering* en conditions isothermes

Chapitre V : *Flash sintering* en conditions isothermes 129

A. Zircones Z3Y-T et Z8Y-T 129

B. Composites alumine-zircone 142

C. Discussion et interprétation des résultats 151

D. Conclusion 160

Références 162

Chapitre V : *Flash sintering* en conditions isothermes

Afin d'étudier les causes du déclenchement du flash et du phénomène de flash, nous avons étudié le flash sintering en configuration isotherme. Dans le chapitre II, il a été vu que le flash sintering en conditions isothermes est souvent décrit comme un procédé en trois étapes : 1) période d'incubation, sous champ constant, pendant laquelle le courant évolue peu 2) augmentation très rapide, du courant associée à une densification rapide, toujours sous champ constant 3) fin de frittage plus ou moins longue selon les auteurs dans laquelle le courant, non plus le champ électrique, est maintenu constant par l'opérateur. Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux deux premières étapes.

A. Zircones Z3Y-T et Z8Y-T

Les poudres TOSOH Z3Y-T et Z8Y-T dont les caractéristiques sont présentées dans le chapitre II ont été utilisées. Ces deux poudres sont d'une qualité chimique similaire et possèdent des caractéristiques géométriques proches (*Cf.* chapitre II). Elles diffèrent par leur composition, qui leur confère non seulement un comportement au frittage et une évolution microstructurale différentes, mais aussi, ce qui nous intéresse particulièrement ici, une conductivité électrique différente. Leur comportement en *flash sintering* et les microstructures correspondantes ont été étudiés, et comparés dans la mesure du possible à ce qui est obtenu en frittage conventionnel.

1. Période d'incubation

Lorsque la température T_0 choisie est stabilisée, le champ électrique est appliqué sur l'échantillon. Le courant traversant l'échantillon est d'abord très faible. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la densité de courant traversant l'échantillon augmente brutalement : c'est le déclenchement d'un « flash » de courant. Simultanément à ce flash de courant se produit une densification très rapide de l'échantillon.

Dans les conditions isothermes, le paramètre qui permet de décrire le phénomène de flash est le temps de déclenchement Δt. Rappelons que nous avons ici défini cette grandeur (Chapitre II) comme le temps nécessaire pour atteindre une densité de courant de 2A/cm². Dans des conditions d'essais identiques (T_0, E_0, et matériau), nous avons d'abord évalué la dispersion des temps de déclenchement.

La Figure V. 1 illustre le déroulement du flash des deux zircones sous 100V/cm pour une température de four de 900°C. L'échelle choisie, permet de constater que l'augmentation

du courant est extrêmement rapide dans la période de flash, mais que pendant la période d'incubation l'augmentation du courant est progressive. L'augmentation du courant qui traverse l'échantillon finit par devenir très forte lorsqu'elle dépasse la valeur choisie de 2A/cm².

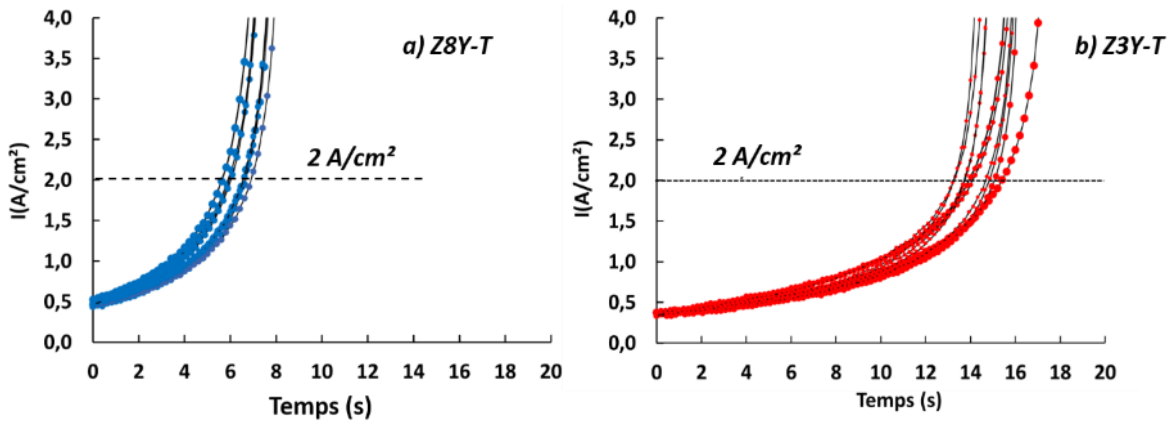

Figure V. 1:Dispersion du temps de déclenchement pour les poudres Z8Y-T (a) et Z8Y-T (b) pour E_0=100V/cm et T_0= 900°C

La Figure V. 1 a) regroupe plusieurs essais effectués dans les mêmes conditions (E_0 et T_0) dans le cas de comprimés de Z8Y-T. Elle montre que le temps de déclenchement est compris entre 5,6 s et 6,9 s. Dans le cas de comprimés de Z3Y-T la Figure V. 1 b) présente une dispersion similaire entre 13,7 et 15,7 s. Cette dispersion des valeurs est probablement liée à la préparation des échantillons : compression, contacts. Elle correspond à des écarts relatifs de ±10% par rapport à la moyenne. De ce fait, il nous est possible de prendre ce temps de déclenchement comme un paramètre caractéristique des matériaux en conditions isothermes et de l'évaluer même avec un petit nombre de mesures.

Il est observable sur la Figure V. 1 la différence significative entre la réponse du courant de la zircone Z3Y-T et de la zircone Z8Y-T. Dans les mêmes conditions (E_0=100V/cm et T_0=900°C), le temps de déclenchement de Z8Y-T est environ deux fois plus court que celui de Z3Y-T. Cette observation est à rapprocher du fait qu'à 900°C la zircone Z8Y-T possède une conductivité presque deux fois plus élevée que celle de Z3Y-T ($\sigma^{Z8Y\ T}_{eff}$ = 4,1 mS.cm^{-1}; $\sigma^{Z3Y\text{-}T}_{eff}$ = 2,7 mS.cm^{-1})

Comme dans les expériences en rampe de température (CHR), nous avons fait varier, pour une même poudre, la conductivité effective à la température d'expérience, en préfrittant les comprimés. Le préfrittage des échantillons a été réalisé par une rampe de température de de 10°C/min jusqu'à 1050°C pour la poudre Z3Y-T et 1100°C pour la poudre Z8Y-T sans palier en température. Notons que la densification en frittage conventionnel débute à des températures un peu plus élevées pour chacune de ces deux poudres (chapitre III).

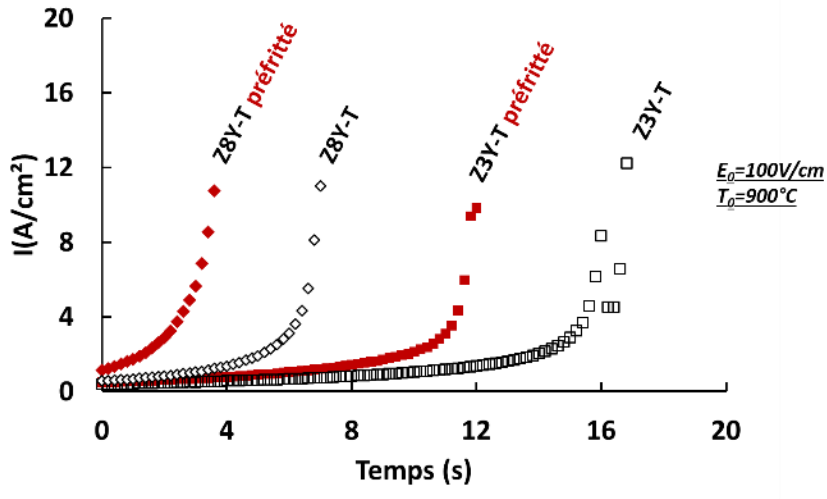

Figure V. 2 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps pour des comprimés crus et des préfrittés de poudres Z8Y-T et Z8Y-T, pour E_0=100V/cm et T_0= 900°C

Le préfrittage, qui augmente la conductivité, diminue les temps d'incubation pour chacune des poudres. Comme précédemment, les temps d'incubation se classent en fonction de la conductivité effective à la température T_0 du four. Nous reviendrons sur cette dépendance dans la discussion finale de ce chapitre.

2. Densification

Lors de l'augmentation abrupte du courant, on observe simultanément la densification du matériau. La Figure V. 3 montre que dans le cas de Z3Y-T et de Z8Y-T, on observe environ 15% de retrait axial lorsqu'est atteinte une densité de courant de 20 A/cm². Afin de connaître l'avancement de la densification, des essais interrompus de *flash sintering* ont été mis en place : Le champ électrique est coupé lorsqu'une densité de courant maximale définie au préalable est atteinte par l'échantillon. La température du four est maintenue à T_0 durant l'essai et 20 min après la coupure du champ électrique. Le refroidissement s'effectue à 30°C/min. Les mesures de densité sont réalisées sur les échantillons refroidis. On voit sur la Figure V. 3 que le retrait est fortement freiné et ne continue que pendant quelques secondes, le retrait après la coupure du champ ne représentant que le dixième environ du retrait total.

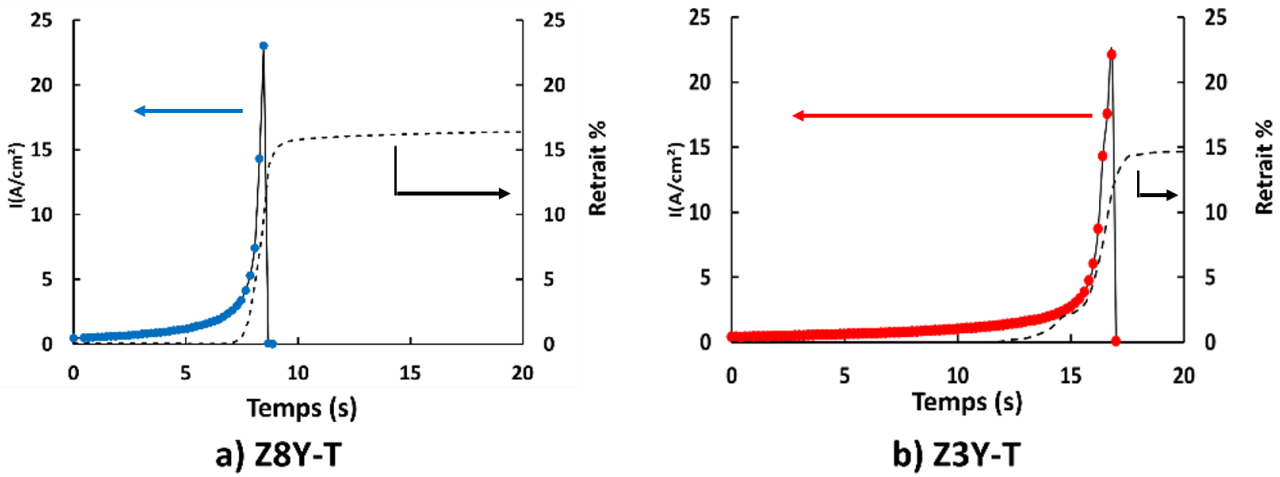

Figure V. 3 : Evolution de la densité de courant et du retrait axial au cours du flash sintering en conditions isothermes (E_0= 100V/cm et T_0= 900°C) pour a) Z8Y-T ; b) Z3Y-T

Des échantillons de zircone Z8Y-T et Z3Y-T ont ainsi été frittés jusqu'aux densités de courant finales suivantes : 1, 2, 4, 10, 20 et 30 A/cm² tout en gardant les mêmes valeurs de champ et de température de four (E_0=100V/cm et T_0=900°C).

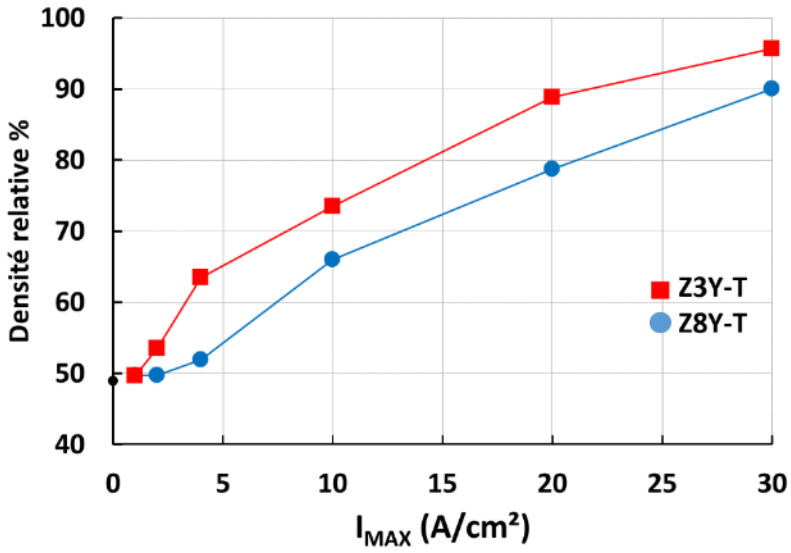

Figure V. 4 : Evolution de la densité relative obtenue en fonction de la densité de courant atteinte par le matériau

La Figure V. 4 permet d'observer comment la densité augmente avec la densité de courant atteinte par le matériau. Une différence est observée entre les deux poudres : en fonction de la densité de courant, la densification est plus précoce pour la zircone Z3Y-T (démarrage à 2 A/cm^2) que pour la zircone Z8Y-T (démarrage à 4 A/cm^2) et pour une même densité de courant atteinte, la zircone Z3Y-T est plus dense. Si l'on compare cette figure à celle du frittage conventionnel pendant une rampe de température (Figure V. 5), on constate que le même

classement est observé. Or il existe une relation entre la densité de courant et la température que nous avons signalée au chapitre IV-C-4. A champ électrique constant (tension constante), l'intensité moyenne du courant dans l'échantillon est directement proportionnelle à la conductivité, elle-même étant fortement reliée à la température par le biais de l'activation thermique. L'évolution de la densité en fonction du courant et de la nature de la zircone observées sur la Figure V. 4 serait donc représentative des températures atteintes au sein du matériau durant le flash de courant.

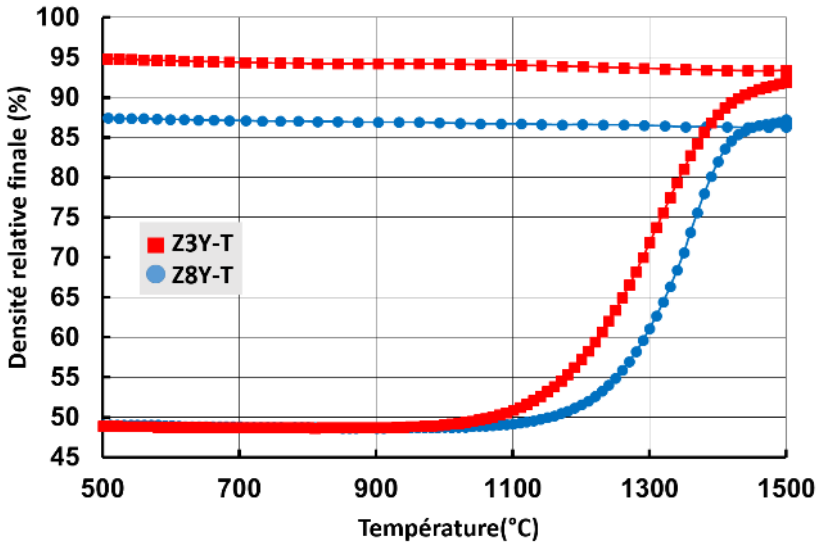

Figure V. 5 : Evolution de la densité relative en fonction de la température pour le frittage conventionnel de comprimés des deux poudres de zircone lors d'un chauffage à vitesse de chauffe constante de 10°C/min (résultats du chapitre III)

Si en revanche on regarde l'évolution en fonction du temps (Figure V. 6), on observe que non seulement le temps de déclenchement est plus court pour la zircone Z8Y-T que pour la zircone Z3Y-T, mais l'augmentation de densité finale est aussi plus rapide pour ce matériau. En effet, il faut 9 secondes environ pour atteindre une densité de 90% pour les comprimés de Z8Y-T, et 18 secondes pour les comprimés de Z3Y-T.

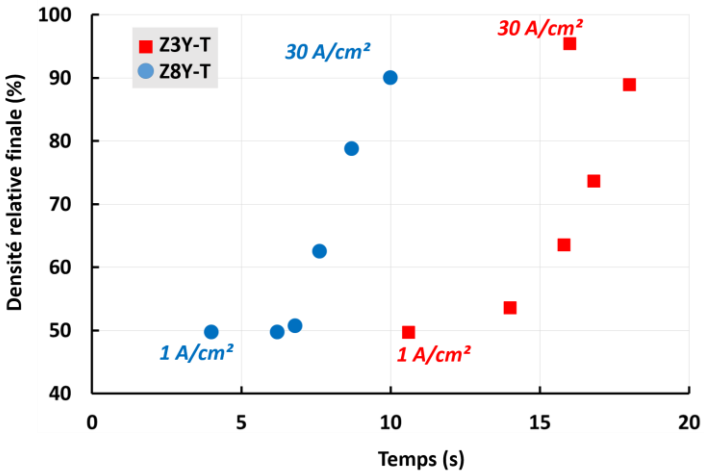

Figure V. 6 : Evolution de la densité relative obtenue en fonction du temps dans les expériences interrompues de flash sintering isothermes des deux poudres de zircone

3. Microstructure

a) Zones particulières

Comme dans le cas des échantillons du chapitre IV obtenus après le flash sintering en « constant heating rate », les frittés flash en conditions isothermes présentent une microstructure homogène dans la majeure partie de l'échantillon. Cependant on peut remarquer la présence de certaines « zones particulières » comme le montre la Figure V. 7. Dans le cas de la zircone quadratique, il ne peut pas y avoir de fusion d'eutectique alors que la température nécessaire à la fusion de la zircone est bien plus élevée que dans les composites (2500°C). L'observation macroscopique des pastilles semble nous indiquer un point de chauffe localisé où la température est montée à plus de 2500°C. Il est conclu que localement il y a eu une très forte surchauffe causée par le passage du courant en un chemin préférentiel.

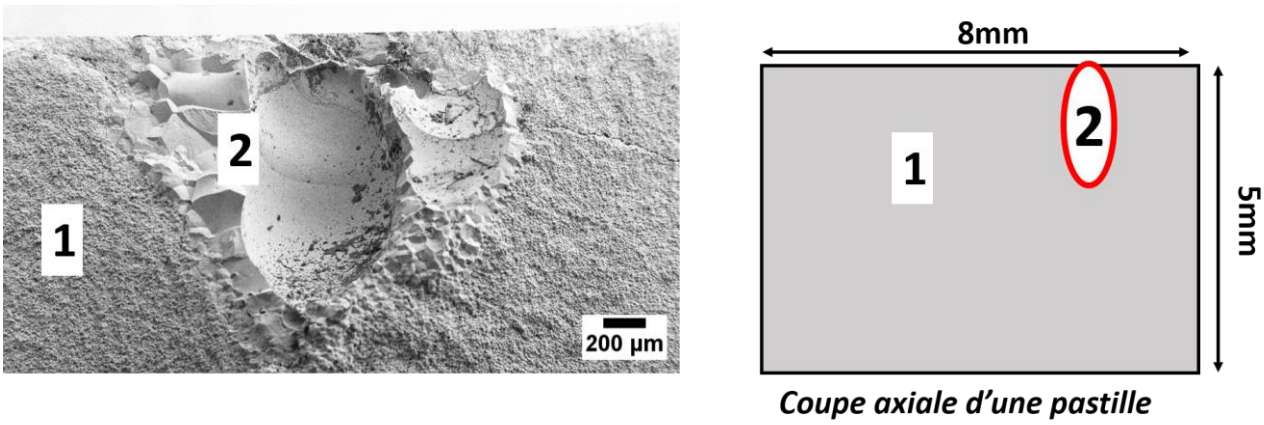

Figure V. 7 : Photos macroscopiques de « zones particulières » observées sur des échantillons de Z3Y-T après flash sintering avec E_0 = 100 V/cm T_0 = 900°C et I = 10 A/cm² ; schéma de la localisation des zones particulières

b) Evolution des contacts et des grains

L'évolution de la microstructure hors de la zone particulière est illustrée sur les fractographies de la Figure V. 8.

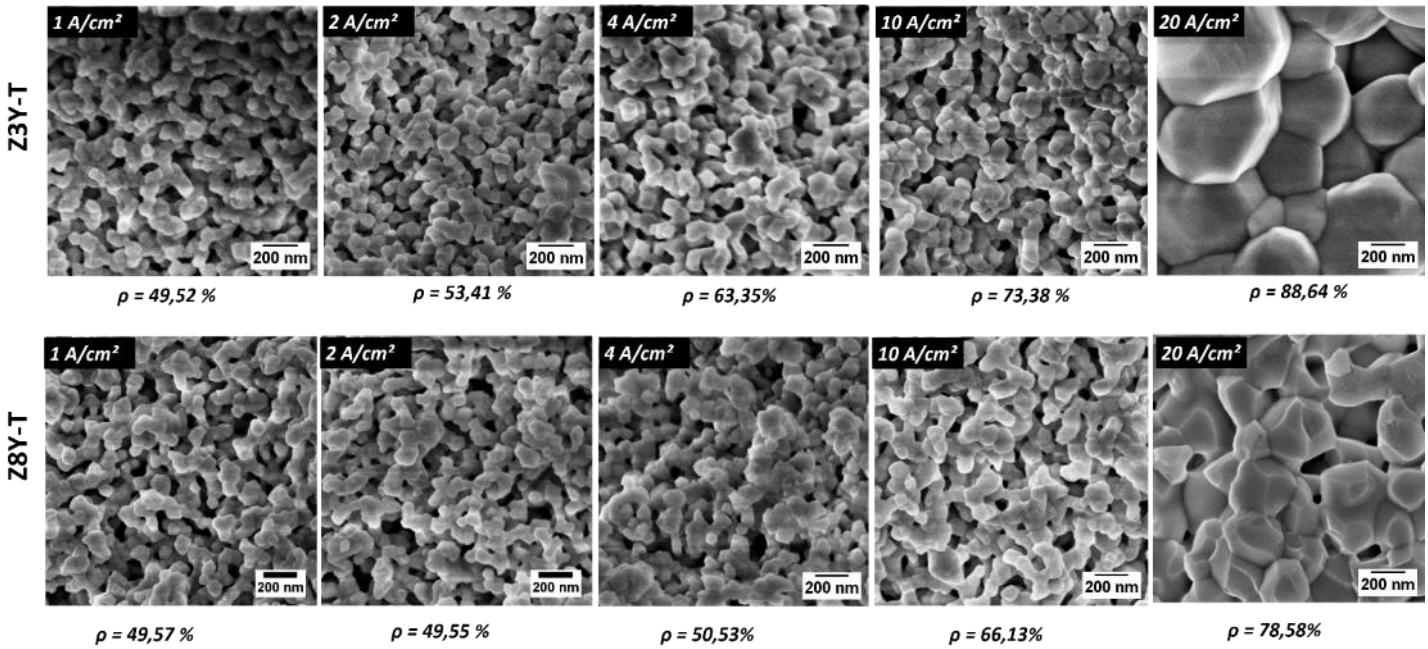

Figure V. 8 : Evolution de la microstructure des comprimés de Z3Y-T et Z8Y-T en fonction de la densité de courant atteinte par les échantillons au cours du flash sintering en configuration isotherme (E_0 = 100V/cm et T_0 = 900°C)

Au début du frittage sous courant, la microstructure évolue pour les deux zircones, principalement par la formation des cous entre les particules jusqu'à 10 A/cm^2. Les grains ne semblent pas grossir jusqu'à 10 A/cm² , ils semblent identiques pour un même matériau. C'est ce que confirment les mesures de taille moyenne de grains (Figure V. 9) : elle reste à peu près constante et très faible, voisine de 50 nm, pour ces valeurs de courant. On peut noter que cela correspond à des valeurs de densité finale inférieures à 70%.

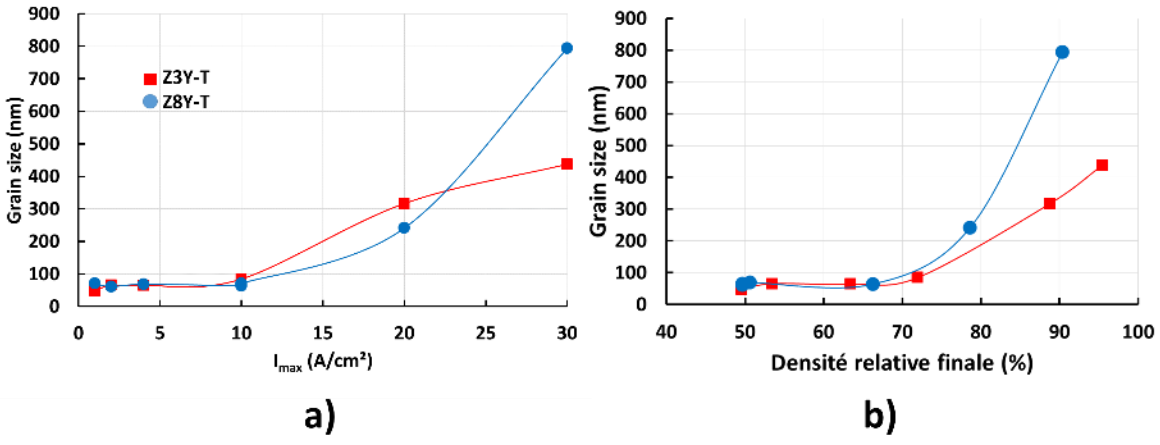

Figure V. 9 : Evolution de la taille moyenne des grains lors d'essais isothermes (E_0= 100V/cm et T_0=900°C) en fonction : a) de la densité de courant ; b) de la densité relative finale

Une évolution des cous de frittage est visible pour ces faibles valeurs sur les fractographies (Figure V. 8) même s'il est difficile de la mesurer directement sur ces images. La spectroscopie d'impédance, technique très sensible aux modifications des interfaces et à la densification, nous permet cependant de la mettre clairement en évidence. Sur la Figure V. 10 on observe une grande différence entre le diagramme d'impédance de l'échantillon cru et celui qui a été fritté avec un courant *flash* limité à 1A/cm². Par rapport aux échantillons crus, l'évolution jusqu'à une densité de courant de 1 A/cm² a réduit d'un facteur 20 la résistance totale de Z8Y-T cru et d'un facteur 5 celle de Z3Y-T. Ceci montre une très forte amélioration de la qualité des contacts électriques entre les grains de la poudre. Un autre point à analyser est la forme des diagrammes. Les deux échantillons crus présentent, à 450°C, des diagrammes constitués principalement d'un arc de cercle, avec une fréquence de relaxation (fréquence au sommet du demi-cercle) comprise entre 10^4 et 10^5 Hz, qui peut être associée *aux mauvais contacts* entre les particules. Les diagrammes d'impédance des deux zircones qui ont été traversées par une densité de courant maximale de 1A/cm², ont une forme caractéristique qui laisse voir la présence de deux demi-cercles. La séparation entre les deux demi-cercles est plus visible pour les échantillons qui ont été traversés par une densité de courant de 4A/cm². D'une façon générale, plus la densité de courant à laquelle l'expérience est interrompue est élevée, plus le diagramme d'impédance est bien défini car le frittage est plus avancé ce qui entraîne une amélioration des contacts et de la densification, ce qui permet la diminution de la résistance globale et une meilleure séparation entre la réponse du bulk et celle des joints de grains. Ce comportement a déjà été observé sur la zircone cubique Z8Y-T obtenue par frittage flash [1] et aussi par frittage conventionnel. La résistance globale de l'échantillon diminue ainsi environ d'un facteur 2 pour la poudre 8Y et 3 pour la poudre 3Y entre 1A/cm^2 et 4A/cm^2. La conductivité effective augmente. On remarque également que dès 1 A/cm², la conductivité effective de la zircone Z8Y-T devient supérieure à celle de Z3Y-T, comme on peut l'attendre à partir de la conductivité intrinsèque des deux compositions. L'inversion de ce classement dans les comprimés initiaux était vraisemblablement due à une qualité de contact plus mauvaise pour la poudre 8Y qui peut être liée à une difference de compaction (même legère) entre les deux poudres.

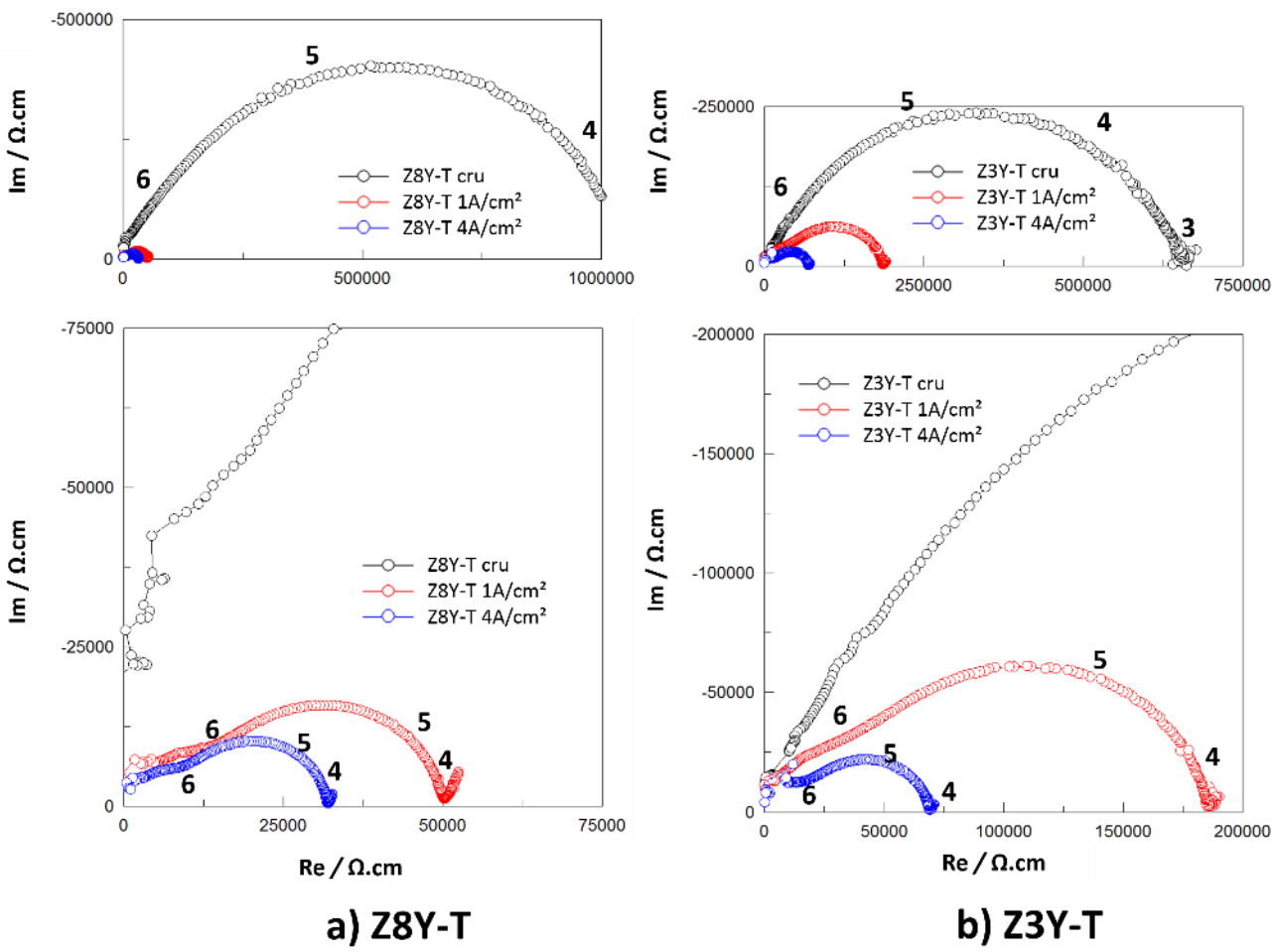

Figure V. 10 : Diagrammes d'impédance mesurés à 450°C pour les comprimés crus et après frittage flash interrompu à 1 et 4 A/cm² pour les deux poudres de zircone : a) Z8Y-T et b) Z3Y-T. Les diagrammes sont dans chaque cas représentés à deux échelles, adaptées l'une aux crus, l'autre aux frittés

A partir de 10 A/cm², on observe sur les fractographies (Figure V. 8) un grossissement de grain qui s'amplifie fortement après 20 A/cm² ; dans ces conditions, la densité relative dépasse 80%, ce qui permet d'initier un grossissement de grains significatif. Le grossissement est beaucoup plus marqué pour la zircone 8Y que pour la zircone 3Y (Figure V. 9), ce qui peut être relié au phénomène classique de grossissement limité par le « phase partitioning » déjà mentionné pour la composition 3Y [2]. Les mesures éléctriques par spectrocopie d'impédance (Figure V. 11) montrent encore une fois que plus la densité de courant atteinte est élevée, plus le frittage progresse et plus la résistance des échantillons est réduite. On remarque qu'après avoir atteint un même courant, la zircone Z8Y-T possède une résistance plus grande que celle de Z3Y-T. Cela est dû au fait que les deux compositions ont des microstructures très différentes : pour une densité de courant de 20A/cm^2, la composition 8Y n'a atteint qu'une densité de 80% alors que la composition 3Y a déjà atteint 90%. Cela illustre donc la sensibilité de la conductivité effective à la microstructure.

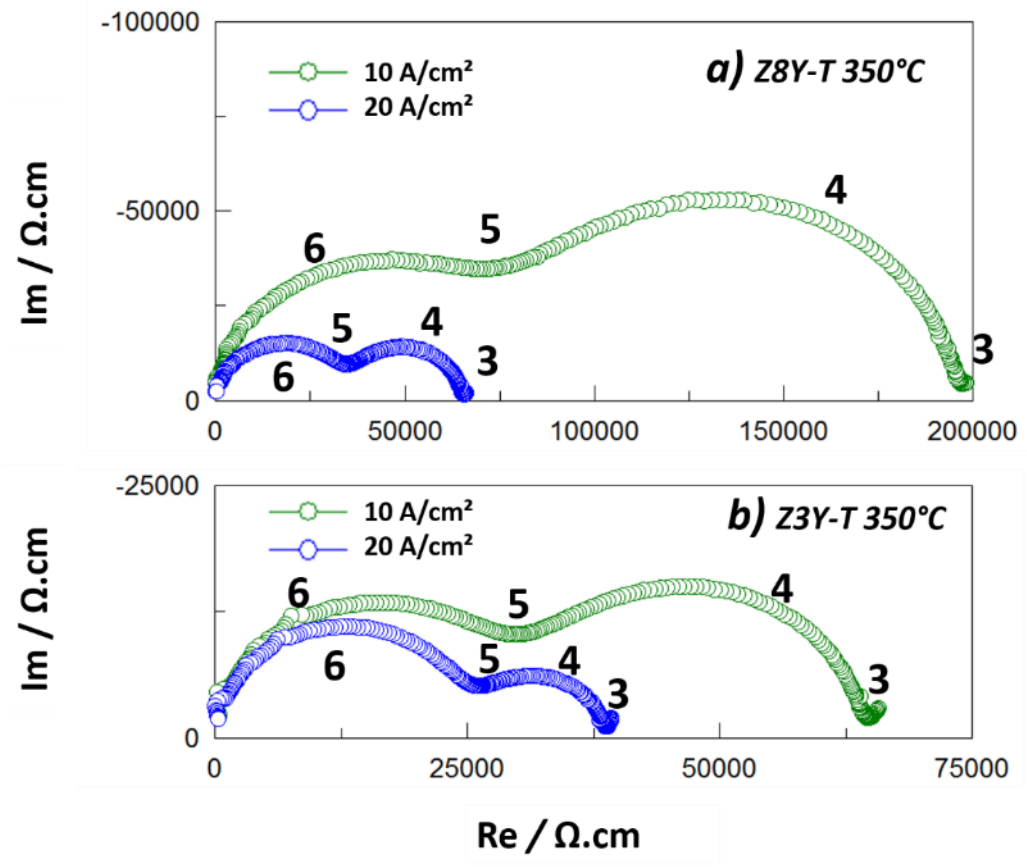

Figure V. 11 : Diagrammes d'impédance à 350°C après flash sintering (E_0=100V/cm et T_0=900°C) interrompu à des densités de courant de 10 et 20 A/cm² : a) Z8Y-T et b) Z3Y-T

c) Frittage flash et frittage conventionnel

Les microstructures de matériaux frittés conventionnellement et par *flash sintering* ayant des densités relatives élevées ont été comparées. Il est en effet souvent mis en avant qu'un frittage rapide permet de limiter le grossissement de grains [3] par rapport à des cycles classiques longs. Ce n'est pas ce qui est observé ici.

Dans le cas de Z8Y-T, on peut observer (Figure V. 12) que la taille de grains obtenue, dans un four à 900°C après quelques secondes de *flash sintering* interrompu à une densité de courant de 30A/cm^2 (quelques secondes de flash) est beaucoup plus élevée que pour un cycle standard (rampe de chauffage à 10°C/min) interrompu à 1400°C. Par ailleurs, il peut être noté que ce résultat est obtenu alors que la densité finale après flash sintering est inférieure à celle obtenue après un frittage conventionnel à 1400°C. La microstructure de l'échantillon fait en flash présente un grossissement plus marqué que celui fait en conventionnel.

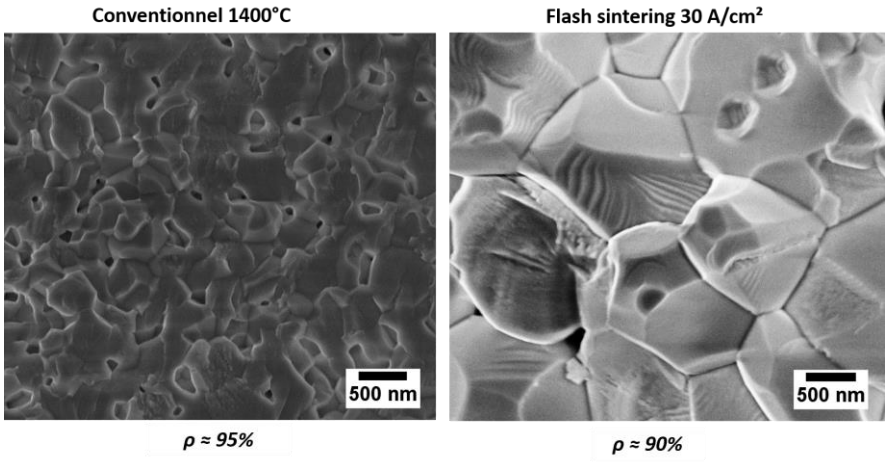

Figure V. 12:Microstructures d'échantillons de Z8Y-T frittés par flash sintering (E_0 =100V/cm, T_0=900°C et Imax = 30 A/cm²) et par frittage conventionnel (10°C/min – 1400°C)

La même observation peut être faite pour les frittés de la poudre Z3Y-T (Figure V. 13). La taille de grains des frittés conventionnels à 1500°C avec deux heures de palier, correspondant à une densité de 98%, est atteinte en *flash sintering* pour une densité inférieure à 90% (interruption à 20A/cm^2), et largement dépassée lorsque l'échantillon atteint en *flash* une densité de 95%. Comme cela a déjà été évoqué (*Cf* chapitre I et chapitre III et référence [2]), le frittage de la zircone yttriée à 3% présente normalement un phénomène de retardement du grossissement des grains lié au caractère biphasé de la structure et à la mise en équilibre de l'Yttrium (« phase partitioning »). Le flash sintering perturbe donc ce phénomène, avec des vitesses de frittage et/ou températures trop élevées pour laisser le « phase partitioning » se produire.

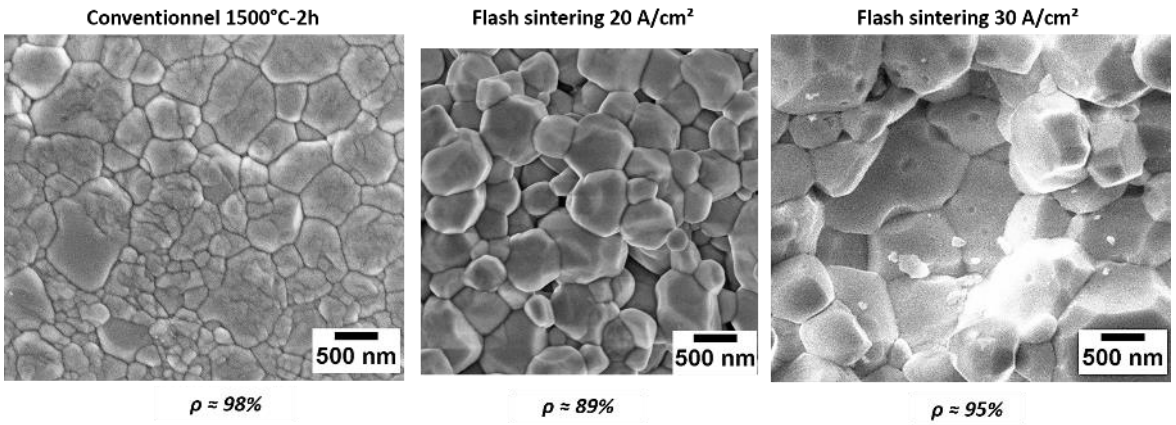

Figure V. 13 : Microstructures d'échantillons de Z3Y-T frittés par flash sintering (E_0 =100V/cm, T_0=900°C et Imax= 20 et 30A/cm²) et par frittage conventionnel (10°C/min – 1500°C – 2h).

Ces observations peuvent être résumées en traçant les « trajectoires de frittage » (Figure V. 14), c'est-à-dire la taille moyenne des grains en fonction de la densité, à partir des essais interrompus en frittage flash (900°C, 100V/cm) et du cycle conventionnel à 10°C/min et palier

de 2H à 1500°C. Alors que le frittage conventionnel conduit à un grossissement de grains progressif pour la composition 8Y et très faible pour la composition 3Y jusqu'à une densité de plus de 90%, le grossissement de grains au cours du frittage flash est quasi nul, jusqu'à environ 70%, puis s'accélère brutalement au-delà de 80% de densité en *flash sintering*. Dans les deux cas, le grossissement de grains est donc exacerbé par le *frittage flash*, alors que le temps de frittage ne dépasse pas quelques secondes, même si on considère la période de refroidissement. Ceci est particulièrement surprenant pour la poudre 3Y car la diffusion de l'Yttrium (phase partitioning) devrait limiter cette croissance. Ces résultats suggèrent que des températures très élevées, susceptibles d'accélérer la diffusion et de modifier les équilibres, sont atteintes dans l'échantillon.

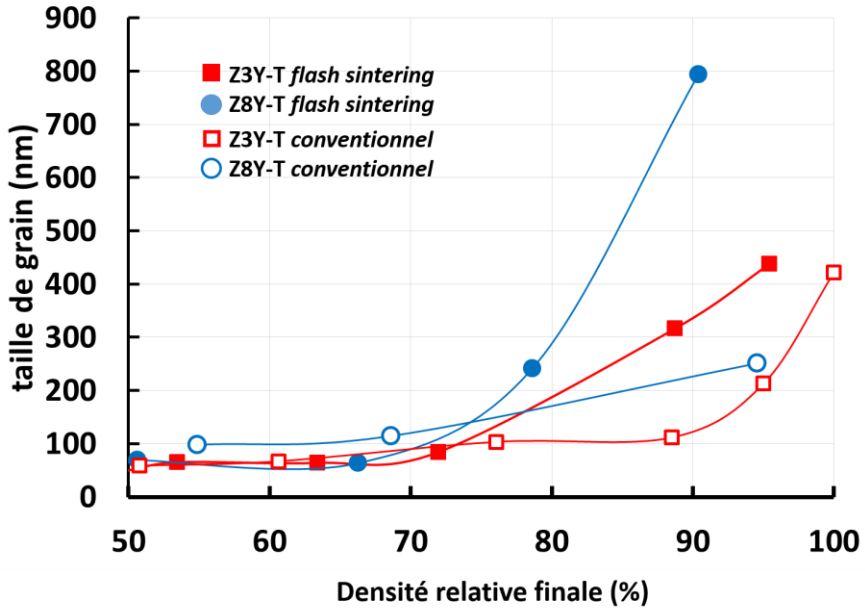

Figure V. 14 : Trajectoires de frittage de Z3Y-T et Z8Y-T après des cycles interrompus de flash sintering (E_0 =100V/cm, T_0=900°C) et de frittage conventionnel (cycle de référence 10°C/min jusqu'à 1500°C puis palier de 2h interrompu)

4. Résumé des observations

En ce qui concerne la période d'incubation avant le déclenchement du phénomène de flash, les résultats obtenus avec les deux poudres de zircone ont permis de mettre en évidence plusieurs points que nous allons résumer.

La définition que nous avons choisie pour mesurer un temps de déclenchement Δt conduit à des mesures reproductibles, avec une variation de l'ordre de ±10%. Cette observation a été faite sur les deux poudres et nous a montré que nous pouvions prendre Δt *(temps d'incubation)* comme élément comparateur des essais. L'« incubation » observée est en fait une

augmentation progressive du courant, qui s'accélère progressivement au fur et à mesure que le courant augmente pour atteindre de très grandes vitesses *dI/dt*. La différence entre le temps d'incubation (à champ électrique constant) entre deux matériaux différents montre que le temps est corrélé avec la conductivité effective du matériau à la température T_0 du four.

L'étude de la densification et de la microstructure des échantillons après interruption du champ pour différentes valeurs du courant ont par ailleurs fait apparaître que la densification progresse rapidement avec la densité de courant. Plus le courant traversant l'échantillon est élevé, plus la densité est élevée. Même avant que la densification ne se manifeste, une modification des contacts grain-grain par des phénomènes de frittage a été mise en évidence par spectroscopie d'impédance. En effet, dès une densité de courant de 1A/cm², des changements sur les diagrammes d'impédance montrent clairement une forte diminution de la résistance des échantillons.

Les courbes de densification en fonction du courant pour les deux compositions se positionnent l'une par rapport à l'autre comme les courbes de densification en fonction de la température dans une expérience conventionnelle de chauffage à vitesse constante. Ceci laisse penser que la densité de courant est fortement liée à la température réelle de l'échantillon. Contrairement aux attentes, la densification rapide est accompagnée d'un fort grossissement de grains pour des valeurs de densité plus faibles qu'au cours du frittage conventionnel. Le phénomène de « phase partitioning » qui limite la vitesse de croissance de grains pour la zircone 3Y ne semble pas être limitant dans le cas du flash sintering.

Comme dans les expériences du chapitre III, des zones particulières identifiées comme des zones de surchauffe sont observées sur les échantillons. Elles représentent une faible proportion de l'échantillon et pourraient être liées à un courant localement plus élevé augmentant drastiquement la température locale du matériau. Cependant, le reste de la microstructure est homogène.

Ceci est en accord avec les conclusions du chapitre précédent qui montraient un emballement thermique lié à l'évolution de la conductivité effective. Ces résultats nous ont conduit par la suite à étudier le phénomène de flash avec des matériaux possédant des conductivités effectives différentes, mais la même phase conductrice, c'est-à-dire la même conductivité électrique intrinsèque. Les matériaux composites choisis possèdent cette particularité.

B. Composites alumine-zircone

Comme cela vient d'être indiqué, travailler avec des composites comprenant une phase conductrice et une phase isolante permet d'obtenir des matériaux ayant une conductivité très différente avec le même comportement intrinsèque de la phase conductrice. En utilisant des composites zircone - alumine, nous nous sommes principalement intéressés ici au premier stade du flash sintering, à savoir la période d'incubation, dans le but de comprendre le phénomène de flash et d'en déterminer les origines.

L'insertion de l'alumine dans une matrice en zircone entraîne la diminution de la conductivité effective du matériau. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi des matériaux présentant une gamme très large de conductivité, avec des poudres nanocomposites dont la composition variait entre 0 et 80% d'alumine dans la zircone yttriée à 3%vol, correspondant à la poudre Z3Y-B (*Cf.* Chapitre III).

1. Observation ou non du phénomène de flash

L'observation du phénomène de flash sintering n'est pas systématique pour tous les matériaux. Dans le cas de notre étude, lorsque le temps d'attente (incubation) atteint 300s, il est considéré que les conditions d'apparition du Flash sintering ne sont pas réunies (*Cf.* chapitre II). L'application des conditions du début de ce chapitre (T_0=900°C, E_0=100V/cm) permet bien le flash sintering de la poudre Z3Y-B (composite à 0% d'alumine), mais ne produit pas de phénomène flash dès l'utilisation d'une composition à 20% d'alumine (Figure V. 15) et plus. A cette température la conductivité de l'échantillon cru de Z3Y-B + 20 %vol. d'Al_2O_3 est de 9.10^{-4} S/cm (*Cf.* Figure 26, chapitre III).

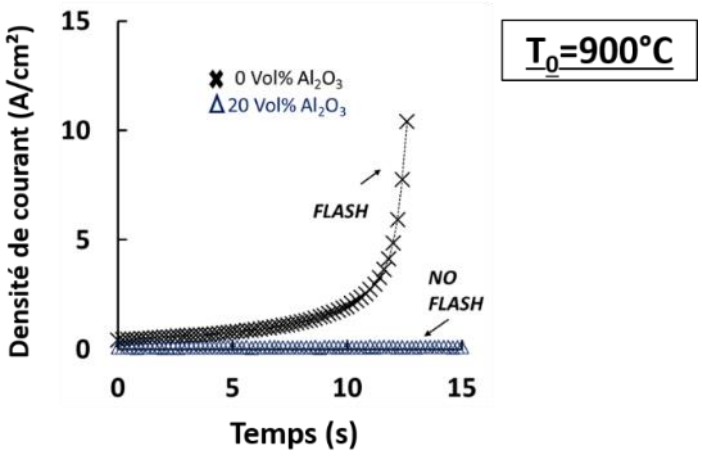

Figure V. 15 : Evolution de la densité de courant au cours d'un essai isotherme pour des composites à 0 et 20% d'alumine avec T_0 = 900°C et E_0 = 100V/cm

On peut supposer que l'absence de *flash* est liée à une plus faible valeur de la conductivité effective du composite. Une première solution pour observer un flash est donc d'augmenter la température de préchauffage T_0, pour augmenter la conductivité du matériau. L'augmentation de la température de préchauffage T_0 à 1000°C, permet le déclenchement du flash pour le composite à 20% d'alumine (Figure V. 16).

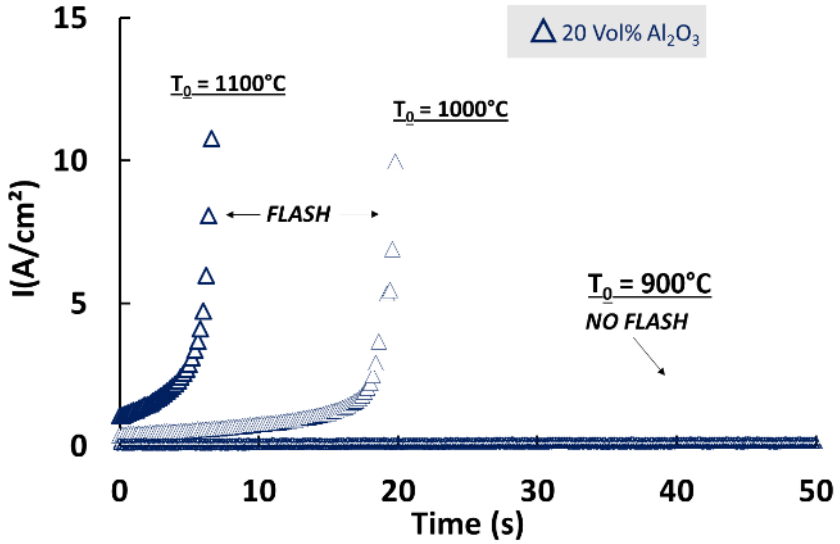

Figure V. 16 : Evolution de la densité de courant au cours du flash sintering, pour le cas d'un échantillon de composite Z3Y-B + 20 %vol. Al_2O_3 utilisant deux T_0 différentes

La conductivité n'est pas le seul paramètre influençant le déclenchement du flash : un second paramètre est le champ appliqué (*Cf.* chapitre I et références [4][5][6]).

Par exemple, dans le cas du composite contenant 40 %vol. d'Al_2O_3 à T_0 = 1000°C un champ électrique E_0 = 100 V/cm ne permet pas l'observation du flash (Figure V. 17). En augmentant la valeur du champ électrique appliqué à 200V/cm, le phénomène de flash se produit.

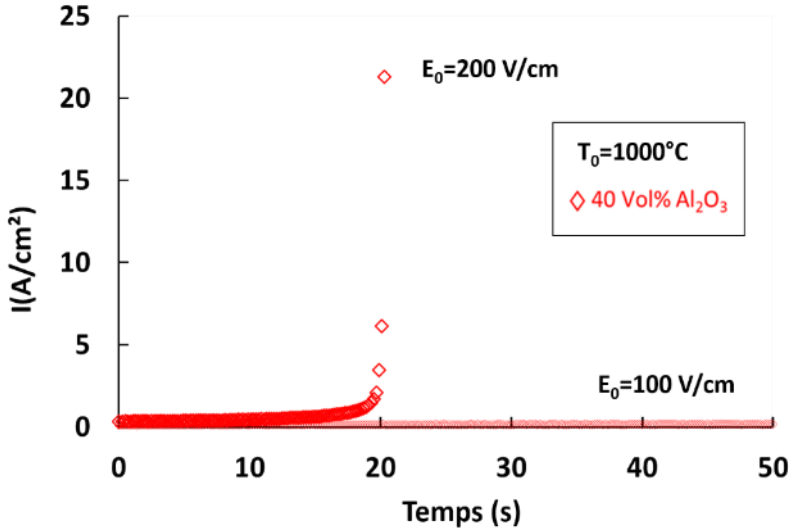

Figure V. 17 : Evolution de la densité de courant traversant les composites avec 40 %vol. Al_2O_3 avec T_0 = 1000°C et E_0 = 100 et 200 V/cm

En effectuant des essais sur des comprimés avec plusieurs fractions volumiques d'alumine, en utilisant des températures de préchauffage comprises entre 800 et 1100°C et deux valeurs du champ électrique appliqué, nous avons obtenu l'ensemble de résultats synthétisés sur un diagramme composition/température (Figure V. 18) pour les deux valeurs de champ E_0 étudiées : 100 et 200 V/cm. Ce diagramme permet de définir grossièrement une limite de déclenchement du flash pour chaque valeur du champ électrique appliqué sur l'échantillon. La Figure V. 18 montre que l'augmentation du champ électrique ou de la température entraîne un élargissement du domaine d'observation du flash.

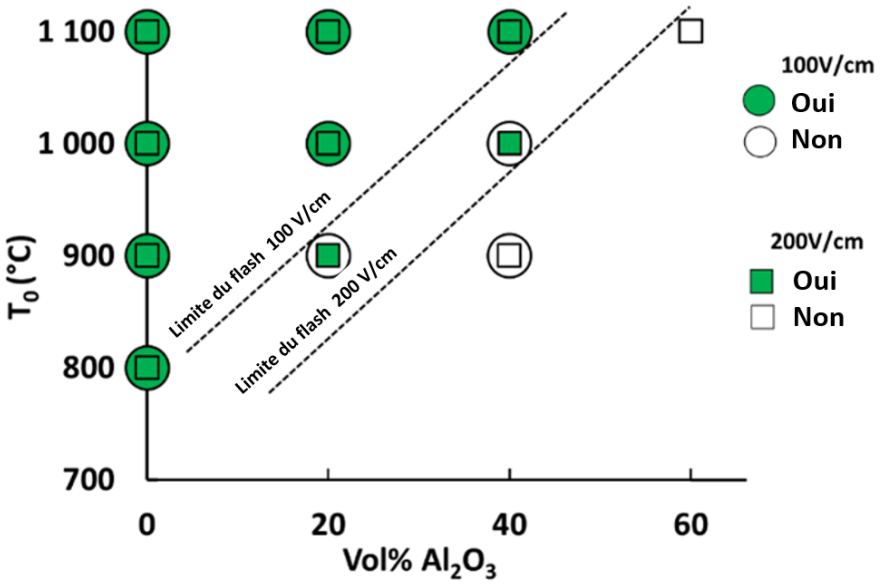

Figure V. 18 : Apparition du flash en fonction de la position du point d'observation dans le domaine de composition/température pour deux champs électriques différents : E_0 = 100 V/cm et E_0 = 200 V/cm

La conductivité effective des échantillons est un paramètre important dans le déclenchement du flash. Dans le cas des expériences de flash sintering en chauffage à vitesse constante (« CHR », *Cf.* chapitre IV), une conductivité seuil a été introduite. Dans le cas de la configuration isotherme, nous avons recherché cette conductivité seuil. Pour cela, les points expérimentaux ont été reportés sur les courbes de conductivité effective en fonction de la température pour chaque composition, déduites des mesures du chapitre III (Figure V. 19, Figure V. 20). Ces résultats font apparaître, pour le champ de 100 V/m, une conductivité seuil de l'ordre de 2.10^{-3} S/cm. La conductivité seuil obtenue dans le chapitre IV pour cette valeur de champ électrique était de 5.10^{-4} S/cm. Cette différence assez importante (facteur 4) peut provenir de l'imprécision des évaluations de conductivité ou plus précisément, de la température T_{flash}, pendant les expériences en CHR, puisque il peut y avoir des écarts dus à l'effet joule. Il faut considérer également des différences entre les deux types d'expériences (vitesse de chauffe) ainsi que la différence entre les dispositifs expérimentaux (notamment les échanges thermiques : *Cf.* discussion en fin de chapitre).

Pour un champ de 200V/m, la conductivité seuil est plus faible (de l'ordre de $0{,}5.10^{-3}$ S/cm). Le fait que la valeur de la conductivité seuil du déclenchement du flash est fixée par le champ électrique explique par exemple les résultats mentionnés dans la littérature concernant le déclenchement du flash à très basse température en utilisant des champs électriques extrêmement élevés.

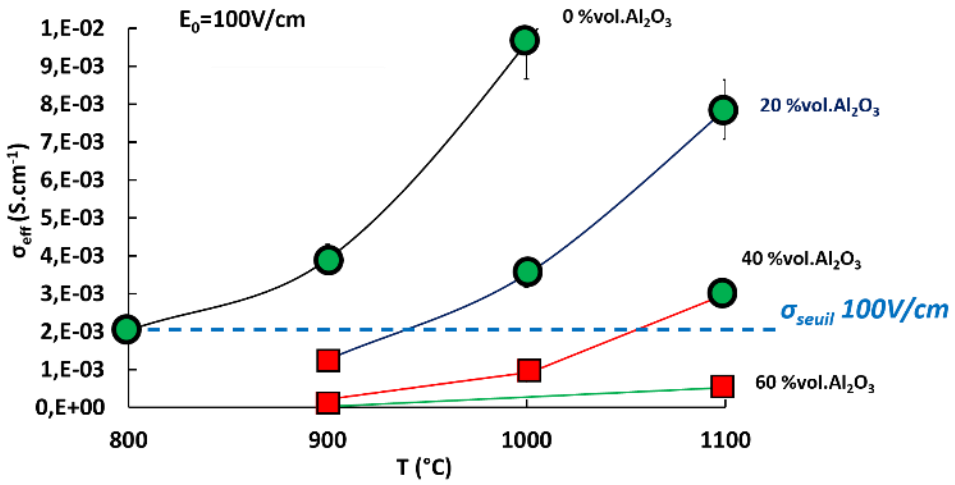

Figure V. 19 : Déclenchement du flash en fonction de la conductivité effective des échantillons avant frittage pour un champ électrique E_0=100V/m et évaluation d'une conductivité seuil (Ronds verts = déclenchement du flash ; Carrés rouges = pas de déclenchement

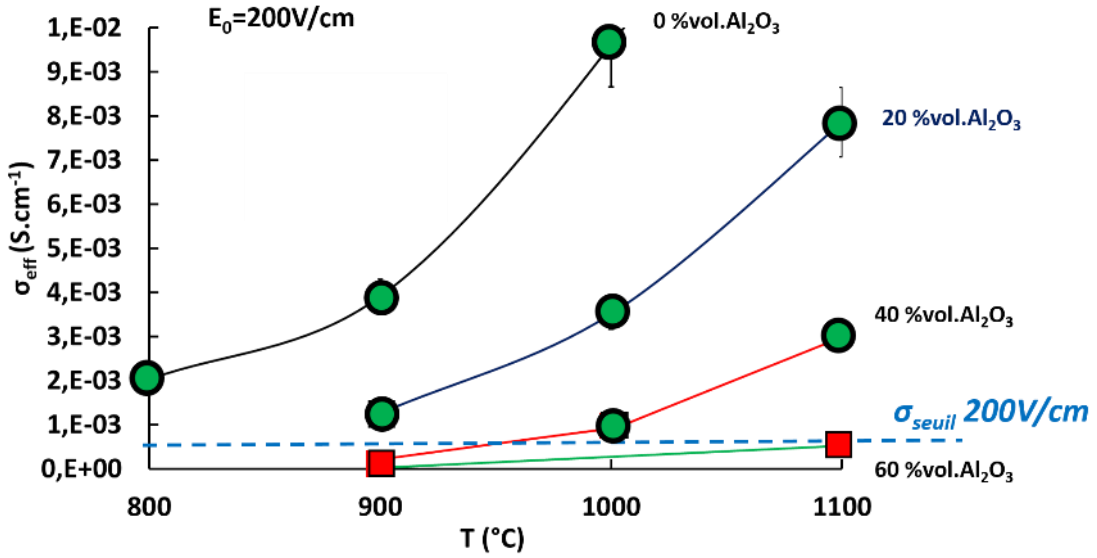

Figure V. 20 : Déclenchement du flash en fonction de la conductivité effective des échantillons avant frittage pour un champ électrique E_0=200V/m et évaluation d'une conductivité seuil (Ronds verts = déclenchement du flash ; Carrés rouges = pas de déclenchement

2. **Temps de déclenchement**

Comme dans la première partie de ce chapitre pour les poudres de zircone, la période d'incubation est caractérisée par le temps de déclenchement Δt correspondant au temps nécessaire pour atteindre une densité de courant de 2A/cm². L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau V. 1.

Al_2O_3 (%vol)	T_0(°C)	σ_0 (S.cm^{-1})	Δt (s) (E_0= 100 V/m)	Δt (s) (E_0= 200 V/m)
0	800	$2{,}0.10^{-3}$	35,6	~ 0
	900	$3{,}9.10^{-03}$	8,9	~ 0
	1000	$9{,}6.10^{-3}$	~ 0	~ 0
	1100	$1{,}7.10^{-2}$	~ 0	~ 0
20	900	$9{,}1.10^{-4}$	Pas de flash	10,7
	1000	$2{,}8.10^{-3}$	26,2	2,61
	1100	$8{,}7.10^{-3}$	7,5	~ 0
40	900	$2{,}1.10^{-4}$	Pas de flash	Pas de flash
	1000	$8{,}6.10^{-4}$	Pas de flash	19,7
	1100	$3{,}0.10^{-3}$	56,8	6,2
60	1100	$5{,}2.10^{-4}$	(Pas testé)	Pas de flash

Tableau V. 1 : Récapitulatif des essais : composition du composite, température de préchauffage, conductivité mesurée (Chapitre III) des échantillons à T_0 avant l'application du champ électrique et temps de déclenchement pour les deux valeurs de champ électrique.

Pour une même composition et un même champ, le temps de déclenchement diminue lorsque la température augmente, ce que l'on voit par exemple dans l'évolution du courant sur la Figure V. 16 pour la composition 20%vol. d'Al_2O_3 et E_0=100 V/cm. Pour une même température et un même champ, le temps de déclenchement augmente avec la teneur en alumine, ce qui est illustré sur la Figure V. 21. De fait, pour une même température et un même champ, le temps de déclenchement diminue quand la conductivité effective augmente.

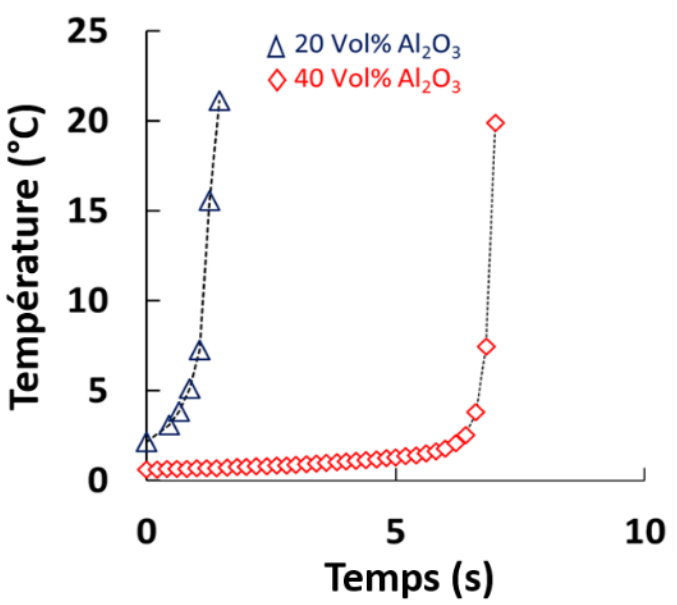

Figure V. 21 : Evolution de la densité de courant au cours du flash sintering pour T_0 = 1100°C et E_0 = 200V/cm pour des composites Z3Y-B à 20 et 40 %vol. Al_2O_3.

L'effet de la conductivité est résumé sur la Figure V. 22 qui regroupe l'ensemble des points obtenus avec les différentes compositions pour chaque valeur du champ E_0. Pour un champ électrique donné, les valeurs expérimentales de temps de déclenchement forment une courbe décroissante en fonction de la conductivité. Cette courbe possède une asymptote verticale correspondant au seuil de conductivité pour obtenir un flash. Lorsque la conductivité effective du matériau avant le flash tend vers la valeur seuil, le temps de déclenchement tend vers l'infini. Lorsque la conductivité effective du matériau augmente et s'éloigne de la conductivité seuil, le temps de déclenchement tend vers zéro.

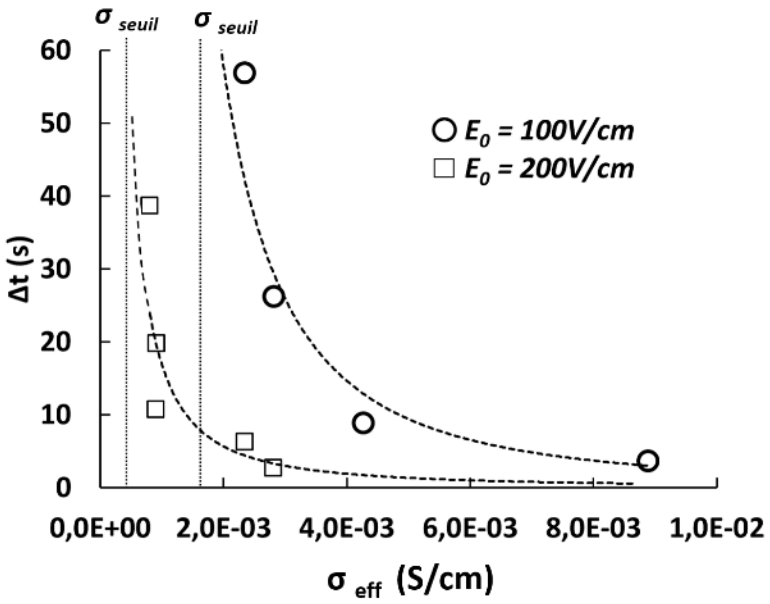

Figure V. 22 : Evolution du temps de déclenchement en fonction de la conductivité effective des échantillons avant frittage pour deux champs électriques différents.

Après les différents essais de flash sintering, les microstructures observées présentent également des zones particulières illustrées par la Figure V. 23. Sur ces micrographies nous pouvons observer que des eutectiques ont été présents au cours du flash. Ceci montre encore une fois que localement, la température des échantillons peut être très élevée.

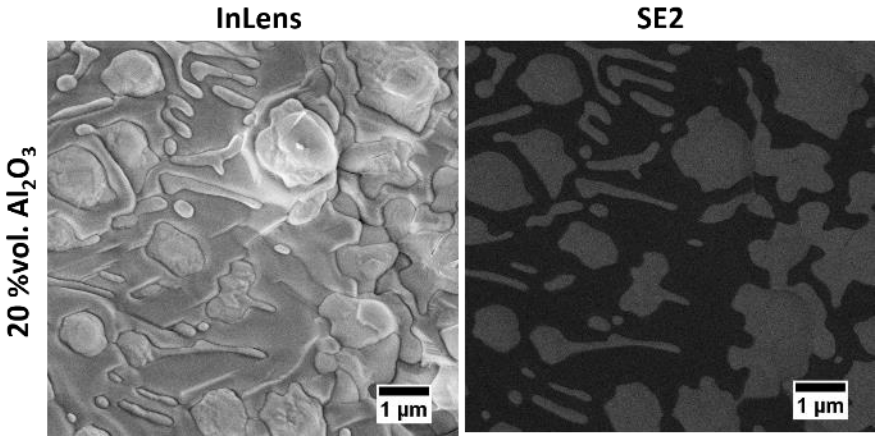

Figure V. 23 : Microstructure d'une zone particulière sur un échantillon contenant 20 %vol. d'Al_2O_3 E_0= 100V/cm et T_0=1000°C

3. **Résumé des observations**

Concernant la microstructure, nous n'avons pas étudié les microstructures finales en fonction du courant comme pour les zircones yttriées. Cependant nous avons pu observer les mêmes zones particulières présentant dans le cas des composites des microstructures eutectiques de fusion, témoin d'une forte température localement atteinte. Aux vues des résultats du chapitre III, nous pouvons penser que la microstructure finale obtenue sur des matériaux composites frittés par flash sintering est moins perturbée que celle des zircones yttriées. En effet, la présence de deux phases dans le matériau implique qu'elles sont moins sensibles au grossissement de grain contrairement au cas de la zircone yttriée seule (comme déjà signalé dans le chapitre IV).

L'étude des conditions de déclenchement du flash effectuée sur les composites zircone – alumine, à permis de mettre en évidence la présence de conductivités seuil correspondant à un champ électrique donné. Pour que le flash soit observé, la conductivité du comprimé doit être supérieure ou égale à la valeur seuil. Nous avons pu observer que plus la conductivité effective du matériau avant frittage est supérieure à la valeur seuil, plus le temps de déclenchement est court, il tend vers 0. En opposition, nous avons constaté que lorsque la conductivité effective du matériau s'approche de la valeur seuil, le temps de déclenchement est plus long et tend vers l'infini. Dans le cas où la conductivité effective du matériau est inférieure à la conductivité seuil, le flash ne peut pas être observé.

La valeur de la conductivité seuil est déterminée par la valeur du champ électrique appliqué. Plus le champ électrique est élevé, plus la conductivité seuil est faible.

Les conditions de déclenchement du flash apparaissent ainsi fixées par 3 paramètres : le champ électrique, la température de préchauffage et la composition du matériau. En réalité la température et la composition du composite conditionnent un seul paramètre : la conductivité effective σ_{eff} du matériau. Plus l'échantillon contient de phase isolante plus la température T_0 doit être élevée afin d'observer le déclenchement du flash. Autrement dit à champ constant, plus la conductivité effective de l'échantillon tend à être faible de par sa composition, plus elle doit être augmentée par le biais de la température T_0 pour observer le flash. Mais pour une conductivité donnée, l'augmentation du champ électrique E_0 entraîne l'observation du flash.

C. Discussion et interprétation des résultats

1. La puissance Joule initiale, grandeur déterminante

a) Corrélation expérimentale

Il existe une relation qui associe la conductivité effective σ_{eff} du matériau et le champ électrique appliqué E_0, qui semble déterminer le déclenchement du flash. Il est signalé dans la littérature qu'une des sources du flash sintering est l'effet Joule. Or la puissance fournie dissipée par effet Joule dans l'échantillon est fixée par ces deux grandeurs E_0 et σ_{eff} : plus précisément, elle est proportionnelle au produit $E_0^2.\sigma_{eff}$:

$$P_{Joule} \propto E_0^2 \sigma_{eff} \qquad \textit{Equation V. 1}$$

L'évolution du temps d'incubation Δt en fonction de la valeur initiale du produit puissance $E_0^2\ \sigma_{eff}$ est tracée sur la Figure V. 24 pour l'ensemble des résultats, indépendamment des paramètres T_0, E_0, et de la composition des échantillons utilisés : nous obtenons une seule courbe. Ceci montre que la grandeur principale qui détermine le déclenchement du flash est la densité de puissance fournie à l'échantillon par effet Joule. C'est le paramètre clé du déclenchement du flash.

La Figure V. 24 montre également qu'il existe une valeur de puissance seuil non nulle pour le déclenchement du flash. Plus la puissance fournie à l'échantillon est grande par rapport à la puissance seuil, plus le temps d'incubation est court et tend vers zéro. A l'inverse, si la puissance fournie est supérieure à la puissance seuil mais s'en rapproche, le temps de déclenchement augmente et tend vers l'infini.

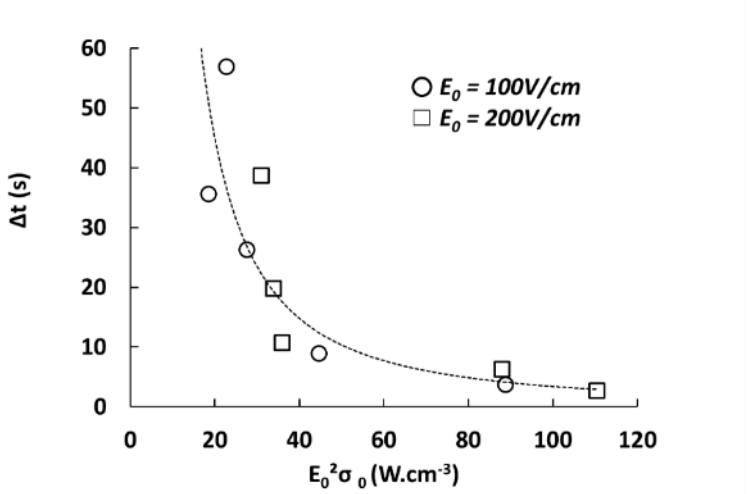

Figure V. 24 : Evolution du temps de déclenchement en fonction de la puissance initiale fournie $E_0^2\ \sigma_{eff}$

Le déclenchement du flash apparaît ainsi déterminé par la densité de puissance initiale $E_0^2\,\sigma_{eff}$, qui permet d'atteindre dans un temps plus ou moins court selon sa valeur, l'emballement thermique que nous avons déjà évoqué au chapitre précédent. On peut par ailleurs se demander si le seuil d'énergie existe, ou si nous ne l'observons que parce nous n'avons attendu que 5 minutes (300 secondes) avant de conclure à l'absence de flash dans certains essais. De fait, l'observation du phénomène dépend non seulement du champ, mais aussi de l'échantillon et de son environnement. Si l'échantillon était isolé thermiquement, il suffirait d'apporter continûment une puissance Joule pour augmenter indéfiniment la température, on atteindrait donc systématiquement une température suffisante pour observer l'emballement thermique. En pratique, les échanges de chaleur entre l'échantillon et son environnement déterminent donc le phénomène, et il est essentiel d'analyser rapidement le bilan thermique de l'échantillon.

b) Bilan thermique

L'échantillon chauffé par effet Joule (puissance P_{Joule}) échange de la chaleur avec le four (température T_0) par ses surfaces en contact avec les électrodes (conduction) et ses surfaces libres (conduction, convection, rayonnement), une puissance que l'on peut noter P_{perdue}. Si on considère pour simplifier un échantillon homogène de température T, nous pouvons écrire un bilan d'énergie simple :

$$VC\,\frac{dT}{dt} = P_{Joule} - P_{perdue} \qquad \textit{Equation V. 2}$$

avec V le volume de l'échantillon et C sa capacité thermique volumique ($C = \rho\, C_p$)

La puissance perdue est une fonction croissante de la différence de température entre le four et l'échantillon. La puissance Joule est une fonction croissante non linéaire de la température T de l'échantillon, puisque la conductivité de la céramique est thermiquement activée. Cependant, si la puissance Joule initiale est faible, l'échantillon s'échauffera peu, sa température se stabilisant à une valeur pour laquelle la puissance Joule est entièrement compensée par les pertes. Le seuil de puissance Joule est donc déterminé par les coefficients d'échange de chaleur entre l'échantillon et le four.

Sans chercher à calculer explicitement l'évolution de la température, on peut, dans le cas simple de nos échantillons cylindriques, comprendre la relation entre la géométrie de l'échantillon et le déclenchement du flash. La géométrie de nos échantillons est schématisée sur la Figure V. 25

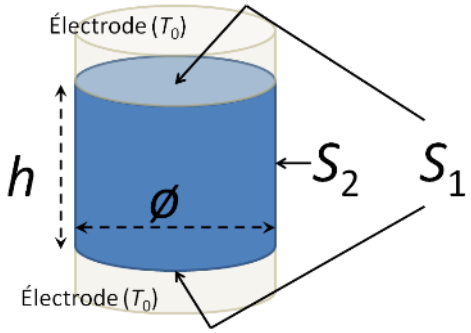

Figure V. 25 : Représentation schématique d'un échantillon cylindrique dans une expérience de flash sintering. Le four et les électrodes sont à la température T_0, tandis que l'échantillon est à la température T

Dans cette géométrie, la puissance Joule délivrée à l'échantillon s'écrit :

$$P_{Joule} = E_0^2 \sigma_{eff} S_1 h = \pi E_0^2 \sigma_{eff} \emptyset^2 h/4 = E_0^2 \sigma_{eff} V \qquad \textit{Equation V. 3}$$

On voit que dans cette géométrie la puissance Joule est proportionnelle au volume de l'échantillon.

La puissance perdue est constituée des pertes thermiques dues aux échanges de chaleur de l'échantillon avec l'environnement extérieur. Pour fixer les idées, on peut écrire que les échanges avec l'extérieur se font par conduction au travers des électrodes de platine (surfaces S_1 de la Figure V. 25) et par rayonnement de la surface latérale de l'échantillon (S_2) avec l'extérieur. Les pertes de chaleur aux surfaces S_1 and S_2 peuvent alors s'exprimer par :

$$P_{perdue} = k_1 2S_1 (T - T_0) + k_2 S_2 (T^4 - T_0^4) \qquad \textit{Equation V. 4}$$

Où k_1 et k_2 sont les coefficients d'échange correspondants. En utilisant les relations entre les surfaces ($S_1 = \pi\phi^2/4$, $S_2 = \pi\phi h$) et en simplifiant par le volume de l'échantillon ($V = \pi\emptyset^2 h/4$), le bilan d'énergie devient alors

$$C \frac{dT}{dt} = E_0^2 \sigma_{eff} - k_1 \frac{2}{h}(T - T_0) - k_2 \frac{4}{\emptyset}(T^4 - T_0^4) \qquad \textit{Equation V. 5}$$

On remarquera que dans cette équation seules les termes de pertes dépendent de la dimension de l'échantillon, et que le terme en k_1 correspondant aux échanges avec l'électrode à travers la surface S_1 est associé à la hauteur h de l'échantillon, alors que les échanges par rayonnement (terme k_2) sont associés au diamètre seulement, ce qui peut surprendre. Ceci vient du fait que l'énergie Joule est dans cette géométrie proportionnelle au volume de l'échantillon, et que l'équation correspond à un bilan de densité d'énergie par unité de volume.

Si on note comme précédemment σ_{eff}^{0} la conductivité effective à T_0 et si on exprime l'évolution de la conductivité avec la température (énergie d'activation Q et constante de Boltzman k), on obtient :

$$C\ \frac{dT}{dt} = E_0^2\ \sigma_{eff}^{0}\left(e^{\frac{-Q}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}\right) -\ k_1\ \frac{2}{h}(T - T_0) - k_2\ \frac{4}{\emptyset}\ (T^4 - T_0^4) \qquad \textit{Equation V. 6}$$

Cette équation fait apparaître :

- le rôle de la puissance initiale $E_0^2\sigma_{eff}$, qui détermine la vitesse de chauffage initiale ;
- le rôle de la géométrie de l'échantillon, et en particulier sa hauteur et son diamètre, qui déterminent le taux de pertes

Cette équation illustre comment le déclenchement du flash ne peut se faire que si la puissance initiale est suffisante par rapport aux coefficients qui déterminent les pertes. Elle montre aussi que le temps de déclenchement du flash, qui dépend de la différence entre la production par effet Joule et les pertes de chaleur, dépend des dimensions d'échantillon et des conditions d'échange avec son environnement (les coefficients k_1 et k_2).

c) Influence de la géométrie de l'échantillon

Ces équations font apparaître la dépendance de l'évolution thermique en fonction de la géométrie de l'échantillon, notamment le diamètre ∅ et l'épaisseur h. Dans le but d'étudier l'influence de la géométrie de l'échantillon et de son impact sur le déclenchement du flash, des essais ont été effectués sur des échantillons de dimensions variables. Nous avons travaillé avec des échantillons de différentes épaisseurs : 4, 7, et 11 mm. Tous les autres paramètres ont été fixés constants (T_0= 1000°C, E_0 = 130 V/cm et I_{max} = 10 A/cm²). D'après la Figure V. 26, la hauteur de l'échantillon influence le déclenchement du flash : plus l'épaisseur de la pastille est petite, plus le temps de déclenchement est long. Pour une épaisseur de 11 mm Δt est de 45 s, pour une épaisseur de 7mm Δt est de 66s et enfin pour une épaisseur de 4 mm Δt est d'environ 690s.

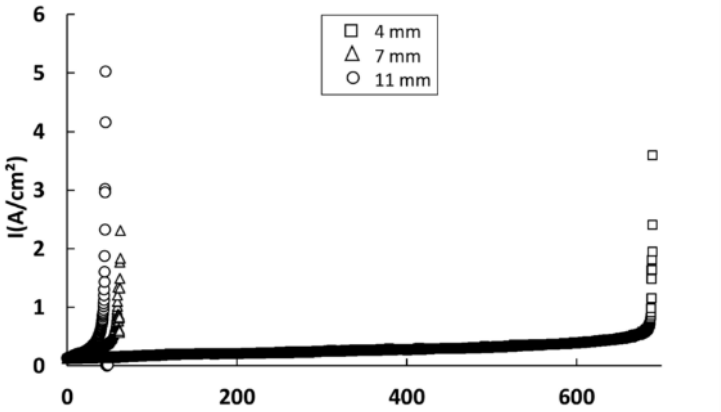

Figure V. 26 : Déclenchement du courant lors d'essais utilisant des comprimés de composite contenant 40%vol. Al_2O_3 utilisant différentes épaisseurs (4, 7 et 11 mm)

L'Equation V. 6 permet d'expliquer ces résultats. En utilisant un diamètre constant, les valeurs du terme correspondant à la puissance perdue diminuent lorsque la hauteur de l'échantillon augmente. Le fort effet de ce changement de dimension sur le temps de déclenchement montre que le terme $k_1 \frac{2}{h}(T - T_0)$ joue un rôle important dans les pertes de chaleur dans la configuration que l'on utilise. Ce terme correspond aux pertes de chaleur par conduction se produisant aux contacts entre les électrodes et l'échantillon (surface S_1 de la Figure V. 25).

La géométrie de l'échantillon et les échanges avec l'environnement jouent donc un rôle important dans le déclenchement du flash. Ceci explique pourquoi les résultats obtenus dans la littérature sont semblables mais difficiles à comparer quantitativement, en particulier ceux obtenus en utilisant des échantillons en forme d'« os de chien » (« dogbone ») [7] [8] [9]. Ces échantillons ont la particularité d'être très fins et longs par rapport aux pastilles utilisées dans ce travail. Les pertes thermiques mises en jeu sont différentes : sur un échantillon « os de chien » elles seront principalement induites par rayonnement de la surface large de l'échantillon, et non par les électrodes qui sont simplement des points de contact.

d) Compléments

Nous n'avons pas cherché ici à développer un modèle complet et à résoudre les équations, mais simplement à expliquer qualitativement les phénomènes et à les mettre en relation avec le bilan thermique. Des travaux publiés en 2015, dont certains viennent d'apparaître en prépublication sur internet au moment où la rédaction du mémoire se terminait ont été dédiés à ce travail. Ils convergent vers les mêmes conclusions que les nôtres. On peut citer les publications de :

- Dong et Chen [10] qui dans un cas simple ont pu construire un modèle pour prévoir le déclenchement du flash. Ce modèle a permis d'obtenir une solution analytique permettant de décrire l'emballement thermique et de calculer par exemple l'évolution de la température de déclenchement de flash dans les essais à vitesse de chauffe constante.
- Todd et al. [11] qui ont développé une modélisation complète pour des échantillons cylindriques longs (« os longs à chien ») basée sur les mêmes hypothèses que les nôtres, et utilisé une résolution numérique. Les résultats des simulations ont permis de reproduire les résultats expérimentaux des expériences de *flash sintering* isothermes, notamment la période d'incubation, l'effet du champ, et l'évolution du courant. Ce travail confirme le rôle majeur de l'emballement thermique dans le phénomène, avec l'activation thermique de la conductivité comme origine.
- Pereira da Silva *et al.* , qui dans un article actuellement sous presse [12] présentent une approche extrêmement intéressante du phénomène en termes de bifurcation. Le modèle qu'ils ont développé intègre non seulement l'évolution thermique (bilan thermique) mais aussi la vitesse de densification *via* un modèle cinétique (Master Sintering Curve) calé sur des expériences classiques de dilatométrie. Ce modèle conduit à un ensemble cohérent de résultats dont les principaux sont :
    - l'emballement thermique est le moteur du phénomène
    - les seuils comme le seuil de champ s'expliquent par des transitions brutales entre les solutions des équations (« bifurcations ») résultant de la stabilité. Ceci correspond à ce que nous avons qualitativement ébauché dans la section b) en considérant que pour les puissances faibles on attend une petite surchauffe stabilisée par les pertes thermiques, et pour les puissances élevées un emballement thermique est attendu.
    - la densification très rapide associée à l'échauffement est compatible avec la cinétique de densification déduite des expériences classiques.

2. Estimation de la température d'échantillon pendant le flash

Après le déclenchement du flash, la densification s'effectue très rapidement. D'après ce qui précède, un emballement thermique est responsable de l'augmentation de courant, mais les températures atteintes expliquent-elles la densification très rapide observée ? Rappelons que certains auteurs [13] ont évalué des températures atteintes assez basses et imaginé des mécanismes spécifiques liés au champ électrique appliqué [14] [15]. En effectuant l'estimation de la température moyenne atteinte par les échantillons au cours du flash décrite dans le chapitre III, on constate que l'échantillon peut atteindre des températures extrêmement élevées (Figure V. 27).

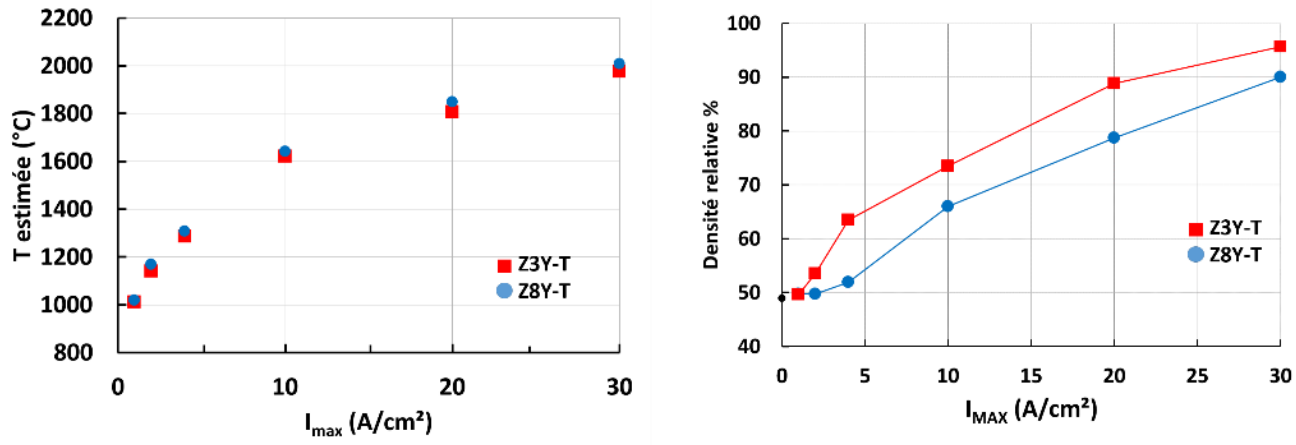

Figure V. 27 : a) Température moyenne estimée à I_{max} pour les essais interrompus sur les deux poudres de zircone Z3Y-T et Z8Y-T et b) Evolution de la densité relative après un courant Imax des deux zircones Z3Y-T et Z8Y-T.

La Figure V. 27 montre que pour les deux zircones les températures moyennes atteintes peuvent dépasser 1600°C dès 10 A/cm^2 et atteindre jusqu'à 2000°C environ pour 30 A/cm^2.

Dans le cas des composites, les températures moyennes atteintes par l'échantillon ont été également évaluées. La Figure V. 28 est un exemple de ces estimations. On remarque que dans le cas des composites la température localement atteinte peut-être extrêmement élevée également, jusqu'à 2400°C.

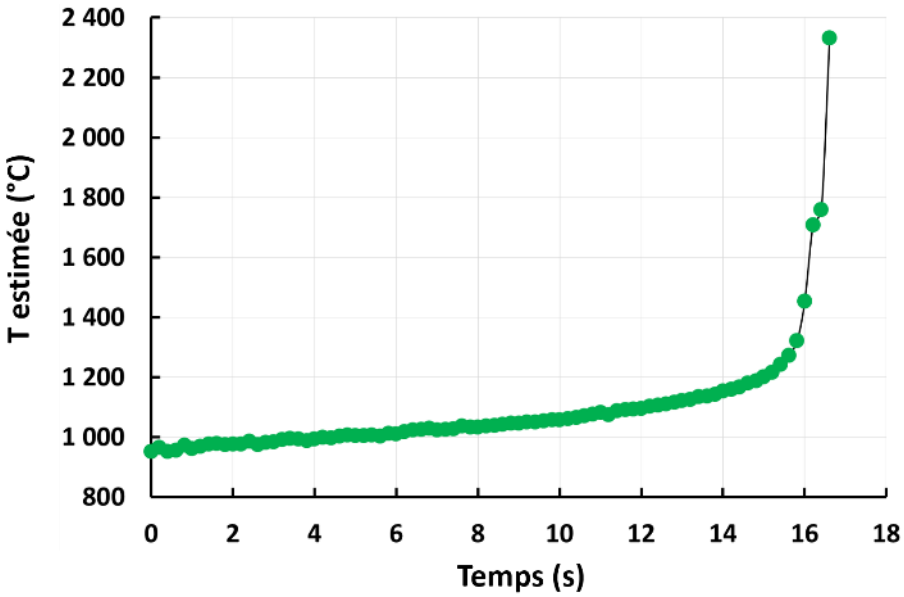

Figure V. 28 : Estimation de la température en fonction du temps au cours d'un essai de flash sintering (40 %vol. Al_2O_3 E_0=200 V/cm et T_0=1000°C.

La température atteinte par l'échantillon au cours du flash peut-être donc très élevée. On peut cependant se demander, si l'emballement thermique seul peut expliquer le phénomène du flash. Concernant la densification lors d'un flash, il est constaté que le matériau peut atteindre 70 % de densité en quelques secondes à environ 1600°C (température estimée). Dans la littérature, certains matériaux frittés en frittage naturel, l'insertion brutale d'un matériau dans un four à 1250°C pendant quelques minutes peut augmenter significativement sa densité [16]. Il est possible que la montée en température extrêmement rapide de l'échantillon bloque les mécanismes non densifiants et que le matériau conserve une force motrice de densification qui n'est pas perturbée et qui entraîne donc sa densification rapide lorsque des températures élevées sont atteintes.

A la vue des zones particulières observées dans bon nombre d'échantillons, on peut penser que la température de l'échantillon dans ces zones particulières est bien supérieure à la température estimée dans tout l'échantillon. Ces zones particulières pourraient être vues comme des canaux dans lesquels se concentre une forte proportion du courant (Figure V. 29) et de l'effet Joule. Ces zones représentent environ 5% de la section de la pastille. En supposant que le courant se concentre dans cette zone, cela impliquerait des densités de courant locales extrêmement élevées, et entraînerait une augmentation de la température de quelques centaines de degrés chauffant l'échantillon de l'intérieur, comme cela a déjà été proposé dans la littérature [11]. Notre calcul permettant l'estimation de la température globale du matériau ne tient pas compte de ces très forts échauffements locaux, et pourrait donc surestimer les températures moyennes atteintes.

Ainsi, en raison des températures élevées atteintes rapidement, l'effet d'emballement du courant peut permettre à lui seul d'expliquer le phénomène de flash, son déclenchement et la densification rapide de l'échantillon. Cependant nous n'avons aucun élément qui pourrait réfuter la présence d'autres effets spécifiques (du champ électrique ou du courant) lors de ce phénomène mais nous n'avons trouvé aucuns éléments pour l'affirmer non plus.

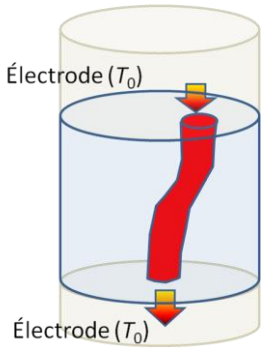

Figure V. 29 : Représentation schématique du passage localisé du courant dans l'échantillon à travers d'un canal de faible section.

D. Conclusion

Nous avons étudié le déclenchement du flash en utilisant des zircones yttriées et des matériaux composites dont la conductivité varie avec le taux d'alumine utilisé. Les résultats obtenus amènent à la conclusion que le phénomène de flash est la conséquence d'un emballement thermique. Cet emballement est créé par le chauffage Joule de l'échantillon qui est en compétition avec les pertes thermiques dues aux échanges de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Lorsque ces pertes sont compensées, l'effet Joule entraîne l'augmentation de la température du matériau dont la conductivité est activée thermiquement. L'augmentation de la conductivité entraîne l'augmentation de la densité de courant dans le matériau qui par effet Joule chauffe encore plus, et ainsi de suite.

La compétition entre les pertes thermiques et la puissance fournie à l'échantillon gouverne le déclenchement du flash. Il existe une puissance seuil nécessaire au déclenchement du flash qui dépend du système four et échantillon. Il a été montré dans ce travail que la géométrie de l'échantillon influence les échanges thermiques de l'échantillon avec son environnement, ce qui explique que le seuil de puissance soit différent d'une géométrie d'échantillon à une autre.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence le rôle essentiel de la conductivité effective des échantillons dans le déclenchement (ou non) du « flash ». Une courbe de référence reliant le temps d'incubation nécessaire au déclenchement du « flash » au produit de la conductivité effective de l'échantillon par le carré du champ électrique appliqué, $E_0^2\ \sigma_{eff}$, a été définie. Le paramètre pertinent est cette densité de puissance fournie à l'échantillon $E_0^2\ \sigma_{eff}$. Pour un champ électrique donné, la durée de la période d'incubation qui précède le frittage flash dépend ainsi d'abord de la conductivité globale de l'échantillon, quelles que soient sa composition et la température. Le seuil de puissance et la durée de la période d'incubation dépendent aussi des pertes thermiques par rayonnement (surfaces de l'échantillon) ou par conduction (contact des électrodes) fortement liées à la géométrie de l'échantillon et des électrodes.

Les études effectuées sur les zircones et plus particulièrement sur la zircone quadratique qui ont permis de mettre en évidence l'absence de « phase partitioning » normalement observée en frittage conventionnel ont montré que le grossissement de grains est favorisé pendant le flash sintering. Nous avons pu mettre en évidence que l'évolution de la microstructure des échantillons était fonction de la densité de courant atteinte par le matériau lors du flash. Ce

phénomène en plus de l'observation de certaines microstructures et des estimations faites de la température au cours du flash conforte l'interprétation en termes d'emballement thermique. L'atteinte de températures très élevées rapidement peut expliquer la densification flash des matériaux étudiés. L'observation de microstructures particulières nous laisse penser que le courant se localise en partie dans ces zones, ce qui pourrait entrainer l'atteinte de températures beaucoup plus élevées que les températures moyennes estimées à partir des densités de courant moyennes.

Références

[1] M. C. Steil, D. Marinha, Y. Aman, J. R. C. Gomes, and M. Kleitz, "From conventional AC flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 11, pp. 2093–2101, 2013.

[2] C. Stoto, T ; Nauer, M ; Carry, "Influence of residual impurities on phase partitioning and grain-growth processes of Y-TZT materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 10, pp. 2615–2621, 1991.

[3] Z. a. Munir, D. V. Quach, and M. Ohyanagi, "Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 1, pp. 1–19, 2011.

[4] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, "Flash sintering of nanograin Zirconia in <5 s at 850°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 11, pp. 3556–3559, 2010.

[5] M. Cologna, J. S. C. Francis, and R. Raj, "Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2827–2837, 2011.

[6] J. S. C. Francis and R. Raj, "Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 9, pp. 2754–2758, 2013.

[7] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, "Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2435–2442, 2014.

[8] J. A. Downs and V. M. Sglavo, "Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 5, pp. 1342–1344, 2013.

[9] H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J.-M. Lebrun, and R. Raj, "Densification behaviour and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 4, pp. 991–1000, 2014.

[10] Y. Dong and I.-W. Chen, "Predicting the onset of flash sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 8, pp. 2333–2335, 2015.

[11] R. I. Todd, E. Zapata-Solvas, R. S. Bonilla, T. Sneddon, and P. R. Wilshaw, "Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 1865–1877, 2015.

[12] J. G. Pereira da Silva, H. A. Al-Qureshi, F. Keil, and R. Janssen, "A dynamic bifurcation criterion for thermal runaway during the flash sintering of ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 5, pp. 1261–1267, 2016.

[13] R. Raj, "Joule heating during flash-sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 10, pp. 2293–2301, 2012.

[14] K. S. Naik, V. M. Sglavo, and R. Raj, “Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 4063–4067, 2014.

[15] J. M. Peko, J. S. C. Francis, and R. Raj, “Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 12, pp. 3760–3767, 2013.

[16] D. Gouvea, A. Smith, J. P. Bonnet, and J. A. Varela, “Densification and Coarsening of SnO2-based Materials Containing Manganese Oxide,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, pp. 345–351, 1998.

Conclusion

Le but de cette étude était d'étudier et de comprendre les mécanismes qui interviennent dans le phénomène de flash sintering de céramiques conductrices et qui gouvernent ce procédé de frittage ultra rapide sous champ électrique. Nous avons orienté notre recherche sur le rôle de la conductivité électrique des céramiques quant aux conditions d'observation et de déclenchement de ce phénomène de *flash sintering*. Dans ce but, nous avons utilisé des matériaux à base de zircone yttriée dont nous avons fait varier la conductivité en jouant, d'une part, sur la composition (teneur en yttrium de la zircone, fraction volumique d'alumine dans les composites alumine-zircone) et d'autre part, sur la microstructure initiale par des traitements de préfrittage. Une particularité de ce travail est d'avoir utilisé les deux procédures expérimentales connues pour l'étude du flash sintering : « vitesse de chauffe constante (CHR) » et isotherme.

Les essais à caractère exploratoire effectués en CHR ont permis de montrer une première influence de la conductivité des matériaux, en mettant en évidence un seuil de conductivité pour le déclenchement du flash. La température de déclenchement du flash, dépend de la conductivité du matériau. Plus la conductivité effective du matériau est faible, plus la température de flash est élevée pour un même champ électrique. Au regard de l'évolution de la conductivité effective des composites avec la température, il a été montré que dans les essais CHR le flash est observé lorsque les matériaux atteignent un seuil de conductivité.

Les essais réalisés selon la procédure isotherme nous ont permis de montrer que selon la conductivité effective des matériaux utilisés, l'observation du flash nécessitait l'adaptation des paramètres champ électrique E_0 et température du four T_0. Nous avons mis en évidence la présence d'un seuil de conductivité nécessaire au déclenchement du flash dont la valeur est liée au champ électrique appliqué. En utilisant un matériau dans les conditions où sa conductivité effective est inférieure à la valeur seuil, le flash ne sera pas observé. La période d'incubation correspond à l'augmentation progressive du courant qui traduit l'augmentation progressive de la température et donc de la conductivité du matériau. Au-delà du seuil, le temps de déclenchement diminue lorsque la conductivité ou le champ appliqué augmente.

En associant ces deux grandeurs, nous avons montré que le paramètre clé du déclenchement du flash est la puissance fournie à l'échantillon, et plus précisément le produit $E_0^2\sigma_{eff}$. Une puissance seuil non nulle est nécessaire au déclenchement du flash. En écrivant un bilan thermique simple nous avons mis en évidence l'importance des pertes thermiques du système sur la puissance seuil. Le flash est le résultat d'un déséquilibre entre la puissance fournie à l'échantillon et la puissance perdue par les échanges avec l'extérieur. Du fait de l'importance des pertes thermiques dans le déclenchement du flash, la géométrie des

échantillons et le dispositif dans lequel sont exécutés les essais ont une influence sur le flash. L'ensemble de ces résultats confortent l'hypothèse que le phénomène de flash est un emballement thermique provoqué par l'effet Joule.

Concernant la densification des échantillons nous avons observé le phénomène de densification très rapide, simultanément au flash de courant décrit dans la littérature. L'observation des microstructures nous a permis de mettre en évidence le fait que lors du frittage flash, la température des échantillons peut atteindre très vite des valeurs très élevées. Le fort grossissement de grain observé sur la zircone Z3Y-T, qui n'est pas observé lors d'un frittage conventionnel, en témoigne. De plus, les estimations de la température des échantillons au cours du flash à partir de l'évolution du courant ont été confirmées par l'observation des microstructures. Nous avons également observé des zones particulières dans lesquelles la température atteinte est localement plus élevée que la température moyenne. Ces zones pourraient correspondre à des chemins préférentiels de passage du courant.

Tous ces éléments combinés nous ont amenés à conclure que globalement le phénomène de flash est régi par l'effet Joule et par l'emballement thermique qu'il provoque. Nous ne pouvons pas écarter les différentes hypothèses et explications avancées dans la littérature proposant des effets spécifiques du champ électrique ou du courant pour expliquer ce phénomène, mais nous n'avons trouvé aucun élément qui pourrait les confirmer.

Ce travail a permis de mettre en évidence les avantages de la technique de frittage flash, mais également ses inconvénients. L'inconvénient majeur étant que le phénomène de flash est une instabilité et que par définition les instabilités sont difficiles à maîtriser. A de nombreuses reprises, nous avons obtenu des échantillons qui n'étaient pas homogènes présentant des zones particulières ayant subi de très hautes températures. Un travail de modélisation de l'emballement thermique serait utile pour mieux comprendre et confirmer quantitativement, d'une part, le phénomène d'emballement et d'autre part, le phénomène de localisation de l'échauffement (zones particulières). En termes de procédé, un système de un pilotage en puissance pourrait améliorer le contrôle que nous avons aujourd'hui sur le flash. En maîtrisant l'emballement, nous pourrions obtenir des matériaux aux microstructures mieux contrôlées, ce qui est aujourd'hui une étape indispensable si on souhaite industrialiser le procédé de flash sintering.

Frittage « flash » de céramiques sous courant alternatif

Le procédé de frittage ultra rapide « *flash sintering* » a vu le jour il y a cinq ans. Cette technique permet le frittage de céramiques conductrices en moins de 5 secondes, avec des températures de four beaucoup plus basses que le frittage conventionnel. L'utilisation des capacités du *flash sintering* en tant que procédé nécessite d'en comprendre les mécanismes, qui sont encore mal connus et très discutés.

L'objectif cette thèse est la compréhension du phénomène de *flash sintering* et de son origine. Les travaux se sont concentrés sur la zircone et les composites alumine-zircone, et sur les phénomènes observés lorsqu'un champ électrique constant est appliqué. Ils s'appuient sur deux types d'expériences : le chauffage à vitesse constante et le frittage en palier de température. Une attention particulière a été portée à la conductivité effective des matériaux. En s'appuyant sur le frittage conventionnel de ces matériaux et des mesures d'évolution de leur conductivité, ce travail a permis de montrer que l'origine du frittage ultrarapide est la puissance dissipée par effet Joule dans le matériau. Cette dissipation couplée à l'activation thermique de la conductivité ionique provoque un emballement couplé de la température et du courant électrique. Cette interprétation est en accord avec l'ensemble des données expérimentales, qui ne nécessitent pas l'existence d'autres effets du courant ou du champ, même s'ils ne peuvent être exclus *a priori*.

Mots-clés : Frittage, Flash sintering, céramiques conductrices ioniques, zircone, composites alumine-zircone, spectroscopie d'impédance

Flash sintering of ceramics under alternative current

"Flash sintering" is an ultrafast sintering technique which enables the densification of conductive ceramics in less than 5 seconds, using furnace temperatures far below the usual temperatures required by pressureless sintering. The use of *flash sintering* as an industrial technique however needs understanding the involved mechanisms, which are still widely controversial.

This PhD work aims at understanding the flash sintering phenomenon and its origin. The investigations have been focused on zirconia and zirconia-alumina composites, and on the phenomena observed when a constant electric field is applied. They are based on two types of experiments: constant heating rate and isothermal stage sintering. Particular attention was paid to the effective conductivity of the materials. Using the knowledge on conventional sintering of the studied materials and measurements of the evolution of their conductivity with temperature, the present work shows that ultrafast sintering is mainly driven by the Joule power dissipated inside the material. This dissipation, coupled with the thermally activated conductivity, leads to thermal and electrical runaway. This analysis is consistent with the whole set of experimental data obtained in this work, which do not need any specific effects of current and/or electrical field to explain the results, although such effects cannot be excluded.

Keywords: Sintering, Flash sintering, Ionic conductive ceramics, Zirconia, Alumina-zirconia composites, Impedance spectroscopy.