HAL
open science

Frittage Ultra-Rapide Pixélisé

Iñaki Cornu

To cite this version:

Iñaki Cornu. Frittage Ultra-Rapide Pixélisé. Matériaux. Université de Limoges, 2021. Français. NNT : 2021LIMO0047 . tel-03342416

HAL Id: tel-03342416

https://theses.hal.science/tel-03342416

Submitted on 13 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Université de Limoges
ED 609 – Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique (SIMME)
Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER – Limoges)
Laboratoire Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB – Pessac)

Présentée et soutenue par
Iñaki CORNU

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Le 10 juin 2021

Frittage Ultra-Rapide Pixélisé

Thèse dirigée par **Fabrice ROSSIGNOL** et **Jean-Marc HEINTZ**

JURY :

Rapporteurs :
Mme Helen REVERON, Chargée de Recherche CNRS, MATEIS-INSA, Lyon
Mme Anne LERICHE, Professeure d'Université, LMCPA-UPHF, Valenciennes
Examinateurs :
M. Claude ESTOURNES, Directeur de Recherche, CNRS, CIRIMAT, Toulouse
M. Samuel COUILLAUD, Ingénieur de Recherche, Galtenco Solutions, Talence
M. Fabrice ROSSIGNOL, Directeur de Recherche, CNRS, IRCER, Limoges
M. Jean-Marc HEINTZ, Professeur d'Université, ICMCB, Bordeaux

Introduction Générale

Dans le cycle d'élaboration des matériaux céramiques une étape cruciale de traitement thermique appelée frittage suscite l'intérêt de l'homme depuis des millénaires. L'optimisation de cette étape est déterminante dans la maîtrise des microstructures et l'obtention de matériaux aux propriétés souhaitées.

Le développement des techniques de frittage est concomitant aux révolutions industrielles qui ont façonné notre monde. Ainsi dès 1829 une première expérience de frittage assisté par une pression mécanique est présentée par W.H Wollaston [1]. Il faut attendre le début du 20ème siècle et le deuxième essor industriel avec notamment l'invention et la distribution de l'électricité pour trouver les premiers brevets sur des techniques de frittage assistées par un champ électrique [2], [3] ou par micro-ondes [4]. En 1912, Weintraud et Rush [5] entreprennent la conception d'une technique couplant le chauffage par champ électrique et l'application d'une pression mécanique sur un matériau afin d'améliorer la consolidation de matériaux réfractaires. Ce concept est alors étudié et amélioré par George F. Taylor [6] en 1930 et par Kiyoshi Inoue en 1962 [7]. Cette technologie, du fait de son coût d'utilisation élevée, n'est réellement utilisée que dans les années 80 principalement dans des laboratoires de recherche. Sa forme industrielle, appelée le *Spark Plasma Sintering* (SPS) [8], est alors créé par l'entreprise Sumitomo Heavy Industries (Tokyo, Japon) en 1991. En parallèle, entre les années 60 et 80, des premières études [9]–[11] montrant l'influence bénéfique d'une atmosphère saturée en eau couplée à l'application d'une pression extérieure sur le frittage vont être à l'origine des techniques actuelles de frittage hydrothermal [12].

Depuis 2010, un nouvel élan dans le développement de techniques de frittage novatrices est constaté. Trois grands courants se démarquent ; le « cold sintering » [13], le « flash sintering » [14], [15] et le frittage SPS. Ils sont évidemment à mettre aux crédits de problématiques devenues, au fil du temps, prioritaires et incontournables. Parmi elles nous pouvons citer le besoin perpétuel des industries, notamment aérospatiales et nucléaires, d'accéder à des matériaux céramiques aux propriétés singulières [16]. Aussi, une baisse drastique de la consommation d'énergie du processus de frittage ne doit pas être négligée afin de répondre à des besoins économique et écologique [17]. C'est d'ailleurs ce dernier point qui a poussé la communauté scientifique à se questionner sur la possibilité de réduction du temps de frittage.

Ainsi une modification du processus de diffusion peut être visée avec l'application de vitesse de chauffe rapide durant le traitement thermique. En plus d'être économique, les techniques de frittage faisant appel à un chauffage rapide autorisent l'obtention de microstructures inédites conférant aux matériaux frittés des propriétés nouvelles ou améliorées. C'est le cas de la majorité des techniques de frittage assistées par champ comme le frittage SPS, le *flash sintering* ou le frittage micro-ondes. Cependant, bien que ces techniques rapides aient démontré leur efficacité sur une multitude de matériaux, les phénomènes associés à ces technologies demeurent encore incompris et sujets à controverse.

L'objet du programme ANR PixUFaST (*Pixelated Ultra-Fast Sintering Technique*), finançant cette thèse, est le développement d'une technique de frittage innovante reposant sur un contrôle fin et localisé des apports de chaleur autour du matériau à fritter. Cette technique est appelée frittage pixélisé en référence aux éléments chauffants (pixels) placés autour de l'échantillon et pouvant être pilotés indépendamment les uns des autres. Avec des vitesses de chauffe semblables aux techniques assistées par champ (>100°C.min^{-1}), le principal objectif de cette thèse va être de placer cette technique de frittage pixélisé dans le paysage des techniques de frittage dites rapides. Pour ce faire, des céramiques modèles, de type alumine et zircone, sont étudiées et leur frittage pixélisé est comparé à des techniques de frittage conventionnelles et non conventionnelles (SPS) pour lesquelles le comportement au frittage est bien connu. La mise en forme des crus, en amont, a été réalisée par voie liquide (*slip casting*) afin d'améliorer les empilements granulaires et les porosités associées. Les échantillons sont ensuite frittés par trois techniques de frittage (conventionnelle, pixélisée et SPS) et les microstructures obtenues sont présentées et confrontées à l'état de l'art.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique où y figurent tout d'abord un rappel théorique concernant le frittage en phase solide puis un résumé concernant le frittage de l'alumine α et de la zircone yttriée à 3 %mol. Le second chapitre présente la préparation des crus céramiques et les différentes techniques et caractérisations expérimentales utilisées dans cette thèse. Les chapitres trois et quatre sont dédiés à la description et à la comparaison des frittages des céramiques modèles de l'alumine α et de la zircone yttriée à 3 %mol.

Introduction Générale **3**

CHAPITRE I

Eléments bibliographiques

I- Le frittage en phase solide **11**

1) Définition du frittage en phase solide **11**

2) Origine du frittage en phase solide **12**
a- Aspect thermodynamique 12
b- Aspect cinétique 13

3) Les étapes du frittage en phase solide **13**
a- Etape initiale : Construction et croissances des cous 14
b- Etape intermédiaire : Elimination de la porosité ouverte 14
c- Etape finale : Elimination de la porosité fermée 15

4) Mécanismes de transport en phase solide **15**
a- Mécanismes densifiants avec consolidation 17
b- Mécanismes non-densifiants avec consolidation 18

5) Les paramètres influençant le frittage en phase solide **19**
a- Influence de la taille et de la distribution granulométrique 19
b- Influence de l'état d'agglomération de la poudre 20
c- Influence de la température 21
d- Influence du temps 22
e- Le frittage sous contrainte en phase solide 22

II- Etude bibliographique du frittage de l'alumine α et de la zircone yttriée 3 %mol **23**

1) L'alumine α **23**
a- Généralités 23
b- Le frittage de l'alumine α ultra pure 25

2) La zircone yttriée 3 %mol **35**
a- Généralités 35
b- Le frittage de la zircone yttriée 3 %mol 40

CHAPITRE II

Matériaux et méthodes expérimentales

I- Caractéristiques physico-chimiques des poudres utilisées 51

1) L'alumine α (BMA15) 51

2) La zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y) 53

II- Préparation des échantillons 55

1) Mise en forme des échantillons par voie liquide 55
- a- Stabilisation d'une suspension céramique 56
- b- Caractérisations des suspensions céramiques 57
- c- Préparation des suspensions céramiques 59
- d- Coulage des suspensions par slip casting 59

2) Préparation des suspensions d'alumine α 60
- a- Stabilité de la poudre d'alumine α en suspension aqueuse 60
- b- Etude rhéologique de la suspension aqueuse d'alumine α 62

3) Préparation des suspensions de zircone yttriée 3 %mol 63
- a- Stabilité de la poudre de zircone yttriée 3 %mol en suspension aqueuse 63
- b- Etude rhéologique de la suspension aqueuse de zircone yttriée 3 %mol 65

III- Techniques de frittage 66

1) Le frittage conventionnel 66
- a- Méthode de Wang et Raj (CHR) 66
- b- Méthode de la Master Sintering Curve (MSC) 67

2) Le frittage SPS 68

3) Le frittage pixélisé 69

IV- Caractérisation microstructurale 71

1) Préparation des échantillons frittés à analyser 71

2) Analyse de la microstructure des échantillons frittés 72

CHAPITRE III

Etude du frittage de l'alumine α (BMA15)

I- Frittage conventionnel de l'alumine α (BMA15) 77

1) Méthode de Wang et Raj (CHR) : BMA15 77

2) Méthode de la *Master Sintering Curve* (MSC) : BMA15 78

II- Frittage pixélisé de l'alumine α (BMA15) 79

1) Densification 80

2) Microstructures 81

3) Bilan du frittage pixélisé de l'alumine α 84

III- Frittage SPS de l'alumine α (BMA15) 85

1) Densification 85
a- Le frittage SPS classique 85
b- Le frittage SPS-SP 86

2) Microstructures 87
a- Le frittage SPS classique 87
b- Le frittage SPS-SP 90

3) Bilan du frittage SPS et SPS-SP de l'alumine α 92

IV- Comparaison entre le frittage pixélisé et le frittage SPS 94

V- Conclusion générale du chapitre III 97

CHAPITRE IV

Etude du frittage de la zircone yttriée à 3%mol (BSZ3Y)

I- Frittage conventionnel de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y) 103

1) Méthode de Wang et Raj (CHR) : BSZ3Y 103

2) Méthode de la *Master Sintering Curve* (MSC) : BSZ3Y 104

II- Frittage pixélisé de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y) 105

1) Densification 105

2) Microstructures 106

3) Bilan du frittage pixélisé de la zircone yttriée à 3 %mol 111

III- Frittage SPS de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y) 112

1) Densification 112
a- Le frittage SPS classique 112
b- Le frittage SPS-SP 113

2) Microstructures 114
a- Le frittage SPS classique 114
b- Le frittage SPS-SP 117

3) Bilan du frittage SPS et SPS-SP de la zircone yttriée à 3%mol 118

IV- Comparaison entre le frittage pixélisé et le frittage SPS 120

V- Conclusion générale du chapitre IV 123

Conclusion générale et perspectives 125

Références bibliographiques 129

Résumé 142

Abstract 142

Chapitre I

Eléments bibliographiques

Ce chapitre est constitué de deux parties. La première a pour objectif de faire un rappel théorique du frittage en phase solide. La deuxième partie présentera des éléments bibliographiques relatifs au frittage de l'alumine α et de la zircone 3Y-TZP, qui sont les deux matériaux modèles retenus pour ce travail de thèse.

I- Le frittage en phase solide

1) Définition du frittage en phase solide

Le frittage est défini comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'effet de la chaleur [18]. L'énergie thermique apportée induit la création et la croissance de liaisons entre les grains de poudre par diffusion atomique. L'activation du frittage conduit alors à la consolidation pouvant être accompagnée, ou non, d'une densification du matériau final selon le type de mécanisme de diffusion mis en jeu. C'est le seul procédé utilisable pour synthétiser et/ou densifier des matériaux dits réfractaires et ceux qui se décomposent avant leur fusion.

Suivant les réactions physico-chimiques qui se produisent à l'intérieur du compact pulvérulent, le frittage peut être considéré selon deux grandes catégories : le frittage en voie solide et le frittage en voie liquide. En réalité, ces deux voies peuvent être, elles-mêmes, subdivisées en sous-catégories comme l'illustre le diagramme de phase suivant (Figure 1) :

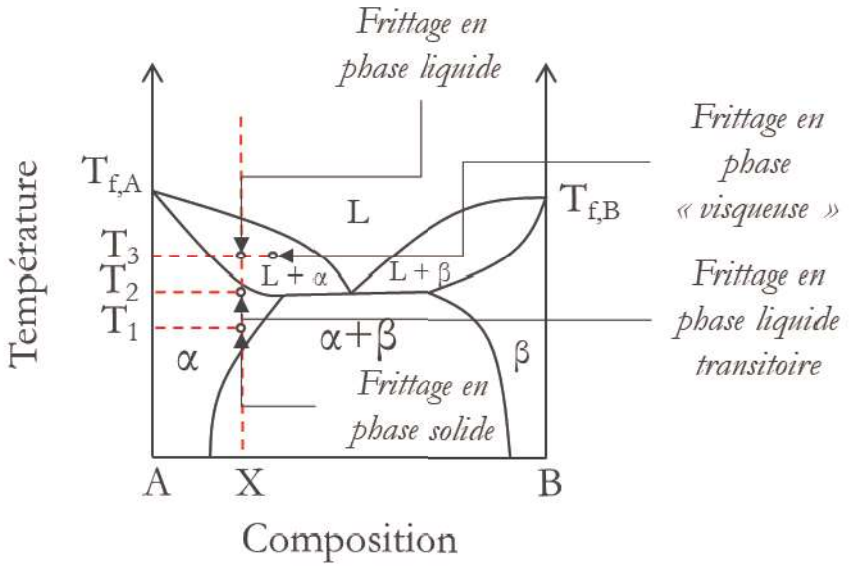


Figure 1 : Différents types de frittage en fonction d'un diagramme de phase binaire A-B [19]

Pour une composition X d'un système A-B, le frittage aura lieu exclusivement en phase solide à la température T_1 tandis qu'à la température T_3, il s'agira d'un frittage en phase liquide. Cependant deux autres types de frittage peuvent se produire dans certaines conditions. Ainsi un frittage en phase « visqueuse » peut apparaître lorsque la fraction volumique en phase liquide est suffisamment importante. Ce type de frittage entraîne une densification du système A-B sans changement de forme des grains en raison de la présence du fluide visqueux venant se placer entre les grains durant le traitement thermique. Un frittage en phase liquide transitoire peut aussi se produire. Dans ce cas, la phase liquide se forme durant la montée en température et disparait lorsque la densification du système est achevée. Comme illustré sur le diagramme de phase (Figure 1), lorsque le système A-B de composition X est fritté à une température T_2 proche de la température de l'eutectique (sous la

ligne du solidus), une réaction s'opère entre A et B conduisant à une phase liquide. Cette phase liquide disparait quand le système atteint sa phase d'équilibre solide.

Dans le cadre de ce travail de thèse, seul le frittage en phase solide a été étudié.

2) Origine du frittage en phase solide

Le frittage est un processus physico-chimique reposant sur des exigences thermodynamique et cinétique.

a- Aspect thermodynamique

L'origine thermodynamique du frittage en phase solide est à mettre en relation avec la présence d'interfaces solide-gaz et solide-solide dans un milieu pulvérulent. La création de ces interfaces induit des tensions superficielles solide-gaz et solide-solide. L'interface solide-solide possède en général une énergie de surface dix fois moins élevée que celle attribuable à la tension superficielle solide-gaz. Or, un système évolue toujours vers un équilibre thermodynamique correspondant à une minimisation de l'énergie superficielle. Ainsi, l'interface solide-solide étant la moins énergétique, le système dispersé (poudre) doit évoluer vers un système massif (matériau dense).

Lors d'un frittage, la variation d'énergie interfaciale totale peut être écrite comme suit :

$$\Delta(\gamma.\mathrm{A}) = \Delta\gamma.\mathrm{A} + \gamma.\Delta\mathrm{A} \qquad (1)$$

Où γ est l'énergie interfaciale des grains et A la surface totale des grains. L'énergie du système peut alors être minimisée en diminuant la valeur des énergies interfaciales ($\Delta\gamma$, remplacement des interfaces solides-gaz par des interfaces solide-solide = densification du matériau) ou en diminuant l'aire des interfaces (ΔA, augmentation de la taille des grains = grossissement granulaire). En réalité, le frittage correspond à un mélange de ces deux phénomènes (Figure 2) :

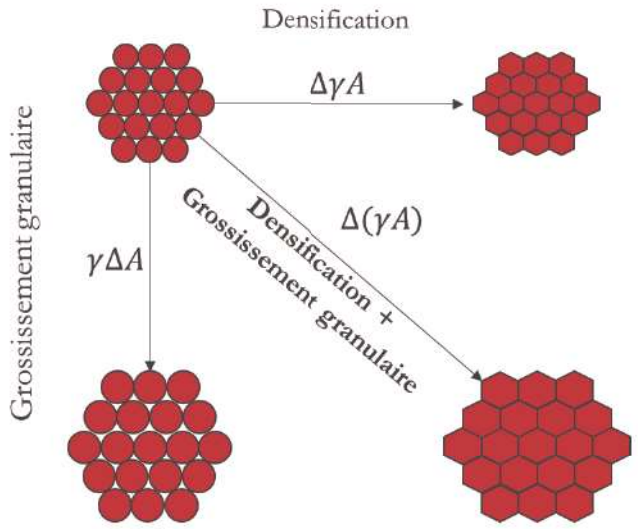


Figure 2 : Phénomènes survenant durant le frittage [19]

Le frittage associe donc une augmentation de la densité du matériau à une augmentation de la taille des grains. Afin d'obtenir des microstructures denses et les plus fines possible, il sera évidemment préférable de favoriser le phénomène de densification au détriment du grossissement granulaire.

b- Aspect cinétique

Le second aspect à considérer dans la compréhension du frittage est sa cinétique. La cinétique du frittage en phase solide est, comme pour l'aspect thermodynamique, régie par les contraintes exercées aux interfaces solide-solide et solide-gaz et peut être décrite selon l'équation de Laplace. En considérant une sphère de rayon R d'un matériau condensé situé dans un milieu gazeux, la différence de pression entre la pression à l'intérieur (P_{int}) et à l'extérieur (P_{ext}) de la sphère à l'équilibre ΔP s'écrit :

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma_{sg}}{R} \qquad (2)$$

Ainsi la courbure de la sphère engendre une différence de pression entre le matériau condensé et la phase gazeuse. Pour une surface convexe, le signe du rayon de courbure est positif et la matière dans le solide est alors en compression. A l'inverse, pour une surface concave, le signe du rayon de courbure est négatif et la matière dans le solide est en tension. Il en résulte donc un flux de matière de la région convexe vers la région concave. Ce transport prend sa source dans différentes régions des grains, ce qui conduit à plusieurs mécanismes de frittage qui seront décrits dans la partie 4 de ce chapitre (Chapitre I – I.4). Le transport de matière n'est pas uniquement provoqué par les effets de courbure de surface. Une pression extérieure (frittage sous contrainte) peut aussi le favoriser, en augmentant la pression de contact entre les particules de poudre, ce qui fournit une énergie supplémentaire au système. Des réactions chimiques peuvent aussi, selon les systèmes étudiés [20], [21], favoriser la cinétique de frittage en provoquant une diminution de l'énergie interfaciale entre les particules de la poudre, plus élevée que celle accompagnant les effets des courbures de surface ou de pression extérieure. Cependant ces réactions chimiques peuvent apporter des hétérogénéités chimiques et/ou microstructurales et sont rarement favorables dans l'élaboration de céramiques.

3) Les étapes du frittage en phase solide

Les premières études sur le frittage en phase solide, menées notamment par Frenkel [22], Pines [23], Herring [24], Kuczinksy [25], Kingery et Berg [26], Ashby [27] et Coble [28], [29], ont conduit à décomposer le frittage en trois étapes (Figure 3). La première étape correspond à la formation et la croissance de cous s'établissant entre chaque particule voisine. Lors de la deuxième étape le réseau de pores interconnectés se réduit progressivement. La dernière étape de frittage est associée à l'élimination relativement lente des pores considérés comme sphériques et isolés (porosités fermées).

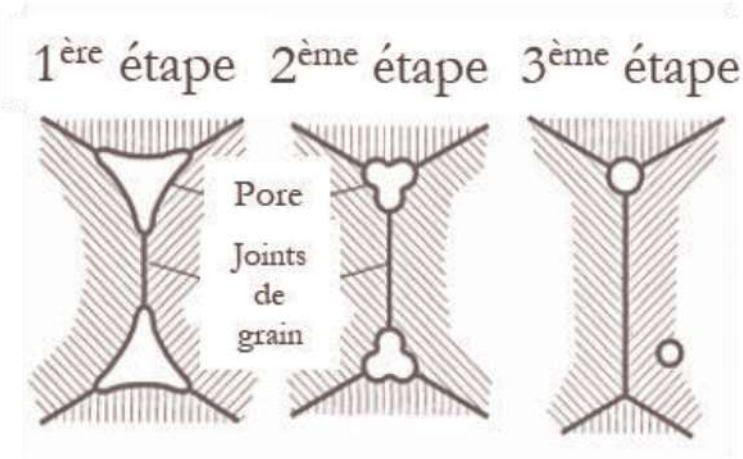


Figure 3 : Représentation schématique des différentes étapes du frittage en phase solide [30]

a- Etape initiale : Construction et croissances des cous

La première étape correspond à la formation et à la croissance de cous entre les particules de poudre (correspondant à une réduction de l'énergie superficielle du système de plus de 50 %). Cette formation est amorcée par les gradients de pression et de concentration existants entre les particules en contact permettant ainsi la convergence de la matière vers la surface des pores par des mécanismes diffusionnels détaillés dans la partie 4 de ce chapitre (Chapitre I – I.4). En général cette étape est associée à une densité relative du compact comprise entre 65 et 70 %. Ce dernier possède alors une certaine tenue mécanique permettant, si souhaité, son usinage.

b- Etape intermédiaire : Elimination de la porosité ouverte

Après l'étape initiale, le compact, présentant une densité relative autour des 70 %, est formé d'un squelette solide traversé par un réseau de pores interconnectés. L'empilement de grains est souvent modélisé par le modèle de Coble [28]. Dans celui-ci, les grains sont représentés par des solides à 14 faces (tétracaïdécaèdres) composés de 6 faces carrées et 8 faces hexagonales (Figure 4)

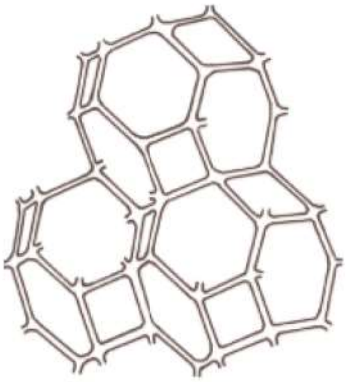


Figure 4 : Représentation schématique de l'empilement des grains (tétracaïdécaèdres) durant le stade intermédiaire selon le modèle de Coble [28]

Dans un tel empilement régulier des grains, chaque face est commune à deux grains et constitue un joint de grain. Les pores sont assimilés à des canaux cylindriques répartis de manière

homogène le long de chaque arête, chaque canal poreux est donc commun à 3 grains. Le modèle de Coble suppose une géométrie de pores uniforme autour des grains ainsi qu'un seul mécanisme de diffusion densifiant actif. La réduction du volume des pores va donc s'opérer par transfert de la matière provenant du centre des faces vers le joint de grain par diffusion aux joints de grains ou par diffusion en volume. Cette réduction de la taille des pores rend de plus en plus instable le réseau de canaux poreux conduisant ainsi à la fermeture de la porosité et à la formation de pores isolés de plus petite taille, situés le long des arêtes des grains ou aux sommets des grains (points triples). Cette deuxième étape se poursuit jusqu'à une densité relative d'environ 92 %.

c- *Etape finale : Elimination de la porosité fermée*

Cette dernière étape correspond à l'élimination de la porosité fermée. A ce stade, la densification s'accompagne toujours d'un grossissement granulaire, plus ou moins rapide, par déplacement des joints de grains vers leur centre de courbure. Si ce déplacement est trop rapide, il peut provoquer une séparation entre les pores et les joints de grains (Figure 5). Le joint de grain va d'abord se courber jusqu'à se séparer du pore. Les pores sont alors piégés à l'intérieur des grains et seul le mécanisme de diffusion en volume permet leur élimination qui est alors relativement lente. A l'inverse si le déplacement des joints de grains est plus lent, les pores restent attachés à ces derniers. La porosité s'élimine alors totalement et de façon plus rapide par un mécanisme de diffusion aux joints de grains. Cette dernière étape de frittage peut donc être une étape limitante dans le processus de frittage si la croissance des grains n'est pas maîtrisée.

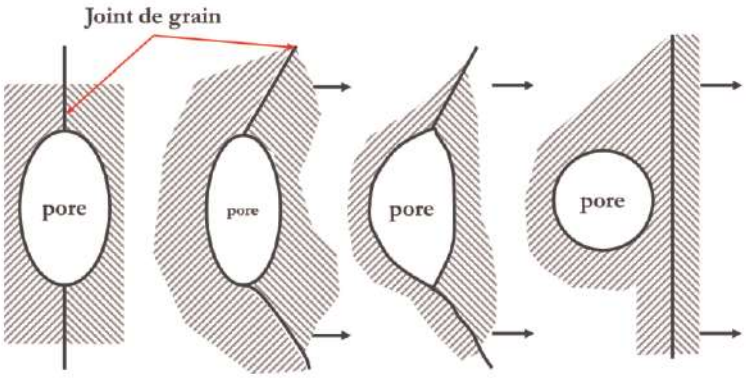


Figure 5 : Représentation schématique du mécanisme de séparation pores/joints de grains durant l'étape finale du frittage en phase solide [30]

4) Mécanismes de transport en phase solide

Le frittage peut donc être vu au sens restrictif du terme comme le développement de liaisons entre grains dans un milieu pulvérulent ou aggloméré par la diffusion de matière sous l'action de contraintes superficielles et/ou de la chaleur. Les mécanismes de création ou de croissance de ces liaisons entrainent alors, selon le chemin de diffusion de matière (Figure 6), deux phénomènes concomitants ; une densification accompagnée d'une consolidation ou une simple consolidation (coalescence) entre les particules de poudre. L'évolution de la microstructure du matériau sera donc

différente selon l'origine de la migration de la matière. La description du frittage à partir des mécanismes de diffusion de matière peut être modélisée par un modèle analytique à deux sphères développé suite à de nombreux travaux [22]–[29]. Plusieurs hypothèses simplificatrices sont faites notamment sur la géométrie des particules de poudre et sur le champ de distribution de contrainte. Ainsi les particules de poudre sont représentées comme deux sphères de même nature et de même diamètre D. La zone de contact entre les deux particules de poudre, appelée cou ou pont, est un tore cylindrique avec comme rayons de courbure x (positif) et α (négatif). Une représentation de ce modèle est montrée sur la Figure 6 ; les différents mécanismes de transport de matière inhérents au frittage en phase solide y sont aussi représentés.

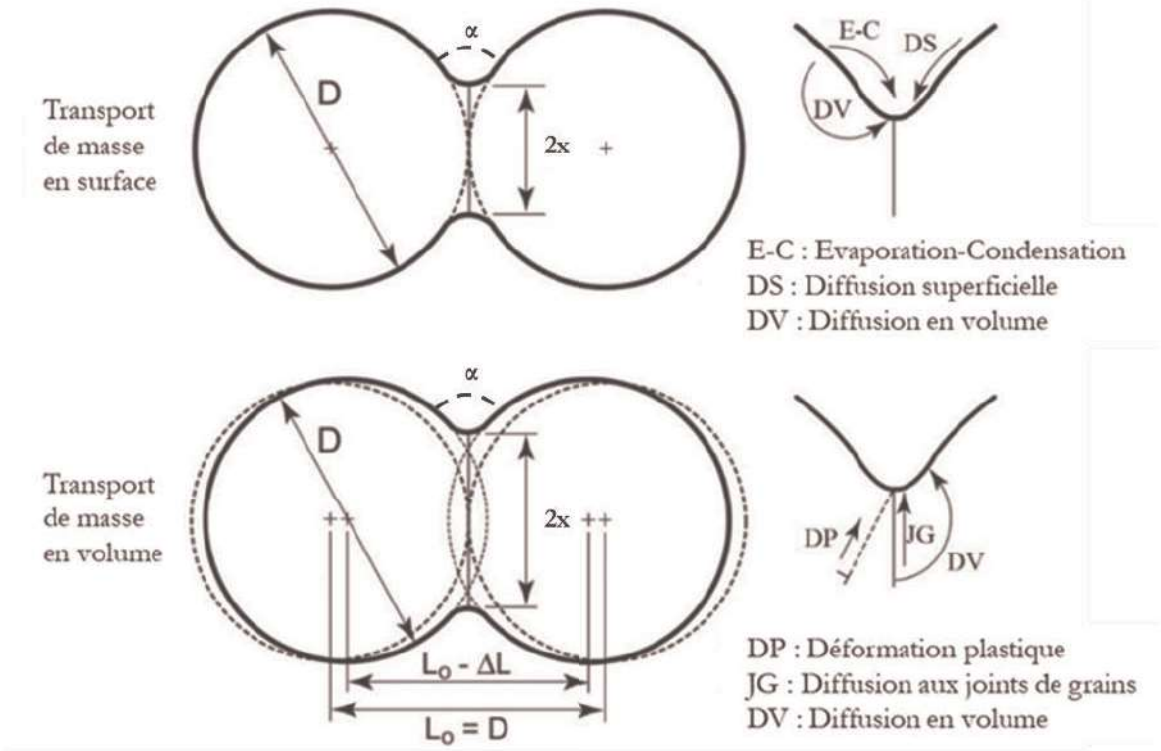


Figure 6 : Modélisation de deux particules sphériques avec les différents mécanismes de transport de matière potentiellement activés lors du frittage en phase solide [30]

De cette simplification il est possible d'évaluer l'évolution de la croissance du cou entre deux particules de poudre au cours du premier stade de frittage. L'équation suit une loi de puissance en fonction du temps :

$$\left(\frac{x}{R}\right)^n = \frac{A}{R^m} t \tag{3}$$

Avec : - x le rayon du cou
- R le rayon des particules de poudre supposées de même de taille
- t le temps de frittage
- m, n et A les variables ajustables selon le mécanisme de diffusion

La valeur des variables m,n et A dépend du mécanisme de transport considéré. Pour chaque mode de diffusion, plusieurs valeurs sont possibles selon les auteurs mais la forme de l'équation reste identique. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des variables n, m et A de l'équation (3)

Mécanismes de diffusion	**Valeurs**		**Valeurs plausibles**		
	n	**m**	**n**	**m**	**A**
Diffusion aux joints de grains	6	4	6	4	$\frac{48\delta_j\gamma D_j\Omega}{k_bT}$
Diffusion en volume (à partir du joint de grain)	4-5	3	5	3	$\frac{16\gamma D_v\Omega}{k_bT}$
Ecoulement plastique	2	1	2	1	$\frac{3\gamma}{2\eta}$
Diffusion en surface	3-7	2-4	7	4	$\frac{56\delta_s\gamma D_s\Omega}{k_bT}$
Diffusion en volume (depuis la surface)	4	3	4	3	$\frac{20\gamma D_v\gamma\Omega}{k_bT}$
Evaporation-condensation	3-7	2-4	3	2	$3\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{v\gamma p\Omega^{3/2}\rho^{1/2}}{(k_bT)^{3/2}}$

Avec : δ_j l'épaisseur du joint de grain, γ l'énergie de surface, D_j le coefficient de diffusion aux joints de grains, Ω le volume atomique, k_b la constante de Boltzmann, T la température, D_v le coefficient de diffusion en volume, η la viscosité du matériau, δ_s l'épaisseur de la zone de diffusion, D_s le coefficient de diffusion superficielle, v le coefficient d'accommodation pour le transport gazeux, p la pression de gaz et ρ la densité du matériau.

a- Mécanismes densifiants avec consolidation

Les mécanismes densifiants avec consolidation s'effectuent via un transport de matière en volume. Ils regroupent les mécanismes de diffusion en volume, aux joints de grains et l'écoulement visqueux.

- La diffusion aux joints de grains

Ce mécanisme est souvent prédominant dans la majorité des cas [19], [31], [32]. En effet son énergie d'activation est plus basse que celle de la diffusion en volume. Le transport de matière s'effectue via les joints de grains vers la région du cou (Figure 6). La diffusion aux joints de grains provoque donc un rapprochement des particules en contact.

- La diffusion en volume

La diffusion en volume émane de gradients de concentration en lacunes entre le volume de la particule et le cou. Elle peut être assimilée à une diffusion des lacunes et en sens inverse des atomes. Ce mécanisme est activé généralement à température élevée. Il existe un second mécanisme de diffusion en volume non densifiant. Dans ce cas, le transport de masse s'effectue en surface par la diffusion atomique de la surface des particules de poudre vers les cous (Figure 6).

- L'écoulement plastique

Ce mécanisme correspond aux déplacements de dislocations améliorant, avec les lacunes, les transports de matière durant le frittage. Particulièrement important en début de frittage lorsque la densité de dislocations est élevée pour des poudres compactées, ce mécanisme que l'on assimile à de la diffusion en volume perd de son influence avec l'avancement du frittage.

b- Mécanismes non-densifiants avec consolidation

Les mécanismes non-densifiants avec consolidation s'opèrent via un transport de matière en surface. Contrairement aux mécanismes décrits précédemment, ici, les centres des particules ne se rapprochent pas (Figure 6) et seule une croissance des cous est observée. On retrouve ainsi la diffusion superficielle, l'évaporation-condensation et la diffusion en volume (déjà décrite dans la partie précédente 4.a).

- La diffusion superficielle

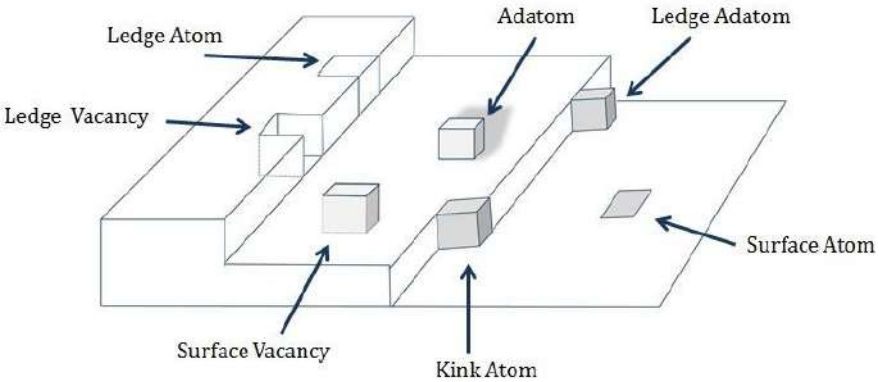


Figure 7 : Représentation schématique du modèle TLK [33]

Ce mécanisme est prépondérant à basse température [25], son énergie d'activation étant la plus faible par rapport aux autres mécanismes. La diffusion superficielle provient des défauts surfaciques des solides cristallins permettant le mouvement d'atomes de surface. Ces défauts de surface sont illustrés par le modèle TLK (Terrace – Ledge – Kink) [31]. Ce modèle prend en compte des surfaces planes correspondant à des plans atomiques denses ou terrasses, des marches linéaires entre deux terrasses et des décrochements brisant la linéarité de ces marches. Des lacunes dans les terrasses sont aussi considérées tout comme la présence d'atomes isolés appelé adatomes (Figure 7).

L'énergie thermique apportée au compact de poudre accentue le mouvement des atomes à travers les lacunes. Ce mouvement s'effectue de manière ordonnée de la surface des particules de poudre (zones convexes) vers les cous (zones concaves) via un gradient de concentrations en défauts.

- L'évaporation-condensation

L'évaporation-condensation est observée pour des matériaux peu stables thermiquement. Les atomes provenant de la surface d'une particule de poudre s'évaporent puis se déplacent dans les pores avant de se condenser à la surface des cous entrainant une croissance du cou sans densification. Ce type de grossissement est assimilable à un mûrissement d'Ostwald. C'est le cas notamment de l'oxyde de zinc fritté en présence d'hydrogène qui induit une évaporation de Zn sous forme gazeuse puis sa condensation sous forme ZnO sur les ponts [34].

5) Les paramètres influençant le frittage en phase solide

Il existe en fait une multitude de paramètres influençant le frittage en phase solide, qui peuvent être classés entre ceux liés au matériau et ceux liés au procédé de frittage. Les paramètres liés au matériau vont être relatifs à la composition chimique des particules de la poudre de départ, leur taille, leur forme, leur distribution granulométrique ou leur état d'agglomération. Les paramètres liés au procédé sont, eux, relatifs à la température de frittage, aux rampes de montée et de descente en température, au temps et à l'atmosphère de frittage. Si le procédé le permet d'autres paramètres peuvent aussi influencer le frittage comme une pression mécanique et/ou un champ électromagnétique appliquée sur le matériau durant le traitement thermique. L'ensemble de ces paramètres matériaux et procédés mis en relation peut permettre d'obtenir une microstructure visée. Quelques-uns de ces paramètres sont détaillés dans cette partie.

a- Influence de la taille et de la distribution granulométrique

D'après l'équation (3) présentée dans la partie précédente, la taille et la distribution de taille des particules sont des paramètres importants pouvant influer sur la cinétique de croissance des cous en fonction des différents mécanismes de diffusion prenant place durant le frittage en phase solide. La loi de Herring [24] issue de l'équation de la cinétique de formation des cous (Equation 3) illustre l'influence de la taille des particules. Elle s'exprime de la manière suivante : soit t_1 et t_2 les temps mis pour atteindre un même avancement du frittage (même taille de cou, x) pour deux tailles de particules R_1 et R_2 et α une variable dépendante du mécanisme imposant la cinétique d'avancement du frittage.

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{\alpha} \tag{4}$$

Ainsi quel que soit le mécanisme imposant la cinétique d'avancement du frittage, plus une poudre présentera une taille de particule petite, plus sa cinétique de frittage sera rapide. Cela a été observé, notamment dans l'étude de Fang *et al.* [35] où le frittage des poudres de carbure cémenté WC-Co de taille différentes a été comparés pour des cycles thermiques identiques (Figure 8). La

taille des particules de la poudre peut aussi avoir une influence sur le type de mécanisme de diffusion mis en jeu lors du frittage. En faisant le rapport de l'équation (3) dans le cas d'un mécanisme de diffusion en surface et de diffusion en volume pour une poudre de granulométrie R, on obtient un rapport (surface/volume) évoluant en $^1/_R$. Ainsi plus la taille des particules de poudre est petite, plus ce rapport est grand. La diffusion superficielle est donc privilégiée aux faibles granulométries. Une comparaison identique peut être faite entre la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume. Comme précédemment le rapport des équations montre une évolution en $^1/_R$. La diffusion aux joints de grains est donc, elle aussi, privilégiée aux faibles granulométries. Une fois de plus, la taille des particules est donc un paramètre clé dans la modification des cinétiques de frittage.

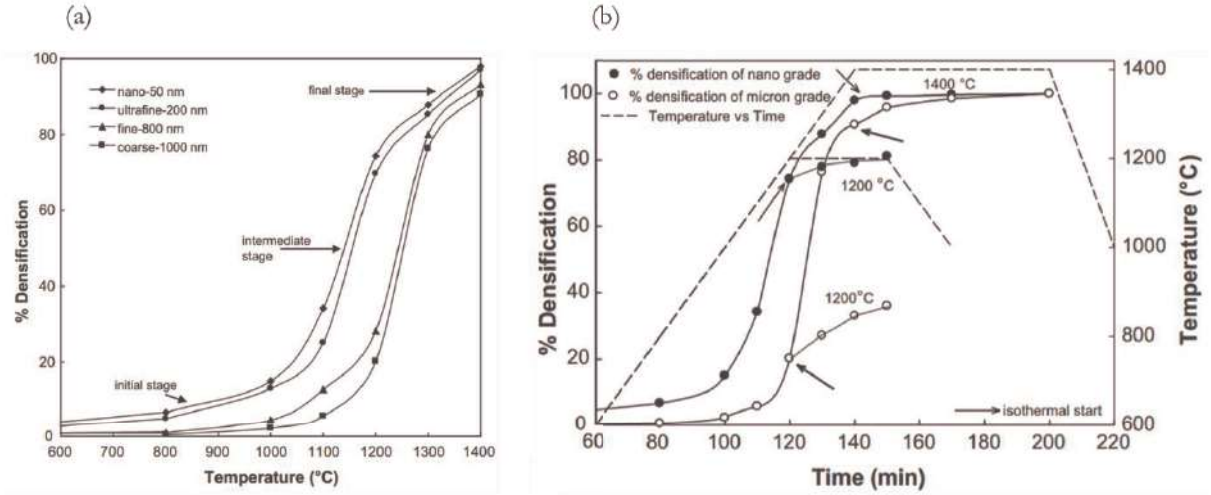


Figure 8 : Influence de la taille de particules de WC-Co sur la densité relative des frittés en fonction de : (a) la température, (b) du temps [35]

La distribution de taille des particules de la poudre joue aussi un rôle important sur la densité à cru et finale d'un matériau. Une répartition granulométrique large peut permettre, lorsqu'elle est optimale, d'améliorer la compacité d'un échantillon avant frittage [36], [37]. Elle conduit, dans certains cas, à une densité finale plus élevée [38]. Mais elle peut aussi engendrer un grossissement granulaire défavorable à l'obtention d'une microstructure dense et homogène. De plus, la vitesse de densification étant aussi liée à la taille des grains, un frittage différentiel peut apparaître [39].

b- Influence de l'état d'agglomération de la poudre

Comme nous avons vu dans la partie précédente, la réduction de la taille des particules peut modifier les cinétiques de densification d'un matériau. Cependant plus la taille de ces particules est faible, plus la surface spécifique de ces dernières va augmenter, favorisant ainsi leur possible agglomération. Les agglomérats peuvent, suivant leur taille et leur cohésion, avoir des conséquences néfastes sur le frittage. Leur présence conduit à deux types de porosité : une porosité inter-agglomérats et une porosité intra-agglomérats. Si l'agglomérat est peu cohérent (agglomérat mou) il est généralement détruit lors de l'étape de mise en forme [40]. Ce type d'agglomérat est constitué de particules de poudre liées par des forces électrostatiques ou de Van der Waals et est issu de

l'atmosphère de conditionnement (espèces absorbées) et/ou de traitements thermiques modérés subis par la poudre. Il est souvent créé volontairement afin d'améliorer les propriétés de coulabilité ou de compression d'une poudre. Inversement, si l'agglomérat est cohésif et rigide, les porosités intra et inter-granulaires vont être difficiles à éliminer, ce qui a des conséquences néfastes sur la cinétique de frittage.

c- Influence de la température

Le frittage est par définition un phénomène thermoactivé. La dépendance entre les différents mécanismes de diffusion qu'il fait intervenir et la température peut être exprimée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$D_i = D_{0,i} e^{-\frac{E_i}{RT}} \tag{5}$$

Avec D_i le coefficient de diffusion du mécanisme i, $D_{0,i}$ le facteur pré-exponentiel, E_i l'énergie d'activation du mécanisme i, R la constante des gaz parfaits et T la température. La température intervient donc dans les cinétiques de frittage par le coefficient de diffusion qui est contenu dans la loi de croissance des ponts (Equation 3), la loi de retrait (Equation 10) ou de vitesse de densification retrait (Equation 9). En général, l'énergie d'activation de la diffusion en volume est plus élevée que celle de la diffusion aux joints de grains ou de la diffusion en surface. Le diagramme d'Arrhenius de la vitesse de densification (vitesse de densification fonction de l'inverse de la température (Figure 9) tracé pour chaque mécanisme prépondérant de diffusion, montre que l'augmentation de la température va progressivement favoriser la diffusion en surface, puis la diffusion aux joints de grains et la diffusion en volume.

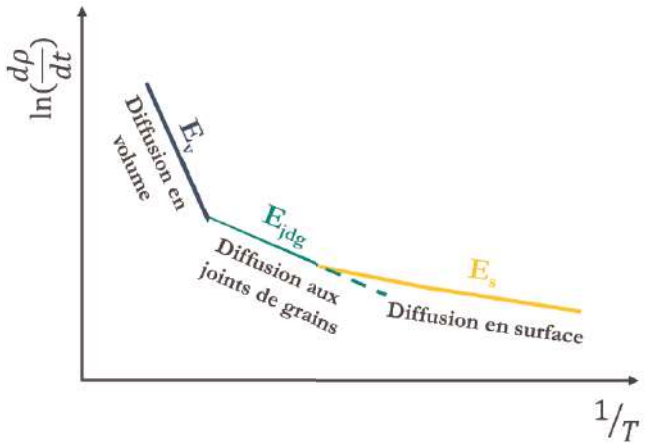


Figure 9 : Vitesse de densification en fonction de la température avec la représentation des différents mécanismes de diffusion activés selon la température

Dans le cas où une microstructure dense est recherchée, une montée rapide jusqu'à la température de frittage est préconisée afin de limiter ou inhiber une consolidation du matériau sans densification [41]. A l'inverse si une structure finale poreuse est visée, le cycle thermique s'effectuera à faible température durant un temps long.

d- Influence du temps

Le temps est un paramètre difficile à appréhender puisqu'il peut à la fois contribuer à la densification mais aussi au grossissement granulaire [42]. En reprenant le même rapport évoqué dans la partie I.5.a, pour une granulométrie constante ce rapport (flux superficiel/flux volumique) décroit avec le temps. Ainsi la diffusion en surface est privilégiée en début de frittage. Le frittage en phase solide s'initie donc par un mécanisme de diffusion en surface qui est à l'origine de la création des ponts. Si par la suite une énergie suffisante est apportée au système, les mécanismes densifiants de diffusion aux joints de grains et en volume peuvent alors intervenir.

En pratique une bonne optimisation du cycle de frittage doit tenir compte de tous ces paramètres auxquels il faut ajouter les spécificités du procédé de frittage. Ainsi nous terminons cette première partie de ce premier chapitre en évoquant l'influence d'une pression mécanique sur le matériau durant son cycle de frittage.

e- Le frittage sous contrainte en phase solide

L'application d'une pression mécanique lors du frittage d'un échantillon permet généralement d'augmenter la pression de contact entre les particules de poudre qui représente alors une énergie supplémentaire permettant d'augmenter les cinétiques de densification, d'abaisser les temps de frittage et, dans certains cas, de limiter la croissance granulaire. Le frittage sous contrainte en phase solide fait aussi l'objet d'une modélisation une fois de plus proposé par Coble [43]. Dans son modèle le frittage sous contrainte en phase solide peut être décrit comme pour le frittage libre en trois étapes (initiale, intermédiaires et finale). Cependant des mécanismes de diffusion supplémentaires, induits par la contrainte, doivent être considérés comme le fluage par diffusion en volume et/ou par diffusion aux joints de grains ou les déformations plastiques, qui deviennent non négligeables pour des valeurs de contraintes élevées.

Nous avons donc vu dans cette première partie de ce premier chapitre la définition du frittage en phase solide telle qu'elle est exprimée dans la littérature. Nous avons présenté ses origines avec les aspects thermodynamique (réduction de l'énergie interfaciale) et cinétique (équation de Laplace), puis nous avons montré que le frittage se déroule en trois étapes : la formation de cous durant l'étape initiale, l'élimination de la porosité ouverte durant l'étape intermédiaire puis l'élimination de la porosité fermée lors de l'étape finale. Les mécanismes diffusionnels relatifs au frittage en phase solide ont ensuite été présentés. Ces mécanismes peuvent être divisés en deux catégories : les mécanismes densifiants avec consolidation ainsi que les mécanismes non-densifiants avec consolidation. Enfin l'influence de certains paramètres de frittage ont été évoqués.

II- Etude bibliographique du frittage de l'alumine α et de la zircone yttriée 3 %mol

Les travaux menés dans cette thèse portent sur le frittage pixélisé de deux matériaux modèles : l'alumine α et la zircone yttriée 3 %mol. Nous allons tout d'abord nous concentrer sur le comportement en frittage conventionnel de ces céramiques. Le frittage pixélisé, se voulant une technique dite rapide, sera par la suite comparée à la technique de *Spark Plasma Sintering* (SPS). Ainsi une présentation de différentes études réalisées sur le comportement au frittage SPS de ces matériaux sera aussi effectuée.

1) L'alumine α

a- Généralités

L'alumine, de formule chimique Al_2O_3, est une des céramiques les moins coûteuse du marché et est utilisée principalement comme matériau réfractaire, isolant électrique et thermique, matériau ou composant résistant à la fatigue mécanique, abrasif pour l'usinage, etc. Elle est aussi employée comme renfort ou matrice dans certains composites [44]. De plus, l'alumine possédant une bonne biocompatibilité est aussi adoptée en médecine dans les implants [45]. Enfin, grâce à ses propriétés mécaniques élevées et sa faible densité l'alumine peut être utilisée dans la protection militaire (blindage). Ses principales caractéristiques sont reportées dans le tableau 2. Il existe plusieurs procédés de production de l'alumine. Parmi eux, le procédé Bayer, breveté en 1887, est le plus répandu. Ce procédé produit près de 90 à 95 % de l'alumine actuelle. Il consiste à extraire l'alumine d'un minerai appelé bauxite. Le minerai, préalablement broyé, est dissous dans une solution concentrée de soude à température et pression élevées. La liqueur obtenue est alors refroidie, lavée puis diluée afin de provoquer la précipitation d'hydrate d'alumine. Il existe deux stœchiométries différentes de cet hydrate : $Al_2O_3.3H_2O$ et $Al_2O_3.H_2O$.

Tableau 2 : Principales propriétés physiques de l'alumine α [46]

Densité ($g.cm^{-3}$)	3,99
Température de fusion (°C)	2054
Dureté Vickers (HV), (GPa)	19,3-29,4
Module d'Young (GPa)	366-410
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	36-39 (à 20°C)
Résistivité électrique (Ohm.cm)	10^{12}-10^{17}

Chacun de ces composés existent sous deux formes cristallines rhomboédrique et cubique. Lors de la décomposition thermique de l'hydrate, dans le but de produire de l'alumine, des alumines de transition (métastables) peuvent être obtenues. Il en existe une grande variété (γ, δ, θ, χ, κ, η). Elles possèdent une grande surface spécifique (400 $m^2.g^{-1}$) et sont généralement utilisées pour leurs propriétés d'adsorption comme catalyseur ou support de catalyseur [47]. Toutes ces alumines de

transitions se convertissent en alumine α, ou corindon, au-dessus d'une température de 1000°C. La Figure 10 résume les différentes séquences de transformations des différents précurseurs conduisant à l'obtention de l'alumine α.

Gibbsite	$\gamma - Al(OH)_3 \xrightarrow{280°C} \chi - Al_2O_3 \xrightarrow{800°C} \kappa - Al_2O_3 \xrightarrow{1000°C} \alpha - Al_2O_3$
Bayerite	$\alpha - Al(OH)_3 \xrightarrow{280°C} \eta - Al_2O_3 \xrightarrow{830°C} \theta - Al_2O_3 \xrightarrow{1000°C} \alpha - Al_2O_3$
Boéhmite	$\gamma - AlO(OH) \xrightarrow{450°C} \gamma - Al_2O_3 \xrightarrow{800°C} \delta - Al_2O_3 \xrightarrow{920°C} \theta - Al_2O_3 \xrightarrow{1000°C} \alpha - Al_2O_3$
Diaspore	$\alpha - AlO(OH) \xrightarrow{500°C} \alpha - Al_2O_3$

Figure 10 : Séquences de transformation des alumines de transition [48]

L'alumine α, possédant des liaisons chimiques fortes (ioniques 63 % et covalentes 37 %), est donc la forme thermodynamiquement stable de l'alumine. Elle présente une structure cristallographique rhomboédrique pouvant être décrite par une maille hexagonale [49] dont les paramètres sont : a = b = 4,759 Å, c = 12,991 Å [50] (JCPDS : 00-011-0611). Dans cet empilement les anions oxygène forment un sous-réseau hexagonal tandis que les cations aluminium occupent 2/3 des sites octaédriques de ce sous-réseau (Figure 11).

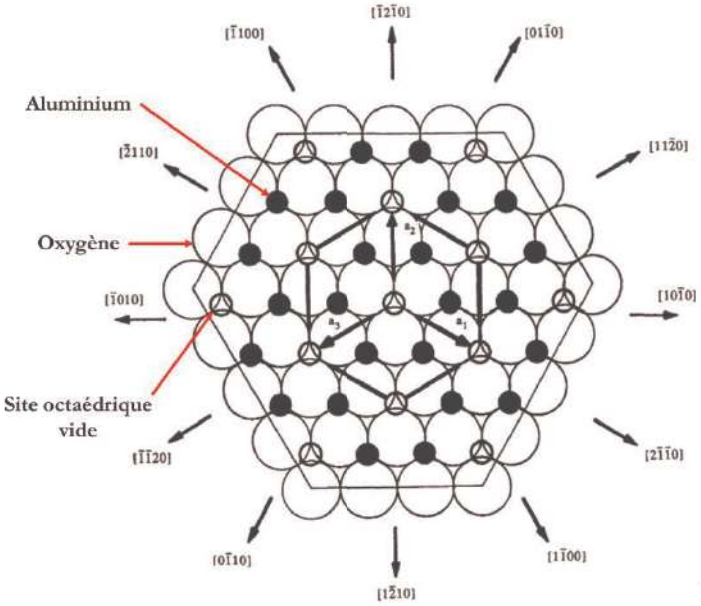


Figure 11 : Projection du plan basal de l'alumine α [51]

b- Le frittage de l'alumine α ultra pure

L'équation de croissance des cous lors du frittage, présentée dans le paragraphe 4 de ce chapitre, fait intervenir les coefficients de diffusion de l'espèce limitante pour un mécanisme considéré. Dans le cas de l'alumine, les deux éléments, Al et O, peuvent jouer ce rôle. Plusieurs chemins de migration sont envisageables pour la diffusion de ces deux ions. Pour une alumine polycristalline, les études réalisées [52]–[55] sur les mesures des coefficients d'autodiffusion des ions oxygène et aluminium montrent qu'ils peuvent diffuser en volume et aux joints de grains.

Cependant tous suggèrent que la diffusion est grandement influencée par les impuretés présentes dans l'alumine qui modifient la concentration en défauts ponctuels dans le matériau et donc les coefficients de diffusion. Par exemple la présence de quelques ppm de SiO_2 peut avoir des conséquences néfastes sur la densification de l'alumine α [56]. La silice est responsable, dans les premiers stades du frittage, d'un ralentissement de l'évolution du retrait en s'insérant en solution solide dans les joints de grains. Cela provoque une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène, le matériau cherchant à conserver son électroneutralité. C'est donc l'élimination de ces défauts, contrôlant la diffusion de matière au sein de l'alumine, qui est responsable de ce fort ralentissement. Lorsque la température, dépasse la température de l'eutectique Al_2O_3-SiO_2 (1600°C), le silicium provoque la formation de films liquides intergranulaires qui conduisent alors à une croissance anormale des grains. De nombreuses autres impuretés ont fait l'objet d'études comme MgO, CaO, B_2O_3, La_2O_3, Y_2O_3, MnO_2, TiO_2, ThO_2, ZrO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, ou encore FeO. Ces impuretés ont une influence, comme pour SiO_2, sur la densification et la microstructure de l'échantillon d'alumine α fritté.

La diffusion est un phénomène thermiquement activé (Equation 5) qui suit une loi d'Arrhénius dépendante d'une énergie d'activation apparente. Cette énergie d'activation est un paramètre thermodynamique qui caractérise les chemins de migration en termes de mécanisme de diffusion, simple ou complexe. Toutefois, pour un même mécanisme de diffusion, il peut exister une multitude de valeurs d'énergie d'activation [57] qui dépend de plusieurs paramètres expérimentaux (taille, surface spécifique et pureté des particules de poudre, mise en forme des crus, technique d'étude du frittage…).

L'analyse des valeurs d'énergie d'activation présentées dans la littérature va être présentée dans la suite de cette partie dans le cas d'un frittage conventionnel. Pour le frittage SPS, le comportement en densification de l'alumine α sera ensuite discuté.

- Le frittage conventionnel de l'alumine α

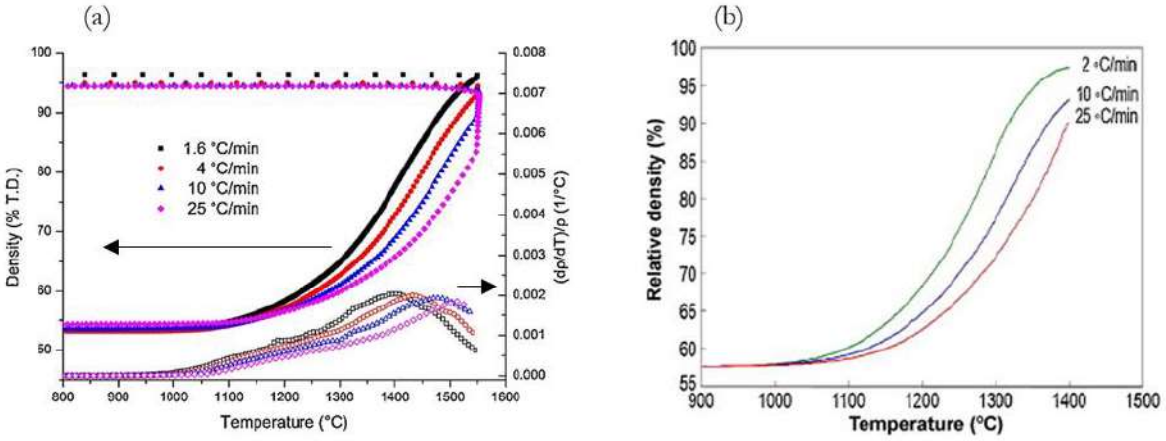


Figure 12 : Courbes de densification d'alumine α en fonction de la température pour différentes rampes de montée en température de (a) Zuo et al. [58] (avec la présence de courbes de vitesse de densification) et (b) Aminzare et al.[59]

Le frittage conventionnel de l'alumine α est étudié par suivi du retrait d'un cru en fonction de la température pour différentes rampes de température à l'aide d'un dilatomètre. L'augmentation de la vitesse de chauffage décale la densification de l'alumine α vers les températures les plus élevées [58]–[65] comme nous pouvons le constater sur la Figure 12. L'évolution de la taille de grains, pour un frittage conventionnel de l'alumine α, semble dépendre uniquement de la densité relative. Quelques soient la mise en forme du cru ou la rampe de montée en température, une croissance granulaire rapide est observée au-dessus de 90 % de densité relative [32], [38], [58]–[61], [63]. Toutefois, Aminzare *et al.* [59], [64] montrent, que la taille finale des grains peut être différente selon la vitesse de montée en température et la mise en forme du cru d'alumine α. Selon ces auteurs, ce phénomène est rendu possible grâce, d'une part, à l'augmentation de la vitesse de chauffage qui décale le début et le maximum de la densification vers les températures plus élevées et d'autre part, par le temps plus faible laissé à la croissance granulaire pour des vitesses de chauffage plus rapides. Ils relèvent aussi que la taille de grains est plus homogène lorsque la rampe de montée en température augmente. Concernant la mise en forme du cru, les auteurs comparent deux méthodes de mise en forme, une par voie solide (compression isostatique à froid) et une autre par voie liquide (filtration sous pression). Ils observent que l'empilement plus régulier obtenu par la filtration sous pression conduit à une densité relative constante de 98 %, indépendamment de la vitesse de chauffage, ce qui influence directement la taille de grains obtenus. Ces travaux font écho à ceux menés par Cameron et Raj. [66] pour qui la croissance granulaire à densité élevée peut être limitée, pour un cru d'alumine α présentant un empilement soigné, par la mobilité des pores résultants d'une coordination élevée de particules de poudres.

Pour avoir un meilleur aperçu de l'évolution de la taille de grains durant la densification, il est commun de présenter une trajectoire ou cartographie de frittage qui montre l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative.

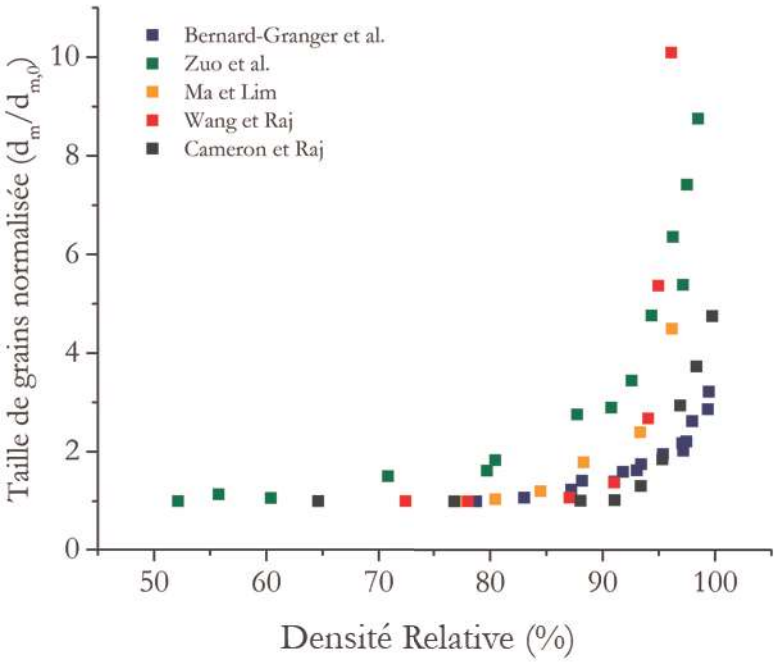


Figure 13 : Trajectoire de frittage pour l'alumine α pour un frittage conventionnel [38], [58], [60], [63], [66]

Dans ce manuscrit de thèse, la taille de grains (d_m) sera toujours normalisée afin de s'affranchir de la taille de grains initiale ($d_{m,0}$) propre à chaque étude. Un exemple est présenté Figure 13 avec plusieurs résultats de frittage conventionnel de l'alumine α issus de la littérature.

Après avoir décrit le comportement au frittage conventionnel de l'alumine α nous allons à présent discuter des valeurs d'énergie d'activation apparente qui nous permettront de déterminer le ou les mécanisme(s) de diffusion correspondant(s).

Grâce au suivi dilatométrique, deux méthodes peuvent être utilisées afin de d'évaluer l'énergie d'activation apparente (E_a) d'un matériau : la méthode Wang et Raj [63], aussi appelée méthode CHR (*Constant Heating Rate*), et la méthode de Su et Johnson [67], aussi appelée méthode de la MSC (*Master Sintering Curve*). Ces deux méthodes sont détaillées dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Dans la littérature, les valeurs calculées de l'énergie d'activation apparente, pour le frittage de l'alumine α, sont résumées dans le Tableau 3. Elles sont très dispersées, allant de 340 kJ.mol^{-1} à 1095 kJ.mol^{-1}. De nombreux paramètres peuvent modifier cette valeur notamment la microstructure du cru (pureté, morphologie, taille et forme des particules, distribution et taille des porosités) [68]. Les comportements observés et les diverses interprétations montrent qu'il est difficile de définir et de connaître avec certitude les mécanismes mis en jeu lors du frittage de l'alumine α. On peut citer par exemple un désaccord entre l'étude de Bernard-Granger *et al.* [60] et celle de Raether et Horn [61]. En effet, deux valeurs similaires d'énergie d'activation apparente sont calculées, 1095 kJ.mol^{-1} pour Bernard-Granger *et al.* et 1000 kJ.mol^{-1} pour Raether et Horn, alors que les mécanismes proposés sont notablement différents. Pour Bernard-Granger *et al.*, la valeur calculée est la résultante de deux mécanismes en série, la diffusion aux joints de grains (420 kJ.mol^{-1}) et la création de défauts de type Schottky (630 kJ.mol^{-1}). Pour Raether et Horn c'est uniquement un grossissement granulaire simultané à la densification qui intervient pour des rampes de montée

en température entre 0,2 et 2°C.min^{-1}. Pour un autre intervalle de vitesse de chauffage (entre 5 et 20°C.min^{-1}) les auteurs déterminent une valeur de 450 kJ.mol^{-1} qui est une valeur proche de celles déterminée par Young et Cutler [62] (480 kJ.mol^{-1}) et par Wang et Raj [41] (440 kJ.mol^{-1}). Ici aussi les avis divergent sur l'attribution d'un (ou plusieurs) mécanisme(s) responsable(s) du transport de masse. Young et Cutler et Wang et Raj décrivent leurs valeurs respectives comme assimilables à une diffusion aux joints de grains. Cette hypothèse est souvent reprise dans la littérature, par exemple par Su et Johnson [69] (488 kJ.mol^{-1}), Aminzare *et al.* [59] (450 kJ.mol^{-1}) pour des densités relatives comprises entre 70 et 85 %, Zuo *et al.* [58] (528 kJ.mol^{-1}), ou Tatami *et al.*[65] (555 kJ.mol^{-1}). Pour Raether et Horn, la diminution de la valeur d'énergie d'activation apparente qu'ils observent entre 5 et 20°C.min^{-1} est attribuable uniquement à la présence d'un gradient thermique au sein des échantillons.

Tableau 3 : Récapitulatif des valeurs calculées de l'énergie d'activation apparente pour le frittage conventionnel de l'alumine α dans la littérature

Méthode utilisée pour la détermination de l'E_a	*Valeur de l'E_a*	*Mécanismes de diffusion correspondants*	*Références bibliographiques*
CHR	1095 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains (~420 kJ.mol^{-1}) en série avec la création de défauts type Schottky (~630 kJ.mol^{-1})	Bernard-Granger *et al.* [60]
CHR	– 1000 kJ.mol^{-1} (entre 0,2 et 2°C.min^{-1}) – 450 kJ.mol^{-1} (entre 5 et 20°C.min^{-1})	– Grossissement granulaire simultané à la densification (entre 0,2 et 2°C.min^{-1}) – Diminution de E_a due à un gradient thermique (entre 5 et 20°C.min^{-1})	Raether et Horn [61]
CHR	480 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains	Young et Cutler [62]
CHR	440 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains	Wang et Raj [63]
CHR	488 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains	Su et Johnson [69]
CHR	– 450 kJ.mol^{-1} (entre 70 et 85 % de $d_{relative}$) – 340 kJ.mol^{-1} (entre 85 et 97 % de $d_{relative}$)	– Diffusion aux joints de grains (entre 70 et 85 % de $d_{relative}$) – Mécanismes en série : diffusion aux joints de grains et diffusion en surface (entre 85 et 97 % de $d_{relative}$)	Aminzare *et al.* [59]
CHR	528 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains	Zuo *et al.* [58]
MSC	555 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains	Tatami *et al.*[65]
MSC	640 kJ.mol^{-1} (240 nm)* 770 kJ.mol^{-1} (110 nm)*	Pas d'attribution de mécanisme	Pouchly et Maca [68]

** Taille des particules primaires de poudre d'alumine α*

Même s'il demeure difficile d'attribuer avec précision un (ou plusieurs) mécanisme(s) de diffusion en se basant uniquement sur des valeurs d'énergie d'activation apparente calculée par CHR ou MSC, certaines études ont cherché à utiliser ces approches pour développer des procédés de frittage en deux étapes [70] (*two-step sintering*). Dans ce type de frittage, un chauffage rapide jusqu'à une première température suffisamment élevée pour atteindre une densité relative supérieure à 75 % permet de figer la microstructure de l'échantillon avec des porosités instables. Une deuxième température, plus basse, est ensuite imposée afin d'activer la diffusion aux joints de grains sans fournir assez d'énergie aux points triples pour migrer. Il en résulte une densification sans croissance granulaire. Pour l'alumine α, Li et Ye [71] et Bodišovà *et al.* [72] ont obtenu, par frittage en deux étapes, des alumines α présentant des densités relatives élevées avec une croissance granulaire limitée en comparaison avec un frittage en une étape. L'étude de Pouchly *et al.* [73] démontre aussi un effet du *two-step sintering* sur le frittage de l'alumine α avec une baisse de l'énergie d'activation significative en fin de densification (570 $kJ.mol^{-1}$), en comparaison avec une valeur obtenue par un frittage en une étape (770 $kJ.mol^{-1}$). Cependant, cette technique n'est pas aussi efficace pour l'alumine α que pour d'autres céramiques. En effet, elle est remise en question notamment par les travaux de Kanters *et al.* [74] qui ont montré que l'énergie d'activation des mécanismes densifiants est plus élevée que celle de la croissance des grains dans le dernier stade du frittage. De plus, une poudre de départ de taille nanométrique (~ 50 nm) conduit, dans des conditions de mise en forme similaire, à des tailles de grains plus importantes qu'avec une poudre submicrométrique (~ 250 nm). D'après Kanters *et al.*, la différence observée est due au contrôle de la croissance granulaire qui s'effectue pour une poudre nanométrique par la mobilité des pores tandis qu'avec une poudre submicrométrique la croissance granulaire est contrôlée par la mobilité intrinsèque des joints de grains.

Ainsi, même si un frittage en deux étapes permet, dans le cas de l'alumine α, de limiter la croissance granulaire, les matériaux obtenus ne sont généralement pas complètement denses même avec un temps de palier suffisamment long (supérieur à 24 h) pour la deuxième température. Le frittage conventionnel de l'alumine α présente donc certaines limites, ce qui a conduit au développement et à l'utilisation de techniques alternatives telles que le *Spark Plasma Sintering* (SPS).

- Le frittage SPS de l'alumine α

Une des premières améliorations du procédé de frittage conventionnel fût d'appliquer une contrainte mécanique sur l'échantillon durant son cycle thermique. La contrainte appliquée dans ces techniques (compaction uniaxiale ou isostatique à chaud, forgeage-frittage…) constitue alors une force motrice supplémentaire pour le frittage [75].

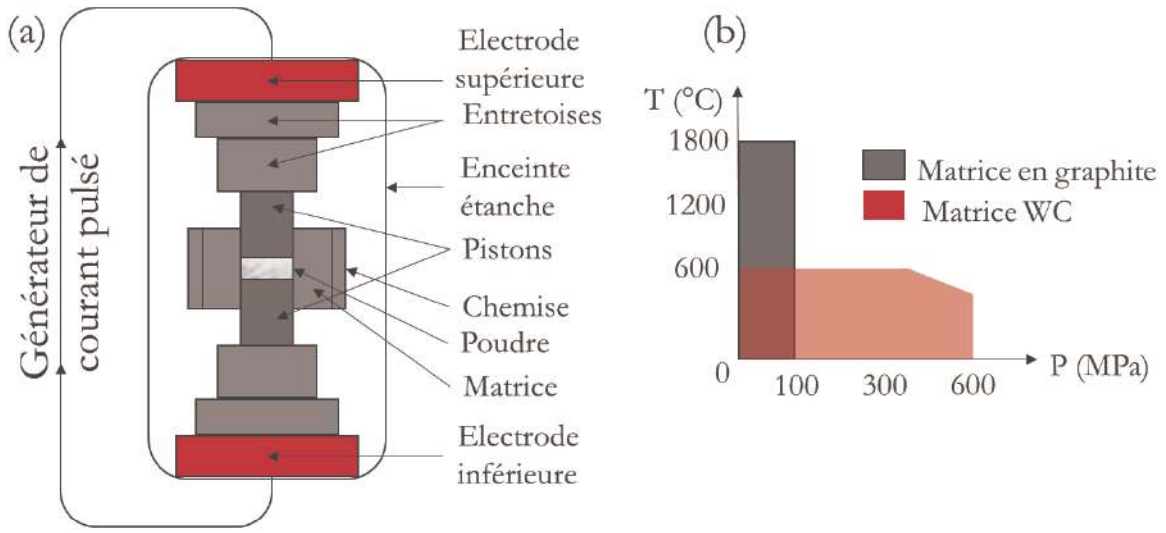


Figure 14 : (a) Schéma du dispositif SPS et (b) conditions d'utilisation des différentes matrices communes

L'optimisation du procédé s'est ensuite concentrée sur le mode de chauffage conduisant à une augmentation des vitesses et des températures de densification. C'est ce qui a donné la technique de frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*) qui combine les effets de l'application d'une pression uniaxiale et d'un courant pulsé de forte intensité et de faible tension (Figure 14a) [76].

La poudre à fritter est placée dans une matrice conductrice pouvant être en graphite ou en carbure de tungstène selon les conditions souhaitées (Figure 14b). La matrice est ensuite placée entre des entretoises de graphite. Ces derniers permettent de conduire le courant pulsé (continu ou alternatif) délivré par les électrodes et de transmettre la pression appliquée. Dans la grande majorité des cas, les essais SPS sont réalisés sous vide mais peuvent l'être aussi sous argon, azote ou Ar/H_2. Ce qui distingue le SPS des techniques plus traditionnelles comme le Hot Pressing (HP) est le passage d'un courant pulsé à travers la matrice, voire à travers l'échantillon s'il est conducteur [77]. Le passage du courant chauffe directement ces derniers par effet Joule. Le principal avantage de la technique SPS est d'obtenir des densités très élevées pour des céramiques [78], des métaux et alliages [79], et même des matériaux très réfractaires comme le carbure de tungstène [80] pour des temps et des températures (de consigne) de frittage réduites. Cette diminution des temps et des températures peut être mise en relation avec les vitesses élevées de montée en température qu'il est possible d'atteindre (plusieurs centaines de degré par minute). La technique SPS est reconnue pour l'obtention de microstructures nanométriques [81]–[83] grâce à une limitation de la croissance granulaire. Cependant, l'origine des mécanismes de frittage associés à cette technique est encore très discutée. Différentes hypothèses ont été avancées. La première est la génération de plasma entre les grains [78], [84], [85] mais celle-ci est mise en doute par les travaux de Hulbert *et al.* [86], [87] qui n'ont reporté aucune preuve de l'existence de ce phénomène. Un autre phénomène évoqué est l'existence de gradients thermiques locaux permettant un transport de matière par effet Ludwig-Soret [88]. L'effet du champ électrique sur une possible électromigration des atomes au sein de la matière a aussi été évoqué [89]. Ce même champ électrique pourrait aussi être responsable du nettoyage de la surface de la couche d'oxyde des poudres métalliques par "claquage diélectrique" permettant *in fine* la formation de cous métalliques entre les particules [90]. Malgré ces controverses

qui ont fait l'objet de nombreuses études, la technique SPS permet d'obtenir des résultats suscitant l'intérêt de la communauté scientifique et industrielle. L'obtention de pièces d'architectures complexes est souvent présentée comme un aspect négatif de cette technique. Cependant les travaux de Manière *et al.* [91], [92] ont montré, entre autres, qu'il était possible d'obtenir des pièces frittées de formes complexe en utilisant une méthode appelée "DEFORMINT" (deformed interface approach). Un autre aspect où le SPS peut être compétitif est le frittage basse température où il permet d'obtenir des céramiques denses de composés thermodynamiquement peu stables [93], [94] ou stables comme ZnO [95].

Le frittage SPS de l'alumine α est très étudié dans la littérature [78], [81], [85], [96]–[100]. Shen *et al.* [78] ont effectué des travaux sur l'influence de paramètres tels que la température, la pression, la rampe de montée en température, le temps de palier et la séquence de pulses sur le frittage SPS d'une poudre d'alumine α submicronique (~ 400 nm). Les auteurs observent, grâce à un suivi dilatométrique durant ces essais, que la vitesse (ou le taux) de densification se décale vers les faibles températures lorsque la pression mécanique appliquée sur l'échantillon augmente (Figure 15a) mais aussi à partir d'une certaine valeur de rampe de montée en température (Figure 15b)

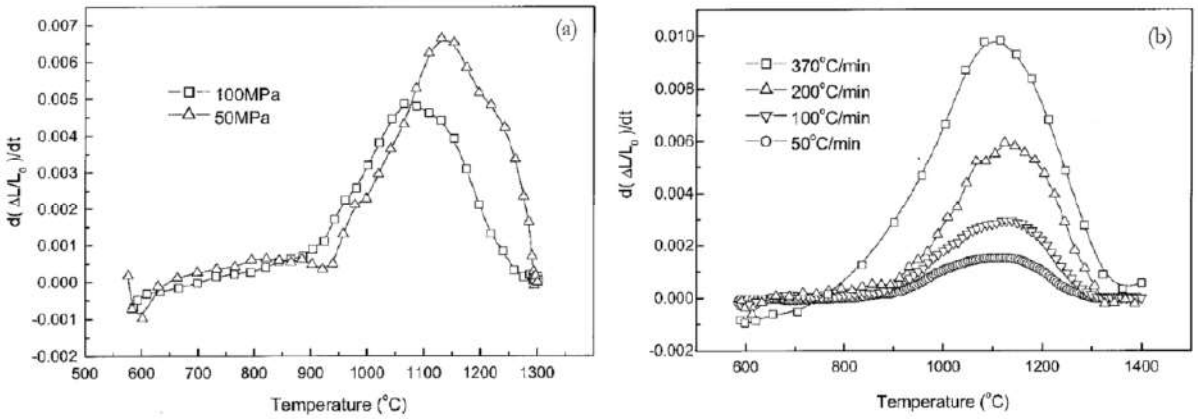


Figure 15 : Evolution de la vitesse de densification (normalisée) lors du frittage SPS d'échantillons d'alumine α en fonction (a) de la pression mécanique appliquée et (b) de la rampe de montée en température [78]

Pour l'effet de la pression mécanique, les auteurs expliquent ce décalage en température par une augmentation de la coordination entre particules due à une pression plus importante. Shen *et al.* montrent par la même occasion que la croissance granulaire peut être contrôlée lorsque la pression est appliquée à température élevée. Il est alors possible que l'application de la pression à ce moment du cycle de frittage puisse favoriser un mécanisme de glissement aux joints de grains, de déformation plastique ou de fluage qui sont des mécanismes densifiants propres à un frittage sous charge.

Pour l'effet de la rampe de montée en température, les auteurs observent pour une valeur de 370°C.min^{-1} un décalage du maximum de la vitesse de densification vers les faibles températures. Cette observation est à mettre en relation avec leur étude sur l'influence de la séquence de pulses. Dans la technologie SPS, la régulation en température s'effectue par l'intermédiaire de l'intensité du courant électrique qui traverse les deux entretoises (Figure 14a). Ce courant est un courant pulsé

(3,3 ms) caractérisé par des séquences de pulses composés de X pulses de courant pour Y temps morts notées X-Y. Classiquement les essais SPS sont effectués avec une séquence de pulses 12 :2. Avec la variation de cette séquence de pulses, Shen *et al.* ont pu observer une dépendance de la taille de grains, indépendamment de la densité relative obtenue lors du frittage de l'alumine α. Ainsi un échantillon totalement dense (100 % de densité relative) fritté avec une séquence de pulses 36 :2 présente une taille de grains de 3,3 µm alors qu'un échantillon fritté avec une séquence classique (12 :2) présente une taille de grains de 4,4 µm. Donc, plus le nombre de pulses de courant augmente, plus la taille de grains diminue. Pour Shen *et al.*, la vitesse de densification dès la première étape de frittage est probablement augmentée par l'accumulation de charges, émanant du champ électrique modulé par le courant pulsé direct, qui peut engendrer une décharge électrique entre les particules de poudre [101]–[104]. Cette décharge provoquerait, selon les auteurs, le nettoyage de la surface des particules d'espèces absorbées telles que CO_2, H_2O et OH mais aussi la création de différents défauts de surface, améliorant ainsi la diffusion aux joints de grains dans les dernières étapes de frittage. Ces deux phénomènes concomitants permettraient donc de contrôler la taille de grains finale des échantillons frittés. Le décalage du maximum de la vitesse de densification vers les faibles températures pour une rampe de température de 370°C.min^{-1} (Figure 15b) serait donc d'après ces auteurs dû à ce phénomène de décharge électrique interparticulaire qui devient plus important à partir de cette valeur de rampe de température dans leurs conditions expérimentales. A l'inverse, l'étude comparative de Langer *et al.* [105] entre le frittage SPS et le frittage HP d'une alumine α n'avait révélé, dans des conditions expérimentales similaires, aucune différence significative entre ces deux techniques, et donc pas d'influence d'un quelconque effet du champ électrique.

Cette étude du frittage SPS de l'alumine α a été reprise par Santanach *et al.* [85] avec une poudre pure d'alumine α submicronique (~ 140 nm). Comme dans l'étude de Shen *et al.* [78], le moment d'application de la pression mécanique durant le cycle de frittage modifie la taille finale des grains des matériaux frittés. Cependant, les auteurs ne relèvent aucune dépendance entre la séquence de pulses et la taille résultante des grains. D'après leur trajectoire de frittage (Figure 16), il existe deux régimes distincts : un premier, à faible température, où a lieu une densification avec un grossissement granulaire très limité ; un deuxième, à température plus élevée, où la croissance granulaire opère de façon très prononcée. La croissance granulaire est identique à celle observée pour un frittage conventionnel précédemment évoqué.

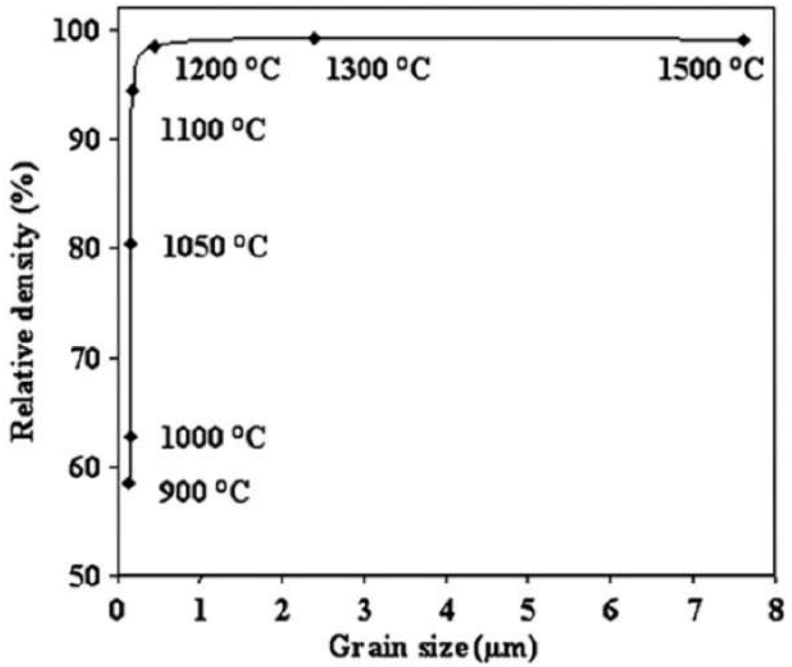


Figure 16 : Trajectoire de frittage SPS d'une alumine α submicronique [85]

Au vu de ces deux études, la densification et la taille de grains d'échantillons d'alumine α peuvent être modulées en frittage SPS selon les conditions expérimentales bien que les mécanismes de transports de matière ne soient pas encore totalement élucidés.

Afin de s'affranchir de l'influence de la contrainte mécanique et/ou du courant électrique certaines études proposent de modifier la configuration initiale du SPS afin d'isoler l'échantillon à fritter par rapport à ces paramètres [106]–[108]. Cette technique appelée *Pressureless Spark Plasma Sintering* (P-SPS) est utilisée notamment pour obtenir des structures frittées poreuses [109]–[111]. Nous pouvons mentionner une étude d'Aman *et al.* [112] qui ont utilisé une configuration SPS où la poudre est soumise uniquement au passage du courant électrique sans application de pression mécanique (Figure 17) pour étudier le frittage d'une alumine α submicronique (~ 170 nm).

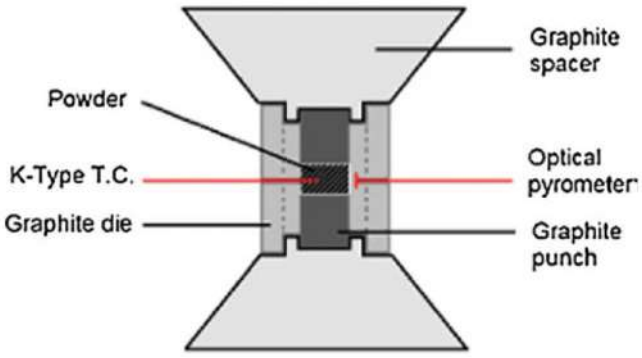


Figure 17 : Schéma du dispositif pour un frittage SPS sans pression appliquée [112]

Dans ce travail, les auteurs se concentrent essentiellement sur le suivi du stade initial du frittage. Ils n'observent alors aucune amélioration du mécanisme de formation des cous entre les particules de l'alumine α, contrairement à ce qui a pu être avancé dans la littérature [78], [85]. Le premier

régime observé en SPS conventionnel par Santanach *et al.* [85] ne serait donc dû qu'à une réorganisation des particules de la poudre via l'application d'une pression mécanique. Dans cette même étude le suivi du stade initial du frittage d'une poudre de cuivre montre, cette fois-ci, une formation "non-conventionnelle" des cous entre particules. D'après les auteurs, cela serait lié aux conditions favorables qu'offre le SPS (température, courant pulsé, champ électromagnétique) qui crée une accumulation de charges électrique entre les particules induisant un plasma local. Avec cette même technique Yamanoglu *et al.* [113] observent aussi une fusion locale entre certaines particules d'un alliage $Ti_5Al_{2,5}Fe$. A l'inverse pour Dudina al. [114], aucune formation de cous entre particules d'une poudre d'aluminium n'a été observée.

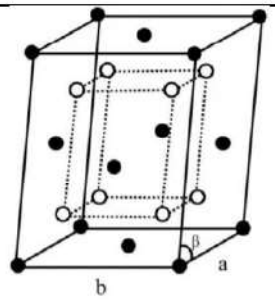
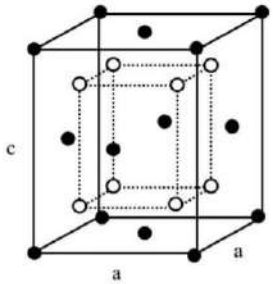
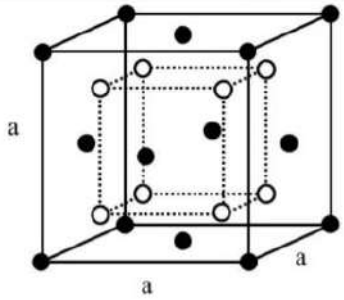
Le frittage P-SPS de l'alumine α a aussi été étudié par Salamon et Shen [115]. Ils obtiennent des matériaux frittés présentant une densité relative autour de 95 %. La technique P-SPS n'appliquant aucune pression sur l'échantillon, l'empilement de particules de départ doit donc être homogène afin d'obtenir des matériaux denses à plus de 99 %. La microstructure des échantillons frittés montre des grains d'une morphologie nouvelle selon les auteurs, indiquant un nouveau mécanisme de croissance des grains. Pour eux, il ne s'agit pas d'une croissance épitaxiale des grains mais de la formation d'agrégats de petites particules assemblées à travers des mouvements de glissement, rotation et fixation des particules. Cette observation n'est pas plus renseignée dans la littérature, ce qui montre une nouvelle fois que les interprétations du frittage SPS de l'alumine α, même indépendantes de la pression, demeurent une tâche relativement difficile.

2) La zircone yttriée 3 %mol

a- Généralités

La zircone, de formule chimique ZrO_2, est une céramique utilisée dans plusieurs domaines (aéronautique, biomédical, piles à combustible, micro-électronique…) du fait de ses propriétés variées. Elle est extraite à l'état naturel dans le minerai appelé baddeleyite et dans le sable zirconifère riche en silicate de zirconium. L'élaboration des produits de zircone est complexifiée par ses changements de structure cristallographique avec la température. En effet la zircone, à pression atmosphérique, se présente sous trois formes cristallographiques : monoclinique (température ambiante à 1170°C), quadratique ou tetragonal (1170°C à 2370°C) et cubique (2370°C jusqu'à fusion à 2716°C). Les principaux paramètres cristallographiques relatifs à ces structures sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres et illustrations des trois phases cristallographiques de la zircone pure

Phase cristallographique	Paramètres de maille	Masse volumique	Représentations schématiques*
Monoclinique	a = 5,312 Å b = 5,212 Å c = 5,147 Å β = 99,22° (JCPDS : 00-037-1484)	5,817	
Quadratique	a = 3,598 Å c = 5,152 Å (JCPDS : 00-017-923)	5,947	
Cubique	a = 5,09 Å (JCPDS : 00-027-997)	6,026	

**Les atomes d'oxygène sont en blanc et les atomes de zirconium en noir.*

Les transformations entre les trois phases sont de type martensitique. Elles s'opèrent par un déplacement collectif et coopératif de l'ensemble des atomes et non par diffusion. Il n'y a donc pas

destruction mais seulement distorsion des liaisons. Ces transformations ont lieu de manière quasi-instantanée, athermique et s'accompagnent d'un changement de volume qui implique une déformation du réseau cristallographique par cisaillement [116]. Lors du frittage de la zircone pure, et plus particulièrement lors de la phase de refroidissement, le passage d'un réseau quadratique à un réseau monoclinique entraîne une augmentation de volume de 4,5 % [117]. Ce changement de volume provoque des contraintes internes très importantes et peut conduire à la fissuration, voire à la désintégration de la pièce en zircone pure. C'est pour cette raison que la zircone est essentiellement utilisée sous sa forme "stabilisée" en intégrant des dopants afin de conserver les phases cristallines symétriques (cubiques et/ou quadratiques) à température ambiante. Les dopants les plus communs sont des oxydes tels que l'oxyde d'yttrium, de cérium, de magnésium ou de calcium.

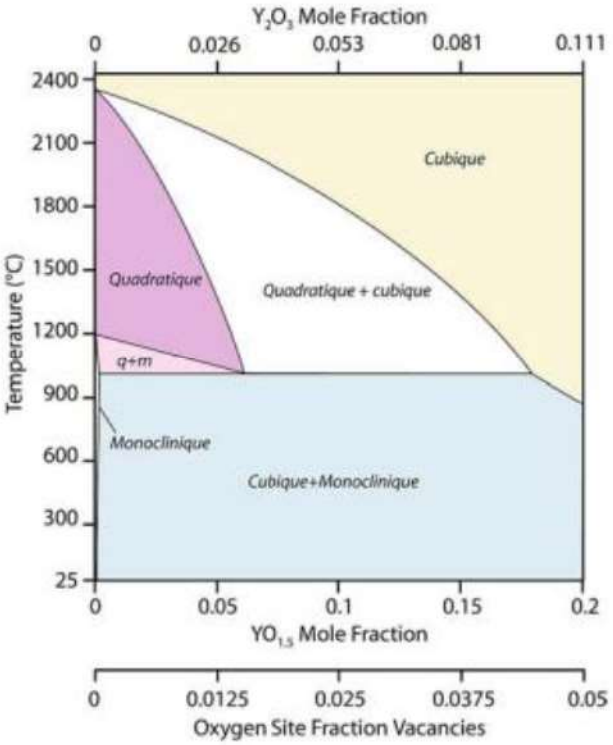


Figure 18 : Diagramme de phase de la zircone en fonction de la température et de la fraction molaire d'oxyde d'yttrium ajoutée [118]

La Figure 18 représente le diagramme de phase d'une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) en fonction de la température et de la fraction molaire d'Y_2O_3 [118]. Selon la quantité de d'Y_2O_3 ajoutée, trois types de microstructures sont obtenus : Partially Stabilised Zirconia (PSZ), Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) et Fully Stabilised Zirconia (FSZ). La stabilisation partielle avec l'oxyde d'yttrium est la plus utilisée ; elle est nommée zircone Y-TZP. Par exemple, une zircone stabilisée partiellement avec 3 %mol d'Y_2O_3 porte l'abréviation 3Y-TZP. Elle se présente dans un état métastable sous une forme majoritairement quadratique. A noter qu'une stabilisation par un effet de taille de particule est aussi possible. D'après Pitcher *et al.* [119] il existe une taille critique (< 24 nm) en dessous de laquelle les particules de zircone pure peuvent rester sous forme quadratique à température ambiante.

Les céramiques de zircone stabilisée peuvent donc contenir une proportion significative de phase quadratique à température ambiante. Toutefois, cette phase quadratique est métastable et un apport d'énergie pourra la faire évoluer vers l'état stable, c'est-à-dire la phase monoclinique. La transformation quadratique-monoclinique (q-m) est alors responsable à la fois des bonnes propriétés mécaniques de la zircone Y-TZP mais aussi d'une sensibilité au vieillissement. En effet sous l'action de contraintes, une fissure peut s'initier et se propager dans le matériau. Cela se traduit en fond de fissure par une concentration de contraintes qui va induire une transformation de grains quadratique en grains monoclinique. Le gain de volume de cette transformation engendre alors des contraintes de compression qui viennent se superposer à celles en fond de fissure. La propagation de la fissure se voit donc ralentie. Ce phénomène est appelé renforcement par transformation de phase [120] et permet aux zircones TZP de présenter un bon compromis entre ténacité et contrainte à la rupture. Nous pouvons citer également le phénomène de renforcement par microfissuration qui permet d'anticiper et d'atténuer une fissuration provoquée par une rupture sous contrainte d'un échantillon de zircone Y-TZP en appliquant à ce dernier une pré-microfissuration.

La transformation q-m peut néanmoins être néfaste pour les propriétés mécaniques du matériau par vieillissement en présence d'eau. Ce vieillissement prématuré est lié à la diffusion de l'eau dans le réseau de la zircone quadratique. De par la substitution des cations zirconium (Zr^{4+}) par les cations yttrium (Y^{3+}), des lacunes d'oxygène sont présentes dans la zircone stabilisée [121]. Des ions oxygène, et plus probablement des ions OH^-, issus de l'eau peuvent alors s'introduire dans ces lacunes [122]–[124]. Le nombre de lacunes est alors réduit et la densité d'ions O^{2-} autour des cations Zr^{4+} augmente, conduisant à une distorsion du réseau et ainsi à la transformation q-m. L'augmentation du volume qui en résulte provoque un soulèvement de la surface, ce qui entraîne l'apparition de microfissurations où l'eau peut continuer à s'infiltrer et initier d'autres transformations q-m dans le volume du matériau. Une macrofissuration, résultant de la coalescence des microfissures, peut provoquer *in fine* la rupture du matériau [125]. Plusieurs auteurs s'accordent sur les différentes conditions de cette transformation, provoquée par la présence d'eau [124], [126], [127]. Elle est favorisée pour des températures comprises entre 200 et 300°C sous conditions humides. Seuls l'eau, la vapeur d'eau ou les solvants polaires peuvent permettre cette transformation qui s'effectue de la surface vers l'intérieur du matériau.

Une limitation de ce phénomène de vieillissement est cependant possible. Deux facteurs sont couramment cités dans la littérature : la taille de grains et le taux de stabilisant. Nous retiendrons que le vieillissement est ralenti pour des tailles de grains faible et qu'il existe une taille de grains critique au-dessus de laquelle la transformation q-m est favorisée. Cette taille de grains critique évolue cependant selon le taux de stabilisant [126] et la densité relative de l'échantillon de zircone [128]. Elle varie ainsi énormément selon les études. Quelques-unes sont résumées dans le Tableau 5. Il est important de noter que toutes les études présentées ici ne sont pas toutes dédiées au vieillissement [129]–[132] et que la notion de taille de grains critique est notamment évoquée lors de l'apparition de la phase monoclinique (phase m) à température élevée.

Tableau 5 : Tailles de grains critique en fonction du type de zircone reportées dans la littérature

Type de zircone	*Taille de grains critique*	*Références bibliographiques*
2Y-TZP	0,2 µm	Watanabe *et al.* [126]
2Y-TZP	0,7 µm	Xu *et al.* [129]
3Y-TZP	0,28 µm	Watanabe *et al.* [126]
	0,52 µm	Lu *et al.* [133]
	0,360 µm	Muñoz-Saldana *et al.* [128]
	0,8 µm	Lange *et al.* [130]
	0,275 µm	Mazaheri *et al.* [131]
	0,4 µm	Chen *et al.* [132]
5Y-TZP	0,6 µm	Watanabe *et al.* [126]

Le stabilisant Y_2O_3 permet de maintenir l'état quadratique métastable dans la zircone. Ainsi, l'augmentation du taux d'yttrium provoque une diminution des contraintes internes et donc une nucléation de la transformation q-m plus difficile. Néanmoins l'augmentation du taux de Y_2O_3 revient à favoriser également la quantité de phase cubique (phase c). Par exemple, pour un échantillon 2Y-TZP, le taux de phase cubique est d'environ 5 %mass de phase c et passe à 60 %mass dans une zircone 4Y-TZP. Par ailleurs, la présence de grains cubiques est également un facteur favorisant le vieillissement. Lors du frittage, les grains cubiques intègrent une quantité d'yttrium plus importante que leurs voisins quadratiques. Ces derniers se retrouvent alors moins stables, car appauvris en yttrium, et deviennent des sites de germination préférentiel de la transformation q-m. De plus, une quantité importante de phase cubique limite le renforcement par transformation de phase. Ainsi, tout le défi de la zircone réside en une optimisation entre taille de grains et quantité de stabilisant afin d'avoir un renforcement par transformation de phase efficace, tout en évitant un vieillissement prématuré en présence d'eau.

Deville et Chevalier [134]–[137] ont mené de nombreuses études permettant l'observation de la transformation q-m à la surface d'une zircone 3Y-TZP frittée. Leurs analyses par microscopie à force atomique (AFM) ont révélé une modification du relief (rugosité) lié à cette transformation q-m (Figure 19). Ils mettent notamment en évidence la formation de macles de la phase monoclinique, initiées au point triple des grains de phase quadratique (flèche blanche présente sur la Figure 19) et qui se propagent ensuite sur l'ensemble des grains. Les joints de grains sont des zones où les contraintes résiduelles sont les plus élevées et agissent comme des sites préférentiels de nucléation de la transformation martensitique q-m.

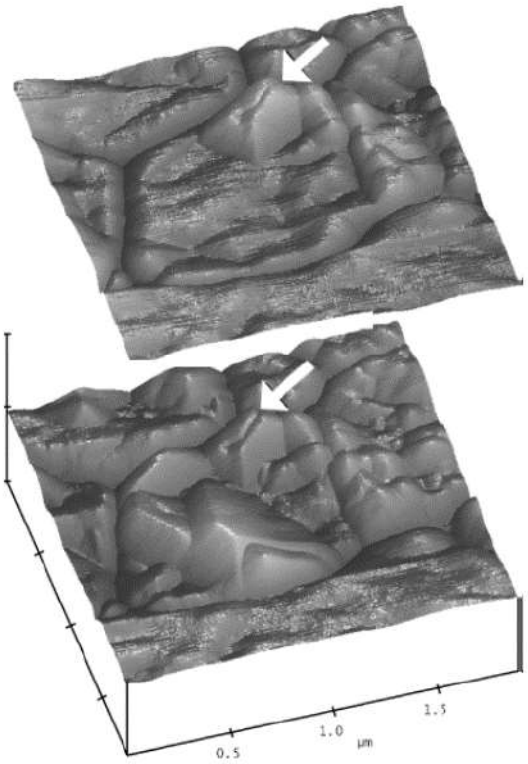


Figure 19 : Observation AFM de l'évolution d'un grain quadratique de zircone 3Y-TZP lors de la transformation martensitique quadratique – monoclinique (la flèche blanche indique le point de départ de la transformation) [134]

Ces observations de macles monoclinique sont aussi présentes dans les résultats de thèse de Laurent Gremillard [138] où une étude en microscopie électronique en transmission (MET) d'une zircone 3Y-TZP pure montre des grains « multi-maclés » (Figure 20).

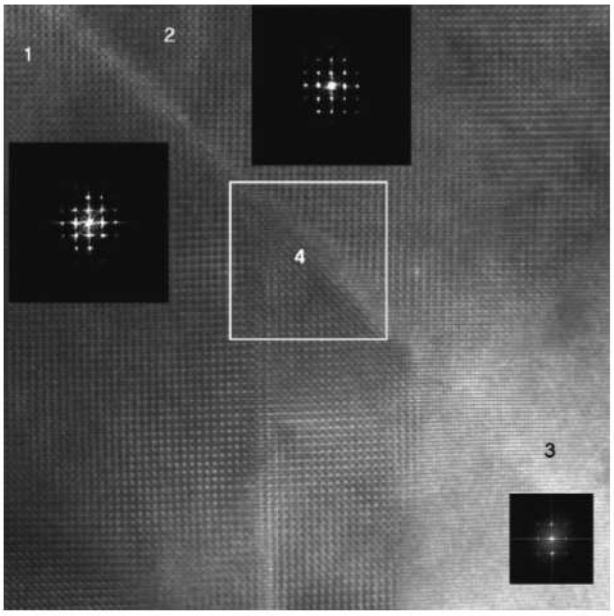


Figure 20 : Observation MET d'un joint de macle dans une zircone 3Y-TZP pure. La phase monoclinique est en zone 1 et 2. La phase quadratique est en zone 3. La zone 4 est maclée [138].

b- Le frittage de la zircone yttriée 3 %mol

Comme dans la partie précédente consacrée au frittage de l'alumine, la description du frittage de la zircone yttriée 3 %mol se fera en deux parties. Une première partie sera dédiée au frittage conventionnel, une deuxième partie au frittage SPS de la zircone 3Y-TZP.

- Le frittage conventionnel de la zircone yttriée 3 %mol

Le frittage de la zircone Y-TZP fait l'objet de nombreuses recherches en raison de la croissance granulaire limitée (sluggish grain growth) de ce composé [139]. Les travaux de Matsui *et al.* [140], [141] ont permis d'apporter plus de certitudes sur la description du frittage de deux zircones Y-TZP et une zircone FSZ nommée 8Y-CSZ. Pour ce faire, trois poudres commerciales (Tosoh), contenant différents taux de dopants Y_2O_3 (2, 3 et 8 %mol), ont été étudiées. Différents aspects sont alors reportés comme l'étude de la densification, de la croissance granulaire, de la microstructure ou de la répartition des phases cristallographiques au sein du matériau. Le cycle de frittage des zircones comprend une rampe de montée en température de 1,67°C.min^{-1} (ou 100°C.h^{-1}) jusqu'à des températures maximales comprises entre 1100°C et 1500°C pendant 2h. Le cycle est réalisé sous air.

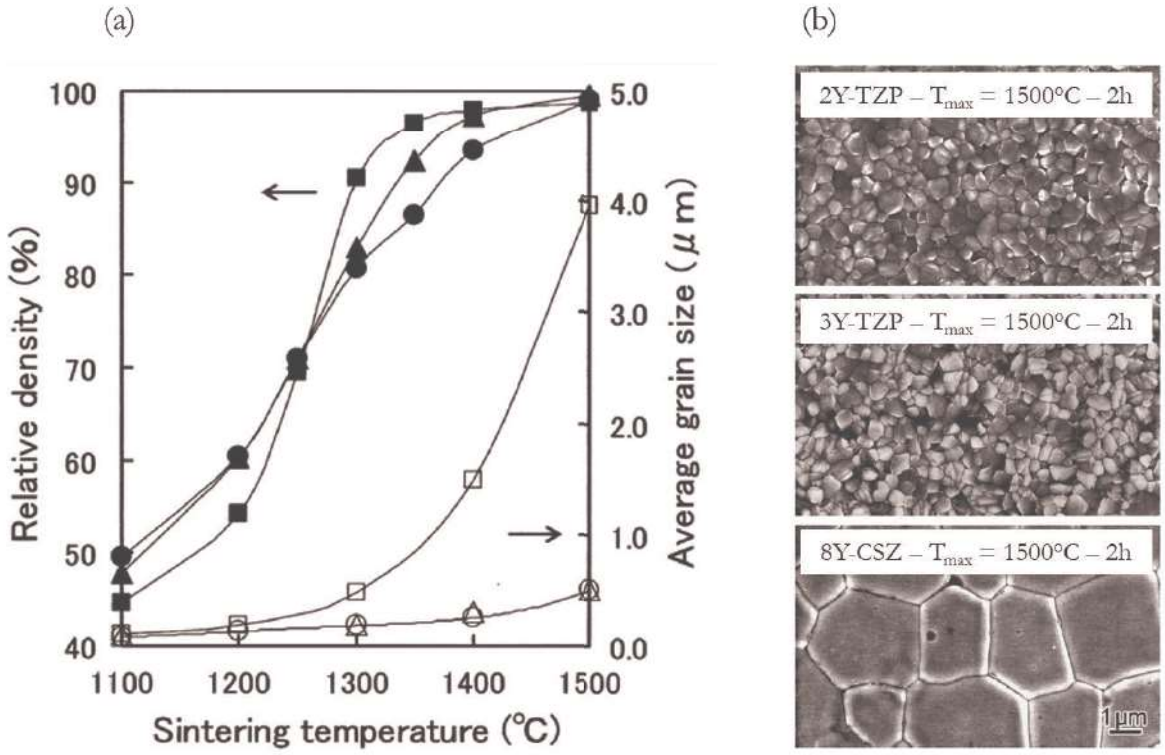


Figure 21 : (a) Evolution des densités relatives et de la taille de grains, en fonction de la température de frittage, de trois zircones yttriée (2Y-TZP :●○, 3Y-TZP : ▲Δ, 8Y-CSZ : ■□) ; (b) Micrographie MEB des différentes zircones yttriée frittées à 1500°C – 2h [140]

La Figure 21a montre l'évolution des densités relatives et de la taille des grains des différentes zircone yttriée en fonction de la température. L'avancement de la densification est identique pour les deux zircones 2Y-TZP et 3Y-TZP de 1100°C jusqu'à 1300°C puis la densité relative de 3Y-

TZP devient légèrement supérieure à celle de 2Y-TZP à plus haute température. Pour la zircone 8Y-CSP, la vitesse de densification est supérieure aux deux autres zircones yttriée et une densité relative de 90 % est atteinte dès 1300°C. La taille de grains des deux zircones 2Y-TZP et 3Y-TZP varie peu en fonction de la température. En revanche, pour la zircone 8Y-CSZ l'évolution de la taille de grains est plus nette et atteint 4 µm à 1500°C. Les microstructures des différentes zircones frittées à 1500°C pendant deux heures sont montrées Figure 21b. Les mécanismes de croissance granulaire entre 1300 et 1500°C sont interprétés à partir de l'analyse de la nature des phases cristallographiques et de la localisation des cations Y^{3+} dans les grains et aux joints de grains.

L'analyse DRX des différentes zircones révèlent trois comportements distincts qu'il est possible d'anticiper avec l'appui du diagramme de phase ZrO_2-Y_2O_3 (Figure 18). Pour la zircone 2Y-TZP le taux de phase quadratique (phase q) et de phase m évoluent selon la température. La présence de phase m est induite lors du refroidissement des échantillons 2Y-TZP (domaine de coexistence des phases m et q sur le diagramme de phase). A l'inverse le taux de phase c demeure constant (6,8 %mass détecté). Pour la zircone 3Y-TZP, la phase m est indécelable quelle que soit la température de frittage. Le taux de phase q diminue avec la température au bénéfice du taux de phase c qui augmente. La zircone 8Y-CSZ est quant elle uniquement sous forme cubique dans le domaine de température étudié. Il faut néanmoins prendre en compte l'évolution de la taille de grains des échantillons de zircone 2Y et 3Y-TZP vis-à-vis de la taille de grains critique discutée précédemment. Cette taille de grains critique est notamment dépendante du taux de d'oxyde d'yttrium. Ainsi, dans cette étude, la taille de grains des échantillons 2Y-TZP est supérieure à la taille de grains critique favorisant la transformation q-m au refroidissement (en plus du domaine de coexistence). A l'inverse pour les échantillons 3Y-TZP, la taille de grains obtenue est inférieure à la taille de grains critique, la phase m n'est donc pas décelable.

Ensuite, grâce à la microscopie électronique à transmission et à la spectroscopie rayons X dispersive en énergie, les auteurs ont étudié la distribution des cations Y^{3+} au sein des grains des trois différentes zircones. Ils résument leurs interprétations sur la formation de la phase c et la croissance granulaire au sein des zircones étudiées (Figure 22). Ils proposent alors que la croissance granulaire au sein des zircones Y-TZP est contrôlé par deux phénomènes concomitants : la ségrégation des cations Y^{3+} aux joints de grains et la transformation de la phase q en phase c. Ainsi les auteurs observent que la distributions d'Y^{3+} est dépendante de la température pour les deux zircones Y-TZP. Plus la température augmente et plus le taux de Y^{3+} est important aux joints de grains. Cette ségrégation implique alors une réduction de la mobilité des joints de grains et donc une croissance granulaire retardée [142] (impurity-drag effect). De plus ces zones à forte concentration d'Y^{3+} vont alors induire la formation de zones de structure cubique à partir des joints de grains vers l'intérieur des grains. Ce processus est un phénomène de transformation de phase induite par ségrégation des joints de grains (Grain-Boundary Segregation-Induced Phase Transformation - GBSIPT) et n'induit quasiment aucune croissance granulaire. Pour la zircone 2Y-TZP, une faible quantité de phase cubique est observable aux joints de grains confirmant ainsi que le comportement de croissance granulaire est le même que pour une zircone 3Y-TZP. La stabilité de la phase q de ces zircones est donc sensible, en plus du taux de stabilisant et de la taille de grains,

à la température de frittage. En effet la phase c se forme par appauvrissement de la phase q à température élevée ce qui peut faciliter, *in fine*, la transformation q-m lors du refroidissement et/ou le vieillissement. Il faut donc limiter l'apparition de la phase cubique en minimisant la température de frittage [143]. En revanche pour la zircone 8Y-CSZ, une distribution homogène des cations Y^{3+} est observée malgré l'augmentation de la température de frittage, puisque l'ensemble des grains sont déjà de structure cubique ce qui explique que la croissance granulaire est plus élevée pour ce type de zircone.

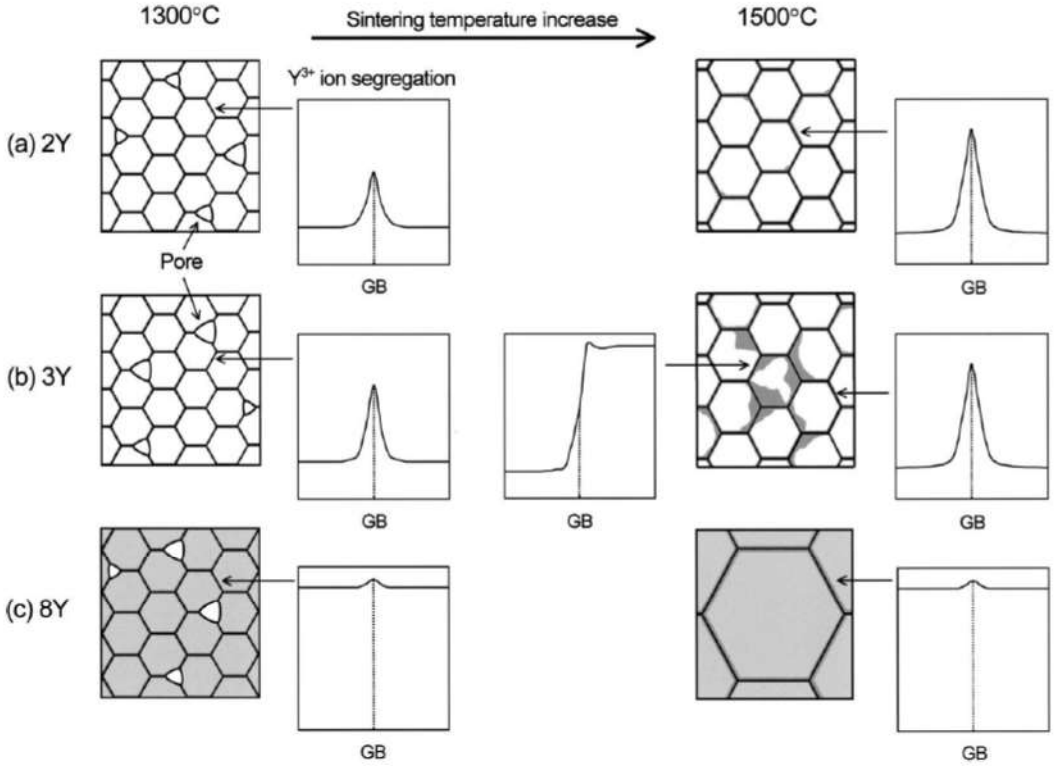


Figure 22 : Représentation schématique de la formation de la phase cubique et des mécanismes de croissance granulaire dans les zircones yttriée 2Y-TZP (a), 3Y-TZP (b) et 8Y-CSZ (c) proposé par Matsui et al. [140]. Ce qui est en blanc est de structure quadratique tandis que les zones en grisé sont de structure cubique. GB = Joints de grains.

Bernard-Granger et Guizard [144] ont également étudié la zircone 3Y-TZP de la même manière que pour l'alumine α, présentée précédemment [60]. Le même décalage des courbes de densifications vers les températures élevées est observé lorsque les vitesses de chauffage augmentent. Les auteurs mentionnent que ce phénomène peut être lié à la diffusion de surface survenant lors de la densification à faible vitesse de chauffage qui prolongerait l'étape de formation des ponts de frittage. La trajectoire de frittage résultante de cette étude est montrée Figure 23. Comme pour l'alumine α, les auteurs suggèrent que la taille de grains est fonction uniquement de la densité relative quelles que soient les conditions expérimentales de frittage utilisées. En termes d'énergies apparentes d'activation (E_a), différentes valeurs reportées dans la littérature pour le frittage conventionnel d'une zircone 3Y-TZP sont présentées dans le Tableau 6. Ces valeurs d'énergies sont notablement différentes selon les auteurs et il est difficile de proposer une interprétation commune des mécanismes mis en jeu lors de la densification. Dans l'étude de

Bernard-Granger et Guizard [144], la détermination de l'énergie d'activation apparente d'une zircone 3Y-TZP par la méthode CHR conduit à deux valeurs d'E_a en fonction de la densité relative. En effet, à faible densité, une valeur de E_a de 935 kJ.mol^{-1} est déterminée et cette valeur diminue lorsque la densité relative augmente jusqu'à atteindre 310 kJ.mol^{-1} pour une densité relative de 90,9 %.

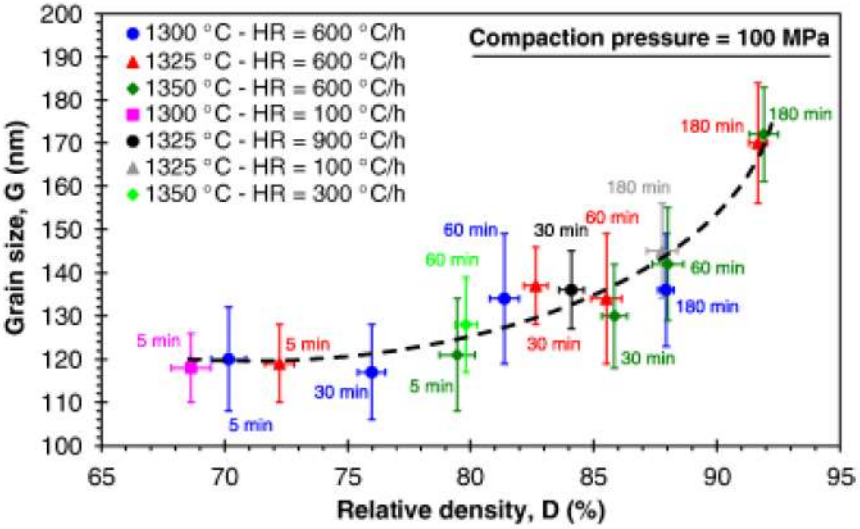


Figure 23 : Trajectoire de frittage d'une zircone 3Y-TZP obtenue par frittage conventionnel selon Bernard-Granger et Guizard [144]

Pour les auteurs, l'évolution de l'énergie d'activation est liée à la contribution de deux mécanismes agissant en série. Pour une faible densité relative, c'est le mécanisme de réaction d'interface qui gouvernerait la densification d'où une valeur élevée d'énergie d'activation. Puis, lorsque la densité relative augmente et donc, que la longueur des chemins de diffusion augmente, dû à la croissance granulaire, la densification par diffusion aux joints de grains des cations Zr^{4+} devient prépondérante et E_a diminue. Ce domaine d'énergie très étendu inclut des valeurs d'énergie d'activation apparente également rapportées dans la littérature pour la zircone 3Y-TZP. Wang et Raj [145] qui sont à l'origine de la méthode CHR, obtiennent une valeur de E_a de 615 kJ.mol^{-1} pour une zircone 3Y-TZP. Ils n'observent pas de variation de l'énergie d'activation apparente avec l'évolution de la densité relative et ils attribuent ce mécanisme à une diffusion aux joints de grains sans préciser quel type de ions en était responsable (Y^{3+}, Zr^{4+} ou O^{2-}). Pour Shojai *et al.* [146], une valeur de 735 kJ.mol^{-1} est calculée pour des membrane de zircone 3Y-TZP, avec la méthode CHR. Les auteurs relient cette valeur d'énergie d'activation à un phénomène de réarrangement particulaire dû à une élimination de pores très rapide. Avec la méthode de la MSC, Mazaheri *et al.* [147] obtiennent une valeur de E_a de 485 kJ.mol^{-1}. La construction de la MSC, telle qu'elle est faite dans cette étude, implique un seul et unique mécanisme de densification au cours du frittage. Les auteurs considèrent alors cette valeur comme une valeur moyenne, prenant en compte les différents mécanismes de frittage superposés cités par Bernard-Granger et Guizard [144]. La valeur de cette moyenne apparait, elle-même, dépendante de la taille des particules primaires de la poudre. En effet, une valeur d'énergie d'activation de 300 kJ.mol^{-1} a été déterminée par Durán *et al.* [148] pour une zircone 3Y-TZP dont la taille des grains était de 8 à 10 nm. C'est aussi ce qui est observé dans

l'étude de Maca *et al.* [149] avec une détermination de E_a par la méthode CHR sur deux poudres présentant des tailles de particules primaires de 9 et 152 nm. Il est reporté que la poudre nanométrique présente une valeur E_a = 550 kJ.mol^{-1} alors que la poudre submicronique donne E_a = 237 kJ.mol^{-1}. La valeur plus élevée de E_a pour la poudre nanométrique s'explique, selon les auteurs, par le fait que l'énergie de surface supérieure de ce type de poudre pourrait impliquer un mécanisme de diffusion à faible température. La différence des valeurs d'énergies d'activation apparentes entre Duran *et al.* [148] et Maca *et al.* [149] pourrait aussi provenir de l'empilement granulaire obtenu lors de la mise en forme des crus de départ ou de la réactivité des poudres de zircone 3Y-TZP synthétisées. Le frittage conventionnel en deux étapes (*two-step sintering*) a aussi été très étudié pour les zircones 3Y-TZP [131]. Cette méthode est efficace pour limiter le grossissement granulaire et dépend également de l'empilement particulaire de départ [150]–[152]. Dans la même étude que celle de l'alumine α citée précédemment, Pouchly *et al.* [73] montrent également une réduction de l'énergie d'activation apparente pour les densités relatives élevées (650 kJ.mol^{-1}) en comparaison avec un cycle de frittage avec une étape (1270 kJ.mol^{-1}). Le frittage en 2 étapes est donc pour la zircone 3Y-TZP une technique convaincante dans l'obtention d'une microstructure fine et dense. Comme pour l'alumine α, la suite de cette partie sur le frittage de la zircone 3Y-TZP est consacrée au frittage SPS de cette dernière.

Tableau 6 : Récapitulatif des différentes valeurs calculées de E_a pour le frittage conventionnel de la zircone 3Y-TZP dans la littérature

Méthode utilisée pour la détermination de l'E_a	*Valeur de l'E_a*	*Mécanismes de diffusion correspondants*	*Références bibliographiques*
CHR	935 kJ.mol^{-1} (en début de frittage) 310 kJ.mol^{-1} (en fin de frittage)	Deux mécanismes en série : réaction d'interface (à basse densité relative) puis diffusion aux joints de grains de Zr^{4+} (à plus haute densité relative)	Bernard-Granger et Guizard [144]
CHR	615 kJ.mol^{-1}	Diffusion aux joints de grains (sans précision sur le type de cations)	Wang et Raj [145]
CHR	735 kJ.mol^{-1}	Pas d'attribution de mécanisme, réarrangement particulaire dû à une élimination de pores très rapide	Shojai *et al.* [146]
MSC	485 kJ.mol^{-1}	Valeur moyenne des deux mécanismes déterminés par Bernard-Granger et Guizard [144]	Mazaheri *et al.* [147]
CHR	300 kJ.mol^{-1} (9 nm)*	Diffusion aux joints de grains (sans précision sur le type de cations)	Durán *et al.* [148]
CHR	550 kJ.mol^{-1} (9 nm)* 237 kJ.mol^{-1} (152 nm)*	Diffusion aux joints de grains dans les deux cas (sans précision sur le type de cations)	Maca *et al.* [149]

** taille des particules primaires de poudre 3Y-TZP*

- Le frittage SPS de la zircone yttriée 3 %mol

Les travaux de Bernard-Granger *et al.* [153]–[155] sont une référence dans la description et la compréhension du frittage SPS de la zircone 3Y-TZP. Dans leur première étude [153], les auteurs rapportent qu'à vitesse de montée en température fixe (50°C.min^{-1}) et à pression appliquée fixe (100 MPa) trois types de microstructures peuvent être obtenus selon la température. La première microstructure est poreuse avec une taille de grains d'environ 80 nm et la densité relative varie entre 61 et 90 %. Pour des températures supérieures à 1050°C, des microstructures denses (densités relatives comprises entre 90 et 98 %) peuvent être obtenues avec une taille de grains toujours proche de 80 nm, quel que soit le temps de palier. Une troisième microstructure entièrement dense est obtenue à 1200°C pour un temps de palier de 3 h mais dans ce cas, la taille de grains atteint 160 nm. Deux mécanismes sont invoqués pour expliquer la densification selon la température [154]. Pour des températures intermédiaires, relatives aux deux premiers types de microstructures mentionnées, le mécanisme de densification est attribuable à un glissement aux joints de grains, en série avec une réaction d'interface. Aux températures plus élevées (troisième type de microstructure), ce même glissement aux joints de grains est associé à un mouvement des dislocations. Selon Wang *et al.* [156], un mécanisme supplémentaire est à considérer en début de frittage. Il s'agit d'un réarrangement particulaire intense qui gouvernerait la densification jusqu'à une densité relative de 78 %.

L'ensemble des résultats de SPS de Bernard-Granger *et al.* ont aussi été confrontés aux résultats de frittage Hot Pressing (HP) de la même poudre de 3Y-TZP (Figure 24) [155].

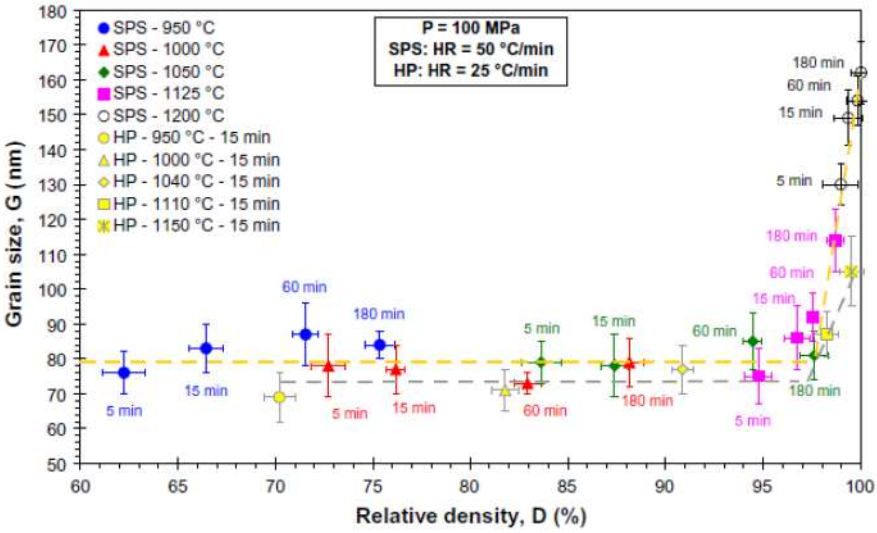


Figure 24 : Trajectoire de frittage obtenue pour le frittage SPS et HP d'une zircone 3Y-TZP selon Bernard-Granger et al. [155] (HR = heating ramp)

Les résultats apparaissent identiques pour les deux techniques. Ainsi quel que soit la technique de frittage et les paramètres temps de palier/température de frittage utilisés, la densité relative évolue jusqu'à 98 % sans grossissement granulaire. Les mécanismes attribués au frittage SPS semblent donc être les mêmes que pour le frittage HP de la zircone 3Y-TZP, à la différence près de la présence de dislocations dans la zone intergranulaire pour les microstructures SPS. Les auteurs

suggèrent que cela pourrait être attribué à un possible effet du champ électrique en SPS. Pour Flaureau et al. [157] ce champ électrique pourrait avoir une influence sur la ségrégation des cations Y^{3+} vers les joints de grains lors du frittage d'une zircone 3Y-TZP. En effet il serait responsable de l'apparition de charges d'espace au niveau des joints de grains agissant alors comme une barrière de diffusion sur les cations. Ainsi sans ce phénomène de ségrégation aux joints de grains des cations Y^{3+} le processus de croissance granulaire limitée (sluggish grain growth) n'intervient plus.

Plus récemment, Liu *et al.* [158] ont étudié le frittage de la zircone 3Y-TZP avec trois dispositifs SPS : une configuration classique (Figure 25a), une configuration conçue pour permettre l'application d'une plus grande pression mécanique tout en isolant le matériau à fritter du champ électrique (Figure 25b), une configuration qui isole le matériau à la fois de la pression mécanique mais aussi du champ électrique (Figure 25c).

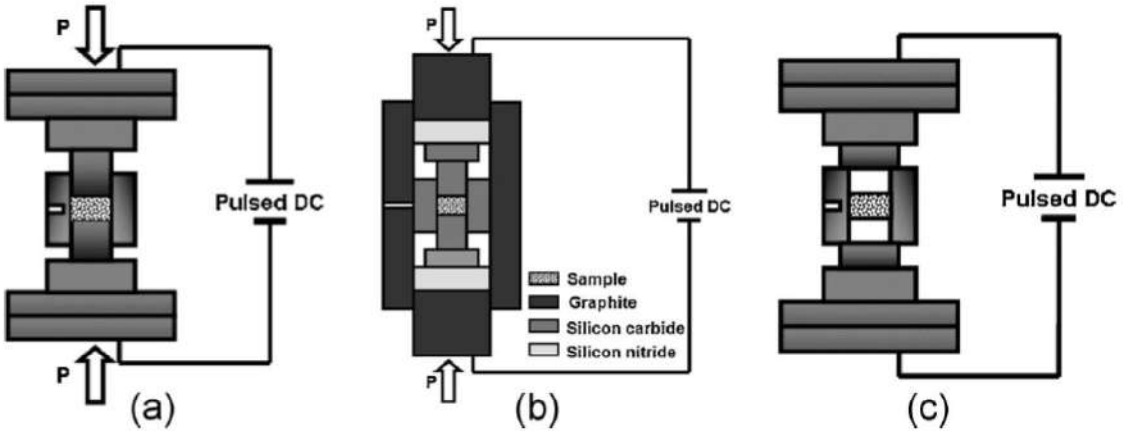


Figure 25 : Schémas des dispositifs utilisés par Liu et al. [158] : (a) SPS classique ; (b) SPS haute pression avec échantillon isolé électriquement ; (c) SPS sans pression et sans champ électrique sur l'échantillon

Comme pour Bernard-Granger *et al.* [153], la configuration classique (Figure 25a) permet d'obtenir une taille de grains fine (93 nm) et une densité relative élevée lorsque le matériau est maintenu à 1100°C durant 1 h avec une pression mécanique de 100 MPa. Une microstructure identique est obtenue avec la configuration haute pression (Figure 25b), en accord avec les résultats de Bernard-Granger *et al.* et leur comparaison entre frittage SPS et frittage HP pour une zircone 3Y-TZP [155]. La configuration sans pression (Figure 25c) a été utilisée dans cette étude uniquement pour analyser l'influence d'une rampe de température rapide (300°C.min^{-1}) sur la microstructure du matériau fritté. La température maximale étudiée est de 1350°C et la densité relative obtenue est alors de 89 %. La taille des porosités observées est plus élevée qu'avec la configuration classique pour une même densité. L'étude du frittage SPS sans pression de la zircone 3Y-TZP a été aussi menée par Salamon *et al.* [159] jusqu'à une température de 1600°C, où une densité relative d'environ 99 % est obtenue pour des rampes de montée en température comprises entre 50 et 500°C.min^{-1}. Pour les auteurs, seule la température de frittage joue un rôle sur la taille finale des grains. La densification et la croissance granulaire observées sont très rapides et seraient dûes, selon Salamon *et al.*, à un mécanisme de "coalescence-mediated necking" [160] correspondant à la formation de cous cristallographiquement cohérents entre grains adjacents.

Comme pour l'alumine α, la compréhension et la description du frittage SPS de la zircone 3Y-TZP reste encore un sujet de discussions même si cette technique offre des perspectives intéressantes dans la réalisation de composites biocéramiques [161], [162] ou de céramiques transparentes [163], [164] pour des temps de frittage très rapides.

Cette étude bibliographique nous a donc permis d'effectuer dans une première partie un rappel théorique sur le frittage en phase solide. Nous avons ensuite dans une deuxième partie présenté le frittage conventionnel et SPS de l'alumine α et de la zircone 3Y-TZP. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation des matériaux et des techniques de frittage et de caractérisations utilisés durant cette thèse.

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, les propriétés physico-chimiques des poudres commerciales d'alumine α (BMA15) et de zircone yttriée 3 %mol (BSZ3Y) utilisées dans le cadre de cette thèse seront présentées. La préparation des crus céramiques par coulage en moule poreux sera ensuite abordée. Tout d'abord, les aspects fondamentaux de la dispersion des poudres en milieu aqueux et les caractérisations associées seront évoqués. Puis, la formulation et l'optimisation des suspensions céramiques destinées au coulage en moule poreux seront détaillées. La stratégie d'étude sur les différentes techniques de frittage sera décrite en troisième partie. Pour finir, le protocole d'analyse des microstructures des matériaux frittés sera présenté.

I- Caractéristiques physico-chimiques des poudres utilisées

1) L'alumine α (BMA15)

Dans cette étude, une poudre d'alumine α de la Société Baikowski a été sélectionnée (BMA15 – lot : 180718). Les principales caractéristiques de cette poudre, données par le fournisseur, sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques de la poudre d'alumine α BMA15 de Baikowski (données fournisseur)

Pureté	99,9 %
Phase cristallographique	Rhomboédrique (α)
Masse volumique à 20°C	3,7 à 4,0 $g.cm^{-3}$
Granulométrie (méthode utilisée)	d_{50} = 0,12 µm (diffraction laser)
Surface spécifique (BET)	15 $m^2.g^{-1}$

Afin de vérifier quelques-unes de ces données, des caractérisations physico-chimiques ont été menées. La structure cristallographique de la poudre BMA15 a tout d'abord été déterminée par diffraction des rayons X (Bruker-AXS D8). Le diffractogramme (Figure 26) est réalisé dans la gamme 2θ de 20 à 70° avec une vitesse de balayage de $2°.min^{-1}$ et un incrément d'angle de 0,02°.

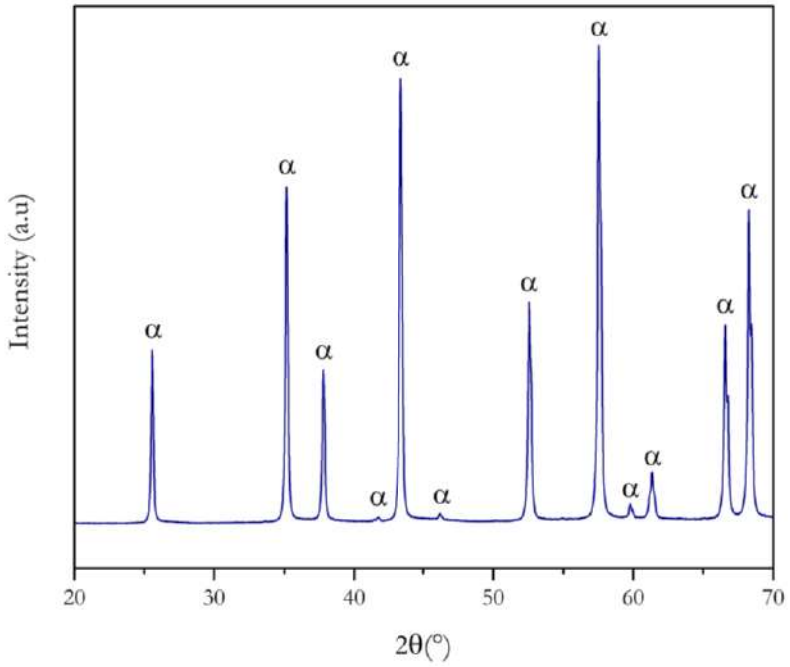


Figure 26 : Diffractogramme des rayons X obtenu pour la poudre BMA15 avec indexation des pics de la phase cristalline α (selon la fiche 00-011-0661)

L'indexation des pics de diffraction révèle la présence unique de la phase cristalline rhomboédrique α de l'alumine (groupe d'espace R-3C, Fiche JCPDS 00-011-0661). La masse volumique absolue de la poudre BMA15 a été déterminée par pycnométrie à hélium. (ACCUPYC

– Micromeritics). La poudre est préalablement placée dans une étuve à 110°C pendant 24h puis dans un dessiccateur afin d'éliminer des potentielles traces d'humidité et d'impuretés. La masse volumique obtenue pour cette poudre est de 3,94 $g.cm^{-3}$, en accord avec la densité théorique de l'alumine 3,97 $g.cm^{-3}$ (fiche JCPDS 00-011-0661). Cette mesure confirme la pureté de la poudre étudiée.

Ensuite la poudre a été observée au microscope électronique à balayage (MEB, VEGA II SBH - TESCAN), en électrons secondaires, afin de déterminer la morphologie des particules la constituant ainsi que leur répartition granulométrique. La poudre BMA15 est formée de granules sphériques de 100 µm de diamètre (Figure 27a). Ces granules, obtenus par atomisation-séchage, contiennent un grand nombre de particules primaires (Figure 27b) dont la taille moyenne est d'environ 150 nm.

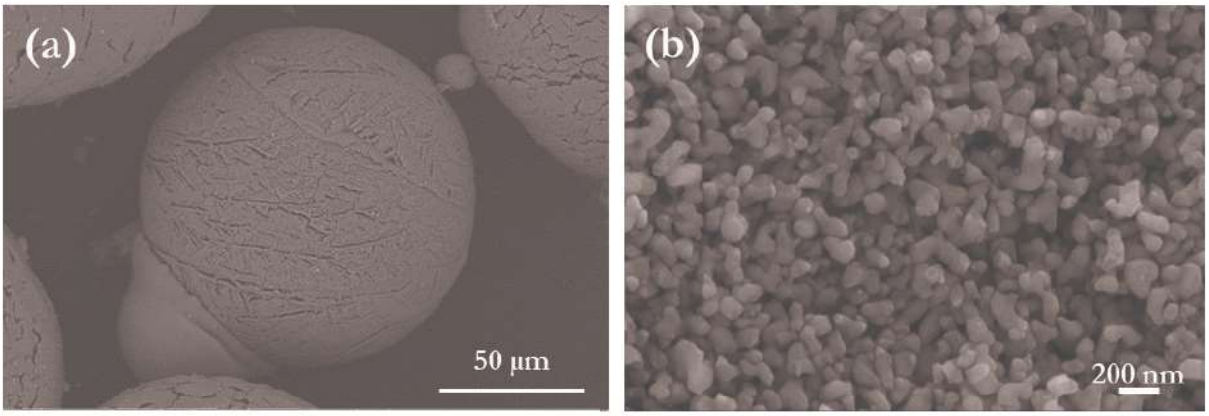


Figure 27 : Micrographies MEB de la poudre BMA15 (a) Granules (b) Particules élémentaires

Une analyse granulométrique laser (Mastersizer 2000) a également été réalisée pour obtenir la distribution granulométrique de cette poudre d'alumine α en volume et en nombre. L'analyse a été réalisée sur une poudre mise en suspension dans de l'eau distillée en présence quelques gouttes de dispersant (Darvan CN) et dispersée par ultrasons pendant 2 min. La distribution en volume (Figure 28a) montre une répartition bimodale avec un pic majoritaire centré autour de ~ 150 nm et un deuxième mode autour de 4 µm. Cette dernière population correspond certainement à des agrégats mais en nombre très réduit comme l'illustre la Figure 28b (en nombre) qui ne montre plus qu'une seule population centrée autour de 145 nm, en accord avec les observations faites au MEB.

Enfin, la surface spécifique de la poudre BMA15 a été déterminée par procédé d'absorption en multicouches de gaz (ASAP 2020 – Micromeritics) selon la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). Les mesures sont effectuées après un premier palier à 90°C pendant 30 min afin d'éliminer l'humidité de l'échantillon puis un deuxième palier à 300°C pendant 24h. La surface spécifique mesurée est de l'ordre de 14 $m^2.g^{-1}$ confirmant les données fournisseur. Le diamètre équivalent BET ($\emptyset_{BET}$) peut être calculé à partir de cette surface, selon la formule suivante :

$$\emptyset_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho_{théo}} \quad (6)$$

Avec S_{BET} la surface spécifique en m².g^{-1} et $\rho_{théo}$ la masse volumique théorique en g.cm^{-3}.

Une valeur de 110 nm est trouvée, en bon accord avec les mesures précédentes. Cela prouve que cette poudre est peu agglomérée et est majoritairement constituée de grains élémentaires d'une taille de l'ordre de 140 nm.

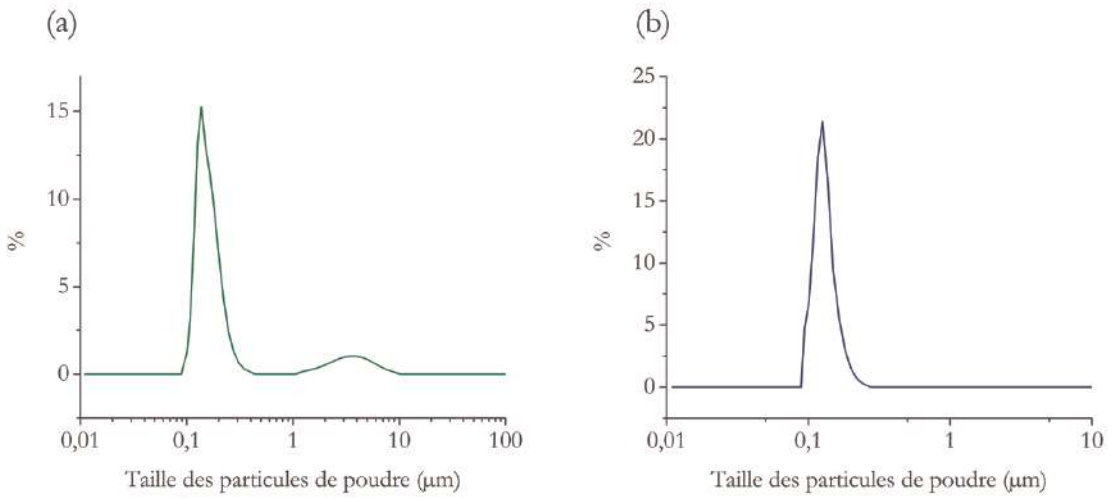


Figure 28 : Répartitions granulométriques de la poudre BMA15 : (a) en volume et (b) en nombre

2) La zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y)

La zircone sélectionnée pour cette étude est la zircone yttriée à 3 %mol de la Société Baikowski (BSZ3Y-W – lot 17456). Les principales caractéristiques de cette poudre, données par le fournisseur, sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques de la poudre BSZ3Y de Baikowski (données fournisseur)

Phase cristallographique	Quadratique et monoclinique
Masse volumique à 20°C	6,02 g.cm^{-3}
Granulométrie (méthode utilisée)	d_{50} = 0,12 à 0,18 µm (diffraction laser)
Surface spécifique (BET)	17 m².g^{-1}

Une démarche identique à celle menée sur la poudre d'alumine a été effectuée pour la zircone yttriée à 3 %mol. Le diffractogramme des rayons X, obtenu dans les mêmes conditions que pour l'alumine α, met en évidence la présence de deux structures cristallographiques pour cet échantillon : une phase monoclinique et une phase quadratique (Figure 29). La présence d'yttrium solubilisé dans cet oxyde permet de stabiliser partiellement la structure quadratique métastable. Par analyse semi quantitative, (méthode RIR pour Relative Intensity Ratio), nous pouvons estimer le rapport phase monoclinique/phase quadratique à environ 75 %at/25 %at. La masse volumique absolue est mesurée à 5,63 g.cm^{-3}. Cette valeur est inférieure à celle donnée par le fournisseur. Elle est cependant plus cohérente avec la répartition des phases monoclinique et quadratique (75/25) évoquée précédemment.

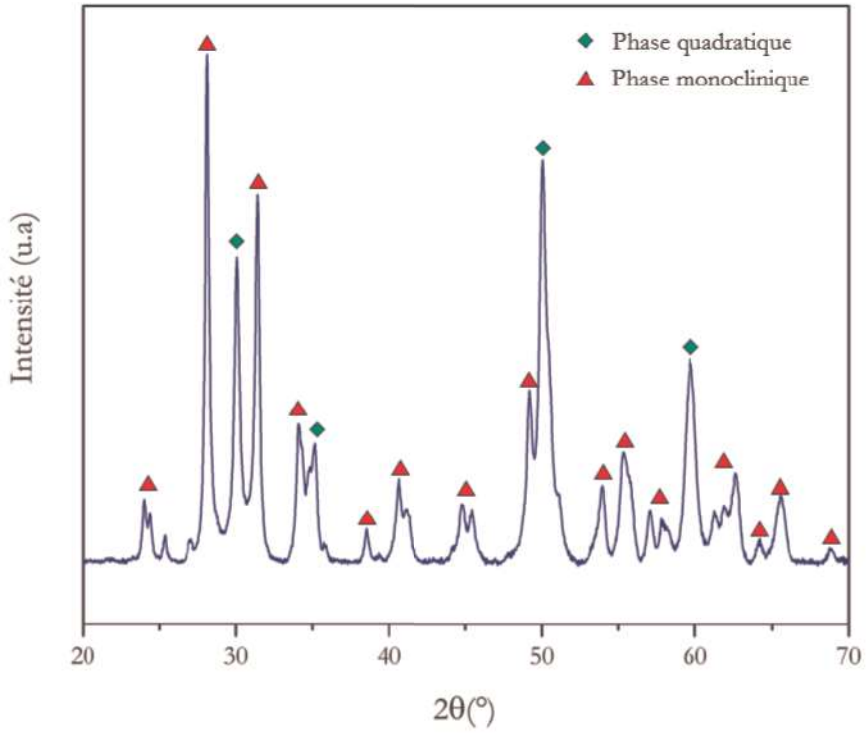


Figure 29 : Diffractogramme des rayons X obtenu pour la poudre BSZ3Ymol avec indexation des pics pour la phase quadratique et monoclinique (selon les fiches 00-005-0543 et 00-050-1089)

L'observation MEB de cet échantillon montre une poudre constituée de granules de forme irrégulière (donuts, galets…) dont la taille est comprise entre 50 et 100 µm (Figure 30a). Comme pour la poudre précédente, les granules sont composés d'un grand nombre de particules élémentaires présentant une taille moyenne d'environ 120 nm (Figure 30b).

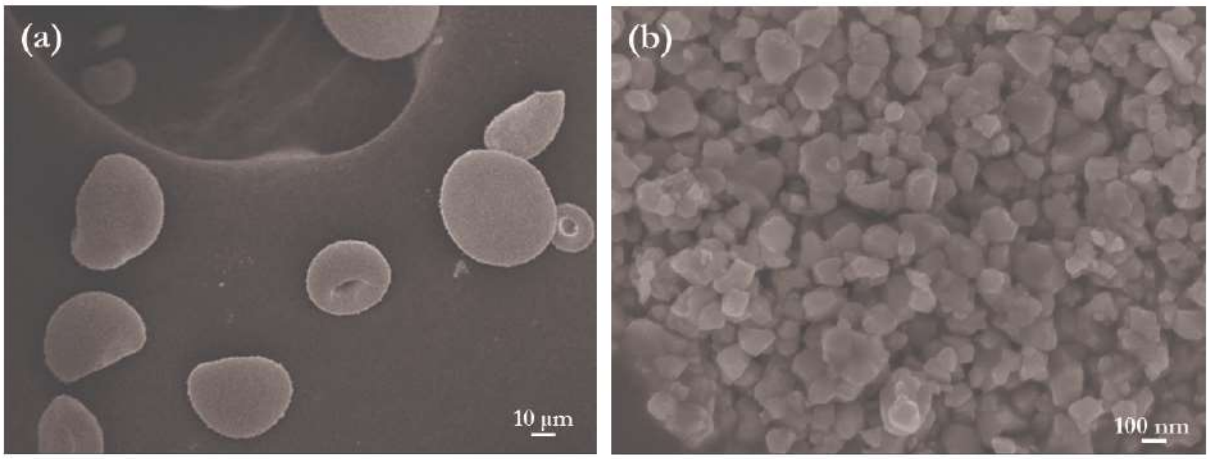


Figure 30 : Micrographies MEB de la poudre BSZ3Y : (a) Granules et (b) Particules élémentaires

L'analyse granulométrique a été réalisée sur une poudre mise en suspension dans de l'eau distillée contenant quelques gouttes de dispersant (Dolapix 64 CE) et dispersée par ultrasons durant 2 min. La répartition granulométrique en volume (Figure 31a) montre une distribution bimodale relativement resserrée, comprise entre 60 nm et 7 µm, le pic principal étant situé entre 100 et 200

nm. Les particules dont la taille est proche de 1 µm sont très peu nombreuses comme l'indique la distribution en nombre qui ne fait plus apparaitre qu'un seul pic autour de 145 nm (Figure 31b).

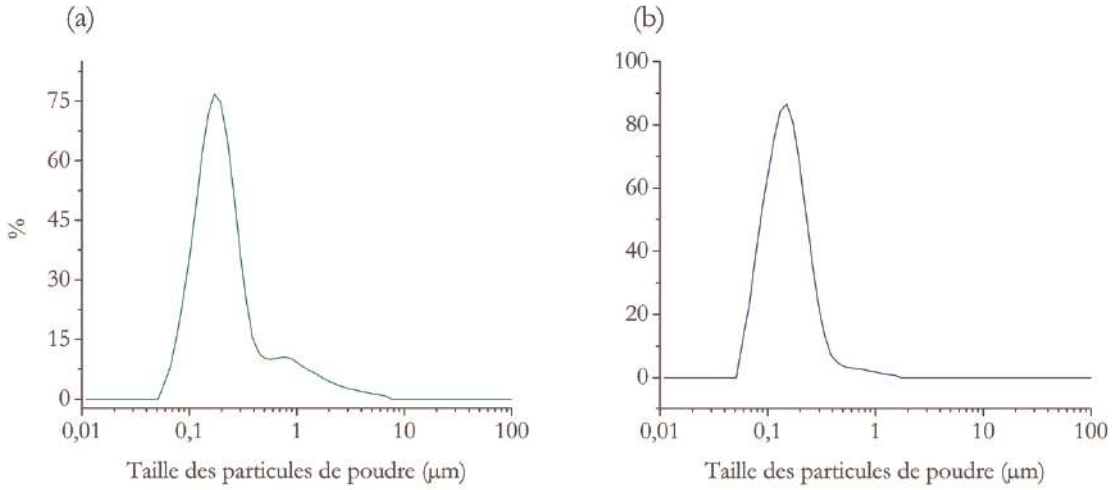


Figure 31 : Répartitions granulométriques de la poudre de zircone yttriée à 3 %mol : (a) en volume et (b) en nombre

La surface spécifique de la poudre de zircone yttriée est mesurée dans les mêmes conditions que pour celle de l'alumine α. Elle est de l'ordre de 17 $g.cm^{-3}$. Le diamètre équivalent BET est alors de 63 nm ce qui montre que la poudre analysée demeure agglomérée.

II- Préparation des échantillons

1) Mise en forme des échantillons par voie liquide

La mise en forme des crus est une étape essentielle pour obtenir une densification optimale du matériau lors du frittage. Elle permet tout d'abord de rendre manipulable les compacts de poudre et ensuite d'améliorer l'empilement granulaire, ce qui peut permettre de diminuer les températures ou les temps de frittage. La mise en forme des crus céramiques peut s'effectuer selon deux voies : la voie solide (compression uniaxiale ou isostatique) et la voie liquide (coulage). Une troisième voie « hybride » pourrait être citée ici, il s'agit de la fabrication additive. Les procédés de fabrication additive sont très nombreux et peuvent être classés suivant la nature des matériaux utilisés ou suivant l'état sous lequel se présente le matériau initial (selon l'ISO/ASTM 52900:2015).

Pour nos matériaux, une mise en forme par voie liquide a été adoptée. Il existe un grand nombre de méthodes de coulage et toutes ont en commun la préparation au préalable d'une barbotine (ou suspension) stable. Cette barbotine est constituée d'une phase solide (poudre) dispersée de manière homogène dans un liquide. Selon le type de coulage (coulage en moule poreux, coulage en bande, coulage gélification/coagulation…) la composition et les caractéristiques rhéologiques de la barbotine peuvent être différentes. La technique retenue pour la mise en forme de nos matériaux par voie liquide est la technique de coulage en moule poreux (*slip casting*). C'est une technique simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. La barbotine est versée dans un moule

poreux, en plâtre par exemple. Le moule poreux absorbe le liquide de la barbotine par capillarité et les particules de la poudre céramique se concentrent sur les parois du moule, formant une couche consolidée. Après séchage, cette couche peut être dégagée du moule et frittée.

Dans cette étude, des suspensions à fort taux de phase solide sont visées. En effet, un taux de phase solide élevé permet d'éviter des sédimentations différentielles durant le coulage, de diminuer le retrait des échantillons durant le séchage et d'obtenir des densités de cru élevées [165]–[167]. Il faut cependant assurer une bonne coulabilité de la barbotine (faible viscosité).

a- Stabilisation d'une suspension céramique

La stabilité d'une suspension céramique représente sa capacité à ne pas s'agréger dans le temps. Cette stabilité dépend de nombreux paramètres comme la nature du solvant, le taux de phase solide dans la suspension, la taille et le forme des particules de poudre, le pH de la suspension, le type et la quantité de composés organiques ajoutés [168].

Lorsqu'une poudre est introduite dans un solvant, une charge électrostatique se forme à la surface des particules. Cette charge provient de l'ionisation des groupements de surface ou de l'adsorption d'ions à la surface de la particule. Elle génère des interactions électrostatiques qui vont contrôler l'état d'agglomération des particules présentes dans la suspension. Des interactions répulsives permettent alors d'obtenir des suspensions cinétiquement stables, ce qui implique la notion de stabilisations électrostatique et stérique.

Les répulsions électrostatiques sont des forces répulsives qui proviennent de l'interaction des doubles couches électriques au voisinage des particules. Le modèle de la double couche (Figure 32) décrit l'environnement ionique autour de la particule chargée. Une première couche, appelée couche dense ou couche de Stern, est composée de contre-ions fortement adsorbés (immobiles) à la surface de la particule. La seconde couche, appelée couche diffuse, est formée par des contre-ions attirés (mobiles) par la couche de Stern par interaction électrostatique. Leur concentration diminue en s'éloignant de la surface de la particule jusqu'à atteindre un équilibre en solution. Une stabilisation par répulsion électrostatique a donc pour but d'augmenter l'épaisseur de la couche diffuse, liée à la force ionique du solvant, et ainsi empêcher une agglomération des particules en suspension.

La répulsion stérique peut être mise en œuvre par l'adsorption de macromolécules (polymère) à la surface des particules en suspension. Une partie de la macromolécule se fixe à la surface tandis que l'autre se déploie dans la solution. Le mouvement interparticulaire est limité et la forte concentration de macromolécules dans cet espace s'oppose à l'agglomération des particules. Cet effet répulsif dépend de la masse molaire, du degré de ramification du polymère et de l'affinité solvant-polymère.

Dans le cas de suspensions fortement chargées en phase solide, le rapport volume solide/volume liquide est élevé. Leur stabilité ne peut généralement pas être assurée par une

stabilisation électrostatique ou stérique, seules. Il est donc nécessaire de recourir à un autre mécanisme permettant de maintenir la dispersion des particules.

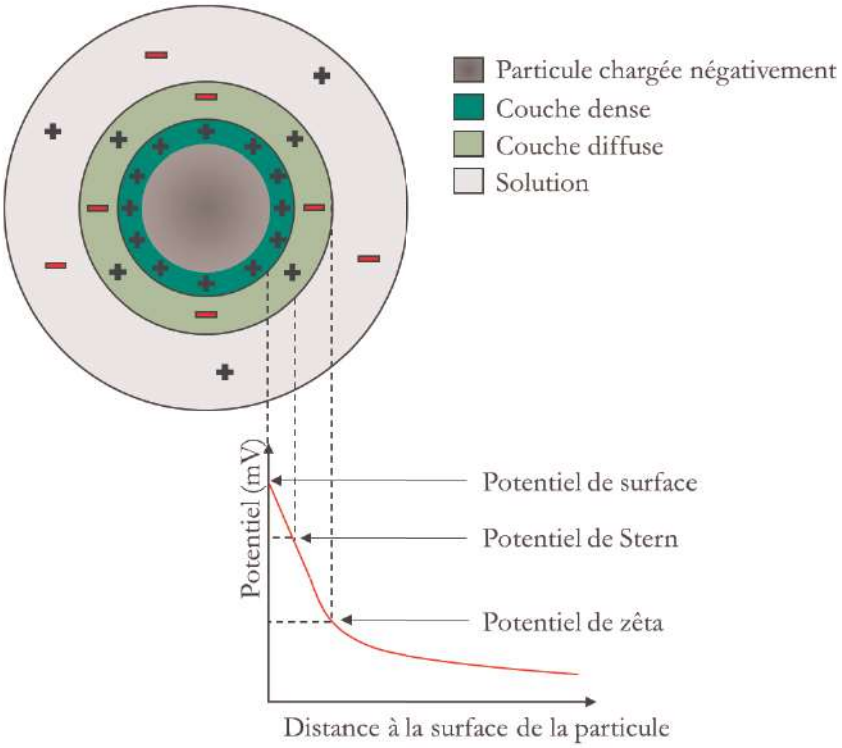


Figure 32 : Représentation schématique du modèle de la double couche

Ce mécanisme, appelé répulsion électrostérique, combine les deux répulsions précédemment présentées. Il requiert l'utilisation de polymères possédant des groupements ionisables (polyélectrolytes). C'est ce type de répulsion qui a été choisi pour la formulation de nos suspensions céramiques. Le Darvan CN (DCN), sera utilisé comme agent dispersant dans les suspensions de poudre BMA15, tandis que le Dolapix 64 CE (DLPX) sera quant à lui utilisé pour les suspensions de poudre BSZ3Y.

b- Caractérisations des suspensions céramiques

Deux méthodes vont être utilisées pour caractériser la stabilité des suspensions céramiques. La première méthode correspond à la mesure du potentiel zêta qui permet d'évaluer les charges de surface des particules de poudre et donc d'estimer la stabilité de la suspension. La deuxième est la caractérisation du comportement rhéologique des suspensions qui nous permettra d'évaluer leur coulabilité ainsi que l'effet de la dispersion électrostérique.

- Mesures du potentiel zêta

Comme évoqué précédemment, le modèle de la double couche, qui décrit la distribution de la charge électrique autour des particules, est composé de contre-ions immobiles au plus proche de la surface des particules (couche dense) puis mobiles à partir d'une certaine distance de la surface. Il existe donc un plan dit de cisaillement qui sépare les parties mobiles et immobiles de la solution.

Le potentiel zêta est défini comme étant la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution (Figure 32). Une faible valeur absolue caractérise l'agrégation des particules alors que les valeurs absolues supérieures à 30 mV témoignent généralement d'une répulsion électrostatique efficace.

La mesure du potentiel zêta s'effectue à l'aide d'un acoustophoromètre (Acoustosizer II – Colloidal Dynamics). Ce dispositif repose sur l'effet électroacoustique [169]. Sous l'effet d'un champ électrique la double couche de chaque particule en suspension se déforme périodiquement. Le mouvement oscillatoire des particules va alors conduire à la création d'une onde acoustique de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore, appelée signal E.S.A. (*Electrokinetic Sonic Amplitude*), est reliée au potentiel zêta à l'aide de la théorie de O'Brien [170].

Une première titration en pH est effectuée à l'aide d'une solution d'acide HCl et d'une solution de base NaOH afin d'évaluer la stabilité des poudres d'alumine et de zircone dans l'eau, en fonction du pH. Une deuxième titration avec un ajout de dispersant contrôlé nous permettra d'étudier l'effet des dispersants sur le comportement des particules de poudre en suspension. Toutes ces mesures sont effectuées sur des suspensions faiblement chargées (5 %mass de phase solide).

- Mesures rhéologiques

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage dépend du pourcentage massique de phase solide et du dispersant. Nous avons fait le choix de suspensions céramiques contenant un fort taux de phase solide, 70 %mass (~37 %vol) pour l'alumine et 80 %mass (~41 %vol) pour la zircone. Les mesures rhéologiques vont donc nous permettre d'évaluer le taux de dispersant optimal donnant accès à un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant. Il se caractérise par une diminution de la viscosité lors de l'application du cisaillement.

La caractérisation des propriétés rhéologiques des suspensions céramiques est effectuée via l'utilisation d'un rhéomètre (AR1500 EX, TA INSTRUMENTS) permettant de tracer la courbe d'écoulement d'un fluide donnant la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse. Ce rhéomètre peut fonctionner en contrainte ou en vitesse imposée. La suspension est placée entre un plateau (plan) et un cône de révolution dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau. Le fluide est alors soumis à un cisaillement entre ces deux surfaces, l'une fixe (plan) et l'autre en rotation (cône) par rapport à son axe. Un cône de 60 mm avec un angle de 2° a été utilisé pour les mesures de cette étude. La température est régulée à 23°C grâce à un plan Peltier. Le cycle de mesure (Figure 33) est le suivant :

- une montée de gradient de vitesse de 0 à 100 s^{-1} pendant 3 min

- un palier à 100 s^{-1} de 1 min

- une descente de 100 à 0 s^{-1} pendant 3 min

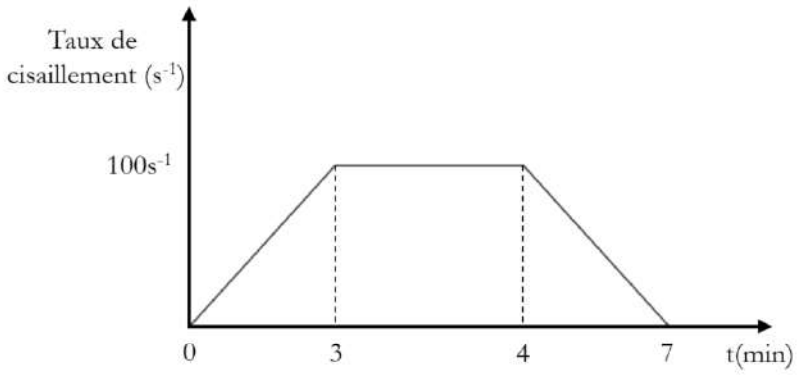


Figure 33 : Cycle de mesure rhéologique

Les courbes obtenues sont modélisées par la loi de Herschel-Bulkley [171] adaptée pour modéliser le comportement rhéologique de suspensions composées de longues chaines de polymères avec une contrainte seuil :

$$\tau = \tau_s + k\dot{\gamma}^n \quad (7)$$

Où τ (Pa) est la contrainte, τ_s (Pa) la contrainte seuil de plasticité, k (Pa.s^{-1}) coefficient du viscosité, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le taux de cisaillement et n l'indice d'écoulement traduisant l'écart par rapport au comportement Newtonien (n=1, n < 1 et n > 1 correspondent respectivement à des comportements de type Bingham ou Newtonien, rhéofluidifiant et rhéoépaississant).

c- *Préparation des suspensions céramiques*

La préparation des suspensions céramiques s'effectue en deux étapes. Une première étape consiste à désagglomérer la poudre d'alumine ou de zircone dans le liquide. La deuxième est la solubilisation du dispersant et l'homogénéisation de la suspension contenant la totalité des constituants. La désagglomération préalable de la poudre dans le solvant est effectuée avec un mélangeur planétaire (Thinky ARE250). Ce type de mélangeur permet une désagglomération efficace de la poudre grâce à des mouvements de rotation et de révolution à forte vitesse, 1000 rpm pendant 1 min dans notre cas. Le dispersant est ensuite ajouté au système. La vitesse est réduite de moitié afin de ne pas détériorer les chaines polymères des dispersants sélectionnés. La suspension est alors soumise à une vitesse de 500 rpm pendant 3 min. Une fonction désaération permet, grâce à un mouvement différent de celui de la fonction mélange, d'homogénéiser la suspension en éliminant des potentielles bulles formées durant le procédé. Enfin la suspension est maintenue sous agitation durant 24 h sur un agitateur à rouleaux à une vitesse de 10 tr.min^{-1}.

d- *Coulage des suspensions par slip casting*

Pour l'étape de coulage, une fois le procédé de dispersion terminé, les suspensions sont mises sous une cloche à vide durant quelques minutes afin d'éliminer les dernières bulles d'air prises au piège dans le volume de la suspension. Un dispositif (Figure 34a) formé d'un moule en polyoxyméthylène (POM) percé de trous de forme cylindrique (d = 10 mm et h = 30 mm) placé

sur une plaque de plâtre a été employé pour obtenir des crus cylindriques. Le séchage des crus est réalisé à l'air (48 h) puis à l'étuve à 60°C (24 h). Les crus sont ensuite déliantés (500°C – 8 h) puis préfrittés (950 ou 1000°C – 10 h) sous air selon le cycle thermique présenté Figure 34b. La température de préfrittage est différente pour les deux poudres céramiques. Elle a été déterminée par une étude dilatométrique effectuée sur ces dernières en repérant la température à laquelle le début du retrait opère. Afin d'éviter une possible contamination des échantillons par des espèces contenues dans le moule en plâtre, comme par exemple le calcium, la base des crus cylindriques en contact avec le moule est retirée. Ces crus préfrittés sont ensuite coupés en plusieurs cylindres de 3 mm d'épaisseur. Leur densité relative, calculée par la méthode d'Archimède (selon la norme NF EN 623-2), est d'environ 58 %.

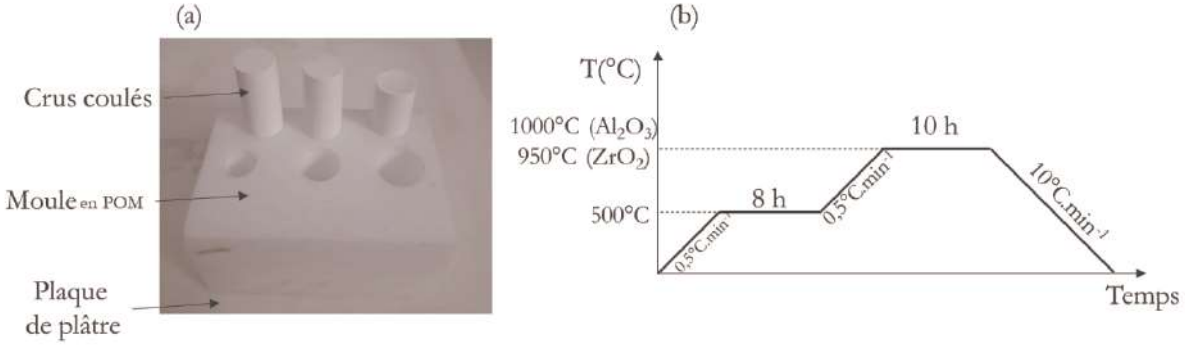


Figure 34 : (a) Dispositif de coulage sur moule poreux, (b) Cycle thermique (déliantage et préfrittage)

2) Préparation des suspensions d'alumine α

a- Stabilité de la poudre d'alumine α en suspension aqueuse

L'évolution du potentiel zêta des particules de la poudre BMA15 en milieu aqueux en fonction du pH est montrée Figure 35. La valeur du pH naturel de cette alumine, c'est-à-dire le pH sans ajout de base ou d'acide au sein du solvant, est de 8,4. La valeur du pH s'annule ensuite à une valeur de 8,8. Il s'agit du point isoélectrique où la surface des particules de poudre est électriquement neutre. Pour une stabilisation purement électrostatique d'un tel système, le pH de la suspension doit être inférieur à 6 ou supérieur à 11. Dans notre cas, la suspension de poudre BMA15 présente un fort taux de phase solide (70 %mass). La stabilisation de la suspension s'opère par répulsion électrostérique via l'ajout du Darvan CN (DCN). Ce dispersant est largement utilisé dans les préparations de suspensions d'alumine destinés au coulage en moule poreux [172]–[175]. Des mesures de potentiel zêta en fonction du taux massique de DCN ont donc été effectuées à nouveau sur des suspensions faiblement chargées en phase solide (5 %mass) et sont présentées sur la Figure 36a. La figure montre que la suspension se stabilise dès l'ajout de 0,5 %mass (% calculé par rapport à la masse de poudre dans la suspension). Le pH mesuré est alors de 9 et reste constant bien que le taux de dispersant augmente. A première vue, il semblerait que nous soyons en présence d'une simple stabilisation par répulsion stérique. Cependant il a été montré par Singh *et al.* [175] que l'interaction entre les chaînes polymère du DCN (polyméthacrylate d'ammonium) et les particules

de poudre d'alumine α conduit à une baisse significative du point isoélectrique des particules. En effet il passe d'une valeur de 9 à 5,65 (Figure 36b).

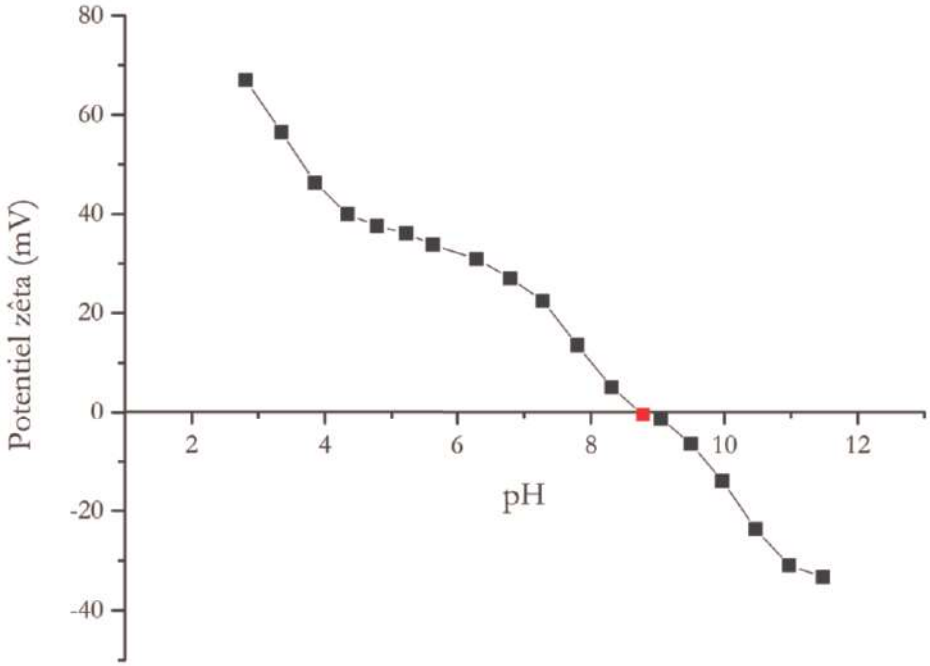


Figure 35 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH de particules de poudre BMA15 en suspension aqueuse

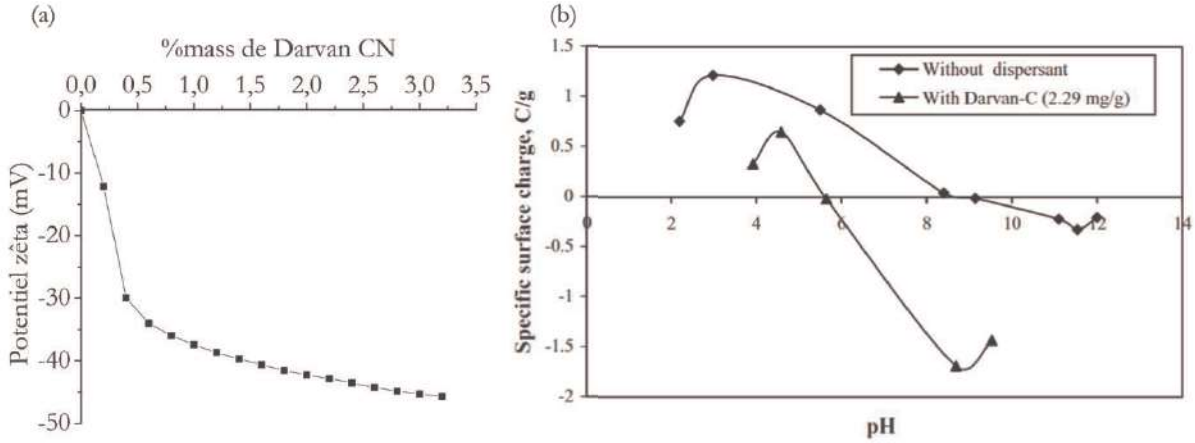


Figure 36 : (a) Evolution du potentiel zêta des particules de poudre BMA15 en fonction du taux massique de Darvan CN en suspension aqueuse et (b) Charge de surface en fonction du pH des particules d'alumine en suspension aqueuse sans et avec Darvan CN [175]

Le pH de la suspension sans ajout de dispersant est de 8,4. A ce pH (pH naturel), le potentiel zêta des particules de BMA15 est légèrement positif. Ainsi le groupement carboxylique hydrolysé du DCN chargé négativement s'adsorbe à la surface des particules d'alumine α par attraction électrostatique. Par conséquent les particules se chargent négativement ce qui explique le décalage du point isoélectrique vers les pH acides. Nous obtenons donc une suspension stabilisée avec un potentiel zêta de - 30 mV à un pH de 9 dès l'ajout de 0.5 %mass de dispersant.

b- Etude rhéologique de la suspension aqueuse d'alumine α

Afin d'étudier l'influence du taux massique de dispersant sur les propriétés rhéologiques de la suspension aqueuse d'alumine α, six suspensions ont été préparées. Ces suspensions présentent différents taux massiques de dispersant : 0,2 - 0,3 - 0,5 - 1 - 1,6 et 2 %mass. Elles sont préparées selon le protocole présenté précédemment. L'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement (Figure 37a) montre que nous sommes en présence de suspensions présentant une contrainte seuil quel que soit le taux de dispersant ajouté. Cette contrainte seuil est la contrainte à partir de laquelle la suspension pourra s'écouler. Elle est minimale pour un ajout de 0,5 %mass de DCN (Tableau 9).

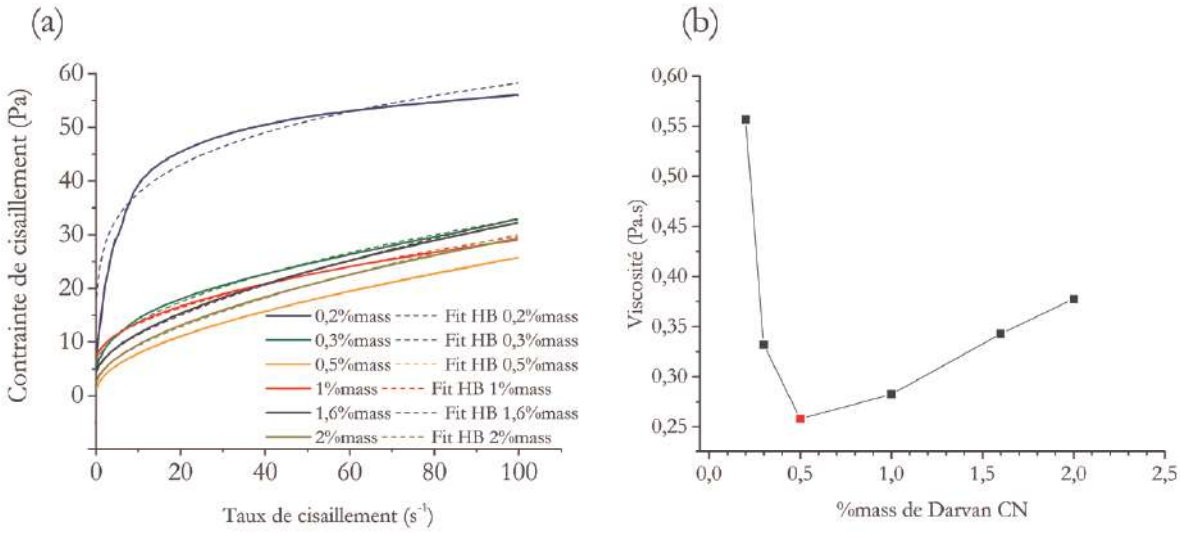


Figure 37 : (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement de suspensions d'alumine préparées avec différents taux de dispersant (b) Viscosité en fonction du taux de dispersant à 100s^{-1}

Le paramétrage des courbes de rhéologie par l'équation de Herschel et Bulkley pour chaque suspension indique un comportement de type rhéofluidifiant (n < 1). Plus le taux de dispersant augmente, plus l'indice n se rapproche de 1. Pour un taux de cisaillement constant (100 s^{-1}), la viscosité de la suspension d'alumine α atteint un minimum (Figure 37b). Ce minimum représente un optimum de dispersion.

C'est donc une suspension contenant 0,5 %mass de DCN qui est choisie pour être coulée. Elle possède en effet un comportement rhéologique adapté au procédé de coulage en moule poreux avec un comportement rhéofluidifiant à faible contrainte seuil et une faible viscosité.

Tableau 9 : Valeurs de la contrainte seuil et de l'indice n de l'équation de Herschel et Bulkley en fonction des différents taux de DCN

%mass de DCN	Contrainte seuil τ_s (Pa)	Indice n
0,2 %mass	8,84	0,19
0,3 %mass	4,97	0,50
0,5 %mass	1,29	0,58
1 %mass	7,19	0,55
1,6 %mass	4,61	0,62
2 %mass	2,77	0,62

3) Préparation des suspensions de zircone yttriée 3 %mol

a- Stabilité de la poudre de zircone yttriée 3 %mol en suspension aqueuse

La même démarche a été adoptée pour la poudre de zircone yttriée 3 %mol (BSZ3Y). Dans un premier temps, des mesures de potentiel zêta en fonction du pH ont été effectuées sur des suspensions faiblement chargées en phase solide (5 %mass de poudre BSZ3Y).

L'évolution du potentiel zêta des particules de poudre BSZ3Y dans l'eau en fonction du pH est montrée Figure 38.

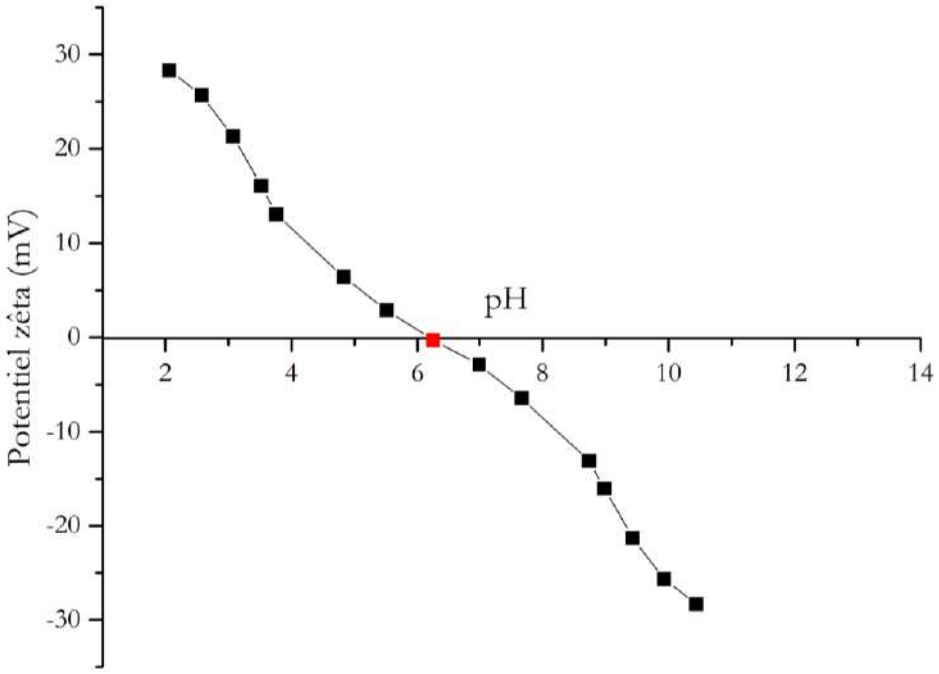


Figure 38 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH de particules de poudre de zircone yttriée 3 %mol en suspension aqueuse

La valeur du pH naturel est de 5,5. Le point isoélectrique correspond lui à un pH de 6,2. Une stabilisation purement électrostatique d'un tel système nécessiterait un pH de la suspension inférieur à 2 ou supérieur à 10,5, ce qui n'est pas réaliste en raison des problématiques de solubilité aux extrémités du domaine de pH. La stabilisation de la suspension de BSZ3Y s'effectue, comme précédemment, par répulsion électrostérique via l'ajout du Dolapix CE 64 (DLPX). Ce dispersant est largement utilisé dans les préparations de suspensions de zircone destinés au coulage en moule poreux [176]–[178]. Des mesures de potentiel zêta en fonction du taux massique de DLPX ont donc été effectuées à nouveau sur des suspensions faiblement chargées en phase solide. L'évolution du potentiel zêta des particules de poudre BSZ3Y en fonction du taux massique de dispersant (Figure 39a) montre que la suspension se stabilise dès l'ajout de 1 %mass de DLPX (% calculé par rapport à la masse de poudre dans la suspension). Le pH de la suspension passe alors de 5,5 (pH naturel) à 7.

L'introduction de DLPX conduit à une baisse significative du point isoélectrique des particules de BSZ3Y (Figure 39b). De façon analogue à la suspension d'alumine α, les chaines polymères dissociées du DLPX (acide polyacrylique), chargées négativement, viennent s'adsorber par attraction électrostatique, à la surface des particules chargées positivement. Les particules présentent dès lors une charge négative ce qui explique le décalage du point isoélectrique vers les pH acides. Comme pour le DCN, les chaines polymères du DLPX adsorbées à la surface des particules assurent, de surcroit, une répulsion stérique par encombrement de l'espace interparticulaire.

Nous obtenons donc une suspension stabilisée avec un potentiel zêta de - 30 mV à un pH de 7 dès l'ajout de 1 %mass de DLPX.

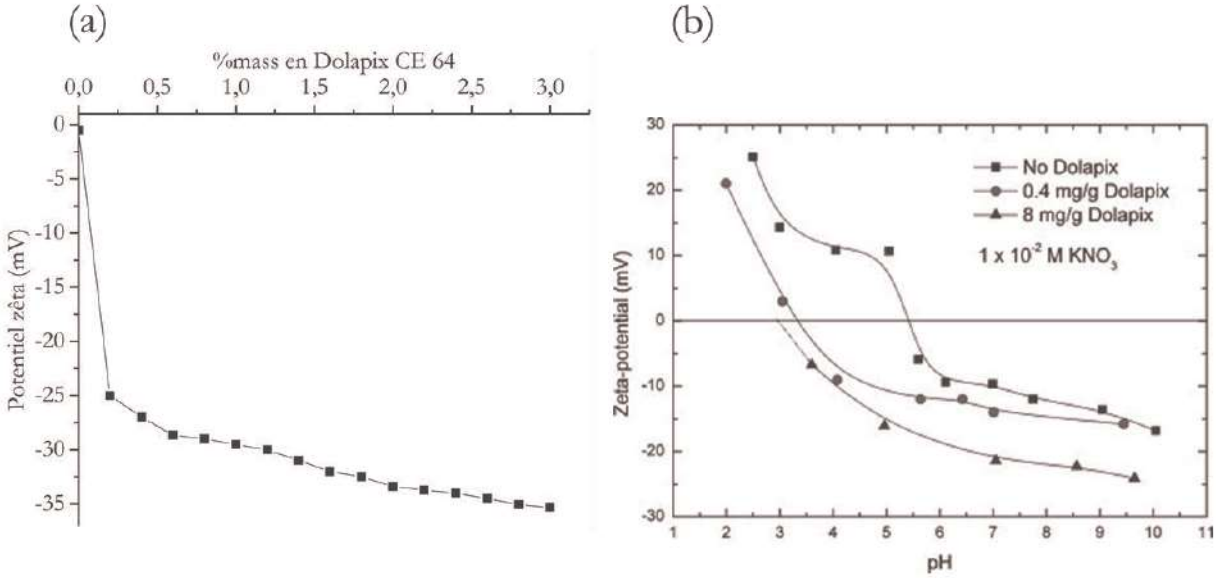


Figure 39 : (a) Evolution du potentiel zêta en fonction du taux massique de Dolapix CE 64 des particules BSZ3Y en suspension aqueuse et (b) Potentiel zêta en fonction du pH des particules de zircone en suspension aqueuse sans et avec Dolapix CE 64 [176]

b- Etude rhéologique de la suspension aqueuse de zircone yttriée 3 %mol

L'influence du taux de DLPX sur la stabilité des suspensions de BSZ3Y a été étudiée avec la préparation de six suspensions. Elles sont composées de différents taux de dispersant : 0,2 - 0,5 - 0,8 - 1 - 1,6 et 2%mass.

Comme précédemment, le comportement rhéologique des suspensions de BSZ3Y est de type rhéofluidifiant avec une contrainte seuil (Figure 40a). Les valeurs de contraintes seuil et de l'indice n de l'équation de Herschel et Bulkley sont reportés dans le Tableau 10. Il apparait que la contrainte seuil diminue avec l'ajout de dispersant et que la suspension contenant 1 %mass de DLPX possède l'indice n le plus proche de 1, donc le plus proche d'un comportement newtonien.

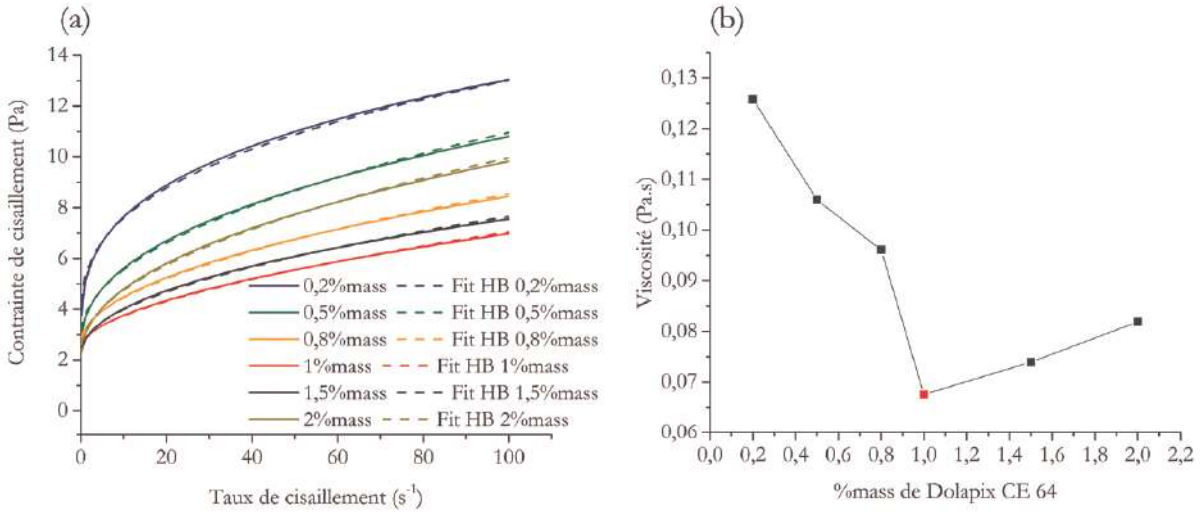


Figure 40 : (a) Contrainte en fonction du taux de cisaillement de suspensions de zircone préparées avec différents taux de dispersant et (b) Viscosité en fonction du taux de dispersant à 100s^{-1}

Le minimum de viscosité est atteint pour 1 %mass de DLPX (Figure 40b). Ce minimum représente un optimum de dispersion pour une suspension de BSZ3Y à 80 %mass de phase solide. C'est donc le taux de dispersant avec lequel nous allons préparer nos crus de zircone yttriée 3 %mol.

Tableau 10 : Valeurs de la contrainte seuil et de l'indice n de l'équation de Herschel et Bulkley en fonction des différents taux de DLPX

%mass de DLPX	Contrainte seuil τ_s (Pa)	Indice n
0,2 %mass	3,504	0,37
0,5 %mass	2,878	0,48
0,8 %mass	2,798	0,54
1 %mass	2,601	0,59
1,5 %mass	2,342	0,51
2 %mass	2,362	0,50

III- Techniques de frittage

Une fois les suspensions céramiques optimisées pour un coulage en moule poreux et le préfrittage des crus obtenus, une étude du frittage de ces différents matériaux a été menée. Elle sera décomposée en trois parties : le frittage conventionnel, le frittage SPS (avec et sans pression mécanique) et le frittage pixélisé.

Cette partie « Techniques de frittage » a pour but de présenter les différentes techniques de frittage utilisées dans cette thèse. Les résultats propres aux échantillons d'alumine et de zircone ainsi que leur analyse sont reportés respectivement dans le chapitre 3 et 4 de ce manuscrit.

1) Le frittage conventionnel

La procédure d'analyse du frittage conventionnel nécessite l'utilisation d'un dilatomètre (Setsys evolution – TMA, Setaram). Cette technique permet de suivre les variations dimensionnelles (ΔL) d'un compact pendant un cycle thermique. Les essais dilatométriques sont réalisés afin de suivre l'évolution de la densité relative de l'échantillon durant le frittage, d'établir un cycle de frittage optimal, et de déterminer des énergies d'activation apparentes de densification. Ces énergies d'activation seront calculées par deux méthodes nécessitant l'utilisation de courbes dilatométriques obtenues pour différentes rampes de température : la méthode dite de Wang et Raj et celle dite de la *Master Sintering Curve.*

a- Méthode de Wang et Raj (CHR)

Le modèle de Wang et Raj [63] est basé sur les travaux de Young et Cutler [62]. Avec cette méthode, le calcul de l'énergie d'activation apparente du frittage est réalisé sur la base des courbes dilatométriques obtenues à différentes vitesses de chauffage. Ainsi la vitesse de densification ($\frac{d\rho}{dt}$) au cours d'un chauffage à vitesse constante est supposée être fonction de la température (T), de la taille des grains (G) et de la densité (ρ) selon l'équation :

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{C}{G^n}\exp(\frac{-E_a}{RT}) \qquad (8)$$

L'équation (8) peut alors être mise sous forme logarithmique :

$$\ln\left(T.\frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln[f(\rho)] + lnC - nlnG \qquad (9)$$

Ainsi pour une valeur donnée de ρ, si G est supposé constant ou ne dépend que de ρ durant le frittage, les courbes $\ln\left(T\frac{d\rho}{dT}\right) = f(\frac{1}{T})$ sont des droites de pente $-\frac{E_a}{R}$. L'acquisition des courbes de vitesse de densification à différentes vitesses de chauffage permet d'obtenir plusieurs valeurs de $\frac{d\rho}{dt}$ à une densité ρ donnée. Ainsi les diagrammes d'Arrhenius, pour des valeurs fixées de densité

relative, permettent d'obtenir l'énergie d'activation apparente (E_a) correspondante à ces densités. Concernant les hypothèses sur la taille des grains, Wang et Raj considèrent que la croissance granulaire est relativement faible pour des densités relatives inférieures à 90 %. Toujours d'après eux, lorsque les échantillons présentent un empilement granulaire homogène et régulier à cru, la relation entre la densité et la taille de grains peut apparaitre comme indépendante du cycle de frittage et est fonction de la densité seule. Cette méthode va nous permettre de connaitre le nombre de mécanismes mis en jeu lors du frittage de nos poudres céramiques et d'évaluer les énergies d'activation correspondantes.

b- Méthode de la Master Sintering Curve (MSC)

La méthode de la *Master Sintering Curve* (MSC), développée par Su et Johnson [67] est une modélisation du frittage permettant de déterminer une énergie d'activation supposée constante. Cette méthode permet notamment de prévoir le comportement en termes de densification d'un échantillon soumis à différents cycles temps-température en définissant une courbe théorique moyennant certaines hypothèses. La méthode MSC est basée sur l'équation de la vitesse de densification et des mécanismes combinés de diffusion en volume et de diffusion aux joints de grains du modèle de Hansel [179]. La vitesse de retrait linéaire instantanée dans ce modèle se met sous la forme suivante :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T}\left(\frac{\Gamma_V D_V}{G^3} + \frac{\Gamma_{GB}\delta D_{GB}}{G^4}\right) \tag{10}$$

Avec $\frac{dL}{Ldt}$ le retrait linéaire, t le temps, γ l'énergie de surface, Ω le volume atomique, k_B la constante de Boltzmann, T la température (K), Γ_V le facteur géométrique correspondant à la diffusion en volume, Γ_{GB} le facteur géométrique correspondant à la diffusion aux joints de grains, D_V le coefficient de diffusion en volume, D_{GB} le coefficient de diffusion aux joints de grains, G la taille moyenne des grains, δ l'épaisseur du joint de grains.

Si le retrait est considéré comme isotrope, la vitesse de retrait linéaire est convertie en vitesse de densification par :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \tag{11}$$

En deuxième hypothèse si un seul mécanisme de diffusion est prédominant au cours du frittage et si en supposant que la taille de grains est seulement fonction de la densité, alors à partir des équations (10) et (11) :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega\Gamma(\rho)D_0}{k_B T[G(\rho)]^n}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)dt \tag{12}$$

Avec n=3 pour la diffusion en volume et n=4 pour la diffusion aux joints de grains. L'équation (12) peut être réarrangée et intégrée sous la forme :

$$\int_{\rho_0}^{\rho}\frac{[G(\rho)]^n}{3\rho\Gamma(\rho)}d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{k_B T}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)dt \tag{13}$$

Avec ρ_0 la densité à cru.

Cette équation relie la microstructure $\phi(\rho)$ à l'histoire cinétique et thermique $\theta(\mathrm{t}, \mathrm{T}(\mathrm{t}))$:

$$\phi(\rho) = \theta(\mathrm{t}, \mathrm{T}(\mathrm{t})) \tag{14}$$

et

$$\theta(\mathrm{t}, \mathrm{T}(\mathrm{t})) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \tag{15}$$

L'équation (13) peut afin s'écrire :

$$\rho = \phi^{-1}[\theta(t, T(t))] \tag{16}$$

Cette dernière équation définit la courbe théorique MSC indépendante du cycle de frittage (temps/température) pour un état initial donné (mise en forme et densité relative à cru des échantillons équivalents). La MSC est obtenue expérimentalement en recherchant l'énergie d'activation apparente E_a, paramètre de la fonction $\theta(\mathrm{t}, \mathrm{T}(\mathrm{t}))$, qui minimise l'écart entre les courbes expérimentales, ρ fonction de $\ln(\theta(\mathrm{t}, \mathrm{T}(\mathrm{t})))$ obtenues pour différents cycles de frittage. La méthode des moindres carrés est utilisée pour obtenir cette valeur d'énergie d'activation apparente E_a Une fois la valeur de E_a déterminée, conduisant à une superposition des courbes, une formule analytique de linéarisation doit être établie pour représenter la MSC obtenue. Nous avons fait le choix de la formule utilisée par Blaine *et al.*[180] dont l'équation est la suivante :

$$\rho_{calculée} = \rho_0 + \frac{1-\rho_0}{\left[1+exp\left(-\frac{\ln\theta - a}{b}\right)\right]} \tag{17}$$

Avec ρ_0 la densité relative initiale, a et b deux paramètres ajustables de la courbe sigmoïde.

Les limites du modèle doivent cependant être prises en compte dans l'étude. Su et Johnson [67] suggèrent que les données obtenues à des densités supérieures à 95 % ne soient pas intégrées car une croissance de grains significative peut avoir lieu pour certains matériaux. En prenant en compte ces limites, cette méthode va nous permettre de construire une courbe de frittage théorique de nos poudres céramiques. Elle servira de point de comparaison avec les résultats qui seront obtenus par frittage SPS (avec et sans pression) et par frittage pixélisé.

2) Le frittage SPS

Le frittage SPS de nos préfrittés céramiques a été effectué à l'IRCER sur le modèle SPS Dr. Sinter 825 (Fuji Electronics Industrial Co. Ltd). Les pastilles sont placées dans un moule en graphite (grade 2333, Mersen) de 10 mm de diamètre. Des feuillets en graphite (Papyex®, N998, Mersen) de 0,2 mm d'épaisseur sont utilisés afin de recouvrir la surface interne de la matrice et les surfaces des pistons. Deux types de frittage ont été réalisés avec le SPS. Une première configuration classique où la pression des pistons sur les préfrittés était de 40 MPa tout au long du cycle thermique (Figure 41a). Une deuxième où le piston supérieur était raccourci évitant ainsi d'appliquer une

pression mécanique à la surface du matériau et d'un possible champ électromagnétique traversant l'échantillon durant le cycle de frittage (Figure 41b).

Les essais SPS et SPS sans pression (SPS-SP) sont des essais dits interrompus. Le cycle de frittage se compose uniquement d'une rampe de montée en température de 50 et 150°C.min^{-1} jusqu'à une température visée (T_{max}) et d'une rampe de descente (25°C.min^{-1} pour le SPS, 100°C.min^{-1} pour le SPS-SP). Tous ces essais sont effectués sous vide, la mesure en température est opérée via l'utilisation d'une caméra infrarouge focalisée sur la partie extérieure du moule contenant l'échantillon. Une séquence classique de pulse (12:2) a été utilisée (cycle de 12 impulsions électriques suivie de 2 temps morts).

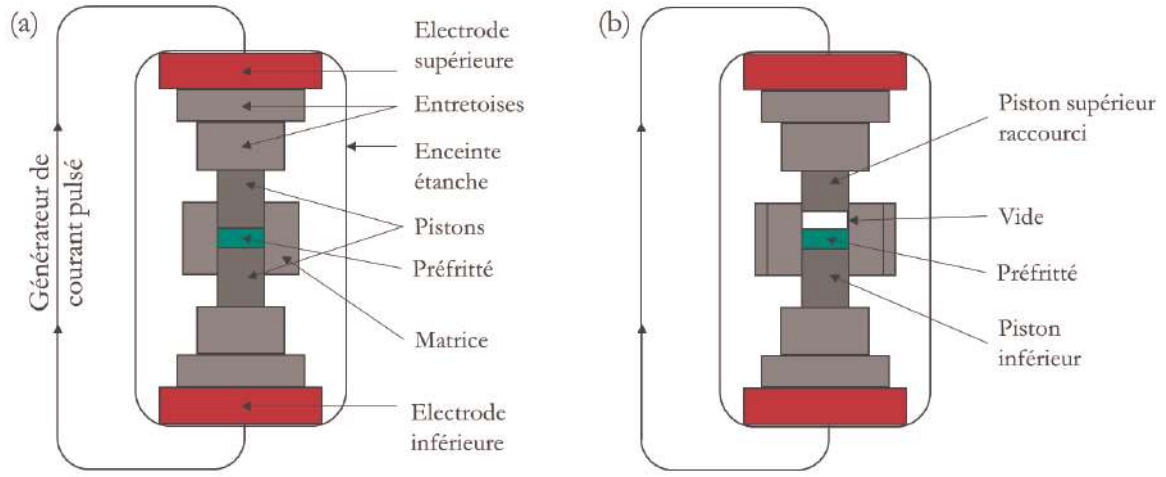


Figure 41 : Schéma des configurations SPS (a) classique (b) sans pression mécanique

3) Le frittage pixélisé

Le frittage pixélisé a été effectué chez la société Galtenco Solutions, à l'origine de cette technologie.

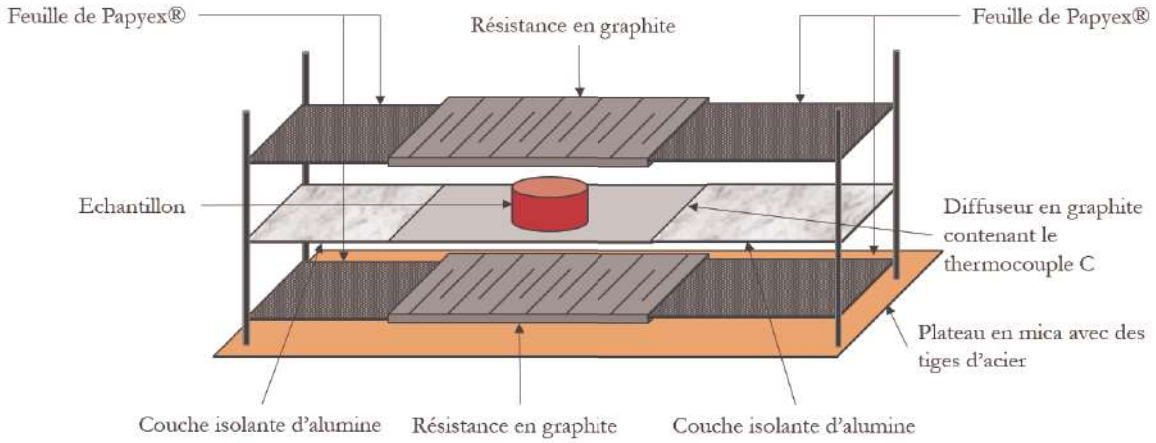


Figure 42 : Schéma du dispositif de frittage pixélisé pour le frittage de pastille

Compte tenu de la géométrie des pastilles préfrittées (~10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur), le pixel est composé d'un diffuseur contenant un thermocouple qui contrôle deux résistances positionnées en haut et en bas de l'échantillon (Figure 42). Le système est assemblé sur une plaque de mica (44 x 26 cm) où sont fixées des tiges en acier qui permettent le passage du courant électrique à travers les feuilles de Papyex® et donc à travers les résistances. Ces deux résistances chauffantes sont des plaques de graphite (Graphitech ET10) mesurant 6 cm de longueur, 4 cm de largeur et 1 mm d'épaisseur. Elles sont connectées à deux alimentations électriques basse tension (30 V, 100 A) branchées en parallèle, et sont dimensionnées et usinées pour atteindre une résistance totale de 0,6 Ω en fonctionnement. Avec un tel système il est possible d'atteindre une température de 2000°C avec une rampe de montée en température supérieure à 200°C.min^{-1}. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple C (W/5 %Re-W/26 %Re) positionné dans un diffuseur en graphite à l'endroit où l'échantillon est placé. Ainsi la mesure de température correspond à celle de la surface du matériau. Le cycle de frittage est piloté par le logiciel contrôle-commande de Galtenco Solutions, qui en fonction de la température relevée par le thermocouple, gère l'ouverture ou la fermeture de relais connectés aux alimentations des résistances chauffantes avec un temps de réponse proche de la milliseconde. L'apport de chaleur à la surface du matériau est donc optimisé et le risque de gradient thermique limité. L'isolation thermique et électrique est assurée par de la laine d'alumine disposée autour du dispositif chauffant. L'ensemble est finalement placé dans une enceinte à vide (Figure 43).

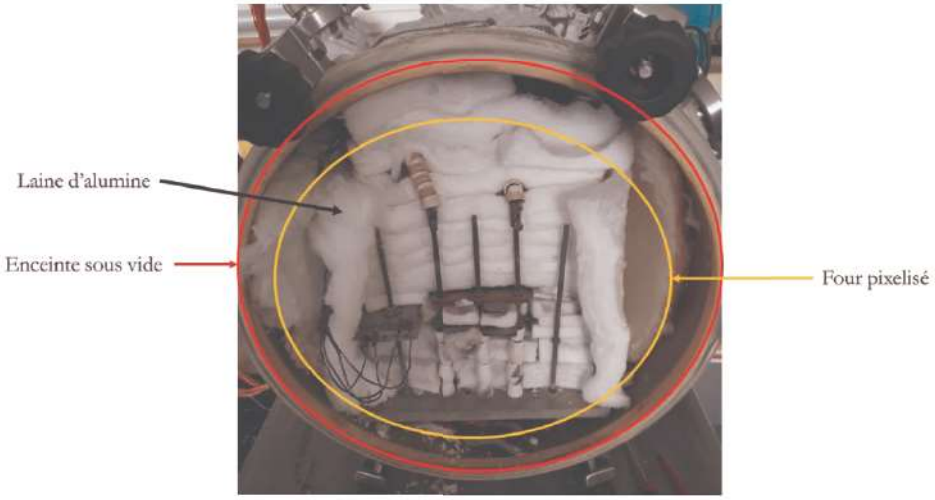


Figure 43 : Photo du dispositif de frittage pixélisé inséré dans l'enceinte à vide

Comme pour le SPS et le SPS-SP, le cycle de frittage pixélisé des préfrittés est constitué uniquement d'une rampe de montée (50 et 150°C.min^{-1}) jusqu'à une T_{max} et d'une rampe de descente en température (inertie du four).

IV- Caractérisation microstructurale

Dans cette partie la préparation et l'analyse microstructurale des matériaux frittés vont être présentées. La caractérisation microstructurale en microscopie électronique (MEB) est une étape primordiale dans l'étude comparative entre les techniques de frittage SPS, SPS-SP et pixélisé.

1) Préparation des échantillons frittés à analyser

Après mesure des densités (densité d'Archimède), les matériaux frittés sont préparés pour observer leur microstructure. Les échantillons sont d'abord enrobés à froid dans une résine acrylique (K-MU – Presi). Après un pré-polissage permettant d'obtenir une surface plane, un cycle de polissage identique est adopté (Tableau 11) pour les deux matériaux.

Tableau 11 : Cycle de polissage des échantillons d'alumine et de zircone

Type polissage	Papier SiC #1200	Papier SiC #2000	Draps de polissage + solution diamantée			
Taille de grains (µm)	15	10	9	3	1	0,25
Temps (min)	2	2	2	2	2	0,5

Quatre échantillons sont polis simultanément à l'aide d'une polisseuse automatique. La force individuelle sur chaque échantillon est de 10 N, la vitesse de rotation du disque est de 150 tours.min^{-1} et le porte échantillon tourne dans le même sens de rotation que le disque. Le polissage s'effectue en utilisant des tailles de grains abrasifs de plus en plus fines. Entre deux étapes de polissage, l'échantillon est rincé à l'éthanol dans un bac à ultrasons pendant une minute. Il est ensuite à nouveau rincé à l'éthanol et séché à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Lorsque les draps de polissage sont utilisés avec la suspension diamantée une étape supplémentaire de rinçage avec de l'eau savonneuse est préconisée. Suite au polissage, une attaque thermique permettant une révélation de la microstructure est effectuée. La mise à l'équilibre thermodynamique d'une surface polie d'une céramique à une température légèrement inférieure à la température de frittage se traduit par un creusement des joints de grains (équilibre mécanique des surfaces et des joints de grains perpendiculaires à la surface). Les échantillons frittés sont donc introduits dans un four classique sous air, à une température inférieure à la température de frittage durant un temps relativement court (de 15 à 30 min). Dans notre cas, cette attaque peut être problématique car nous utilisons des rampes de température élevées (50°C.min^{-1} et 150°C.min^{-1}) et de ce fait des durées de frittage réduites. La microstructure de l'échantillon fritté peut alors être modifiée par l'attaque thermique elle-même puisque la durée de cette dernière est beaucoup plus élevée que celle du cycle de frittage. Afin d'accélérer le processus de révélation thermique, les échantillons d'alumine et de zircone ont donc été préalablement plongés durant 3 min dans un mélange d'acide contenant de l'acide orthophosphorique et de l'acide nitrique [181]. Nous avons alors supposé, que dans ces conditions, l'évaluation comparative de la taille des grains restait pertinente.

2) Analyse de la microstructure des échantillons frittés

La surface polie et thermiquement révélée est observée afin d'évaluer et de comparer l'évolution de la microstructure des matériaux en fonction des conditions de frittage et du type de procédé (SPS, SPS-SP et frittage pixélisé). Avant de les observer au MEB, les échantillons subissent un dépôt d'or-palladium pour éviter les effets de charge. Ils sont ensuite collés à un plot d'analyse MEB avec de la laque d'argent. Un pont de connexion de cette même laque est déposé sur l'échantillon afin d'évacuer les charges de surface vers le plot d'analyse MEB. Le bord et le centre de chaque surface est observé, trois images sont prises pour chaque zone afin d'avoir une meilleure statistique lors de la mesure de la taille de grains.

La taille des grains est estimée par la méthode planimétrique de Jeffries [182]. C'est une méthode de mesure de taille de grains basée sur le comptage du nombre de grains présents à l'intérieur ainsi qu'à la périphérie d'une aire définie. Il est alors possible de déterminer un diamètre de grain moyen (d_m) et une grandeur G, appelée grosseur de grain. Sur chaque cliché MEB d'une microstructure, un cercle de dimension fixée est tracé (Figure 44). Deux types de grains sont comptés : ceux strictement à l'intérieur du cercle, notés N_{inside} (en blanc sur la Figure 44) et ceux traversés par le cercle notés $N_{intercepted}$ (en jaune sur la Figure 44).

Le nombre total de grains équivalents par surface, noté N_A, est défini comme :

$$N_A = f\frac{N_{inside}+\frac{N_{intercepted}}{2}}{A_{cercle}} \tag{18}$$

Avec A_{cercle} l'aire du cercle tracé et f le facteur de Jeffries . L'aire moyenne du grain noté $\bar{A}$, est égale à :

$$\bar{A} = \frac{1}{N_A} \tag{19}$$

Le diamètre de grain moyen (d_m) s'écrit :

$$d_m = \sqrt{\bar{A}} \tag{20}$$

Cette méthode planimétrique permet aussi de calculer la grosseur des grains G, liée à l'aire moyenne des grains, par l'équation suivante :

$$G = 3{,}321928 \times \log \bar{A} - 2{,}9542 \tag{21}$$

Un indice G élevé indique que les grains étudiés sont petits. La taille des grains déduite de cette méthode permettra donc de comparer l'évolution de la microstructure des matériaux en fonction des conditions de frittage et du type de procédé (SPS, SPS-SP et frittage pixélisé).

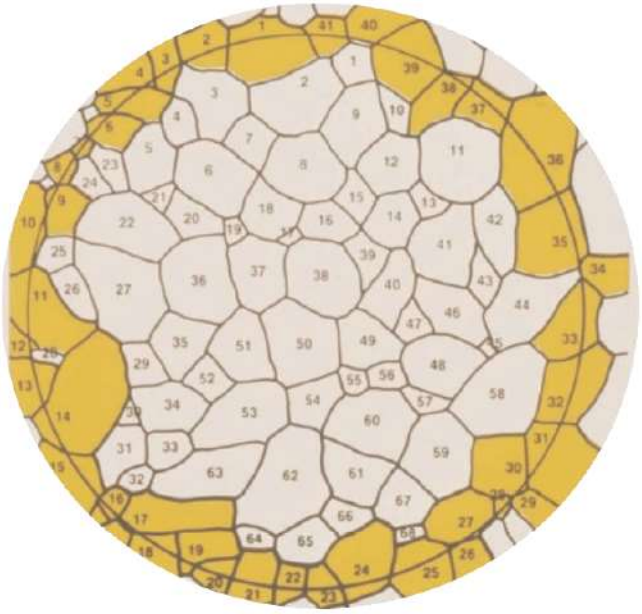


Figure 44 : Exemple de comptage de grains selon la méthode planimétrique de Jeffries

Chapitre III

Etude du frittage de l'alumine α (BMA15)

Ce chapitre présente le comportement au frittage de l'alumine α (BMA15) en considérant trois techniques de frittage : le frittage pixélisé, le frittage SPS classique (SPS), et le frittage SPS sans pression appliquée sur l'échantillon à fritter (SPS-SP).

I- Frittage conventionnel de l'alumine α (BMA15)

L'alumine α a été frittée dans un dilatomètre vertical (sous-vide) en considérant trois vitesses de chauffe différentes (2, 10 et 20°C.min^{-1}) jusqu'à une température de 1550°C, sans maintien en palier. Nous avons alors déterminé la ou les énergies d'activation apparentes pour ce processus à partir de ces courbes dilatométriques, ce qui nous a permis d'identifier les mécanismes de diffusion responsables de la densification. Par la suite, la détermination d'une MSC nous a donné accès à une extrapolation de la densification de l'alumine α pour des vitesses de chauffe beaucoup plus élevées (50 et 150°C.min^{-1}).

Les courbes dilatométriques se déplacent vers les températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente (Figure 45). Ce phénomène est aussi observé pour les vitesses de densification avec un déplacement du pic, représentant le maximum de vitesse de frittage, vers les températures élevées.

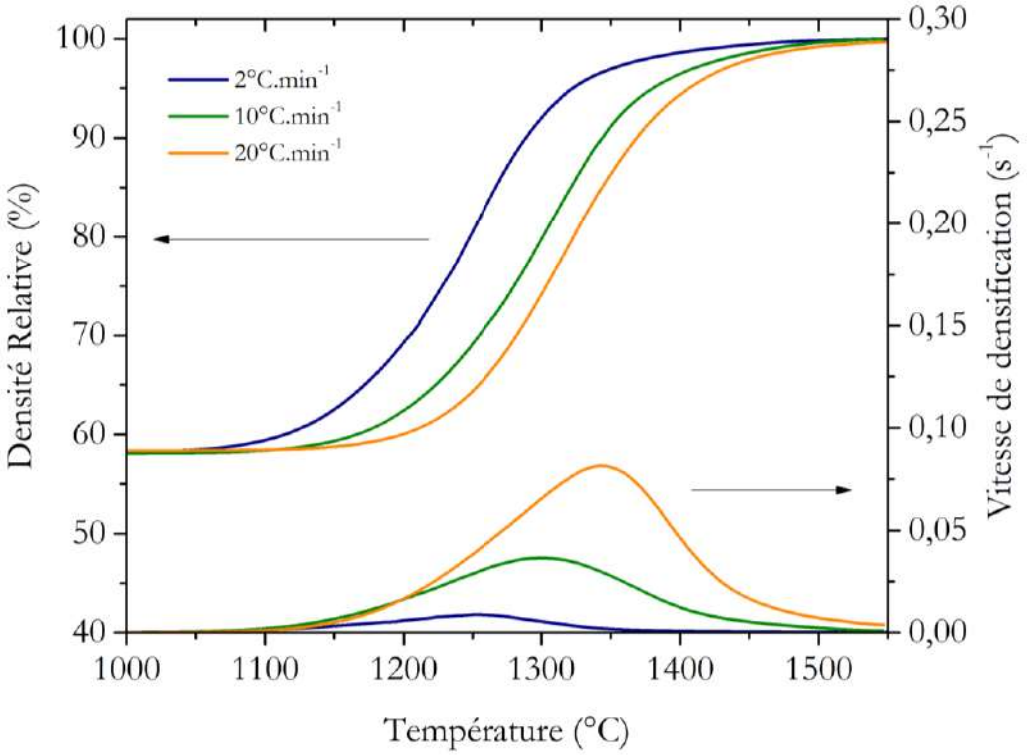


Figure 45 : Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de l'alumine α BMA15 pour différentes rampes de montée en température

1) Méthode de Wang et Raj (CHR) : BMA15

Les données expérimentales ont été utilisées dans un premier temps pour déterminer l'énergie d'activation apparente du (ou des) mécanisme(s) opérant durant le frittage conventionnel de

préfrittés BMA15. Le diagramme d'Arrhenius obtenu par la méthode de Wang et Raj [63] pour différente valeurs de densité est présenté Figure 46.

Les calculs ont été effectués entre 60 et 90 % de densité relative permettant ainsi d'évaluer une énergie d'activation apparente pour différents degrés d'avancement du frittage. Des droites sont bien obtenues et la pente n'évolue pas lorsque la densité relative augmente. Ceci démontre qu'il existe un seul mécanisme de densification ou la même succession de mécanismes durant le frittage de cette alumine α.

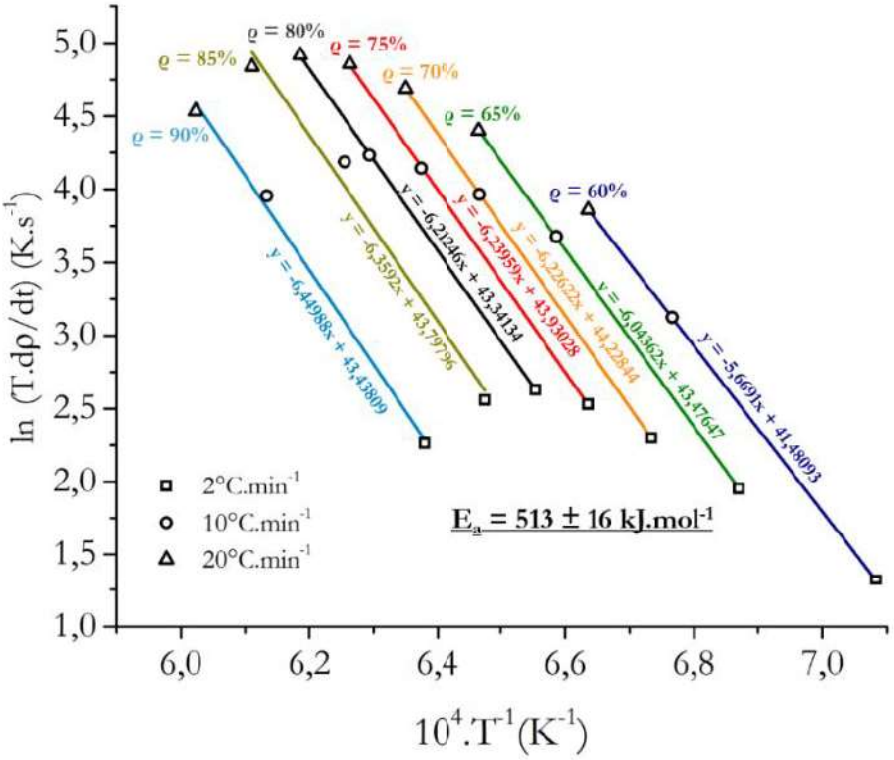


Figure 46 : Diagramme d'Arrhenius des vitesses de densification pour différentes densités, calculés à partir des courbes dilatométriques obtenues pour trois rampes de montée en température pour l'alumine α BMA15

La valeur moyenne de l'énergie d'activation apparente calculée est de 513 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles déterminées dans la littérature (Chapitre 1). Les différents auteurs suggèrent la prédominance d'un seul mécanisme de frittage correspondant à une diffusion aux joints de grains.

2) Méthode de la *Master Sintering Curve* (MSC) : BMA15

La valeur de l'énergie d'activation apparente déterminée par la méthode de la MSC [67] est de 568 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est relativement proche de celle obtenue précédemment par CHR, et du même ordre de grandeur que celle trouvées par Tatami *et al.* (555 kJ.mol^{-1} par MSC) [65] avec une poudre d'alumine α submicronique. Le lissage analytique de la courbe a été réalisé avec la formule de Blaine *et al.* [180], en ajustant les paramètres a et b, avec une densité relative initiale de 58 % pour les trois rampes de montée en température (2, 10 et 20°C.min^{-1}).

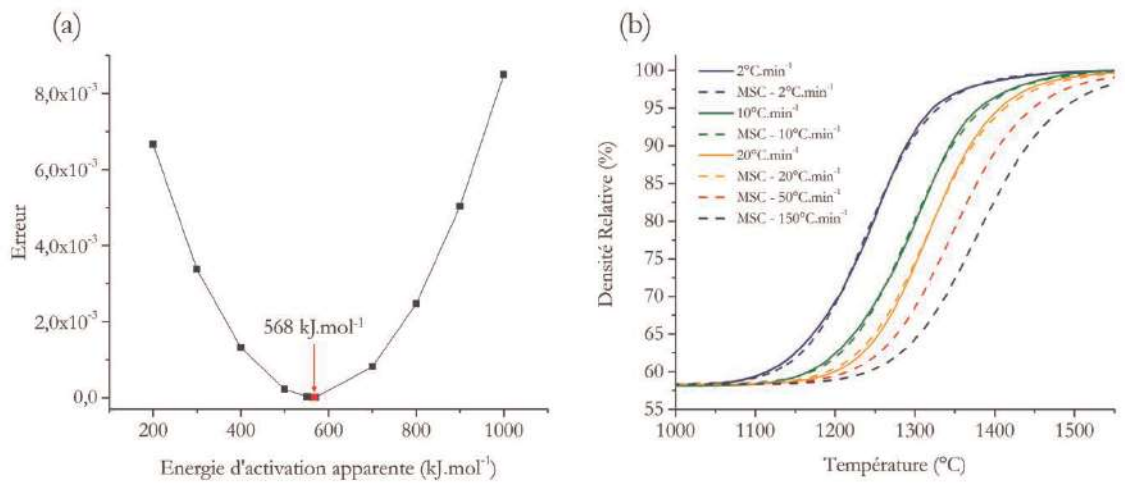


Figure 47 : (a) Erreur déterminée par la méthode des moindres carrées en fonction de l'énergie d'activation apparente du mécanisme prépondérant de diffusion (b) Courbes de densification expérimentales et calculées avec la MSC pour l'alumine α BMA 15

La méthode des moindres carrés a ensuite été utilisée pour déterminer quelle énergie d'activation apparente permet de minimiser l'écart entre la courbe analytique et les courbes expérimentales (Figure 47a). La MSC a d'abord été tracée pour obtenir les courbes de densification aux trois vitesses de chauffe. La Figure 47b montre une bonne cohérence entre les courbes calculées et expérimentales pour les rampes de 2, 10 et 20°C.min^{-1}. L'extrapolation des courbes de densifications à des vitesses de 50°C.min^{-1} et 150°C.min^{-1} est également tracée. Elles seront utilisées dans la suite de l'étude afin de comparer les densités obtenues par les deux autres techniques de frittage (SPS-SP et frittage pixélisé). Nous supposerons que les mécanismes de densification restent les mêmes pour ces vitesses de montée en températures élevées.

II- Frittage pixélisé de l'alumine α (BMA15)

Le frittage pixélisé des préfrittés d'alumine α BMA15 a été réalisé pour six températures maximales (1200, 1300, 1400, 1500, 1600 et 1700°C) avec deux rampes de montée en température (50 et 150°C.min^{-1}). Un seul essai a été réalisé pour une condition particulière (T_{max} et vitesse de chauffe). Le dispositif de frittage est présenté dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Le frittage pixélisé est réalisé sous vide et aucune diffusion de carbone en volume n'a été observée dans les échantillons frittés. Seule une coloration légèrement grisâtre est visible pour les matériaux les plus denses témoignant d'une légère pollution de surface. Ce phénomène révèle une possible sous stœchiométrie anionique dans le réseau d'alumine [78]. Les échantillons frittés redeviennent blancs après un traitement thermique à 600°C ce qui confirme que cette pollution est superficielle.

Un exemple de cycle de frittage avec une température maximale atteinte de 1300°C et une vitesse de montée en température de 150°C.min^{-1} est montré Figure 48. La mesure effectuée par le thermocouple, placé sous l'échantillon, permet de maintenir ou de couper l'alimentation des résistances chauffantes. Ce n'est donc pas un chauffage continu mais plutôt de type pulsé permettant un contrôle plus optimal de l'apport de chaleur sur le matériau. La descente en

température s'opère par un arrêt total des résistances chauffantes. La température chute rapidement jusqu'à environ 1000°C, puis par inertie diminue progressivement jusqu'à atteindre 5°C.min^{-1} en dessous de 300°C. Il est donc difficile de procéder à une trempe sur ce type de frittage mais la rampe de descente peut être maitrisée de la même manière que la rampe de montée. Elle ouvre la possibilité d'un frittage modulaire où tous les aspects du cycle sont contrôlés.

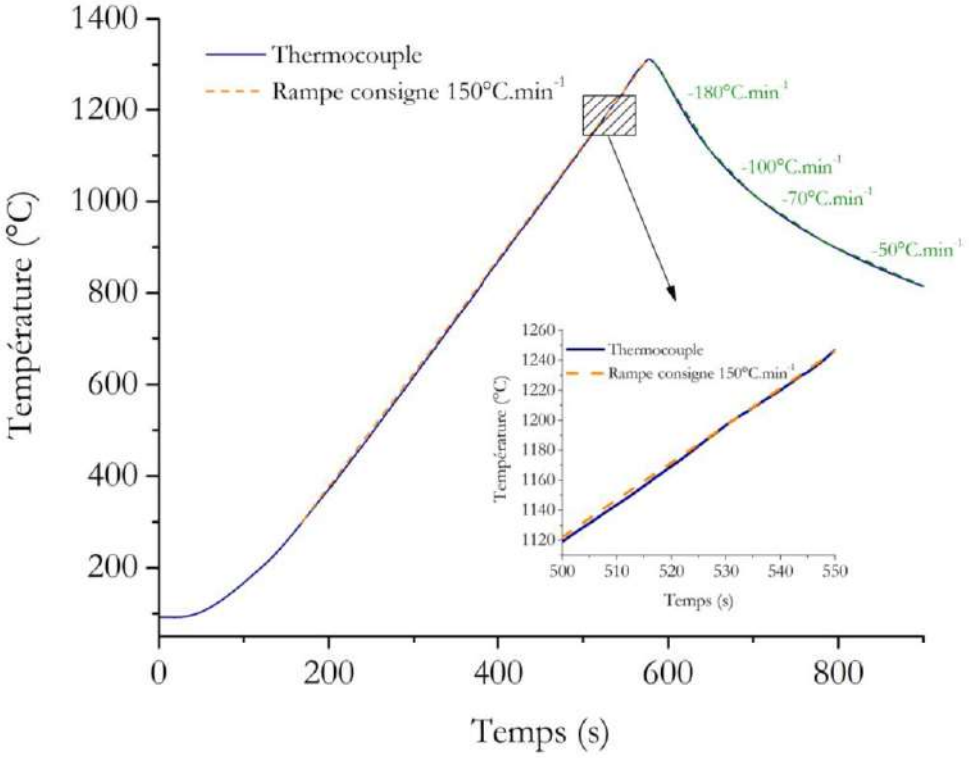


Figure 48 : Exemple de cycle de frittage pixélisé avec T_{max} = 1300°C – $v_{montée}$ = 150°C.min^{-1}

Dans un premier temps, nous présentons l'étude de la densification des matériaux BMA15 qui a été comparée au frittage conventionnel par l'intermédiaire de la MSC. Puis, dans un deuxième temps, l'évolution de la microstructure des échantillons sera présentée.

1) Densification

La densité relative en fonction de la température est tracée Figure 49 pour les deux rampes de montée en température étudiées, 50 et 150°C.min^{-1}. Chaque mesure de densité relative a été effectuée trois fois sur le même échantillon par la méthode d'Archimède selon la norme NF EN 623-2. Une augmentation forte de la densité relative est observable à partir de 1300°C pour les deux vitesses. Le début de frittage s'opère donc autour de cette température. A 1400°C les densités relatives sont différentes selon la rampe utilisée. En effet, une densité relative de 90,5 % est obtenue pour une vitesse de 50°C.min^{-1}, tandis qu'elle n'est que de 80,8 % pour une vitesse de 150°C.min^{-1}. Les densités relatives atteignent ensuite une valeur autour des 95 % à 1500°C. Elles évoluent progressivement et conjointement jusqu'à une valeur de 98 % pour une température de 1700°C. Les courbes MSC des vitesses de 50 et 150°C.min^{-1} sont aussi tracées sur la Figure 49. Nous remarquons que le début de densification s'initie dans le même domaine de température, vers

1300°C. Le point d'inflexion des courbes sigmoïdes expérimentales, où la vitesse de densification est maximale, est aussi situé dans la même zone que celle des courbes MSC. Enfin les courbes expérimentales et théoriques se séparent pour une densité relative d'environ 92 % pour la rampe à 50°C.min^{-1} et 95 % pour la rampe à 150°C.min^{-1}.

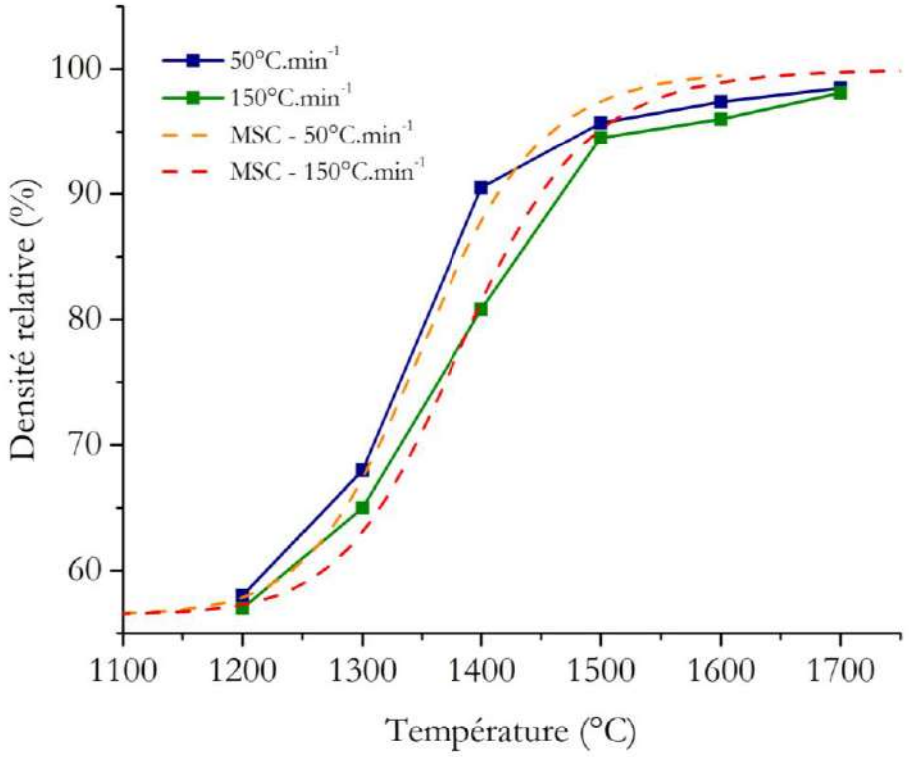


Figure 49 : Evolution de la densité relative des échantillons BMA15 frittés en frittage pixélisé en fonction de la température maximale avec deux vitesses de montée (50 et 150°C.min-1) et MSC correspondantes

Le frittage pixélisé suit donc le comportement prédit par la *Master Sintering Curve* et peut donc être décrit comme un frittage conventionnel dès le premier stade du frittage jusqu'à un avancement d'une densité relative supérieur à 90 %. C'est la diffusion aux joints de grains qui serait le mécanisme prédominant pour le frittage pixélisé de l'alumine α BMA15. La séparation des courbes expérimentales et théoriques (MSC) met en évidence la limite du modèle de la MSC de Su et Johnson.

L'analyse des microstructures est présentée dans la partie suivante de ce manuscrit.

2) Microstructures

Les clichés MEB des différents échantillons frittés de 1300 à 1700°C pour les deux vitesses de chauffe étudiées sont reportés Figure 50. A 1300°C, la morphologie des grains est identique pour les deux rampes, ce qui est cohérent avec des valeurs similaires de densité relative. A 1400°C, la morphologie et la taille des grains sont différentes selon la rampe utilisée. En effet, pour une rampe de 50°C.min^{-1}, les grains sont de formes polyédriques et quelques porosités ouvertes sont encore visibles. Pour la rampe à 150°C.min^{-1}, nous sommes encore au début de la deuxième étape du

frittage en phase solide avec une élimination de la porosité ouverte. Une fois de plus, ces observations sont cohérentes avec les valeurs de densité relative précédemment présentées.

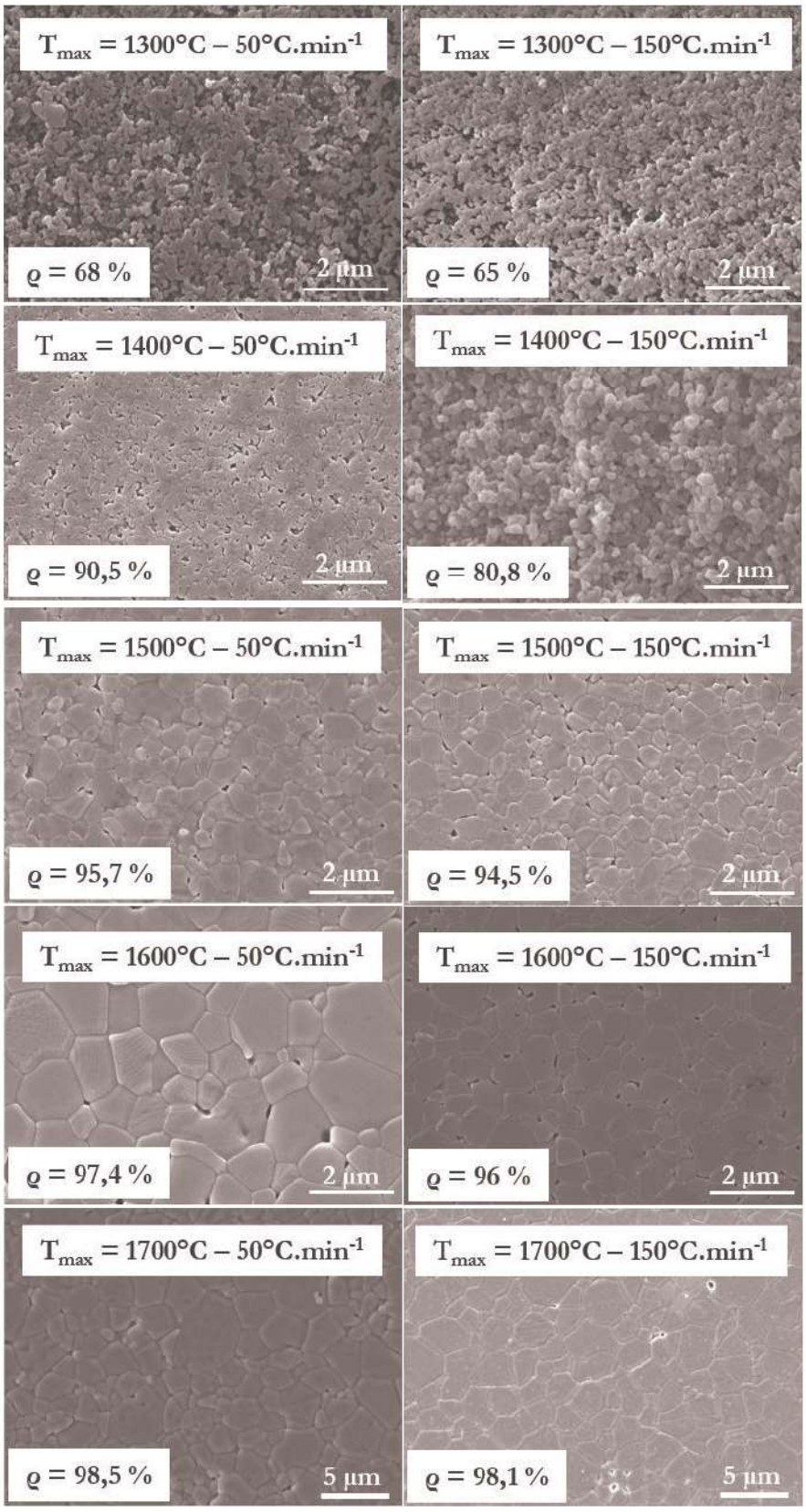


Figure 50 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons d'alumine α BMA15 densifiés par frittage pixélisé

A 1500°C, les densités relatives des échantillons BMA15 frittés redeviennent proches et les micrographies MEB sont comparables. C'est à 1600°C que la taille de grains est différente selon les deux vitesses de montée en température utilisées. Cette différence peut être expliquer par un temps supérieur passé à haute température, pour la rampe à 50°C.min^{-1}, où le grossissement granulaire commence à prendre le pas sur la densification. Enfin une taille de grains similaire est obtenue à une température de 1700°C.

L'évolution de la taille de grains en fonction de la température pour les deux rampes de montée en température est tracée Figure 51. Elle est ici non normalisée puisque nous comparons nos propres données. Les écarts entre les tailles de grains rencontrés sur les micrographies MEB apparaissent alors clairement. A 1400°C, la taille des grains pour les rampes de 50 et 150°C.min^{-1} sont respectivement de 0,32 µm ± 0,05 µm et de 0,19 µm ± 0,06 µm. A 1600°C, la différence de temps passé à température élevée se traduit par des valeurs de taille de grains de 1,14 µm ± 0,08 µm pour la rampe à 50°C.min^{-1} et de 0,65 µm ± 0,06 µm pour 150°C.min^{-1}. A 1700°C, la taille de grains pour les deux vitesses de montée en température est d'environ 1,8 µm.

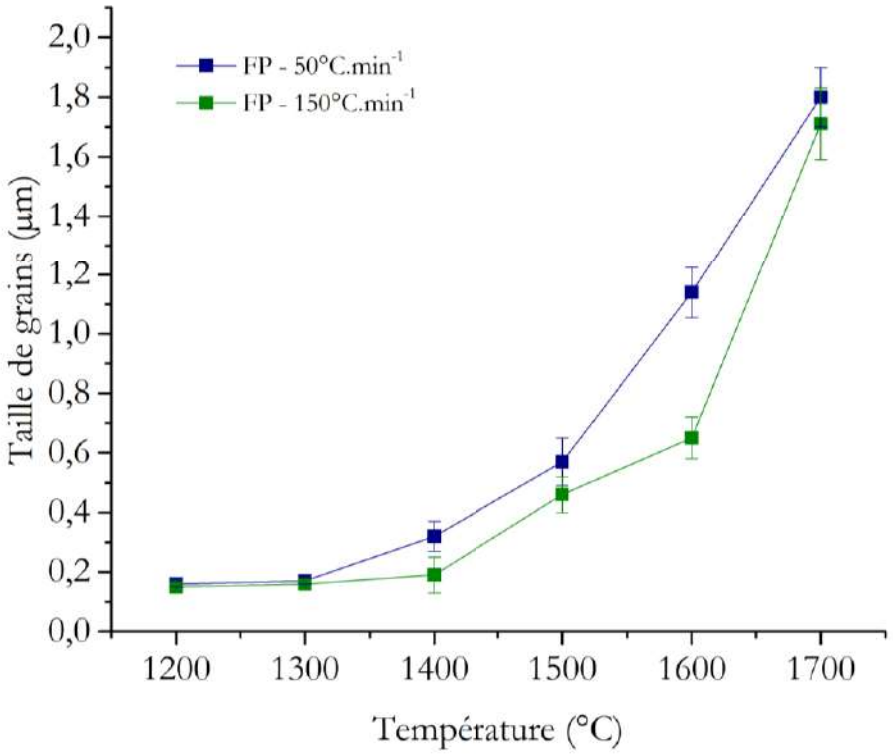


Figure 51 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température des échantillons BMA15 frittés en pixélisé

De manière générale les microstructures des matériaux denses, obtenus par frittage pixélisé, sont caractéristiques de celle d'une alumine α pure. Aucune croissance exagérée de grains n'est observée, comme cela peut être le cas pour des matériaux contenant quelques centaines de ppm de silice au sein de la poudre de départ. Par ailleurs, la régularité de la microstructure et l'absence de croissance granulaire exagérée démontre aussi que l'empilement granulaire de départ de nos préfrittés d'alumine α est très régulier, permettant ainsi une distribution homogène des porosités.

3) Bilan du frittage pixélisé de l'alumine α

Le frittage pixélisé de l'alumine α a été réalisé pour deux rampes de montée en température rapides (50 et 150°C.min^{-1}). Les résultats de densification montrent que le frittage pixélisé est assimilable à un frittage conventionnel dès les premiers stades de frittage. Les courbes expérimentales s'écartent des courbes théoriques (MSC) relatives au frittage conventionnel pour des densités supérieures à 92 %. Les résultats d'analyse des microstructures des échantillons obtenus par frittage pixélisé ont révélé une augmentation significative de la taille de grains pour des densités relatives supérieures à 94~95 %, soit lors de l'étape d'élimination de la porosité fermée. Un léger décalage de ce phénomène est observé entre les deux rampes de montée en température. Il apparait finalement que même une rampe rapide de 150°C.min^{-1} réalisée en frittage pixélisé ne permet pas d'obtenir une microstructure sans grossissement granulaire important. Pour prendre en compte les évolutions simultanées des densités et tailles de grain de nos échantillons, nous avons reporté et comparé nos points expérimentaux à ceux de Wang et Raj [63], Zuo *et al.* [58] et Bernard-Granger *et al.* [60] obtenus dans le cadre d'un frittage conventionnel, sous forme de cartographie de frittage (taille de grains normalisée en fonction de la densité relative) (Figure 52).

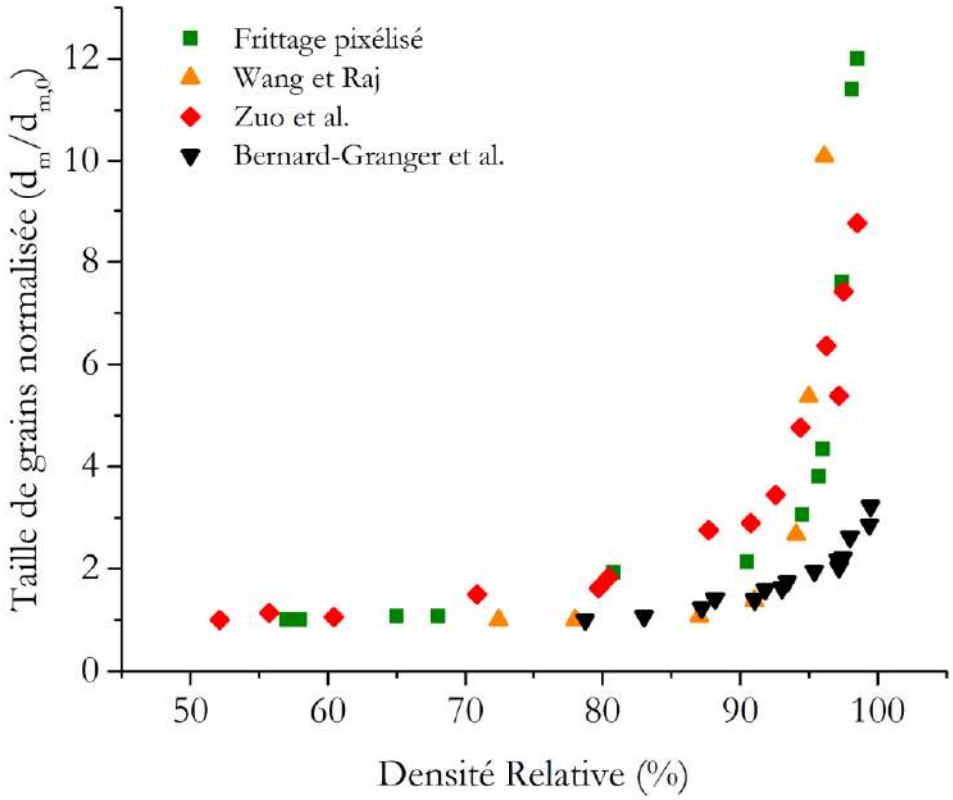


Figure 52 : Comparaison des cartographies de frittage obtenues par frittage pixélisé et par frittage conventionnel [58], [60], [63]

Pour les deux vitesses de montée en température, nous obtenons une trajectoire de frittage unique pour le frittage pixélisé et proche de celle de Bernard-Granger *et al.* En revanche, la croissance granulaire de nos échantillons devient prépondérante par rapport à la densification au-delà de 90 % de densité relative. La pureté de la poudre de départ pourrait expliquer la différence

de taille de grains entre notre trajectoire de frittage et celle de Bernard-Granger *et al.* pour des densités relative supérieures à 95 %. D'une manière générale, pour l'alumine α, l'augmentation de la taille de grains lors de l'étape d'élimination de la porosité fermée dépend uniquement de la densité finale atteinte quelle que soit la technique de frittage utilisée (pixélisé ou conventionnelle), la vitesse de chauffe ou la température de frittage. Le frittage pixélisé s'apparente bien à un frittage conventionnel mais avec la possibilité d'appliquer des rampes de montée en température très rapides.

III- Frittage SPS de l'alumine α (BMA15)

Le frittage SPS des pastilles préfrittées d'alumine α BMA15 a été réalisé avec les deux configurations décrites dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Le frittage SPS classique (SPS) sera étudié de 1000 à 1400°C, le frittage SPS sans pression (SPS-SP) de 1100 à 1600°C avec deux rampes de montée en température, 50 et 150°C.min^{-1}. La rampe de descente en température est différente selon la technique utilisée. Elle sera de 25°C.min^{-1} pour le frittage SPS et 100°C.min^{-1} pour le frittage SPS-SP. Un refroidissement plus lent pour le frittage SPS permet d'obtenir un matériau fritté sans fissuration. Tous les essais SPS et SPS-SP ont été réalisées sous vide. Un seul essai a été réalisé pour une condition particulière (T_{max} et vitesse de chauffe). Comme pour le frittage pixélisé, les échantillons frittés ne présentent pas de coloration noire relative à une possible diffusion du carbone mais une légère coloration grisâtre.

1) Densification

a- Le frittage SPS classique

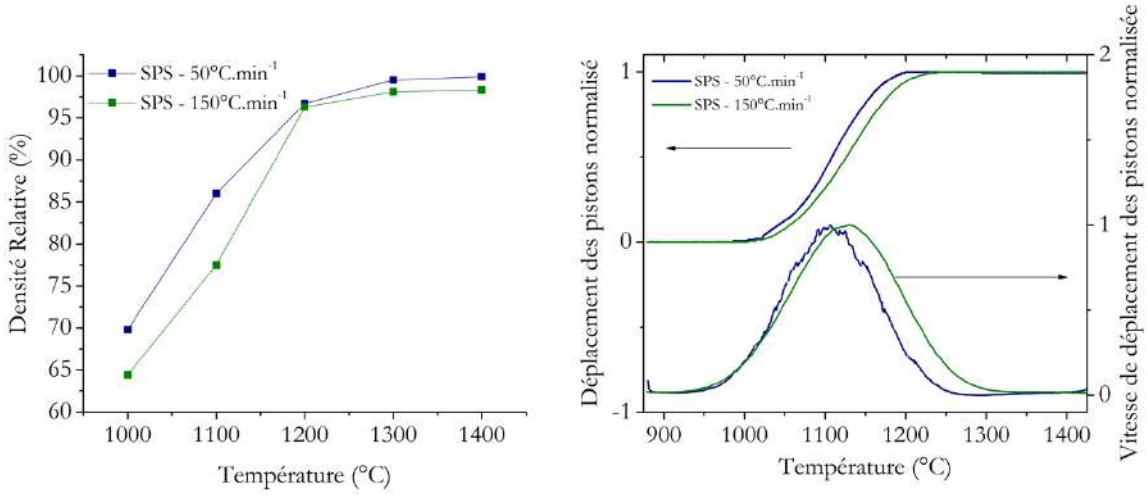


Figure 53 : (a) Evolution de la densité relative des échantillons d'alumine α BMA15 frittés en SPS classique en fonction de la température maximale avec deux vitesses de montée (50 et 150°C.min^{-1}) ; (b) Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement des pistons SPS en fonction de la température pour un cycle de frittage jusqu'à 1400°C avec une rampe de montée en température de 50 et 150°C.min^{-1}

L'évolution de la densité relative des échantillons frittés en SPS en fonction de la température pour les deux rampes de montée en température est tracée Figure 53a. Chaque mesure de densité relative a été effectuée trois fois sur le même échantillon par la méthode d'Archimède selon la

norme NF EN 623-2. Dès 1000°C, une légère augmentation de la densité relative est observée pour les deux vitesses. L'origine de cette augmentation peut provenir du réarrangement particulaire dû à l'application de la pression (40 MPa) sur les préfrittés d'alumine α tout au long du cycle de frittage. A 1100°C, une nette différence de densité relative est observée entre les rampes à 50 et 150°C.min^{-1}, qui présentent des valeurs de 86 et 77,5 %, respectivement. Le frittage de l'alumine α est donc déjà initié à cette température pour un dispositif et un cycle classique en SPS. C'est ce qui est montré Figure 53b avec une vitesse de déplacement des pistons maximale dans cet intervalle de température pour les deux rampes. La différence de densité relative est attribuable au temps de maintien en température différent entre 1000 et 1100°C. Les courbes de densification se rapprochent ensuite à 1200°C atteignant 96 % de densité relative. Ainsi, quelle que soit la rampe, nous avons le passage d'une porosité ouverte à une porosité fermée entre 1100 et 1200°C. Comme dans l'étude de Santanach *et al.* [85], une cinétique de frittage extrêmement rapide est observée en SPS, notamment pour la rampe à 150°C.min^{-1} qui passe de 77,5 à 96,3 % de densité relative pour une augmentation d'à peine 100°C. L'évolution de la densité relative s'approche de la densité théorique pour les deux vitesses. Pour la vitesse de montée de 50°C.min^{-1}, il est possible d'atteindre une densité relative supérieure à 99 % dès 1300°C. En revanche, pour la vitesse de montée de 150°C.min^{-1}, la densité relative reste en dessous de 99 %. Cette vitesse de montée élevée ne semble donc pas permettre d'obtenir des échantillons d'alumine α totalement dense avec l'utilisation de ce type de protocole de frittage SPS.

b- Le frittage SPS-SP

L'évolution de la densité relative des échantillons frittés en SPS-SP en fonction de la température pour les deux rampes utilisées est tracée Figure 54a. Chaque mesure de densité relative a été effectuée trois fois sur le même échantillon par la méthode d'Archimède selon la norme NF EN 623-2. Le dispositif du SPS-SP est modulé de telle sorte que l'échantillon d'alumine α est isolé à la fois d'un possible champ électromagnétique le traversant et de l'application d'une contrainte mécanique à sa surface. Il est donc pertinent de tracer sur le même graphe les courbes MSC correspondantes aux rampes de 50 et 150°C.min^{-1} afin que le frittage SPS-SP puisse être comparé à un frittage conventionnel. De 1100 à 1200°C, la densité relative pour les deux vitesses de montée en température varie peu. C'est à 1300°C que nous observons une différence notable entre les deux rampes. En effet pour la rampe à 50°C.min^{-1}, la densification est déjà à un stade avancé avec une densité relative de 87,4 %. Pour la rampe à 150°C.min^{-1} la densité relative est de seulement 73,3 % à cette température. Les courbes expérimentales se rejoignent ensuite à 1400°C et présentent une densité relative autour de 95 %. Les densités relatives pour les deux rampes n'évoluent ensuite que peu jusqu'à une valeur d'environ 97 % pour les températures de 1500 et 1600°C. Nous remarquons un décalage vers les basses températures des courbes expérimentales par rapport aux courbes MSC théoriques. Si nous ajoutons 75°C à chaque point de ces courbes expérimentales, elles semblent alors suivre le comportement de densification des courbes MSC jusqu'à environ 90~92 % de densité relative (Figure 54b). Cet écart en température mesurée pourrait s'expliquer par la méthode de mesure en température utilisée pour le dispositif SPS et SPS-SP, à savoir une caméra optique infrarouge. La température mesurée est alors la température extérieure du moule et non la

température de l'échantillon, qui est ici vraisemblablement plus élevée. Cette observation a déjà été reportée dans diverses études sur le frittage SPS [77], [183]–[187]. Il apparait que la différence de température intérieure et extérieure est exacerbée lors du frittage de matériau isolant comme l'alumine. Dans notre étude nous avons cependant deux conditions bien distinctes de frittage SPS, avec un environnement beaucoup plus isolant dans le cas du SPS-SP dû à la présence supplémentaire d'une fine couche d'air entre l'échantillon à fritter et le piston supérieur de la matrice. Ainsi la différence de température intérieur/extérieur dans le dispositif SPS est certainement plus faible que celle du dispositif SPS-SP.

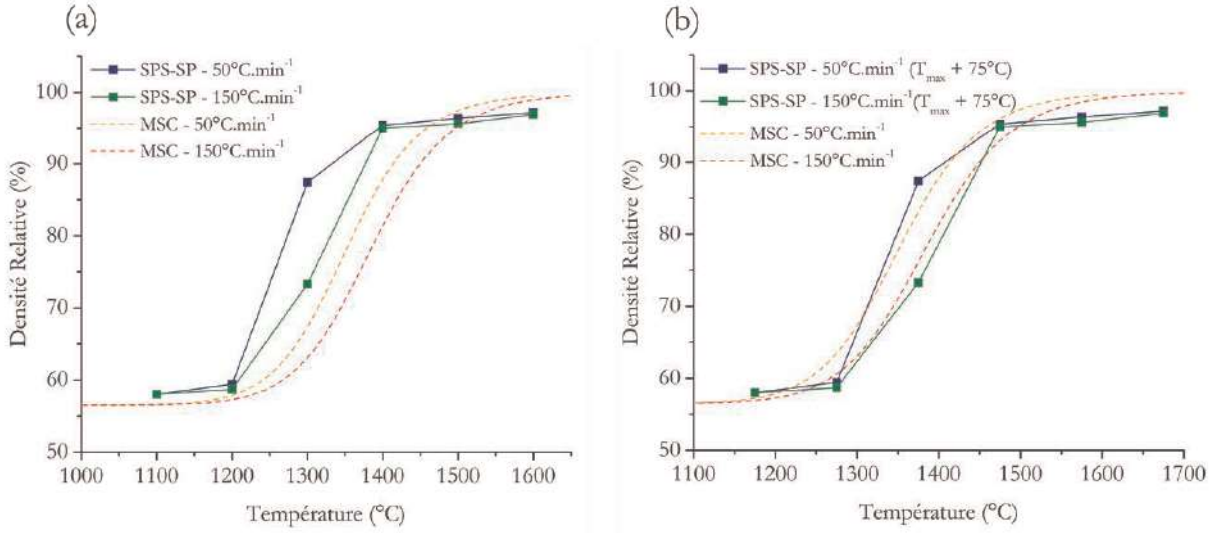


Figure 54 : (a) Evolution de la densité relative des échantillons d'alumine α BMA15 frittés en SPS-SP en fonction de la température maximale avec deux vitesses de montée (50 et 150°C.min^{-1}) (b) Décalage des courbes de densifications de +75°C et comparaison avec les courbes de MSC relatives aux vitesses de 50 et 150°C.min^{-1}

Les courbes de densification ont donc été étudiées pour les deux types de frittage SPS. Un accès à des densités relatives plus élevées démontre une nouvelle fois l'aide au frittage que peut représenter l'application d'une contrainte mécanique lors du frittage d'un échantillon d'alumine α. De plus, une température de frittage plus basse peut aussi être obtenue grâce à cette pression. L'influence de la vitesse de montée en température est visible dans les deux dispositifs lors du premier stade du frittage. Dans le cas d'un frittage SPS, la rampe de température peut aussi avoir une influence dans le dernier stade de frittage [98].

2) Microstructures

a- Le frittage SPS classique

Les micrographies MEB des échantillons d'alumine α BMA15 frittés par SPS sont présentées Figure 55. Ces microstructures sont similaires pour les deux vitesses de montée en température. A 1100°C, les microstructures obtenues par fracture révèlent, pour la rampe à 50°C.min^{-1}, une progression du frittage plus avancée que pour la rampe à 150°C.min^{-1} avec une forme de grains plus polyédrique.

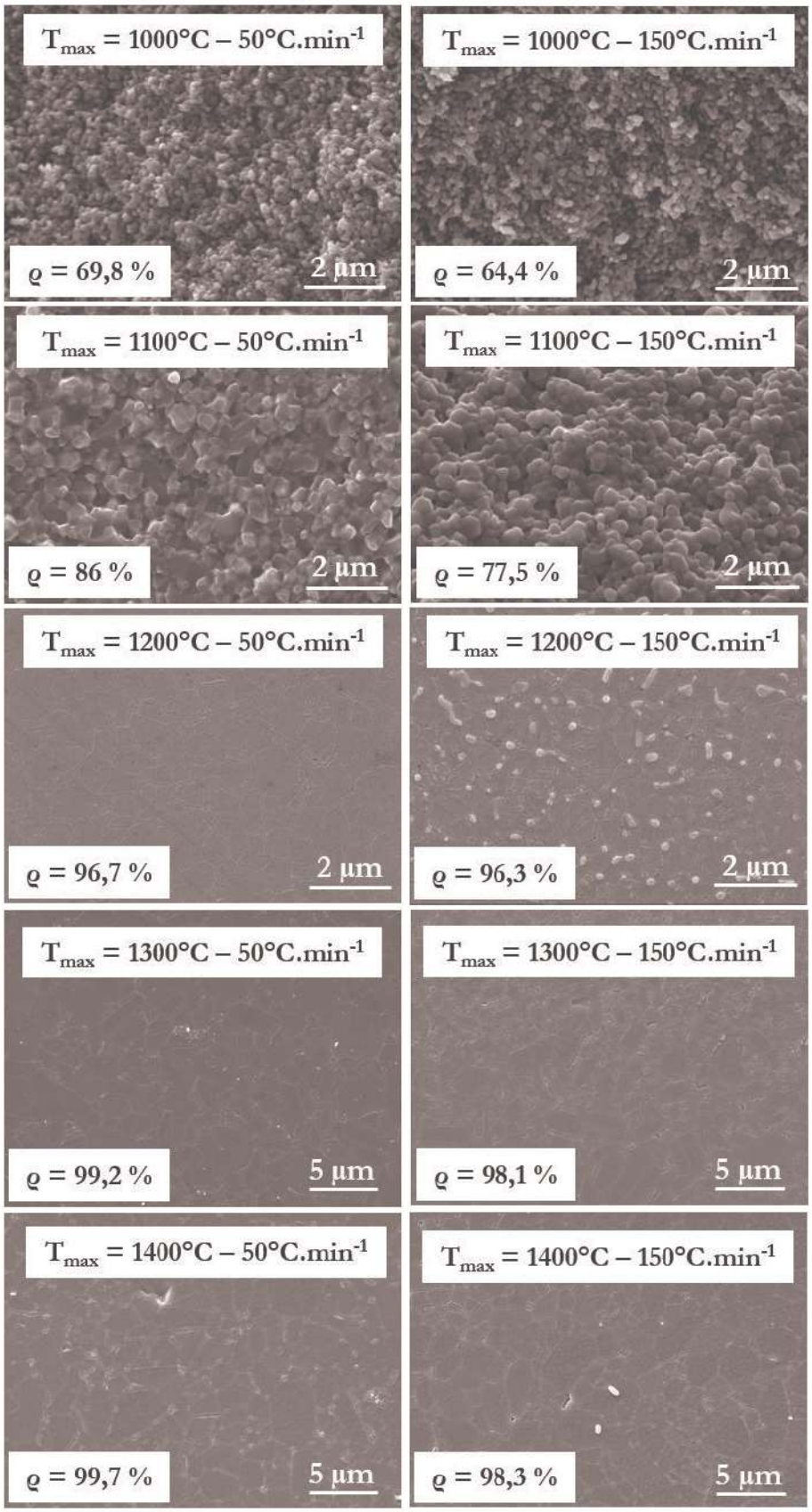


Figure 55 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons de BMA15 frittés en SPS

Cette observation est à mettre en parallèle avec la différence de valeur de densité relative pour les deux vitesses à cette température. A 1200°C, les microstructures correspondantes aux deux rampes présentent des grains dont la distribution en taille commence à être hétérogène. Ce phénomène peut être relié à la différence de mobilité des joints de grains et des porosités. La croissance des grains peut s'accélérer lorsque les joints de grains ne sont plus freinés par la porosité. Si la répartition des pores n'est pas homogène, alors la croissance granulaire de certains grains peut devenir anormale. Cette répartition hétérogène des porosités pourrait provenir de l'application de la pression mécanique dès le début du frittage sur les échantillons d'alumine α préfrittés. Cette croissance anormale continue pour les températures de frittage de 1300 et 1400°C, en accord avec la loi de Laplace. Les gradients de contraintes existant dans les petits grains (forte courbure des joints de grains) favorisent un transport de matière vers les plus gros grains, conduisant à la disparition des plus petits.

Cette croissance anormale ne concerne cependant qu'une quantité minime de grains comme peut en témoigner la Figure 56.

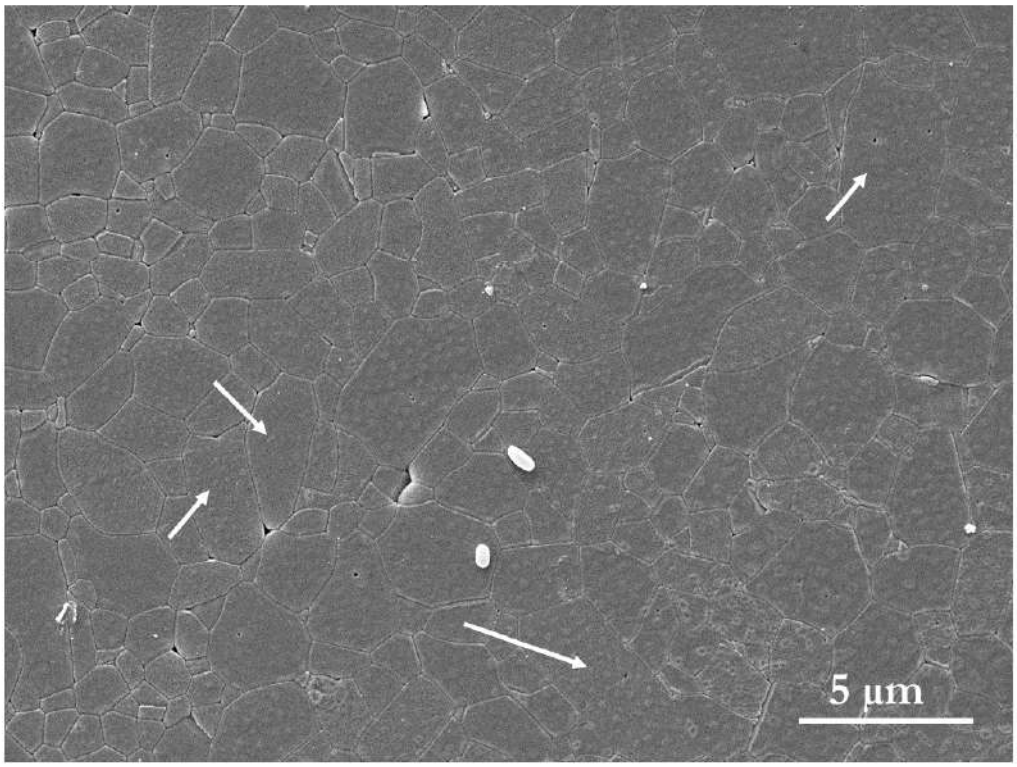


Figure 56 : Micrographie MEB d'une microstructure d'un échantillon fritté en SPS (Tmax = 1400°C – HR = 150°C.min^{-1}). Les flèches blanches désignent les grains ayant subies une croissance anormale.

L'évolution de la taille de grains en fonction de la température pour les deux rampes de montée en température est tracée sur la Figure 57, pour le frittage SPS. Nous retrouvons une évolution similaire de la taille de grains entre 1000 et 1200°C pour les deux vitesses étudiées (50 et 150°C.min^{-1}). A 1300°C, l'écart observé entre les deux microstructures obtenues avec les deux rampes de montée en température témoigne d'un avancement du frittage différent. En effet, des tailles de

grains de 1,21 µm ± 0,07 µm et de 0,83 µm ± 0,1 µm sont mesurées respectivement pour la rampe à 50 et 150°C.min^{-1}. Enfin, à 1400°C, la taille de grains pour les deux vitesses est d'environ 1,4 µm.

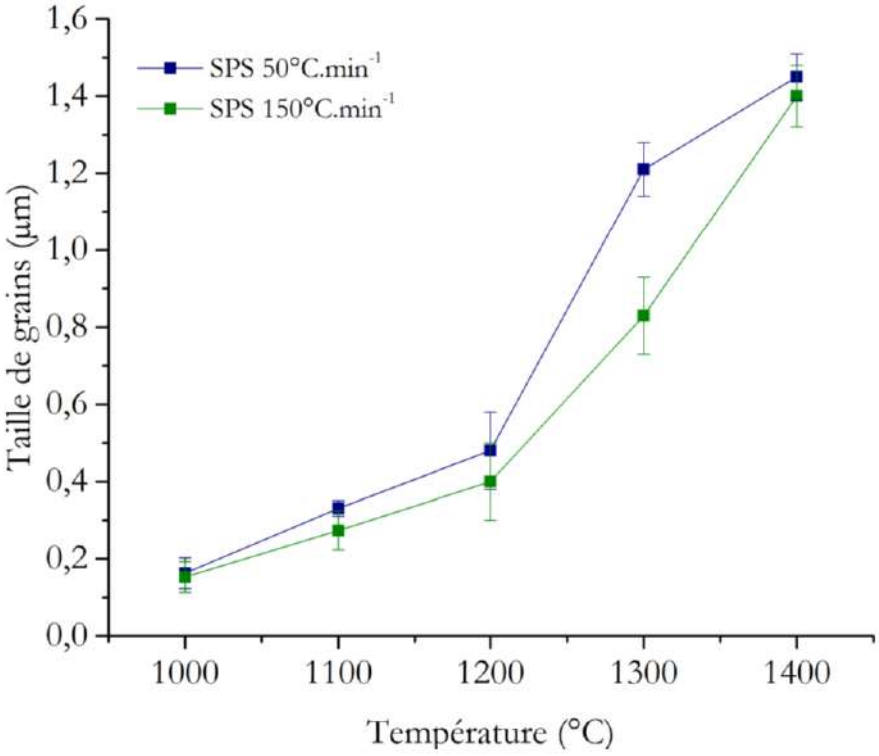


Figure 57 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température des échantillons BMA15 frittés en SPS

b- Le frittage SPS-SP

Les micrographies MEB des échantillons d'alumine α BMA15 frittés par SPS-SP de 1200 à 1600°C sont présentées Figure 58. Les microstructures, comparables à 1200°C, deviennent légèrement différentes à 1300°C. Nous observons que les grains sont de forme polyédrique et les cous apparaissent plus développés pour la rampe à 50°C.min^{-1} que pour la rampe à 150°C.min^{-1} où la microstructure est caractéristique du premier stade du frittage avec la formation des cous entre les particules de poudre. Ceci corrobore les résultats de densité relative précédemment exposés. A 1400°C, les microstructures sont de nouveau similaires et une forte croissance granulaire est observée. La taille des grains évolue ensuite plus rapidement pour la rampe à 50°C.min^{-1} où un fort grossissement granulaire est observé à 1500°C. A 1600°C la taille de grains atteinte pour les deux vitesses étudiées est analogue.

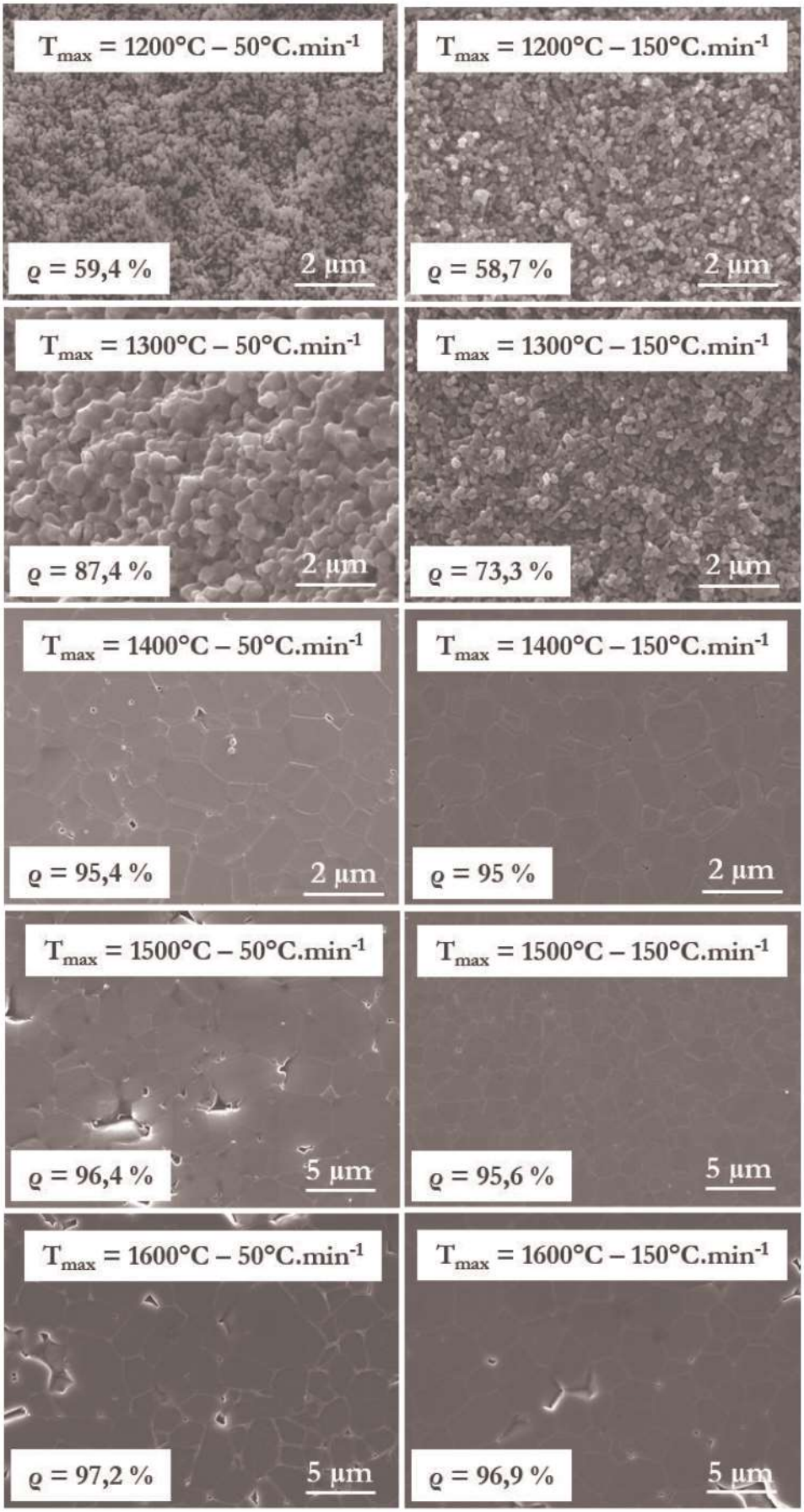


Figure 58 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons de BMA15 frittés en SPS-SP

La microstructure des échantillons les plus denses ne présente pas de croissance granulaire exagérée ce qui confirme, d'une part la qualité de l'empilement granulaire de départ des particules de poudres dans les préfrittés de nos échantillons et d'autre part, le rôle de la pression appliquée dans le cas du SPS classique qui pourrait favoriser des hétérogénéités de distribution de porosité au sein des échantillons et ainsi une croissance granulaire anormale.

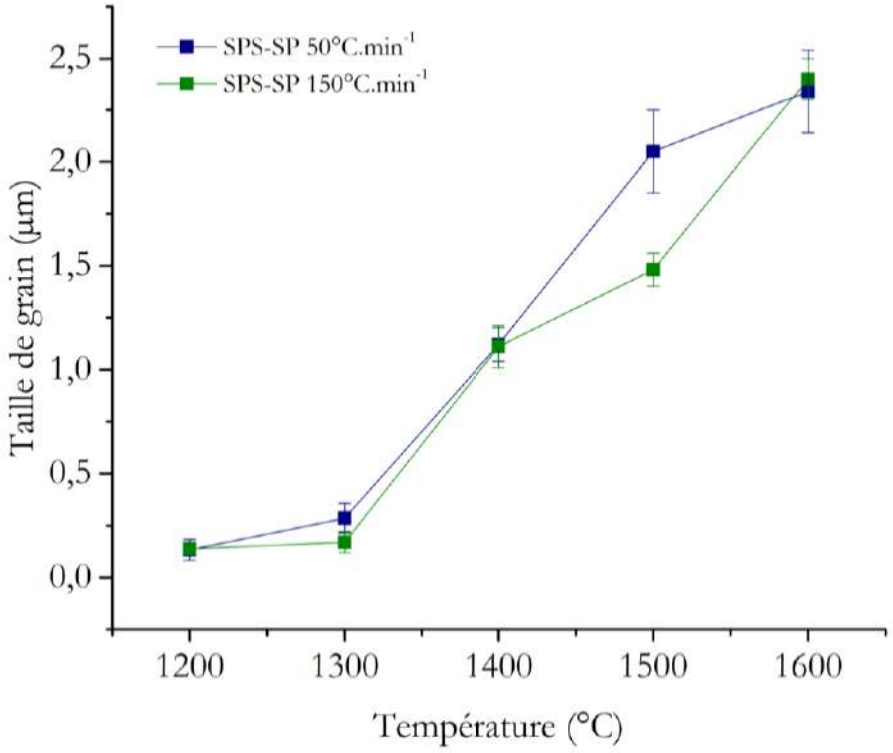


Figure 59 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température des échantillons BMA15 frittés en SPS-SP

La taille de grains en fonction de la température est tracée Figure 59 pour les deux rampes de montée en température. Une forte croissance granulaire est observée entre 1300 et 1400°C, la taille de grains passe de 0,29 µm ± 0,07 µm à 1,12 µm ± 0,08 µm pour 50°C.min^{-1} et de 0,17 µm ± 0,05 µm à 1,11 µm ± 0,1 µm pour 150°C.min^{-1}. A 1500°C un grossissement granulaire plus élevé pour la rampe à 50°C.min^{-1} conduit à une taille de grains de 2,05 µm ± 0,2 µm. Ce grossissement, plus faible à 150°C.min^{-1}, induit une taille de grains de 1,48 µm ± 0,08 µm. Pour finir, à 1600°C, la taille de grains pour les deux vitesses est d'environ 2,4 µm.

3) Bilan du frittage SPS et SPS-SP de l'alumine α

La densification et la microstructure d'échantillons d'alumine α frittés par SPS et par SPS-SP ont été étudiées avec des cycles de frittage non isothermes. Les courbes de densification obtenues avec ces deux techniques montrent une influence de la rampe de montée en température sur la cinétique de début de frittage. Cette influence se retrouve aussi dans le dernier stade du frittage en SPS classique. Nous avons mis en évidence l'effet positif de la pression appliquée (40 MPa) sur la densification des échantillons BMA15.

Les microstructures analysées au MEB ont révélé une morphologie de grains différente entre les deux techniques avec une croissance anormale en SPS. Cette croissance est à mettre en relation avec une application de la pression mécanique dès le début du cycle de frittage qui pourrait engendrer une distribution de porosité hétérogène au sein des échantillons d'alumine préfrittés.

Nous avons résumé les résultats de ces deux techniques de frittage SPS sous forme de cartographies de frittage. Pour le SPS, nos résultats sont comparés à ceux d'Aman *et al.* [99] et de Santanach *et al.* [85] (Figure 60a). L'évolution de notre trajectoire de frittage est comparable à celles de la littérature, confirmant la qualité de nos expérimentations et de nos observations. Pour le SPS-SP, les résultats expérimentaux sont comparés, comme pour le frittage pixélisé, aux travaux réalisés sur le frittage conventionnel de l'alumine α de Zuo *et al.* [58], Bernard-Granger *et al.* [60] et Wang et Raj [63] (Figure 60b). Nous observons qu'à partir de 90 % de densité relative la trajectoire de frittage obtenue en SPS-SP dévie fortement de celle de Bernard-Granger *et al.* en présentant un fort grossissement granulaire. Elle semble ainsi suivre la même tendance que celle de Wang et Raj.

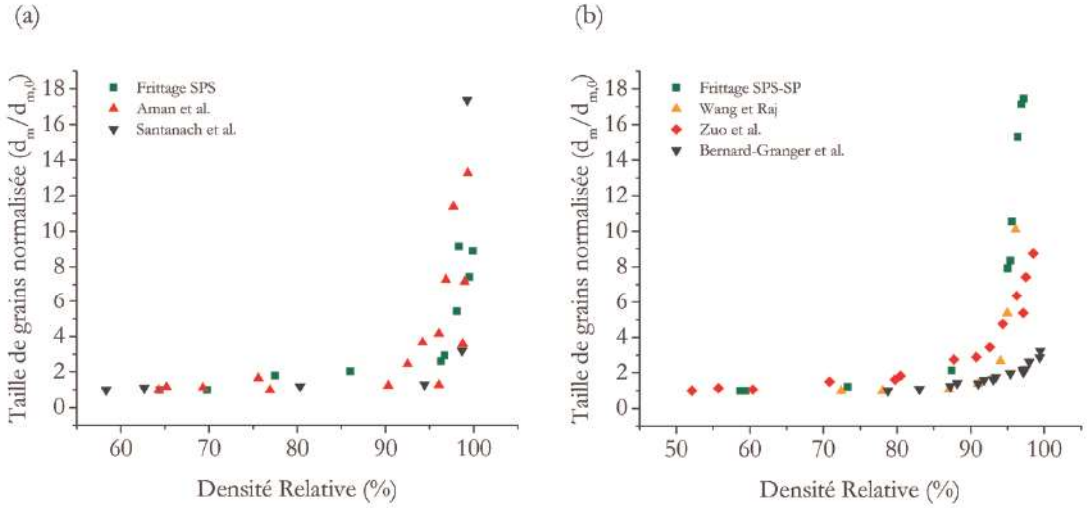


Figure 60 : Cartographies de frittage de l'alumine α : (a) SPS comparée à la littérature [85], [99] et (b) SPS-SP comparée au frittage conventionnel [58], [60], [63]

IV- Comparaison entre le frittage pixélisé et le frittage SPS

Un des objectifs de ces travaux de thèse est de positionner la technique de frittage pixélisé dans le paysage des techniques de frittage dites rapides. Une première comparaison entre le frittage pixélisé et le frittage SPS pour l'alumine α est donc menée.

En se concentrant tout d'abord sur l'évolution des courbes de densification (Figure 61) pour les trois techniques étudiées, nous mettons en évidence l'intérêt du frittage SPS, pour obtenir des échantillons totalement denses (d_{rel} > 99 % d_{th}) sans palier isotherme et avec une diminution de 200°C de la température de frittage par rapport aux deux autres techniques. L'apport de la pression en termes de densification est net mais le dispositif SPS en termes de mise en œuvre est lui beaucoup plus complexe que celui du frittage pixélisé. En ce qui concerne le SPS-SP, si cette méthode de frittage semble donner de meilleures densités que le frittage pixélisé à température équivalente, nous rappelons que nous avons mis en évidence un défaut dans la mesure en température pour cette technique. En fait, en prenant en compte un écart de + 75°C pour la température vue réellement par l'échantillon en SPS-SP, les valeurs de densités de SPS-SP se superposent aux points expérimentaux obtenus par frittage pixélisé. Cela est cohérent avec l'analyse réalisée à partir de l'étude dilatométrique qui montre que la densification de l'alumine par frittage SPS-SP et par frittage pixélisé correspond à des mécanismes de diffusion identiques et classiques de type diffusion aux joints de grains. En tout état de cause, le frittage pixélisé de l'alumine α peut être considéré comme un frittage rapide et conventionnel.

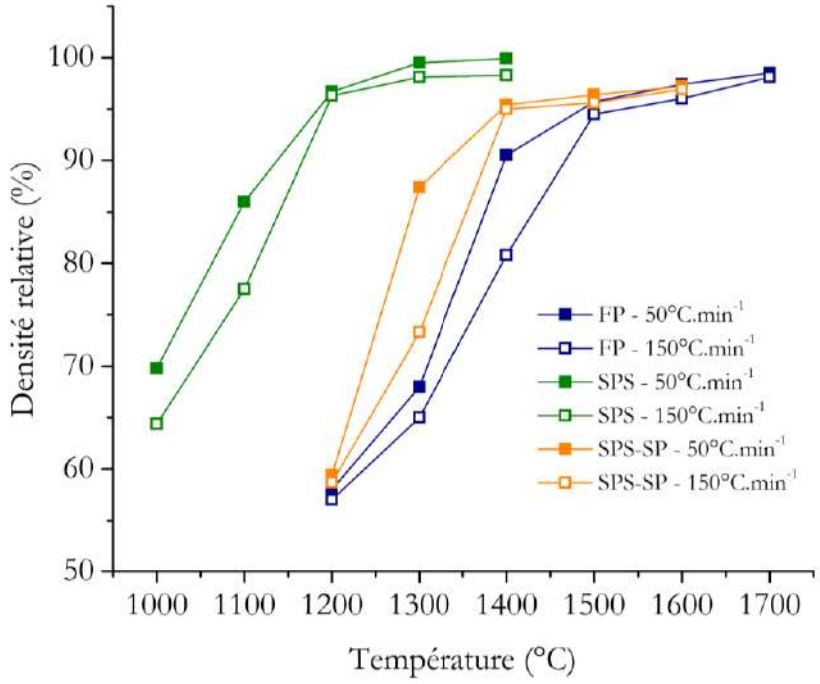


Figure 61 : Comparaison des différentes évolutions de la densité relative de l'alumine α en fonction de la température pour les trois techniques de frittage

La comparaison de l'évolution de la taille de grains dans les céramiques obtenues par les trois techniques est tracée Figure 62. Nous observons une croissance granulaire progressive et quasiment

identique jusqu'à une certaine température, et ce, quelle que soit la rampe de montée en température utilisée. Il existe ensuite un intervalle de température où la taille de grains est différente selon la vitesse utilisée. Cela pourrait s'expliquer par un temps de maintien différent à température élevée, dans un domaine où le mécanisme de croissance granulaire devient peu à peu prépondérant. Pour la température de frittage la plus élevée, le temps laissé aux matériaux est alors suffisant pour atteindre la même valeur de taille de grains pour les rampes de 50 et 150°C.min^{-1}. Par ailleurs, nous retrouvons un décalage de 200°C entre les valeurs de taille de grains obtenue par SPS et par le frittage pixélisé. La taille de grains apparait aussi moins élevée en frittage SPS malgré une microstructure présentant une croissance anormale (Figure 55). Une fois de plus, l'écart observé entre les courbes expérimentales obtenues en SPS-SP et en frittage pixélisé peuvent être attribué à une mesure approximative de la température.

En effet, pour une même température, l'écart de taille de grains entre le frittage SPS-SP et le frittage pixélisé pourrait être dû au fait que les échantillons ne soient pas réellement soumis à des cycles de frittage comparables.

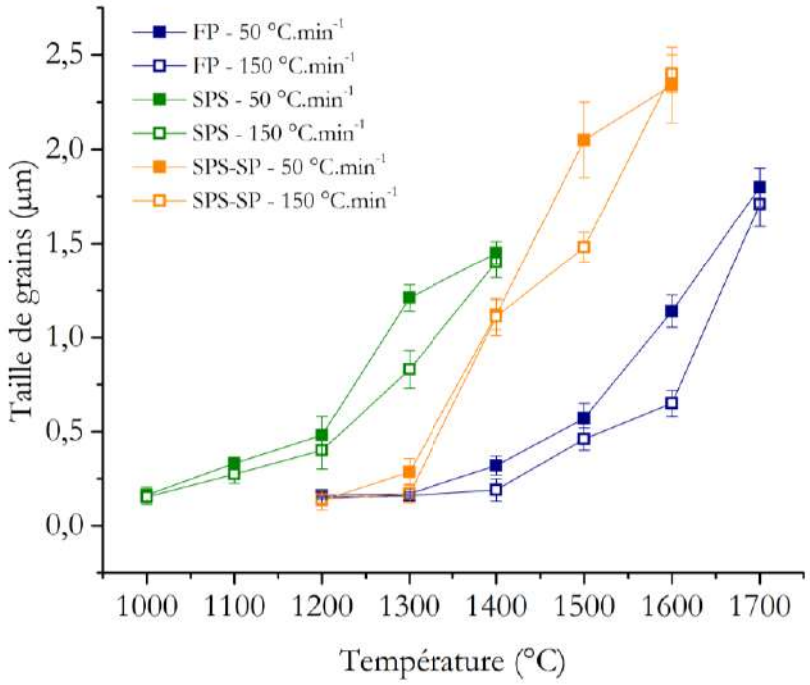


Figure 62 : Comparaison des différentes évolutions de la taille de grains de l'alumine α en fonction de la température pour les trois techniques de frittage

Enfin une comparaison des différentes cartographies de frittage obtenues par les trois techniques est tracée Figure 63. La croissance granulaire devient prépondérante à partir de 95 % de densité relative que ce soit en frittage pixélisé ou en frittage SPS et SPS-SP. Ceci est illustré par des traits pointillés. En revanche il demeure difficile de trouver une explication sur un écart de taille de grains aussi élevé entre la technique de frittage pixélisé et la technique de frittage SPS-SP ; des erreurs expérimentales peuvent être à l'origine de cet écart. Le grossissement de grains est, dans le cas de l'alumine α pure, inévitable et a déjà fait l'objet de nombreuses études (Figure 64) pour des techniques de frittage conventionnelles et de frittage SPS avec différents cycles de frittage. Dans

des conditions de frittage comparables, nous observons que la technique de frittage pixélisé est analogue à celle des frittages dits rapides, avec une possibilité de limitation de la croissance granulaire par des temps de densification rapides.

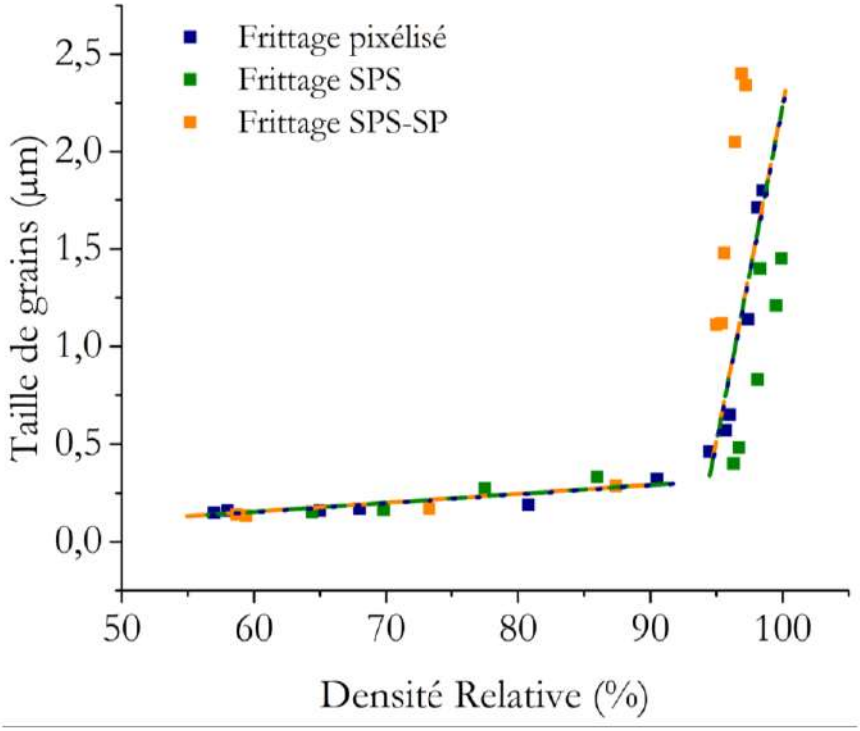


Figure 63 : Comparaison des cartographies de frittage de l'alumine α pour les trois techniques étudiées

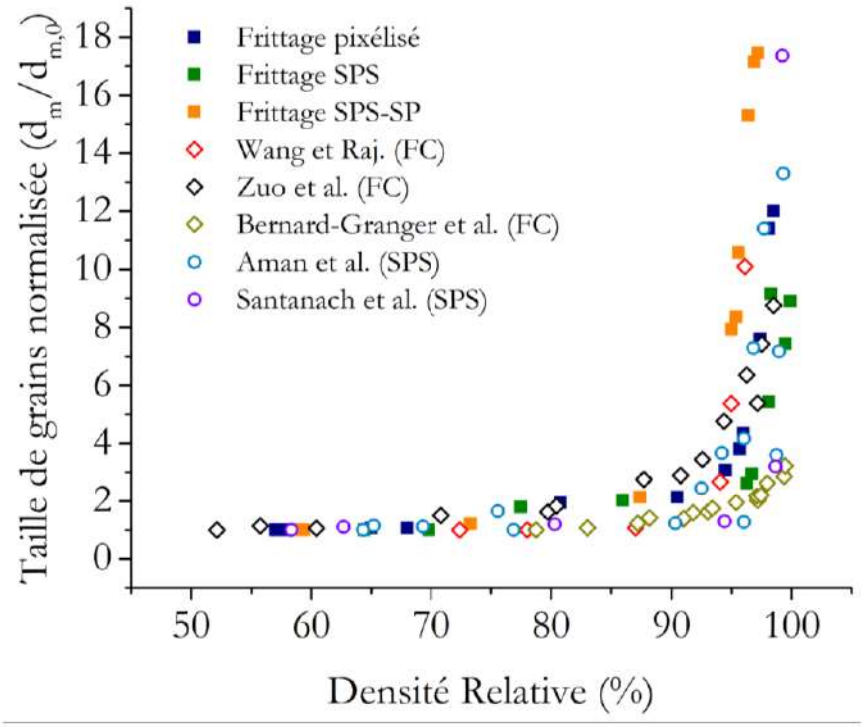


Figure 64 : Comparaison des cartographies de l'alumine a avec celles de la littérature (FC = Frittage conventionnel ; SPS = Frittage SPS)

V- Conclusion générale du chapitre III

Le frittage pixélisé de l'alumine α a donc été étudié dans ce troisième chapitre. Une étude dilatométrique préliminaire de crus préfrittés d'alumine α BMA15 a d'abord été mené. Elle nous a permis d'identifier les mécanismes de diffusion responsables de la densification mais aussi la détermination d'une MSC nous donnant accès à une extrapolation de la densification de l'alumine α pour des vitesses de chauffe beaucoup plus élevées (50 et 150°C.min^{-1}). Ces courbes théoriques nous ont permis de confirmer que le frittage pixélisé est un frittage conventionnel. Le frittage pixélisé de l'alumine α a ensuite été comparée au frittage SPS dans deux configurations (classique et sans pression). Les différents résultats sur la densification et la microstructure des échantillons frittés ont montré que le frittage pixélisé pouvait être considérer comme une technique de frittage dite rapide.

L'aspect modulable du four permet le frittage de matériaux présentant une taille ou une architecture différente de celle étudiée ici. C'est sur cet aspect que le frittage pixélisé peut se placer pour devenir une technique de choix dans le paysage des techniques de frittage rapides. Une illustration de ce concept de modularité peut être appréciée avec l'obtention d'un gradient de porosité sur une plaque d'alumine α, de dimension initiale 5 x 3 x 0,5 cm (L x l x e). Pour ce faire le dispositif du four pixélisé a été modifié avec l'utilisation de trois thermocouples ainsi que deux résistantes chauffantes (Figure 65). Ces deux résistances, associées chacune à un thermocouple C, sont placées aux deux extrémités de la plaque d'alumine α. Un troisième thermocouple permet de suivre en temps réel la température au centre de la plaque.

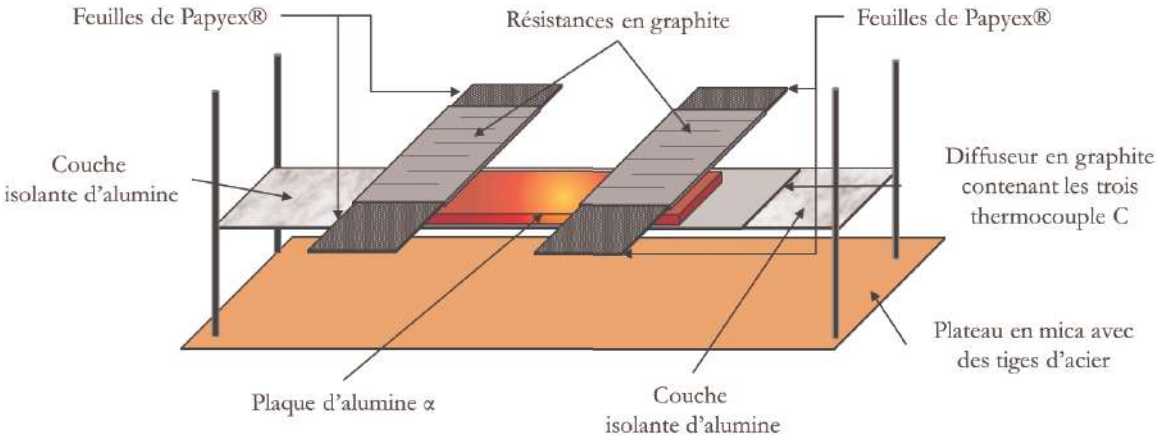


Figure 65 : Schéma simplifié du dispositif de frittage pixélisé destiné aux plaques d'alumine

L'expérimentation consiste à introduire un gradient de porosité via l'application d'un gradient de température au sein du matériau. La plaque est préalablement chauffée à 1000°C par les deux résistances. Un apport de chaleur de 1600°C à une vitesse de chauffe de 150°C.min^{-1} est ensuite porté à une extrémité de la plaque d'alumine α repéré d'un « 1 » sur la Figure 66a. Les autres températures présentes sur cette figure correspondent à la température relevée par les deux thermocouples, situés au centre (« 5 » sur la Figure 66a) et à l'autre extrémité (« 10 » sur la Figure 66a) de la plaque, lorsque la température de 1600°C est atteinte dans la zone « 1 ».

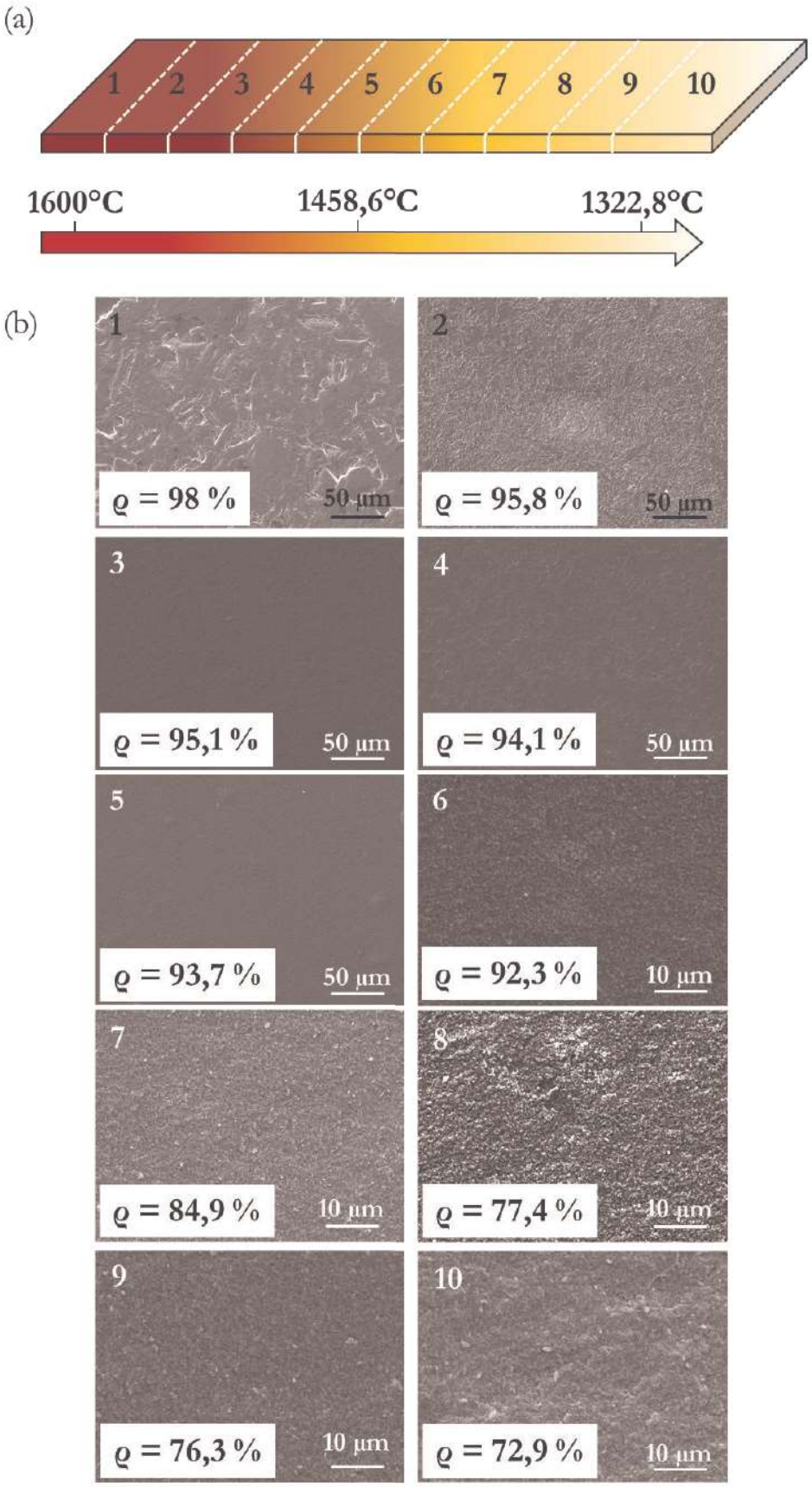


Figure 66 : (a) Schéma du gradient thermique imposé à la plaque d'alumine. (b) Micrographies MEB. Les numéros présents sur les micrographies MEB correspondent aux différentes zones étudiées de la plaque d'alumine α

Une fois cette température atteinte les résistances chauffantes s'éteignent et le refroidissement du matériau s'effectue. La plaque d'alumine est obtenue par slipcasting (Chapitre 2), d'un lot de poudre BMA15 polluée en silice. Nous avons vu précédemment (Chapitre 1 et 3) que la présence de silice est responsable d'une microstructure caractéristique à partir de 1600°C (croissance anormale et exacerbée des grains). Cette pollution va donc nous servir de marqueur thermique permettant de valider la véracité de nos résultats. Notons que la forme de la pièce, une fois le traitement thermique effectué, est de forme trapézoïdale. La partie de la pièce ayant subi le retrait le plus important est l'extrémité soumise à la température la plus élevée lors du frittage. De plus, aucune fissure au sein de la plaque n'est à déplorer.

Les analyses MEB des microstructures ont été effectuées sur plusieurs zones de la plaque et la densité relative de chaque zone est indiquée sur la micrographie correspondantes (Figure 66b). La micrographie MEB correspondante à la zone « 1 » montre bien qu'une température de 1600°C a été atteinte à cette extrémité de la plaque avec une microstructure caractéristique d'une pollution par la silice. Une diminution de la température est ensuite mesurée entre les zones 1 et 6 confirmée, d'une part par le changement de microstructure mais aussi de la densité relative qui diminue. Ce phénomène s'étend alors jusqu'à l'autre extrémité du matériau où une température de 1322,8°C est mesurée. La micrographie MEB correspondante est bien caractéristique d'un matériau poreux en accord avec une densité relative de 72,9 %. Ainsi l'évolution des microstructures et des densités relatives zones après zones témoigne bien de l'obtention d'un gradient de porosité généré de manière contrôlé par le gradient de température.

Ce travail exploratoire et préliminaire, offre une première vision concrète de la capacité adaptative et modulable du frittage pixélisé.

Chapitre IV

Etude du frittage de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y)

Ce chapitre présente le comportement au frittage de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y) pour trois techniques de frittage : le frittage pixélisé, le frittage SPS classique (SPS), et le frittage SPS sans pression appliquée sur l'échantillon à fritter (SPS-SP).

I- Frittage conventionnel de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y)

Les expériences dilatométriques menées sur les préfrittés de zircone yttriée 3 %mol (BSZ3Y) sont réalisées, comme dans le cas de l'alumine α, avec trois rampes de montée en température différentes (2, 10 et 20°C.min^{-1}) jusqu'à une température de 1550°C sans isotherme.

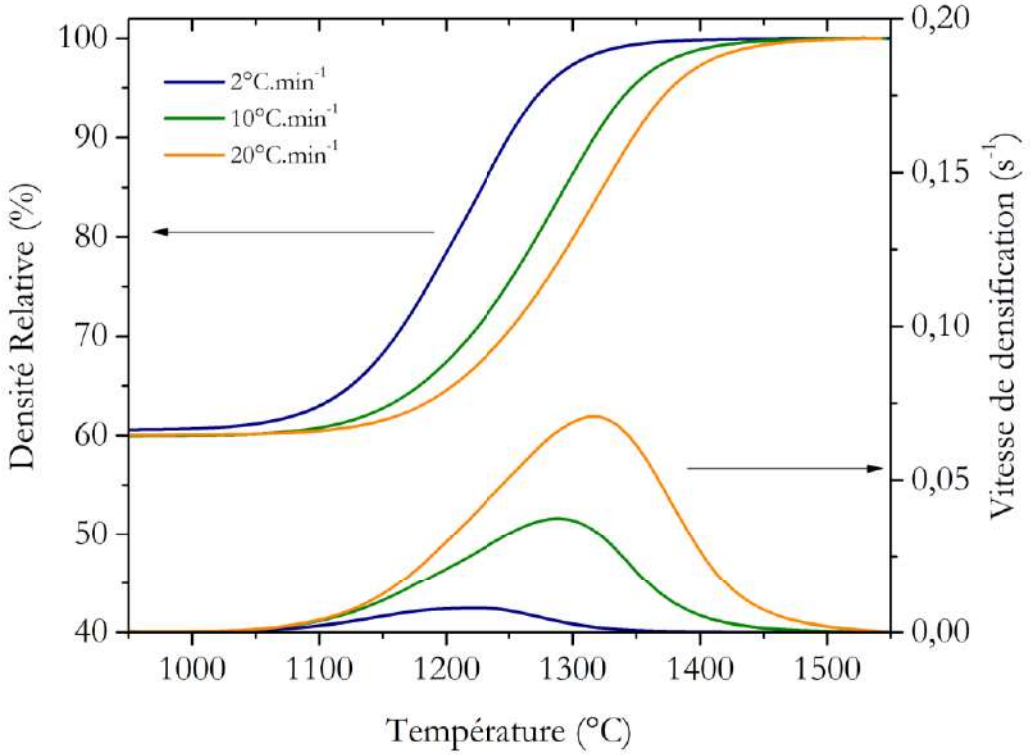


Figure 67 : Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y) pour différentes rampes de montée en température

Ces différentes rampes permettront la détermination du nombre et du type de mécanismes diffusionnels relatifs au frittage de cette zircone BSZ3Y par les méthodes de la CHR et de la MSC. Comme discuté dans le chapitre 1, l'augmentation de la vitesse de chauffe se traduit par un déplacement des courbes dilatométriques et des vitesses de densification vers les températures plus élevées (Figure 67).

1) Méthode de Wang et Raj (CHR) : BSZ3Y

La méthode de la CHR [63] est donc utilisée, comme dans le chapitre précédent, pour déterminer l'énergie d'activation apparente du (ou des) mécanisme(s) opérant durant le frittage conventionnel de préfrittés BSZ3Y. Les diagrammes d'Arrhenius obtenus sont tracés Figure 68 pour des densités relatives comprises entre 65 et 90 %. L'énergie d'activation apparente (E_a) demeure constante au cours de la densification avec une valeur de 454 kJ.mol^{-1}. D'après les valeurs d'énergie d'activation citées dans le chapitre 1 de ce manuscrit, nous sommes en présence d'un

mécanisme de diffusion aux joints de grains tout au long du frittage des échantillons préfrittés BSZ3Y.

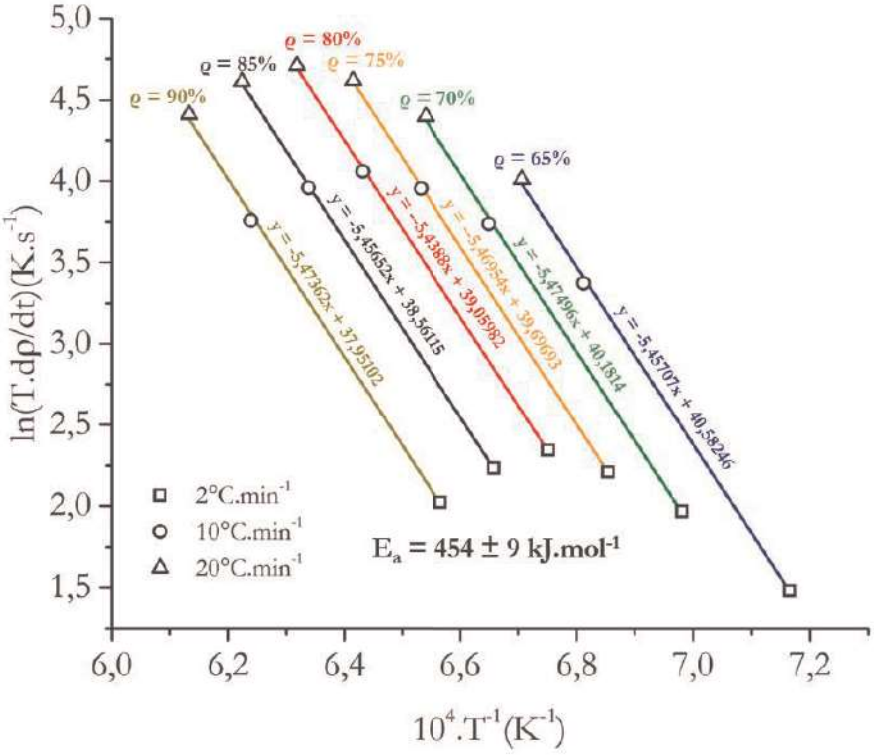


Figure 68 : Diagramme d'Arrhenius des vitesses de densification à différentes densités à partir des courbes dilatométriques obtenus avec trois rampes de montée en température pour la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y)

2) Méthode de la *Master Sintering Curve* (MSC) : BSZ3Y

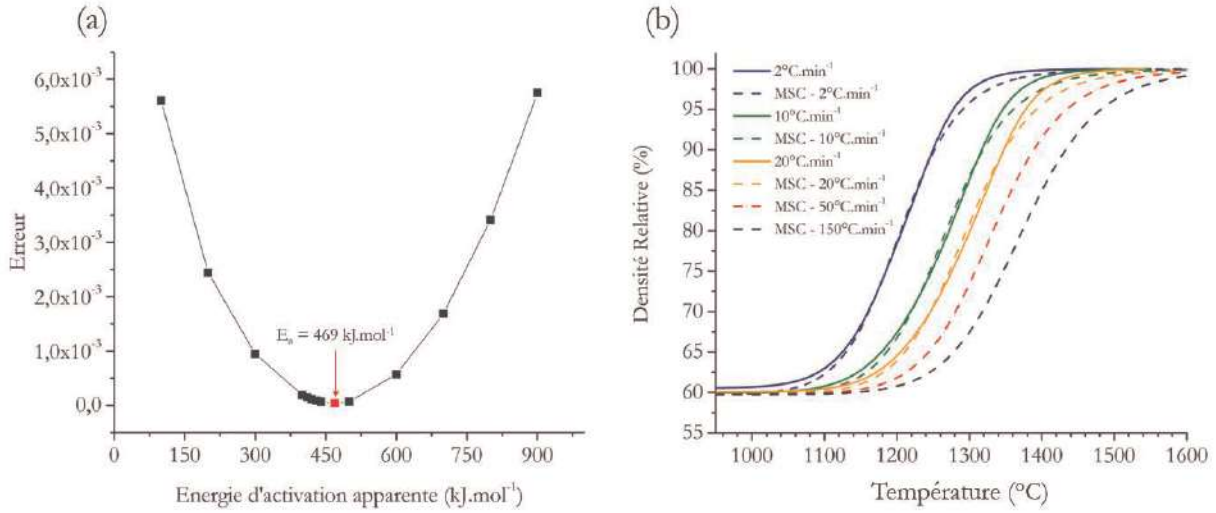


Figure 69 : (a) Erreur déterminée par la méthode des moindres carrées en fonction de l'énergie d'activation apparente et (b) Courbes de densification expérimentales et calculées avec la MSC obtenues pour la zircone BSZ3Y

La méthode de la MSC développée par Su et Johnson [67] permet de déterminer une énergie apparente d'activation de 469 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est proche de celle de Mazaheri *et al.* [147], qui trouvent E_a = 485 kJ.mol^{-1}. Selon eux, leur valeur est une valeur moyenne prenant en compte différents mécanismes de frittage superposés comme cela a été proposé par Bernard-Granger *et al.* [5], à savoir une réaction d'interface ainsi qu'une diffusion aux joints de grains. De la même manière que pour l'alumine α, le lissage analytique est réalisé avec la formule de Blaine *et al.* [180]. L'utilisation de la méthode des moindres carrés permet de déterminer la valeur de l'E_a donnant lieu à une superposition entre la courbe analytique et les courbes expérimentales (Figure 69a). La Figure 69b montre que la cohérence entre les courbes calculées et les courbes expérimentales n'est plus optimale au-delà de 90 % de densité relative. L'extrapolation des courbes de densification pour des vitesses de 50 et 150°C.min^{-1} est également tracée.

II- Frittage pixélisé de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y)

Le frittage pixélisé des préfrittés BSZ3Y a été réalisé pour six températures maximales avec deux rampes de montée en température (50 et 150°C.min^{-1}). Une mauvaise calibration du thermocouple C a eu pour incidence une sous-estimation de la mesure de température de frittage. Les températures réelles de frittage sont les suivantes : 1125, 1225, 1325, 1425, 1525 et 1625°C. Un seul essai a été réalisé pour une condition particulière (T_{max} et vitesse de chauffe). Les échantillons frittés ne présentent pas de coloration noire relatif à une possible diffusion du carbone mais une légère coloration grisâtre à partir de 1525°C (le dispositif de frittage est présenté dans le chapitre 2 de ce manuscrit). Comme précédemment, l'étude du frittage pixélisé de la zircone yttriée à 3 %mol est présenté en deux parties : l'analyse de la densification puis celle de la microstructure.

1) Densification

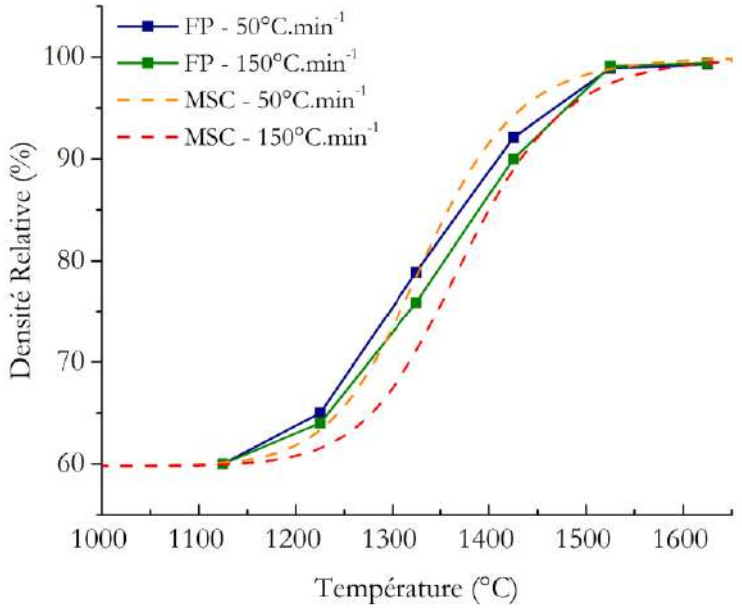


Figure 70 : Evolution de la densité relative des échantillons BSZ3Y traités en frittage pixélisé en fonction de la température maximale avec deux vitesses de montée (50 et 150°C.min^{-1}) et les courbes MSC correspondantes

L'évolution de la densité relative en fonction de la température pour les deux vitesses de chauffe (50 et 150°C.min^{-1}) est tracée Figure 70. Chaque mesure de densité relative a été effectuée trois fois sur le même échantillon par la méthode d'Archimède selon la norme NF EN 623-2. Un début de frittage est observé entre 1225 et 1325°C où une densité relative autour de 76 % est obtenue pour les deux rampes. Le passage à l'étape finale de densification s'opère entre 1425°C et 1525°C. Les courbes expérimentales évoluent lentement jusqu'à atteindre une valeur maximale proche des 100 % de densité relative à 1625°C. Nous n'observons pas d'écart significatif entre les courbes expérimentales et les courbes MSC. Au vu de la trajectoire de densification nous pouvons supposer que le frittage pixélisé de la zircone BSZ3Y est un frittage conventionnel. Une incertitude sur la valeur de la masse volumique des échantillons frittés est à signaler puisque le calcul de la densité relative de ces derniers ne tient pas compte de la possible évolution des taux de phases monoclinique (phase m), quadratique (phase q) et/ou cubique (phase c). Cette incertitude de mesure existe aussi dans le cas des frittages SPS et SPS-SP mais elle ne change pas les évolutions observées, ni nos interprétations.

2) Microstructures

Les micrographies MEB des différents échantillons frittés de 1325 à 1625°C sont observables sur la Figure 71. La morphologie des grains est identique à 1325°C pour les deux vitesses de chauffe et quelques cous de frittage sont visibles entre les grains. Nous sommes donc dans les premiers stades du frittage, ce qui est cohérent avec les valeurs de densité relative présentées dans la partie précédente. Les microstructures évoluent ensuite à 1425°C pour les deux rampes de montée en température. Les porosités ouvertes restent encore visibles pour la rampe à 150°C.min^{-1}, ce qui n'est plus le cas pour la rampe à 50°C.min^{-1} où seules des porosités fermées sont présentes. A 1525°C et 1625°C, les clichés MEB montrent des microstructures denses pour les deux vitesses de chauffe étudiées. Nous distinguons aussi deux types de grains bien distincts. Les premiers, caractéristiques d'une microstructure classique d'une zircone 3Y-TZP (Chapitre 1), situés dans le plan et les seconds qui apparaissent orientés en dehors du plan d'observation (avec un contraste plus important lié à cet effet de topologie).

Cet aspect de la microstructure apparait proche de ce que nous avons décrit dans le chapitre 1 pour le phénomène de vieillissement de la surface des échantillons frittés de zircone. Une micrographie MEB, avec un grossissement plus conséquent que les micrographies précédentes, est reportée Figure 72. Les flèches blanches (Figure 72) indiquent des macles caractéristiques d'une transformation martensitique quadratique-monoclinique.

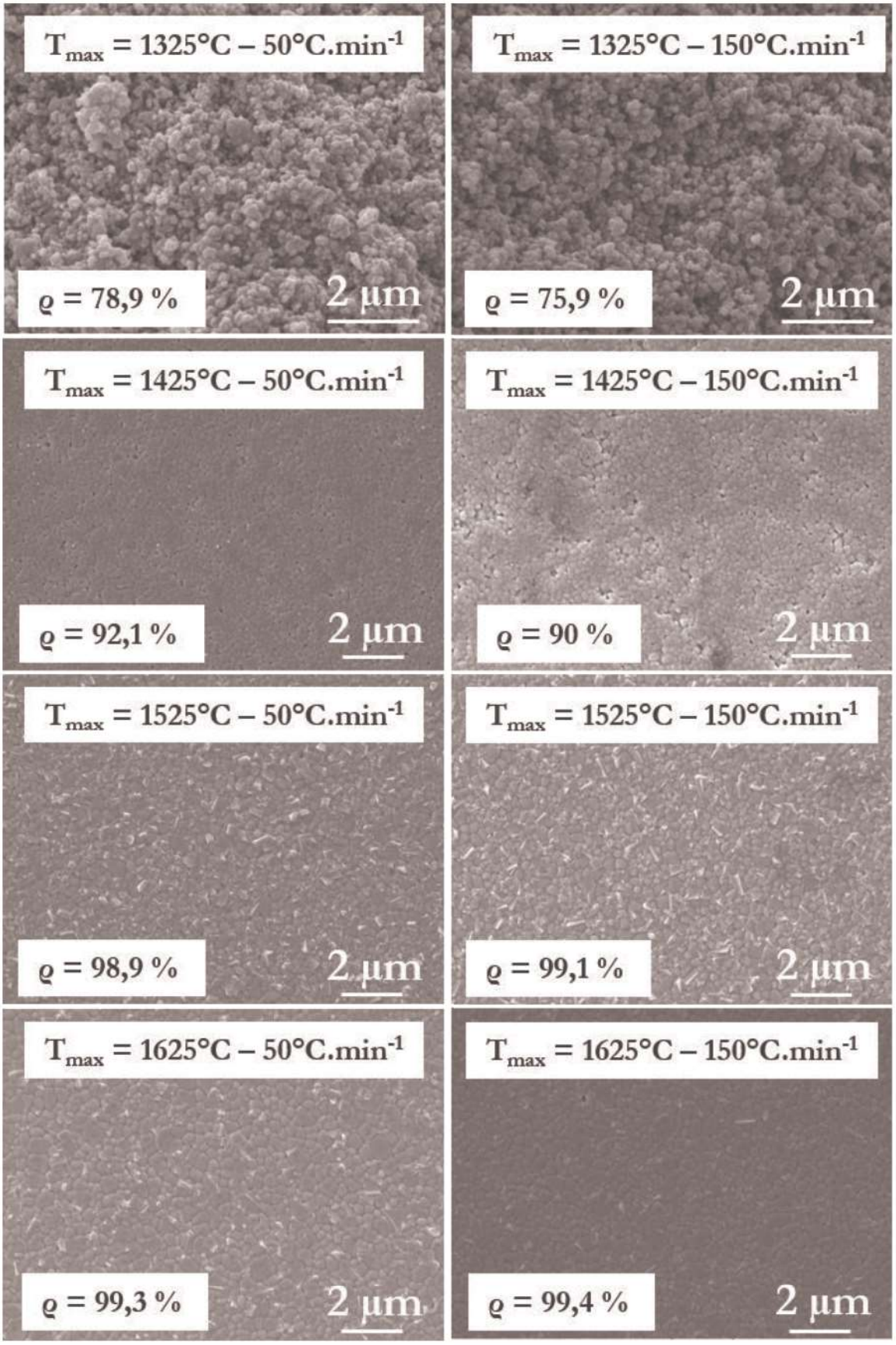


Figure 71 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons de zircone BSZ3Y obtenus par frittage pixélisé

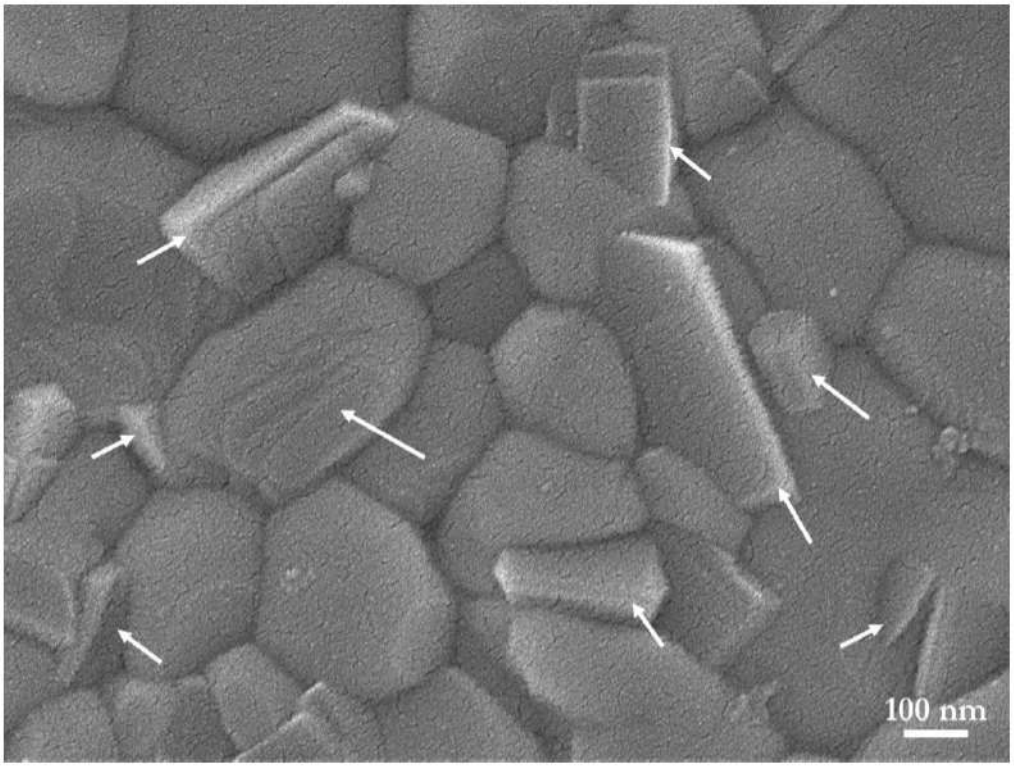


Figure 72 : Micrographie MEB d'une surface d'un échantillon BSZ3Y fritté en pixélisé (T_{max} = 1625°C, 50°C.min^{-1}). Les flèches blanches indiquent les grains vraisemblablement monocliniques.

L'évolution de la taille de grains en fonction de la température de frittage est tracée Figure 73. A 1325°C, la taille de grains est similaire et vaut 0,14 µm pour les deux rampes de montée en température. Nous remarquons une nette augmentation de la taille de grains à 1425°C pour les deux vitesses de chauffe. En effet, une taille de grains de 0,21 µm ± 0,01 µm est obtenue pour une rampe de 50°C.min^{-1} et 0,20 µm ± 0,01 µm pour la rampe de 150°C.min^{-1}. Cette augmentation coïncide avec le passage d'une porosité ouverte vers une porosité fermée observé à cette température Figure 70 et Figure 71. Encore une fois, la taille de grains pour les deux rampes est équivalente ce qui indique qu'il n'existe pas, à ce stade, d'influence directe de la vitesse de chauffe sur la croissance granulaire. A 1525°C, la taille de grains varie peu pour les deux rampes par rapport à la température précédente passant à 0,25 µm ± 0,01 µm pour 50°C.min^{-1} et 0,24 µm ± 0,01 µm pour 150°C.min^{-1}. Enfin, à 1625°C, une augmentation notable de la taille de grains est à remarquer. Cette fois-ci la taille de grains la plus élevée est obtenue pour la vitesse la plus lente. La taille de grains est alors de 0,32 µm ± 0,02 µm pour la rampe à 50°C.min^{-1} et de 0,27 µm ± 0,01 µm pour la rampe à 150°C.min^{-1}. Comme dans le cas de l'alumine α, l'écart de taille de grains entre les deux rampes pourrait provenir du temps de maintien différent dans ce domaine de température entre 1525°C et 1625°C.

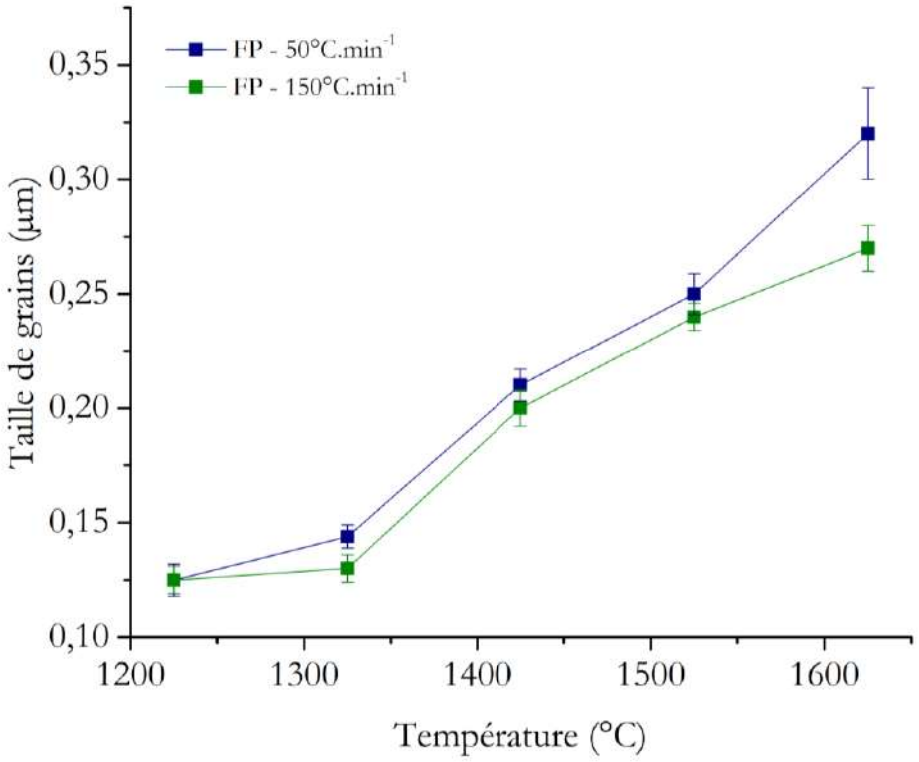


Figure 73 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température des échantillons BSZ3Y obtenus par frittage pixélisé

En mettant en parallèle l'évolution de la taille de grains et l'observation de grains de type monoclinique en surface des matériaux frittés, nous remarquons que le déclenchement de ce phénomène (transformation q-m) s'opère pour une taille de grains relativement faible par rapport aux zircones 3Y-TZP frittées qui sont citées dans la littérature [130]–[132] pour des domaines de température similaires.

Afin d'appréhender au mieux l'évolution cristallographique en phases m et q de nos échantillons de zircone durant nos différents cycles de frittage, une analyse en diffraction des rayons X (DRX) a été menée. Cette analyse est effectuée sur des échantillons n'ayant subi aucun traitement thermique ou de polissage après frittage. Nous avons tracé et superposé Figure 74, sept diffractogrammes de rayons X.

L'intervalle en 2θ entre 25 et 32° est pertinent pour suivre l'évolution des phases m et q en fonction du cycle de frittage. Les raies (-111) et (111) de la phase m sont observables pour 2θ = 28,2° et 31,4° et sont indexées sur la Figure 74 par des triangles rouges. La raie (101) de la phase q est observable à 2θ = 30,2°, indexé sur la Figure 74 par des losanges verts. Le rapport entre la phase m et la phase q (rapport m/q), reporté dans le Tableau 12, est évalué par la méthode RIR comme dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Ce rapport ne tient pas compte de la formation de la phase c.

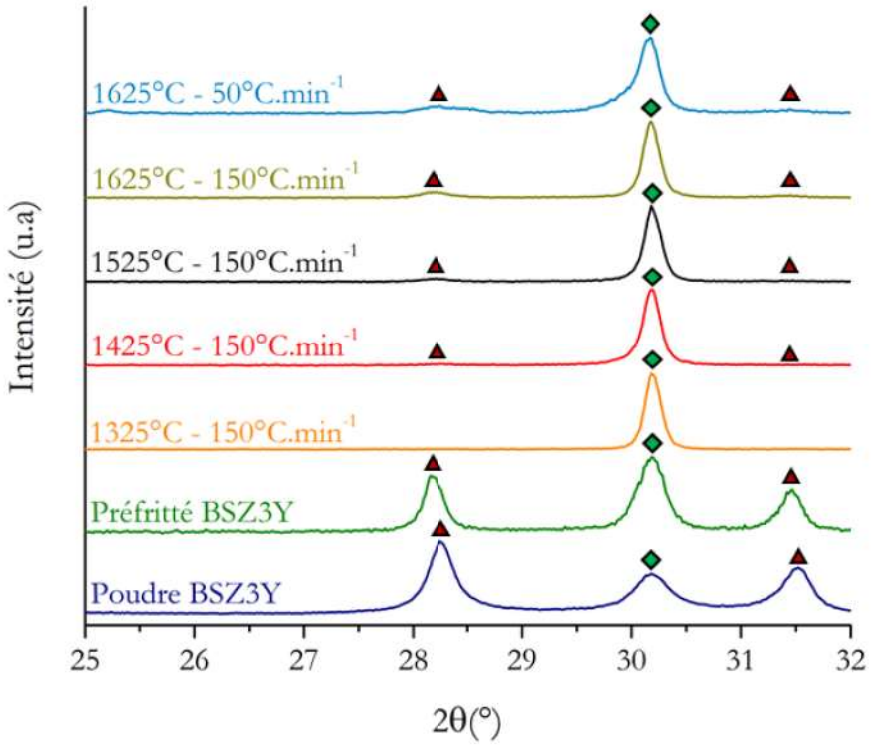


Figure 74 : Diffractogramme RX de la poudre, d'un préfritté et d'échantillons de zircone BSZ3Y obtenus par frittage pixélisé. Les triangles rouges et les losanges verts signalent respectivement les pics de la phase monoclinique et le pic de la phase quadratique

L'analyse DRX confirme tout d'abord que la poudre de départ n'a pas subi de traitement thermique à température élevée qui aurait permis de stabiliser l'ensemble de l'échantillon, durant sa préparation puisque le rapport m/q est élevé. Cela est confirmé par l'analyse des préfrittés BSZ3Y, traités thermiquement à 950°C, qui présentent encore un taux de phase m important avec un rapport m/q de 56 %at/44 %at. En frittage pixélisé, les pics de la phase m ne sont plus décelables après traitement à 1325°C. Le rapport m/q est alors de 0 %at/100 %at. Cela indique que la stabilisation complète de la phase quadratique à température ambiante a donc été obtenue pour un échantillon fritté autour de 1300°C. Nous pouvons ainsi faire l'hypothèse d'une distribution homogène des cations Y^{3+} au sein des grains de zircone BSZ3Y. Par la suite, lorsque la température de frittage augmente, le taux de phase m augmente de nouveau dans le rapport m/q.

L'hypothèse la plus plausible de cette (ré)apparition de la phase m, en considérant que notre zircone est une zircone 3Y-TZP, est le dépassement de la taille de grains critique, favorisant la transformation q-m au refroidissement. L'analyse DRX de l'échantillon fritté en pixélisé à 1625°C pour une rampe de 50°C.min^{-1} confirme, avec un taux de phase m plus élevé que celui d'un échantillon fritté à la même température avec une vitesse de chauffe plus rapide (150°C.min^{-1}), que la présence de cette phase m est dépendante, évidemment, du temps de maintien à température élevée et surtout de la taille de grains obtenue.

Tableau 12 : Valeurs du rapport phase monoclinique/phase quadratique pour la poudre de départ et les différents cycles de frittage

Température de frittage	Technique de frittage	Vitesse de chauffe	Rapport m/q
Poudre de départ BSZ3Y			75 %at / 25 %at
950°C	Four classique	0,5°C.min^{-1}	56 %at / 44 %at
1325°C	Frittage pixélisé	150°C.min^{-1}	0 %at / 100 %at
1425°C			5 %at / 95 %at
1525°C			8 %at / 92 %at
1625°C			12 %at / 88 %at
		50°C.min^{-1}	17 %at / 83 %at

Notre zircone présente ainsi une évolution cristallographique commune aux zircones 3Y-TZP étudiées dans la littérature [130]–[132]. Néanmoins la valeur correspondante à la taille de grains critique favorisant la transformation m-q est seulement de 0,2 µm. Cette valeur relativement faible, pour une zircone de type 3Y-TZP, pourrait témoigner soit d'un taux de dopant Y_2O_3 insuffisant soit d'une méthode de dopage inadaptée dans la stabilisation de la phase quadratique à température ambiante. La piste d'une zircone de type 2Y-TZP est cependant à écarter car un taux de phase m presque inexistant est décelé à 1325°C (domaine de coexistence q-m). Le vieillissement de surface, dû essentiellement au protocole de préparation pour l'observation MEB (polissage et traitement thermique) [137], est alors exacerbé par une transformation q-m facilitée à partir d'une taille de grains de 0,2 µm. Par conséquent des microstructures caractéristiques du vieillissement de surface de la zircone Y-TZP sont observables.

3) Bilan du frittage pixélisé de la zircone yttriée à 3 %mol

Le frittage pixélisé de la zircone yttriée à 3 %mol a été réalisé pour deux vitesses de chauffe rapides (50 et 150°C.min^{-1}). L'étude de la densification montre que le frittage pixélisé de la zircone BSZ3Y peut être décrit, à l'image de l'alumine α, comme un frittage conventionnel. Les résultats d'analyse des microstructures des échantillons BSZ3Y obtenus par frittage pixélisé ont révélé une évolution similaire des tailles de grains des deux rampes étudiées (50 et 150°C.min^{-1}) jusqu'à 1525°C. A 1625°C un écart conséquent entre la taille de grains pour les deux vitesses de chauffe est à observer. Cet écart peut être attribué à une différence de temps de maintien entre 1525 et 1625°C. Nous avons pu aussi constater une stabilisation insuffisante de la phase q au sein de nos échantillons de zircone. Pour prendre en compte les évolutions simultanées des densités et tailles de grains de nos échantillons, nous avons comparé nos points expérimentaux à ceux de Mazaheri *et al.* [131] et Bernard-Granger *et al.* [144] obtenus dans le cadre d'un frittage conventionnel, sous forme de cartographie de frittage (taille de grains en fonction de la densité relative) (Figure 75).

Une trajectoire unique et proche de celle de Mazaheri *et al.* [131] est obtenue pour le frittage pixélisé. Cela confirme que notre zircone est une zircone de type Y-TZP. La croissance granulaire est donc uniquement dépendante de la densité relative. Une nouvelle fois, le frittage pixélisé

s'apparente bien à un frittage conventionnel mais avec des rampes de montée en température très rapides.

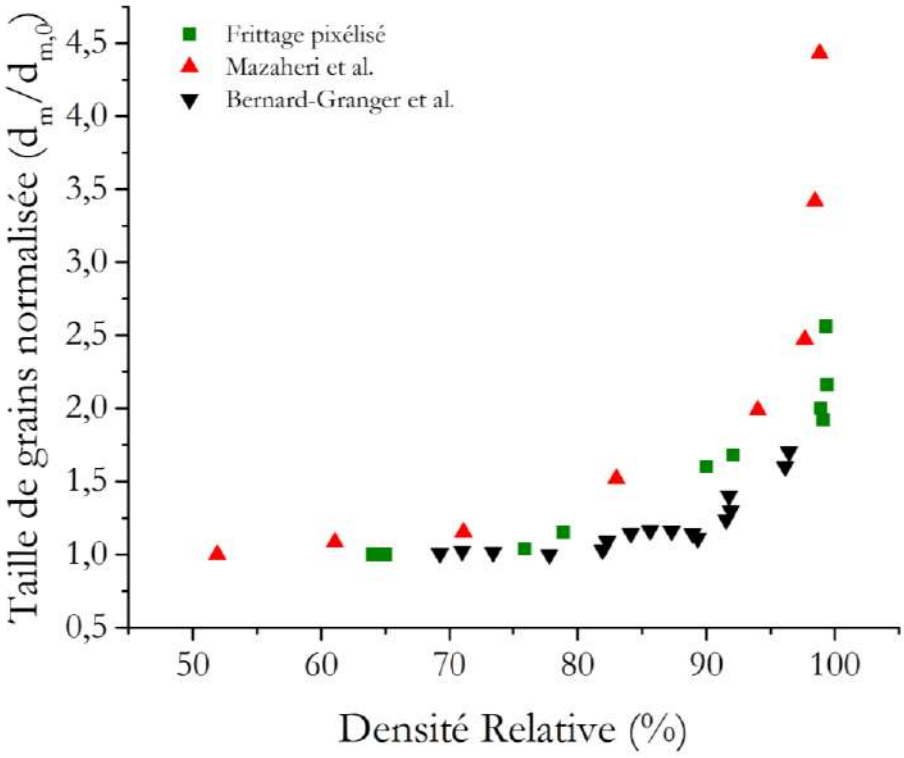


Figure 75 : Comparaison des cartographies de frittage obtenues par frittage pixélisé et par frittage conventionnel pour une zircone de type 3Y-TZP [131], [144]

III- Frittage SPS de la zircone yttriée à 3 %mol (BSZ3Y)

Le frittage SPS des pastilles préfrittées de la zircone BSZ3Y a été réalisé avec les deux configurations décrites dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Le frittage SPS classique (SPS) sera étudié de 1000 à 1400°C, le frittage SPS sans pression (SPS-SP) de 1100 à 1500°C avec deux rampes de montée en température, 50 et 150°C.min^{-1}. La rampe de descente en température est différente selon la technique utilisée. Elle sera de 25°C.min^{-1} pour le frittage SPS et 100°C. min^{-1} pour le frittage SPS-SP. Un refroidissement plus lent pour le frittage SPS permet d'obtenir un matériau fritté sans fissuration. Tous les essais SPS et SPS-SP ont été réalisées sous vide. Un seul essai a été réalisé pour une condition particulière (T_{max} et vitesse de chauffe). Comme pour le frittage pixélisé, les échantillons frittés ne présentent pas de coloration noire.

1) Densification

a- Le frittage SPS classique

L'évolution de la densité relative en fonction de la température pour les deux vitesses de chauffe 50 et 150°C.min^{-1} est tracée Figure 76a. Chaque mesure de densité relative a été effectuée

trois fois sur le même échantillon par la méthode d'Archimède selon la norme NF EN 623-2. Comme pour l'alumine α, une densification dès 1000°C est observée pour les deux rampes. L'origine de cette augmentation de densité relative peut être créditée au réarrangement particulaire dû à l'application de la contrainte mécanique (40 MPa) sur les préfrittés de zircone BSZ3Y. A 1100°C, une densité relative autour de 95 % est déjà observée pour les deux vitesses de chauffe étudiées. Le frittage de la zircone BSZ3Y est donc quasiment abouti entre 1000 et 1100°C dans nos conditions SPS. La Figure 76b confirme cette observation avec une vitesse de déplacement des pistons maximale dans ce domaine de température pour les deux rampes. Les courbes de densification se rejoignent ensuite à 1200°C où la densité relative s'approche de 100 %. A partir de cette température la densité relative des échantillons frittés n'évolue quasiment plus. Ainsi comme dans l'étude de Bernard-Granger *et al.* [153], présentée dans le chapitre 1, trois zones se distinguent : céramique poreuse entre 1000 et 1100°C, partiellement dense entre 1100 et 1200°C et entièrement dense à partir de 1200°C.

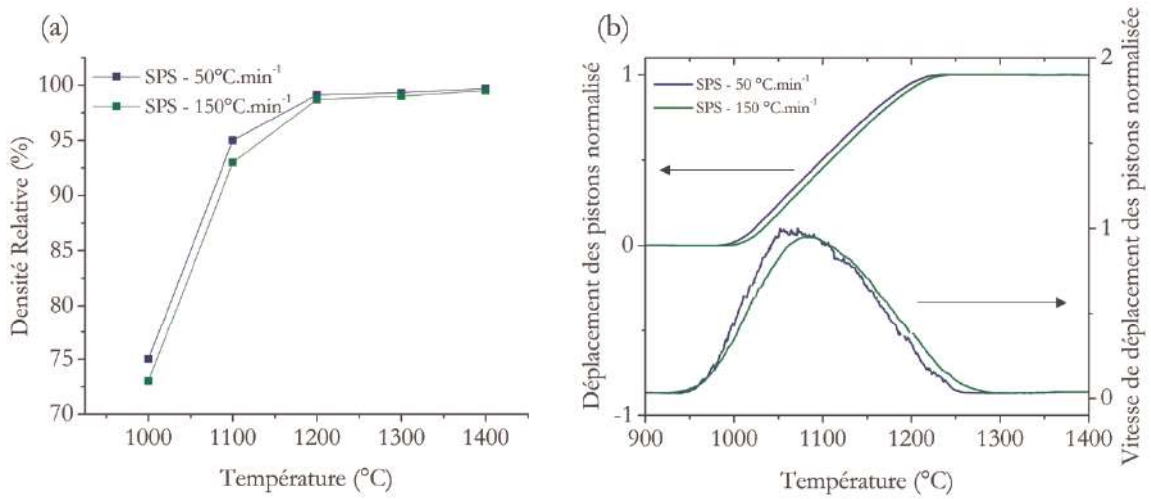


Figure 76 : (a) Evolution de la densité relative des échantillons de zircone BSZ3Y frittés en SPS classique en fonction de la température maximale avec deux vitesses de montée (50 et 150°C.min^{-1}) ; (b) Evolution du déplacement et de la vitesse de déplacement des pistons SPS en fonction de la température pour un cycle de frittage jusqu'à 1400°C avec une rampe de montée en température de 50 et 150°C.min^{-1}

b- Le frittage SPS-SP

L'évolution de la densité relative en fonction de la température est tracée Figure 77 pour des échantillons de zircone frittés en SPS-SP avec deux vitesses de chauffe 50 et 150°C.min^{-1}. Chaque mesure de densité relative a été effectuée trois fois sur le même échantillon par la méthode d'Archimède selon la norme NF EN 623-2. Le dispositif SPS-SP étant considéré comme un frittage conventionnel (Chapitre 3), les courbes théoriques (MSC) correspondantes aux deux rampes de montée en température sont aussi tracées.

Nous observons un début de densification à 1200°C avec une densité relative égale à 70 % pour les deux rampes étudiées. A 1300°C une augmentation significative de la densité relative est à remarquer. En effet les rampes de 50 et 150°C.min^{-1} conduisent respectivement à des densités

relatives de 88,9 et 85 %. C'est donc entre 1200 et 1300°C que s'initie le frittage de la zircone BSZ3Y en SPS-SP. A 1400°C, la densité relative des échantillons augmente significativement pour les deux rampes atteignant 95 % et indiquant le passage d'une porosité ouverte à une porosité fermée entre 1300 et 1400°C.

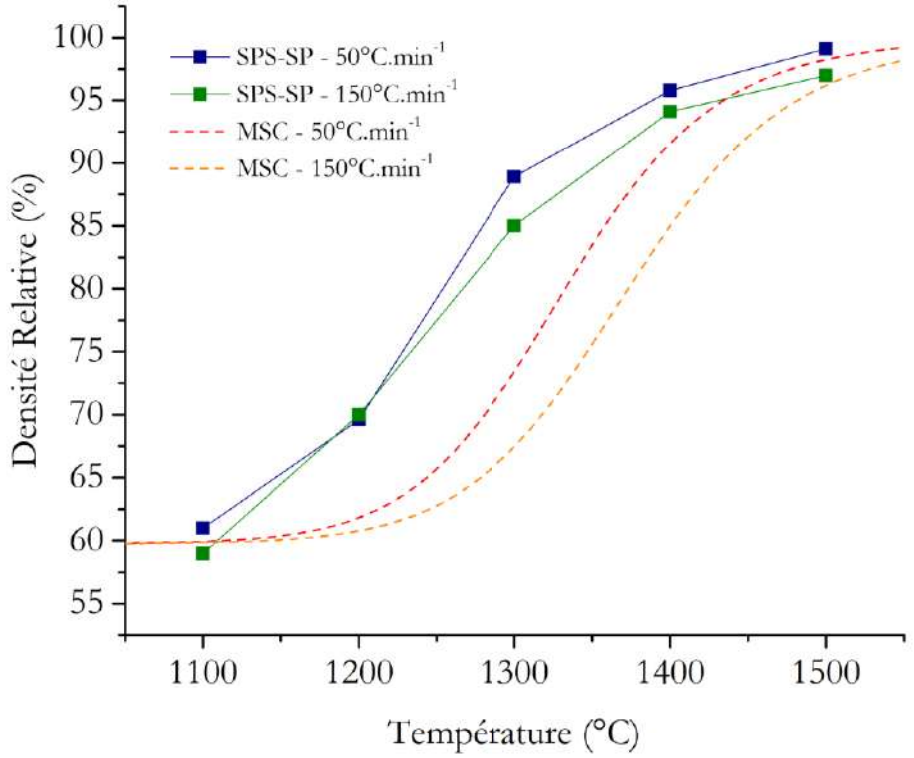


Figure 77 : Evolution de la densité relative des échantillons de zircone BSZ3Y frittés en SPS-SP en fonction de la température maximale avec deux vitesses de montée (50 et 150°C.min^{-1}).

Enfin à 1500°C, la densité relative obtenue avec la rampe à 150°C.min^{-1} est de 97 % contre 99,1 % pour la rampe à 50°C.min^{-1}. Nous remarquons un décalage important entre les courbes de densifications expérimentales et théoriques (MSC). Comme précédemment (Chapitre 3), un écart en température dû à la méthode de mesure de température utilisée dans le dispositif SPS et SPS-SP (caméra optique infrarouge) est vraisemblablement à l'origine de ce décalage.

La densification de la zircone BSZ3Y a donc été étudiée pour deux types de frittage SPS : classique et sans pression. Une nouvelle fois, nous avons mis en évidence le rôle de la pression dans l'obtention de matériaux entièrement denses avec une température de frittage abaissée par rapport un frittage conventionnel. L'influence de la vitesse de montée en température est faible voire quasiment nulle pour les deux dispositifs étudiés, comparée à celle observée pour l'alumine α notamment dans les premiers stades de frittage.

2) Microstructures

a- Le frittage SPS classique

Les micrographies MEB des échantillons BSZ3Y frittés en SPS sont présentées Figure 78. A première vue, ces microstructures sont semblables pour les deux vitesses de montée en

température, en accord avec les courbes de densification qui montrent que les densités relatives sont similaires quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée.

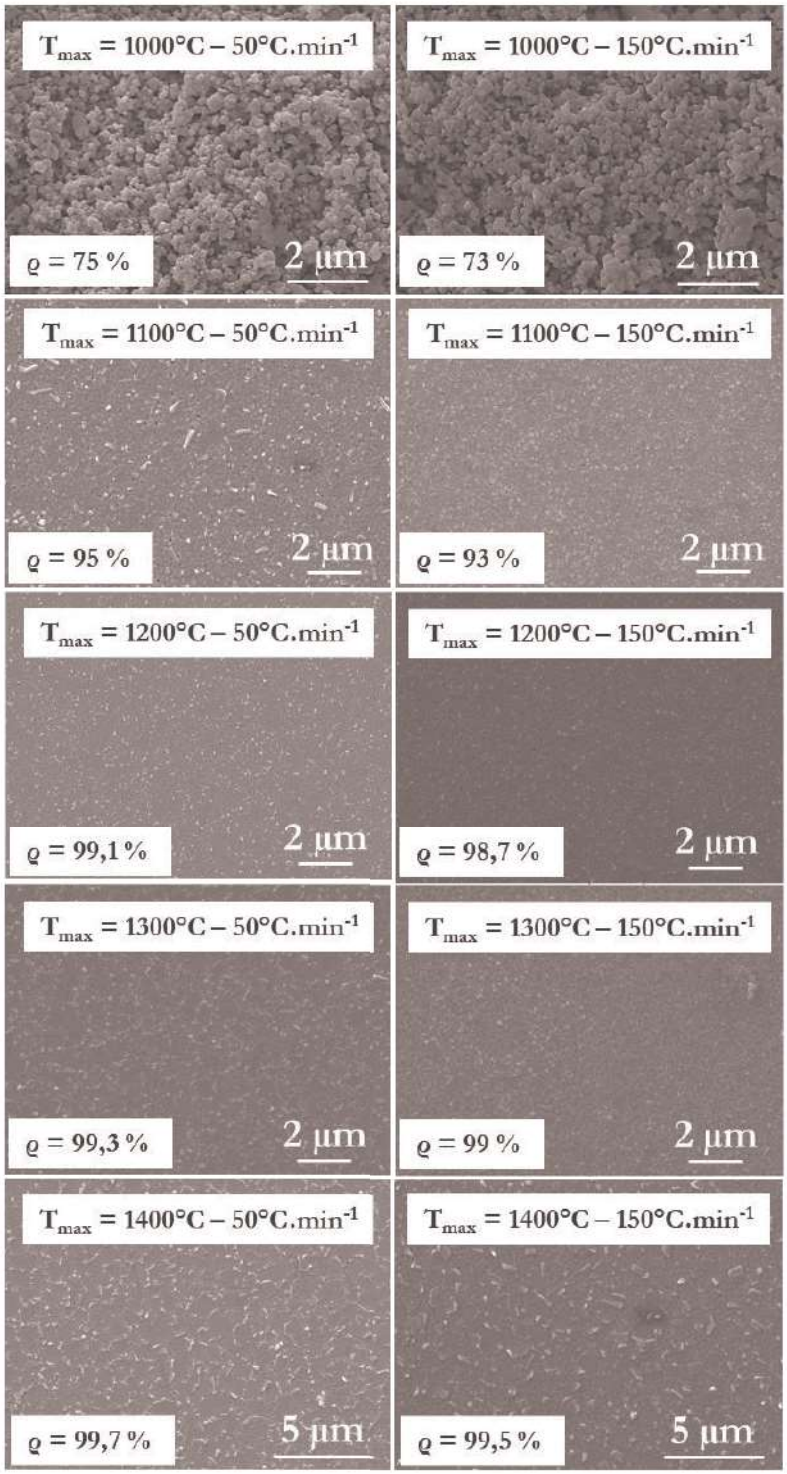


Figure 78 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons de zircone BSZ3Y obtenus par frittage SPS

Nous remarquons aussi que l'évolution des microstructures peut être décrite selon les trois étapes proposées par Bernard-Granger *et al.* [153]. A 1000°C, les céramiques présentent encore des porosités ouvertes avec la formation de cous entre certaines particules de poudre. La porosité ouverte devient par la suite fermée et isolée à 1100°C. Dès 1200°C, les pores résiduels ne sont

quasiment plus visibles sur les microstructures. Nous sommes donc en présence de céramiques entièrement denses, ce qui correspond au troisième type de microstructure que l'on rencontre dans le cas du frittage SPS de la zircone yttriée 3 %mol d'après Bernard-Granger *et al.* Le grossissement granulaire intervient lorsque la température augmente et devient prépondérant à 1400°C. Des grains monocliniques sont visibles dès 1100°C. La cinétique élevée du frittage SPS, grâce notamment à l'application de la pression tout au long du cycle thermique, pourrait impliquée des contraintes résiduelles de tension au sein de l'échantillon. Comme pour le polissage des zones de transformations faciles pourraient alors apparaître. Ce phénomène serait d'autant plus favorisé avec une stabilisation insuffisante de la phase q par le dopant Y_2O_3 au sein de nos échantillons de zircone.

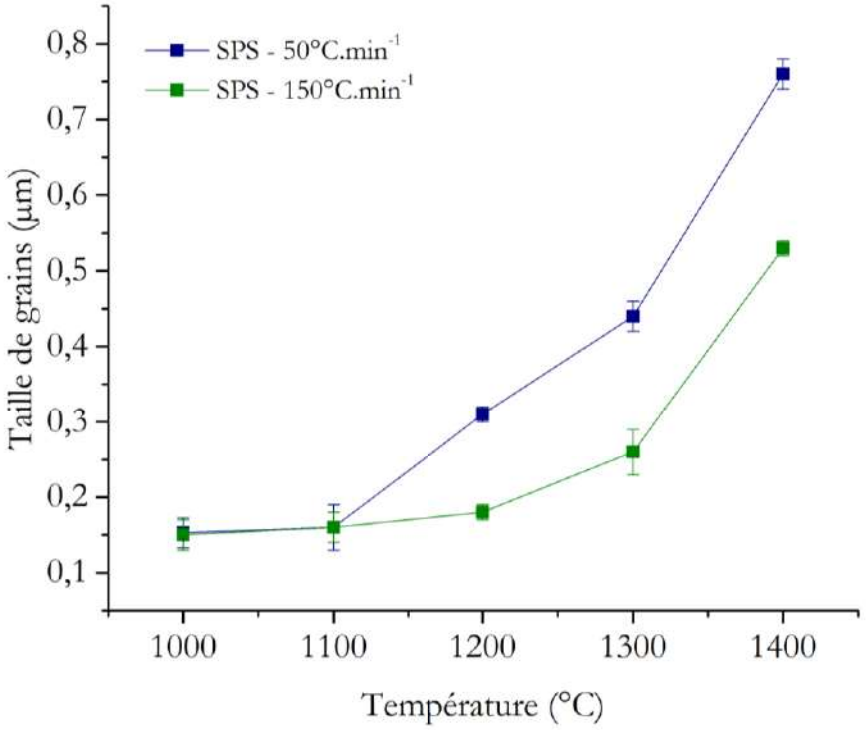


Figure 79 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température des échantillons BSZ3Y obtenus par frittage SPS

La taille de grains mesurée à partir de ces microstructures est reportée Figure 79. Nous observons, entre 1000 et 1100°C, la quasi absence de grossissement granulaire avec une taille de grains voisine de 0,16 µm pour les deux rampes étudiées. L'évolution de la taille de grains diffère ensuite selon la vitesse de chauffe utilisée. En effet à 1200°C, des tailles de grains de 0,31 µm ± 0,01 µm et 0,18 µm ± 0,01 µm sont mesurées pour la rampe à 50 et 150°C.min^{-1}, respectivement. Cet écart de taille de grains se maintient à 1300°C et 1400°C avec, dans les deux cas, une croissance granulaire constante. Malgré cet écart les courbes expérimentales suivent la même trajectoire ce qui laisse à penser que le mécanisme de grossissement granulaire est le même pour les deux rampes étudiées. La limitation de la croissance granulaire plus élevée pour la rampe à 150°C.min^{-1} serait une fois de plus dû à un effet cinétique combiné au phénomène de faible croissance granulaire caractéristique de la zircone Y-TZP (Chapitre 1).

b- Le frittage SPS-SP

Les micrographies MEB des échantillons BSZ3Y frittés en SPS-SP sont présentées Figure 80.

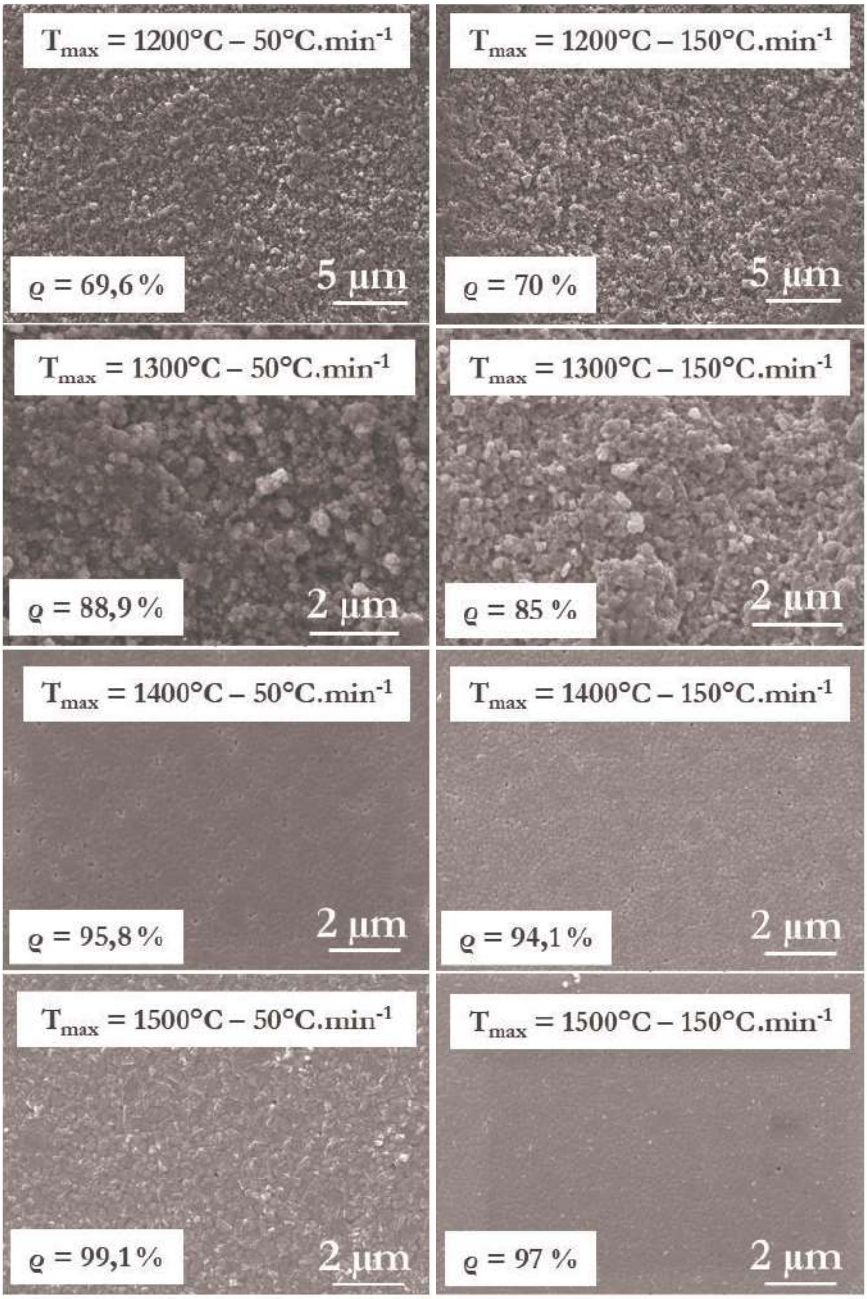


Figure 80 : Micrographies MEB des microstructures des échantillons de zircone BSZ3Y obtenus par frittage SPS-SP

La morphologie des grains est identique à 1200°C et 1300°C pour les deux vitesses de chauffe étudiées. Nous sommes en présence de deux microstructures poreuses confirmant les valeurs de densité relative associée. Des grains polyédriques sont visibles avec des cous intergranulaires relativement bien formés signe du passage imminent d'une porosité ouverte vers une porosité fermée et isolée. Les microstructures sont ensuite identifiables comme des microstructures denses

à 1400 et 1500°C. Comme pour le frittage pixélisé, des grains monocliniques sont présents pour les microstructures les plus denses.

L'évolution de la taille de grains en fonction de la température est tracée Figure 81. Nous observons une croissance granulaire similaire pour les deux rampes de montée en température, jusqu'à 1400°C. A 1500°C, une forte augmentation de la taille des grains apparait pour la rampe à 50°C.min^{-1} avec une valeur de 0,35 µm ± 0,01 µm contre 0,24 µm ± 0,01 µm pour la rampe à 150°C.min^{-1}. Nous retrouvons donc les deux phénomènes concomitants opérant dans le frittage de la zircone BSZ3Y à savoir un effet cinétique (temps de maintien de l'échantillon à température élevée) couplé à la faible croissance granulaire intrinsèque de la zircone stabilisée à l'yttrium.

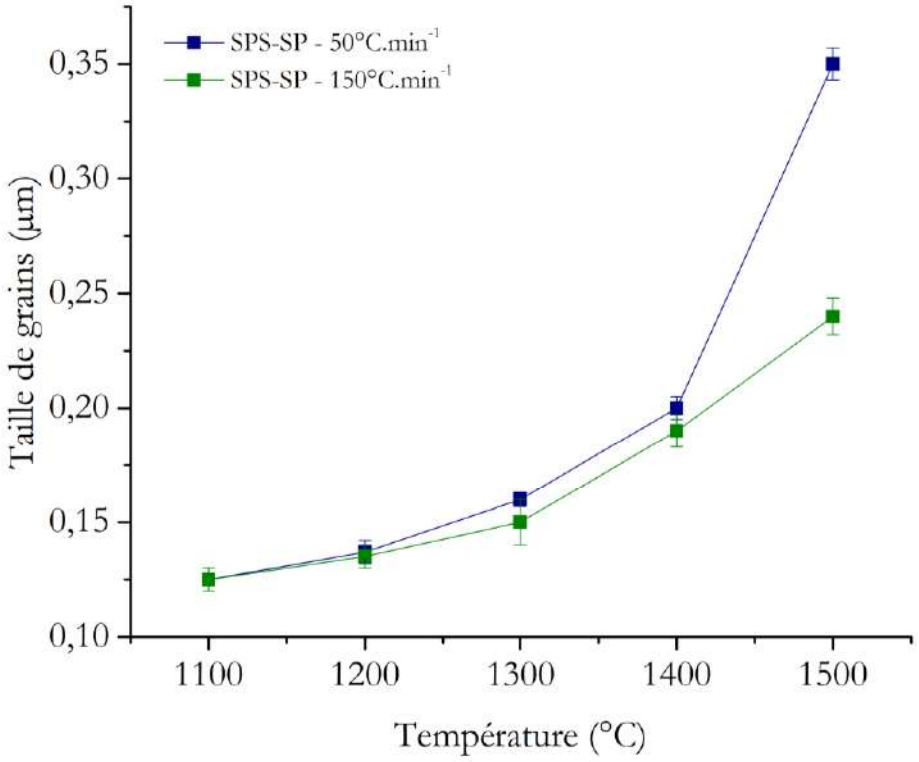


Figure 81 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température des échantillons BSZ3Y frittés en SPS-SP

3) Bilan du frittage SPS et SPS-SP de la zircone yttriée à 3%mol

La densification et la microstructure d'échantillons de zircone BSZ3Y obtenus par frittage SPS et SPS-SP ont donc été étudiées avec des cycles de frittage non isothermes. Les courbes de densification obtenues avec ces deux techniques ne montrent pas d'influence de la rampe de montée en température sur la cinétique de frittage. En revanche, nous montrons bien l'effet positif de la pression appliquée en SPS dans la diminution des températures de frittage. Pour le frittage SPS-SP, nous retrouvons l'influence de l'écart en température dû à la méthode de mesure de température utilisée (caméra optique infrarouge).

L'étude des micrographies MEB des surfaces des matériaux frittés par les deux techniques SPS nous a permis de montrer que l'évolution de la microstructure en fonction de la température était similaire quelle que soit la vitesse de chauffe utilisées (50 ou 150°C.min^{-1}). L'observation, sur les microstructures des échantillons denses obtenus par SPS et SPS-SP, de la présence prématurée de la phase m témoigne une nouvelle fois de l'instabilité de la phase q au sein de nos échantillons.

Nous avons résumé les résultats de ces deux techniques de frittage SPS sous forme de cartographies de frittage. Pour le SPS, nos résultats sont comparés à ceux de Flaureau et al.[157] et Bernard-Granger et al. [155] (Figure 82a). L'évolution de notre trajectoire de frittage est comparable à celle de la littérature, avec une forte croissance granulaire pour les échantillons les plus denses. Pour le SPS-SP, les résultats expérimentaux sont comparés, comme pour le frittage pixélisé, aux travaux réalisés sur le frittage conventionnel de la zircone yttriée à 3 %mol de Mazaheri *et al.* [131] et de Bernard-Granger *et al.* [144] (Figure 82b). Ici aussi, l'évolution de la trajectoire de frittage est comparable aux données de la littérature.

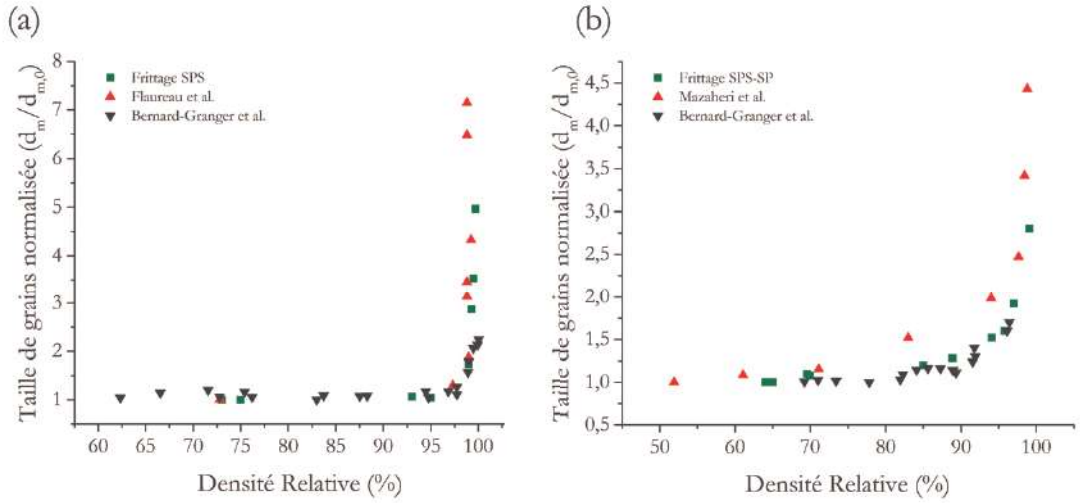


Figure 82 : Cartographies de frittage de la zircone yttriée à 3 %mol : (a) SPS comparée à la littérature [157], [155] et (b) SPS-SP comparée au frittage conventionnel [131], [144]

IV- Comparaison entre le frittage pixélisé et le frittage SPS

Toujours dans l'optique de positionner la technique de frittage pixélisé dans le paysage des techniques de frittage dites rapides, une deuxième comparaison entre le frittage pixélisé et le frittage SPS est menée avec la zircone yttriée à 3 %mol.

L'évolution de la densification révèle une nouvelle fois l'avantage de l'application d'une pression sur l'échantillon en SPS classique (Figure 83).

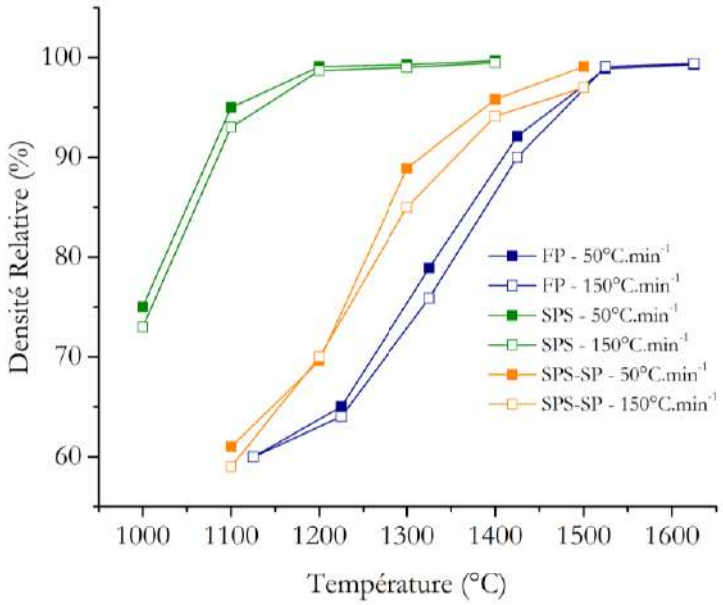


Figure 83 : Comparaison des différentes évolutions de la densité relative de la zircone yttriée à 3 %mol en fonction de la température pour les trois techniques de frittage

En effet, une différence d'environ 200°C est observable entre le début de la densification en frittage SPS et celui des frittages pixélisé et SPS-SP. Cette différence peut être expliquée par l'application de la pression qui, même minime (40 MPa ici), augmente la pression de contact entre les grains de la poudre de zircone 3Y-TZP. Cette pression fournit au système une énergie supplémentaire qui permet d'augmenter les cinétiques de densification [188] A contrario, il est difficile d'associer l'influence sur la densification d'un quelconque courant électrique traversant le matériau [153]–[155], [189] même dans les premiers stades de frittage [190] ou, dans notre cas, de la vitesse de chauffe appliquée durant le cycle de frittage. Ainsi seule l'application d'une pression extérieure semble être responsable du décalage du début de frittage que nous observons. Les trois techniques étudiées permettent l'obtention de matériaux proches de leur densité théorique. Ce qui, finalement, est attribuable en grande partie aux propriétés physico-chimiques de la poudre plutôt qu'à un facteur intrinsèque à la technique de frittage. Nous remarquons, pour finir, qu'un décalage en température des points expérimentaux entre le frittage pixélisé et le frittage SPS-SP est toujours présent. Cet écart est, attribué, comme dans le chapitre précédent, à la méthode de mesure de la température dans le dispositif SPS (caméra optique infrarouge). Cependant cet écart est plus faible que lors de l'étude de la densification de l'alumine α par ces deux techniques. L'explication de cette différence est difficile car plusieurs paramètres comme les propriétés physico-chimique des

matériaux, la technique de chauffage ou celle de la mesure de la température sont à prendre en compte et ne peuvent être ici discriminés.

Concernant la comparaison des différentes tailles de grains, obtenues avec les trois techniques de frittage (Figure 84), nous observons un comportement globalement similaire à savoir une croissance granulaire linéaire et constante suivie d'une augmentation significative à température élevée. L'influence de la rampe de montée en température est visible pour le frittage SPS tandis qu'il ne semble pas y en avoir pour les techniques de frittage pixélisé et SPS-SP. Une fois de plus il apparaît que l'application d'une pression sur l'échantillon joue un rôle prépondérant sur la cinétique de croissance granulaire, comme dans le cas de la densification. Nous remarquons cependant que le phénomène de faible croissance granulaire apparait bien indépendant de la technique utilisée puisqu'il est présent dans chaque technique étudiée. Les courbes expérimentales obtenues par frittage pixélisé et frittage SPS-SP sont quasiment identiques en tenant compte du décalage en température déjà évoqué précédemment. La croissance granulaire en fonction de la température apparait plus faible pour les deux techniques de frittage sans pression mais elle est en fait reliée à l'état de densité des échantillons, comme cela peut être observé sur la carte de frittage (Figure 85).

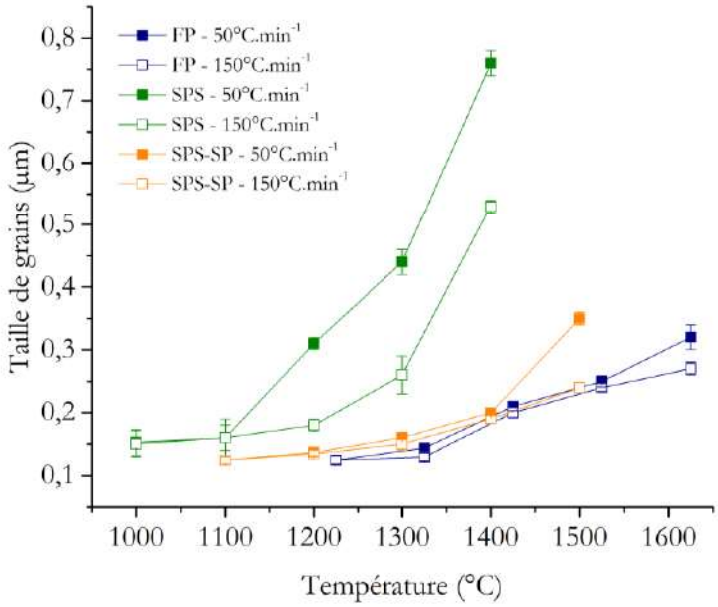


Figure 84 : Comparaison des différentes évolutions de la taille de grains de la zircone yttriée à 3 %mol en fonction de la température pour les trois techniques de frittage

En effet, lorsque la taille de grains est tracée en fonction de la densité relative (Figure 85) la croissance granulaire en SPS est inférieure à celle des techniques de frittage sans pression. Nous observons deux trajectoires différentes entre la technique SPS et les techniques sans pression que sont le frittage pixélisé et SPS-SP. Ces trajectoires sont représentées par des lignes pointillées : vert pour le SPS, orange et bleu pour le frittage pixélisé et SPS-SP. Pour le SPS la croissance granulaire s'opère en deux régimes. D'abord une densification sans grossissement granulaire, puis lorsque la densité relative est supérieure à 98 %, une densification accompagnée d'une augmentation significative de la taille de grains. Pour les techniques sans pression, la croissance granulaire est régie en trois étapes. Une première où une densification sans grossissement granulaire est

observable jusqu'à 90 % de densité relative. Puis à partir de cette densité, une augmentation de la taille de grains prend place. Enfin dans la troisième étape, un grossissement granulaire significatif est observé pour les densités relatives supérieures à 98 %. Encore une fois, le frittage SPS se démarque par un comportement différent propre à un frittage sous charge de la zircone yttriée à 3 %mol. Le frittage pixélisé s'assimile lui au frittage SPS-SP et peut être considéré comme une technique de frittage rapide sans charge. L'ensemble des résultats obtenus pour le frittage de la zircone 3Y-TZP est comparé à la littérature Figure 86.

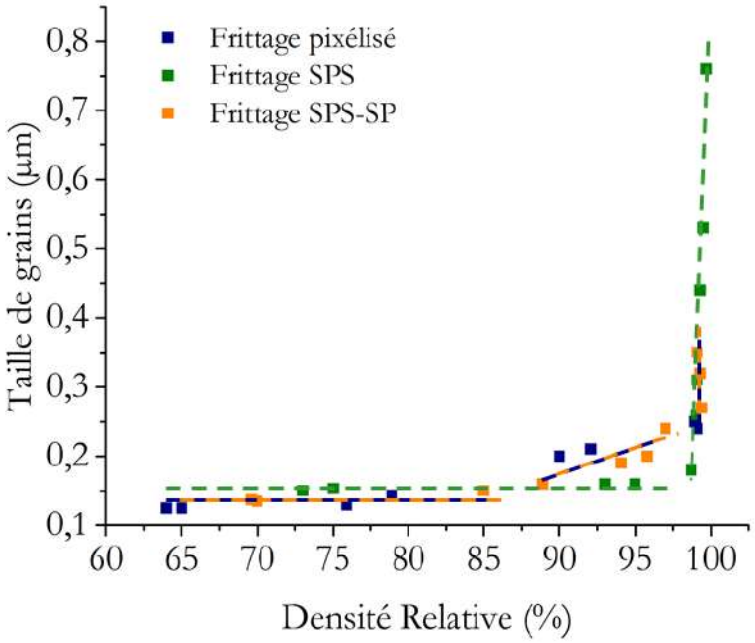


Figure 85 : Comparaison des cartographies de frittage de la zircone yttriée à 3 %mol pour les trois techniques étudiées

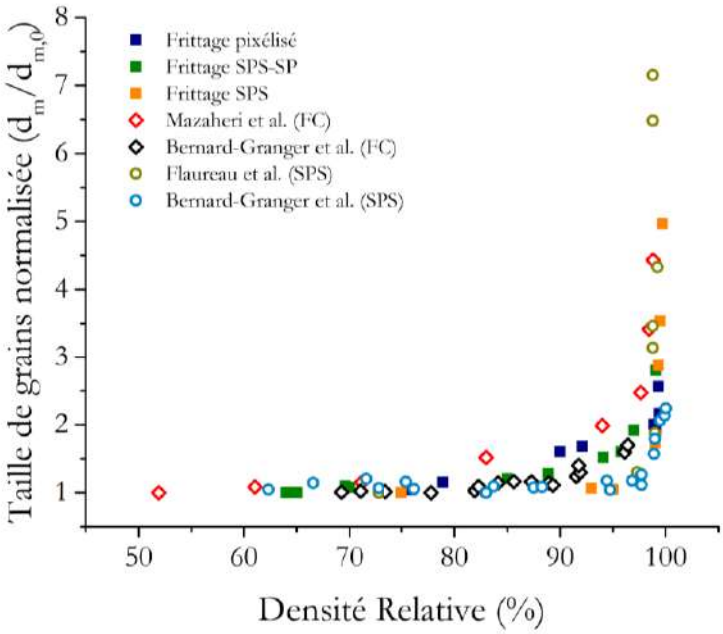


Figure 86 : Comparaison des cartographies de la zircone 3Y-TZP avec celles de la littérature(FC = Frittage conventionnel ; SPS = Frittage SPS)

V-Conclusion générale du chapitre IV

Le frittage pixélisé de la zircone yttriée 3 %mol a donc été étudié dans ce quatrième chapitre et nous avons pu prouver, comme pour l'alumine, que la technique de frittage pixélisé était tout à fait équivalente au frittage SPS sans pression, sans avoir l'inconvénient d'un dispositif expérimental complexe. Nous avons également mis en exergue par une analyse DRX une stabilisation insuffisante de la phase quadratique au sein de nos échantillons de zircone.

Nous avons présenté dans le Chapitre 1, le frittage en deux étapes (*two-step sintering*) de la zircone qui est une technique de frittage permettant d'obtenir des échantillons frittés entièrement denses avec une taille de grains limitée. Le frittage pixélisé pourrait tout à fait offrir un contrôle optimal de ce type de frittage avec des vitesses de chauffe très rapides en utilisant des éléments chauffants modulables. Une première investigation du *two-step sintering* sur la zircone BSZ3Y a été mené et doit être approfondie afin de déterminer avec précision la fenêtre cinétique adéquate permettant une densification du matériau sans croissance granulaire. Ce résultat primordial nous amènera par la suite à prospecter sur un éventuel *multi-step sintering* qui, fondé sur le même principe que le *two-step sintering*, pourrait permettre une réduction drastique du temps de frittage avec une répétition judicieuse de la première étape du frittage du *two-step sintering*. La Figure 87 résume, à ce jour, nos résultats obtenus sur notre zircone 3Y-TZP. La courbe en pointillés bleus représente la trajectoire de frittage du frittage pixélisé.

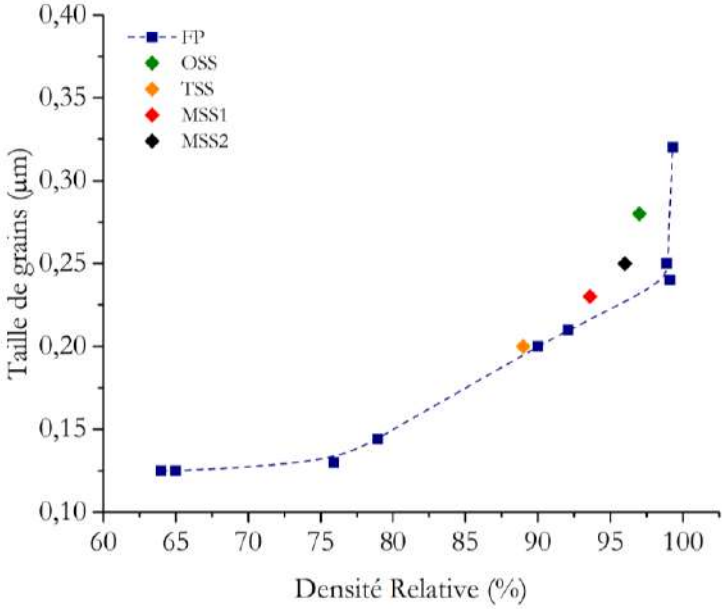
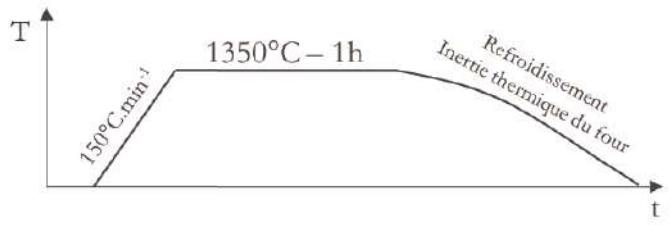
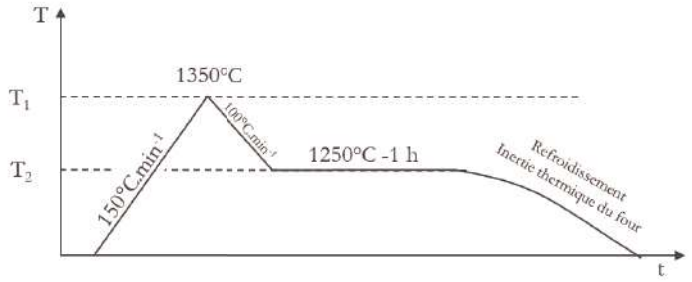
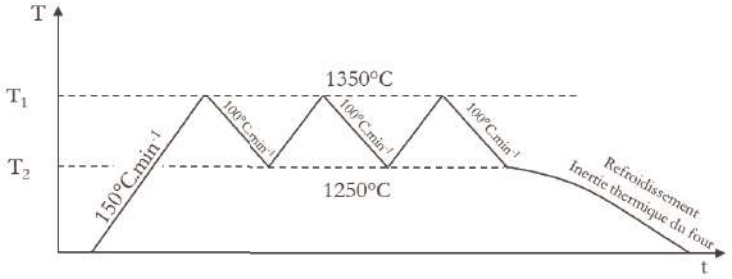
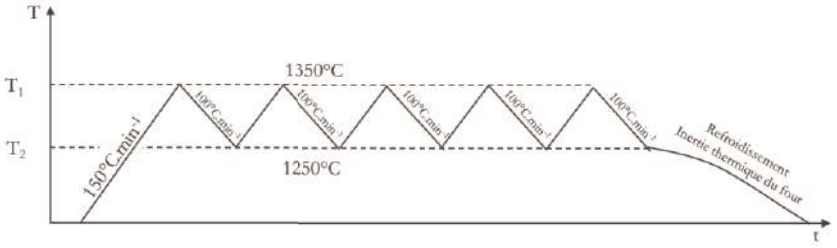


Figure 87 : Trajectoire de frittage du frittage pixélisé de la zircone BSZ3Y (courbe en pointillés bleus) et points expérimentaux obtenus dans un étude prospective sur le two et le multi -step sintering (la nomenclature des différents essais est donnée dans le Tableau 13)

Les points expérimentaux vert, jaune, rouge et noir sont obtenus pour différents cycles de frittage présentés dans le Tableau 13. Nous remarquons que ces points s'écartent légèrement de la trajectoire de frittage caractéristique du frittage pixélisé, confirmant ainsi que des essais supplémentaires doivent être menés

Tableau 13 : Cycles de frittage correspondants aux différents essais menés

Nom	Cycle de frittage
OSS	
TSS	
MSS1	
MSS2	

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse, qui était de démontrer la viabilité et l'intérêt du frittage pixélisé, a été atteint. Dans les faits, le frittage pixélisé peut être considéré comme une technique de frittage potentiellement rapide, mais conventionnelle. Pour dresser une telle conclusion, notre travail s'est appuyé sur l'étude comparative du comportement en frittage pixélisé et frittage SPS de deux matériaux céramiques modèles que sont l'alumine α et la zircone yttriée à 3 %mol. A cet effet, une étude préliminaire de mise en forme par slipcasting des crus céramiques a été effectuée. Le protocole expérimental, répétable et reproductible, déduit de cette étude, a permis d'obtenir des préfrittés céramiques présentant une densité relative proche de 60 % avec des empilements granulaires de qualité maîtrisée. La stratégie d'investigation a ensuite été tournée vers une première analyse du frittage pixélisé révélant le caractère conventionnel de la technique, grâce notamment à une modélisation analytique du frittage sur la base d'essais dilatométriques. Puis une comparaison avec la technique de frittage SPS modulée en deux configurations, classique (SPS) et sans pression ni passage éventuel de courant à travers le matériau (SPS-SP), a permis de valider nos hypothèses du critère rapidité effective de notre technique. Des mécanismes de frittage identiques entre les techniques de frittage pixélisé, SPS et SPS-SP ont été constatés pour l'alumine α. En revanche, deux trajectoires de frittage bien distinctes ont pu être observées pour le frittage de la zircone yttriée à 3 %mol entre le frittage avec et sans pression. Dans le cas de la zircone 3Y-TZP une analyse qualitative a permis de mettre en exergue un défaut de stabilisation de la phase quadratique caractérisé par l'observation au MEB d'une transformation q-m prématurée sur la surface des échantillons les plus denses. Néanmoins les cartographies de frittage obtenues ont été comparables à celles rapportées dans la littérature.

Ce travail de thèse est donc une première validation du nouveau concept de frittage pixélisé. De par son caractère modulable et adaptable, le frittage pixélisé peut devenir une technique de choix dans le frittage rapide de grandes pièces et/ou d'architectures complexes nécessitant un contrôle fin des gradients thermiques. A ce titre, l'étude préliminaire des plaques d'alumines α soumises à un gradient thermique, présentée en fin du troisième chapitre, illustre sommairement ces deux notions. Une attention particulière doit aussi être portée sur la mise en forme des crus. La qualité des empilements granulaires doit en effet être parfaitement maîtrisée dans le volume. Il s'agit aujourd'hui d'une des principales activités de l'entreprise Galtenco Solutions. La problématique des grandes pièces est ainsi en cours d'investigation avec la thèse de Laurie Gauzere débutée en janvier 2021. L'accès à des rampes très rapides pour un frittage conventionnel qu'offre le frittage pixélisé peut également donner l'opportunité de diligenter une recherche sur le *two-step sintering* des céramiques utilisées dans cette étude. En effet, un temps de frittage réduit pourrait être attendu car le temps de palier à basse température serait diminué par le phénomène d'accélération de la diffusion observé dans cette étude. L'étude prospective sur la zircone BSZ3Y, présentée en fin de chapitre 4, pourrait être renforcée avec notamment l'implantation d'un système de mesure d'impédance au dispositif du four pixélisé. Ce système permettrait, par exemple, de suivre

l'avancement du frittage à chaque instant et ainsi d'appréhender au mieux l'évolution microstructurale de nos échantillons soumis aux différents types de frittages (*two et multi-step*).

En parallèle de ces travaux de thèse, la conception d'un four sous air destiné principalement aux grandes pièces a été mise en œuvre (Figure 88a). Sur le même principe que celui du four pixélisé présenté dans ce manuscrit de thèse, le nouveau dispositif est composé de 26 résistances chauffantes (barreaux de SiC) pilotées indépendamment à l'aide du logiciel contrôle commande propriété de Galtenco Solutions. Ces résistances quadrillent, avec 4 résistances en $MoSi_2$ sur la porte et le fond du four, une zone chaude dont la dimension est de 12 x 12 x 54 cm (Figure 88b).

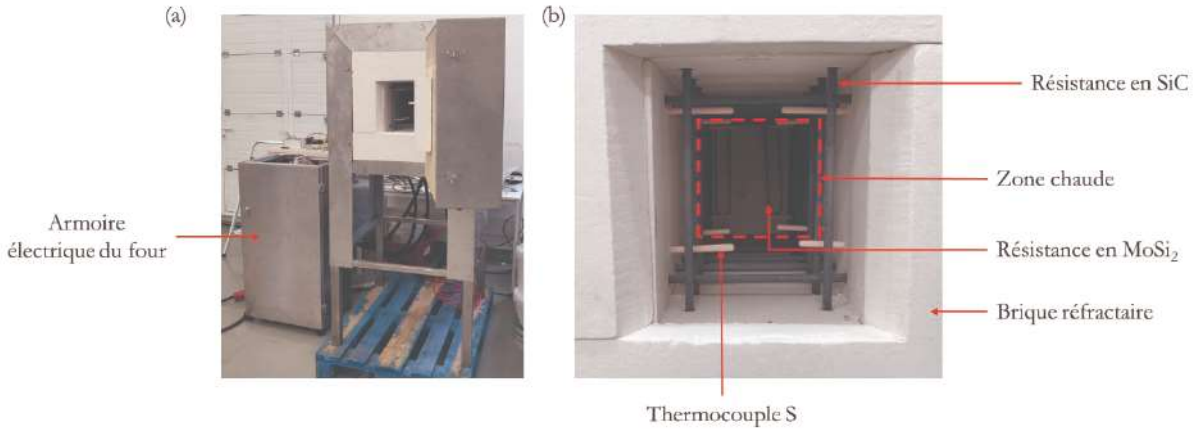


Figure 88 : Photos du four vue de (a) l'extérieur et (b) de l'intérieur

Ce four puissant et performant est capable d'atteindre une température maximale de 1600°C en alliant une vitesse de chauffe remarquablement élevée (100°C.min^{-1}) avec une puissance totale de 25 kW, attestant de la possibilité qu'offre cette nouvelle technologie de maîtriser la dépense énergétique. Grâce à un contrôle fin des apports de chaleur développé par la société Galtenco Solutions ce four peut couvrir plusieurs besoins de traitements thermiques comme le séchage, le déliantage ou le frittage de grandes pièces. L'absence de système de refroidissement à eau, comme dans le dispositif utilisé durant ces travaux de thèse, est ici aussi préconisée afin de réduire les coûts de conception et d'installation d'un tel système. Cela permet également de ne pas faire entrer la technologie de Galtenco Solutions dans le cadre de la réglementation des appareils à pression limitant la taille des enceintes de frittage. Une fois de plus, la disposition de réfractaires autour de la zone chaude permet une gestion optimale des pertes thermiques. Des photos des premières pièces traitées thermiquement avec ce nouveau four sont présentées Figure 89.

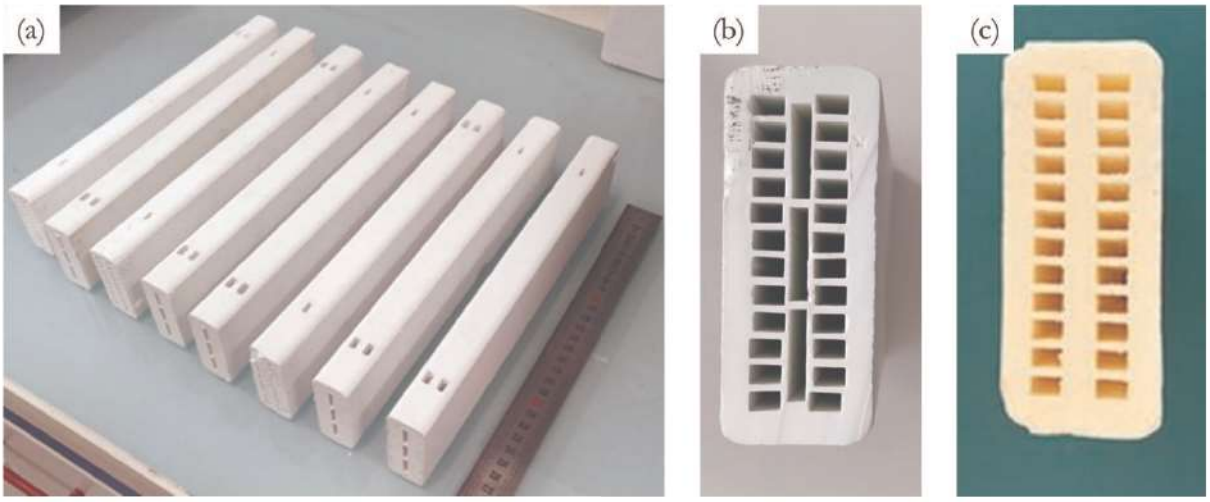


Figure 89 : Réacteur-échangeur milli-structurés en alumine α (P172LSB-Alteo) : (a) vue d'ensemble des pièces séchées (b) vue de côté d'un réacteur-échangeur délianté (c) vue de côté d'un réacteur échangeur fritté

Références bibliographiques

[1] « I. The Bakerian Lecture.—On a method of rendering platina malleable », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 119, p. 1-8, déc. 1829, doi: 10.1098/rstl.1829.0003.

[2] D. A. A. L. Duval, *Article of fused metallic oxide and process of producing the same*. Google Patents, 1922.

[3] A. Bloxam, « Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof », *GB Patent*, vol. 27, p. 13, 1906.

[4] J. G. Chaffee, *Method and apparatus for heating dielectric materials*. Google Patents, 1939.

[5] G. Weintraub et H. Rush, *Process and apparatus for sintering refractory materials*. Google Patents, 1913.

[6] G. F. Taylor, « UNITED STATES PATENT office », p. 6.

[7] « Inoue, K. Electric Discharge Sintering. U.S. Patent No. 3,241,956, 22 March 1966. Ser.No.247,387 filed 29 October 1963. ».

[8] S. Grasso, Y. Sakka, et G. Maizza, « Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, n° 5, p. 053001, 2009.

[9] P. F. Eastman et I. B. Cutler, « Effect of Water Vapor on Initial Sintering of Magnesia », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49, n° 10, p. 526-530, oct. 1966, doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13156.x.

[10] K. Yanagisawa, M. Nishioka, et N. Yamasaki, « Immobilization of Radioactive Wastes by Hydrothermal Hot Pressing », in *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering*, S. Sōmiya, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, p. 425-429. doi: 10.1007/978-94-009-0743-0_71.

[11] Yamasaki N., Nishioka M., Yanagisawa K., et Kanahara S., « Aggregate formation of silica under hydrothermal conditions », *Journal of the Ceramic Association, Japan*, vol. 92, n° 1063, p. 150-152, 1984, doi: 10.2109/jcersj1950.92.1063_150.

[12] G. Goglio, A. Ndayishimiye, A. Largeteau, et C. Elissalde, « View point on hydrothermal sintering: Main features, today's recent advances and tomorrow's promises », *Scripta Materialia*, vol. 158, p. 146-152, janv. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.08.038.

[13] S. Grasso *et al.*, « A review of cold sintering processes », *Advances in Applied Ceramics*, vol. 119, n° 3, p. 115-143, avr. 2020, doi: 10.1080/17436753.2019.1706825.

[14] M. Cologna, B. Rashkova, et R. Raj, « Flash Sintering of Nanograin Zirconia in< 5 s at 850 C », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n° 11, p. 3556-3559, 2010.

[15] M. Biesuz et V. M. Sglavo, « Flash sintering of ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n° 2-3, p. 115-143, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.048.

[16] N. P. Padture, « Advanced structural ceramics in aerospace propulsion », *Nature Materials*, vol. 15, n° 8, p. 804-809, août 2016, doi: 10.1038/nmat4687.

[17] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, et C. A. Randall, « Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, n° 4, p. 1018-1029, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.015.

[18] J. Bonnet et D. Bernache-Assollant, « Frittage: aspects physico-chimiques partie 1: frittage en phase solide », *Techniques de l'ingénieur*, 2015.

[19] S.-J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. Amsterdam: Elsevier, 2005.

[20] H. M. Lu, Z. Wen, et Q. Jiang, « Size dependent adsorption on nanocrystal surfaces », *Chemical Physics*, vol. 309, n° 2-3, p. 303-307, mars 2005, doi: 10.1016/j.chemphys.2004.09.028.

[21] Q. Jiang et H. M. Lu, « Size dependent interface energy and its applications », *Surface Science Reports*, vol. 63, n° 10, p. 427-464, oct. 2008, doi: 10.1016/j.surfrep.2008.07.001.

[22] J. Frenkel, « Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension », *J. phys.*, vol. 9, p. 385, 1945.

[23] B. Y. Pines, « On sintering in the solid phase », *Zh. tekh. fiz*, vol. 16, n° 6, p. 737-739, 1946.
[24] C. Herring, « Effect of change of scale on sintering phenomena », *Journal of Applied Physics*, vol. 21, n° 4, p. 301-303, 1950.
[25] G. C. Kuczynski, « Self-diffusion in sintering of metallic particles », in *Sintering Key Papers*, Springer, 1990, p. 509-527.
[26] W. D. Kingery et M. Berg, « Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion », *Journal of Applied Physics*, vol. 26, n° 10, p. 1205-1212, oct. 1955, doi: 10.1063/1.1721874.
[27] M. F. Ashby, « A first report on sintering diagrams », *Acta Metallurgica*, vol. 22, n° 3, p. 275-289, mars 1974, doi: 10.1016/0001-6160(74)90167-9.
[28] R. L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 5, p. 787-792, mai 1961, doi: 10.1063/1.1736107.
[29] R. L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 5, p. 793-799, mai 1961, doi: 10.1063/1.1736108.
[30] R. M. German, *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996.
[31] R. M. German, *Sintering: from empirical observations to scientific principles*, First edition. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014.
[32] S. H. Hillman et R. M. German, « Constant heating rate analysis of simultaneous sintering mechanisms in alumina », *Journal of Materials Science*, vol. 27, n° 10, p. 2641-2648, mai 1992, doi: 10.1007/BF00540683.
[33] G. Zangari, « Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology », *Coatings*, vol. 5, n° 2, p. 195-218, 2015.
[34] T. Quadir et D. W. Readey, « Microstructure Development of Zinc Oxide in Hydrogen », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, n° 2, p. 297-302, févr. 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06118.x.
[35] Z. Fang, P. Maheshwari, X. Wang, H. Y. Sohn, A. Griffo, et R. Riley, « An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC–Co powders », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 23, n° 4-6, p. 249-257, juill. 2005, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2005.04.014.
[36] R. K. McGEARY, « Mechanical Packing of Spherical Particles », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, n° 10, p. 513-522, oct. 1961, doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb13716.x.
[37] T.-S. Yeh et M. D. Sacks, « Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 12, p. C-484-C-487, déc. 1988, doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05812.x.
[38] J. Ma et L. C. Lim, « Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 13, p. 2197-2208, déc. 2002, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00009-2.
[39] R. L. Coble, « Effects of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, n° 9, p. 461-466, sept. 1973, doi: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12524.x.
[40] P. Denoirjean-Deriu, D. Bernache-Assollant, et G. Gauthier, « Cinétique de frittage d'une poudre agglomérée : le nitrure d'aluminium », *Journal de Chimie Physique*, vol. 90, p. 2083-2101, 1993, doi: 10.1051/jcp/1993902083.
[41] M. Harmer, H. MP, et B. RJ, « Fast firing-microstructural benefits », 1981.
[42] M. A. Almomani, A. M. Shatnawi, et M. K. Alrashdan, « Effect of Sintering Time on the Density, Porosity Content and Microstructure of Copper – 1 wt. % Silicon Carbide Composites », *Advanced Materials Research*, vol. 1064, p. 32-37, déc. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1064.32.

[43] R. L. Coble, « Diffusion Models for Hot Pressing with Surface Energy and Pressure Effects as Driving Forces », *Journal of Applied Physics*, vol. 41, n° 12, p. 4798-4807, nov. 1970, doi: 10.1063/1.1658543.

[44] O. L. Ighodaro et O. I. Okoli, « Fracture Toughness Enhancement for Alumina Systems: A Review », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 5, n° 3, p. 313-323, mai 2008, doi: 10.1111/j.1744-7402.2008.02224.x.

[45] T. Thamaraiselvi et S. Rajeswari, « Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review », *Trends in biomaterials & artificial organs*, vol. 18, 2004.

[46] W. Martienssen et H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer Science & Business Media, 2006.

[47] H. Pines et W. O. Haag, « Alumina: Catalyst and Support. I. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity [1] », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, n° 10, p. 2471-2483, mai 1960, doi: 10.1021/ja01495a021.

[48] I. Levin et D. Brandon, « Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, n° 8, p. 1995-2012, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.

[49] M. F. Peintinger, M. J. Kratz, et T. Bredow, « Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 32, p. 13143-13158, 2014, doi: 10.1039/C4TA02663B.

[50] M. Munro, « Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, n° 8, p. 1919-1928, janv. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x.

[51] J. B. Bilde-Sørensen, B. F. Lawlor, T. Geipel, P. Pirouz, A. H. Heuer, et K. P. D. Lagerlo¨f, « On basal slip and basal twinning in sapphire (α-Al2O3)—I. Basal slip revisited », *Acta Materialia*, vol. 44, n° 5, p. 2145-2152, mai 1996, doi: 10.1016/1359-6454(95)00264-2.

[52] M. L. Gall, B. Lesage, et J. Bernardini, « Self-diffusion in α-Al2O3 I. Aluminium diffusion in single crystals », *null*, vol. 70, n° 5, p. 761-773, nov. 1994, doi: 10.1080/01418619408242929.

[53] M. Le Gall, A. M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, et J. Bernardini, « Self-diffusion in α-Al2O3 and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y2O3 doping », *Journal of Materials Science*, vol. 30, n° 1, p. 201-211, janv. 1995, doi: 10.1007/BF00352151.

[54] Y. Oishi, K. Ando, et Y. Kubota, « Self-diffusion of oxygen in single crystal alumina », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, n° 3, p. 1410-1412, août 1980, doi: 10.1063/1.440201.

[55] Y. Oishi, K. Ando, N. Suga, et W. D. Kingery, « Effect of Surface Condition on Oxygen Self-Diffusion Coefficients for Single-Crystal Al2O3 », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 66, n° 8, p. C-130-C-131, août 1983, doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10106.x.

[56] N. Louet, M. Gonon, et G. Fantozzi, « Influence of the amount of Na2O and SiO2 on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder », *Ceramics International*, vol. 31, n° 7, p. 981-987, janv. 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.10.013.

[57] A. H. Heuer, « Oxygen and aluminum diffusion in α-Al2O3: How much do we really understand? », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 7, p. 1495-1507, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020.

[58] F. Zuo, S. Saunier, S. Marinel, P. Chanin-Lambert, N. Peillon, et D. Goeuriot, « Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of α-alumina: Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, n° 3, p. 959-970, mars 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025.

[59] M. Aminzare, F. Golestani-fard, O. Guillon, M. Mazaheri, et H. R. Rezaie, « Sintering behavior of an ultrafine alumina powder shaped by pressure filtration and dry pressing », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, n° 16-17, p. 3807-3812, juin 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.03.051.

[60] G. Bernard-Granger, C. Guizard, et A. Addad, « Sintering of an ultra pure α-alumina powder: I. Densification, grain growth and sintering path », *Journal of Materials Science*, vol. 42, n° 15, p. 6316-6324, juin 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1206-1.
[61] F. Raether et P. Schulze Horn, « Investigation of sintering mechanisms of alumina using kinetic field and master sintering diagrams », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 11, p. 2225-2234, août 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.025.
[62] W. S. Young et I. B. Cutler, « Initial Sintering with Constant Rates of Heating », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, n° 12, p. 659-663, déc. 1970, doi: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x.
[63] J. Wang et R. Raj, « Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n° 5, p. 1172-1175, mai 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05175.x.
[64] M. Aminzare, M. Mazaheri, F. Golestani-fard, H. R. Rezaie, et R. Ajeian, « Sintering behavior of nano alumina powder shaped by pressure filtration », *Ceramics International*, vol. 37, n° 1, p. 9-14, janv. 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.07.027.
[65] J. Tatami, Y. Suzuki, T. Wakihara, T. Meguro, et K. Komeya, « Control of Shrinkage during Sintering of Alumina Ceramics Based on Master Sintering Curve Theory », *Key Engineering Materials*, vol. 317-318, p. 11-14, août 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.11.
[66] C. P. Cameron et R. Raj, « Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 12, p. 1031-1035, déc. 1988, doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05787.x.
[67] H. Su et D. L. Johnson, « Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n° 12, p. 3211-3217, déc. 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08097.x.
[68] V. Pouchly et K. Maca, « Master sintering curves of two different alumina powder compacts », *Processing and Application of Ceramics*, vol. 3, n° 4, p. 177-180, 2009, doi: 10.2298/PAC0904177P.
[69] H. Su et D. L. Johnson, « Sintering of Alumina in Microwave-Induced Oxygen Plasma », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n° 12, p. 3199-3210, déc. 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08096.x.
[70] I.-W. Chen et X.-H. Wang, « Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth », *Nature*, vol. 404, n° 6774, p. 168-171, mars 2000, doi: 10.1038/35004548.
[71] J. Li et Y. Ye, « Densification and Grain Growth of Al2O3 Nanoceramics During Pressureless Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, n° 1, p. 139-143, janv. 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00654.x.
[72] K. Bodišová, P. Šajgalík, D. Galusek, et P. Švančárek, « Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 1, p. 330-332, janv. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01408.x.
[73] V. Pouchly, K. Maca, et Z. Shen, « Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, n° 12, p. 2275-2283, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.020.
[74] J. Kanters, U. Eisele, et J. Rödel, « Effect of initial grain size on sintering trajectories », *Acta Materialia*, vol. 48, n° 6, p. 1239-1246, avr. 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00433-4.
[75] L. C. De Jonghe et M. N. Rahaman, « Sintering stress of homogeneous and heterogeneous powder compacts », *Acta Metallurgica*, vol. 36, n° 1, p. 223-229, janv. 1988, doi: 10.1016/0001-6160(88)90040-5.
[76] O. Guillon *et al.*, « Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments: FAST/SPS: Mechanisms, Materials, and

Technology Developments », *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, n° 7, p. 830-849, juill. 2014, doi: 10.1002/adem.201300409.

[77] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, et Z. A. Munir, « Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 394, n° 1-2, p. 139-148, mars 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.11.019.

[78] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, et M. Nygren, « Spark Plasma Sintering of Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, n° 8, p. 1921-1927, août 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x.

[79] H.-S. KIM, D. KUM, et S. HANADA, « Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at%Al alloy », p. 5.

[80] H.-C. Kim, I.-J. Shon, J. E. Garay, et Z. A. Munir, « Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated sintering », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 22, n° 6, p. 257-264, nov. 2004, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2004.08.003.

[81] Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada, et K. Akamatsu, « Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method », *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 54, n° 4, p. 219-225, 2007, doi: 10.2497/jjspm.54.219.

[82] H. Kwon, D. H. Park, Y. Park, J. F. Silvain, A. Kawasaki, et Y. Park, « Spark plasma sintering behavior of pure aluminum depending on various sintering temperatures », *Metals and Materials International*, vol. 16, n° 1, p. 71-75, févr. 2010, doi: 10.1007/s12540-010-0071-2.

[83] Z. H. Zhang, F. C. Wang, S. K. Lee, Y. Liu, J. W. Cheng, et Y. Liang, « Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 523, n° 1-2, p. 134-138, oct. 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.07.016.

[84] « M. Tokita, "Trends in advanced SPS systems and FGM technology," Journal of the Society of Powder Technology, Japan, vol. 30 (11), pp. 790-804, 1993. »

[85] J. G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, Ch. Laurent, et A. Peigney, « Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 4, p. 1400-1408, févr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.002.

[86] D. M. Hulbert *et al.*, « The absence of plasma in "spark plasma sintering" », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 3, p. 033305, août 2008, doi: 10.1063/1.2963701.

[87] D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, et A. K. Mukherjee, « A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering », *Scripta Materialia*, vol. 60, n° 10, p. 835-838, mai 2009, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.12.059.

[88] E. A. Olevsky et L. Froyen, « Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, p. S122-S132, janv. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02705.x.

[89] J. G. Santanach *et al.*, « Influence of pulse current during Spark Plasma Sintering evidenced on reactive alumina–hematite powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 13, p. 2247-2254, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.06.003.

[90] C. S. Bonifacio, T. B. Holland, et K. van Benthem, « Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering », *Scripta Materialia*, vol. 69, n° 11-12, p. 769-772, déc. 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.08.018.

[91] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, G. Chevallier, et C. Estournès, « A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes », *Scripta Materialia*, vol. 124, p. 126-128, nov. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.07.006.

[92] C. Manière, E. Nigito, L. Durand, A. Weibel, Y. Beynet, et C. Estournès, « Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach », *Powder Technology*, vol. 320, p. 340-345, oct. 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.07.048.

[93] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, C. Elissalde, et M. Josse, « Cool-SPS: an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, n° 9, p. 2229-2233, 2018, doi: 10.1039/C7TC05640K.

[94] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, et M. Josse, « Synthesis, sintering by Cool-SPS and characterization of A2Cu(CO3)2 (A = K, Na): evidences for multiferroic and magnetoelectric cupricarbonates », *Dalton Transactions*, 2020, doi: 10.1039/D0DT00814A.

[95] S. Schwarz, A. M. Thron, J. Rufner, K. Benthem, et O. Guillon, « Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, n° 8, p. 2451-2457, août 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05205.x.

[96] M. Demuynck, J.-P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, et F. Cambier, « Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 9, p. 1957-1964, juill. 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.031.

[97] P. Guyot *et al.*, « Hot pressing and spark plasma sintering of alumina: Discussion about an analytical modelling used for sintering mechanism determination », *Scripta Materialia*, vol. 84-85, p. 35-38, août 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.04.013.

[98] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, et H. Yoshida, « Spark plasma sintering of transparent alumina », *Scripta Materialia*, vol. 57, n° 7, p. 607-610, oct. 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.06.009.

[99] Y. Aman, V. Garnier, et E. Djurado, « Spark Plasma Sintering Kinetics of Pure α-Alumina: SPS Kinetics of Pure α-Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 9, p. 2825-2833, sept. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04424.x.

[100] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, et C. Estournès, « Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α-alumina powder to the development of complex shapes », *Acta Materialia*, vol. 102, p. 169-175, janv. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2015.09.003.

[101] M. Omori, T. Isobe, et T. Hirai, « Consolidation of Eutectic Powder of Al2O3-GdAlO3 », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, n° 11, p. 2878-2880, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01652.x.

[102] I. J. Shon et Z. A. Munir, « Synthesis of MoSi2□xNb and MoSi2□yZrO2 composites by the field-activated combustion method », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 202, n° 1-2, p. 256-261, nov. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09800-3.

[103] M. Tokita, « Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering », *Materials Science Forum*, vol. 308-311, p. 83-88, mai 1999, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.308-311.83.

[104] R. Chaim, « Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering », *Journal of Materials Science*, vol. 41, n° 23, p. 7862-7871, déc. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0605-7.

[105] J. Langer, M. J. Hoffmann, et O. Guillon, « Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina », *Acta Materialia*, vol. 57, n° 18, p. 5454-5465, oct. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.07.043.

[106] W. L. Bradbury et E. A. Olevsky, « Production of SiC–C composites by free-pressureless spark plasma sintering (FPSPS) », *Scripta Materialia*, vol. 63, n° 1, p. 77-80, juill. 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.03.009.

[107] D. Giuntini, X. Wei, A. L. Maximenko, L. Wei, A. M. Ilyina, et E. A. Olevsky, « Initial stage of Free Pressureless Spark-Plasma Sintering of vanadium carbide: Determination of surface diffusion parameters », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 41, p. 501-506, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.06.009.

[108] L. Bertolla *et al.*, « Pressureless spark plasma–sintered Bioglass ® 45S5 with enhanced mechanical properties and stress–induced new phase formation », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 7, p. 2727-2736, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.003.

[109] Y. Quan, F. Zhang, H. Rebl, B. Nebe, O. Keßler, et E. Burkel, « Ti6Al4V foams fabricated by spark plasma sintering with post-heat treatment », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 565, p. 118-125, mars 2013, doi: 10.1016/j.msea.2012.12.026.

[110] F. Zhang, K. Lin, J. Chang, J. Lu, et C. Ning, « Spark plasma sintering of macroporous calcium phosphate scaffolds from nanocrystalline powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 3, p. 539-545, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.012.

[111] Y.-S. Lin, M. A. Meyers, et E. A. Olevsky, « Microchannelled hydroxyapatite components by sequential freeze drying and free pressureless spark plasma sintering », *Advances in Applied Ceramics*, vol. 111, n° 5-6, p. 269-274, août 2012, doi: 10.1179/1743676111Y.0000000067.

[112] Y. Aman, V. Garnier, et E. Djurado, « Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina », *Journal of Materials Science*, vol. 47, n° 15, p. 5766-5773, août 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6469-0.

[113] R. Yamanoglu, N. Gulsoy, E. A. Olevsky, et H. O. Gulsoy, « Production of porous Ti5Al2.5Fe alloy via pressureless spark plasma sintering », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 680, p. 654-658, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.176.

[114] D. Dudina, B. Bokhonov, et A. Mukherjee, « Formation of Aluminum Particles with Shell Morphology during Pressureless Spark Plasma Sintering of Fe–Al Mixtures: Current-Related or Kirkendall Effect? », *Materials*, vol. 9, n° 5, p. 375, mai 2016, doi: 10.3390/ma9050375.

[115] D. Salamon et Z. Shen, « Pressure-less spark plasma sintering of alumina », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 475, n° 1-2, p. 105-107, févr. 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.01.162.

[116] J. W. Christian, G. B. Olson, et M. Cohen, « Classification of Displacive Transformations : What is a Martensitic Transformation ? », *Le Journal de Physique IV*, vol. 05, n° C8, p. C8-3-C8-10, déc. 1995, doi: 10.1051/jp4:1995801.

[117] J. Kelly et I. Denry, « Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview☆ », *Dental Materials*, vol. 24, n° 3, p. 289-298, mars 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.05.005.

[118] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, M. Zinkevich, et F. Aldinger, « On the phase relations in the ZrO2–YO1.5–AlO1.5 system », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 420, n° 1-2, p. 237-245, août 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.09.079.

[119] M. W. Pitcher *et al.*, « Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia: Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n° 1, p. 160-167, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00031.x.

[120] R. C. Garvie, R. Hannink, et R. Pascoe, « Ceramic steel? », *Nature*, vol. 258, n° 5537, p. 703-704, 1975.

[121] P. Li, I.-W. Chen, et J. E. Penner-Hahn, « Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, n° 1, p. 118-128, janv. 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb06964.x.

[122] T. Sato et M. Shimada, « Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water », *Journal of Materials Science*, vol. 20, n° 11, p. 3988-3992, nov. 1985, doi: 10.1007/BF00552389.

[123] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, et M. Shimada, « Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO2 Poly crystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, n° 12, p. C-320-C-322, déc. 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb10133.x.

[124] M. Yoshimura, « Phase stability of zirconia », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 67, n° 12, p. 1950-1955, 1988.

[125] J. Chevalier, L. Gremillard, et S. Deville, « Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants », *Annual Review of Materials Research*, vol. 37, n° 1, p. 1-32, août 2007, doi: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250.

[126] W. Watanabe, S. Iiu, et I. Fukuura, « Aging behavior of Y-TZP », in *Science and technology of zirconia II*, 1983.

[127] X. Guo, « Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 21, p. 3988-3994, oct. 2004, doi: 10.1021/cm040167h.

[128] J. Muñoz-Saldaña, H. Balmori-Ramírez, D. Jaramillo-Vigueras, T. Iga, et G. A. Schneider, « Mechanical properties and low-temperature aging of tetragonal zirconia polycrystals processed by hot isostatic pressing », *Journal of Materials Research*, vol. 18, n° 10, p. 2415-2426, oct. 2003, doi: 10.1557/JMR.2003.0337.

[129] W. Xue, Z. Xie, J. Yi, et C.-A. Wang, « Spark plasma sintering and characterization of 2Y-TZP ceramics », *Ceramics International*, vol. 41, n° 3, p. 4829-4835, avr. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.039.

[130] F. Lange, « Transformation toughening. Pt. 3: Experimental observations in the ZrO2-Y2O3 system », *Journal of Materials Science*, vol. 17, n° 1, p. 240-246, 1982.

[131] M. Mazaheri, A. Simchi, et F. Golestani-Fard, « Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n° 15, p. 2933-2939, nov. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.030.

[132] F. Chen, J.-M. Wu, H.-Q. Wu, Y. Chen, C.-H. Li, et Y.-S. Shi, « Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP dental ceramics fabricated by selective laser sintering combined with cold isostatic pressing », *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, vol. 1, n° 4, p. 239-245, déc. 2018, doi: 10.1016/j.ijlmm.2018.09.002.

[133] H.-Y. Lu et S.-Y. Chen, « Low-Temperature Aging of t-ZrO2 Polycrystals with 3 mol% Y2O3 », *J American Ceramic Society*, vol. 70, n° 8, p. 537-541, août 1987, doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05701.x.

[134] S. Deville, J. Chevalier, et H. El Attaoui, « Atomic Force Microscopy Study and Qualitative Analysis of Martensite Relief in Zirconia », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n° 5, p. 1261-1267, mai 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00174.x.

[135] S. Deville, G. Guénin, et J. Chevalier, « Martensitic transformation in zirconia », *Acta Materialia*, vol. 52, n° 19, p. 5709-5721, nov. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.08.036.

[136] S. Deville et J. Chevalier, « Martensitic Relief Observation by Atomic Force Microscopy in Yttria-Stabilized Zirconia », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 12, p. 2225-2227, déc. 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03639.x.

[137] S. Deville, J. Chevalier, et L. Gremillard, « Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia », *Biomaterials*, vol. 27, n° 10, p. 2186-2192, avr. 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.11.021.

[138] L. Gremillard, « Relations microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale », PhD Thesis, 2002. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2002ISAL0026/document

[139] T. Stoto, M. Nauer, et C. Carry, « Influence of Residual Impurities on Phase Partitiioning and Grain Growth Processes of Y-TZP Materials », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, n° 10, p. 2615-2621, oct. 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06809.x.

[140] K. Matsui, « Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals », *Acta Materialia*, vol. 56, n° 6, p. 1315-1325, avr. 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.11.026.

[141] K. Matsui, H. Yoshida, et Y. Ikuhara, « Isothermal Sintering Effects on Phase Separation and Grain Growth in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, n° 2, p. 467-475, févr. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02861.x.

[142] J. W. Cahn, « The impurity-drag effect in grain boundary motion », *Acta Metallurgica*, vol. 10, n° 9, p. 789-798, sept. 1962, doi: 10.1016/0001-6160(62)90092-5.

[143] J. Chevalier, « Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis », *Biomaterials*, vol. 25, n° 24, p. 5539-5545, nov. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.002.

[144] G. Bernard-Granger et C. Guizard, « Apparent Activation Energy for the Densification of a Commercially Available Granulated Zirconia Powder », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 4, p. 1246-1250, avr. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01415.x.

[145] J. Wang et R. Raj, « Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, n° 8, p. 1959-1963, août 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07815.x.

[146] F. Shojai et T. Mäntylä, « Effect of sintering temperature and holding time on the properties of 3Y-ZrO2 microfiltration membranes », *Journal of materials science*, vol. 36, n° 14, p. 3437-3446, 2001.

[147] M. Mazaheri, A. Simchi, M. Dourandish, et F. Golestani-Fard, « Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts », *Ceramics International*, vol. 35, n° 2, p. 547-554, mars 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.01.008.

[148] P. Durán, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, et C. Moure, « Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 16, n° 9, p. 945-952, janv. 1996, doi: 10.1016/0955-2219(96)00015-5.

[149] K. Maca, M. Trunec, et P. Dobsak, « Bulk zirconia nanoceramics prepared by cold isostatic pressing and pressureless sintering », *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 10, n° 1, p. 84-88, 2005.

[150] S.-Y. Lee, « Sintering behavior and mechanical properties of injection-molded zirconia powder », *Ceramics International*, vol. 30, n° 4, p. 579-584, janv. 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.09.009.

[151] G. Suárez, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, et E. F. Aglietti, « Effect of bead-milling treatment on the dispersion of tetragonal zirconia nanopowder and improvements of two-step sintering », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 117, n° 1364, p. 470-474, 2009, doi: 10.2109/jcersj2.117.470.

[152] G. Suárez, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, X. Zhu, et E. F. Aglietti, « Effect of starting powders on the sintering of nanostructured ZrO_2 ceramics by colloidal processing », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10, n° 2, p. 025004, avr. 2009, doi: 10.1088/1468-6996/10/2/025004.

[153] G. Bernard-Granger et C. Guizard, « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification », *Acta Materialia*, vol. 55, n° 10, p. 3493-3504, juin 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.048.

[154] G. Bernard-Granger, C. Guizard, S. Surblé, G. Baldinozzi, et A. Addad, « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder—II. Microstructure after sintering and ionic conductivity », *Acta Materialia*, vol. 56, n° 17, p. 4658-4672, oct. 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2008.05.031.

[155] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, et D. Vernat, « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparison with hot-pressing », *Acta Materialia*, vol. 58, n° 9, p. 3390-3399, mai 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.02.013.

[156] L. Wang, V. Pouchly, K. Maca, Z. Shen, et Y. Xiong, « Intensive particle rearrangement in the early stage of spark plasma sintering process », *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 3, n° 2, p. 183-187, juin 2015, doi: 10.1016/j.jascer.2015.02.004.

[157] A. Flaureau, A. Weibel, G. Chevallier, et C. Estournès, « Study of the densification and grain growth mechanisms occurring during spark plasma sintering of different submicronic yttria-stabilized zirconia powders », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n° 6, p. 3581-3594, juin 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.032.

[158] C. Liu, M. Xiang, Z. Fu, Z. Shen, et Y. Xiong, « Microstructural refinement in spark plasma sintering 3Y-TZP nanoceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, n° 10, p. 2565-2571, août 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.019.

[159] D. Salamon, K. Maca, et Z. Shen, « Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering », *Scripta Materialia*, vol. 66, n° 11, p. 899-902, juin 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.013.

[160] Z. Shen, Y. Xiong, T. Höche, D. Salamon, Z. Fu, et L. Belova, « Ordered coalescence of nanocrystals: a path to strong macroporous nanoceramics », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 20, p. 205602, mai 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/20/205602.

[161] X. Miao, Y. Chen, H. Guo, et K. A. Khor, « Spark plasma sintered hydroxyapatite-yttria stabilized zirconia composites », *Ceramics International*, vol. 30, n° 7, p. 1793-1796, janv. 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.117.

[162] H. Guo, « Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering », *Biomaterials*, vol. 24, n° 4, p. 667-675, févr. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00381-2.

[163] Y. Damestani *et al.*, « Transparent nanocrystalline yttria-stabilized-zirconia calvarium prosthesis », *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 9, n° 8, p. 1135-1138, nov. 2013, doi: 10.1016/j.nano.2013.08.002.

[164] A. Dash, B.-N. Kim, J. Klimke, et J. Vleugels, « Transparent tetragonal-cubic zirconia composite ceramics densified by spark plasma sintering and hot isostatic pressing », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, n° 4, p. 1428-1435, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.004.

[165] G. Tarı□, J. M. F. Ferreira, et O. Lyckfeldt, « Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, n° 5, p. 479-486, mai 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00159-3.

[166] G. Tarı□ et J. M. F. Ferreira, « Influence of solid loading on drying-Shrinkage behaviour of slip cast bodies », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, n° 5, p. 487-493, mai 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00161-1.

[167] J. M. F. Ferreira et H. M. M. Diz, « Effect of Solids Loading on Slip-Casting Performance of Silicon Carbide Slurries », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n° 8, p. 1993-2000, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02031.x.

[168] D. Hotza et P. Greil, « Review: aqueous tape casting of ceramic powders », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 202, n° 1-2, p. 206-217, nov. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09785-6.

[169] P. Boch, *Matériaux et processus céramiques*. Paris: Hermès Science Publications, 2001.

[170] « Chapter 5. Electroacoustic theory », in *Studies in Interface Science*, vol. 15, Elsevier, 2002, p. 153-179. doi: 10.1016/S1383-7303(02)80016-3.

[171] W. H. Herschel et R. Bulkley, « Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen », *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 39, n° 4, p. 291-300, 1926.

[172] J. F. Kelso et T. A. Ferrazzoli, « Effect of Powder Surface Chemistry on the Stability of Concentrated Aqueous Dispersions of Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, n° 4, p. 625-627, avr. 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06185.x.

[173] B. J. Briscoe, A. U. Khan, et P. F. Luckham, « Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, n° 14, p. 2141-2147, déc. 1998, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00147-2.

[174] B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, et D. K. Sengupta, « Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 289, n° 2, p. 592-596, sept. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.03.096.

[175] B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, et D. K. Sengupta, « Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C », *Ceramics International*, vol. 30, n° 6, p. 939-946, janv. 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2003.11.007.

[176] S. P. Rao, S. S. Tripathy, et A. M. Raichur, « Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64 », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 302, n° 1-3, p. 553-558, juill. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.034.

[177] S. Dey, S. N. Roy, S. Majumdar, S. Ghosh, et G. C. Sahoo, « Dispersion Study of Zirconia Nano-Powders Using Dolapix CE64 and M65 Dispersant to Develop UF Membrane over Novel Clay-Alumina Based Ceramic Support for Water Treatment », *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 78, n° 4, p. 187-194, oct. 2019, doi: 10.1080/0371750X.2019.1671233.

[178] R. Greenwood et K. Kendall, « Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, n° 4, p. 479-488, avr. 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00208-8.

[179] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M.-H. Teng, et D. L. Johnson, « Combined-Stage Sintering Model », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, n° 5, p. 1129-1135, mai 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05549.x.

[180] D. C. Blaine, S.-J. Park, et R. M. German, « Linearization of Master Sintering Curve », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, n° 7, p. 1403-1409, juill. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03011.x.

[181] I. O. Owate et R. Freer, « Thermochemical Etching Method for Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, n° 5, p. 1266-1268, mai 1992, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05567.x.

[182] Z. Jeffries, A. Kline, et E. Zimmer, « The determination of grain size in metals », *Trans AIME*, vol. 57, p. 594-607, 1916.

[183] D. Tiwari, B. Basu, et K. Biswas, « Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering », *Ceramics International*, vol. 35, n° 2, p. 699-708, mars 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.02.013.

[184] S.-X. Song, Z. Wang, et G.-P. Shi, « Heating mechanism of spark plasma sintering », *Ceramics International*, vol. 39, n° 2, p. 1393-1396, mars 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.080.

[185] J. Räthel, M. Herrmann, et W. Beckert, « Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST) », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 8, p. 1419-1425, mai 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.015.

[186] S. Muñoz et U. Anselmi-Tamburini, « Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes », *Journal of Materials Science*, vol. 45, n° 23, p. 6528-6539, déc. 2010, doi: 10.1007/s10853-010-4742-7.

[187] D. Chakravarty et A. H. Chokshi, « Direct Characterizing of Densification Mechanisms during Spark Plasma Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, n° 3, p. 765-771, mars 2014, doi: 10.1111/jace.12796.

[188] P. Dahl *et al.*, « Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques », *Ceramics International*, vol. 33, n° 8, p. 1603-1610, déc. 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.07.005.

[189] G. Bernard-Granger, N. Monchalin, et C. Guizard, « Comparisons of grain size-density trajectory during spark plasma sintering and hot-pressing of zirconia », *Materials Letters*, vol. 62, n° 30, p. 4555-4558, déc. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.08.042.

[190] M. Cologna et R. Raj, « Surface Diffusion-Controlled Neck Growth Kinetics in Early Stage Sintering of Zirconia, with and without Applied DC Electrical Field: Neck Growth Kinetics in Early Stage Sintering of Zirconia », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 2, p. 391-395, févr. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04088.x.

Résumé

Le projet PIXUFAST conduit une première étude sur une technologie de frittage originale, appelée frittage pixélisé. Cette technique est développée par la société GALTENCO Solutions, en collaboration avec l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). L'appellation de « frittage pixélisé » fait référence aux éléments chauffants (pixels) pouvant être pilotés indépendamment les uns des autres offrant l'opportunité d'un contrôle actif des gradients de température locaux. L'énergie délivrée à la pièce est alors optimisée et les pertes thermiques limitées. Autorisant des rampes de montée en température semblables aux techniques assistées par champ (>100°C/min) telles que le *Spark Plasma Sintering* (SPS) ou le frittage micro-ondes, elle est classée parmi les techniques de frittage dites rapides ou ultra-rapides. Cette classification est obtenue par comparaison du frittage pixélisé à des techniques de frittage conventionnelles et non conventionnelles (SPS) sur des matériaux céramiques modèles : l'alumine et la zircone.

Mots Clés : Frittage pixélisé, Spark Plasma Sintering, Modélisation analytique du frittage, Céramiques.

Abstract

The PIXUFAST project presents a first study of a new and original sintering technique, called Pixelated Sintering. This technique is developed by the GALTENCO Solutions Company, in partnership with the Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) and the Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Its name alludes to the heating elements (pixels) placed around the sample and which can be controlled independently of each other offering an active thermal gradients control. The delivered energy on the sample is then optimized and the thermal losses are limited. As it has similar heating ramps as field assisted techniques (>100°C/min) like Spark Plasma Sintering (SPS) or the microwaves sintering, it can be classified as a rapid or ultra-rapid sintering technique. This classification is obtained by the comparison between pixelated sintering, conventional sintering and non-conventional sintering (SPS) on ceramic materials: alumina and zirconia.

Keywords: Pixelated Sintering, Spark Plasma Sintering, Sintering analytical modelisation, Ceramics.