



**HAL**  
open science

# Etude des mécanismes activés par SPS dans un alliage TiAl et dans le système Ag-Zn.

Zofia Trzaska

► **To cite this version:**

Zofia Trzaska. Etude des mécanismes activés par SPS dans un alliage TiAl et dans le système Ag-Zn.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2015. Français. NNT : 2015TOU30311 . tel-01943171

**HAL Id: tel-01943171**

**<https://hal.science/tel-01943171>**

Submitted on 3 Dec 2018

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

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

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Zofia TRZASKA**

**le** vendredi 11 décembre 2015

**Titre :**

Étude des mécanismes activés par SPS dans un alliage TiAl  
et dans le système Ag-Zn

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Physique de la matière - CO090

**Unité de recherche :**

CEMES/CNRS

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Dr. Jean-Philippe MONCHOUX

**Jury :**

Pr. Florence PETTINARI - Présidente du jury

Dr. Jean-Marc CHAIX - Rapporteur

Pr. Alain HAZOTTE - Rapporteur

Dr. Sophie LE GALLET - Examinatrice

Pr. Ivan GUILLOT - Examineur

Pr. Bernard VIGUIER - Examineur

Dr. Alain COURET - Examineur



## Remerciements

Ce travail de thèse est issu d'un projet intitulé « Mécanismes de Frittage Flash » (MF2). Je tiens tout d'abord à remercier l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) qui a financé ce projet. Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble des partenaires de l'ANR, pour tous les moments de partage scientifiques, d'échanges stimulants et conviviaux.

Cette thèse a été effectuée au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) du CNRS, à Toulouse. Je remercie son directeur, Alain Claverie, de m'avoir accueillie pour ces trois années.

Je remercie vivement Florence Pettinari de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'exprime toute ma gratitude envers les membres du jury, pour avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail, et pour la discussion stimulante qui a suivi sa présentation. Je remercie plus particulièrement Jean-Marc Chaix et Alain Hazotte d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. La discussion avec chacun d'entre vous était enrichissante. Je tiens à remercier fortement Bernard Viguier pour la passionnante discussion sur les mécanismes de déformation à chaud dans TiAl. Merci à vous tous pour vos conseils, vos critiques constructives, vos suggestions et surtout merci pour l'intérêt que vous avez porté pour ce travail. Un grand merci pour votre gentillesse et votre respect.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de nombreuses personnes. Premièrement je remercie le service Préparation d'échantillons, spécialement Dominique Lamirault et Robin Cours. Un grand merci Dominique pour les innombrables découpes et lames MET que tu as effectuées. Ta compagnie égayait toujours les longs moments de polissage. Je n'oublie pas la période, (ou plutôt la folie), du flash polishing durant laquelle tu trouvais toujours un petit moment pour faire cette manip, tu t'es toujours impliquée (à fond !!!). Merci Robin de m'avoir formé à dompter la prépa FIB, technique si délicate et minutieuse, tu étais toujours disponible, on pouvait parler avec toi facilement et avec beaucoup de simplicité. Je n'oublie pas Philippe Salles, avec qui j'ai commencé cette prépa FIB sur le Ni. Merci pour votre aide pour essayer de se débarrasser de ces dégâts d'irradiations qui nous embêtaient tant ! Merci à toi Catherine Crestou pour ton aide dans mes quelques tentatives d'élaboration de lames au PIPS. Je remercie également Abdallah Bouzid du service mécanique pour les nombreuses découpes de barreaux de Cu pour la campagne de manips d'électromigration. Merci à toi Marc Thomas d'avoir contribué à ce travail avec les essais de compression à chaud. Un grand merci à toi Guillaume Bonnefont d'avoir effectué la série de manips HP. Je remercie également Geoffroy Chevallier de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) pour son assistance. Merci à vous, Lise Durand et Christophe Collard pour votre implication dans ce travail, en particulier pour la réalisation des modélisations par éléments finis de la densification par SPS. Un énorme merci à toutes les personnes qui m'ont donné un coup de main en microscopie, Sébastien Joulié, Florent Houdellier et Christophe Deshayes. Merci également à Muriel Rougalle, Aurore Pruvost et Geneviève Fouillaron de m'avoir aidée à un moment ou un autre avec le côté administratif de la recherche.

Je tiens à remercier l'école doctorale Sciences de la matière pour les différentes formations dont j'ai pu profiter lors de ces trois années de thèse. Merci notamment à Soraya Berkouk pour ta réactivité pendant les nombreuses fois où j'avais besoin d'une aide, d'une attestation, ou d'un renseignement.



Je vais maintenant essayer d'exprimer toute ma gratitude et mes amitiés pour mon directeur de thèse, Jean-Philippe Monchoux.

Jean-Philippe, il m'est très difficile d'exprimer toute la reconnaissance que j'ai envers toi parce qu'elle est si grande que j'ai peur de ne pas arriver à l'exprimer à sa juste valeur. Je te remercie de m'avoir guidée tout au long de cette thèse. Tu es extrêmement patient et on sait à quel point cette patience a été mise à l'épreuve par moments, surtout les six derniers mois précédant la soutenance. Tu as toujours été à l'écoute et disponible. Je te remercie infiniment pour tout le temps que tu as consacré pour m'aider pour mener à bout ce travail de thèse. Ta générosité est intense et hors normes, et tes explications très claires. J'ai toujours pu compter sur toi, je te remercie chaleureusement de m'avoir fait confiance et de m'avoir encouragée à persévérer. Travailler avec toi était une expérience très agréable et enrichissante, je regrette déjà que ce soit fini. Bien sûr il y a eu des crises, des poudres mal tassées, des lames FIB irradiées, des thermocouples brûlés, des courants non maximisés, de l'adoucissement inhabituel, des dislocations à morphologies complexes, des cartographies EBSD non démarrées, du  $10^{-4}$  au lieu de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et pour couronner le tout, des chapitres rédigés en Letter à la place du A4, mais toutes ces difficultés ont toujours été surmontées et nous en rions maintenant. Nos discussions, toujours très animées et passionnées sur les mécanismes de déformation plastique à chaud vont me manquer. Qui aurait cru que j'allais découvrir des phénomènes comme des arcs, des plasmas et de l'électromigration !? ou plutôt l'absence de ces phénomènes ! Un conseil Jean-Philippe, il faut que tu t'achètes un tableau blanc plus grand ! Il n'y avait plus de place pour tous les schémas de mécanismes de déformations, les IG et les IGV. Et comment ne pas parler de ton humour et de ta bonne humeur, si communicatifs, qui ont contribué à cette ambiance de travail très agréable. Pour finir, je te remercie également de m'avoir donné l'opportunité de voyager pendant cette thèse, on est parti à San Diego quand même ! (C'était super, même si par moments il fallait faire des siestes de 2 secondes).

Je voudrais aussi remercier l'ensemble du groupe Matériaux Cristallins sous Contraintes (MC2) et tout particulièrement les personnes qui vont suivre. Merci à toi Alain Couret d'avoir brillamment coordonné le projet MF2. J'ai particulièrement apprécié ton franc-parler et ta diplomatie. Un énorme merci pour tous les précieux conseils et surtout ceux que tu m'as donnés avant la soutenance. Je te remercie surtout d'avoir fait suivre mon premier mail à Jean-Philippe ! Tu pousses les gens autour de toi à se dépasser, je te remercie de m'avoir donné cet exemple. Ceci m'a permis de me rapprocher d'un idéal « d'excellence »... Je garde également un très bon souvenir de nos voyages en train... Daniel Caillard, je vous remercie de m'avoir accueillie dans votre bureau plus d'une fois ! J'ai beaucoup appris sur les mécanismes de déformation avec vous, et surtout qu'il faut toujours faire la projection stéréo à la main sur du papier calque, avec la punaise, et non avec le logiciel informatique. Je vous promets de continuer à le faire. Un énorme merci à Frédéric Mompiau pour ton logiciel de projection stéréo, parce que c'est quand même beaucoup plus rapide... Merci à toi Marc Legros pour tes conseils et les nombreuses pistes de post-doc ! Je remercie chaleureusement Florence Pettinari ainsi que Muriel Hantcherli pour vos très précieux conseils concernant le métier de maître de conférences. Merci à toi Joël Douin, je pense que c'est grâce à ton dernier conseil que j'ai décroché mon post-doctorat à Villetaneuse. Merci à vous Lise Durand pour tellement de choses, vous êtes unique ! Merci pour toutes les conversations, surtout sur le plan humain. Discuter avec vous était toujours très intéressant, et en plus vous êtes un rayon de

soleil. Votre absence durant les « mardis coiffeur » se faisait ressentir ! Merci à vous tous, avec qui j'ai pu discuter, échanger, merci pour les connaissances que vous avez partagées avec moi pendant ces trois années.

J'ai une pensée particulière pour Ivan Guillot, un des examinateurs de mon travail de thèse, et surtout mon professeur. C'est grâce à vous si j'ai découvert ma passion pour les dislocations lors du projet biblio en M1. Je ne sais pas comment vous remercier pour tout ce que vous m'avez apporté. Merci pour votre franchise poignante qui m'a toujours mise à l'aise, votre passion pour la métallurgie si contagieuse. Je vous remercie également de m'avoir fait confiance en me mettant en relation avec Guy Dirras. C'était un honneur de vous avoir comme membre du jury.

Je tiens à remercier également l'ensemble de l'équipe pédagogique du département génie mécanique de l'INSA de Toulouse de m'y avoir donné l'opportunité d'effectuer mon service DCCE. Je tiens à remercier plus particulièrement les enseignants que j'ai le plus côtoyés, Manuel Paredes, Catherine Beraud et Michel Chaussumier. Michel, ta passion pour l'enseignement est inspirante ! Je te remercie pour tous tes conseils, je les garde précieusement.

Un gigantesque merci à tous les doctorants, stagiaires, post-doc, chercheurs, tous les cemesiens que j'ai pu côtoyer. J'ai une pensée particulière pour Marion, Chloé, Thomas, David (moovoo !), Roberta (énorme !), Julien, Nils et Anna. Merci pour votre gentillesse et votre soutien durant ces 3 années. Les moments qu'on a partagés ensemble sont uniques à mes yeux. Merci à mes amis, Sara, Julien et Philippe d'être venus de Paris pour me soutenir pendant ma soutenance. Vous être incroyables ! Merci à toi Philippe de m'avoir soutenue pendant mes deux dernières années d'études. Ton aide était très précieuse et a eu forcément une conséquence positive sur ma vie de thésarde. Je ne peux pas ne pas te mentionner Awad, même si on ne parle plus très souvent, je sais que tu m'as soutenu mentalement en chantant « how much is the fish ». Regarde ce qu'on est devenu, je suis tellement fière de nous, Bouz-Bec !

Je finis mes remerciements en remerciant ma chère petite famille, ils ne pourront pas comprendre ce qui suit, mais j'espère qu'ils sont conscients de toute la gratitude que j'ai envers eux.

Je remercie ma mère, qui a toujours su me faire rire tout au long de mes études et plus particulièrement pendant ma thèse, lorsque les moments étaient un peu durs. Merci d'avoir accepté de subir un cours sur les dislocations de ma part. Bizarrement, c'est la dernière fois que tu m'as demandé des renseignements sur mon travail...Je suis consciente que c'était une belle preuve d'amour, merci ! Je remercie également Dawid et Julia, mon petit frère et ma petite sœur, qui me donnent toujours énormément de force sans en être conscients. J'espère qu'un jour vous comprendrez les raisons de mon absence.

Finalement, j'aimerais remercier ma grand-mère. Je te remercie d'avoir été là pour moi, depuis aussi longtemps que je m'en souviens. Merci pour ton éducation, c'est en partie grâce à toi si j'ai pu poursuivre mes études en France, et grâce à cela, pouvoir poursuivre en thèse. C'est toi la première qui m'a donné envie de m'intéresser à la physique. Je te suis tellement reconnaissante pour les valeurs que tu m'as transmises, surtout les valeurs du travail et de la persévérance. Toi et maman, vous êtes les femmes les plus fortes que je connaisse, je suis

tellement fière de notre parcours, de là où on est arrivées, mais je n'oublie pas d'où on est parties. Je suis tellement fière de nous trois, je vous aime.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Revue bibliographique .....</b>	<b>5</b>
I.1. Introduction .....	5
I.2. Théorie du frittage conventionnel .....	5
I.2.1. Définition du frittage.....	5
I.2.2. Mécanismes microscopiques de densification .....	6
I.2.3. Mécanismes dans le cas des métaux .....	10
I.3. Présentation de la technique SPS .....	10
I.3.1. Historique.....	11
I.3.2. Principe du SPS.....	13
I.3.3. Cinétique du SPS – Comparaison avec d’autres techniques .....	15
I.3.4. Mécanismes de frittage par SPS habituellement invoqués .....	16
I.3.5. Conclusions.....	19
I.4. Influence d’un courant électrique sur les mécanismes métallurgiques .....	19
I.4.1. Electromigration – Effets électriques sur les mécanismes réactionnels.....	19
I.4.2. Electroplasticité.....	23
I.4.3. Conclusions.....	24
I.5. Métallurgie des poudres de TiAl .....	24
I.5.1. Elaboration des poudres par atomisation par gaz.....	25
I.5.2. Frittage par les techniques conventionnelles .....	26
I.5.3. Frittage par SPS .....	27
I.6. Conclusions – Objectifs de l’étude.....	30
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>33</i>
<b>Chapitre II Poudre et techniques expérimentales.....</b>	<b>39</b>
II.1. Introduction.....	39
II.2. Préparation de lames minces dans des échantillons poreux .....	39
II.2.1. Travaux préliminaires .....	39
II.2.2. Technique du faisceau d’ions focalisé (FIB) .....	43
II.2.3. Elaboration de composites TiAl-Ti.....	44

II.3.	Caractérisation microstructurale .....	44
II.3.1.	Microscopie électronique en transmission (MET) .....	44
II.3.2.	EBSD .....	46
II.4.	Préparation des poudres .....	46
II.5.	Calibration des températures mesurées par le SPS et le HP .....	47
II.6.	Essais de compression à chaud .....	49
	<i>Références bibliographiques</i> .....	51
<b>Chapitre III Mécanismes activés lors de la densification par SPS.....</b>		<b>53</b>
III.1.	Introduction.....	53
III.2.	Caractérisation de la poudre TiAl initiale.....	53
III.3.	Evolution du taux de compaction .....	55
III.4.	Evolution de la taille des grains des particules .....	57
III.5.	Caractérisations par MET des ponts et centres des particules .....	60
III.5.1.	Zones prélevées par FIB .....	60
III.5.2.	Vue générale des grains .....	61
III.5.3.	Microstructure de déformation.....	63
III.6.	Discussion et conclusion.....	68
	<i>Références bibliographiques</i> .....	72
<b>Chapitre IV Etude macroscopique des cinétiques de densification par SPS et par HP .....</b>		<b>73</b>
IV.1.	Introduction .....	73
IV.2.	Bibliographie .....	73
IV.3.	Conditions expérimentales .....	76
IV.3.1.	Poudre initiale et échantillons .....	76
IV.3.2.	Géométrie des matrices .....	76
IV.3.3.	Cycles de densification .....	77
IV.4.	Dépouillement des données fournies par le SPS et le HP .....	77
IV.5.	Résultats.....	83
IV.5.1.	Analyse des cycles de densification par SPS et par HP .....	83
IV.5.2.	Cinétiques isothermes à différentes contraintes.....	84
IV.5.3.	Cinétiques isothermes à différentes températures.....	85

IV.5.4. Cinétiques anisotherme .....	86
IV.6. Analyse des résultats .....	90
IV.6.1. Contrainte et déformation équivalente lors d'une densification par SPS à 100°C/min.....	90
IV.6.2. Détermination de l'exposant de contrainte $n$ .....	93
IV.6.3. Détermination de l'énergie d'activation $Q$ .....	97
IV.7. Discussion et conclusion .....	98
<i>Références bibliographiques</i> .....	100

## **Chapitre V Mécanismes de déformation à haute température dans le TiAl massif... 101**

V.1. Introduction.....	101
V.2. Bibliographie : comportement mécanique à chaud de TiAl .....	101
V.2.1. Généralités .....	101
V.2.2. Comportement mécanique macroscopique .....	103
V.2.3. Mécanismes de déformation .....	106
V.2.4. Conclusion .....	108
V.3. Essais de compression à chaud à 2% et 20% de déformation et sauts de vitesse .....	108
V.3.1. Introduction.....	108
V.3.2. Conditions expérimentales.....	109
V.3.3. Résultats des essais de compression à 2% et 20% de déformation.....	110
V.3.4. Résultats des essais de sauts de vitesse.....	111
V.4. Microstructure en fonction de la température .....	116
V.5. Mécanismes de déformation .....	120
V.5.1. Evolution de l'état de déformation.....	120
V.5.2. Mécanismes microscopiques de déformation .....	129
V.6. Discussion .....	135
V.6.1. Discussion en lien avec la bibliographie.....	136
V.6.2. Interprétations des observations microstructurales .....	140
V.7. Conclusions : scénario proposé – lien avec les mécanismes de densification ...	143
V.7.1. Scénario proposé.....	143
V.7.2. Lien avec la densification .....	144
<i>Références bibliographiques</i> .....	146

<b>Chapitre VI Effet du courant sur la cinétique de réaction dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn.....</b>	<b>151</b>
VI.1. Introduction .....	151
VI.2. Bibliographie .....	152
VI.3. Développements expérimentaux.....	154
VI.3.1. Conditions opératoires et préparation des échantillons.....	156
VI.3.2. Montages expérimentaux pour faire varier la densité de courant dans le SPS ..	157
VI.3.3. Choix d'électrodes pour maximiser la densité de courant .....	158
VI.3.4. Contrôle des profils de température .....	159
VI.3.5. Evaluation des gradients de température dans les électrodes de Cu .....	160
VI.3.6. Contrôle de la propreté des surfaces initiales.....	162
VI.4. Mesures électriques .....	162
VI.4.1. Densité de courant en fonction du diamètre et du matériau d'électrode .....	162
VI.4.2. Mesures de courant pendant les expériences de réaction.....	164
VI.5. Mesure des cinétiques réactionnelles en conditions SPS .....	165
VI.5.1. Détermination de $k$ sans courant .....	165
VI.5.2. Cinétiques de réaction avec courant.....	167
VI.6. Mesure des cinétiques réactionnelles pour des durées importantes de recuit de recuit isotherme .....	170
VI.7. Discussion.....	172
VI.7.1. Mesures électriques.....	172
VI.7.2. Influence du courant sur les cinétiques de réaction .....	174
VI.8. Conclusions .....	176
<i>Références bibliographiques.....</i>	178
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>179</b>
<i>Références bibliographiques.....</i>	181

## Introduction générale

Ce travail vise à comprendre les mécanismes microscopiques se produisant lors de la densification par frittage flash (spark plasma sintering, SPS) de matériaux métalliques. En effet, malgré l'engouement très important que cette technique connaît depuis le début des années 2000, en raison des cinétiques de frittage très rapides qu'elle permet, les mécanismes mis en jeu lors de la densification sont encore très largement incompris. Comme il sera développé par la suite, le principe du SPS est de densifier une poudre sous pression en présence de pulses de courant de forte intensité. La question, largement débattue au niveau international, est de comprendre l'influence des pulses de courant sur les mécanismes microscopiques de densification, et sur la cinétique macroscopique du procédé. L'examen de la bibliographie ayant montré qu'aucune étude sérieuse, reposant sur des caractérisations microstructurales fines, n'avait été entreprise pour interpréter la cinétique très rapide du SPS, il paraissait urgent et important de se pencher sur ces questions, pour des raisons fondamentales de compréhension du procédé.

Cette étude s'inscrivait dans le cadre du projet « Mécanismes de frittage flash » (MF2) soutenu financièrement par l'Agence nationale de la recherche, qui regroupait 4 laboratoires de domaines de compétences complémentaires : le CEMES, qui coordonnait le projet, l'ICB de Dijon, le SIMAP de Grenoble et MATEIS à Villeurbanne. Le projet visait à étudier les mécanismes microscopiques de densification de systèmes métalliques, principalement le TiAl et le Cu, par SPS. Le choix s'était porté sur des matériaux conducteurs d'électricité pour permettre d'investiguer les effets du courant sur les mécanismes métallurgiques se produisant pendant le frittage. Par ailleurs, l'idée était de comparer le comportement en frittage de deux systèmes métalliques aux comportements mécaniques très différents : le Cu, ductile à température ambiante, et le TiAl, intermétallique présentant une transition fragile-ductile. Les différentes tâches du projet visaient à caractériser physico-chimiquement les poudres de départ, déterminer la cinétique macroscopique de frittage, évaluer l'influence de la séquence des pulses de courant du SPS, mesurer des effets d'électroplasticité et d'électromigration, pour aboutir à une analyse théorique des résultats. Le projet s'articulait autour de deux thèses, le présent travail au CEMES sur les systèmes TiAl et Ag-Zn, et la thèse de R. Collet partagée entre l'ICB et le SIMAP, sur le Cu. Des réunions régulières ont permis d'enrichir les interprétations grâce aux différentes compétences des partenaires.

Avant le début de ce travail, l'impact des pulses de courant de forte intensité sur les mécanismes de densification de TiAl par SPS était donc inconnu. Les pulses de courant étaient ainsi susceptibles de générer de nouveaux mécanismes, tels que des phénomènes d'arcs et de plasma, ou de fusion locale par resserrement des lignes de courant aux points de



contact entre particules de poudre. Ils pouvaient également accélérer la cinétique des mécanismes métallurgiques classique, tels que la plasticité et la diffusion. Nous avons donc recherché les indices de ces phénomènes d'arcs et de plasma, par des caractérisations microstructurales locales au niveau des ponts entre particules. En parallèle, nous avons identifié une question de métallurgie pour laquelle un effet du courant était reporté, à savoir la diffusion, et l'avons étudiée en détail par des expériences d'électromigration modèles dans le SPS. Enfin, nous avons caractérisé la cinétique de densification de TiAl par SPS, l'avons comparé à celle d'une technique classique, le pressage à chaud. Nous avons également cherché à identifier les mécanismes métallurgiques se produisant pendant la densification, et contrôlant sa cinétique. Sur ce dernier point, nous nous sommes placés dans le cadre des théories classiques du frittage.

Pour les études sur la diffusion, nous avons choisi le système Ag-Zn, car une influence du courant électrique sur la cinétique de diffusion dans ce système avait été reportée dans la bibliographie dans des expériences dédiées (hors SPS). Nous avons cherché à mettre en évidence un tel effet dans les conditions typiques du SPS, caractérisées notamment par des durées réduites de traitement thermique, et en faisant varier la densité de courant traversant les échantillons à l'aide de montages dédiés. Des observations dans Cu-Zn ont également été effectuées, pour comparaisons.

Pour les études de métallurgie, l'alliage TiAl avait été choisi pour sa transition ductile-fragile, comme mentionné précédemment, mais aussi parce que les mécanismes de déformation à haute température de cet intermétallique ont été bien étudiés. Un autre avantage de cet alliage est que les marqueurs de déformation, dislocations et macles, y sont bien visibles en microscopie électronique en transmission (MET). Il s'agissait enfin d'un matériau bien connu dans le groupe MC2 du CEMES. Sur cet alliage, nous avons comparé les cinétiques de densification macroscopiques par SPS et par HP. Nous avons ensuite caractérisé les mécanismes microscopiques de densification, notamment en prélevant par FIB des lames minces de MET dans les zones de contact entre particules de poudre (ponts). Enfin, les observations de mécanismes de plasticité sur les échantillons poreux par la méthode précédente ayant été très délicates, des observations ont été également effectuées sur échantillons de TiAl massifs, déformés en compression d'une quantité reproduisant approximativement la déformation au niveau des jonctions entre particules de poudre.

Le plan de ce mémoire est ainsi le suivant. Un premier chapitre concerne une bibliographie sur les théories du frittage, la technique SPS, les différentes hypothèses de mécanismes qu'il met en jeu, et enfin les objectifs de ce travail en lien avec les questions soulevées par la bibliographie. Le chapitre suivant décrit les principales techniques expérimentales utilisées et mises au point, notamment celles concernant l'observation

microstructurale de matériaux poreux. Nous commençons alors par présenter les observations microstructurales locales aux ponts entre particules, sur échantillons en cours de densification. Ensuite, nous effectuons une comparaison entre les cinétiques de frittage macroscopiques par SPS et HP de TiAl, dont nous déduisons les lois de comportement et les paramètres associés (exposant de contrainte et énergie d'activation). Puis, les essais mécaniques de compression à chaud sur échantillons massifs, et la caractérisation microstructurale des échantillons déformés, sont présentés. Enfin, nous montrons les résultats sur l'électromigration dans Ag-Zn et Cu-Zn. Une conclusion fait alors la synthèse entre les différents résultats obtenus.

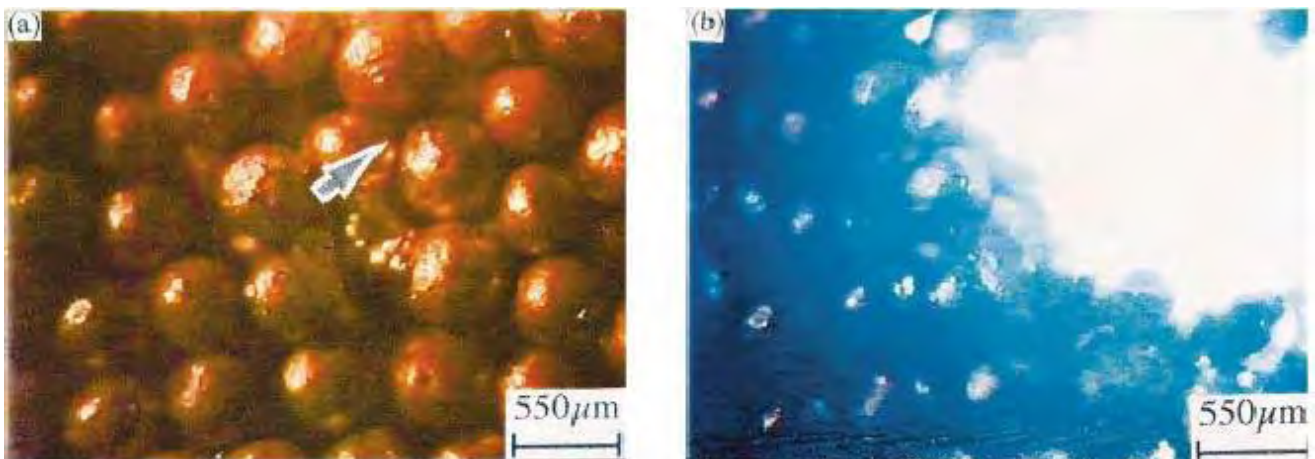


---

# Chapitre I

## Revue bibliographique

---



*Séquence d'images séparées de 0,02 s d'un arc électrique (b) entre particules de Cu de 550 μm de diamètre soumises à un pulse de courant de 6700 A/cm<sup>2</sup> pendant 100 ms [Yanagisawa 2003].*



## Chapitre I Revue bibliographique

### I.1 - Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la bibliographie de notre travail. Le procédé SPS est tout d'abord présenté. Puis, nous exposons les théories du frittage. Enfin, un paragraphe traite de l'influence d'un courant électrique sur différents mécanismes métallurgiques. Notons que deux revues du procédé ont été effectuées, celle d'Orru *et al.* [Orru 2009], donnant un historique et une compilation exhaustive des matériaux densifiés par SPS jusqu'en 2009, et celle de Munir *et al.* [Munir 2006], qui traite plus particulièrement des mécanismes de densification et de la modélisation du procédé.

Ce chapitre se limite aux généralités nécessaires à la compréhension du mémoire. Des revues sur des points précis seront effectuées dans certains chapitres. Cette revue concerne principalement les métaux et alliages.

### I.2 - Théorie du frittage conventionnel

Cette partie expose brièvement les théories du frittage, ses mécanismes microscopiques dans le cas général et dans le cas des métaux. Le cas particulier du frittage sous charge sera repris plus en détail dans le chapitre IV.

#### I.2.1 - Définition du frittage

Le frittage a concerné historiquement principalement les céramiques, c'est pourquoi sa définition et les concepts développés pour décrire ce phénomène s'appliquent plus particulièrement à cette classe de matériaux.

D'après Bernache-Assollant [Bernache-Assollant 1993], « donner une définition simple et complète du frittage n'est pas aisé, car à ce terme sont associées plusieurs images : consolidation et densification d'un ensemble de grains, grossissement des grains... » (Le terme « grain » utilisé ici correspond au terme « particule de poudre » que nous employons dans notre travail).

Le même auteur donne néanmoins la définition suivante : le frittage consiste en la formation de liaisons entre particules de poudre à l'état solide, s'accompagnant ou non d'une densification. Ce phénomène peut se produire avec ou sans pression mécanique appliquée sur la poudre. On parle alors de frittage naturel et de frittage sous charge.

Dans le cas général, au cours du frittage, la densité  $D$  du matériau, définie comme étant le rapport des masses volumiques entre le matériau poreux et le matériau dense, évolue de la densité à cru ( $D \approx 0,5 - 0,6$ ) à celle du matériau dense ( $D = 1$ ). Le processus de frittage est

habituellement divisé en trois étapes séquentielles en fonction de  $D$  [Bernache-Assollant 1993, Rahaman 2003].

- Stade initial, ou stade I ( $0,5 - 0,6 < D < \approx 0,65$ ). Cette étape correspond à la formation rapide des ponts entre les particules de poudre, par diffusion, évaporation-condensation, plasticité ou écoulement visqueux.
- Stade intermédiaire, ou stade II ( $0,65 < D < \approx 0,9$ ). Dans cette étape, la porosité reste ouverte et s'élimine progressivement par rétrécissement des pores.
- Stade final, ou stade III ( $0,9 < D < 1$ ). Les pores sont ici isolés les uns des autres, cette étape correspond donc à l'élimination de la porosité fermée.

Dans le stade I, le matériau initialement granulaire acquiert une cohésion. Les stades II et III correspondent quant à eux à des étapes pendant lesquelles la densification du matériau augmente. On parle donc respectivement de consolidation et de densification. Notre travail concernera uniquement les stades II et III de densification. Le terme « densification » sera donc par la suite généralement préféré au terme « frittage. »

### **I.2.2 - Mécanismes microscopiques de densification**

Dans les théories développées pour les céramiques, la densification se produit sous l'action d'une force motrice, qui provoque des mécanismes de transport de matière. La force motrice est le gradient du potentiel chimique  $\mu$ , qui peut dépendre de deux paramètres [Shewmon 1989] :

- La courbure de la surface des particules. D'après la loi de Gibbs-Thomson :  
$$\mu = \mu_{R=\infty} + \Omega \frac{\gamma}{R},$$
 avec  $\mu_{R=\infty}$  : potentiel chimique sous une surface plane,  $\Omega$  : volume atomique,  $\gamma$  : énergie de surface et  $R$  : rayon de courbure, positif pour une surface convexe.
- Une pression externe appliquée :  $\mu = \mu_{P=0} + \Omega P$ , avec  $\mu_{P=0}$  : potentiel chimique sans pression, et  $P$  : pression externe appliquée, positive pour une contrainte de compression (on suppose que la contrainte est suffisamment faible pour ne pas créer de dislocations).

Sous l'action de ces forces motrices, le transport de matière peut se faire par diffusion en volume, en surface ou aux joints de grains, par évaporation-condensation et par écoulement visqueux. Si la pression externe est suffisamment forte, la densification ne résulte plus de mécanismes de transport de matière par diffusion, mais de mécanismes mettant en jeu des dislocations. Ceci est souvent le cas dans les métaux, à température ambiante et à haute température. Ainsi, la pression appliquée  $P$ , si elle est faible, intervient dans la force motrice de mécanismes de diffusion, et si elle est suffisamment forte, déclenche des phénomènes de plasticité.

La Figure I-1 illustre quelques un de ces mécanismes dans le cas de particules de poudre monocristallines et polycristallines. Les mécanismes de transport de matière s'effectuent d'une source vers un puits. La source et le puits peuvent être deux surfaces, la matière diffuse donc sur une distance qui est à l'échelle de la particule de poudre. C'est le cas de la diffusion en volume et aux joints entre particules de poudre (mécanismes 5 et 6 Figure I-1). Mais la source et le puits peuvent aussi être deux joints de grains à l'intérieur des particules de poudre, ce qui correspond aux mécanismes de déformation de Coble ou Nabarro-Herring, suivant que le mécanisme de transport de matière est la diffusion aux joints de grains ou en volume (Mécanismes 1 et 2 Figure I-1). Les mécanismes de plasticité peuvent être des mouvements de dislocations (glissement, montée) ou de macles (mécanisme 3), ou de glissement aux joints de grains (mécanisme 4).

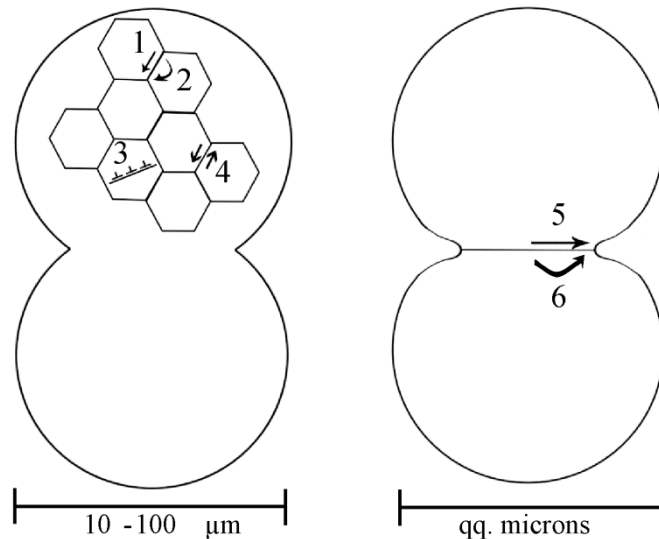


Figure I-1 : Schéma de différents mécanismes de densification. (1) Diffusion aux joints de grains. (2) Diffusion en volume. (3) Mouvement de dislocations. (4) Glissement aux joints de grains. (5) Diffusion aux joints entre particules de poudre. (6) Diffusion en volume.

A partir des hypothèses ci-dessus ainsi que d'une modélisation géométrique du matériau poreux, les cinétiques de densification pour les différents mécanismes possibles ont été calculées [Arzt 1983, Helle 1985, Duszcyk 1998, Atkinson 2000]. Les expressions données par Atkinson et Davies [Atkinson 2000] sont reportées Tableau 1, dans le cas du stade intermédiaire de frittage ( $D < 0,9$ ). Ces expressions utilisent la pression effective, donnée équation 6. Le Tableau I-2 donne la signification des notations utilisées.



Tableau I-1. Equations théoriques de vitesses de densification et de pression effective pour le stade intermédiaire de frittage ( $D < 0,9$ ) [Atkinson 2000].

Plasticité indépendante du temps :	$D_y = \left[ \frac{(1 - D_0)P}{1,3\sigma_y} + D_0^3 \right]^{1/3}$	(1)
Diffusion aux joints entre particules :	$\dot{D} = 43 \left( \frac{1 - D_0}{D - D_0} \right) \frac{\delta D_b}{R^3} \frac{\Omega}{kT} \sigma_{\text{eff}}$	(2)
Diffusion en volume :	$\dot{D} = 32(1 - D_0) \frac{D_v}{R^2} \frac{\Omega}{kT} \sigma_{\text{eff}}$	(3)
Fluage diffusion (Nabarro-Herring, Coble) :	$\dot{D} = \frac{14,3}{D} \left( \frac{1 - D_0}{D - D_0} \right)^{1/2} \left( \frac{D_v}{G^2} + \frac{\pi\delta D_b}{G^3} \right) \frac{\Omega}{kT} \sigma_{\text{eff}}$	(4)
Fluage en loi puissance :	$\dot{D} = 5,3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{D - D_0}{1 - D_0} \right)^{1/2} A \left( \frac{\sigma_{\text{eff}}}{3} \right)^n$	(5)
Pression effective :	$\sigma_{\text{eff}} = \frac{P(1 - D_0)}{D^2(D - D_0)} + \frac{3\gamma_{\text{sv}}}{R} D^2 \left( \frac{2D - D_0}{1 - D_0} \right)$	(6)

Tableau I-2. Notations.

$A$	Constante de fluage
$D$	Densité
$D_0$	Densité initiale
$D_y$	Densité due à la plasticité indépendante du temps
$D_v$	Coefficient de diffusion en volume
$\delta D_v$	Largeur de joint de grains $\times$ coefficient de diffusion aux joints de grains
$G$	Taille de grains
$P$	Pression externe appliquée
$\sigma_{\text{eff}}$	Contrainte effective appliquée sur un pont
$R$	Rayon de la particule de poudre
$T$	Température
$\Omega$	Volume atomique
$\gamma_{\text{sv}}$	Energie de surface
$\sigma_y$	Limite d'élasticité
$n$	Exposant de contrainte

Dans ces expressions, la force motrice, donnée par la pression effective  $\sigma_{\text{eff}}$ , peut avoir pour origine la pression externe  $P$  ou la tension de surface  $\gamma_{\text{sv}}$ , comme indiqué en introduction de ce paragraphe. On parle alors respectivement de densification pilotée par la pression ou par la tension de surface [Duszczuk 1998].

Notons toutefois que l'analyse de la bibliographie fait apparaître une certaine confusion dans les expressions utilisées. Par exemple, dans le cas de la diffusion aux joints entre particules, Atkinson et Davies [Atkinson 2000], citant l'article de Helle *et al.* [Helle 1985], donnent la relation (2) du Tableau 1. Mais, en analysant l'article d'Helle on obtient la relation suivante :

$$\dot{D} = 43D^2 \left( \frac{1 - D_0}{D - D_0} \right) \frac{\delta D_b}{R^3} \frac{\Omega}{kT} \sigma_{\text{eff}} \quad (7)$$

Il y a donc une différence d'un facteur  $D^2$  entre les deux expressions. Il y a également une erreur dans l'article de Arzt *et al.* [Arzt 1983] indiquée par Helle *et al.* [Helle 1985] en note de bas de page. Il est par ailleurs souvent malaisé de vérifier la cohérence des expressions entre ces différentes sources bibliographiques. En raison de ces imprécisions, nous avons vérifié soigneusement la relation (5) concernant le fluage en loi puissance. Ces calculs seront exposés dans le chapitre IV. Néanmoins, malgré ces différences dans les expressions algébriques, les idées physiques de bases (forces motrices et mécanismes) restent les mêmes chez tous les auteurs.

Dans la bibliographie, les expressions citées ci-dessus ont été utilisées pour tracer des diagrammes de frittage, donnant des domaines de température, pression et densité dans lesquels un des mécanismes reporté dans le Tableau 1 domine cinétiquement les autres et conduit à la vitesse de densification  $\dot{D}$  la plus élevée. Sur ces diagrammes sont reportées des courbes, donnant la densité théorique prévue pour un temps de frittage donné. La Figure I-2 donne un exemple d'un tel diagramme dans le cas d'un intermétallique  $\text{Ni}_3\text{Al-Cr}$  [Duszczuk 1998].

Dans le cas du frittage sous charge (HP ou HIP), Bernard-Granger *et al.* [Bernard-Granger 2007] propose un réarrangement des équations (2-5) :

$$\frac{\dot{D}}{D} = \mu_{\text{eff}} \cdot K \frac{\exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right)}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (8)$$

avec :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \cdot \frac{D - D_0}{1 - D_0} \quad (9)$$

$Q_d$  étant l'énergie d'activation apparente du mécanisme contrôlant la densification,  $p$  l'exposant de taille de grains,  $n$  l'exposant de contrainte,  $b$  le vecteur de Burgers et  $K$  une constante.

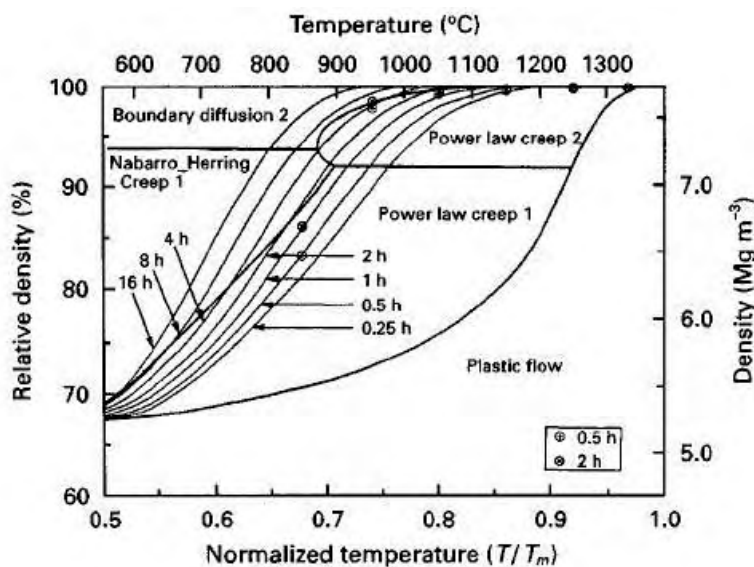


Figure I-2 : Diagramme de frittage de  $Ni_3Al-Cr$  pour une pression de 100 MPa [Duszczuk 1998].

### I.2.3 - Mécanismes dans le cas des métaux

Les cinétiques de frittage par HIP de quelques métaux et alliages ont été étudiées, et analysées avec l'approche présentée précédemment. Les systèmes étudiés ont été Cu [Helle 1985], un acier à outils [Arzt 1983, Helle 1985], des alliages base NiAl [Duszczuk 1998, Panda 1988], et TiAl [Choi 1990]. Pour Cu et TiAl, les auteurs concluent que le mécanisme dominant de frittage est le fluage en loi puissance. Pour l'acier à outils, les études reportent que les mécanismes de fluage en loi puissance et la diffusion aux joints entre particules présenteraient des cinétiques proches. Pour  $Ni_3Al-Cr$  [Duszczuk 1998] (Figure I-2), le mécanisme de frittage serait le fluage en loi puissance pour les faibles durées de frittage, et des mécanismes diffusifs pour des durées plus importantes. Pour  $Ni_{0,64}Al_{0,34}$  [Panda 1988], la composition non équimolaire augmentait les coefficients d'autodiffusion de deux ordres de grandeur, ce qui conduirait à des mécanismes diffusif dominants. Les mécanismes de frittage conventionnels envisagés dans le cas des métaux sont donc le fluage en loi puissance et les mécanismes diffusifs.

## I.3 - Présentation de la technique SPS

Ce paragraphe présente des généralités concernant le SPS. Il commence par un historique, qui permettra de constater que, malgré un engouement datant environ de la fin des années 1990, l'invention de la technique et les idées sur son fonctionnement sont beaucoup

plus anciennes, les premières approches datant des années 1920. Le principe du SPS sera ensuite présenté, et la cinétique de frittage par cette technique comparée à celle des techniques conventionnelles. Enfin, les mécanismes de frittage habituellement avancés en présence d'un fort courant électrique seront détaillés.

### I.3.1 - Historique

L'historique du développement de la technique SPS a été présenté dans la revue d'Orru *et al.* [Orru 2009]. Nous en donnons ici un résumé. La première idée de densification de poudres d'oxydes par chauffage à l'aide d'un courant électrique traversant directement la poudre date d'un brevet américain de 1922.

L'idée d'appliquer simultanément une pression mécanique uniaxiale et un courant électrique pour fritter des métaux est proposée par Hoyt en 1927 (Figure I-3). Ce dispositif a été utilisé pour fritter un mélange de poudre WC/Co en quelques minutes.

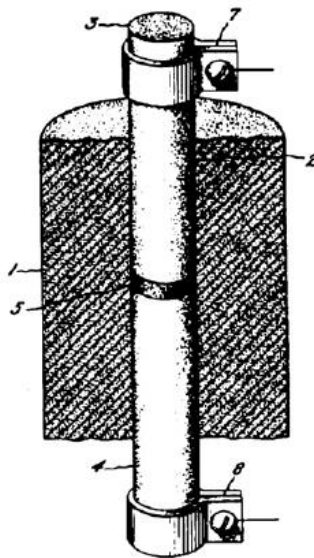


Figure I-3 : Schéma de principe de l'invention de Hoyt de 1927. La poudre (5) est positionnée dans une matrice (1) et mise sous pression par des pistons (3,4) dans lesquels circule un courant fourni par deux connecteurs (7,8).

L'idée de surchauffe locale aux ponts entre particules de poudre en raison de l'étranglement local des lignes de courant, ceci conduisant à une fusion locale ou à un soudage instantané, apparaît en 1944 par Cramer. Selon cette interprétation, seuls les ponts entre particules de poudre sont chauffés significativement, leur intérieur restant à une température beaucoup plus basse, ceci conduisant à suffisamment de plasticité au niveau des ponts pour permettre une densification à relativement basse contrainte.

En 1945, Ross introduit l'utilisation d'un courant pulsé, dans l'idée de chauffer très localement les particules de poudres aux niveaux de leurs contacts, la matrice restant froide.

Dans les années 1950, l'idée de détruire les couches d'oxydes à la surface des particules de poudre dans des expériences de frittage résistif (*resistance sintering*) est avancée par Lenel. Les premières applications industrielles apparaissent dans les années 1960 : WC pour outils de coupe, roulements à billes en aluminium et oxydes d'Ag et Cd frittés sur Cu pour contacts électriques. Il est alors dit que les résultats obtenus par ce procédé n'auraient pu être obtenus par les procédés conventionnels. Sa versatilité est également mise en avant. En 1965, Degroat introduit le terme *spark sintering*, et propose les premières hypothèses concernant les mécanismes fondamentaux mis en jeu dans ce procédé. Il avance ainsi l'idée de l'importance du nettoyage des couches d'oxydes et autres contaminants par des arcs électriques entre particules de poudre et par claquage entre couches d'oxydes, et développe une théorie basée sur ces principes. En 1966, Inoue met en avant l'idée d'un frittage assisté par un courant sous faible charge (inférieure à 10 MPa), pour maintenir une résistance de contact élevée entre les particules de poudre, afin que l'essentiel de l'énergie électrique serve à la formation d'arcs électriques au lieu d'être dissipée par chauffage résistif. Il avance l'idée que les décharges électriques sont capables de générer une ionisation partielle du matériau constituant les particules, et développe également une théorie mettant en jeu une succession de phénomènes : décharge électrique, ionisation, claquage de couches d'oxydes, élévation de température et fusion aux ponts, etc. La forme du courant préconisée est la superposition d'une composante haute fréquence (0,1-100 MHz), pour générer les décharges électriques, et d'une composante basse fréquence (0,1-100 kHz) et/ou continue, pour le chauffage résistif. Le procédé d'Inoue a été développé industriellement à la fin des années 1960 par l'entreprise Lockheed pour produire des ailerons de missiles en béryllium. Ceci a stimulé l'investigation de l'élaboration de nombreux matériaux, et l'entreprise Lockheed a essayé d'établir un usage plus généralisé du procédé de *spark sintering*.

La revue historique systématique d'Orru s'arrête au début des années 1970, probablement en raison de la grande diversité de variantes de procédés développés à partir des idées précédentes. A la fin des années 1980, la société Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. (Japon) développe un dispositif basé sur les brevets des années 1960, et le commercialise sous le nom de *spark plasma sintering* (SPS). L'apparition de cette troisième génération de machines marque le début du développement important du procédé SPS à travers le monde. Ce dispositif se répand très rapidement dans les années 1990 en Asie, puis dans les années 2000 en occident. Par la suite, la société allemande FCT Systeme GmbH a développé une gamme de machines, en gardant les mêmes concepts mais en modernisant l'équipement et en permettant de modifier la forme du signal électrique. D'autres compagnies développeront par la suite des machines utilisant des variantes des mêmes principes, sous des noms divers :

*plasma activated sintering* (PAS), *pulse electric current sintering* (PECS), *field activated sintering technique* (FAST), pour les plus communes.

Les promoteurs de ces différentes techniques mettent tous en avant l'influence du courant électrique sur les mécanismes de frittage, et avancent qu'ainsi des performances bien plus importantes qu'avec les procédés conventionnels sont obtenues en termes de rapidité de densification, de densité finale, de microstructures, etc. On peut constater à la lecture de cet historique que l'idée de l'influence d'effets électriques intrinsèques (hors effet Joule) sur la cinétique de frittage est postulée dès 1944, puis reprise et enrichie par la suite par de nombreux auteurs, mais sans aucune vérification expérimentale sérieuse.

### **I.3.2 - Principe du SPS**

Comme indiqué précédemment, le principe du SPS consiste à densifier une poudre sous l'effet d'une pression et d'un courant électrique de très forte intensité.

Les appareillages les plus répandus se présentent sous la forme d'une presse à chaud, dans laquelle les pistons transmettant la pression jouent également le rôle d'électrodes (Figure I-4). La poudre à fritter est introduite dans des moules en matériau conducteur d'électricité, généralement en graphite. Ces moules sont constitués d'une matrice, cylindre percé d'un alésage dans le sens longitudinal, dans lequel coulissent deux pistons transmettant la pression et le courant électrique, et entre lesquels est positionnée la poudre. Une feuille de graphite est généralement disposée entre les pistons et la matrice, ainsi qu'entre la poudre et les pistons, pour assurer des fonctions d'étanchéité, de lubrification et permettre un démoulage aisé, tout en permettant le passage du courant. Les expériences se déroulent généralement sous un vide primaire. Lors du frittage, la pression est appliquée sur la poudre grâce à une presse hydraulique. Le chauffage de l'échantillon est assuré par le courant électrique intense, qui chauffe le moule en graphite par effet Joule, ainsi que l'échantillon, si celui-ci est conducteur. Cette manière de chauffer l'échantillon constitue l'originalité du SPS. La production de chaleur étant réalisée à l'intérieur ou à proximité immédiate de l'échantillon, un chauffage très rapide de celui-ci est obtenu. Typiquement, des vitesses de chauffage de 100°C/min sont utilisées, mais il est possible dans certains cas de monter à 1000°C/min. Les vitesses de refroidissement sont également élevées, car il n'y a que l'échantillon et la matrice à refroidir, et non un ensemble constitué d'électrodes de chauffage et de matériau réfractaire comme dans un four classique. Cette vitesse dépend du volume des échantillons et des moules, et elle décroît quand la température diminue, mais pour des expériences de laboratoire, elle est typiquement de l'ordre de 50 à 500°C/min. Ces grandes vitesses de chauffage et de refroidissement permettent des durées de cycles très courtes, de l'ordre de 30 minutes à une heure.

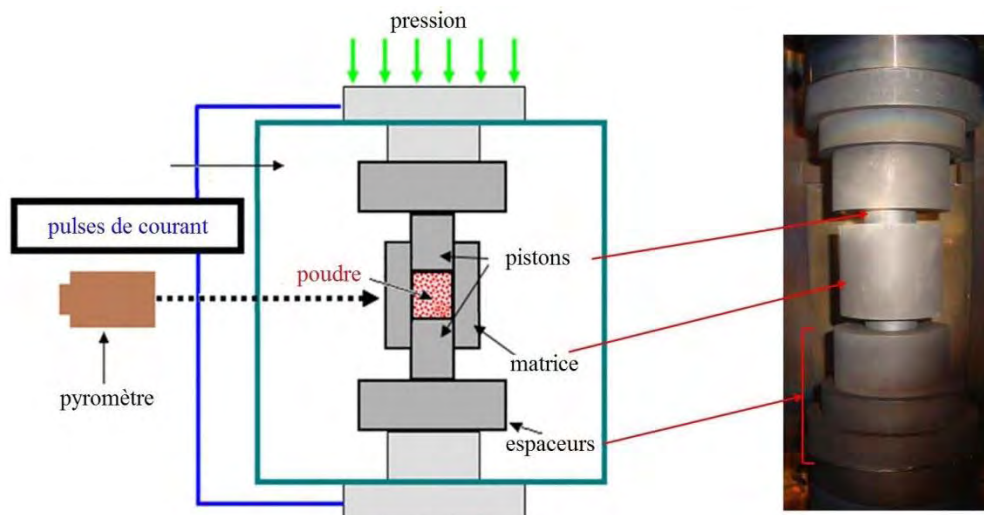


Figure I-4 : Schéma de principe du SPS, et photographie du moule (pistons et matrice) et des espaceurs.

Le courant électrique de chauffage se présente le plus souvent sous la forme de trains de pulses de courte durée (quelques millisecondes) séparés par des temps morts (Figure I-5) [Pavia 2013]. Les valeurs instantanées des pulses atteignent facilement plusieurs centaines, voire plusieurs milliers d'ampères. Ceci conduit à des densités de courant dans des échantillons métalliques de l'ordre de 100 à 1000 A/cm<sup>2</sup>. La tension est quant à elle relativement faible (quelques volts). L'intensité et la tension sont par ailleurs en phase, ce qui permet d'exclure toute contribution d'effets magnétiques [Pavia 2013]. Une étude expérimentale a montré que, dans le cas du frittage du Cu, environ 30 % du courant passe par l'échantillon et 70 % par la matrice [Misawa 2009].

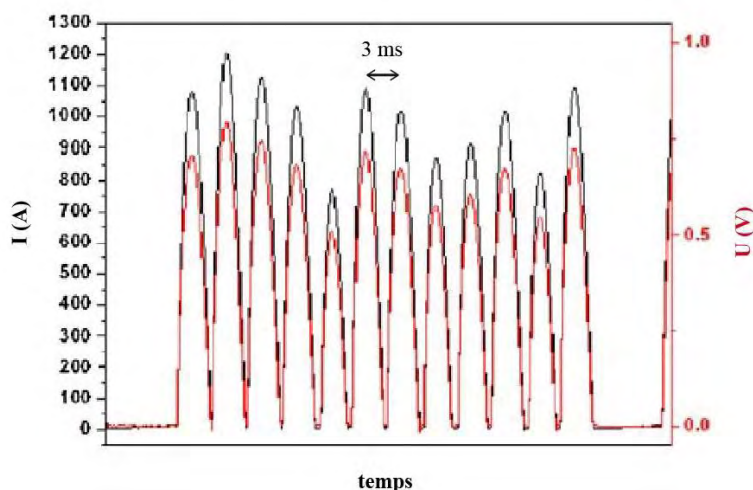


Figure I-5 : Exemple d'enregistrement des pulses de courant et de tension [Pavia 2013].

Une difficulté liée à cette technique est la mesure de la température réelle de l'échantillon. En effet, le chauffage par effet Joule dans les moules et les échantillons est très hétérogène. Il résulte de ceci des gradients de température qui peuvent être importants (Figure I-6). Sauf cas très particulier, la température n'étant pas mesurée directement dans

l'échantillon, mais sur la matrice environnante, il y a un décalage entre la température mesurée et celle de l'échantillon. Ceci rend nécessaire une calibration de la mesure. Des calibrations expérimentales ont été ainsi effectuées sur le transus  $\alpha$  de TiAl [Voisin 2013]. Elles ont permis de confirmer des calibrations théoriques, basées sur la simulation thermo-électrique des champs de température dans les moules et les échantillons par la méthode des éléments finis (MEF) [Molénat 2010].

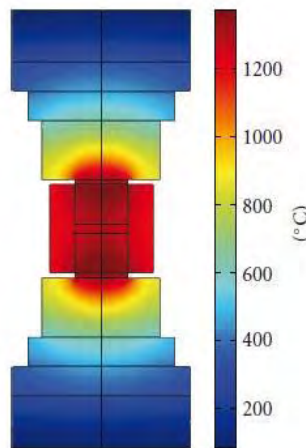


Figure I-6 : Simulation par MEF du champ de température dans une expérience SPS, pour une température mesurée par le pyromètre de 1190°C [Molénat 2010].

### I.3.3 - Cinétique du SPS – Comparaison avec d'autres techniques

Les exemples de la très grande rapidité du procédé SPS sont trop nombreux pour être reportés ici. La plupart des études ont concerné des céramiques, et relativement peu des matériaux métalliques. Dans le cas d'une céramique modèle, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Shen *et al.* montrent en 2002 que la température de densification complète par SPS est de l'ordre de 1300°C, contre typiquement 1400-1700°C par les procédés conventionnels [Shen 2002]. Par ailleurs, la durée de maintien isotherme dans ces expériences était de 3 minutes, alors qu'elle est de plusieurs heures par frittage naturel [Yeh 1988, Kumagai 1984]. Dans le cas du frittage réactif, Jouan *et al.* ont montré que la réaction complète entre Cu et  $\text{V}_2\text{O}_5$  à 550°C prenait 4 minutes par SPS contre environ 1 h par ampoule scellée [Jouan 2013]. Ceci était expliqué par l'action de la pression du SPS, qui assurait un meilleur contact entre les réactifs que pour les expériences en ampoules.

Néanmoins, l'abaissement des températures de frittage indiquée par plusieurs auteurs pourrait être la conséquence d'une sous-évaluation de la température réelle de l'échantillon [Dobedoe 2005]. Ceci a alimenté de nombreux débats dans les années 2000, et a suscité de nombreuses études de modélisation par éléments finis du procédé [Zavaliangos 2004, Matsugi 2004, Munir 2006, Tiwari 2009, Molénat 2010, Wang 2010, Voisin 2013, Pavia 2013].



Par ailleurs, des densifications de zircone en conditions isothermes ont été effectuées par SPS et par pressage à chaud (hot pressing, HP), dans des conditions expérimentales proches [Bernard-Granger 2007, Bernard-Granger 2010]. Les auteurs ont calculé des valeurs d'exposants de contrainte  $n$  différents pour les deux techniques, et ont conclu que les mécanismes de frittage étaient différents. Pour le HP, les mécanismes étaient la diffusion aux joints de grains, et le glissement aux joints de grains. Pour le SPS, les mécanismes seraient les mêmes à basse température, mais il y aurait une étape supplémentaire de fluage par montée de dislocations à haute température. Néanmoins, les cinétiques de densification étaient extrêmement proches avec les deux techniques. En frittage isotherme, le SPS n'était donc pas significativement plus rapide que le HP. Notons toutefois que ces comparaisons ont été effectuées en conditions isothermes et non anisothermes, ces dernières étant plus typiques du SPS.

Avec une poudre conductrice d'alliage quasicristallin AlCuFeB, Ramond *et al.* [Ramond 2010] montrent que, dans des conditions expérimentales proches, la densification totale est obtenue en 10 minutes par SPS et en 30 minutes par HP. Ces résultats semblent montrer que la cinétique de frittage est beaucoup plus rapide par SPS que par HP dans le cas d'un matériau conducteur. Néanmoins, les températures mesurées lors des expériences par ces deux techniques n'étaient pas calibrées. L'incertitude sur les températures réelles ressenties par les échantillons n'était donc pas connue. Les cinétiques de densification étant très sensibles à la température, les écarts de cinétiques observés pouvaient provenir d'une mauvaise évaluation de ce paramètre.

### **I.3.4 - Mécanismes de frittage par SPS habituellement invoqués**

La forme particulière du signal électrique de chauffage, constitué de pulses atteignant de fortes intensités instantanées, pourrait conduire, selon de nombreux auteurs, à des mécanismes particuliers augmentant la cinétique ou abaissant la température de frittage. Dans ce paragraphe, nous mentionnons les mécanismes envisagés dans le cas du SPS. Le paragraphe I-4 traitera d'études fondamentales d'effets du courant sur des mécanismes métallurgiques dans des expériences dédiées, visant à valider les hypothèses envisagées pour les mécanismes SPS.

#### **a) Arcs, plasma**

Reprenant les hypothèses formulées dans les années 1940-1960, Tokita, de l'entreprise Sumitomo, propose un scénario décrivant une succession complexe de mécanismes générés par les pulses de courant [Tokita 1999]. Ces mécanismes sont reportés sur la Figure I-7, que l'on trouve sur le site web de l'entreprise Sumitomo. D'après ce scénario, le gaz résiduel entre les particules de poudre est ionisé par la différence de potentiel entre particules. Ceci permet

le passage du courant, sous la forme d'un arc électrique. La température monte alors momentanément à plusieurs milliers de degrés. Cet arc vaporise la surface des particules de poudre, les nettoyant ainsi de leurs couches d'oxydes et contaminants. La surface des particules est portée à fusion par cette élévation de température, ce qui facilite leur collage.

D'après Omori [Omori 2000], ce phénomène permettrait la densification de plusieurs matériaux difficiles à fritter. Le frittage d'Al serait ainsi facilité, le plasma perçant la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  recouvrant les particules de poudre, qui rend difficile le frittage de ce métal par les procédés conventionnels. Pour le cas du WC, il pourrait s'agir du « balayage » de la couche de C superficielle par le plasma. Pour AlN, le plasma introduirait des lacunes. Expérimentalement, des figures de décharges électriques apparaissent à la surface de  $\text{CeSiNO}_2$ . Une étude récente montre également des étincelles se formant entre les spacers en graphite du SPS sous très faible pression (1 MPa) [Zhang 2004].

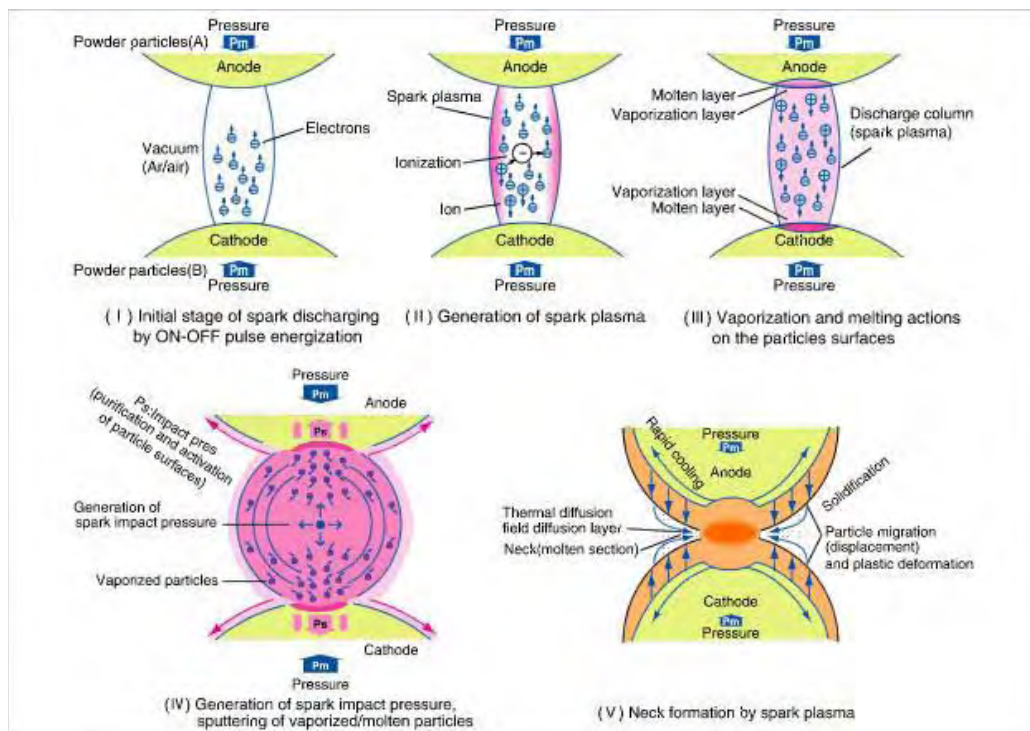


Figure I-7 : Mécanisme de génération d'arcs et de plasma entre particules de poudre, selon l'entreprise Sumitomo (<http://sps.fdc.co.jp/>).

Une étude détaillée a été effectuée sur des poudres de Cu de granulométrie  $550 \mu\text{m}$  soumise à des décharges électriques d'environ 100 ms de 7 V et  $6700 \text{ A/cm}^2$  [Yanagisawa 2003]. La pression appliquée était faible, de l'ordre de 10 MPa. Les expériences permettaient d'observer par microscopie optique la poudre et de réaliser des films. Des images montrent clairement la formation d'arcs électriques dans le matériau (Figure I-8), ainsi que la fusion du matériau dans la zone où un arc s'est produit.



Figure I-8 : Séquence d'images séparées de 0,02s d'un arc électrique (b) entre particules de Cu de 550  $\mu\text{m}$  de diamètre soumises à un pulse de courant de 6700 A/cm<sup>2</sup> pendant 100 ms [Yanagisawa 2003].

Cependant, Munir *et al.* [Munir 2006] écartent l'hypothèse de la formation d'arcs entre les particules pour expliquer la densification, pour plusieurs raisons : d'abord, sous pression, les aires de contact entre les particules augmentent, et la formation d'arcs devient très improbable. Ensuite, même si des arcs peuvent effectivement se produire, comme montré dans l'étude précédente, ceci ne se produit pas pour toutes les particules. La formation d'arcs est également très improbable dans les isolants (ex : alumine), car l'intensité qui peut passer à travers un grain d'alumine à 1000°C est très faible, environ 100 mA. L'absence d'arcs et de plasma entre particules de poudre a été confirmée par des mesures en spectroscopie d'émission atomique *in situ*, en introduisant une fibre optique au sein de la poudre pendant des expériences de SPS [Hulbert 2009].

### b) Claquage de couches d'oxydes

Le phénomène de claquage de couches d'oxyde interviendrait lorsque deux particules de poudre seraient en contact l'une avec l'autre le long de leur couche d'oxyde superficielle. Cette couche d'oxyde serait soumise à de fortes différences de potentiel électrique, ce qui conduirait au phénomène de claquage, de la même manière que dans le diélectrique d'un condensateur. Okazaki [Okazaki 2000] observe une forte ductilité pour des poudres d'Al nanocristallin fritté, et interprète ceci comme résultant de la disparition totale de la couche d'oxyde. Des observations MET à haute résolution conforteraient cette hypothèse. Pour Groza *et al.* [Groza 2000], l'élimination des oxydes peut être attribuée à des phénomènes allant du chauffage résistif au claquage thermique et électrique de films isolant, ainsi que la formation d'arcs, de plasmas... Les auteurs montrent une image en haute résolution d'un joint de grains « propre » dans du W fritté.

### c) Surchauffe locale

La zone de contact entre particules de poudre, initialement quasi ponctuelle, concentrerait les lignes de courant électrique, ce qui créerait un effet Joule amplifié. Ceci pourrait conduire

à une augmentation de la plasticité au niveau des jonctions entre particules de poudre, voire à une fusion locale. Des observations de fusion locale sont ainsi reportées dans FeAl [Grosdidier 2006, Ji 2007]. Des calculs analytiques montrent que cet échauffement peut théoriquement être très important [Yanagisawa 2003].

### **I.3.5 - Conclusions**

L'examen de la bibliographie montre que l'idée d'un impact des pulses de courant du SPS sur la cinétique de densification est ancienne, car les premières théories datent de 1944. Ces idées ont été ensuite reprises et développées dans les années 1950-1960, puis propagées notamment par la firme Sumitomo dans les années 1990. A l'heure actuelle, bien que l'influence des pulses de courant ait été uniquement postulée et jamais validée de manière incontestable, de nombreuses équipes cherchent activement à mettre en évidence des effets électriques dans le SPS.

Par ailleurs, l'influence intrinsèque des pulses de courant (hors effet Joule) sur la cinétique macroscopique de densification, n'a pas été encore établie de manière rigoureuse. Ainsi, même si le SPS permet des cinétiques de densification spectaculairement rapides par rapport aux techniques conventionnelles, peu d'études ont été réalisées dans des conditions expérimentales identiques. Pour un isolant, il semblerait qu'en conditions isothermes, les cinétiques de densification par SPS et par HP soient proches [Bernard-Granger 2007, Bernard-Granger 2010]. Pour un conducteur en revanche, le SPS serait plus rapide [Ramond 2010]. Cependant, ces expériences ont été réalisées sans une calibration propre de la température d'échantillon entre les deux techniques, ce qui rend ces comparaisons hasardeuses. Par ailleurs, il n'existe pas à notre connaissance de comparaison en conditions anisothermes, plus typiques du SPS.

## **I.4 - Influence d'un courant électrique sur les mécanismes métallurgiques**

Ce paragraphe présente les travaux sur l'effet d'un courant ou d'un champ électrique sur différents mécanismes métallurgiques, sur le plan fondamental. Il s'agit donc d'expériences réalisées dans des appareillages dédiés différents du SPS, ou d'expériences réalisées dans le SPS, mais avec des dispositifs expérimentaux modèles. Cette revue a pour but d'identifier les phénomènes induits par les courants électriques qui pourraient modifier les cinétiques de densification par SPS.

### **I.4.1 - Electromigration – Effets électriques sur les mécanismes réactionnels**

Les premières théories de l'électromigration datent des années 1930 [Philibert 1966]. Ces études ont proposé les interprétations théoriques de ce phénomène. Une première approche a

traité le problème dans le cadre de la théorie phénoménologique de la diffusion. Puis, des interprétations atomistiques ont été proposées, basées sur le principe du transfert de la quantité de mouvement des électrons. Dans le domaine de l'électronique, les phénomènes d'électromigration ont eu une conséquence importante, car ils pouvaient conduire à des défaillances de circuit. Enfin, des études plus récentes ont montré l'influence d'un courant électrique sur la cinétique de réaction entre deux métaux, et ce, pour des densités de courant nettement plus faibles. Le mécanisme proposé dans ce cas n'était plus le transfert de quantité de mouvement des électrons, mais la création de lacunes dans le réseau cristallin.

Nous commençons donc par présenter le phénomène d'électromigration proprement dit, puis nous présenterons les études concernant les effets électriques sur la réaction entre deux métaux.

### a) Electromigration

- Mise en évidence expérimentale

Le phénomène d'électromigration a d'abord été étudié sur le plan fondamental dès les années 1930. Sur le plan applicatif, ce phénomène était envisagé pour purifier des métaux. Les méthodes utilisaient des fils de métaux de quelques mm de diamètre parcourus par des courants de plusieurs milliers d'ampères par centimètre carré pendant plusieurs dizaines d'heures. Des mesures en autodiffusion (exemple, Figure I-9) et en hétérodiffusion à dilution infinie ont été ainsi effectuées dans plusieurs systèmes [Adda 1966]. Des valeurs de charge effective  $z^*$  (définie plus loin) ont ainsi été mesurées. Elles sont très souvent négatives, généralement autour de -5 à -20, avec quelques valeurs très supérieures (-80 à -160 pour Sn). Il y a également quelques valeurs positives (+1,6 pour Co, +12 pour Cu, +43 pour Fe...).

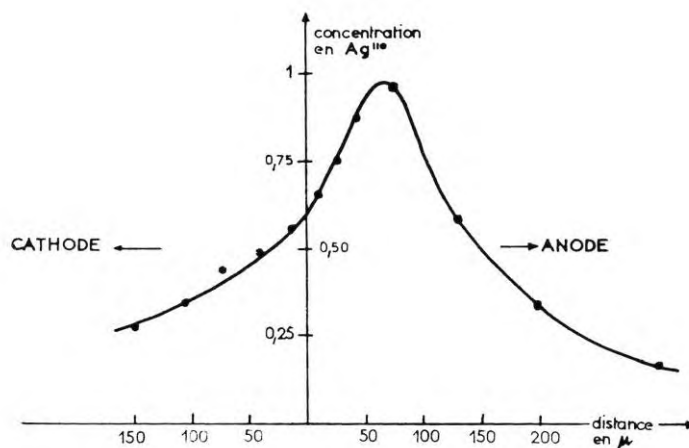


Figure I-9 : Migration dans  $Ag$  de marqueurs  $Ag^{110}$  initialement positionnés en  $x=0$  en direction de l'anode sous l'effet d'un courant électrique d'une densité de  $6800 A/cm^2$ .  $T = 820^\circ C$ ,  $t = 160 h$ , section :  $7,6 mm^2$  [Adda 1966].

Par la suite, l'électromigration a été particulièrement étudiée dans le cas des connexions en microélectronique, en raison de défaillances de circuits provoquées par ce phénomène. En effet, la réduction de section des connexions induit une dissipation rapide de la chaleur produite par effet Joule, et par conséquent une forte augmentation de la densité de courant admissible dans la connexion. Ainsi, des densités de courant de l'ordre de  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> peuvent être observées. Ces flux de courant considérables conduisent à la formation de cavités à la cathode et d'accumulation de matière à l'anode (Figure I-10) [Frankovic 1996]. Ce phénomène est expliqué par la force exercée sur les atomes par le flux d'électrons, comme exposé dans le paragraphe suivant.

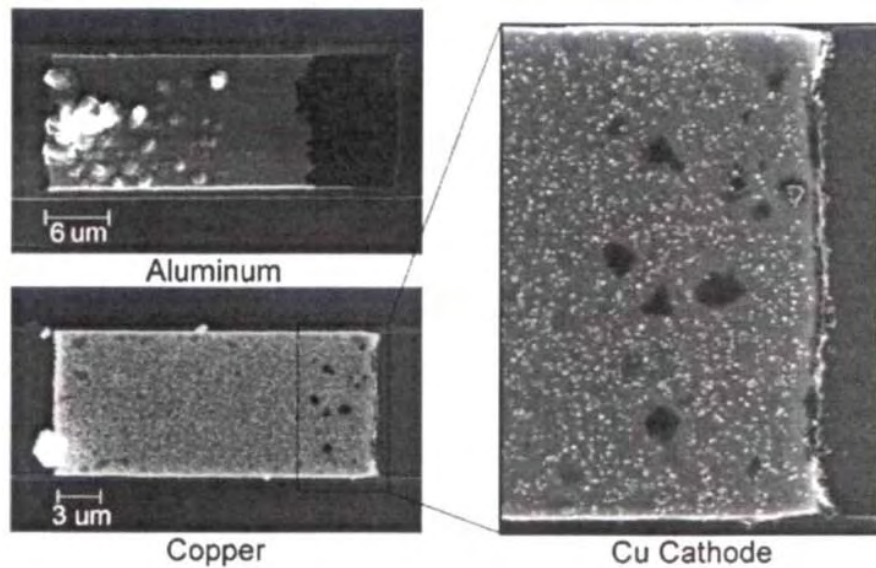


Figure I-10 : Segments de connexions d'Al et de Cu soumis à une densité de courant de  $6 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>, pendant 2 semaines à 250°C pour le Cu et 3 semaines à 200°C pour l'Al (sens des électrons : de la droite vers la gauche). Noter la formation de cavités, voire la disparition totale de matière, du côté de la cathode (côté droit des images), et l'accumulation de matière du côté de l'anode (côté gauche) [Frankovic 1996].

- Cinétique et mécanisme

Phénoménologiquement, la présence d'un champ électrique  $E$  modifie la deuxième loi de diffusion de Fick de la manière suivante (dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration) [Adda 1966, Shewmon 1989] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{D}{RT} F z^* E \frac{\partial c}{\partial x} \quad (9)$$

avec :  $D$ , coefficient de diffusion,  $c$ , concentration de l'espèce diffusante,  $z^*$ , charge effective de l'atome diffusant et  $F$ , constante de Faraday. Le deuxième terme de la relation (9) conduit à une dérive du profil de concentration en direction de l'anode.

L'interprétation atomistique de ce phénomène est la suivante [Shewmon 1989]. Dans le cas d'un alliage Cu-H dilué traversé par un courant électrique, l'atome d'hydrogène migre comme s'il avait une charge  $z^*$  de -15 ou -20, et non une charge +1 comme on s'y attendrait. Le signe de  $z^*$  peut-être l'inverse de ce qu'on attend, et sa valeur être beaucoup plus grande. Il y a donc une très grande force entraînant les atomes dans la même direction que les électrons, appelée « vent d'électrons », dont la valeur est :  $/e/z^*E$ . Des calculs montrent que cette force peut être très supérieure à la force électrostatique exercée par le champ électrique sur un atome chargé. Pour expliquer l'origine de cette force, la théorie généralement acceptée est qu'un atome dans un état excité perturbe l'écoulement des électrons plus qu'un atome sur un site du réseau. Les électrons en mouvement frappent les atomes activés et transfèrent leur moment cinétique, ce qui provoque un déplacement de ces atomes dans le sens des électrons.

Néanmoins, dans l'exemple donné Figure I-10, la valeur de  $z^*$  mesurée était de -0,7, c'est-à-dire proche de l'unité. Il semble donc que des valeurs très élevées de  $z^*$  ne soient pas forcément nécessaires.

Notons enfin que l'électromigration requiert comme on l'a vu de très fortes densités de courant, de l'ordre de  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>, et de durées de traitement thermique de plusieurs jours. Il s'agit donc d'un effet relativement faible, à la cinétique très lente.

### **b) Effets électriques lors de réactions entre deux métaux**

Plusieurs travaux ont étudié la cinétique de croissance de couches d'intermétalliques en présence d'un courant électrique, à l'aide de montages expérimentaux permettant de découpler l'effet de la température, créée par un chauffage externe et par l'effet Joule du courant traversant l'échantillon, de l'influence « intrinsèque » du courant.

Des expériences ont ainsi été réalisées dans les couples Al-Ni, [Liu 1998], Sn-Cu et Sn-Ni [Chen 1998, Wang 2011], Sn-Ag [Chen 1999], Bi-Ni [Chen 2000], Al-Au [Bertolino 2001], Ni-Ti [Garay 2003, Zhou 2011], et Ag-Zn [Friedman 2004]. Les densités de courant étaient typiquement de l'ordre de 100 à 1000 A/cm<sup>2</sup> et les durées de recuit de plusieurs dizaines d'heures. La Figure I-11 donne un exemple dans le cas du système Al-Ni : les couches d'intermétalliques se sont formées sur une épaisseur plus importante en présence d'un courant de 1000 A/cm<sup>2</sup> (Figure I-11-b) que sans courant (Figure I-11-a). Néanmoins, cet effet est généralement indépendant du sens du courant, contrairement au cas de l'électromigration, phénomène dans lequel les atomes migrent soit vers l'anode ou vers la cathode en fonction de leur charge effective  $z^*$ . Par ailleurs, les densités de courant mises en jeu sont beaucoup plus faibles dans les expériences ci-dessus ( $\approx 1000$  A/cm<sup>2</sup>) que dans l'électromigration ( $\approx 10^6$  A/cm<sup>2</sup>). Ceci a conduit à formuler une autre hypothèse pour



interpréter ces résultats, à savoir la création de lacunes sous l'influence du courant [Munir 2006]. Ceci expliquerait que l'effet du courant ne soit pas ici directionnel.

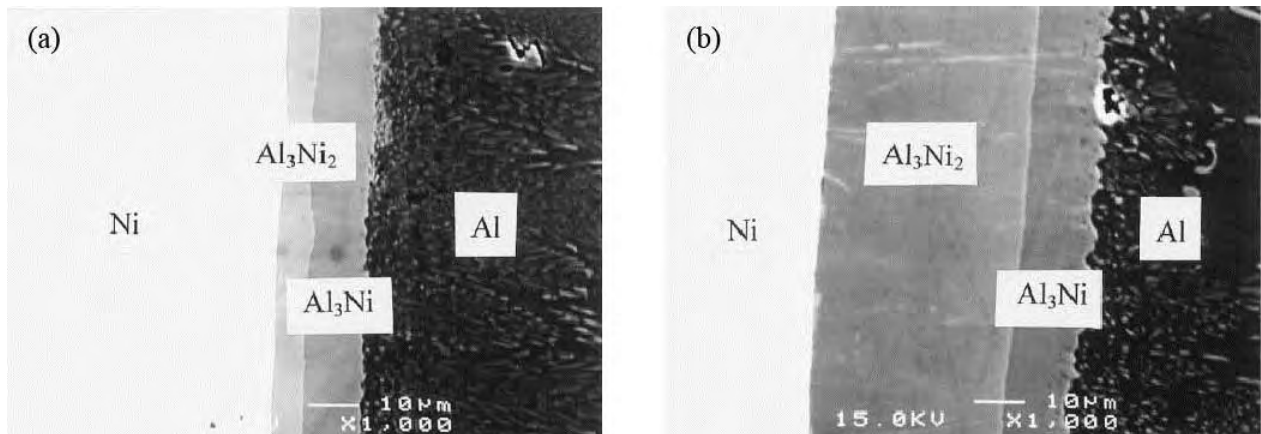


Figure I-11 : Micrographies d'un couple de diffusion Al-Ni recuit à 400°C pendant 336 h sans courant (a) et avec un courant de 1000 A/cm<sup>2</sup> traversant l'échantillon [Liu 1998].

L'influence d'un courant électrique sur des profils de diffusion a également été mise en évidence dans le système à solubilité totale Cu-Ni [Zhao 2007]. Par ailleurs, Gurt-Santanach *et al.* [Gurt-Santanach 2011], dans des expériences de frittage réactif avec des poudres d'alumine et d'hématite, ont observé une migration des ions Fe<sup>3+</sup> vers la cathode du SPS. Il s'agissait donc d'après ces auteurs d'un effet du champ électrique  $E$  sur les ions Fe<sup>3+</sup>, et non d'un effet balistique des électrons sur les atomes.

### c) Effets électriques sur le transport de matière dans le SPS

Les études visant à démontrer l'influence d'effets électriques sur le transport de matière dans des expériences de SPS sont peu nombreuses. On peut noter l'étude de Frei *et al.* [Frei 2007], montrant l'accélération de la croissance de de ponts entre des sphères et des plaques de Cu sous l'effet des pulses de courant du SPS, et attribuant ceci à des phénomènes d'électromigration. Le même phénomène a été observé pour de la croissance de ponts entre des fils et des plaques de W par SPS [Toyofuku 2012]. Un effet d'accélération de réaction dans le système Mo-Si sous l'effet du courant du SPS a été observé par Anselmi-Tamburini *et al.* [Anselmi-Tamburini 2005]. Cependant, les durées de recuit étaient entre 15 et 75 minutes, et donc pas représentatives des durées typiques du SPS (quelques minutes).

### I.4.2 - Electroplasticité

L'électroplasticité est l'effet d'un courant électrique sur les propriétés mécaniques d'un métal. Ces questions ont été activement étudiés dans les années 1960-1970 en Union Soviétique. Ces travaux, tous en russe, ont été présenté par Conrad *et al.* dans une revue [Conrad 1990]. Nous présentons ici quelques exemples issus de cette revue.



Ainsi, une étude a concerné l'effet de pulses de courant (de durées d'environ 100  $\mu\text{s}$ ) de forte intensité ( $10^3$ - $10^7$  A/cm<sup>2</sup>) sur la limite d'élasticité de métaux et alliages à température ambiante. Des sphères monocristallines de métaux (Au, Cu, W, diamètre : environ 100  $\mu\text{m}$ ) étaient comprimées entre deux plaques parallèles servant d'électrodes. Un pulse de courant, ne produisant pas d'échauffement significatif, était alors appliqué. L'aire de contact entre la sphère et les deux électrodes était plus grande avec pulse de courant que sans pulse, ce qui montrait une influence du courant sur les mécanismes de plasticité. Dans une autre étude, des pulses de courant ( $J = 10^5$  A/cm<sup>2</sup>,  $t = 10$   $\mu\text{s}$ ) étaient appliqués sur des éprouvettes polycristallines de Al, Cu, Ni, Fe... purs lors d'essais de traction, et la vitesse de déformation mesurée avant l'application du pulse et pendant. Une augmentation de la vitesse de déformation jusqu'à 5 décades était observée en présence du courant. D'autres auteurs ont effectué des mesures de vitesse de dislocations dans le zinc (par *etch pits*), et ont montré que des pulses de courant ( $J = 7,3 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>,  $t = 200$   $\mu\text{s}$ ) conduisaient à une accélération des dislocations, que le courant soit parallèle ou antiparallèle au mouvement des dislocations. Ces résultats ont été interprétés par analogie avec la théorie de l'électromigration, à savoir en évaluant l'effet du vent d'électrons sur la perturbation du réseau cristallin introduite par les dislocations.

Une étude plus récente de Livesay *et al.* [Livesay 1992] rapporte des mouvements de dislocations dans des connexions électroniques d'Al et Cu sous l'effet de pulses de courant de l'ordre de  $10^5$ - $10^6$  A/cm<sup>2</sup>. De même que précédemment, reprenant les concepts de l'électromigration, les auteurs calculent la force exercée par un gaz d'électrons libres sur une dislocation considérée comme un cylindre impénétrable aux électrons. Suivant ce modèle simple, la densité de courant critique pour déplacer une dislocation est de l'ordre de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>.

### **I.4.3 - Conclusions**

La bibliographie rapporte de nombreuses études d'électromigration ou de phénomènes réactionnels influencés par un courant, et quelques études, moins nombreuses, d'électroplasticité. Il est donc légitime de s'interroger sur l'existence de ces phénomènes lors de la densification de métaux soumis aux pulses de courant intenses du SPS.

## **I.5 - Métallurgie des poudres de TiAl**

L'alliage TiAl ayant été choisi comme matériau modèle dans notre étude, nous présentons ici la bibliographie concernant le frittage de ce matériau. La métallurgie des poudres est une voie classique d'élaboration des alliages TiAl depuis environ les années 1990 [Appel 2011]. Les techniques de métallurgie des poudres ont été développées dans le cas de

TiAl, car elles permettent d'obtenir des matériaux homogènes à l'échelle de la pièce, sans macroségrégation et sans texture. Elles permettent également d'obtenir des pièces proches des côtes. Deux voies sont étudiées, les technologies utilisant des poudres préallées, et celles effectuant le frittage réactif de poudres élémentaires. Nous présentons ici uniquement la première approche.

### I.5.1 - Elaboration des poudres par atomisation par gaz

Les poudres utilisées dans cette étude ont été élaborées par la technique *titanium gas-atomizer process* (TGA) développée par l'entreprise Crucible. Un lingot de TiAl préallié est fondu par induction, puis versé dans un creuset en graphite. Le liquide s'écoule du fond de ce dernier dans des jets d'argon à forte pression qui atomise le liquide sous forme de gouttelettes d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les gouttelettes de liquide refroidissent ainsi très rapidement, à  $10^4 - 10^5 \text{C/s}$  [Gerling 2004a]. Après atomisation, les particules présentent une microstructure dendritique (la Figure I-12 donne un exemple dans le cas de l'alliage G4 de composition Ti-47Al-1Re-1W-0,2Si [Jabbar 2011a]). Des analyses par rayons X [Gerling 2004a, Jabbar 2011a] montrent que les poudres contiennent une forte proportion de phase  $\alpha$  (65 % en volume dans le cas de la poudre G4 [Jabbar 2011a]), alors que la proportion des phases à l'équilibre devrait être environ 90 %  $\gamma - 10\% \alpha_2$ . Cette phase  $\alpha$  est donc hors-équilibre, cet état résultant de la vitesse de refroidissement élevée des gouttelettes liquides lors de l'atomisation [Gerling 2004a]. Cette phase occupe préférentiellement les zones dendritiques, les zones interdendritiques étant constituées de phase  $\gamma$  [Jabbar 2011a]. Par chauffage à 100°C/minute, la microstructure de la poudre revient à l'équilibre, avec la phase  $\gamma$  représentant environ 90 % de la fraction volumique, au-dessus d'environ 900°C [Jabbar 2011a].

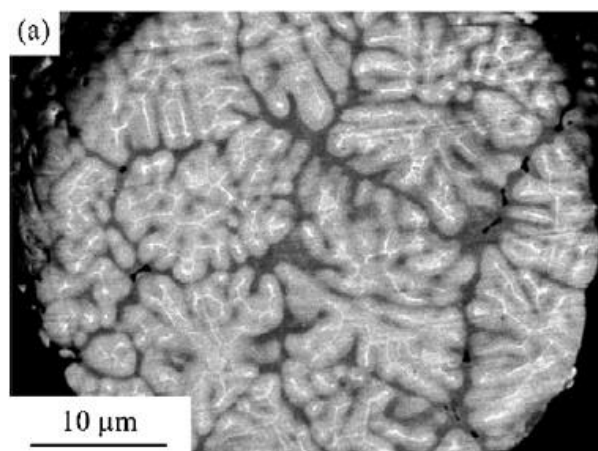


Figure I-12 : Microstructure d'une particule de poudre d'alliage G4 [Jabbar 2011a].

### I.5.2 - Frittage par les techniques conventionnelles

Des expériences par HP ont été effectuées pour densifier de la poudre de TiAl (alliage GE) par Charpentier *et al.* [Charpentier 2012]. L'appareillage de HP utilisé permettait des vitesses de chauffage et de refroidissement de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , soit des durées totales de cycles d'environ 7 h.

Par compression isostatique à chaud (hot isostatic pressing, HIP), des conditions typiques de frittage sont les suivantes :  $1270^{\circ}\text{C}$ , 190 MPa, 2 h [Gerling 2004b]. Un autre exemple de cycle de HIP typique de poudres TiAl est donné Figure I-13 [Choi 1990]. On constate également que la durée de cycle est de plusieurs heures.

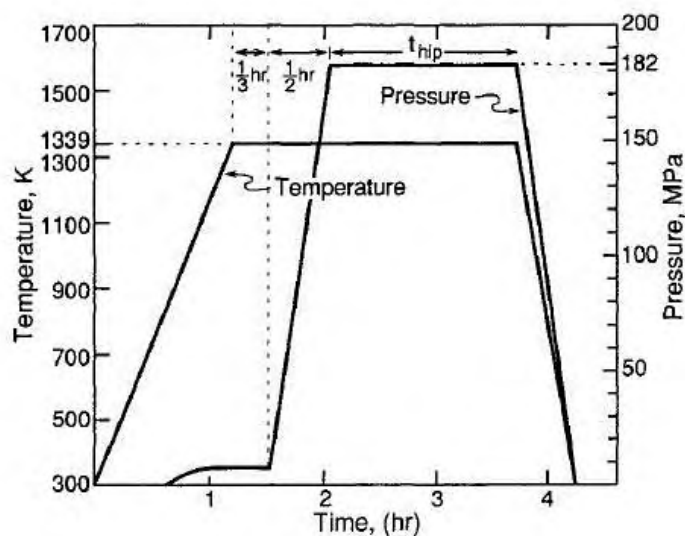


Figure I-13 : Cycle typique température-pression de densification de TiAl par HIP [Choi 1990].

Par ailleurs, Choi *et al.* [Choi 1990] ont superposé des données expérimentales de frittage par HIP avec une carte de frittage calculée d'après la méthode d'Ashby (Figure I-14). Cette analyse prédit que le mécanisme de frittage est le fluage en loi puissance (PL-CRP). Les durées de maintien à température et pression constante définies par  $t_{HIP}$  (Figure I-14) vont de 1 h à 16 h, les températures auxquelles la densification est totale étant respectivement de  $1066^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$ .

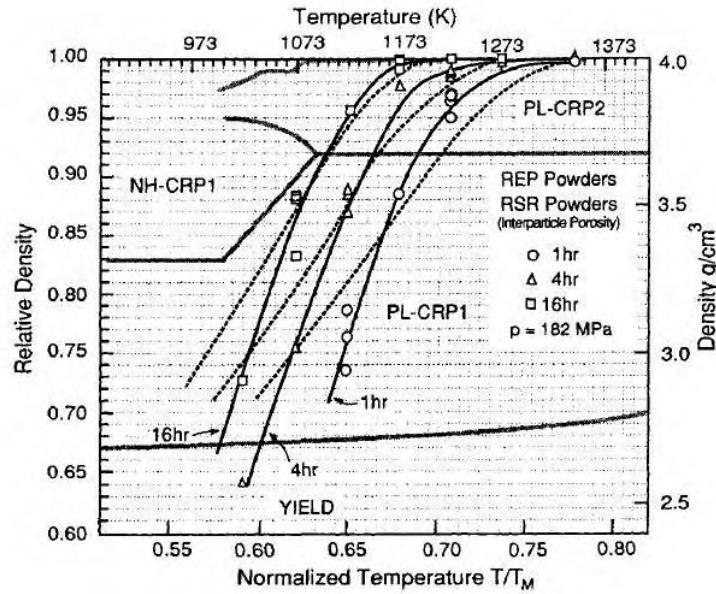


Figure I-14 : Carte de frittage par HIP de TiAl à 182 MPa. Lignes continues : données expérimentales. Lignes pointillées : prédictions théoriques. Poudre RSR : Ti-48Al-2,4Nb-0,3Ta. Poudre REP : Ti-50,3Al-1,8Nb.

### I.5.3 - Frittage par SPS

Dans le cas d'échantillons de TiAl de 36 mm de diamètre, la densification, marquée par un déplacement positif du piston inférieur pour des températures supérieures à  $\approx 800^{\circ}\text{C}$ , s'effectue en 2 minutes environ, la durée totale du cycle, incluant un recuit de 2 minutes à  $\approx 1300^{\circ}\text{C}$ , est inférieure à 30 min (Figure I-15) [Couret 2008]. Le cycle de frittage par SPS est donc significativement plus rapide que ceux utilisés par HP et HIP.

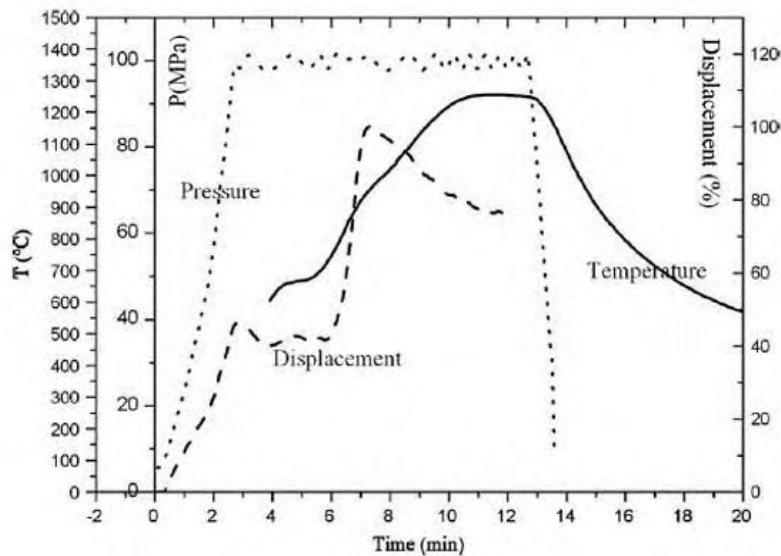


Figure I-15 : Enregistrement de la pression uniaxiale, de la température et du déplacement du piston inférieur (en % du déplacement maximal, un déplacement positif correspondant à la densification du matériau) en fonction du temps, lors de la densification par SPS d'un poudre de TiAl [Couret 2008].

Une étude de phénomènes se produisant au cours de la densification de la poudre TiAl G4 a été effectuée dans notre équipe [Jabbar 2011a]. Les investigations portaient sur les phénomènes métallurgiques induits par le chauffage rapide de la poudre par le SPS. Pour cela, de la poudre de TiAl était mélangée avec de la poudre de Ti, et l'ensemble fritté par SPS (Figure I-16-a). Le Ti étant plus ductile que le TiAl à haute température, il se comportait comme matériau d'enrobage des particules de TiAl, ces dernières restant non-déformées. Des essais interrompus à différentes températures dans le cycle SPS étaient réalisés. Des zones identiques de la microstructure étaient observées par MEB et MET (Figure I-16-b et c). Ces travaux ont montré que lors du chauffage, en plus du retour à l'équilibre  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$  (voir chapitre V § V.2.1), la microstructure revenait à l'équilibre par des mécanismes de précipitation discontinue des éléments W et Re en sursaturation dans la matrice  $\gamma$ . Ce mécanisme provoquait la nucléation de nouveaux grains  $\gamma$  d'aspect propre (sans perturbation du réseau cristallin) au MET. Parallèlement, des mécanismes de recristallisation se produisaient, conduisant également à la formation de grains  $\gamma$  propres, de sorte qu'il était parfois difficile de discriminer ces deux mécanismes.

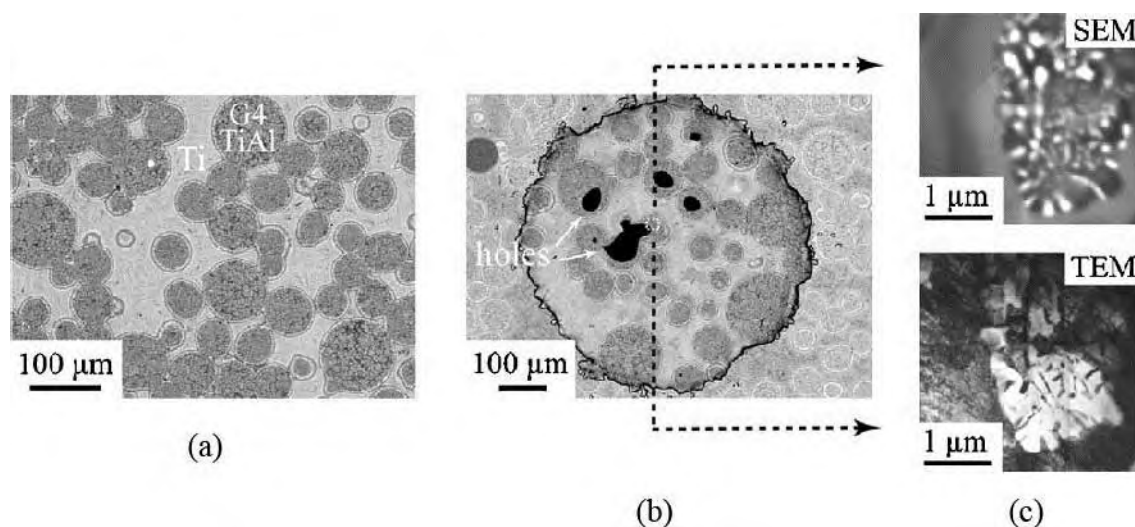


Figure I-16 : Micrographies d'un mélange de particules de poudre de TiAl G4 et de Ti, fritté par SPS à 975°C. (a) Vue générale. (b) Zone amincie électrolytiquement d'une lame mince. (c) Zone dendritique à l'intérieur d'une particule de TiAl observée par MEB (électrons rétrodiffusés) et par MET [Jabbar 2011a].

Les mêmes auteurs ont montré que le mécanisme de densification par SPS était la déformation plastique des particules de poudre [Jabbar 2011a]. Deux observations étayaient cette conclusion. (i) La porosité était anguleuse (rayon de courbure  $a$  nul), comme le montrent les flèches sur la Figure I-17-a. Notons que des observations d'états interrompus de poudres de TiAl densifiées par HIP montraient également que la porosité était anguleuse, les auteurs interprétant cette observation comme étant une bonne indication que la densification se produit par déformation des particules [Choi 1990]. En effet, si la force motrice pour la

densification avait été d'origine capillaire, la densification se serait accompagnée d'un émoussement de la porosité (Figure I-17-e). (ii) La microstructure dendritique, particulièrement visible dans cette poudre en raison de la présence de W et Re, se comportait comme un marqueur qualitatif de déformation. Ainsi, il a été montré que c'étaient les zones proches des ponts entre particules qui se déformaient, les centres de particules restant globalement non-déformés (Figs. I-17-b et c).

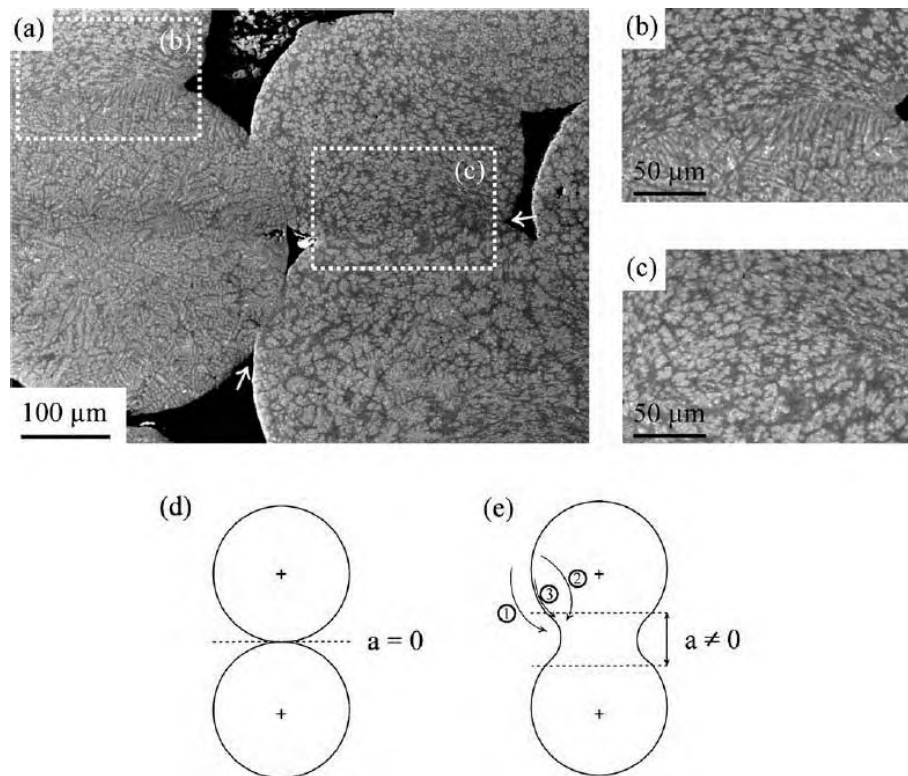
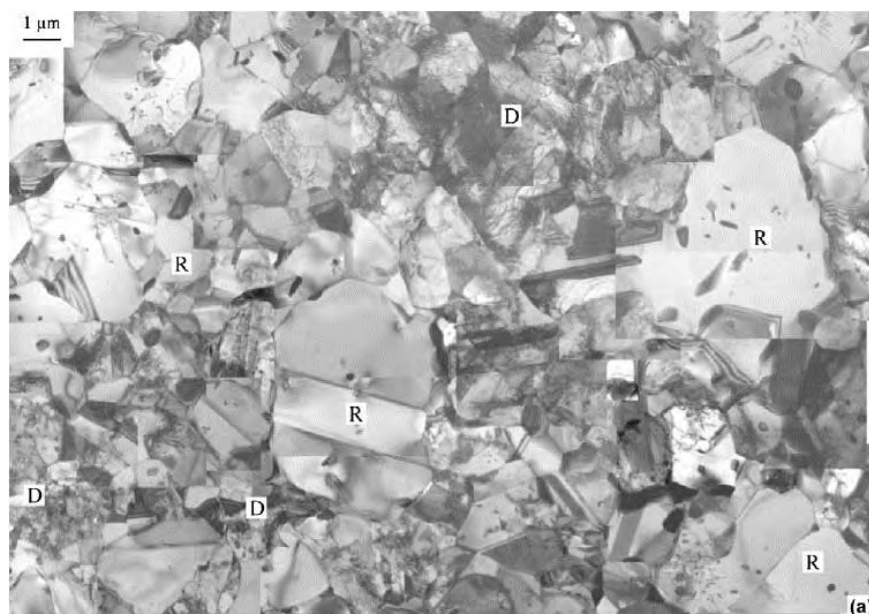


Figure I-17 : Micrographie MEB de particules de TiAl de  $\approx 300 \mu\text{m}$  de diamètre lors d'un essai de frittage par SPS interrompu à  $1075^\circ\text{C}$ . (a) Vue générale. (b et c) Vues détaillées aux ponts entre particules. (d et e) Représentations schématiques de l'évolution morphologique des ponts entre particules à l'état initial (d), et durant la densification par les mécanismes d'évaporation-condensation (1), diffusion en volume (2) et diffusion en surface (3) (e) [Jabbar 2011a].

Dans une autre étude [Jabbar 2011b], des observations par MET de zones étendues d'échantillons de TiAl G4 en fin de densification ( $T = 1250^\circ\text{C}$ ) ont montré la présence de grains d'aspect recrystallisés, et de zones contenant de fortes densités de dislocations (Figure I-18). Cette observation a été interprétée comme le résultat d'une recrystallisation partielle de la microstructure de l'alliage pendant la densification.



*Figure I-18 : Micrographie par MET d'une zone étendue d'un alliage TiAl G4 densifié à 1250°C. Les grains recrystallisés et déformés sont indiqués respectivement par les lettres R et D [Jabbar 2011b].*

En résumé, les mécanismes de densification de TiAl, aussi bien par HIP que par SPS, semblent être la déformation des particules de poudre. Les observations par SPS montrent que des mécanismes de déformation par dislocation et de recristallisation se produisent pendant la densification. Ces études, concernant pour la plupart la fin de densification, restent néanmoins à être confirmées par des observations effectuées pendant la densification.

## **I.6 - Conclusions – Objectifs de l'étude**

L'examen de la bibliographie montre que les mécanismes de densification par SPS sont encore très mal compris. Historiquement, l'hypothèse de phénomènes d'arcs, de plasma et de surchauffe locale a été répétée de manière continue depuis les années 1940, mais les vérifications expérimentales de cette hypothèse sont rares. Par ailleurs, la durée de cycle de frittage par SPS est beaucoup plus courte que celle des méthodes traditionnelles, HIP et HP notamment (quelques minutes contre plusieurs heures), mais il est difficile de dire si cela provient d'une cinétique de frittage intrinsèquement plus rapide par SPS, ou bien de facteurs venant du procédé, notamment d'une grande vitesse de chauffage en raison de la production de chaleur par effet Joule.

Cependant, pendant la densification par SPS de métaux, matériaux conducteurs d'électricité, un courant de forte intensité traverse l'échantillon. Il est donc naturel de se questionner sur son influence sur les mécanismes de frittage. Une étude montre effectivement la formation d'arcs électriques entre particules traversées par un fort courant, mais dans un cas où la contrainte appliquée est faible, donc non représentative des conditions SPS habituelles.

Il paraît donc intéressant d'examiner les phénomènes qui se produisent très localement aux ponts entre particules de poudre pendant la densification.

Par ailleurs, des effets de courant sur la réactivité entre métaux dans des expériences dédiées sont reportés pour des densités de courant proches de celles utilisées dans le SPS ( $\approx 100\text{-}1000\text{ A/cm}^2$ ). Il y a donc potentiellement une influence du courant sur les mécanismes de transport de matière qui interviennent dans les mécanismes de frittage. Le mécanisme serait dans ce cas la création de lacunes par le courant. En revanche, l'effet du vent d'électrons intervenant dans le phénomène d'électromigration proprement dit, requière des densités de courant très élevées ( $\approx 10^6\text{ A/cm}^2$ ). Il est donc peu probable que cet effet soit sensible avec le courant du SPS.

En revanche, l'effet d'un courant sur les mécanismes de plasticité a été peu étudié. Les études traitant du sujet sont anciennes et difficilement accessibles. Il semblerait néanmoins que les effets d'électroplasticité par vent d'électrons nécessitent des courants de l'ordre de  $10^5\text{ A/cm}^2$ , ce qui est deux ordres de grandeur au-dessus des courants typiques du SPS. Cependant, on ne peut pas exclure d'autres effets, comme par exemple la création de lacunes par le courant, ces dernières modifiant la cinétique de montée des dislocations à haute température. Les quelques travaux sur les mécanismes de frittage par SPS de TiAl montrent que le mécanisme de densification est la déformation plastique des particules de poudre, mais sans évaluer l'effet du courant sur les mécanismes de plasticité.

Ainsi, à partir des questions soulevées par la bibliographie, rappelées ci-dessus, notre travail s'est donné les objectifs suivants :

- Observer les phénomènes qui se produisent aux ponts entre particules de poudre pendant la densification par SPS. Pour cela, une technique de préparation par FIB pour extraire des lames minces au niveau des jonctions entre particules de poudre au cours du frittage par SPS a été développée. Des observations de mécanismes de plasticité ont également été effectuées.
- Évaluer la cinétique de frittage par SPS par rapport à celle d'une technique conventionnelle. Pour cela, le HP a été choisi, car il permet de conduire des expériences dans des conditions très proches de celles du SPS. Ces expériences permettront également de découpler l'effet du courant de celui de la pression et de la température sur la cinétique de densification.
- Identifier les mécanismes microscopiques de plasticité et déterminer la cinétique de déformation macroscopique à haute température d'échantillons massifs de TiAl, de manière à comparer avec les mécanismes de plasticité et avec la cinétique lors du frittage par SPS. Ces études sur échantillons massifs ont été effectuées en raison d'une



plus grande simplicité de mise en œuvre que sur un matériau en cours de densification, présentant une porosité importante.

- Etudier l'influence d'un courant sur la cinétique de réaction à l'aide d'expériences modèles de couples de diffusion Ag-Zn dans les conditions typiques du SPS. Des montages spéciaux ont été réalisés pour éliminer le courant passant au travers de l'échantillon, ou au contraire pour l'augmenter.

**Références bibliographiques**

[Adda 1966] Y. Adda, J. Philibert. « La diffusion dans les solides ». Institut national des sciences et techniques nucléaires, Saclay, 1966.

[Anselmi-Tamburini 2005] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir. « Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III. Current effect on reactivity ». *Materials Science and Engineering A* 407 (2005) 24–30.

[Appel 2011] F. Appel, J. Paul, M. Oehring. « Gamma titanium aluminide alloys ». Wiley, Weinheim, 2011.

[Arzt 1983] E. Arzt, M.F. Ashby, K.E. Easterling. « Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: four case studies ». *Metallurgical Transactions A* 14 (1983) 211-221.

[Atkinson 2000] H.V. Atkinson, S. Davies. « Fundamental aspects of hot-isostatic pressing: an overview ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 31 (2000) 2981-3000.

[Bernache-Assollant 1993] D. Bernache-Assollant. « Chimie-physique du frittage ». Hermès, Paris, 1993.

[Bernard-Granger 2007] G. Bernard-Granger, C. Guizard. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification ». *Acta Materialia* 55 (2007) 3493-3504.

[Bernard-Granger 2010] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, D. Vernat. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing ». *Acta Materialia* 58 (2010) 3390-3399.

[Bertolino 2001] N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Electromigration effects in Al-Au multilayers ». *Scripta Materialia* 44 (2001) 737–742.

[Charpentier 2012] M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte. *Kovové Materialy* 50 (2012) 301-307.

[Chen 1998] S.W. Chen, C.M. Chen, W.C. Liu. « Electric current effects upon the Sn/Cu and Sn/Ni interfacial reactions ». *Journal of Electronic Materials* 27 (1998) 1193–1199.

[Chen 1999] C.M. Chen, S.W. Chen. « Electric current effects on Sn/Ag interfacial reactions ». *Journal of Electronic Materials* 28 (1999) 902–906.

[Chen 2000] C.M. Chen, S.W. Chen. « Electromigration effect upon the Zn/Ni and Bi/Ni interfacial reactions ». *Journal of Electronic Materials* 29 (2000) 1222–1228.

[Choi 1990] B.W. Choi, Y.G. Deng, C. McCullough, B. Paden, R. Mehrabian. « Densification of rapidly solidified titanium aluminized powders – I. Comparison of experiments to HIPing models ». *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990) 2225-2243.

[Conrad 1990] H. Conrad, A.F. Sprecher, W.D. Cao, X.P. Lu. « Electroplasticity – the effect of electricity on the mechanical properties of metals ». *JOM* 42 (1990) 28-33.

[Couret 2008] A. Couret, G. Molénat, J. Galy, M. Thomas. « Microstructures and mechanical properties of TiAl alloys consolidated by spark plasma sintering ». *Intermetallics* 16 (2008) 1134-1141.

[Dobedoe 2005] R.S. Dobedoe, G.D. West, M.H. Lewis. « Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional sintering ». *Advances in Applied Ceramics* 104 (2005) 110-116.

[Duszczyk 1998] J. Duszczyk, L.Z. Zhuang, L. Buekenhout. « Densification of a rapidly solidified nickel aluminide powder – I. Application of hot-isostatic pressing diagrams ». *Journal of Materials Science* 33 (1998) 2735-2743.

[Frankovic 1996] R. Frankovic. « Electromigration drift and threshold in Cu thin-film interconnects ». *IEEE Transactions on Electron Devices* 43 (1996) 2233-2239.

[Frei 2007] J.M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method ». *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 114914

[Friedman 2004] J.R. Friedman, J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Modified interfacial reactions in the Ag-Zn multilayers under the influence of high DC currents ». *Intermetallics* 12 (2004) 589–597.

[Garay 2003] J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects ». *Acta Materialia* 51 (2003) 4487–4495.

- [Gerling 2004a] R. Gerling, H. Clemens, F.P. Schimansky. « Powder metallurgical processing of intermetallic gamma titanium aluminides ». *Advanced Engineering Materials* 6 (2004) 23-38.
- [Gerling 2004b] R. Gerling, A. Bartels, H. Clemens, H. Kestler, F.P. Schimansky. « Structural characterization and tensile properties of a high niobium containing gamma TiAl sheet obtained by powder metallurgical processing ». *Intermetallics* 12 (2004) 275-280.
- [Grosdidier 2006] T. Grosdidier, G. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z.A. Munir, S. Launois. « Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and spark plasma sintering ». *Intermetallics* 14 (2006) 1208-1213.
- [Groza 2000] J.R. Groza, A. Zavaliangos. « Sintering activation by external electrical field ». *Materials Science and Engineering A287* (2000) 171-177.
- [Helle 1985] A.S. Helle, K.E. Easterling, M.F. Ashby. « Hot-isostatic pressing diagrams: new developments ». *Acta Metallurgica* 33 (1985) 2163-2174.
- [Hulbert 2009] D.M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E.J. Lavernia, A.K. Mukherjee. « A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering ». *Scripta Materialia* 60 (2009) 835-838.
- [Jabbar 2011a] H. Jabbar, A. Couret, L. Durand, J.P. Monchoux. « Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering ». *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9826-9835.
- [Jabbar 2011b] H. Jabbar, J.P. Monchoux, M. Thomas, A. Couret. « Microstructure and deformation mechanisms of a G4 TiAl alloy produced by spark plasma sintering ». *Acta Materialia* 59 (2011)
- [Ji 2007] G. Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo, S. Launois. « The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering ». *Intermetallics* 15 (2007) 108-118.
- [Jouan 2013] G. Jouan, M. Dollé, J.P. Monchoux. « Decoupling the effects of pressure and current in spark plasma sintering: synthesis of  $\text{Cu}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$  ». *Solid State Ionics* 236 (2013) 5-10.
- [Kumagai 1984] M. Kumagai, G.L. Messing. « Enhanced densification of Boehmite sol-gels by  $\alpha$ -alumina seeding ». *Journal of the American Ceramic Society* 67 (1984) C230 – C231.

[Liu 1998] W.C. Liu, S.W. Chen, C.M. Chen. « Finite-element analysis of current-induced thermal stress in a conducting sphere ». *Journal of Electronic Materials* 27 (1998) L5.

[Livesay 1992] B.R. Livesay, N.E. Donlin, A.K. Garrison, H.M. Harris, J.L. Hubbard. « Dislocation based mechanisms in electromigration ». *International Reliability Physics Symposium, IEEE*, 1992, p. 217.

[Matsugi 2004] K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, O. Yanagisawa. « Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders ». *Journal of Materials Processing Technology* 146 (2004) 274-281.

[Misawa 2009] T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, H. Fujita. « Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method ». *Journal of Materials Science* 44 (2009) 1641-1651.

[Molénat 2010] G. Molénat, L. Durand, J. Galy, A. Couret. *Journal of Metallurgy* 2010 (2010) ID 145431.

[Munir 2006] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method ». *Journal of Materials Science* 41 (2006) 763-777.

[Orru 2009] R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao. « Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering ». *Materials Science and Engineering R* 63 (2009) 127-287.

[Panda 1988] P.C. Panda, J. Lagraf, R. Raj. « Shear deformation and compaction of nickel aluminide powders at elevated-temperatures ». *Acta Metallurgica* 36 (1988) 1929-1939.

[Pavia 2013] A. Pavia, L. Durand, F. Ajustron, V. Bley, G. Chevallier, A. Peigney, C. Estournès. « Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device ». *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013) 1327-1336.

[Rahaman 2003] M.N. Rahaman. « Ceramic processing and sintering ». Taylor and Francis, Boca Raton, 2003.

[Ramond 2010] L. Ramond, G. Bernard-Granger, A. Addad, C. Guizard. « Sintering of a quasi-crystalline powder using spark plasma sintering and hot pressing ». *Acta Materialia* 58 (2010) 5120-5128.

- [Shen 2002] Z. Shen, M. Johnson, Z. Zhao, M. Nygren. « Spark plasma sintering of alumina ». *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 1921-1927.
- [Shewmon 1989] P. Shewmon. « Diffusion in solids ». *The Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, 1989.
- [Tiwari 2009] D. Tiwari, B. Basu, K. Biswas. « Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering ». *Ceramics international* 35 (2009) 699-708.
- [Tokita 1999] M. Tokita. « Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering ». *Materials Science Forum* 308-311 (1999) 83-88.
- [Toyofuku 2012] N. Toyofuku, T. Kuramoto, T. Imai, M. Ohyanagi, Z.A. Munir. « Effect of pulsed DC current on neck growth between tungsten wires and tungsten plates during the initial stage of sintering by the spark plasma sintering method ». *Journal of Materials Science* 47 (2012) 2201-2205.
- [Voisin 2013] T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, J.F. Castagné, A. Couret. « Temperature control during spark plasma sintering and application to up-scaling and complex shaping ». *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013) 269-278.
- [Wang 2010] C. Wang, L. Cheng, Z. Zhao. « FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: modelling and experimental validation ». *Computational Materials Science* 49 (2010) 351-362.
- [Wang 2011] C.H. Wang, C.Y. Kuo, H.H. Chen, S.W. Chen. « Effect of current density and temperature on Sn/Ni interfacial reactions under current stressing ». *Intermetallics* 19 (2011) 75–80.
- [Yanagisawa 2003] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, Komatsu. « Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge ». *Materials Science and Engineering A350* (2003) 184-189.
- [Yeh 1988] T.S. Yeh, M.D. Sacks. « Low-temperature sintering of Aluminum oxide ». *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988) 841-844.
- [Zavaliangos 2004] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J.R. Groza. « Temperature evolution during field activated sintering ». *Materials Science and Engineering A* 379 (2004) 218-228.

[Zhang 2004] Z.H. Zhang, Z.F. Liu, J.F. Lu, X.B. Shen, F.C. Wang, Y.D. Wang. « The sintering mechanism in spark plasma sintering – proof of the occurrence of spark discharge ». *Scripta Materialia* 81 (2014) 56-59.

[Zhao 2007] J. Zhao, J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Directional electromigration-enhanced interdiffusion in the Cu-Ni system ». *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 114902.

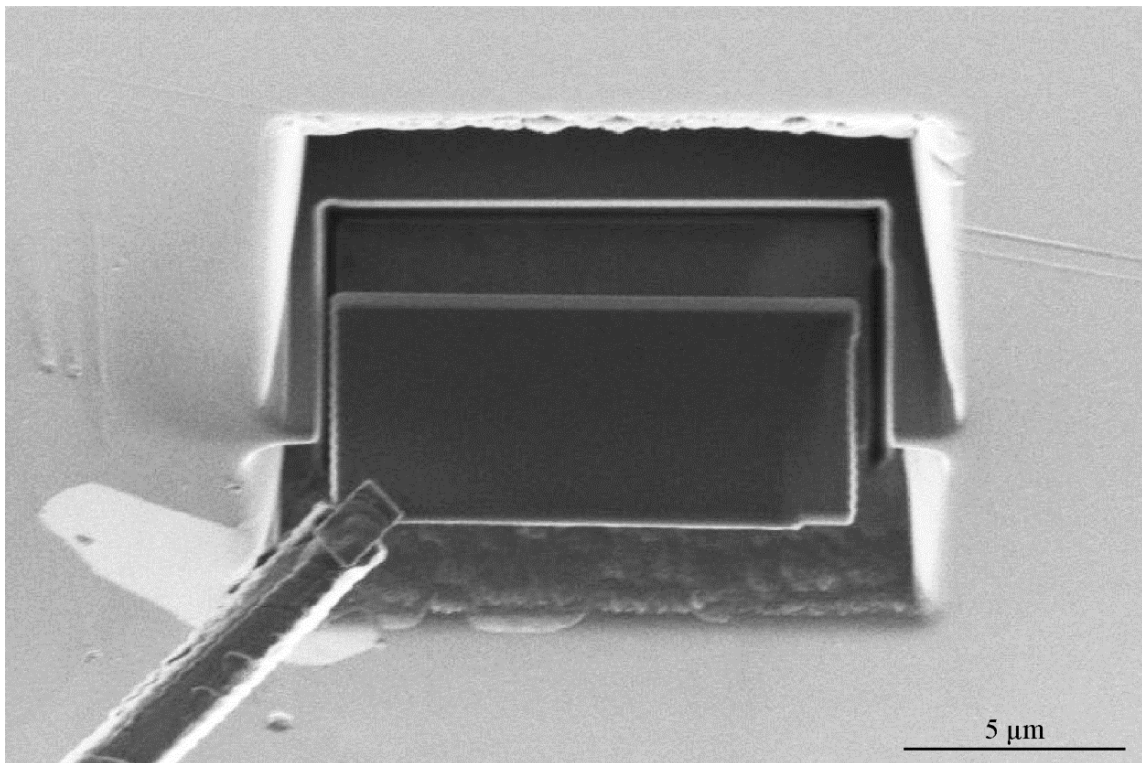
[Zhou 2011] Y. Zhou, Q. Wang, D.L. Sun, X.L. Han. « Co-effect of heat and direct current on growth of intermetallic layers at the interface of Ti-Ni diffusion couples ». *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1201–1205.

---

## Chapitre II

### Poudre et techniques expérimentales

---



*Etape d'extraction d'une lamelle par la technique de FIB.*





## Chapitre II Poudre et techniques expérimentales

### II.1 - Introduction

Ce chapitre présente les principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Certains montages expérimentaux particuliers seront détaillés dans les chapitres concernés. Les conditions expérimentales de la technique SPS seront données dans les chapitres correspondants, sauf la procédure de calibration de la température, exposée ici. Par ailleurs, nous présentons en détail les délicates procédures de préparation d'échantillons poreux, qui ont demandé beaucoup de temps de mise au point.

### II.2 - Préparation de lames minces dans des échantillons poreux

#### II.2.1 - Travaux préliminaires

Le but de cette thèse étant l'étude de mécanismes se produisant pendant la densification, notre étude a donc majoritairement porté sur des échantillons poreux. L'élaboration de lames minces de microscopie s'est avérée être un défi. Au début de la thèse, l'idée a été de travailler notamment sur du nickel. Ainsi, une bonne partie du développement de la procédure de préparation de lames minces a été effectuée sur ce métal. Dans ce paragraphe, nous exposons le travail préliminaire qui nous a menés vers l'utilisation de la technique du FIB pour la préparation de lames minces.

Les techniques classiques, comme l'amincissement électrolytique, n'arrivent pas à amincir les échantillons de manière satisfaisante. Le jet d'électrolyte traverse la porosité en l'agrandissant mais sans amincir ses bords (Figure II-1).

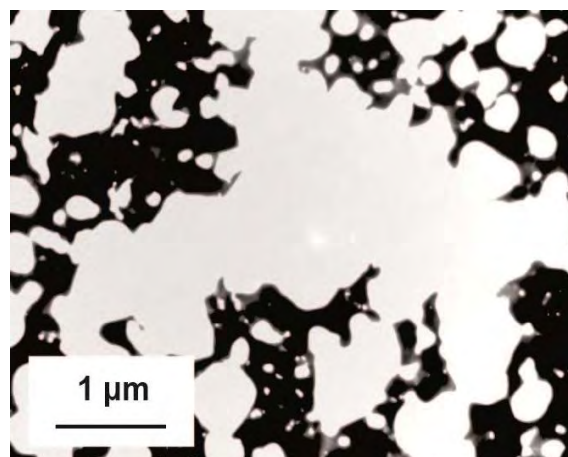


Figure II-1 : micrographie MET montrant un échantillon de Ni poreux aminci électrolytiquement.

Pour pallier à ce problème, nous nous sommes tournés vers la méthode du faisceau d'ions focalisé (FIB) qui sera décrite plus loin. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permette d'extraire très localement des lames minces [Giannuzzi 1999, Phaneuf 1999]. Malheureusement, en utilisant les valeurs de tension et d'intensité classiques pour l'élaboration de lames minces de Si, nos lames minces présentaient de nombreux dégâts d'irradiation comme on peut le voir sur la Figure II-2-a et b. En effet, des études montrent des dégâts similaires dans les métaux et les semiconducteurs [Yu 2006, Kiener 2007, McCaffrey 2001]. Pour nous assurer néanmoins qu'il s'agissait bien de dégâts d'irradiation, nous avons prélevé une lame mince d'un échantillon dense et recristallisé, dont la microstructure était exempte de dislocations, avec lesquelles les dégâts d'irradiation peuvent parfois se confondre.

Une vue stéréographique de cet échantillon (Figure II-2-a et b) a permis de déterminer que ces dégâts se trouvaient probablement à la surface. On pouvait donc espérer pouvoir les enlever. Nous avons essayé d'éliminer ces dégâts en exposant la lame mince au faisceau d'ions à une tension faible et pendant un temps court. En effet, les auteurs précédents concluent sur la nécessité de finir l'amincissement de la lame mince par un faisceau d'ion de faible tension. Cependant, le microscope que nous utilisons (Zeiss Cross Beam XB 1540) ne permettait pas d'atteindre une tension plus faible que 8 kV, ce qui a rendu, à notre avis, cette exposition inefficace pour nettoyer la lame des dégâts d'irradiation.

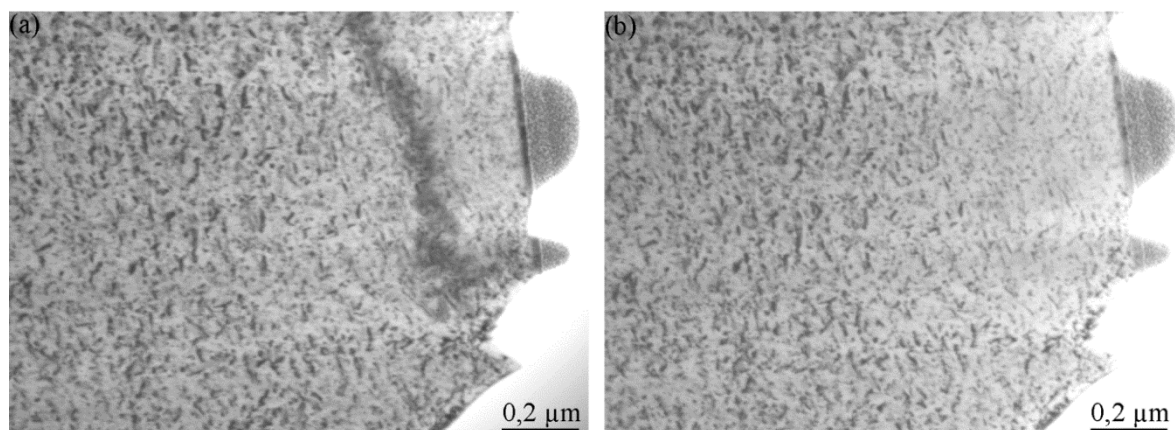


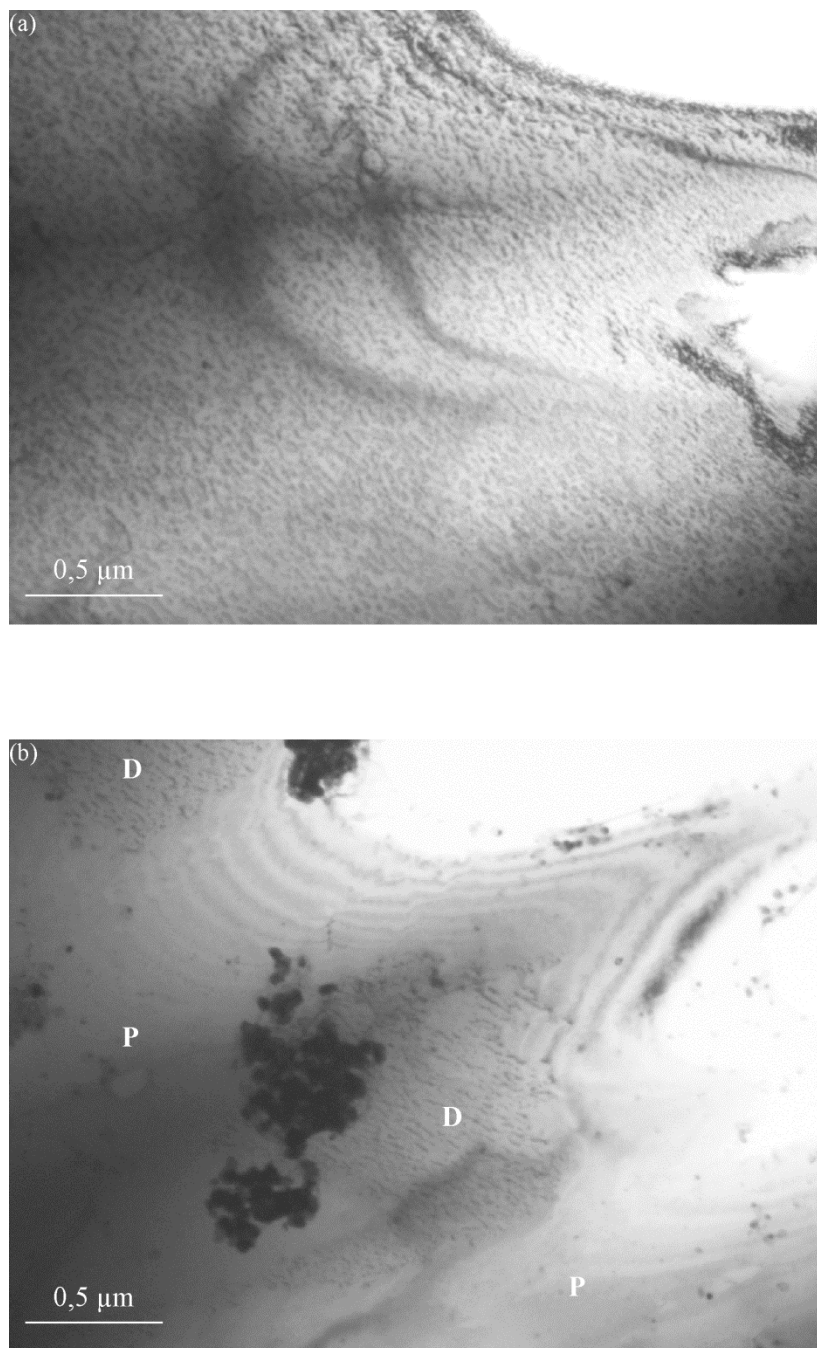
Figure II-2 : vue stéréographique d'un échantillon de nickel élaboré par FIB montrant des dégâts d'irradiation sur la surface de la lame.

Toujours dans le but de vouloir enlever cette couche contenant les dégâts, nous avons essayé la technique de « flash polishing » [Veleva 2008, Farbaniec 2014]. La lame, tenue par une pince conductrice, est reliée à un générateur qui sert à appliquer un potentiel et un courant. La lame est ensuite plongée dans un électrolyte pendant un temps très court (d'où le terme « flash » donné à la technique). La température de l'électrolyte est régulée. Par un processus de dissolution électrochimique, la couche superficielle de la lame se dissout. L'épaisseur dissoute dépend de la tension, du temps ainsi que de la température du bain. Les

conditions que nous avons mises en place étaient les suivantes : 7V, 5s à  $T=3^{\circ}\text{C}$  dans un électrolyte de type A2 de Struers. Le résultat du flash polishing peut être vu sur la Figure II-3 où on voit clairement que les dégâts sont beaucoup moins visibles. Sur la Figure II-4-a et b, on peut observer clairement les dislocations, ce qui était très difficile avant cette attaque chimique. Il est important de noter que la technique de flash polishing a été réalisée sur des lames minces élaborées par bombardement ionique (PIPS Gatan, Inc., Model 691), qui introduit également des dégâts d'irradiation dans notre cas, car la préparation de lames minces par FIB demande beaucoup plus de temps. En effet, on a eu besoin de plusieurs lames afin de mettre au point les conditions de flash polishing.

Le point faible de la technique décrite plus haut, est la difficulté de contrôler l'épaisseur de la couche amincie. De plus, nous avons remarqué que l'amincissement ne s'effectuait pas de façon homogène tout le long du bord mince. Ceci est problématique dans notre cas car notre but était d'appliquer cette technique sur les lames minces élaborées par FIB qui sont de dimension  $5 \times 10 \mu\text{m}$  en général. Le risque est donc la dissolution totale de la lame mince élaborée par FIB. De plus, la lame FIB étant collée sur une grille de Cu, le Cu risque de se redéposer sur la lame pendant le flash polishing. Le risque trop élevé d'endommagement de lames minces de FIB nous a fait abandonner cette technique.

L'arrivée dans notre laboratoire d'un FIB Hélios nanolab 600i, qui permet de travailler à plus basse énergie, a permis une avancée significative dans la préparation des lames minces. Nous allons décrire à présent la préparation de lames minces grâce à cette machine. Nous avons pris également la décision de poursuivre les développements de préparation des lames minces sur le TiAl, pour lequel des conditions de préparation étaient connues [Ding 2015].



*Figure II-3 : micrographies MET de la même zone d'une lame mince de Ni élaborée par PIPS, avant (a) et après (b) le « flash polishing ». La lettre P indique les zones propres, sans dégâts. Il subsiste des zones avec quelques dégâts notées D.*

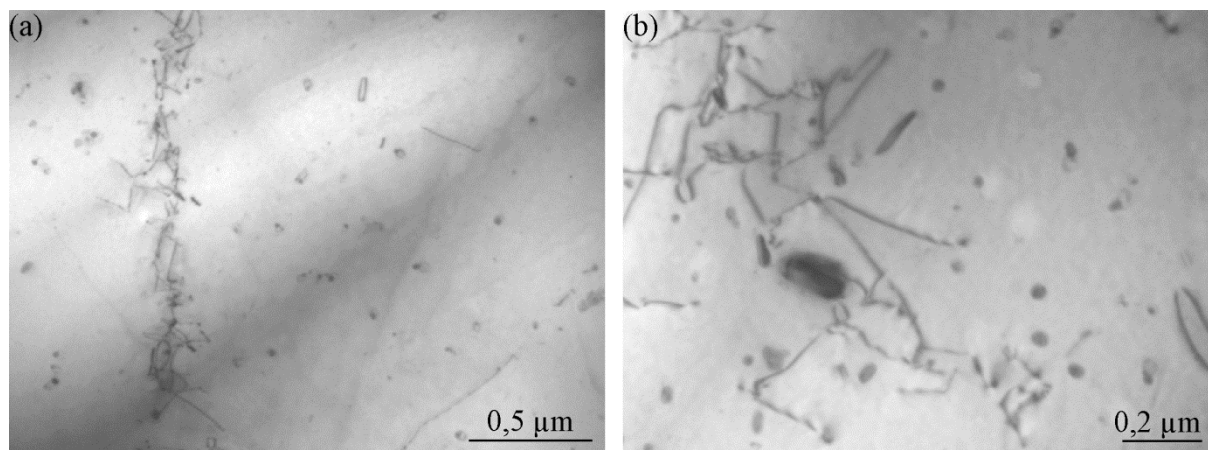


Figure II-4 : micrographies MET d'une lame mince de Ni élaborée par PIPS et ayant été nettoyée des dégâts d'irradiation par « flash polishing ».

### II.2.2 - Technique du faisceau d'ions focalisé (FIB)

Grace à cette technique il est possible d'extraire des lames MET à des endroits très précis de l'échantillon initial. Dans la chambre de cet appareil, deux canons sont orientés à  $52^\circ$  l'un de l'autre, un canon à électrons et l'autre à ions Ga. La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon selon le même principe qu'un microscope électronique à balayage. Le second canon émet un faisceau d'ions Ga dont il est possible de faire varier l'énergie (jusqu'à 30 kV) et l'intensité (1 pA - 20 nA). S'ils sont suffisamment accélérés, les ions Ga sont capables d'arracher les atomes de l'échantillon. C'est par ce principe de pulvérisation ionique suite à l'interaction des ions Ga avec la surface qu'il est possible de préparer des lames MET.

Nous allons présenter brièvement les étapes de préparation. Les échantillons poreux, à la sortie du SPS, sont des cylindres de diamètre 8 mm et de hauteur 6 mm environ. Une découpe longitudinale de ce cylindre est effectuée à la scie diamant, pour obtenir un rectangle d'une épaisseur ne dépassant pas 3 mm. Ce rectangle est ensuite poli mécaniquement, le dernier disque abrasif étant de grade 2400. Puis un polissage avec des pâtes diamantées de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$  de granulométrie est effectué. La dernière étape de polissage s'effectue avec de la silice colloïdale en suspension OPS de Struers. Dans les échantillons, les particules de poudre sont préalablement observées au MEB (Jeol 6490 à filament de tungstène) afin de déterminer avec précision la position de la jonction entre particules (Figure II-5-a). Ceci permet d'extraire la lame exactement à la jonction. Un dépôt de Pt (ou W) est déposé (Figure II-5-b), à faible courant pour ne pas creuser dans la matière. Ce dépôt protégera la matière de la gravure avec un faisceau d'ion de forte énergie. Des puits sont ensuite creusés avec un fort courant de part et d'autre de notre zone d'intérêt jusqu'à obtenir une lamelle d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  (Figure II-5-c). Cette lamelle est ensuite découpée puis extraite grâce à une pointe en W pilotée par un micromanipulateur. Cette pointe est collée à la lamelle grâce à un dépôt de Pt (ou W) à faible courant (Figure II-5-d). La lamelle est ensuite collée à une grille de

microscopie (Figure II-5-e) où elle sera amincie avec le faisceau ionique jusqu'à une épaisseur de plus ou moins 150 nm, c'est à ce moment que la lamelle devient une lame mince (Figure II-5-f).

Dans le cas du TiAl, à partir d'une épaisseur de 250 nm, l'amincissement se fait à basse tension afin d'enlever la couche irradiée et d'éviter d'introduire des dégâts supplémentaires. Ces conditions sont les suivantes :

5 kV, 68 pA,  $\pm 5^\circ$

5 kV, 15 pA,  $\pm 5^\circ$

2 kV, 23 pA,  $\pm 7^\circ$  , 10 min

L'angle est celui entre la surface de l'échantillon et la source des ions. Pendant les 2 premières étapes à 5 kV, le but est d'atteindre progressivement l'épaisseur finale de la lame mince car à 2 kV l'amincissement est très léger. Chaque étape est réalisée sur les deux faces de la lame.

### **II.2.3 - Elaboration de composites TiAl-Ti**

Une autre voie d'observation de phénomènes se produisant pendant la densification de matériaux poreux a été développée. Elle consistait à fritter du TiAl avec du titane, qui est un matériau plus ductile, dans des proportions telles que la poudre de titane prenne la place de la porosité entre les particules de TiAl [Trzaska 2014]. Nous n'avons cependant pas continué dans cette voie à cause des interactions chimiques entre le titane et les particules de TiAl, qui perturbait l'interprétation des mécanismes.

## **II.3 - Caractérisation microstructurale**

### **II.3.1 - Microscopie électronique en transmission (MET)**

La préparation des lames minces de MET d'échantillons massifs (non poreux), a suivi une méthode classique de polissage électrolytique. Des carrés de  $2 \times 2 \times 0,5$  mm sont d'abord découpés par électroérosion. Un polissage mécanique des deux faces est effectué jusqu'à la granulométrie 2400, pour amener l'échantillon à une épaisseur de 20-25  $\mu\text{m}$ . L'amincissement électrolytique se fait avec l'électrolyte A3 de Struers. La lame obtenue est collée sur une grille de cuivre.

Le microscope utilisé dans cette étude est un Jeol 2010 à filament  $\text{LaB}_6$ . La tension d'accélération à laquelle nous avons travaillé est 200kV. Les deux porte-objets utilisés dans cette étude sont à simple inclinaison et à simple inclinaison + rotation.

Pour la détermination du vecteur de Burgers des dislocations, nous avons orienté les zones analysées en établissant sa projection stéréographique. Cette projection est établie à partir des clichés de diffraction pour différentes inclinaisons du cristal. Nous utilisons ensuite la méthode d'extinction  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  pour déterminer le vecteur de burgers. Pour déterminer un mécanisme de déformation, il a parfois été nécessaire de connaître le plan d'une portion d'une boucle. Pour déterminer ce plan, nous avons utilisé la méthode décrite dans la thèse de Malaplate [Malaplate 2003].

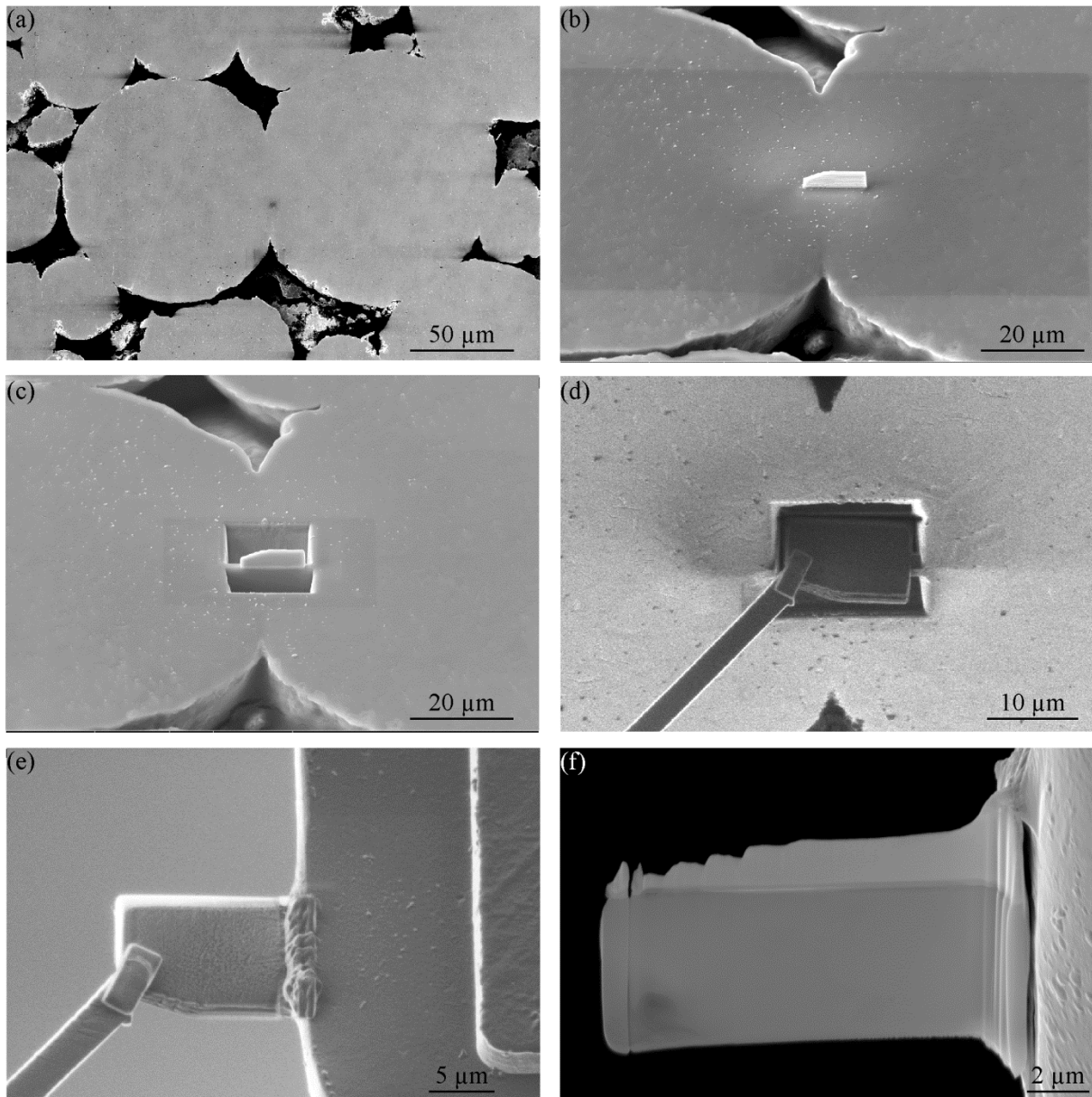


Figure II-5 : étapes de préparation d'une lame mince par le FIB. (a) repérage d'un pont. (b) dépôt ionique protecteur. (c) création de puits de part et d'autre de la zone d'intérêt. (d) collage de la pointe en W à la lamelle puis découpe de celle-ci. (e) collage de la lamelle sur une grille de Cu. (f) lame mince obtenue après amincissement ionique. Sur toutes les images, l'axe de pression est horizontal.



### II.3.2 - EBSD

Des caractérisations microstructurales ont été effectuées par la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (electron backscatter diffraction, EBSD) sur des échantillons poreux en cours de densification par SPS et sur des échantillons après compression à chaud. La technique EBSD repose sur le principe de l'enregistrement des diagrammes de Kikuchi résultant de la diffraction des électrons rétrodiffusés. Le faisceau électronique d'un MEB interagit avec la surface polie d'un échantillon polycristallin, faisant un angle de  $70^\circ$  avec l'horizontale. Cet angle permet en effet, d'après la théorie de l'EBSD, de maximiser le contraste des acquisitions. Lorsque les électrons sont rétrodiffusés vers la surface de l'échantillon, ils diffractent avec la structure cristalline. Ces électrons diffractés vont frapper l'écran phosphorescent d'un détecteur, où ils forment des diagrammes (lignes de Kikuchi), caractéristique du cristal et de son orientation. Il est ainsi possible, par comparaison avec des banques de données de diagrammes de Kikuchi préalablement établies, de déterminer les phases constituant le matériau, ainsi que leur orientation cristalline. L'acquisition se fait par balayage point par point de la surface de l'échantillon. On connaît donc en chaque point la phase cristalline, et son orientation.

Le signal EBSD provenant des dernières couches atomiques des échantillons, la préparation des surfaces doit être particulièrement soignée. Elle a consisté en un polissage par des papiers SiC jusqu'à la granulométrie 2400, puis par des suspensions diamantées de  $6\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m}$ , et en une étape de finition d'une heure à l'aide d'une suspension de 2/3 de silice colloïdale et de 1/3 d'eau oxygénée à 30%.

Les images EBSD étaient obtenues avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant de 11 nA et un pas d'acquisition de  $0,15\ \mu\text{m}$ . La taille de la zone analysée était de  $110 \times 96\ \mu\text{m}$ , ce qui donnait une durée d'acquisition de l'ordre de 12 h.

### II.4 - Préparation des poudres

La poudre de TiAl utilisée était de composition GE ( $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2\text{Nb}_2$ ), et atomisée par la société Crucible (lot B482). Sa granulométrie était de  $100\text{-}150\ \mu\text{m}$ . La poudre brute d'atomisation présente une fraction importante de phase  $\alpha_2$  hors équilibre, comme indiqué dans la bibliographie. Pour éviter un retour à l'équilibre de la poudre, qui aurait perturbé les observations des mécanismes induits par le SPS, la poudre a été recuite par SPS dans un montage spécial permettant qu'elle ne subisse aucune pression (Figure II-6). La poudre était ainsi soumise à un traitement thermique de 5 minutes à  $1200^\circ\text{C}$ . Après recuit, la poudre était légèrement agglomérée. Un concassage léger permettait de retrouver l'échantillon sous forme de poudre.

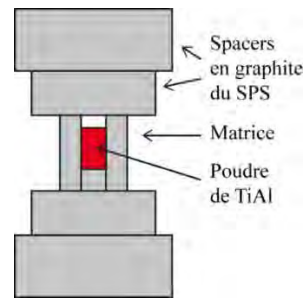


Figure II-6 : Montage pour recristallisation de la poudre.

## II.5 - Calibration des températures mesurées par le SPS et le HP

Les expériences par SPS ont été réalisées à la Plateforme Nationale de Frittage Flash de Toulouse, cogérée par le CIRIMAT et le CEMES. Les expériences par pressage à chaud (hot pressing, HP) ont été réalisées au laboratoire MATEIS de l'INSA-Lyon.

Dans les expériences par SPS, mais aussi dans les expériences par HP, la mesure de la température était effectuée par un pyromètre sur la paroi extérieure de la matrice. Il y avait donc une grande distance entre le point où est effectuée la mesure, et l'échantillon. Dans le cas du SPS au moins, il est connu que ceci entraîne une forte différence entre la température mesurée et la température réelle de l'échantillon, et il est probable que le même type de problème se rencontre également par HP.

De manière à évaluer avec la meilleure précision possible la température réelle des échantillons au cours des cycles de HP et de SPS, pour pouvoir effectuer des essais à des températures d'échantillon aussi proches que possible, des calibrations ont été effectuées à plusieurs températures, en effectuant des fusions d'Al (température de fusion,  $T_f = 660^\circ\text{C}$ ) et de Cu ( $T_f = 1084^\circ\text{C}$ ), et en cherchant la température de franchissement du transus  $\alpha$  de TiAl ( $T_\alpha = 1335^\circ\text{C}$ , voir chapitre V § V.2.1). Les expériences consistaient à appliquer la pression de 50 MPa à froid sur les échantillons d'Al, de Cu et de TiAl, puis de monter la température à une vitesse donnée. Quand la température de fusion était atteinte, le piston s'animait brusquement d'une vitesse très grande, et une goutte de liquide se formait en sortie de la matrice. La température donnée par le pyromètre à cet instant était alors notée. Concernant le franchissement du transus  $\alpha$  de TiAl, qui ne s'accompagne d'aucun accident sur la courbe de déplacement du piston, des essais interrompus à plusieurs températures espacées de  $25^\circ\text{C}$  ont été effectués. Les échantillons ont alors été observés métallographiquement pour déterminer la température à partir de laquelle la microstructure devenait entièrement lamellaire. La température de transus pouvait donc être estimée avec une incertitude de  $\pm 12,5^\circ\text{C}$ .

Des expériences ont été effectuées par SPS et par HP avec des matrices de 20 mm de diamètre, et une vitesse de chauffage de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Dans le cas du SPS, des expériences ont été également réalisées à une vitesse de chauffage de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  avec des matrices de

diamètres 8 mm, 20 mm et 36 mm. Dans toutes les expériences par SPS, les matrices étaient entourées d'un feutre en graphite, sauf celles de 8 mm. Notons que dans le cas des fusions de l'Al et du Cu par SPS, la régulation était effectuée par le thermocouple, mais c'est bien la température donnée par le pyromètre qui était relevée. En effet, les valeurs données par le thermocouple fluctuaient beaucoup, probablement en raison de problèmes de contact thermique entre le thermocouple et la matrice.

La courbe donnée Figure II-7 montre un exemple de fusion de Cu dans par SPS (matrice de 20 mm, 20°C/min). La fusion n'était en général pas marquée par une discontinuité nette du déplacement du piston à une température précise, il y avait au contraire une incertitude de quelques degrés. Nous avons considéré qu'il y avait fusion quand une goutte de liquide pouvait être observée à l'extérieur de la matrice (cet instant est indiqué par une flèche sur la Figure II-7).

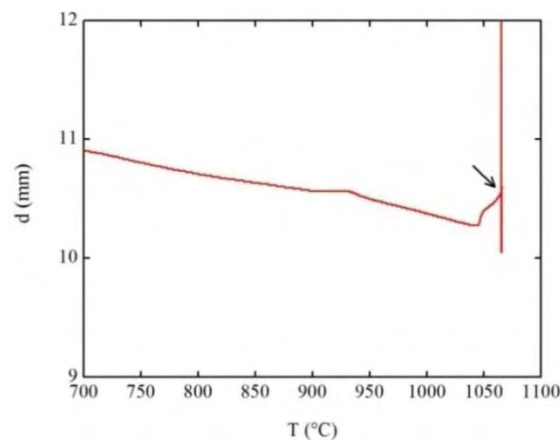


Figure II-7 : Exemple de courbe donnant le déplacement du piston du SPS en fonction de la température du thermocouple, lors d'une fusion de Cu (matrice de 20 mm, 20°C/min). La flèche indique la température à laquelle une goutte de liquide est visible à l'extérieur de la matrice.

Les courbes données Figure II-8 donnent les courbes de calibration obtenues dans différentes conditions par SPS et par HP. Pour calculer les températures d'échantillons en fonction de la température du pyromètre, des ajustements par des polynômes d'ordre 1 ou 2 ont été effectués (le choix de l'ordre du polynôme dépendant de la qualité d'ajustement des données), du type :

$$T_{éch} = a_2 T_{Pyro}^2 + a_1 T_{Pyro} + a_0.$$

Les coefficients de ces polynômes sont donnés dans le Tableau II-1, en fonction des conditions expérimentales. Par la suite, toutes les températures indiquées sont des températures d'échantillon, corrigées de la température du pyromètre à l'aide de la relation ci-dessus.

Tableau II-1 : Coefficients des polynômes de calibration de la température d'échantillon en fonction de la température de pyromètre.

	$\Phi$ échant. (mm)	Vitesse de chauffage (°C/min)	$a_2$	$a_1$	$a_0$
SPS	8	100	0	1,055	-22,9
SPS	20	20	$1,0467 \times 10^{-4}$	0,858	59,1
HP	20	20	$-1,5992 \times 10^{-4}$	1,453	-346,7
SPS	20	100	0	1,077	-15,5
SPS	36	100	$-1,8279 \times 10^{-4}$	1,404	-157,7

La Figure II-8-a montre que la température d'échantillon est supérieure à la température du pyromètre pour le SPS, et inversement pour le HP. Ceci est la conséquence que le chauffage de l'échantillon s'effectue de manière interne par effet Joule dans le cas du SPS, et de manière externe par un chauffage par radiation à partir d'électrodes en graphite dans le cas du HP. La Figure II-8-b montre que, dans le cas du SPS, plus la vitesse de chauffage est grande, plus l'écart entre la température de l'échantillon et la température du pyromètre est important. En effet, l'ensemble échantillon-matrice a plus de temps pour uniformiser sa température quand la vitesse de chauffage est plus faible, et donc la durée totale de cycle plus grande. Enfin, la Figure II-8-c montre une légère tendance à une augmentation de l'écart de température pyromètre-échantillon quand le diamètre des matrices augmente.

## II.6 - Essais de compression à chaud

Des essais de compression à chaud d'éprouvettes massives de TiAl ont été réalisés à l'ONERA-Châtillon. Les échantillons étaient des parallélépipèdes de  $3 \times 3 \times 7$  mm. Ils ont été prélevés par découpe par électroérosion dans une pastille SPS de poudre GE B482 densifiée dans les conditions :  $1200^\circ\text{C}/100 \text{ MPa}/2 \text{ min}$ . Dans ces conditions d'élaboration, des études antérieures avaient montré que la microstructure des alliages GE est largement recristallisée [Monchoux 2015].

Les éprouvettes de compression étaient disposées dans une machine de compression Shenck, équipée d'un four Pyrox permettant d'atteindre théoriquement  $1400^\circ\text{C}$ . La température était mesurée par un thermocouple W-WRe<sub>5,26</sub>. La force appliquée aux échantillons était mesurée par un capteur 10 kN. Les vitesses de montée en température et de refroidissement étaient respectivement d'environ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Le déplacement était mesuré sur la traverse mobile de la machine. Ceci nécessite en principe de tenir compte de la contribution de la machine (relâche des parties mécaniques, dilatations thermiques...).

Néanmoins, le protocole pour effectuer ces corrections n'était pas encore établi au moment où nous avons effectué les essais. Les valeurs de déformations sont donc entachées d'une erreur que l'on a estimée à 2-3% (en valeur absolue). En revanche, les corrections de variation de section de l'éprouvette ont été prises en compte, comme il sera exposé dans le chapitre correspondant.

Il y a eu deux campagnes d'essais : des essais à 2% et 20% de déformation à 900°C, 1000°C et 1100°C. Dans ces essais, la vitesse de déformation a été difficile à contrôler. Ainsi, des essais à des vitesses de déformation de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ont été réalisés. L'atmosphère était un vide de  $10^{-5}$  Torr. Puis, la machine a été rénovée, ce qui a permis de mieux contrôler les vitesses de déformation. Une campagne d'essais à sauts de vitesses ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) a alors été réalisée. Ces essais ont été effectués sous argon.

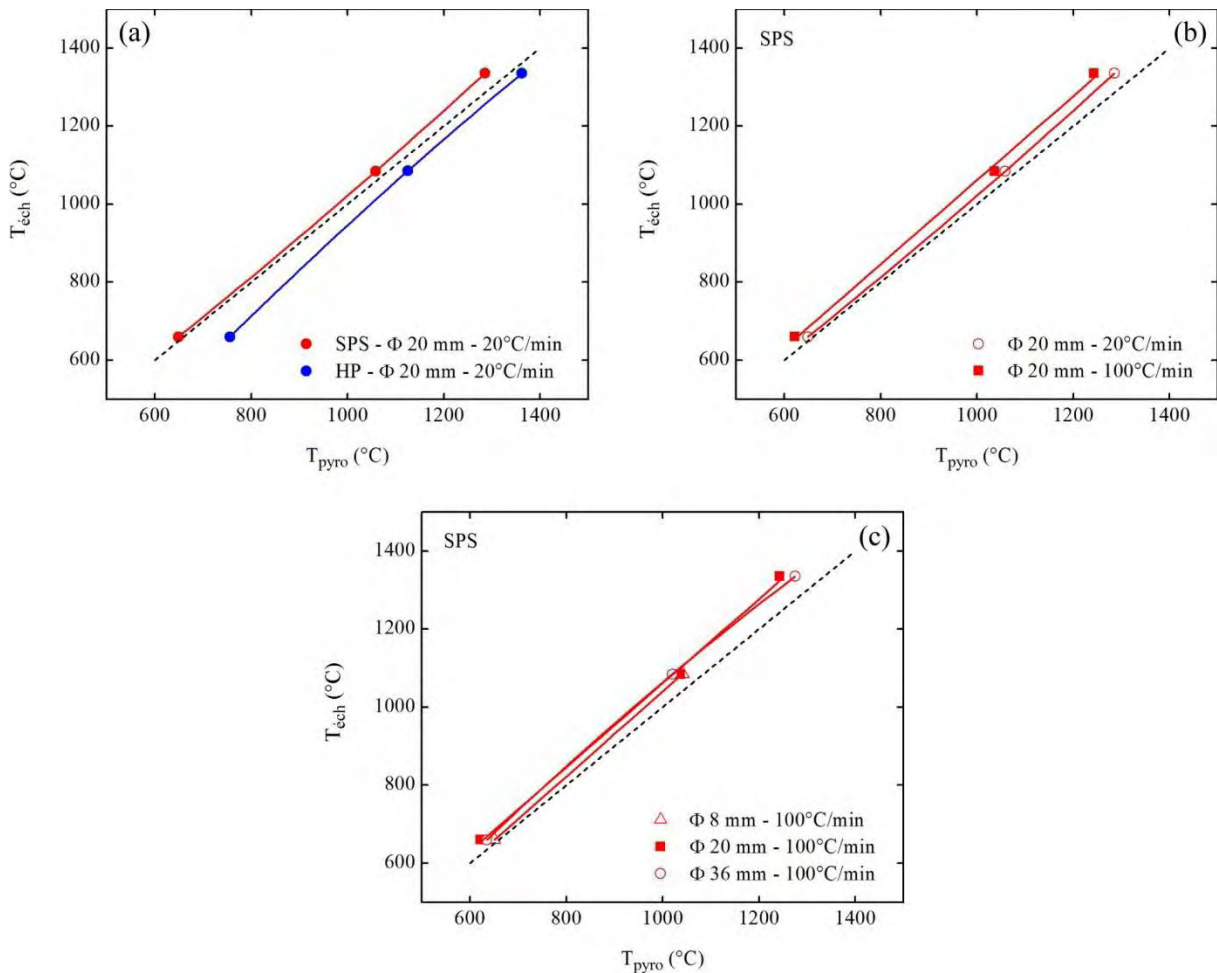


Figure II-8 : Courbes de calibration donnant la température de l'échantillon en fonction de la température du pyromètre, déterminée sur les points de fusion d'Al (660°C), du Cu (1084°C), et du transus  $\alpha$  de TiAl (1335°C). Les courbes en traits plein donnent les ajustements polynomiaux déterminés à partir de ces données. La courbe en pointillés indique  $T_{\text{éch}} = T_{\text{pyro}}$ . (a) Comparaison entre le SPS et le HP. (b) Comparaison entre deux vitesses de montée en température. (c) Comparaison entre différents diamètres d'échantillon.

### Références bibliographiques

[Ding 2015] R. Ding, H. Li, D. Hu, N. Martin, M. Dixon, P. Bowen. « Features of fracture surface in a fully lamellar TiAl-base alloy ». *Intermetallics* 58 (2015) 36-42.

[Farbaniec 2014] L. Farbaniec, G. Dirras, A. Krawczynska, F. Momprou, H. Couque, F. Naimi, F. Bernard, D. Tingaud. « Powder metallurgy processing and deformation characteristics of bulk multimodal nickel ». *Materials characterization* 94 (2014) 126-137.

[Giannuzzi 1999] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie. « A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation ». *Micron* 30 (1999) 197-204.

[Kiener 2007] D. Kiener, C. Motz, M. Rester, M. Jenko, G. Dehm. « FIB damage of Cu and possible consequences for miniaturized mechanical tests ». *Material Science and Engineering A* 459 (2007) 262-272.

[Malaplate 2003] J. Malaplate. « Etude du fluage à 750°C d'alliages  $Ti_{48}Al_{48}Cr_2Nb_2$  obtenus par les voies métallurgie des poudre et fonderie ». Thèse de doctorat, Toulouse, Université Paul Sabatier, 2003.

[McCaffrey 2001] J.P. McCaffrey, M.W. Phaneuf, L.D. Madsen. « Surface damage formation during ion beam thinning of samples for transmission electron microscopy ». *Ultramicroscopy* 87 (2001) 97-104.

[Monchoux 2015] : J.P. Monchoux, J. Luo, T. Voisin, A. Couret. « Size effects in near-  $\gamma$  TiAl alloys ». En préparation.

[Phaneuf 1999] M.W. Phaneuf. « Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens ». *Micron* 30 (1999) 277-288.

[Trzaska 2014] Z. Trzaska, J.P. Monchoux, A. Couret. « Microscopic mechanisms of spark plasma sintering in a TiAl alloy ». *Proceeding of the 5th International Symposium on High Temperature Metallurgical Processing, TMS 2014, February 16-20 2014, San Diego*, 329-335.

[Veleva 2008] L. Veleva, R. Schäublin, A. Ramar, Z. Oksiuta, N. Baluc. « Focused Ion Beam application on the investigation of tungsten-based materials for fusion application ». *EMC 2008 14th European Microscopy Congress, 1-5 September 2008, Aachen, Germany*, 503-504.

[Yu 2006] J. Yu, J. Liu, J. Zhang, J. Wu. « TEM investigation of FIB induced damages in preparation of metal material TEM specimens by FIB ». *Materials Letters* 60 (2006) 206-209.



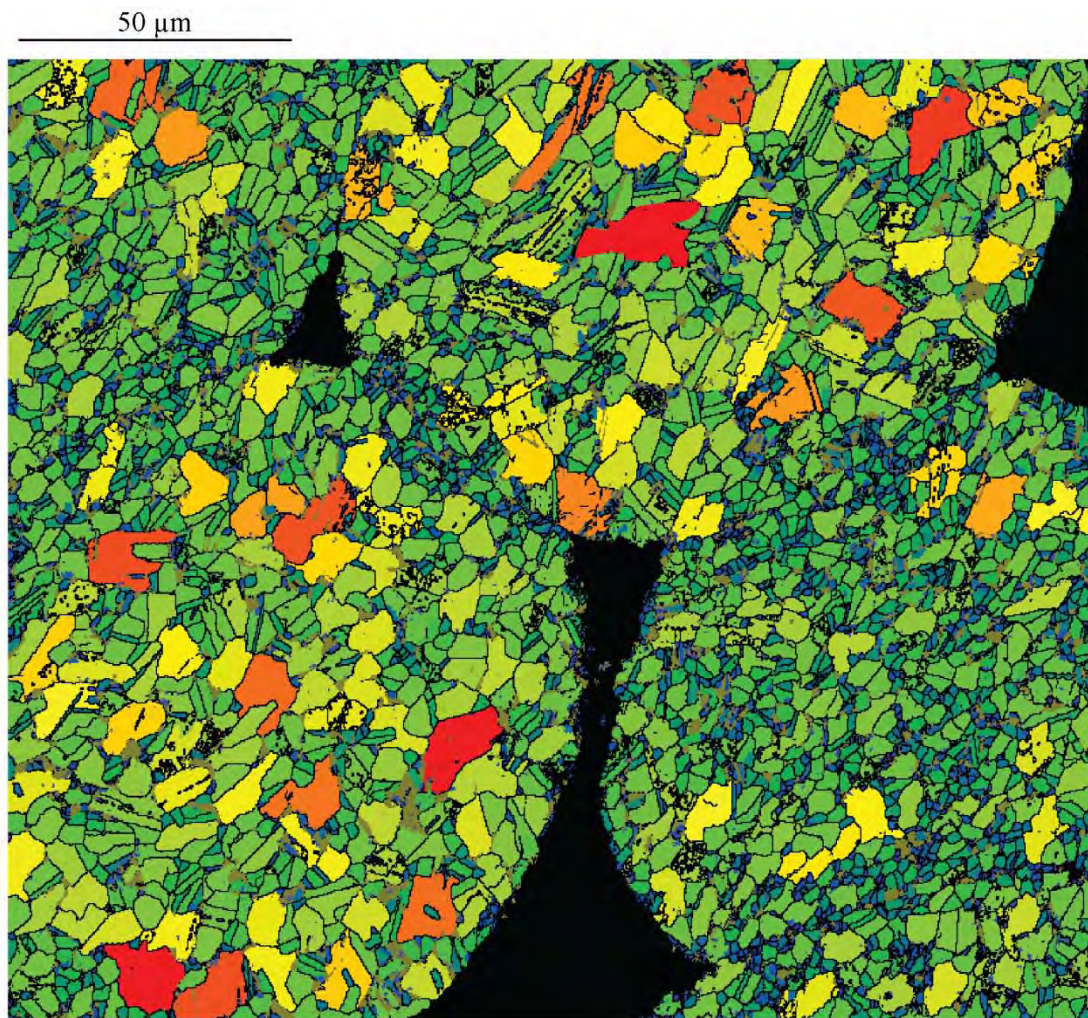


---

## Chapitre III

### Mécanismes activés lors de la densification par SPS

---



*Cartographie EBSD de taille de grains d'un échantillon densifié à 90%.*





## Chapitre III Mécanismes activés lors de la densification par SPS

### III.1 - Introduction

Dans ce chapitre, nous avons cherché à caractériser les phénomènes se produisant aux ponts entre particules de poudre, pendant la densification SPS. Nous avons en particulier cherché des indices de phénomènes d'arcs électriques et de plasma, de surchauffe locale aux ponts, induits par les pulses de courant de forte intensité. L'originalité de cette étude a été en particulier de prélever des lames minces de MET par la technique de FIB aux ponts entre particules. Des caractérisations complémentaires ont été effectuées par MEB et EBSD.

### III.2 - Caractérisation de la poudre TiAl initiale

Nous caractérisons ici la poudre qui a été recuite dans le but de recristalliser sa microstructure, suivant la procédure décrite dans le chapitre II. La Figure III-1 montre la microstructure biphasée de cette poudre. Pour réaliser ces observations, la poudre de TiAl a été frittée dans le SPS avec de la poudre d'aluminium afin d'obtenir un solide cohésif qui puisse être poli, comme cela a déjà été décrit dans le travail de Jabbar [Jabbar 2010]. La couleur noire autour des particules de poudres correspond à l'aluminium. Le contraste clair correspond aux grains  $\alpha_2$  et le contraste sombre est celui des grains  $\gamma$ . La microstructure est majoritairement  $\gamma$  après le traitement thermique. L'étude des mécanismes de densification a été effectuée sur des échantillons élaborés à des températures de frittage inférieures à la température de recuit. On peut donc espérer que tous les phénomènes observés résulteront de la densification uniquement.

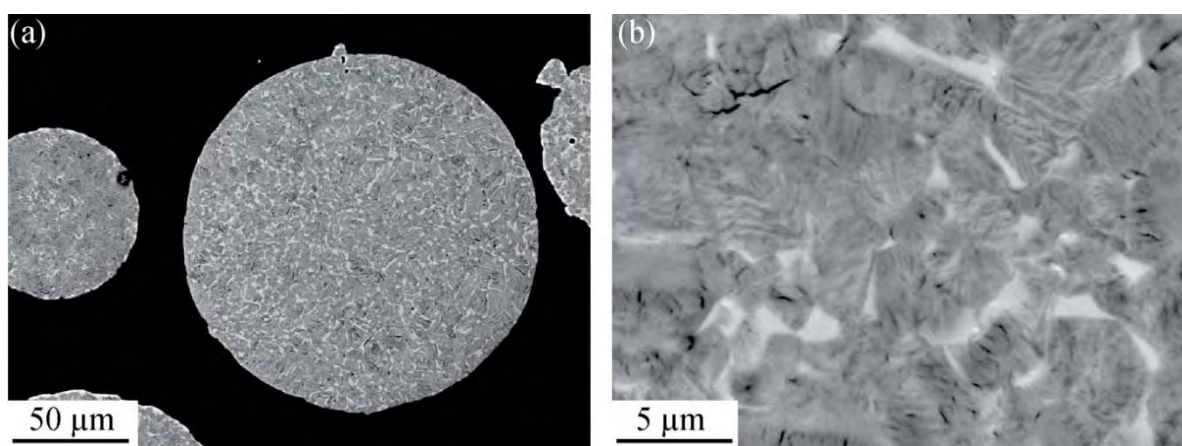


Figure III-1 : (a) image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure de la poudre après un recuit à 1200°C pendant 5 minutes. (b) vue agrandie.

L'observation en MET de cette poudre traitée révèle que la majorité des grains a été recristallisée (Figure III-2). En général, les grains ne contiennent pas de dislocations, comme on peut le voir sur la Figure III-2-a. Notons que malgré ce recuit, quelques grains contiennent

de fortes densités de dislocations (Figure III-2-b et c). La Figure III-2-a a été traitée sous Photoshop pour mieux mettre en contraste chaque grain

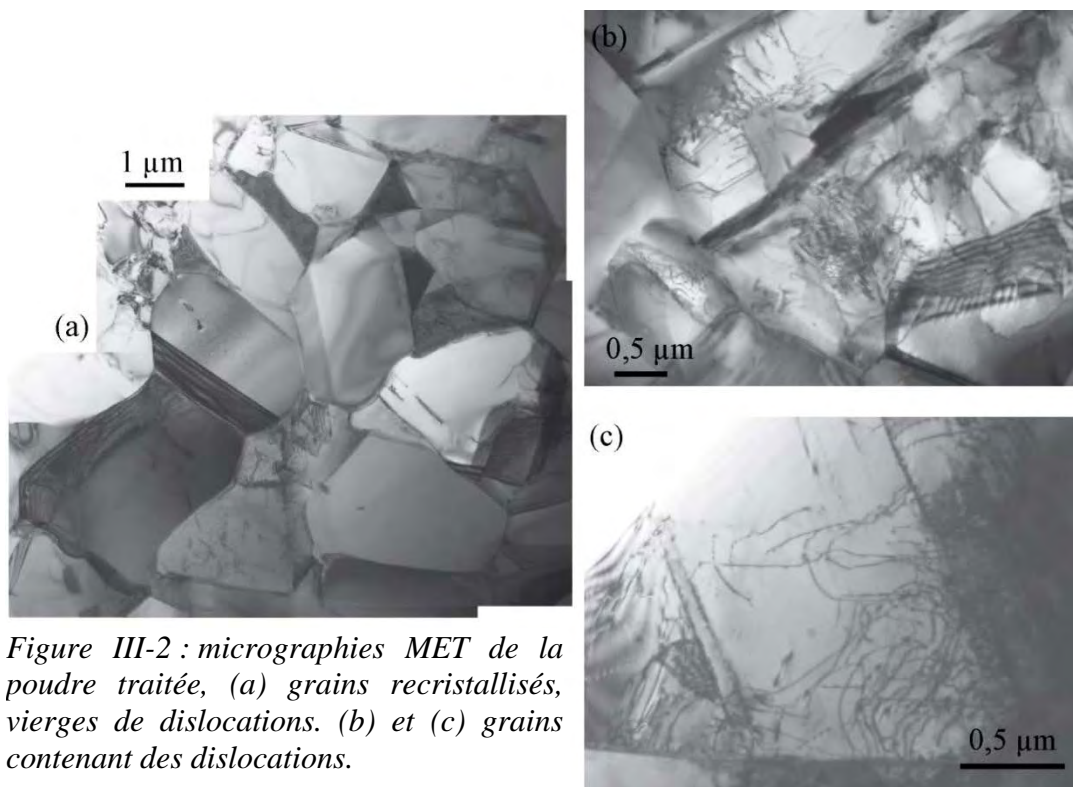


Figure III-2 : micrographies MET de la poudre traitée, (a) grains recristallisés, vierges de dislocations. (b) et (c) grains contenant des dislocations.

La Figure III-3 montre une cartographie EBSD de taille de grains. Leur taille moyenne est de 4,25 μm.

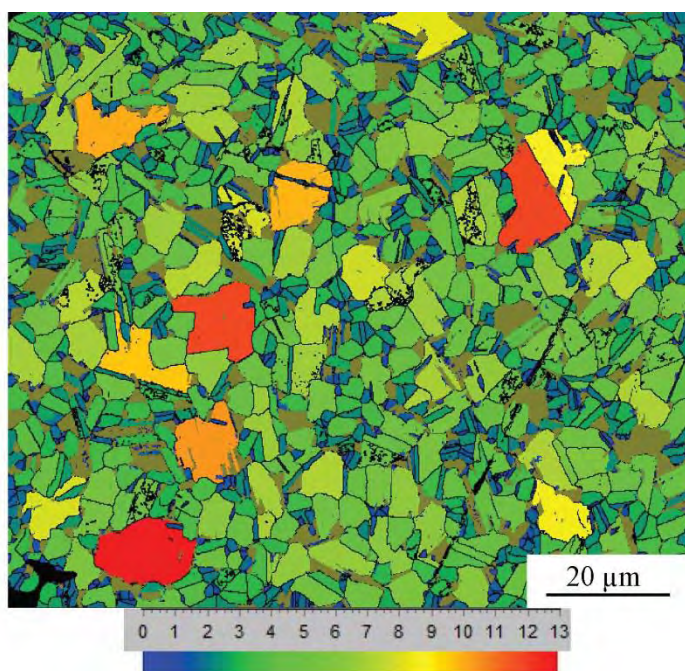


Figure III-3 : Cartographie EBSD de taille de grains de la poudre TiAl recuite. Les grains  $\alpha_2$  sont de couleur olive.

### III.3 - Evolution du taux de compaction

La Figure III-4-a montre le cycle de frittage complet de la poudre TiAl pour une pastille de diamètre 8 mm. Le dispositif expérimental pour la réalisation de ce cycle ainsi que le calcul de la densité  $D$  à partir du déplacement des pistons sera détaillée dans le chapitre suivant (voir chapitre IV § IV.4). Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Cycle de température : montée à 600°C en 3 minutes (zone aveugle du pyromètre), puis montée jusqu'à 1300°C à 100°C/minute. Le courant pulsé utilisé était de type « 12-2 », c'est-à-dire 12 pulses de 3,3 ms suivis de 2 temps morts de 3,3 ms chacun.
- Cycle de pression : montée à 50 MPa en 1 minute.

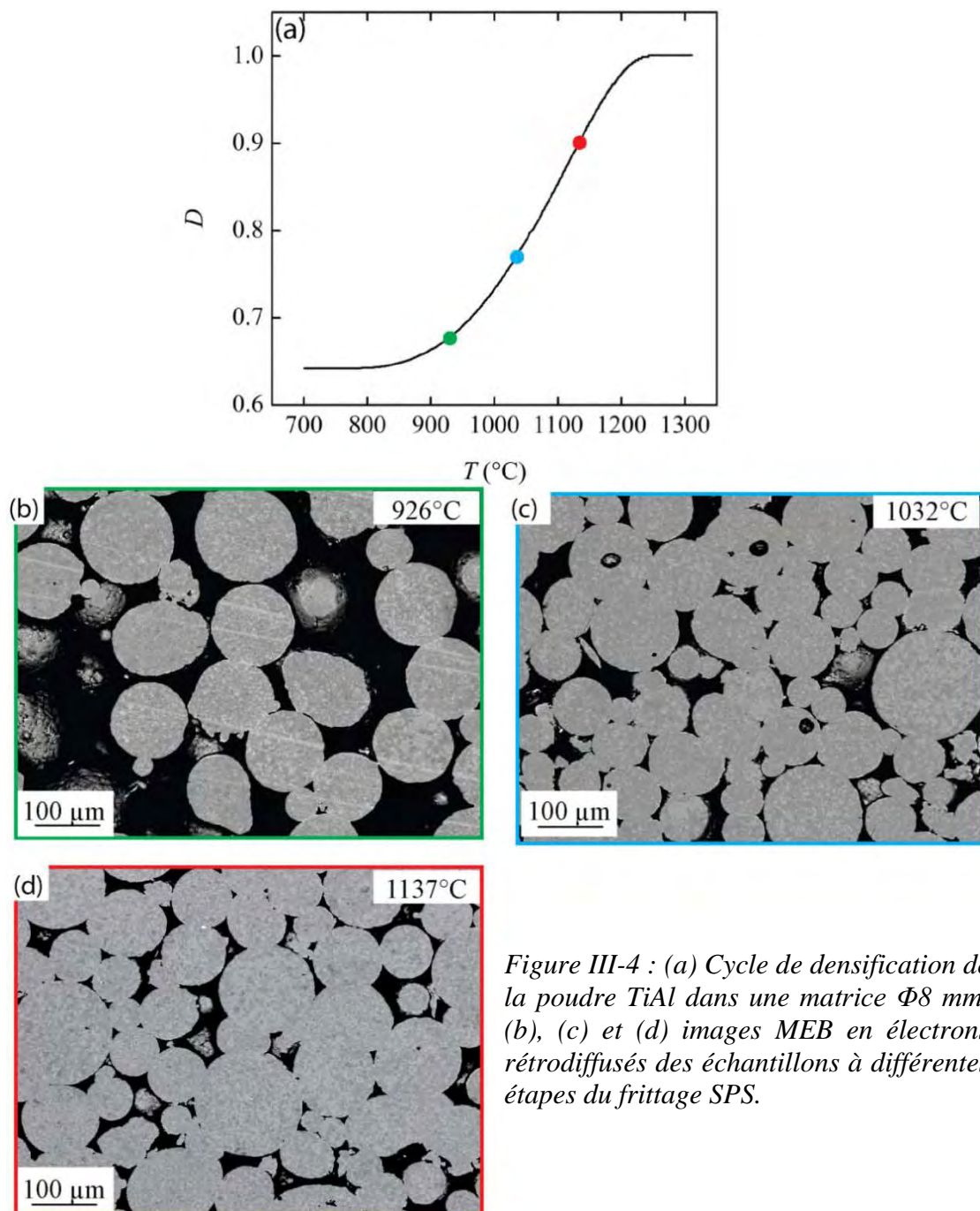


Figure III-4 : (a) Cycle de densification de la poudre TiAl dans une matrice  $\Phi 8$  mm. (b), (c) et (d) images MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons à différentes étapes du frittage SPS.



On observe que la densification s'effectue entre 850°C et 1250°C. Nous avons choisi d'étudier trois états interrompus, c'est-à-dire des échantillons frittés à trois températures différentes, afin de couvrir différentes étapes de la densification. Les températures choisies pour cette étude sont 926°C, 1032°C et 1137°C. Ces températures correspondent aux températures de l'échantillon. Une calibration précise de la température a en effet été effectuée pour faire correspondre la température affichée par le pyromètre à la température réelle de l'échantillon (chapitre II § II.5). Il est important de noter que les contributions provenant de la déformation de l'outillage en graphite et de la machine n'ont pas pu être soustraites au cycle de densification présenté sur la Figure III-4-a. En effet, il a été montré que lorsque le rapport diamètre/épaisseur de l'échantillon est inférieur à 2,5, ceci augmente les gradients de densité axiaux et donc il n'est pas possible d'obtenir une correction satisfaisante [Bernard-Granger 2010]. Les valeurs de densité sur ce graphe sont donc approximatives.

Des images MEB présentées sur la Figure III-4-b, c et d, illustrent l'état de compaction des échantillons lors de la densification à 926°C, 1032°C et 1137°C respectivement. Ces trois températures correspondent au stade II du frittage. En effet, à 926°C la densité de l'échantillon est de 0,68, à 1032°C elle est de 0,77 puis finalement de 0,9 à 1137°C, ce qui correspond à la fin du stade II du frittage. On remarque par ailleurs que la microstructure n'est pas totalement homogène (Figure III-5-a) au sein d'un même échantillon. En effet, la majorité des particules ont une microstructure biphasée, avec plus ou moins de grains  $\alpha_2$ . En revanche, quelques particules sont majoritairement lamellaires. Cette différence de microstructure pourrait avoir deux origines : un gradient de température dans la matrice SPS pendant le recuit de la poudre, ou des variations de composition chimique entre particules de poudre. Dans ce deuxième cas, un manque d'aluminium favorise la présence de la phase  $\alpha_2$  et la transformation lamellaire en abaissant la température de transus (voir chapitre V § V.2.1). Cependant, nous avons pris soin de n'étudier que les particules de microstructure biphasée. On observe également que certaines particules se déforment d'une façon spectaculaire, comme le montrent les flèches blanches sur la Figure III-5-b. Une déformation est également visible au niveau des ponts, car quand deux particules sont en contact le long d'un pont, deux situations sont observées : soit chacune d'elles est déformée d'une quantité égale, et le pont est plan (Figure III-5-c), soit l'une est déformée et l'autre pas, et le pont est courbé (Figure III-5-b). Finalement, comme on peut le voir clairement sur la Figure III-5-c, la morphologie de la porosité est anguleuse. Ceci montre que la densification ne se produit pas sous l'action de forces motrices d'origine capillaire. En effet, dans ce cas, le flux de matière se produirait sous l'action d'un gradient de potentiel chimique dont l'origine serait la variation des rayons de courbures. Ceci conduirait à un émoussement de la porosité anguleuse qui n'est pas observé.

Enfin nous avons recherché des signes de surchauffe locale par resserrement des lignes de courant au niveau des ponts entre particules. Pour cela, nous souhaitons utiliser comme marqueur de température la transformation de phase faisant passer, à 1335°C, une microstructure duplex à une microstructure lamellaire (voir chapitre V § V.2.1). Nous avons donc observé des ponts entre particules initialement de microstructure biphasée (Figure III-5 c). Ces zones ne sont pas lamellaires et elles n'ont donc apparemment pas subi de surchauffe.

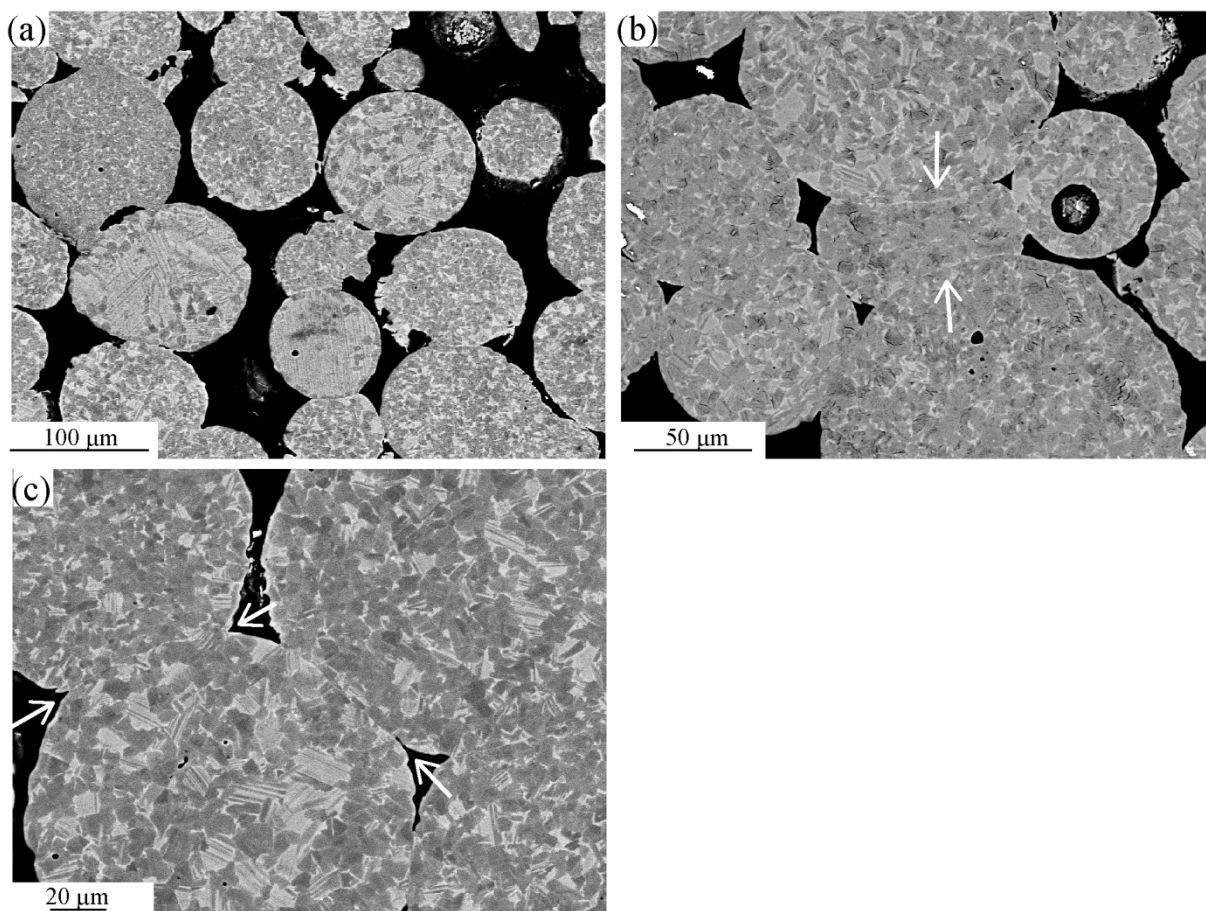
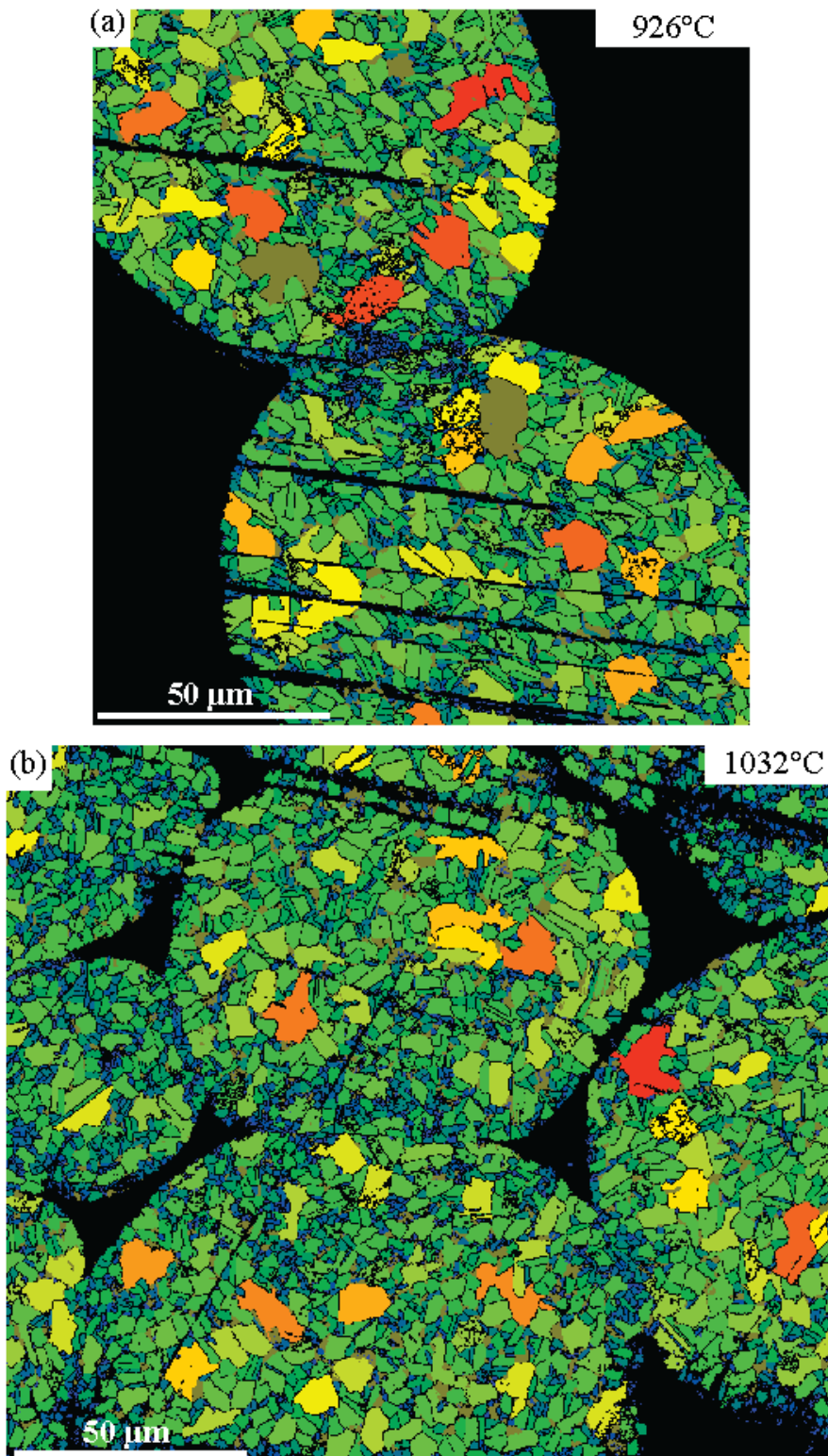


Figure III-5 : Images MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon densifié à 1137°C, (a) Vue générale montrant des particules biphasées et des particules majoritairement lamellaires. (b) Particule subissant une déformation importante (flèches blanches). (c) Vue agrandie de ponts entre particules, révélant une porosité anguleuse (soulignée par les flèches).

#### III.4 - Evolution de la taille des grains des particules

Figure III-6 montre les cartographies de tailles de grains des trois échantillons étudiés. Les plus petits grains sont de couleur bleue et les plus gros de couleur rouge, en passant par le vert, jaune et orange pour les tailles de grains intermédiaires. La porosité apparaît en noir. L'axe de la pression appliquée par les pistons pendant la densification est orienté verticalement par rapport aux images. Les rayures visibles sur les cartographies de la Figure III-6-a et b sont dues à la difficulté de préparation des échantillons poreux pour l'analyse

EBSD. Cette technique est en effet très sensible aux défauts de surface et la surface des échantillons poreux est difficile à préparer métallographiquement. Ainsi, la qualité de préparation n'est donc pas toujours suffisante pour que des indexations EBSD soient possibles.





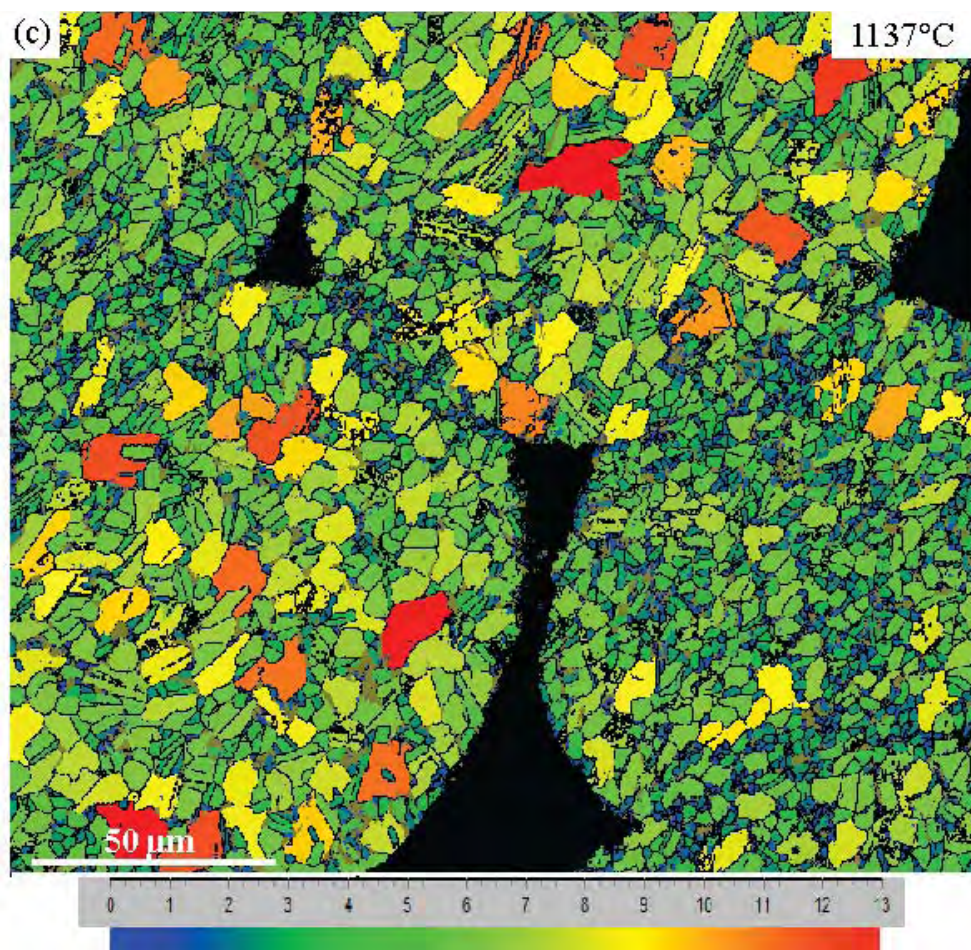


Figure III-6 : Cartographies de tailles de grains. Température de frittage  $T_{éch}$  : (a) 926°C, (b) 1032°C, (c) 1137°C. L'axe de la pression appliquée par les pistons pendant la densification est orienté verticalement par rapport aux cartographies. Les grains  $\alpha_2$  sont de couleur olive. L'échelle de couleur de tailles de grains des trois cartographies est présentée à la figure (c).

Sur ces trois cartographies, les ponts entre particules sont décorés de grains bleus, donc, de petits grains. De plus, la cartographie de la Figure III-7 montre une particule extrêmement déformée, qui comporte des petits grains. Sur la cartographie de la Figure III-6-c, la particule située en bas à droite est déformée par les particules situées au-dessus et au-dessous d'elle, comme l'indique la concavité du pont dans ces deux cas. Cette particule est donc déformée, et contient des petits grains. La présence de petits grains est donc clairement associée à de la déformation.



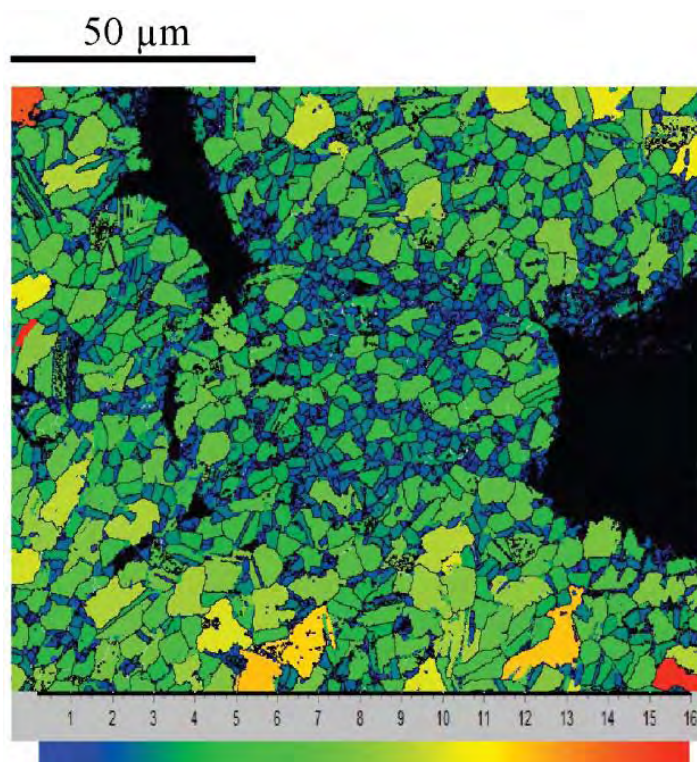


Figure III-7 : Cartographies de tailles de grains. Température de frittage SPS  $T_{éch}$  : 1137°C. Notez la concentration de petits grains dans la particule très déformée (l'axe de pression est vertical).

### III.5 - Caractérisations par MET des ponts et centres des particules

Dans cette section, nous présentons les résultats des caractérisations effectuées par MET aux ponts et aux centres des particules. En effet, nous avons cherché à voir si les arcs et les plasmas pouvaient présenter une signature à l'échelle très locale d'observation du MET. Par ailleurs, les caractérisations précédentes ont montré que les zones des ponts sont constituées de petits grains et se déforment pendant la densification. Nous avons donc cherché à caractériser plus finement la microstructure de déformation de ces zones.

#### III.5.1 - Zones prélevées par FIB

Des lames minces ont été prélevées au centre et au niveau du pont entre particules. Le détail des étapes du prélèvement des lames minces ainsi que les conditions d'amincissement sont décrites dans le chapitre II. La Figure III-8 schématise les endroits de prélèvement. Notons que nous avons pris soin de sélectionner pour cette étude uniquement des ponts entre particules perpendiculaires à l'axe de compression.

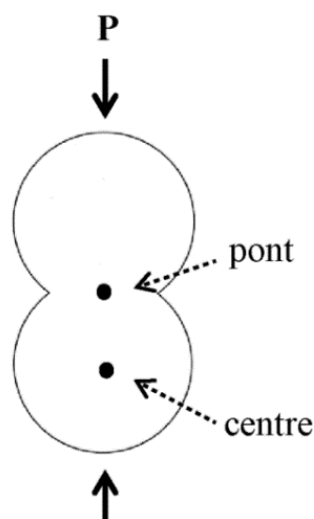


Figure III-8 : zones de prélèvement des lames minces par la technique du FIB

### III.5.2 - Vue générale des grains

Les images de la Figure III-9-a et b montrent des lames extraites au niveau du centre des particules, au même grandissement, pour les états à 926°C et 1137°C. Une image correspond à une lame mince complète de dimensions 5  $\mu\text{m}$  sur 10  $\mu\text{m}$ . Ces images montrent dans les deux cas des grains contenant peu de dislocations. Pour ces lames minces, l'aspect est proche de celui des particules de poudre recristallisées avant densification (Figure III-2). Pendant la densification par SPS, les centres des particules ne semblent donc pas être affectés par la déformation.

A 926°C, au contraire, une lame mince prélevée à un pont présente un contraste très sombre et fortement perturbé (Figure III-9-c). Ceci indique une déformation considérable des zones correspondantes, et confirme de manière claire les observations effectuées par MEB.

A 1137°C, une lame mince prélevée à un pont (Figure III-9-d) présente un aspect très différent de celui de la lame prélevée au pont à 926°C (Figure III-9-c) : la microstructure est beaucoup moins déformée, et comprend certains grains d'aspect recristallisé, comme montré ultérieurement Figure III-15-a. Pour s'assurer de ce phénomène de recristallisation, une lame mince a été extraite au niveau d'un pont où une des particules est extrêmement déformée, comme celle de la Figure III-5-b. Le résultat est montré sur la Figure III-10. On constate également que la microstructure est globalement constituée de grains beaucoup moins déformés qu'à 926°C. On remarque par ailleurs un grain vierge de dislocations au milieu de cette figure. C'est un germe de recristallisation, caractérisé par un joint de grain courbé (indiqué par une flèche), comme montré plus en détail dans le chapitre V.

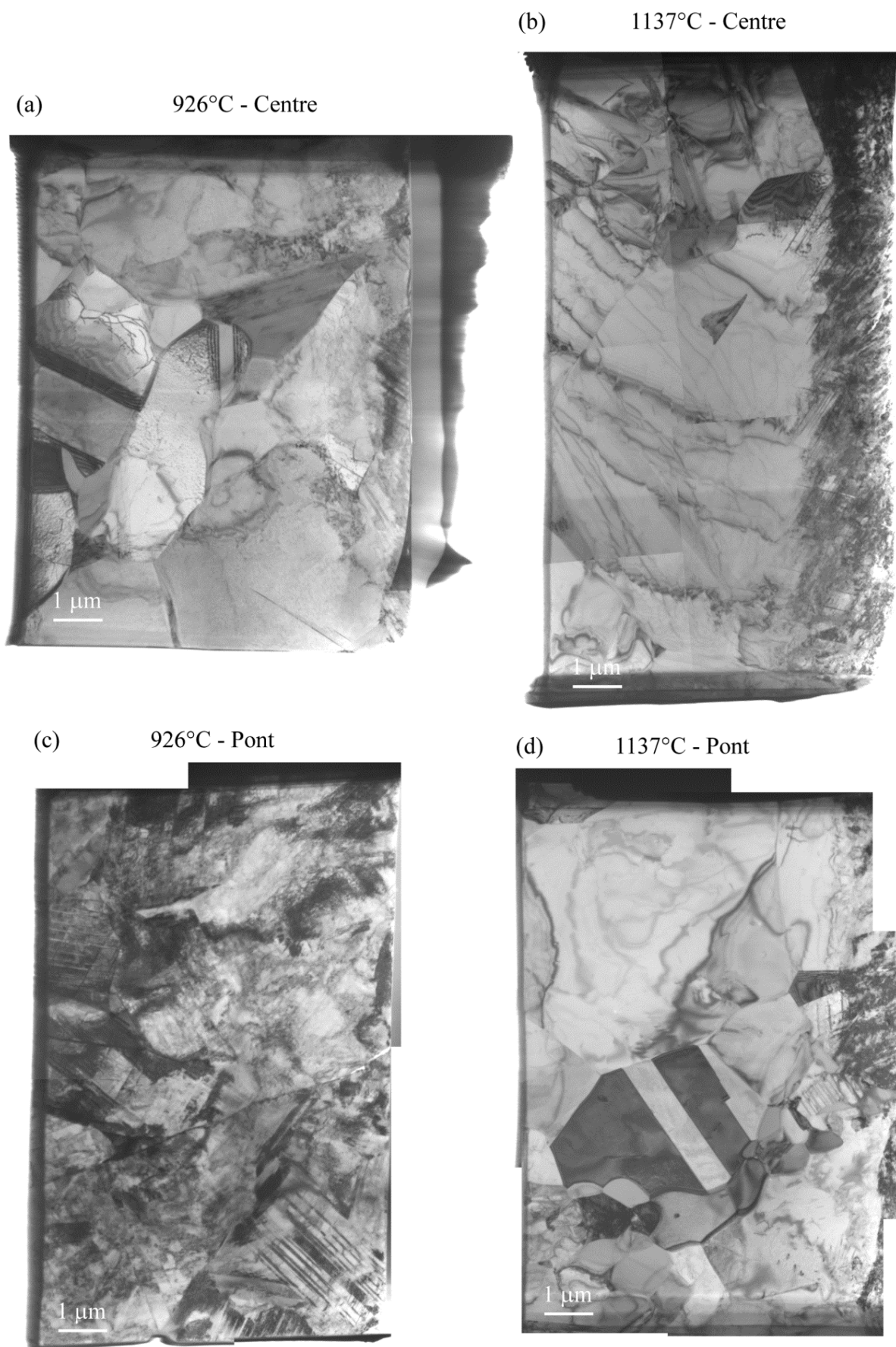


Figure III-9 : Images MET des lames entières prélevées par FIB au centre des particules densifiées 926°C (a), à 1137°C (b) et au pont entre particules densifiées à 926°C (c) et 1137°C (d). L'axe de compression est vertical. Un pont est visible par une ligne sur la vue (c).

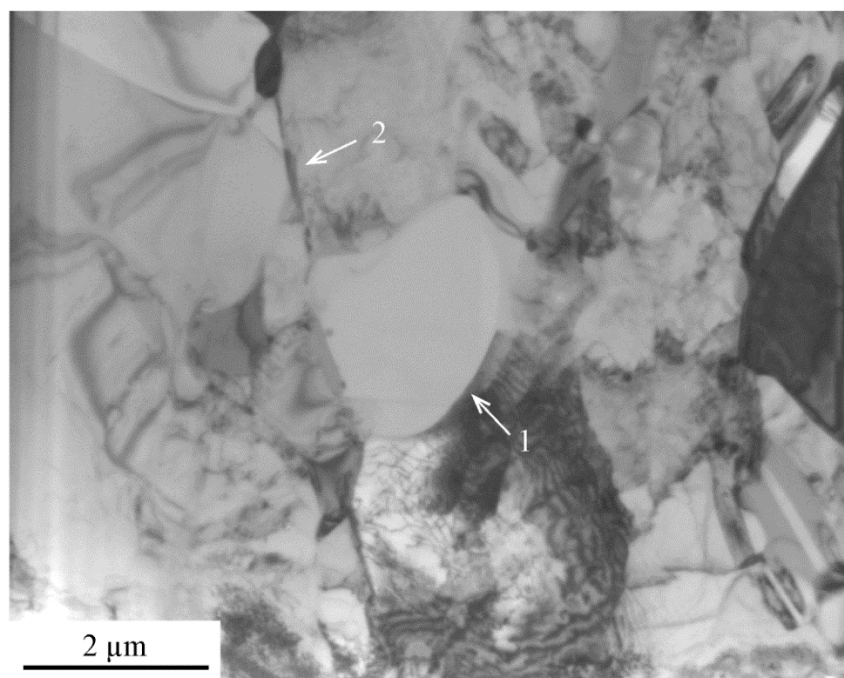


Figure III-10 : micrographie par MET d'une lame extraite au pont à 1137°C d'une particule très déformée comme celle de la Figure III-5-b. Notez le grain  $\gamma$  vierge de dislocations au milieu de l'image. La flèche 1 pointe sur le joint de grain courbé qui indique la migration de ce joint vers la zone déformée. La flèche 2 pointe vers le pont. L'axe de compression est horizontal.

### III.5.3 - Microstructure de déformation

Les centres des particules de poudre n'étant pas affectés par la déformation pendant la densification, nous présentons ici uniquement des images de lames prélevées par FIB aux ponts entre particules. Dans ce travail, la microstructure de déformation a été étudiée uniquement dans les grains  $\gamma$ . En effet, la phase  $\alpha_2$  de l'alliage biphasé  $\gamma + \alpha_2$  se déforme beaucoup plus difficilement que la phase  $\gamma$  [Appel 2011]. Nous allons voir maintenant les états de déformation aux ponts en début de densification, à 926°C ( $D = 0,68$ ), 1032°C ( $D = 0,77$ ) et en fin du stade II, à 1137°C ( $D = 0,9$ ).

#### a) TiAl fritté à 926°C ( $D = 0,68$ )

Le pont est si déformé en début de la densification que le contour d'extinction est très étroit (Figure III-11). Ce contour étant le lieu où le plan de diffraction satisfait la condition de Bragg, son étroitesse indique une forte distorsion du réseau, ce qui témoigne d'une grande déformation. Les images de la Figure III-12-a et b montrent des macles de déformation, que l'on rencontre très souvent dans les observations. Le mécanisme de maclage participe donc de façon notable à la déformation. Les grains non maclés contiennent une très forte densité de dislocations (Figure III-12-c et d). La densité de dislocations est si grande qu'une étude exhaustive de leurs caractéristiques n'est pas réalisable. Néanmoins, les caractérisations

effectuées dans le chapitre V nous ont permis d'identifier les morphologies de dislocations suivantes : des dislocations ayant une morphologie d'hélice, comme celles montrées par des flèches sur la Figure III-12-c et des dislocations appartenant probablement à la population 1, définie dans le chapitre V comme étant un sous-joint en formation (Figure III-12-d). Les dislocations en hélices indiquent des mécanismes de montée [Kad 1994].

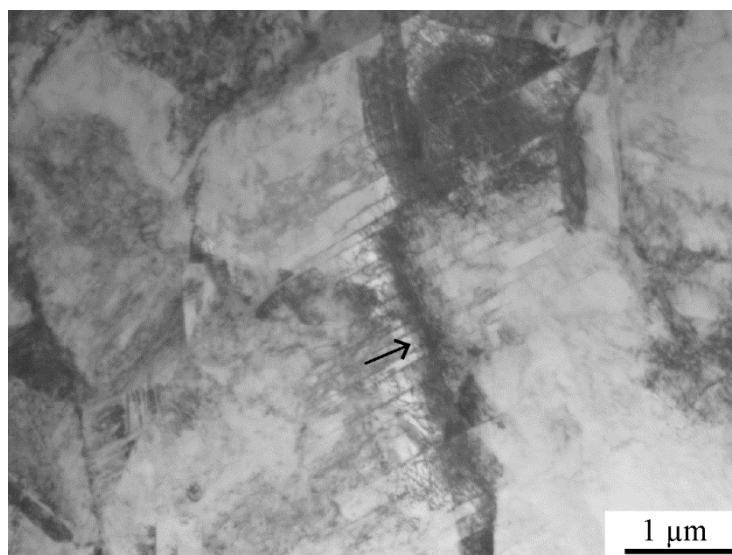


Figure III-11 : contour d'extinction montré par une flèche dans une lame mince prélevée dans un échantillon densifié à 926°C.

**b) TiAl fritté à 1032°C ( $D = 0,77$ )**

La densité de dislocations dans les lames extraites aux ponts à cette température était plus faible, ce qui a permis de réaliser une étude de la microstructure de déformation. Il a ainsi été possible, en utilisant d'une part, les techniques de diffraction et d'analyses stéréographiques classiques, et d'autre part, la condition d'extinction des dislocations ( $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ ), d'orienter les différents grains étudiés et de déterminer les vecteurs de Burgers des dislocations observées.

Les images de la Figure III-13 et 14 montrent deux exemples d'une population de dislocations globalement allongées selon leur direction vis (notées 1). L'analogie faite avec les observations sur les échantillons massifs (Chapitre V) nous a permis de montrer que ces dislocations sont ancrées sur des points d'épingleage et qu'elles se déplacent par glissement. Par ailleurs des boucles et débris sont présents surtout sur la Figure III-13 (flèches) qui témoignent d'un mécanisme de glissement dévié [Viguié 1995]. Cette même Figure montre des segments de dislocations à caractère non-vis (notés 2), qui pourraient être des brins d'hélices. Ces brins se déplaceraient par montée.

Des macles de déformation sont toujours présentes à ce stade de la densification. Aucun grain de ces lames minces n'est vierge de dislocation.



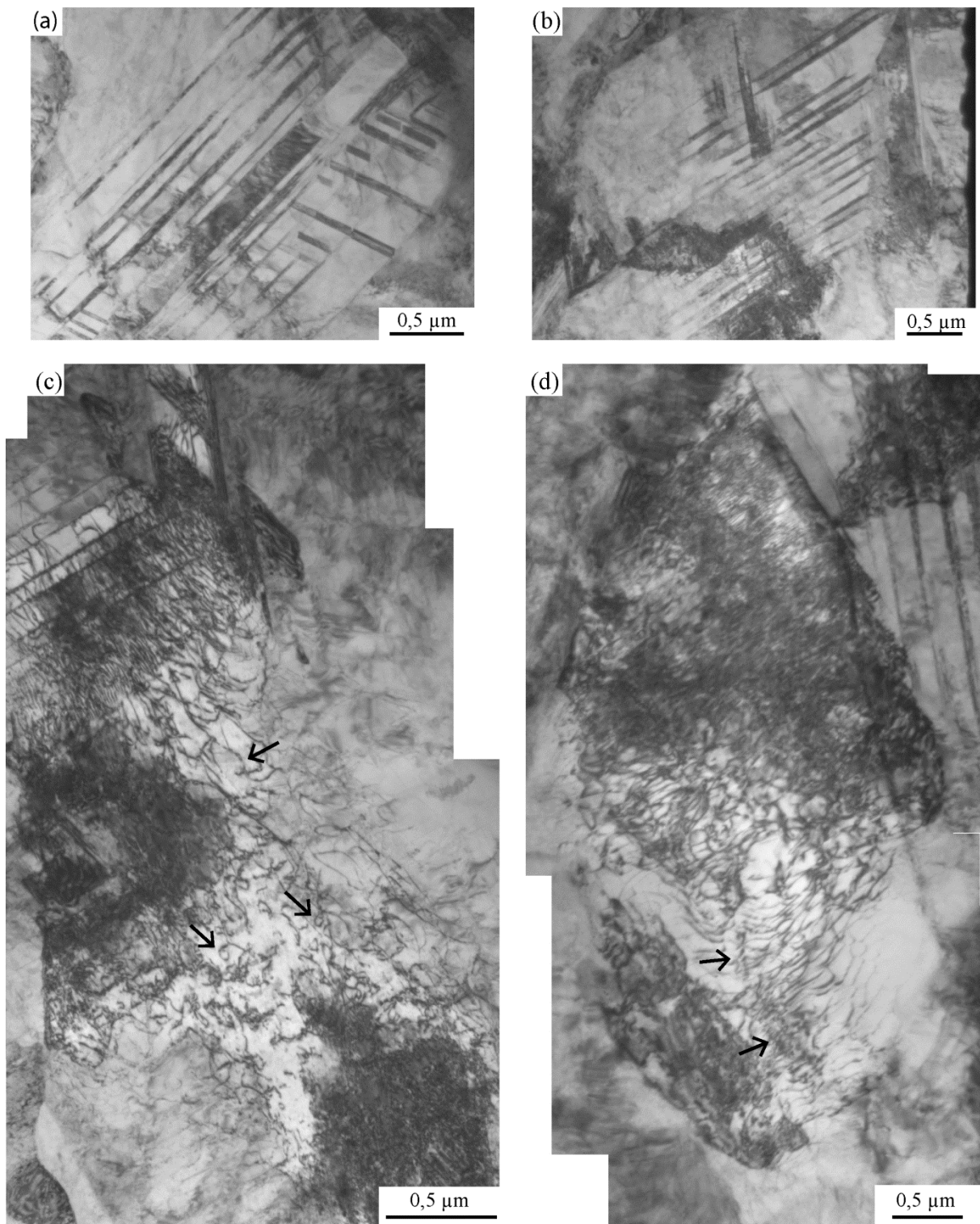
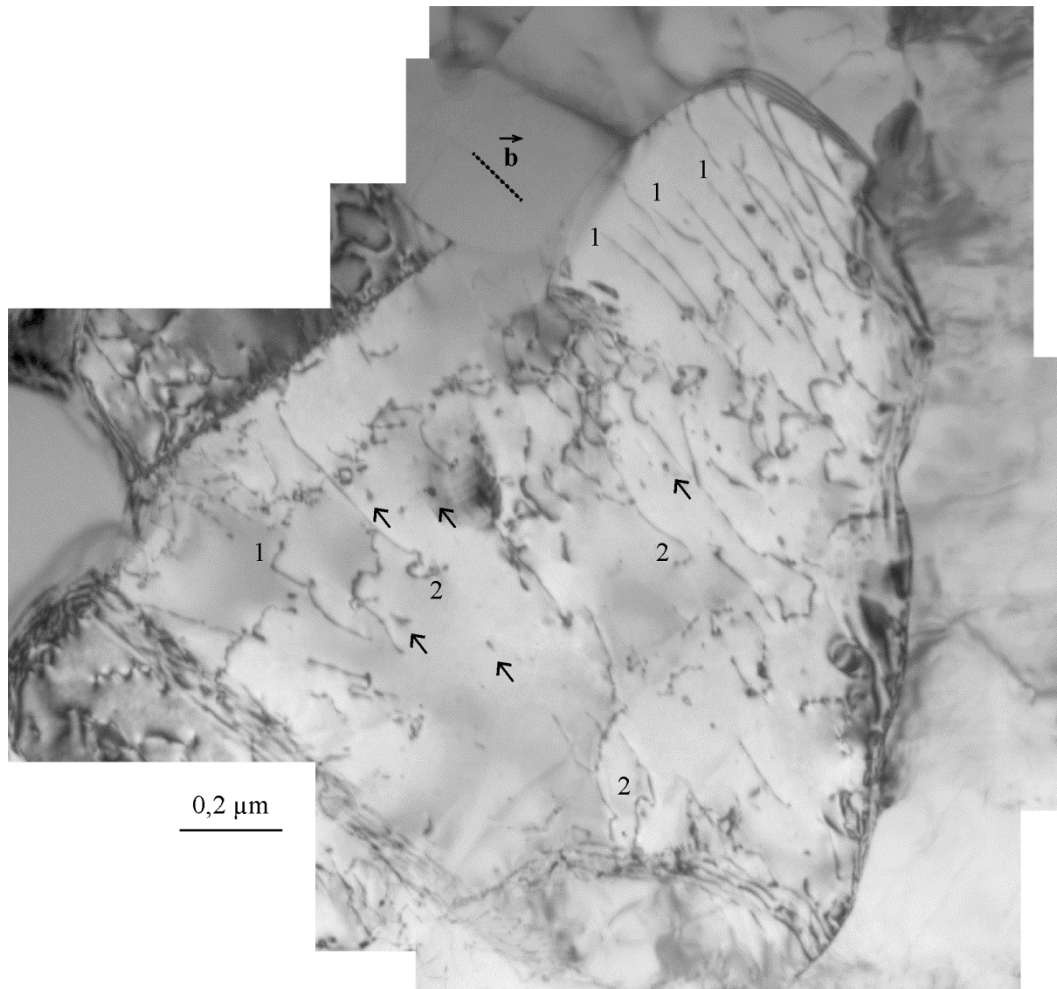


Figure III-12 : micrographies par MET d'une lame mince prélevée au pont à 926°C. (a) et (b) : macles. (c) et (d) : zones contenant de fortes densités de dislocations. Les flèches indiquent des hélices sur l'image (c), et probablement un sous-joint en formation sur l'image (d).



*Figure III-13 : micrographie par MET d'un échantillon d'une lame prélevée par FIB à 1032°C. Les dislocations vis sont notées 1 (glissement). Les segments d'hélices sont notées 2 (montée). Les boucles et débris sont pointés avec une flèche (glissement dévié).*

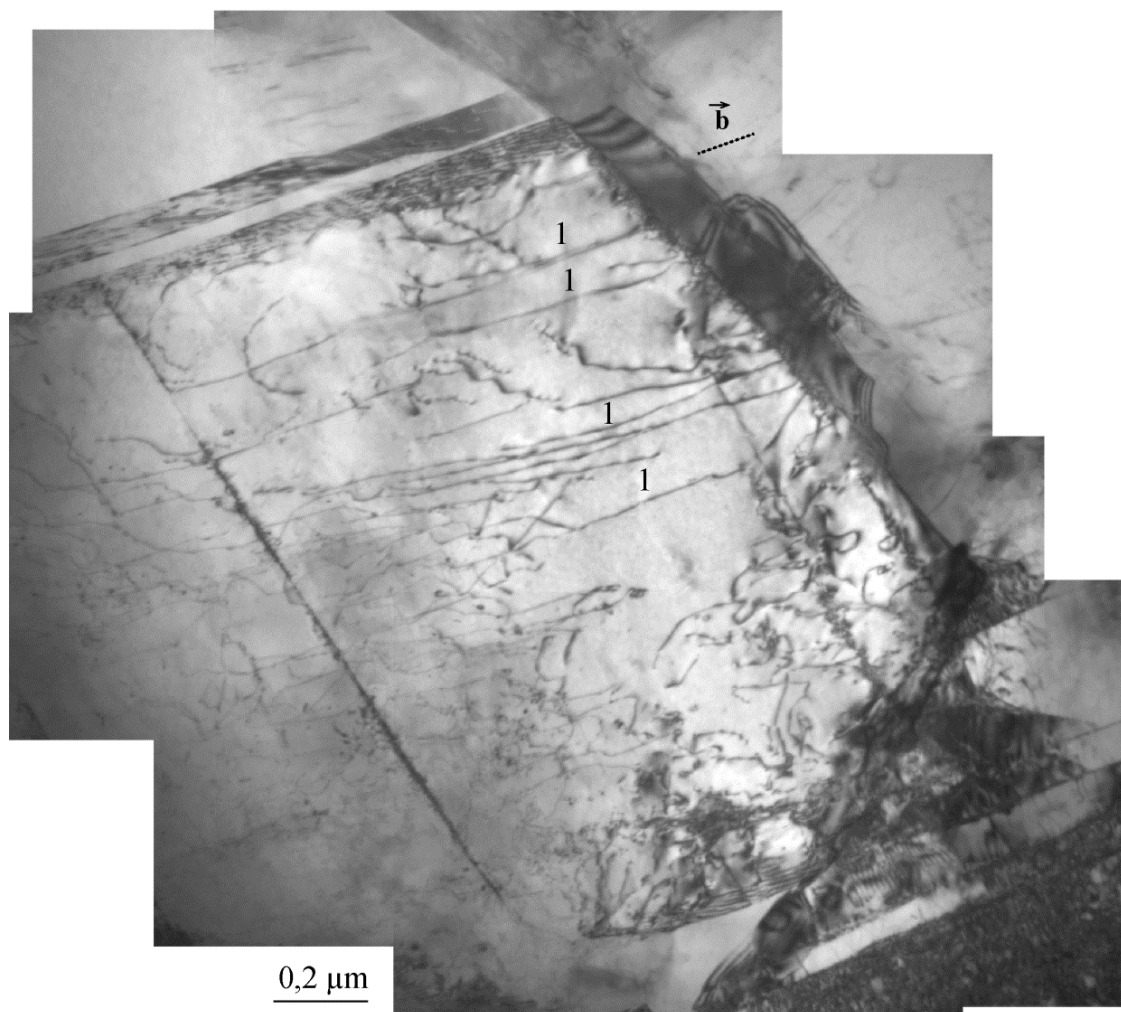


Figure III-14 : micrographie par MET d'un échantillon d'une lame prélevée par FIB à 1032°C. Les dislocations vis sont notées 1 (glissement).

**c) TiAl fritté à 1137°C ( $D = 0,9$ )**

Dans cet état, les signes de déformation plastique étaient moins nombreux qu'à 1032°C et surtout qu'à 926°C. Ainsi, les lames minces observées contenaient plusieurs grains recristallisés (Figure III-15-a). Néanmoins, il subsistait de nombreuses zones présentant de la déformation (Figure III-15-b). Des dislocations de la population 1 décrite dans le chapitre V étaient également visibles (Figure III-15-c). Ces dislocations sont vraisemblablement en train de s'organiser en sous-joints. Enfin, des sous-joints formés sont également visibles (Figure III-15-d). Ces deux dernières observations montrent donc des mécanismes de restauration. Enfin, les macles de déformation étaient très peu présentes.



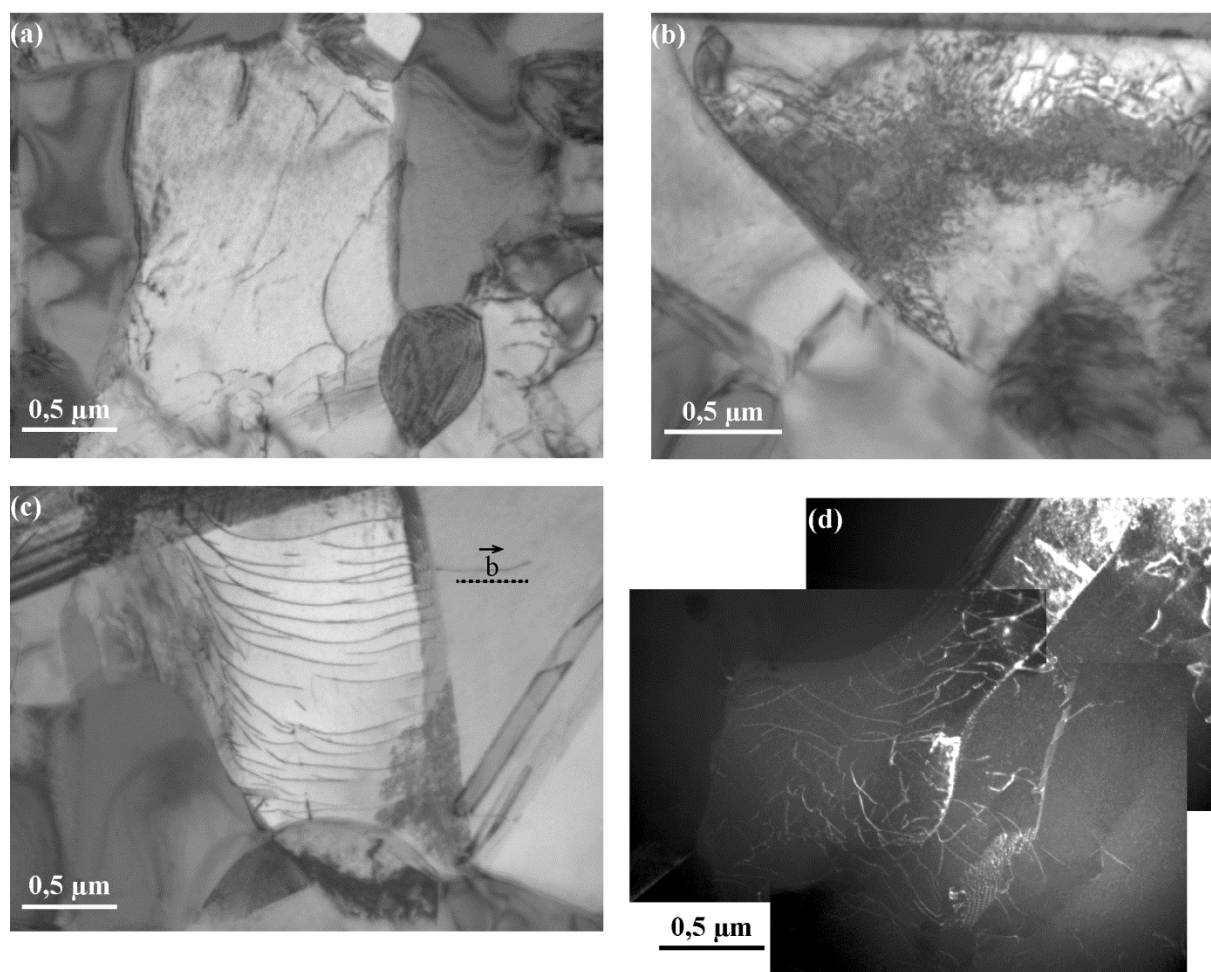


Figure III-15 : images MET d'une lame mince prélevée au pont à 1137°C. (a) : grain recristallisé. (b) : zone contenant de fortes densités de dislocations. (c) probablement un sous-joint en formation constitué de dislocations de la population 1. (d) un sous-joint.

### III.6 - Discussion et conclusion

#### a) Arcs, plasmas, surchauffes locales

Les observations effectuées très localement aux ponts entre particules de poudre pendant la densification n'ont pas révélé d'indices attribuables à des phénomènes d'arcs électriques ou de plasmas. De plus, nous n'avons pas observé de transition lamellaire entre particules de poudre, ce qui indique l'absence de forte surchauffe. Notons que ce type de phénomène a été observé dans le travail de Julien Guyon [Guyon 2015]. Dans ce cas, le marqueur de température était le retour à l'équilibre  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$  de la poudre hors équilibre après atomisation. Le retour à l'équilibre de la poudre se faisant à basse température (vers 800°C-900°C), les conditions pour détecter des surchauffes étaient plus favorables que dans notre étude. En effet, la surchauffe nécessaire pour activer la transformation de phase était plus faible. Par ailleurs, les particules restaient beaucoup plus rigides, ce qui conservait des ponts

quasi-ponctuels, et exacerbait ainsi l'effet de surchauffe par concentration des lignes de courant.

Des calculs par méthode des éléments finis ont été effectués au CEMES pour évaluer l'ordre de grandeur des surchauffes auquel on peut s'attendre. Le système a été modélisé de la manière suivante. Des particules sphériques de même rayon  $R$  étaient disposées selon un empilement cubique à faces centrées. Pour modéliser le contact entre particules, on considérait que ces sphères étaient en intersection, ce qui définissait une aire de contact circulaire de rayon  $r$ . Le calcul étant effectué pour les premiers instants du frittage, l'aire de contact a été prise la plus petite possible. Les calculs ont ainsi été effectués pour  $r/R = 0,04$ . Un maillage de cette géométrie par environ 300 000 éléments a été alors effectué (Figure III-16-a). Le principe du calcul consistait à résoudre, en chaque point du maillage, les équations de l'électricité et de la chaleur :

$$\nabla \cdot (\nabla V) = 0 \quad \text{Equation de l'électricité ;}$$

$$\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) + \rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = \sigma (\nabla V)^2 \quad \text{Equation de la chaleur.}$$

Avec :  $T$  : température,  $V$  : différence de potentiel,  $\lambda$  : conductivité thermique,  $\sigma$  : conductivité électrique,  $c_p$  : capacité thermique,  $\rho$  : masse volumique. Dans l'équation de la chaleur, le terme de droite correspond à la puissance électrique fournie, la première expression du terme de gauche est la puissance liée à la conduction thermique, la deuxième expression est la puissance de chauffage. Les valeurs correspondant à TiAl sont les suivantes :  $\lambda = 23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\sigma = 8,1 \times 10^5 \text{ W}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ,  $c_p = 693 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho = 3900 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Un champ électrique de l'ordre de 500 V/m, correspondant approximativement aux ordres de grandeurs expérimentaux, était alors appliqué à  $t = 0$ , et maintenu constant pendant toute la simulation. Le système était isolé thermiquement (les particules n'échangeaient pas de chaleur avec l'extérieur), et il n'y avait pas de résistances de contact thermiques et électriques aux ponts entre les particules de poudre. Le modèle calculait l'effet Joule, par résolution des équations de la chaleur et de l'électricité, à l'aide des constantes thermiques et électriques de TiAl données ci-dessus. Aux ponts, la température s'élevait d'une quantité  $\Delta T$  par rapport à la température au centre des particules (Figure III-16-b).

Les résultats du calcul montrent que, dans le cas de particules de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, l'échauffement  $\Delta T$  n'est que de 0,1°C. Il faudrait des particules de 1 cm de diamètre pour que l'échauffement atteigne 100°C. Nous interprétons ceci par une diffusion de la chaleur très rapide à l'échelle des particules de poudre ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ), ce qui empêche l'établissement de gradients thermiques suffisamment élevés pour conduire à des surchauffes significatives.

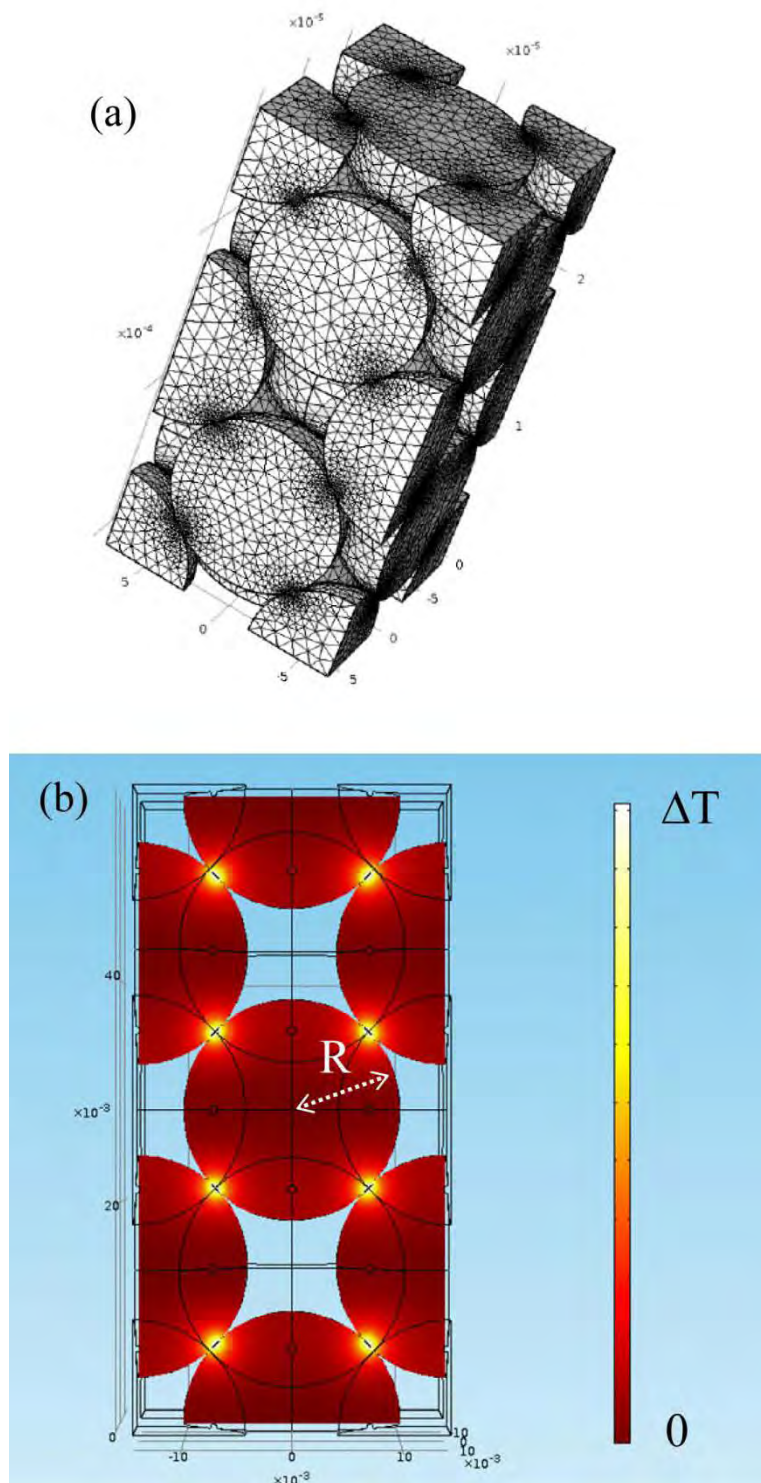


Figure III-16 : (a) Maillage du système modélisé. (b) Echauffements aux ponts entre particules de TiAl calculés par la méthode des éléments finis.

En résumé, l'existence ou non d'un phénomène de surchauffe n'est pas tranché. Il semble que ce type de mécanisme soit favorisé par des ponts de dimensions réduites, ce qui est le cas si les particules ne se déforment pas plastiquement, et si la pression est faible [Yanagisawa 2003]. S'il existe bien des phénomènes de surchauffe, il reste à expliquer leur origine.

### **b) Mécanismes de densification**

Les observations microstructurales ont montré que les particules de poudre se déforment pendant la densification. Cette déformation est localisée la plupart du temps à proximité des ponts. Ces zones déformées ont été étudiées par MET. A 926°C, de très fortes densités de dislocations et macles sont visibles. A 1137°C, certains grains sont d'aspect propre, sans dislocations. Par ailleurs, ces zones déformées sont constituées de plus petits grains que les zones non déformées. Ces observations indiquent des mécanismes de recristallisation dynamiques. Des sous-joints de grains sont également observés, ce qui indique de la restauration. Les mécanismes microscopiques de déformation semblent mettre en jeu le maclage, le glissement et la montée des dislocations ordinaires.

Notons que ces mécanismes de déformation dans les échantillons poreux étaient difficiles à analyser, en raison d'un état de contrainte compliqué pendant la densification qui, probablement, active plusieurs systèmes de glissement, ce qui génèrerait de nombreuses interactions entre dislocations. Par ailleurs, les zones observées sont réduites, ce qui ne permet pas l'observation d'un grand nombre d'exemples, qui permettrait de mieux interpréter les morphologies des dislocations. Ainsi, une étude plus approfondie des mécanismes de plasticité a été effectuée (chapitre V), afin de mieux comprendre les mécanismes se produisant dans le TiAl en cours de densification par SPS.

### **c) Conclusions**

La densification par SPS semble donc s'effectuer par des mécanismes de métallurgie classiques. Cependant, les caractérisations microstructurales présentées dans ce chapitre ne peuvent pas montrer l'influence du courant électrique sur la cinétique des mécanismes. Il se pourrait en effet que le courant électrique, sans changer la nature des mécanismes métallurgiques de densification, accélère leur cinétique. Nous allons donc présenter, dans le chapitre suivant, des comparaisons de cinétiques par SPS et par HP, pour isoler l'effet du courant.

### Références bibliographiques

[Appel 2011] F. Appel, J. Paul, M. Oehring. « Gamma titanium aluminide alloys ». Wiley, Weinheim, 2011. p168.

[Bernard-Granger 2010] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, D. Vernat. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing ». *Acta Materialia* 58 (2010) 3390-3399.

[Guyon 2015] J. Guyon, « Evolution de microstructures et mécanismes de densification d'un alliage TiAl lors du frittage par spark plasma sintering ». Thèse de doctorat, Metz, Université de Lorraine, soutenance prévue en novembre 2015.

[Jabbar 2010] H. Jabbar, A. Couret, L. Durand, J.P. Monchoux. « Identification of microstructural mechanisms during densification of a TiAl alloy by spark plasma sintering ». *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9826-9835.

[Kad 1994] B. Kad, H.L. Fraser. « On the contribution of climb to high-temperature deformation in single phase  $\gamma$ -TiAl ». *Philosophical Magazine A* 69 (1994) 689-699.

[Viguié 1995] B. Viguié, K. J. Hemker, J. Bonneville, F. Louchet, J-L. Martin. « Modelling the flow stress anomaly in  $\gamma$ -TiAl. I. Experimental observations of dislocation mechanisms ». *Philosophical Magazine A* 71 (1995) 1275-1312.

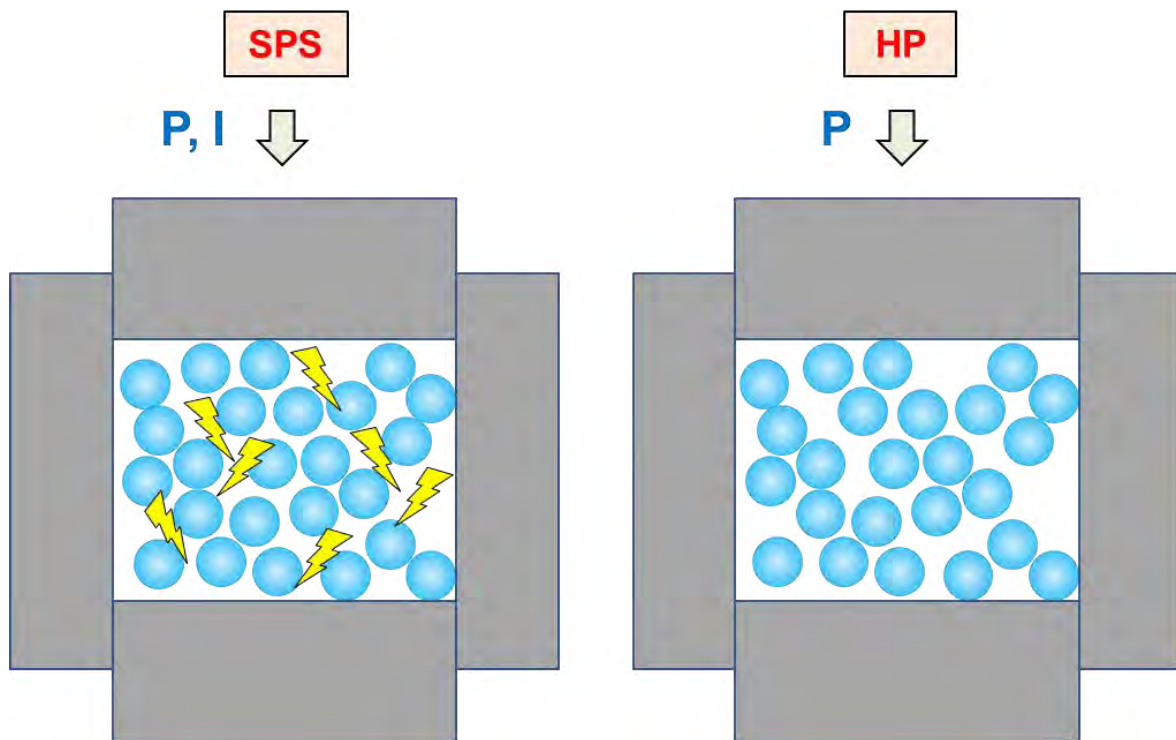
[Yanagisawa 2003] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, Komatsu. « Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge ». *Materials Science and Engineering A350* (2003) 184-189.

---

## Chapitre IV

### Etude macroscopique des cinétiques de densification par HP et par SPS

---





## **Chapitre IV Etude macroscopique des cinétiques de densification par SPS et par HP**

### **IV.1 - Introduction**

Dans le chapitre précédent, aucun mécanisme particulier au SPS, tels que des arcs et des plasmas, ou une surchauffe locale au niveau des ponts entre particules de poudre, n'a été détecté. Les phénomènes observés paraissent donc être des mécanismes classiques de métallurgie : maclage, glissement et montée des dislocations, restauration et recristallisation dynamique. Néanmoins, une autre influence possible du courant du SPS serait l'accélération de ces mécanismes. Le courant du SPS ne créerait donc pas de nouveaux phénomènes, mais augmenterait la cinétique des mécanismes classiques.

Ainsi, le but de ce travail est de déterminer les cinétiques macroscopiques de frittage par SPS, et d'isoler l'effet du courant. Des comparaisons ont donc été effectuées avec une technique de frittage conventionnelle, le pressage à chaud (hot pressing, HP), sur l'appareillage du laboratoire MATEIS de l'INSA-Lyon. L'étude a été menée en conditions isothermes, de manière à pouvoir déterminer les paramètres phénoménologiques décrivant la cinétique de densification, à savoir l'énergie d'activation  $Q$  et l'exposant de contrainte  $n$ . Des essais à différentes températures et contraintes ont ainsi été réalisés.

Nous présenterons d'abord les bases théoriques classiques décrivant les cinétiques de frittage. Puis, nous détaillerons la procédure permettant d'obtenir la courbe de densification en fonction du temps à partir des données fournies par le SPS et le HP. Nous présenterons alors les cinétiques obtenues. Nous analyserons enfin ces données, de manière à déterminer  $n$  et  $Q$ , et les résultats seront discutés.

### **IV.2 - Bibliographie**

L'analyse des cinétiques de frittage en fonction des différents mécanismes (diffusion en volume ou aux interfaces, déformation plastique, etc. cf. chapitre I) a été effectuée dans les années 1970-1980. On peut distinguer les études théoriques sur le frittage naturel, qui se produit sans charge, des études sur le frittage sous pression isostatique. C'est le deuxième type d'approche qui est pertinent dans le cas du SPS, même si la pression dans le cas du SPS n'est pas isostatique mais uniaxiale. Les modèles de base du frittage sous pression isostatique sont dus à Arzt [Arzt 1983] et Helle [Helle 1985], mais ils ont été repris dans le cas du SPS par Bernard-Granger [Bernard-Granger 2007, 2010]. Nous nous intéresserons ici au stade II du frittage, dans lequel la densité  $D$  du matériau est inférieure à 0,9. Nous considérerons que le stade I du frittage, qui consiste en la formation des jonctions entre particules de poudre, est un transitoire de courte durée.



Dans ces conditions, les hypothèses de Helle sont les suivantes :

- l'échantillon consiste initialement en un arrangement dense et aléatoire de sphères de rayons initiaux  $R$  identiques ;
- les particules de poudre ne se réarrangent pas ;
- l'état de contrainte est isostatique ;
- la pression capillaire est négligeable.

Le modèle consiste d'abord à calculer le nombre de contacts entre particules  $Z$ , ainsi que l'aire moyenne de contact aux jonctions entre particules  $a$ . L'article de Helle indique qu'après des calculs mathématiques complexes (non détaillés dans l'article), les résultats suivants sont obtenus :

$$\bullet \quad Z = 12 \times D, \text{ donc : } 7,7 < Z < 12 \text{ pour } D \text{ variant de } 0,64 \text{ à } 1. \quad (1)$$

$$\bullet \quad a = \frac{\pi}{3} \times \frac{D-D_0}{1-D_0} R^2 ; \quad (2)$$

avec :  $D_0$  : densité à cru (=0,64). Avec ces hypothèses, on peut montrer que la force moyenne  $f$  s'exerçant au niveau d'une jonction s'écrit :

$$f = \frac{4\pi R^2}{ZD} \sigma \quad (3)$$

avec  $\sigma$  : pression externe appliquée à l'échantillon. Ces expressions permettent de calculer la contrainte effective  $\sigma_{eff}$ , qui est la contrainte s'exerçant localement au niveau des jonctions entre particules de poudre :

$$\sigma_{eff} = \frac{f}{a} = \frac{1 - D_0}{D^2(D - D_0)} \sigma \quad (4)$$

Enfin, le taux de densification  $\dot{D}$  est relié à la vitesse d'approche des centres des particules  $\dot{y}$  par [Arzt 1983] :

$$\dot{D} = 3(D^2 D_0)^{1/3} \dot{y}/R \quad (5)$$

Pour aller plus loin, il est nécessaire de faire des hypothèses sur la loi de comportement du matériau, c'est-à-dire la relation entre la contrainte et la vitesse de déformation pour le matériau massif considéré. Nous donnons ici la démonstration dans le cas d'un matériau se déformant à température constante en suivant une loi de Norton du type :

$$\dot{\varepsilon} = A \bar{\sigma}^n \quad (6)$$

Avec :  $\dot{\varepsilon}$  : taux de déformation équivalente de Von Mises,  $\bar{\sigma}$  : contrainte équivalente de Von Mises,  $A$  et  $n$  : constantes cinétiques dépendant du matériau.

Avec ces hypothèses, le modèle considère que le frittage à une jonction entre deux particules de poudre consiste en l'indentation d'un solide se déformant selon la loi de Norton ci-dessus, sous l'action d'un indenteur ayant pour section l'aire de contact  $a$  entre deux particules. Les deux hypothèses suivantes sont également faites :

- la contrainte équivalente de Von Mises est proportionnelle à la contrainte effective :

$$\bar{\sigma} = c_1 \sigma_{\text{eff}} \quad (7)$$

Rappelons que les contraintes et déformations équivalentes de Von Mises sont respectivement les contraintes et déformations qui, dans le cas d'un chargement complexe, correspondraient aux contraintes et déformations dans un chargement uniaxial. En conséquence, la contrainte effective  $\sigma_{\text{eff}}$  est définie *localement* au niveau de l'aire de contact  $a$  d'une jonction entre deux particules de poudre, et la contrainte équivalente  $\bar{\sigma}$  est définie *globalement* à l'échelle d'une particule de poudre.

- Par analyse dimensionnelle, on montre que la vitesse d'approche des centres de particules  $\dot{y}$  est proportionnelle à la vitesse de déformation équivalente  $\dot{\bar{\epsilon}}$  et au rayon  $x$  de la surface de contact entre deux particules :

$$\dot{y} = c_2 \dot{\bar{\epsilon}} x \quad (8)$$

Soit :

$$\dot{y} = c_2 x A (c_1 \sigma_{\text{eff}})^n \quad (9)$$

Pour déterminer les constantes  $c_1$  et  $c_2$ , on considère les conditions aux limites suivantes :

- Pour un comportement du matériau parfaitement plastique caractérisé par  $n = \infty$ , la contrainte équivalente est uniforme et égale à la limite d'élasticité :  $\bar{\sigma} = \sigma_y$ . Dans ce cas, le critère d'écoulement retenu est celui de l'indentation :  $\sigma_{\text{eff}} = \frac{f}{a} = 3\sigma_y$ . On trouve alors aisément :  $c_1 = \frac{1}{3}$ .
- Pour un comportement élastique ( $n = 1$ ), on a :  $\dot{\bar{\epsilon}} \equiv \bar{\epsilon}$ , et en écrivant :  $A = \dot{\bar{\epsilon}}_0 / \sigma_0^n$ , on obtient :  $\sigma_0 / \dot{\bar{\epsilon}}_0 \equiv E$ , avec  $E$  : module d'Young du matériau. On considère alors la solution de Hertz pour le déplacement d'indentation  $y$  de deux sphères élastiques :  $y = c_2 \bar{\epsilon} x$ . Dans le cas de cette solution, la valeur de  $c_2$  est  $\frac{9\pi}{16}$ .

On obtient donc finalement :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} \times \sigma_{\text{eff}} \quad (10)$$

$$\dot{D} = 5,3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{D - D_0}{1 - D_0} \right)^{1/2} A \left( \frac{\sigma_{eff}}{3} \right)^n \quad (11)$$

$\sigma_{eff}$  étant défini précédemment. La valeur de la densité  $D$  à un instant  $t$  donné s'obtient donc en intégrant  $\dot{D}$  sur le temps :

$$D(t) = \int_{t_0}^t \dot{D} dt \quad (12)$$

Des analyses des cinétiques de frittage ont été effectuées par Bernard-Granger *et al.* [Bernard-Granger 2007, 2010]. Ces analyses correspondent à un réarrangement d'équations telles que celle qui vient d'être établie, dans un formalisme unique. Elles permettent en théorie, sans connaître *a priori* le mécanisme de frittage, de déterminer les exposants de contrainte  $n$ , de taille de grains  $p$ , et de l'énergie d'activation  $Q$ . Il faut alors effectuer respectivement des expériences à contrainte, taille de grains et température variables.

### IV.3 - Conditions expérimentales

#### IV.3.1 - Poudre initiale et échantillons

Les essais ont été effectués sur une poudre de TiAl de composition GE, que nous avons préalablement recuite à 1100°C pendant 5 minutes (Chapitre II), pour équilibrer la poudre, et donc isoler les mécanismes induits uniquement par le cycle SPS.

L'épaisseur des échantillons a été fixée de manière, d'une part, à ce que le rapport diamètre/épaisseur de l'échantillon soit supérieur à 2,5, pour minimiser les gradients de densité axiaux dus au frottement de la poudre sur les parois verticales de la matrice [Bernard-Granger 2007, 2010], et d'autre part, à ce que l'épaisseur soit suffisante pour que la course des pistons puisse être déterminée avec suffisamment de précision. Ces deux exigences contradictoires ont amené au choix d'une masse de poudre de 3,92 g, ce qui conduit à une épaisseur de 3,3 mm pour le matériau complètement densifié avec des échantillons de 20 mm de diamètre.

#### IV.3.2 - Géométrie des matrices

Les matrices utilisées dans les expériences par HP et par SPS ont été de géométries différentes, en raison de contraintes techniques imposées par ces appareillages. En effet, il était absolument indispensable d'éviter tout risque de rupture des matrices dans les expériences par HP pour éviter d'endommager les électrodes de chauffage en graphite du

dispositif. Ceci imposait d'utiliser des matrices à parois épaisses, pour assurer une résistance suffisante en pression. Pour le SPS, il était nécessaire d'utiliser des matrices à parois plus fines, pour éviter une surchauffe au niveau des pistons, qui engendrerait des forts gradients de température dans l'échantillon ainsi que des problèmes de régulation lors de la montée en température. Les géométries retenues ont donc été les suivantes :

- Matrices SPS : diamètre intérieur : 20,8 mm, diamètre extérieur : 40 mm, hauteur : 48 mm. Les matrices SPS étaient entourées d'un feutre en graphite, pour limiter les gradients de température dans les échantillons.

- Matrices HP : diamètre intérieur : 20,8 mm. La géométrie extérieure est un tronc de cône dont le diamètre varie de 65 mm à 73 mm. Hauteur : 120 mm.

### **IV.3.3 - Cycles de densification**

Les cycles de densification ont été déterminés de manière à ce qu'ils soient aussi proches que possible pour les expériences par HP et par SPS. En particulier, la vitesse de montée en température retenue a été la vitesse maximale permise par le HP, à savoir 20°C/min. Les autres conditions sont données ci-dessous :

- Pour le SPS : montée à 600°C en 5 minutes (zone aveugle du pyromètre), puis montée jusqu'à la température d'essai à 20°C/minute, et maintien à la température de consigne isotherme pendant généralement 1 heure, mais parfois pendant des durées plus courtes. Le courant pulsé utilisé était de type « 12-2 », c'est-à-dire 12 pulses de 3,3 ms suivis de 2 temps morts de 3,3 ms chacun.

- Pour le HP : montée à 250°C en 4 minutes (zone aveugle du pyromètre), puis montée jusqu'à la température d'essai à 20°C/minute, et maintien à la température de consigne isotherme.

- Cycle de pression : Montée à 50 MPa en 2 minutes pour les expériences par SPS, et en 3 minutes pour les expériences par HP.

### **IV.4 - Dépouillement des données fournies par le SPS et le HP**

Dans cette partie est décrit le dépouillement des courbes données par les enregistreurs du SPS et du HP, pour déterminer les courbes donnant la densité  $D$  en fonction du temps. Nous décrivons ici la procédure pour le dépouillement d'essais isothermes, une procédure analogue étant suivie pour les essais anisothermes.

Les Figures IV-1 à 6 donnent des exemples de cycle de frittage, ainsi que de dépouillements des données, dans le cas d'essais isothermes d'une heure pour une température d'échantillon de 969°C, par SPS et par HP. Cette température d'échantillon

correspond, d'après les calibrations que nous avons effectuées, à des températures de pyromètre de 950°C pour le SPS, et 1023°C pour le HP.

Le traitement des données a été effectué de la manière suivante pour les essais SPS. Une procédure identique a été suivie pour les essais HP. Le déplacement du piston  $d$  était enregistré en fonction du temps  $t$  et donnait une courbe  $d = f(t)$  (Figure IV-1-a). Cette valeur de  $d$  correspond à la somme d'une contribution due à la densification de l'échantillon, et d'une contribution provenant de la déformation de l'outillage en graphite et de la machine (on néglige ici la dilatation thermique de l'échantillon). Pour retirer cette deuxième contribution parasite, un essai à blanc (sans poudre à l'intérieur de la matrice) était effectué à chaque fois, de manière à mesurer cette contribution, et de la retrancher à la mesure. Ceci donnait une courbe de déplacement corrigée (Figure IV-2-a). Cette courbe corrigée permettait de calculer la densité  $D$  de l'échantillon (Figure IV-2-b), à partir de la relation suivante, qui peut être établie géométriquement de manière très simple :

$$D = D_f \frac{e_f}{e_f + d_f - d} \quad (13)$$

avec :  $D_f$  : densité à la fin de l'essai,  $e_f$  : épaisseur finale de l'échantillon (mesurée à l'aide d'une vis micrométrique) et  $d_f$  : déplacement (corrigé du blanc) final du piston. La densité finale  $D_f$  a été déterminée en calculant la masse volumique de l'échantillon, et en la divisant par celle d'un échantillon dense (3,95 g/cm<sup>3</sup>). La masse volumique d'un échantillon était déterminée géométriquement en calculant son volume à partir de son épaisseur  $e_f$  et de son diamètre, et en mesurant sa masse par pesée sur une balance de précision. L'incertitude sur  $D_f$  dépendant principalement de l'incertitude sur  $e_f$ , 5 mesures de cette quantité ont été à chaque fois effectuées en différents points de l'échantillon. Les barres d'incertitudes correspondent aux valeurs maximum et minimum de densité, et correspondent typiquement à des incertitudes de  $\pm 1-2\%$ . Par ailleurs, pour un exemple ( $T_{ech} = 969^\circ\text{C}$ ), de telles déterminations de densité géométriques ont été effectuées pour 15 min et 30 min de recuit isotherme. Elles ont été en accord raisonnable avec les courbes de  $D$  calculées à partir du mouvement du piston (Figure IV-7). Enfin, la partie de courbe correspondant à la montée en température était retranchée, pour ne conserver que la courbe isotherme (Figure IV-2-b et Figure IV-3). Le nouveau temps  $t = 0$  correspond donc au début du palier isotherme. Par ailleurs, pour cette même température, ( $T_{ech} = 969^\circ\text{C}$ ), deux essais ont été à chaque fois effectués par SPS et par HP, pour vérifier la reproductibilité des résultats.

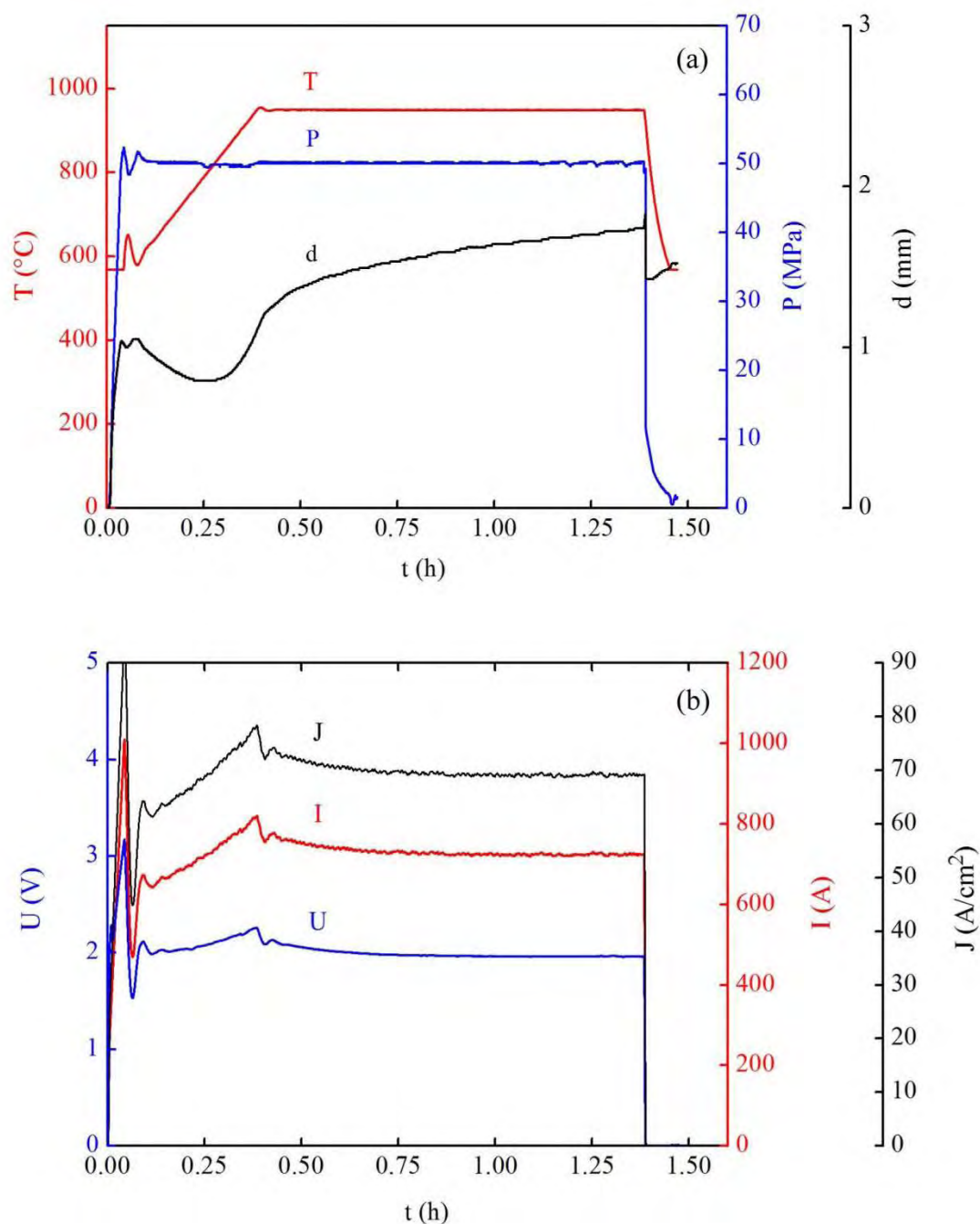


Figure IV-1 : Courbes données par l'enregistreur du SPS lors d'un essai isotherme d'une heure à la température de pyromètre constante de 950°C ( $T_{ech} = 969^{\circ}\text{C}$ ). (a) Température ( $T$ , °C), pression ( $P$ , MPa, convertie à partir de la mesure de la force en kN) et déplacement du piston inférieur ( $d$ , mm). C'est le piston inférieur qui est mobile. Le déplacement est compté positif quand il s'effectue vers le haut, ce qui est le cas en phase de densification. (b) Intensité (convertie en densité de courant,  $J$ , A/cm<sup>2</sup>, calculée en supposant que 30% de  $I$  traverse l'échantillon) et tension ( $U$ , V).

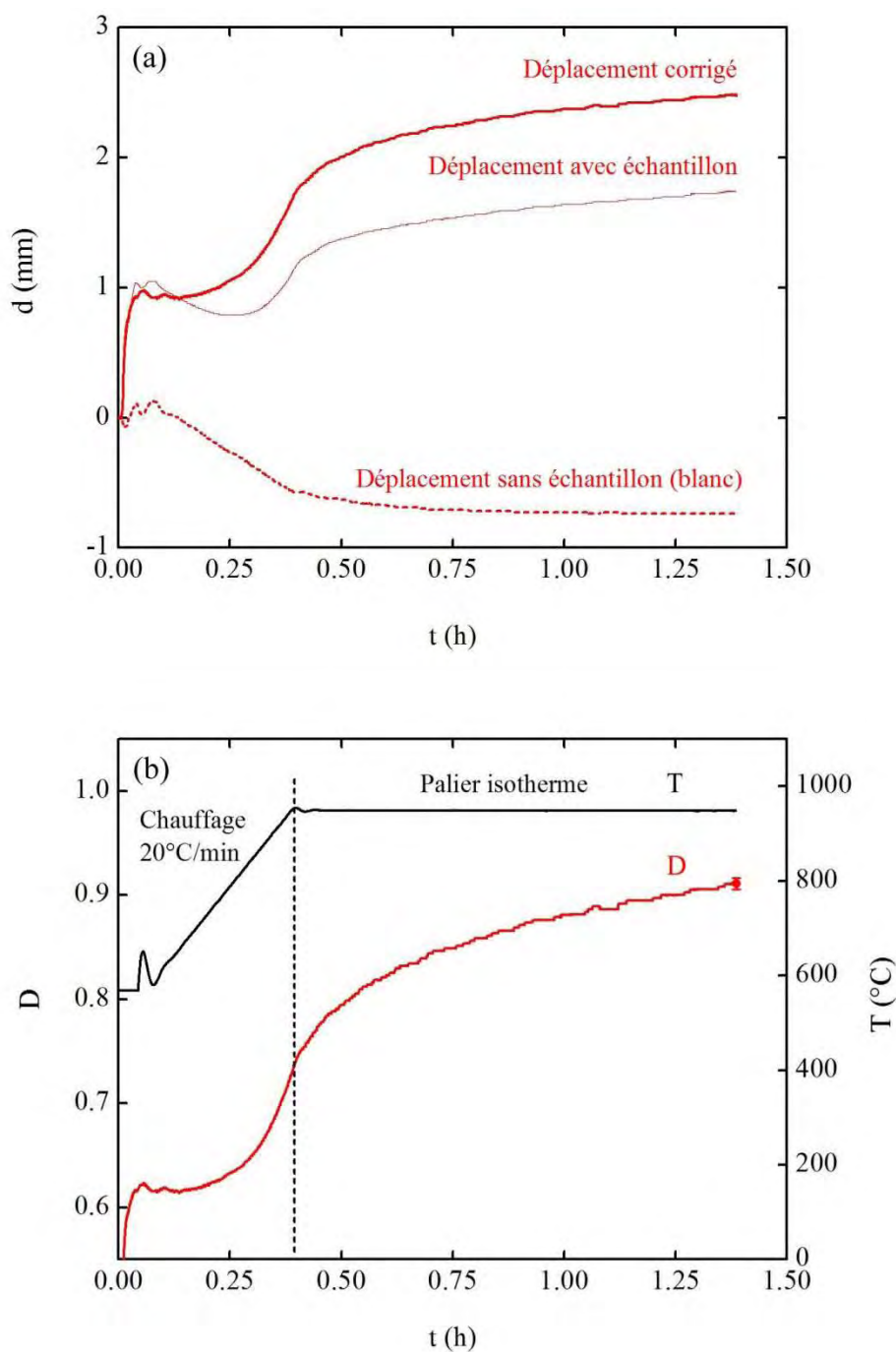


Figure IV-2 : (a) Enregistrements du déplacement du piston mobile dans des expériences avec et sans échantillon, et courbe donnant le déplacement corrigé. (b) Courbe donnant la densité pendant la totalité de l'expérience (chauffage + palier isotherme).

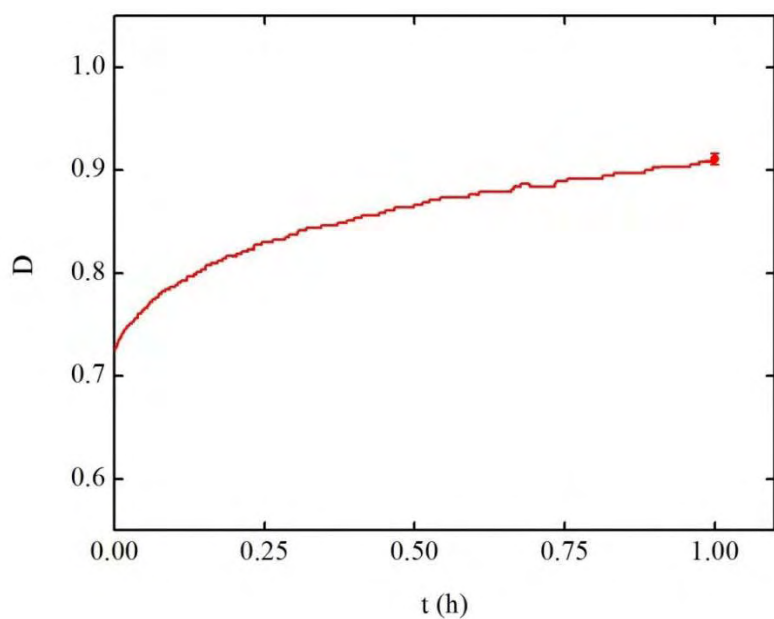


Figure IV-3 : Cinétique de densification par SPS pendant le palier isotherme d'une heure ( $T_{ech} = 969^{\circ}\text{C}$ ).

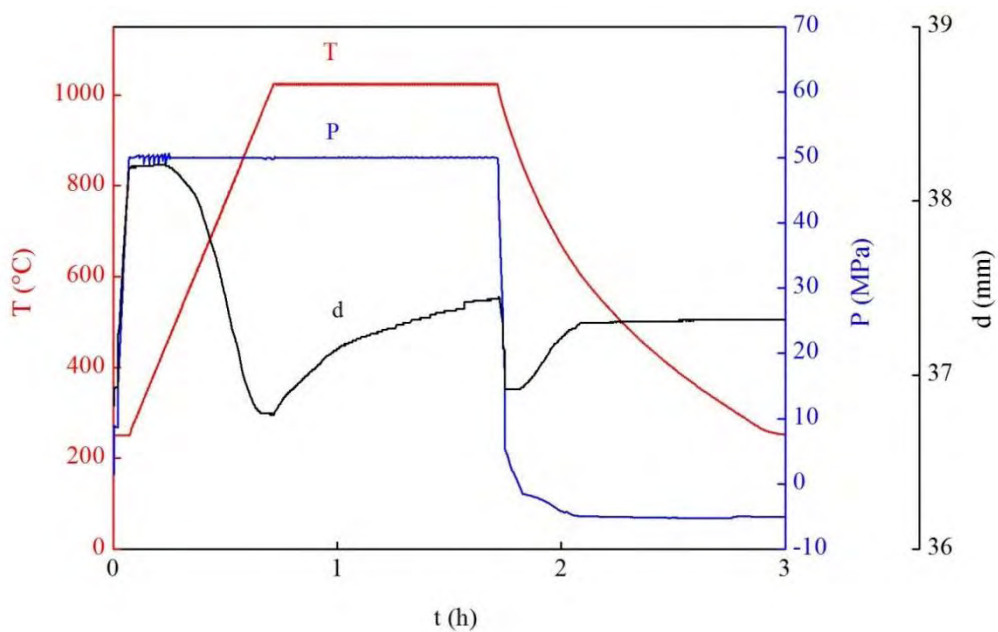


Figure IV-4 : Enregistrements de la température ( $T$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ), de la pression ( $P$ , MPa) et du déplacement du piston inférieur ( $d$ , mm, compté positif pour un déplacement vers le haut), lors d'un essai isotherme d'une heure à une température de pyromètre de  $1023^{\circ}\text{C}$  ( $T_{ech} = 969^{\circ}\text{C}$ ) par HP.



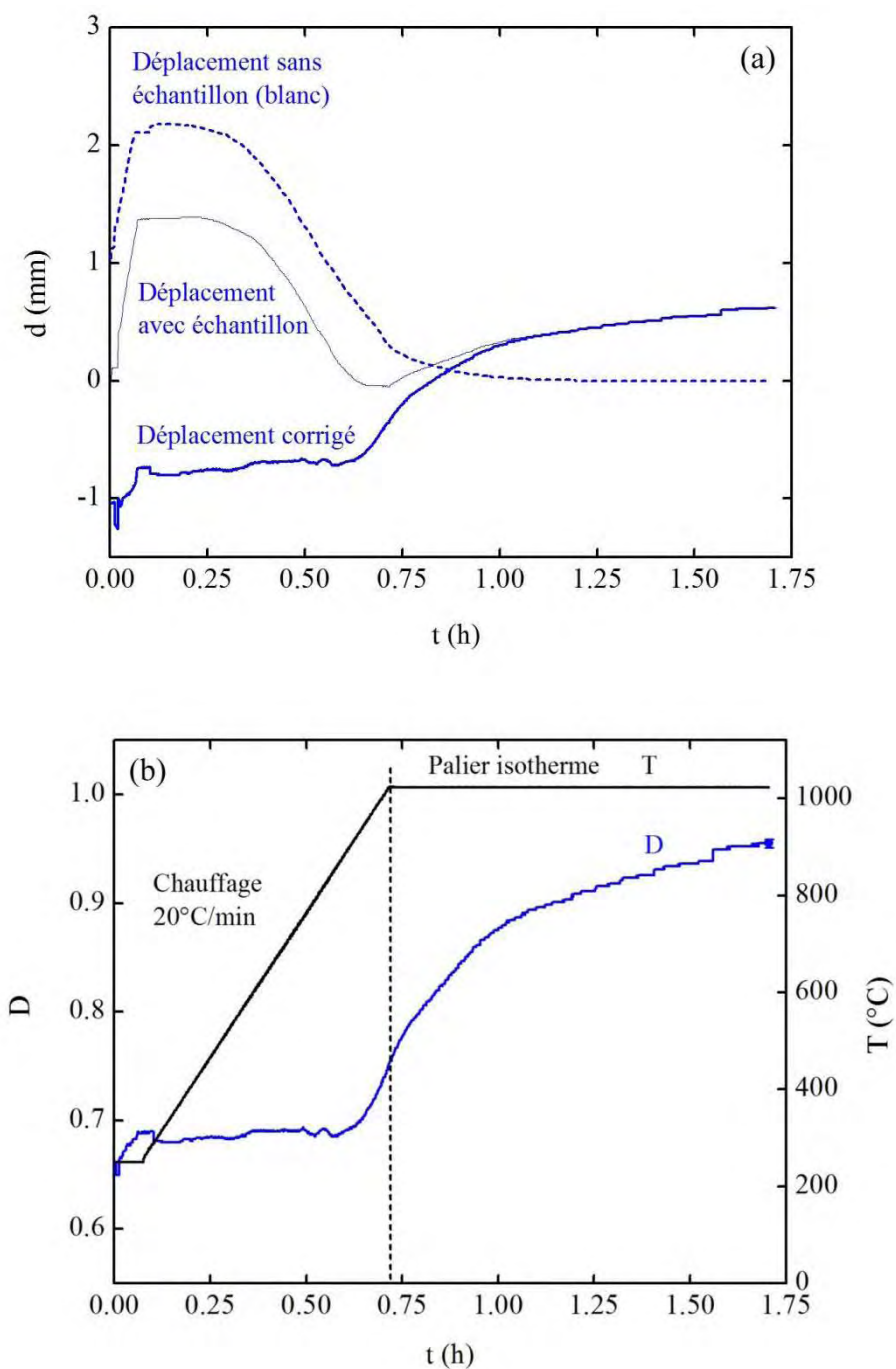


Figure IV-5 : (a) Enregistrements du déplacement du piston mobile dans des expériences avec et sans échantillon, et courbe donnant le déplacement corrigé. (b) Courbe donnant la densité pendant la totalité de l'expérience (chauffage + palier isotherme).

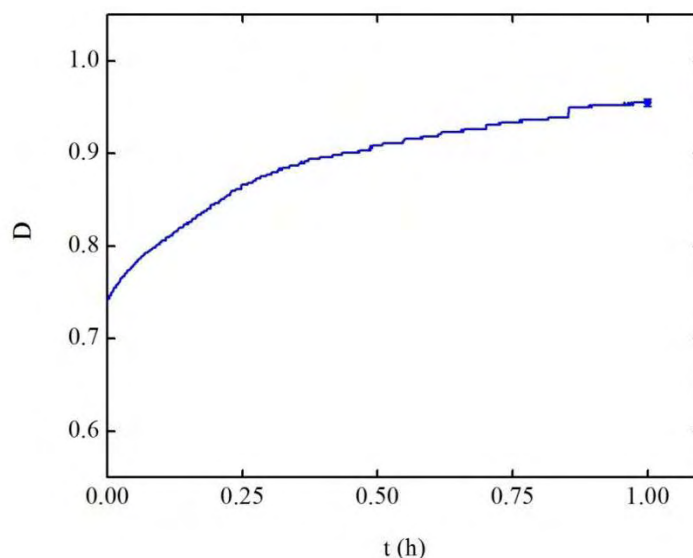


Figure IV-6 : Cinétique de densification par HP pendant le palier isotherme d'une heure ( $T_{éch} = 969^{\circ}\text{C}$ ).

## IV.5 - Résultats

Dans ce paragraphe, nous présentons les cinétiques de frittage par SPS et par HP en conditions isothermes, à différentes contraintes et températures. Nous commencerons par une analyse des cycles par SPS et par HP, ainsi que par une évaluation de la densité du courant dans le cas du SPS.

### IV.5.1 - Analyse des cycles de densification par SPS et par HP

#### a) Durées totales de cycle

Le cycle de densification par SPS (Figure IV-1) depuis le début du chauffage à  $t = 0$  jusqu'au refroidissement à  $T < 600^{\circ}\text{C}$  dure 1 h et 26 min. Pour le HP, la durée de cycle jusqu'au refroidissement à  $T < 600^{\circ}\text{C}$  dure 2 h et 5 min. Deux facteurs d'ordre expérimental peuvent expliquer ces différences de durées de cycle :

i) le pyromètre se déclenche à des températures différentes,  $570^{\circ}\text{C}$  pour le SPS et  $250^{\circ}\text{C}$  pour le HP. Dans le cas du SPS, le chauffage entre la température ambiante et  $570^{\circ}\text{C}$  se fait donc en « boucle ouverte », sans contrôle de la régulation. En pratique, une température de  $570^{\circ}\text{C}$  est ainsi obtenue en environ 3 minutes, ce qui veut dire que dans cet intervalle le chauffage ne s'effectue pas à  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , mais à environ  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Notons que, dans cet intervalle de température, aucune densification ne se produit pour TiAl, donc cette différence de vitesse de chauffage n'a pas d'autre conséquence que de réduire la durée apparente du cycle de frittage.

ii) Le refroidissement depuis la température de palier ( $T_{éch} = 969^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$  s'effectue en 3 min pour le SPS et en 23 min pour le HP. Ceci provient du fait que, dans le cas

du SPS, seuls l'échantillon et la matrice ont à refroidir. Dans le cas du HP, il faut également que les résistances de chauffage et l'intérieur de l'enceinte du four refroidissent, ce qui est plus lent.

En conclusion, le SPS présente une durée totale de cycle inférieure, mais essentiellement en raison d'une meilleure efficacité de refroidissement.

#### **b) Valeurs de courant et de tension dans le cas du SPS**

La Figure IV-1-b montre qu'en début de cycle, le courant  $I$  et de tension  $U$  varient fortement, ce qui conduit à un courant atteignant les 1000 A.  $I$  et  $U$  diminuent ensuite rapidement. Puis, pendant la montée à 20°C/min, le courant et la tension augmentent plus lentement, jusqu'à un plateau correspondant au recuit isotherme, pendant lequel ces valeurs décroissent faiblement de manière asymptotique. En fin de palier, les valeurs sont les suivantes :  $I = 725$  A,  $U = 1,96$  V.

Sur l'intensité totale  $I$ , une partie va passer par l'échantillon, l'autre partie par la matrice environnante. Une estimation de chacune de ces contributions a été effectuée par Misawa *et al.* [Misawa 2009]. Dans cette étude, des mesures de courant ont été effectuées à l'intérieur de l'échantillon à l'aide d'une sonde à effet magnétique. Dans le cas d'échantillons de Cu de 30 mm de diamètre, et de matrices de graphite de 70 mm de diamètre extérieur et de 60 mm de hauteur, 30% du courant traversait l'échantillon, et 70% traversait la matrice. La Figure IV-1-b donne l'évolution de la densité de courant, en supposant que les ordres de grandeurs de l'analyse de Misawa s'appliquent à notre cas. On constate ainsi que la densité de courant se stabilise à une valeur d'environ 70 A/cm<sup>2</sup>. Notre montage expérimental est néanmoins légèrement différent de celui de Misawa, en particulier concernant l'épaisseur des parois de la matrice, plus fines dans notre cas. Ceci conduirait à une plus grande proportion de courant traversant l'échantillon. Par ailleurs, cette valeur varie également avec la température de maintien isotherme. Nous retiendrons donc comme ordre de grandeur du courant traversant l'échantillon dans les essais isothermes :  $J \approx 100$  A/cm<sup>2</sup>.

#### **IV.5.2 - Cinétiques isothermes à différentes contraintes**

La Figure IV-7 montre les courbes de densification isothermes à  $T_{éch} = 969^\circ\text{C}$  pour des contraintes appliquées de 33 MPa, 50 MPa et 75 MPa. Pour 50 MPa, la reproductibilité des mesures a été évaluée en doublant à chaque fois les essais, et en effectuant des mesures de densité géométrique lors d'essais interrompus à 15 min et 30 min.

Ces résultats montrent tout d'abord que les courbes de densification sont reproductibles, à  $\pm 5\%$  environ sur  $D$ . Les courbes de HP présentent parfois des accidents, mais sans jamais s'écarter notablement de cet intervalle d'incertitude. Dans le cas de ce travail, ce niveau de

reproductibilité est jugé suffisamment précis pour pouvoir comparer quantitativement les cinétiques de densification.

Moyennant ces incertitudes, les cinétiques de frittage par SPS et par HP sont très proches. On note néanmoins une très légère tendance à une cinétique plus rapide pour le HP. Ceci sera discuté plus loin.

### IV.5.3 - Cinétiques isothermes à différentes températures

Des essais isothermes sous 50 MPa à des températures d'échantillon de 865°C, 920°C, 969°C, 1020°C et 1075°C ont été réalisés par SPS et HP (Figure IV-8), et dépouillés comme indiqué précédemment.

Comme précédemment, on note un écart entre les cinétiques obtenues par SPS et par HP. Néanmoins, ces écarts restent modérés, et on peut avancer que les cinétiques par ces deux méthodes de frittage sont proches. Par ailleurs, plus la température augmente, plus la cinétique de frittage accélère, de sorte qu'à 1020°C, la densité est totale à la fin du palier d'une heure.

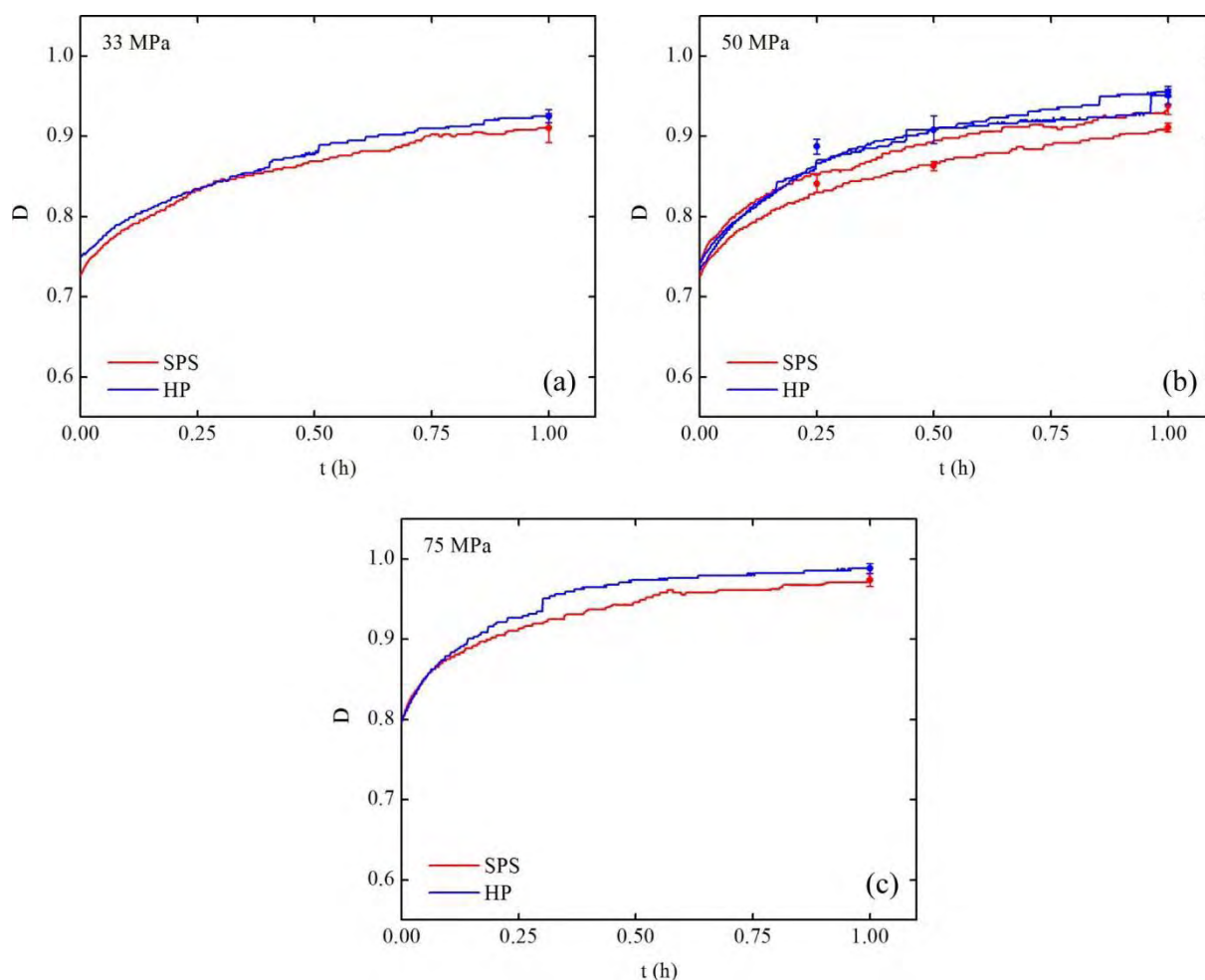


Figure IV-7 : Cinétique de densification par SPS et par HP à  $T_{éch} = 969^{\circ}\text{C}$ , à des contraintes appliquées de 33 MPa, 50 MPa et 75 MPa. Dans le cas des conditions 969°C – 50 MPa, les

essais ont été doublés. Les symboles donnent les résultats obtenus par la méthode géométrique pour des essais interrompus à 15min et 30 min.

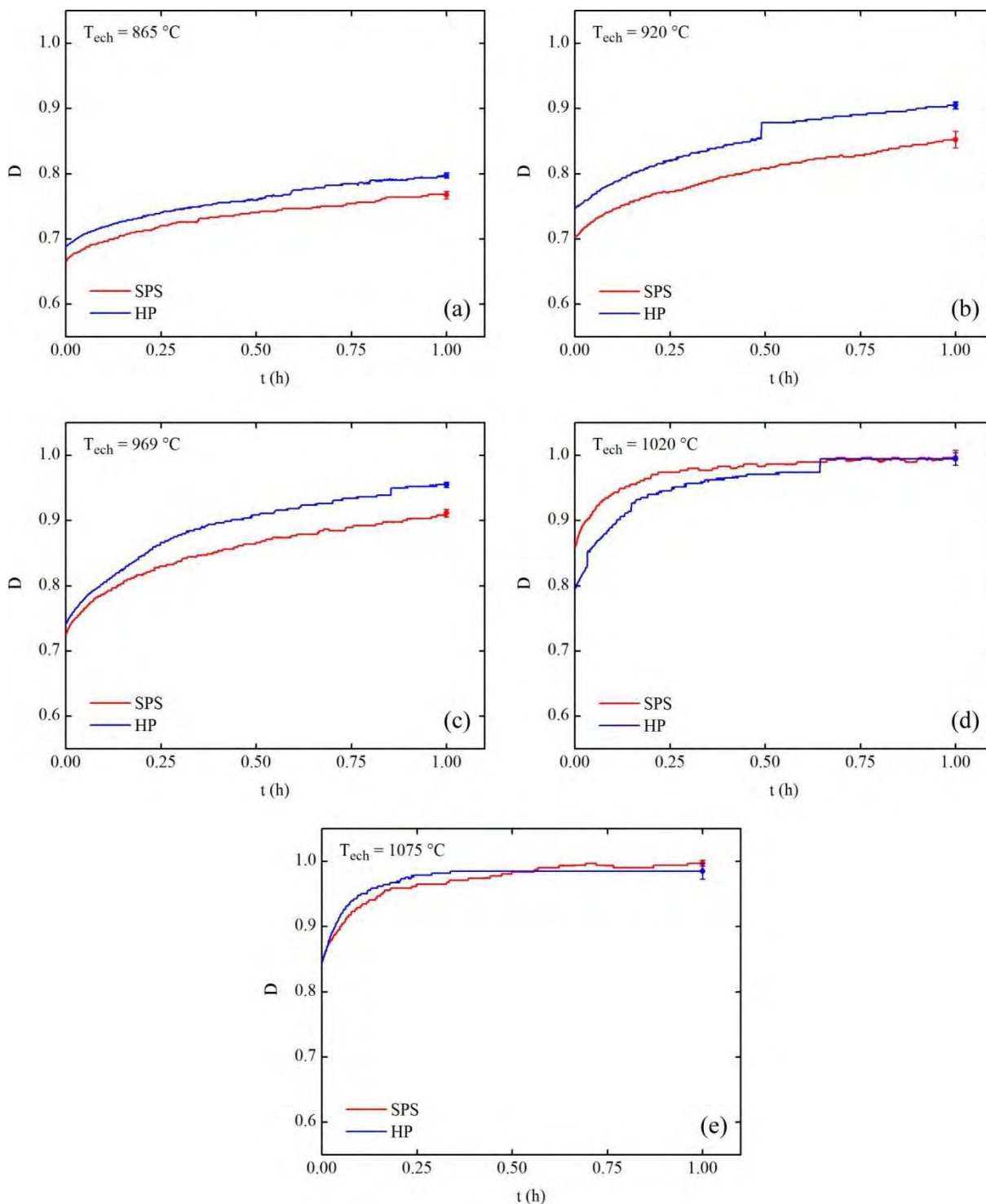


Figure IV-8 : Cinétiques de densification isothermes par SPS et HP à différentes températures d'échantillon. (a) 865°C, (b) 920°C, (c) 969°C, (d) 1020°C, (e) 1075°C.

#### IV.5.4 - Cinétiques anisotherme

La densification par SPS se produisant le plus souvent en conditions anisothermes, nous avons voulu effectuer des comparaisons avec le HP dans ces conditions. Cela nous a imposé

de travailler à une vitesse de chauffage compatible avec les possibilités du HP, à savoir  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cependant, nous avons également effectué des études avec une vitesse de chauffage à  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , plus typiques des conditions SPS habituelles. Dans ce deuxième cas, une comparaison avec le HP n'a évidemment pas été possible.

#### a) Cycles SPS et HP à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Dans les deux types d'expérience, SPS et HP, la vitesse de chauffage était donc de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , depuis  $570^{\circ}\text{C}$  dans le cas du SPS, et depuis  $250^{\circ}\text{C}$  dans le cas du HP. La Figure IV-9 donne, pour des expériences à  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la densité de courant du SPS traversant l'échantillon en fonction de la température, en supposant, que 30% du courant passe dans l'échantillon [Misawa 2009]. On constate que les deux courbes suivent des dépendances en température proches. En fin de cycle, la densité de courant est d'environ  $120\text{ A}/\text{cm}^2$  dans les deux cas. Nous retiendrons donc pour la suite uniquement l'ordre de grandeur de la densité de courant, à savoir  $J \approx 100\text{ A}/\text{cm}^2$ .

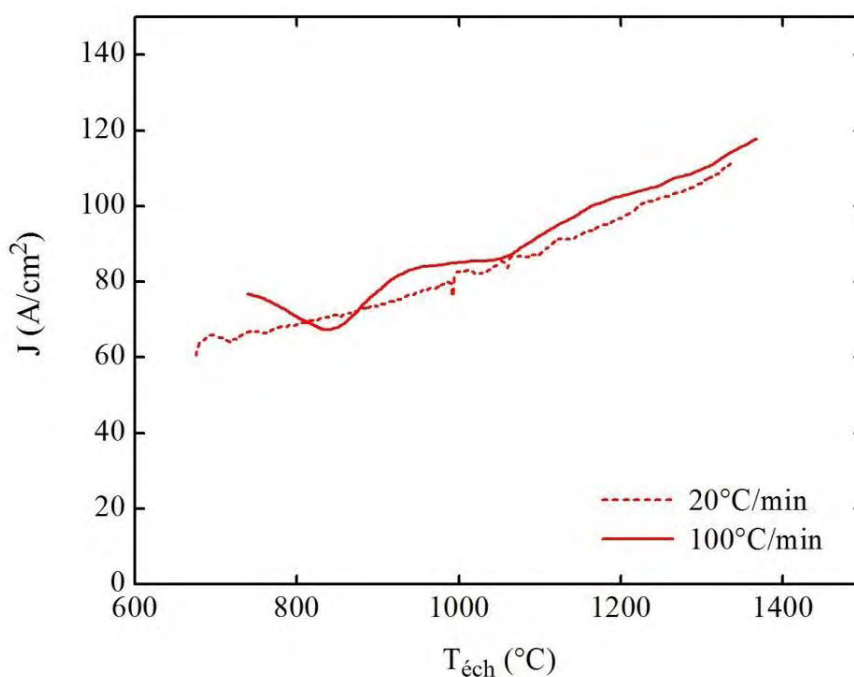


Figure IV-9 : Densité de courant en fonction de la température, lors de montées en température par SPS de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La Figure IV-10 donne la température d'échantillon (température donnée par le pyromètre calibrée comme indiqué dans le chapitre II § II.5) en fonction du temps, dans le cas du SPS et du HP. A partir de  $800^{\circ}\text{C}$ , où la densification de TiAl commence, les deux profils de température sont très proches.

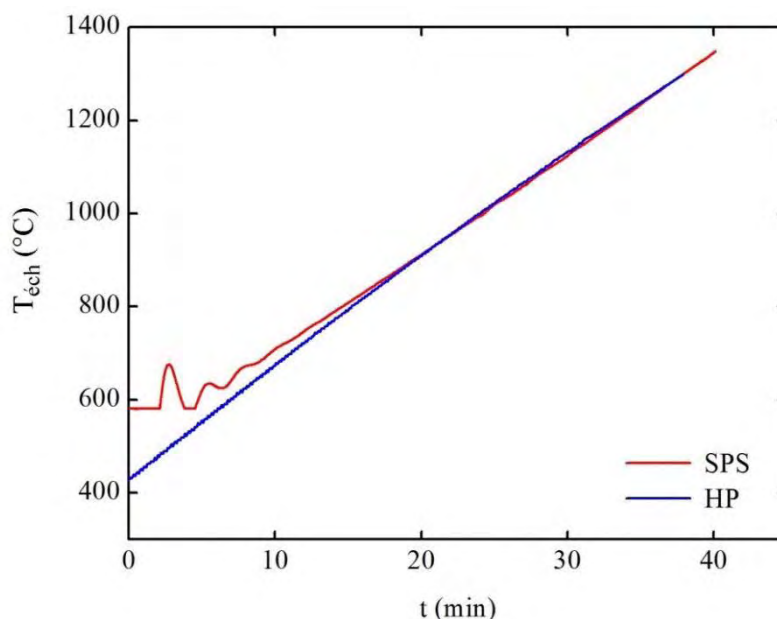


Figure IV-10 : Température d'échantillon en fonction du temps lors des densifications par SPS et par HP, lors de la montée en température à  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La Figure IV-11 donne l'évolution de la densité des échantillons en fonction du temps, par SPS et par HP. Ces courbes ont été établies à partir du déplacement des pistons du SPS et du HP, selon la procédure indiquées § IV.4 de ce chapitre. Le temps initial ( $t = 0$ ) correspond au temps initial du profil en température de la Figure IV-10 ci-dessus, ce qui signifie qu'à chaque instant sur la Figure IV-11, les températures d'échantillon par SPS et par HP sont les mêmes. On constate que la densification par SPS semble commencer et finir légèrement plus tôt que celle par HP. Ceci signifierait que la densification par SPS commencerait et finirait à des températures légèrement plus basses que par HP. Néanmoins, la durée totale de la densification est dans les deux cas proche, de l'ordre de 20 minutes. Par ailleurs, considérant les difficultés de la procédure de calibration de température des échantillons, ainsi que incertitudes concernant la détermination des courbes de densification, nous pensons que le décalage temporel entre les deux courbes n'est pas significatif. Nous concluons donc que, compte tenu des incertitudes de mesure, les cinétiques de densification par SPS et par HP sont identiques.



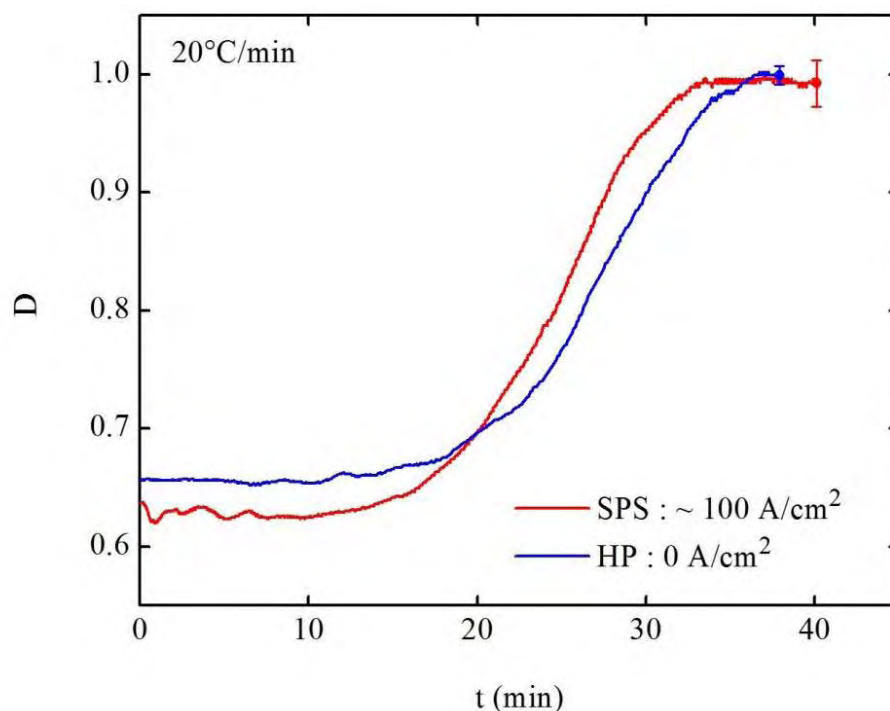


Figure IV-11 : Courbes de densification anisotherme (20°C/min) par SPS et par HP de TiAl.

#### b) Cycles SPS à 100°C/min

La Figure IV-12 montre une courbe de densification à 100°C/min par SPS, établie à partir du déplacement du piston, avec pour comparaison la courbe à 20°C/min présentée précédemment (Figure IV-11). Par ailleurs, des déterminations géométriques de la densité lors d'essais interrompus à 100°C/min sont également reportés (courbe en pointillés). On constate une légère différence entre la courbe obtenue par déplacement du piston et celle obtenue par mesure de densité géométrique. De telles différences avaient déjà été observées lors des essais isothermes (Figure IV-7 et IV-8), et sont donc liées aux incertitudes de mesures. La cinétique à 20°C/min est décalée vers les basses températures d'environ 100°C par rapport à celle à 100°C/min.



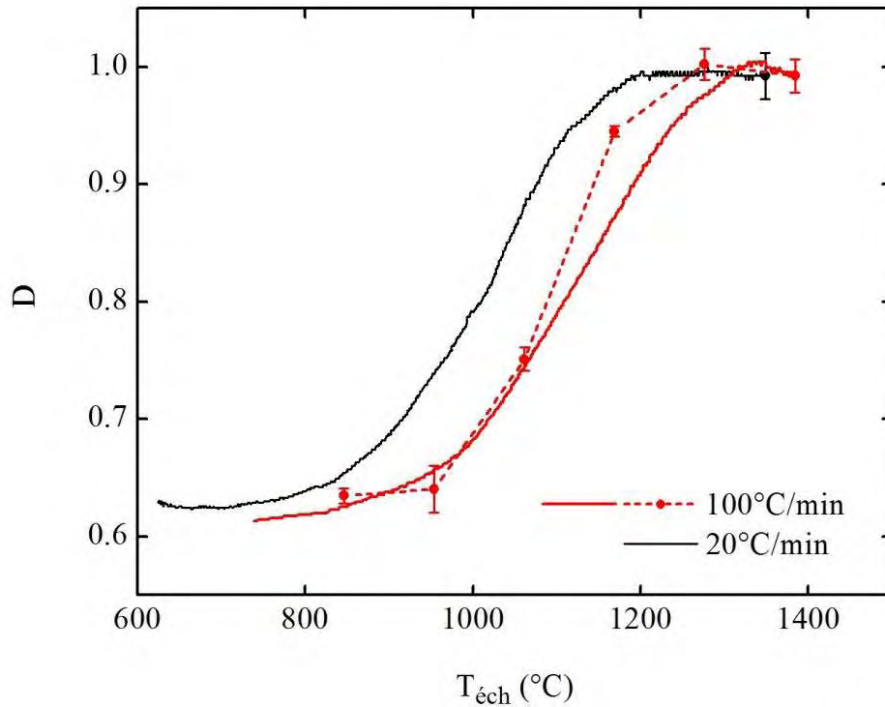


Figure IV-12 : Courbes de densification à 100°C/min obtenue à partir du déplacement du piston du SPS (trait plein) et à partir de détermination géométrique de la densité (traits pointillés), comparées à une courbes à 20°C/min.

## IV.6 - Analyse des résultats

Dans cette partie, nous présentons d'abord la détermination des contraintes et déformation équivalentes des particules de poudre, qui nous donneront les conditions à appliquer aux essais de compressions sur éprouvettes macroscopiques, présentés dans le chapitre V. Puis, nous exposons les méthodes de détermination de l'exposant de contrainte  $n$  et de l'énergie d'activation  $Q$ .

### IV.6.1 - Contrainte et déformation équivalentes lors d'une densification par SPS à 100°C/min

A l'aide des relations de Arzt et Helle présentées plus haut, il est possible de calculer les contraintes et vitesses de déformation équivalentes. La contrainte équivalente s'obtient avec les relations (4) et (10). Elle vaut donc :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} \times \frac{1 - D_0}{D^2(D - D_0)} \sigma \quad (14)$$

$\sigma$  étant la contrainte macroscopique appliquée (50 MPa), et  $D_0$  la densité à cru. La Figure IV-13 donne l'évolution de  $\bar{\sigma}$  en fonction de  $D$  pour la courbe  $D = f(T)$  donnée Figure IV-12, pour laquelle  $D_0 = 0,64$ . On constate que  $\bar{\sigma}$  diverge quand  $D$  tend vers  $D_0$ , en d'autres termes quand les contacts entre particules sont ponctuels lorsque la densification n'est pas commencée. Notons que cette expression indique que la contrainte équivalente n'est fonction

que de l'arrangement des particules de poudre et de  $\sigma$ . L'expression (14) s'applique donc aussi bien en densification isotherme qu'anisotherme.

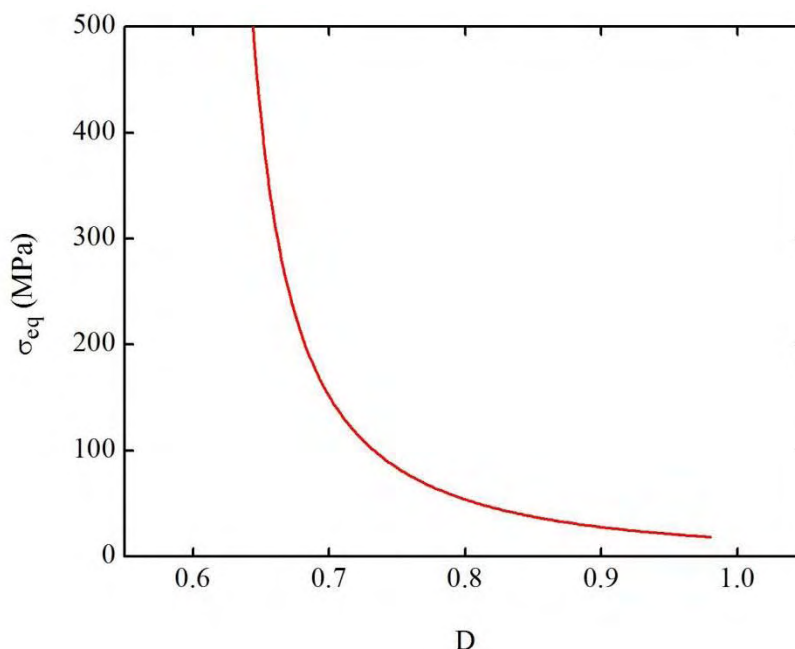


Figure IV-13 : Evolution de la contrainte équivalente en fonction de  $D$ .

La vitesse de déformation équivalente  $\dot{\bar{\epsilon}}$  s'obtient à partir des relations (6), (10) et (11) :

$$\dot{D} = 5,3(D^2 D_0)^{1/3} \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{D - D_0}{1 - D_0} \right)^{1/2} \dot{\bar{\epsilon}} \quad (15)$$

La valeur de  $\dot{\bar{\epsilon}}$  a été calculée à partir de la valeur de  $\dot{D}$  obtenue en dérivant les courbes de densification. Ceci a été effectué pour la cinétique isotherme par SPS à 969°C montrée Figure IV-8-c et pour la cinétique anisotherme à 100°C/min par SPS montrée Figure IV-12. Les courbes obtenues sont montrées Figure IV-14-a. Pour la densification isotherme à 969°C, la vitesse de densification diminue d'environ  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Ceci vient du fait que la contrainte équivalente diminue au cours de la densification, comme montré Figure IV-13. Pour la densification anisotherme à 100°C/min, on remarque que, sur pratiquement tout le domaine de densification ( $0,63 < D < 0,97$ ),  $\dot{\bar{\epsilon}}$  reste proche de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . La diminution de contrainte équivalente avec l'augmentation de  $D$  est donc largement compensée par l'augmentation de la température, qui augmente la vitesse de déformation du matériau à une contrainte donnée.

La déformation équivalente  $\bar{\epsilon}$  s'obtient par intégration de l'équation (15). La courbe correspondante est montrée Figure IV-14-b. Cette courbe donne la déformation moyennée sur une particule. L'ordre de grandeur des déformations moyennes est donc de quelques dizaines de %. Au milieu de l'intervalle de densification, pour  $D = 0,8$ , la déformation moyenne des particules de poudre est de 25% environ.

Les valeurs de déformation équivalente, environ 25%, et de vitesse de déformation,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , serviront pour définir les conditions des essais de compression à chaud sur éprouvettes macroscopiques, visant à reproduire approximativement l'état de déformation microscopique des particules de poudre.

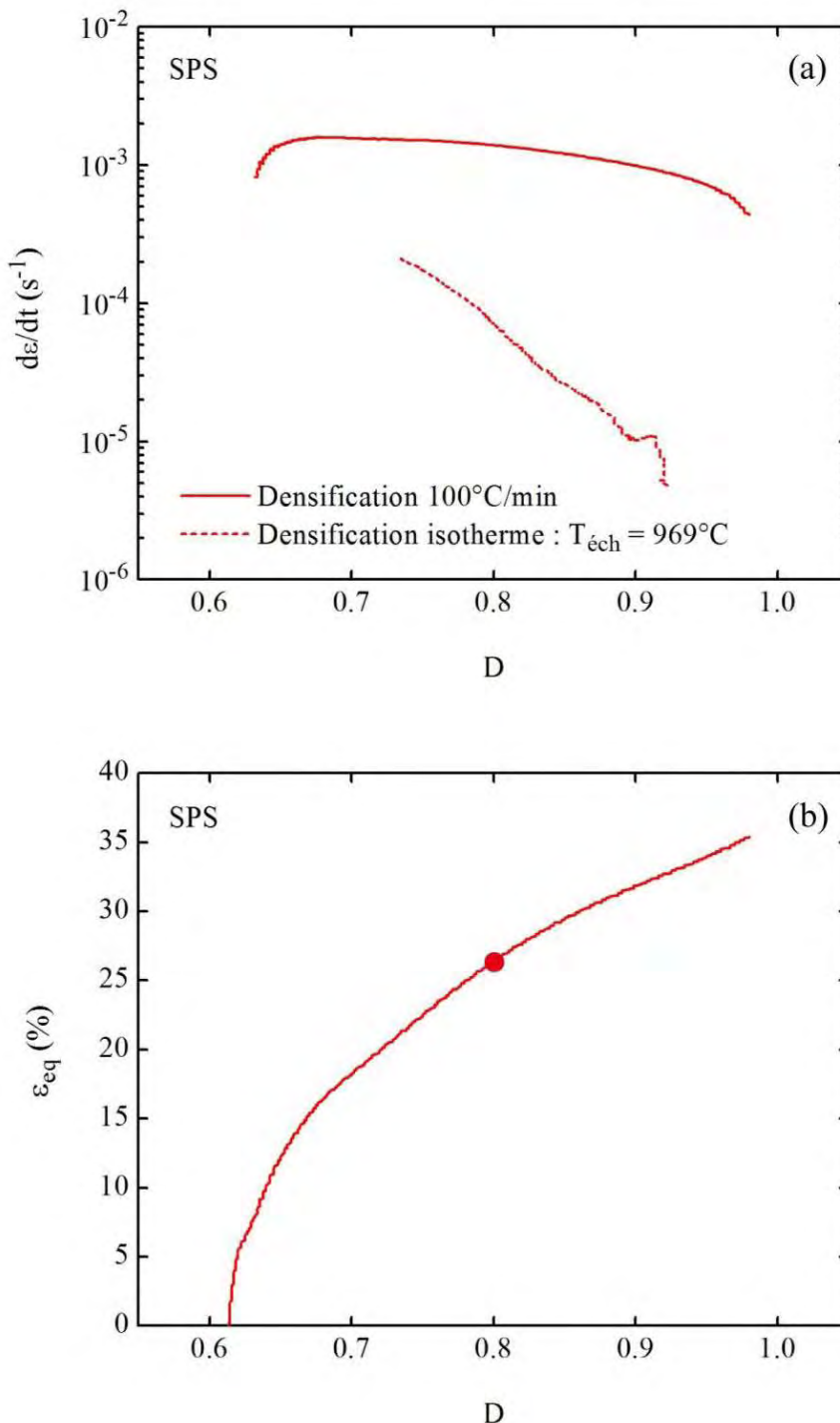


Figure IV-14 : (a) Courbes donnant  $\dot{\varepsilon}$  en fonction de  $D$  pour dans le cas d'une densification isotherme à  $969^\circ\text{C}$  et d'une densification anisotherme à  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . (b) Déformation équivalente  $\bar{\varepsilon}$  en fonction de  $D$ . Le point indique la valeur de déformation équivalente ( $\approx 25\%$ ), correspondant au milieu de l'intervalle de densification ( $D = 0,8$ , cf. Figure IV-12), retenue pour les essais de compression macroscopiques.

#### IV.6.2 - Détermination de l'exposant de contrainte $n$

Une variation de contrainte appliquée est nécessaire pour déterminer l'exposant macroscopique  $n$ . Dans le cas du frittage, ceci peut être obtenu de deux manières, que nous exposons ci-dessous.

##### a) Méthode de variation de contrainte équivalente

Cette méthode tire profit de la variation de contrainte équivalente à l'intérieur des particules de poudre au cours de la densification, même si la contrainte appliquée reste constante (cf. relation (14) et Figure IV-13). Cette méthode a été notamment utilisée dans des études sur la densification de la zircone [Bernard-Granger 2007, 2010], et d'un matériau quasicristallin AlCuFeB [Bernard-Granger 2010]. Elle présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul essai. Son inconvénient est qu'elle est dépendante du modèle utilisé.

Les expressions données par ces études pour calculer  $n$  sont les suivantes :

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

Cette relation donne  $n$ , en utilisant les expressions suivantes :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{th}}}{2(1 + \nu_{\text{th}})} \frac{D - D_0}{1 - D_0} \quad (17)$$

et :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1 - D_0}{D^2(D - D_0)} \sigma \quad (18)$$

Avec :  $\sigma$  : contrainte appliquée,  $E_{\text{th}}$  et  $\nu_{\text{th}}$  : module d'Young et coefficient de Poisson du matériau massif. Pour dériver  $D$  par rapport au temps, nous avons effectué un ajustement polynomial à l'ordre 6 de la courbe  $D = f(t)$ , dont on calcul ensuite aisément la dérivée par rapport au temps.

La Figure IV-15 donne les analyses, à l'aide des relations ci-dessus, des courbes isothermes à différentes températures et différentes contraintes. Les données s'écartent sensiblement de comportements linéaires prévus par la théorie. Ainsi,  $n$  diminue quand  $\sigma_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}$  augmente. Ceci est contraire à ce qui est généralement observé pour TiAl :  $n$  augmente quand la contrainte augmente (chapitre V). Nous attribuons cette observation d'une part au caractère approximatif des modèles de Arzt et Helle, et d'autre part aux incertitudes de détermination des courbes de densification. Nous avons donc retenu, pour déterminer les valeurs de  $n$ , la pente de la droite (en pointillé sur les graphiques) donnant la tendance générale des courbes. Les valeurs obtenues présentent une dispersion assez importante.

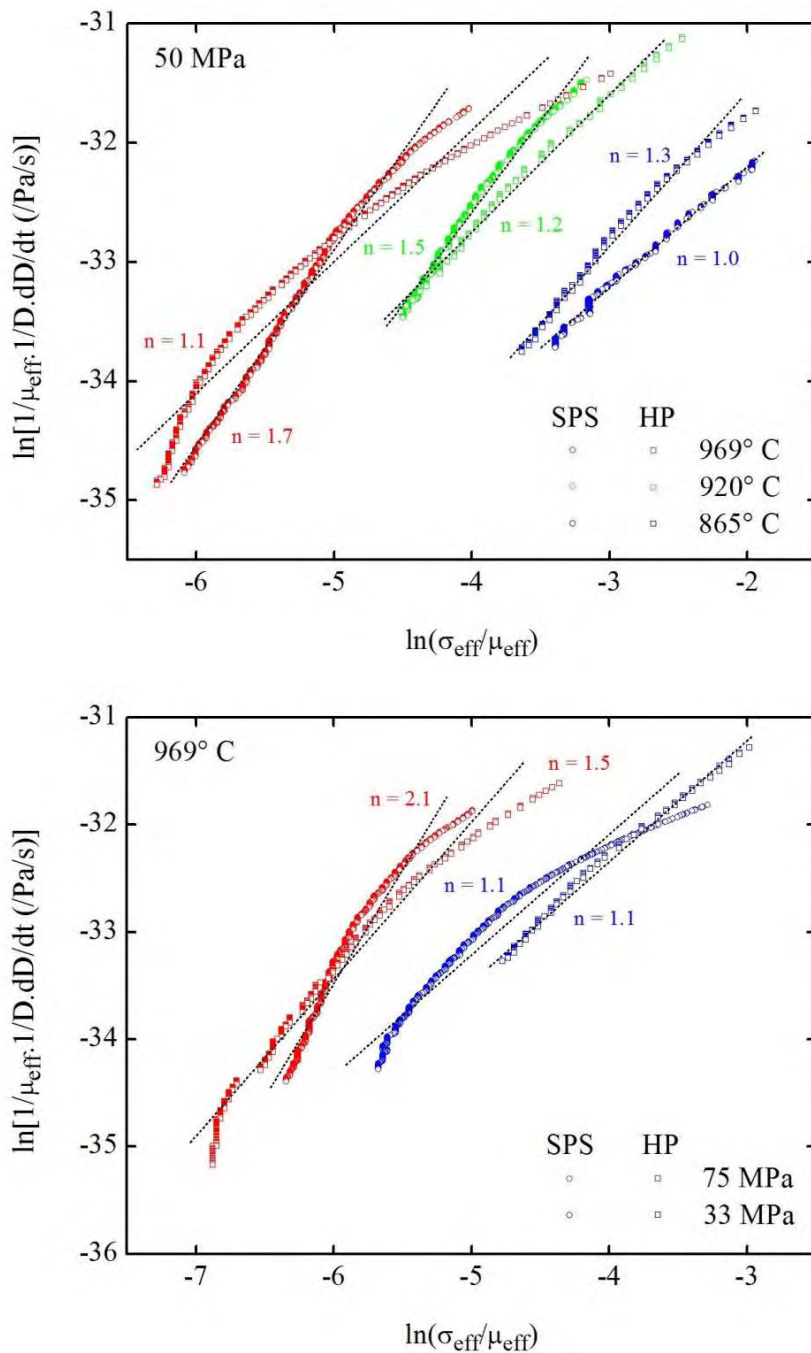


Figure IV-15 :  $\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \frac{1}{D} \frac{dD}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)$  à différentes températures et différentes contraintes appliquées.

**b) Méthode de variation de contrainte appliquée.**

Dans ce cas, en travaillant à valeur de densité  $D$  fixée pour différentes contraintes appliquées  $\sigma$ , on fixe un arrangement des particules, qui n'est pas connu, mais qui est le même à  $D$  donné quel que soit  $\sigma$ . Dans ce cas, les expressions données précédemment indiquent que  $\dot{D}$  est proportionnel à  $\sigma^n$ , et donc que la relation  $\ln(\dot{D}) = f[\ln(\sigma)]$  est une droite de pente  $n$ .

La méthode de dépouillement retenue a consisté à tracer  $\dot{D}$  en fonction de  $D$  pour les trois valeurs de  $\sigma$ : 33 MPa, 50 MPa et 75 MPa, pour des maintiens isothermes d'une heure à  $T_{\text{éch}} = 969^\circ\text{C}$ . Pour tracer  $\dot{D}$ , un ajustement polynomial de la courbe  $D = f(t)$  est effectué, le polynôme obtenu étant ensuite dérivé par rapport au temps. La Figure IV-16 donne des exemples d'ajustements par des polynômes d'ordre 4 et 6 d'une courbe  $D = f(t)$  d'une expérience SPS. Les courbes  $\dot{D} = f(D)$  obtenues pour ces deux types d'ajustements sont donnés Figure IV-17 pour les expériences effectuées par SPS et par HP. On constate que des ajustements donnant des courbes très proches (Figure IV-16), conduisent à des résultats très différents sur les courbes  $\dot{D} = f(D)$  (Figure IV-17). La méthode est donc très sensible à la manière dont les courbes sont ajustées arithmétiquement. Les différences semblent particulièrement importantes pour  $D < 0,87$  (Figure IV-17). Dans ce qui suit, nous évaluerons donc  $n$  pour  $D = 0,88$ , et pour un ajustement polynomial d'ordre 6. La Figure IV-18 donne les valeurs de  $\ln(\dot{D})$  en fonction de  $\ln(\sigma)$ , qui devraient donner des relations linéaires de pente  $n$ . Pour les expériences par HP, une valeur de  $n$  de 1,3 peut raisonnablement être déterminée. En revanche, les données provenant des expériences par SPS sont trop dispersées pour qu'une valeur de  $n$  puisse être estimée par cette méthode.

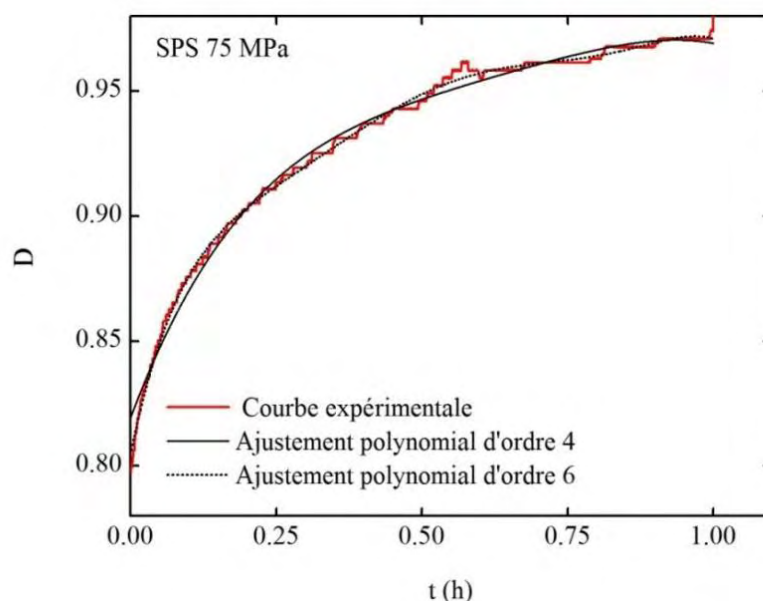


Figure IV-16 : Exemples d'ajustement par des polynômes d'ordres 4 et 6 de la densité en fonction du temps pour un maintien isotherme par SPS à  $969^\circ\text{C}$  sous 75 MPa.

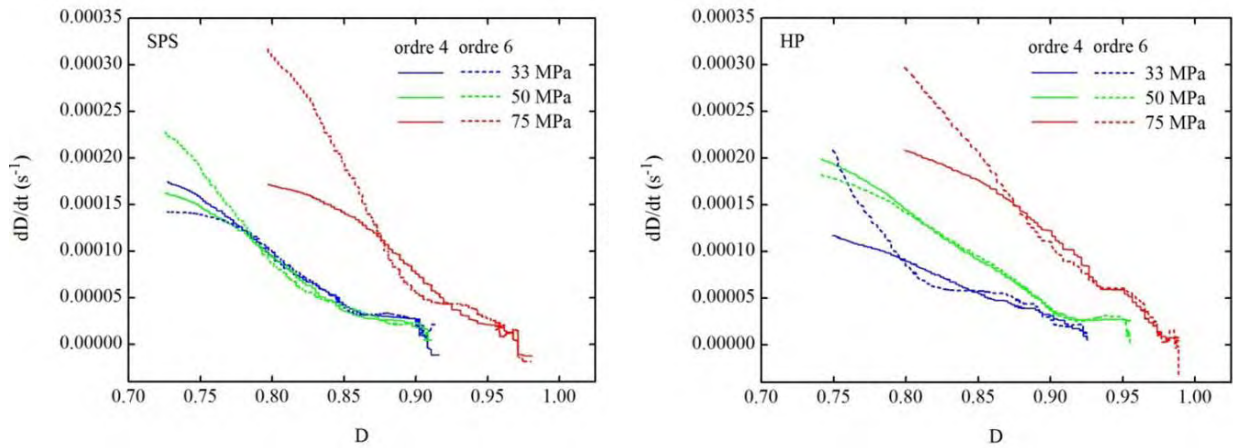


Figure IV-17 :  $\dot{D} = f(D)$  pour des maintiens isothermes d'une heure à  $T_{éch} = 969^{\circ}\text{C}$  à 33 MPa, 50 MPa et 75 MPa par SPS (gauche) et HP (droite). Les résultats obtenus par des ajustements polynomiaux d'ordre 4 et d'ordre 6 sont indiqués à chaque fois.

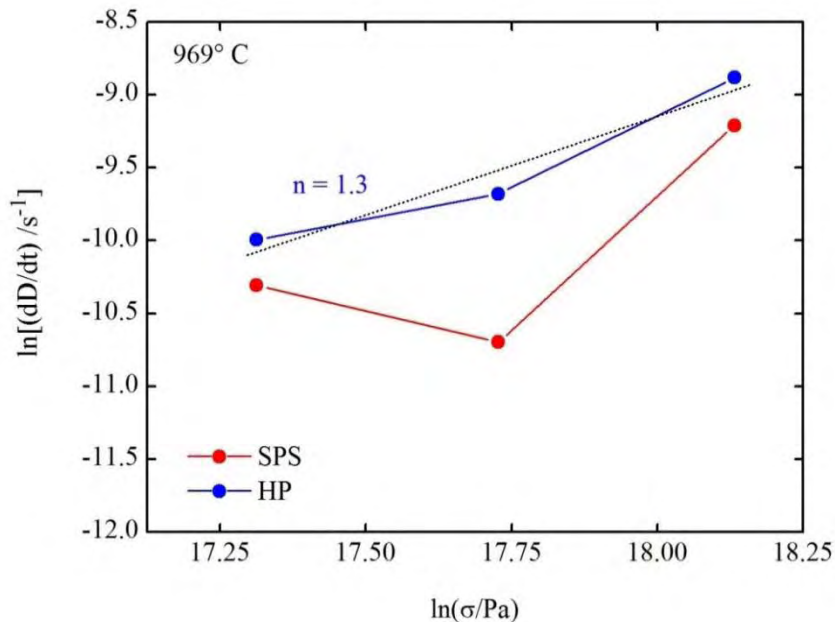


Figure IV-18 : Courbes  $\ln(\dot{D}) = f[\ln(\sigma)]$ , pour  $D = 0,88$ .

### c) Bilan des résultats

Les valeurs de  $n$  obtenues par la méthode de variation de contrainte équivalente et par celle de variation de pression appliquée sont reportées dans le Tableau IV-1. On trouve comme valeurs moyennes,  $n = 1,5 \pm 0,5$  pour le SPS et  $n = 1,3 \pm 0,2$  pour le HP. Compte tenu des incertitudes de mesure, la différence obtenue n'est pas significative.



Tableau IV-1. Compilation des valeurs de  $n$  obtenues par les méthodes de variation de contrainte équivalente et de variation de pression appliquée.

	Pression appliquée (MPa)	$T_{\text{éch}}$ (°C)	$n$ SPS	$n$ HP
	Variation de contrainte équivalente	50	865	1,0
920			1,5	1,2
969			1,7	1,1
33		969	1,1	1,1
75			2,1	1,5
Variation de pression appliquée	33-50-75	969	-	1,3

### IV.6.3 - Détermination de l'énergie d'activation $Q$

La théorie de densification de Arzt et Helle suppose que la vitesse de densification est activée thermiquement et qu'elle s'écrit :  $\dot{D} = \dot{D}_0 \exp(-Q/RT)$ , avec  $Q$  : énergie d'activation. La valeur de  $Q$  peut donc s'évaluer en traçant  $\ln(\dot{D})$  en fonction de  $1/T$  pour une valeur de  $D$  donnée. De même que pour la détermination de  $n$ , la détermination de  $\dot{D}$  a été effectuée à l'aide d'ajustement par des polynômes d'ordre 6 des courbes  $D = f(t)$ .

La Figure IV-19 donne les courbes  $\dot{D} = f(D)$ . Sur ce graphe, les valeurs de  $\dot{D}$  pour la valeur de  $D = 0,75$  ont été relevées et reportées dans un graphe  $\ln(\dot{D}) = f(1/T)$  Figure IV-20. L'énergie d'activation, déterminée à partir des pentes des droites obtenues, est de 308 kJ/mol pour le SPS et 276 kJ/mol pour le HP. Compte tenu des incertitudes expérimentales, on peut considérer que l'écart entre ces deux valeurs n'est pas significatif.

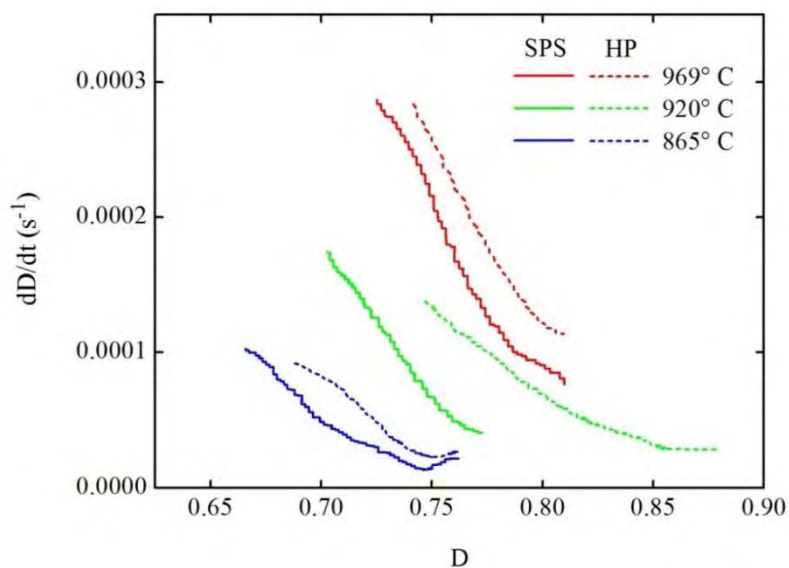


Figure IV-19 : Courbes donnant  $\dot{D}$  en fonction de  $D$ .



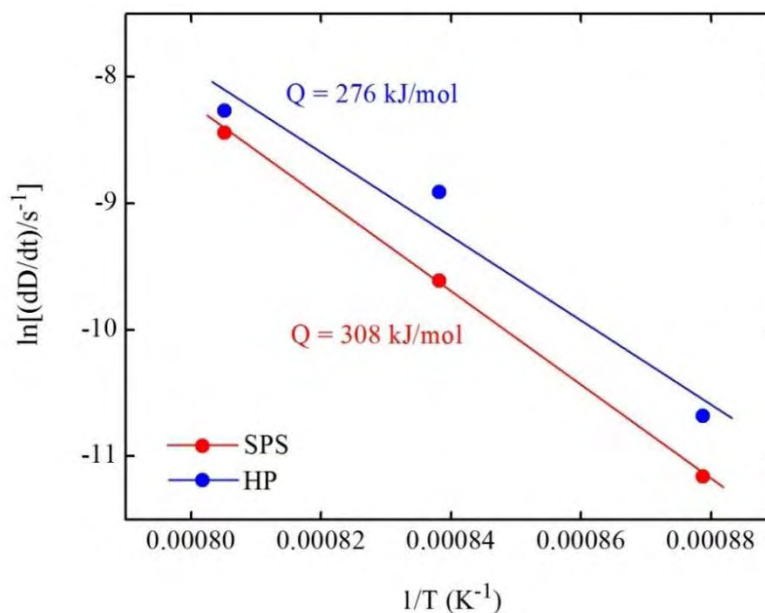


Figure IV-20 : Courbes donnant  $\ln(\dot{D})$  en fonction de  $1/T$ .

#### IV.7 - Discussion et conclusion

La densification par SPS et par HP, en conditions isothermes et anisothermes, montre des cinétiques très proches. De légers écarts sont néanmoins reportés : la vitesse de densification est légèrement plus grande tantôt pour le SPS, tantôt pour le HP. Nous attribuons ces écarts à des facteurs instrumentaux, notamment concernant la mesure de la température d'échantillon.

En effet, des calibrations mêmes minutieuses sur des points de fusion ou des transitions de phase, restent délicates, en particulier en ce qui concerne la détermination de l'instant où se produit la fusion. D'autre part, la géométrie des matrices SPS et HP et donc leur inertie thermique sont très différentes, ce qui est une autre source possible d'erreur difficilement maîtrisable. Enfin, la cellule de force du SPS et du HP n'ont pas été calées l'une par rapport à l'autre, ce qui pourrait également présenter une influence sur les cinétiques de densification par ces deux techniques. En conclusion, dans la limite des incertitudes expérimentales, les cinétiques de densification par SPS et par HP sont très proches. Le courant du SPS d'environ  $100 \text{ A/cm}^2$  traversant l'échantillon, aussi bien en conditions isothermes qu'anisothermes, n'a pas d'effet sur la cinétique de densification.

L'analyse quantitative des cinétiques macroscopiques par les deux techniques a donné des paramètres proches :  $n = 1,5 \pm 0,5$  et  $n = 1,3 \pm 0,2$ ,  $Q = 308 \text{ kJ/mol}$  et  $Q = 276 \text{ kJ/mol}$ , respectivement pour le SPS et le HP. De faibles valeurs de  $n$  sont souvent attribuées à des mécanismes de diffusion en volume ou aux joints de grains [Rahaman 2003]. L'équation (4) du tableau 1 du chapitre bibliographie montre qu'en théorie  $n$  devrait valoir 1 pour ces mécanismes. Par ailleurs, l'énergie d'activation obtenue par HP et SPS est de l'ordre de grandeur de la diffusion d'Al dans TiAl ( $360 \text{ kJ/mol}$ ). Il semble donc, d'après ces théories,

que la cinétique de densification soit compatible avec celle de mécanismes contrôlés par la diffusion en volume. Néanmoins, la valeur théorique pour le glissement aux joints de grains est également de l'ordre de 1 ou 2 [Rahaman 2003]. Ce mécanisme est cependant associé au mécanisme élémentaire de diffusion aux joints de grains, pour lequel l'énergie d'activation est en général significativement plus faible de celle pour la diffusion en volume (de l'ordre de la moitié). Dans le cadre de ce type d'approche, la diffusion aux joints de grains, et donc le glissement aux joints de grains, semblent peu compatible cinétiquement avec les mesures expérimentales.

En résumé, d'après ces analyses macroscopiques, les mécanismes de densification pourraient donc faire intervenir la diffusion en volume comme mécanisme élémentaire. Néanmoins, différents mécanismes sont alors possibles, comme le fluage Nabarro-Herring ou la montée des dislocations par exemple. Des observations microstructurales sont donc nécessaires pour déterminer plus précisément le ou les mécanisme(s) pertinent(s). Ces observations vont faire l'objet du chapitre suivant.

### Références bibliographiques

[Arzt 1983] E. Arzt, M.F. Ashby, K.E. Easterling. « Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: four case studies ». Metallurgical Transactions A 14 (1983) 211-221.

[Bernard-Granger 2007] G. Bernard-Granger, C. Guizard. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification ». Acta Materialia 55 (2007) 3493-3504.

[Bernard-Granger 2010] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, D. Vernat. « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing ». Acta Materialia 58 (2010) 3390-3399.

[Helle 1985] A.S. Helle, K.E. Easterling, M.F. Ashby. « Hot-isostatic pressing diagrams: new developments ». Acta Metallurgica 33 (1985) 2163-2174.

[Misawa 2009] T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, H. Fujita. « Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method ». Journal of Materials Science 44 (2009) 1641-1651.

[Rahaman 2003] M.N. Rahaman. « Ceramic processing and sintering ». Taylor and Francis, Boca Raton, 2003.

---

## Chapitre V

### Mécanismes de déformation à haute température dans le TiAl massif

---



*Micrographie par MET d'un échantillon TiAl déformé en compression de 20% à 1100°C.*



## **Chapitre V Mécanismes de déformation à haute température dans le TiAl massif**

### **V.1 - Introduction**

Dans le chapitre III, les observations microstructurales d'échantillons poreux avaient permis de supposer que la densification se produisait par l'activation de mécanismes métallurgiques classiques. Nous avons ainsi mis en évidence des phénomènes de déformation plastique aux ponts des particules de poudre, et commencé à identifier des indices de mécanismes microscopiques de plasticité et de phénomènes de recristallisation. Néanmoins, les lames minces étant de petites dimensions, la quantité de grains qui pouvaient être étudiés était très faible. D'autre part, l'état de contrainte local au niveau des ponts était complexe et activait probablement plusieurs systèmes de glissement, ce qui générerait des interactions entre dislocations, rendant l'étude des mécanismes de déformation difficile.

Dans le présent chapitre, nous avons cherché à mieux établir ces mécanismes. Pour cela, nous avons étudié des échantillons massifs de TiAl déformés à chaud en compression, pour reproduire macroscopiquement, de manière approximative, la déformation se produisant microscopiquement au niveau des ponts entre particules de poudre. Ces expériences ont été effectuées à l'ONERA (voir protocole expérimental dans le chapitre II). Dans ce chapitre nous déterminerons également les paramètres cinétiques de déformation à chaud de TiAl : l'exposant de contrainte  $n$  et l'énergie d'activation  $Q$ . Ces paramètres sont des indicateurs des mécanismes activés lors de la déformation plastique à chaud. Ils seront comparés avec les valeurs obtenues lors d'expériences SPS (chapitre IV) dans la conclusion de ce chapitre. Nous commençons ce chapitre par une bibliographie du comportement mécanique à chaud des alliages TiAl.

### **V.2 - Bibliographie : comportement mécanique à chaud de TiAl**

#### **V.2.1 - Généralités**

La Figure V-1 présente la partie centrale du diagramme d'équilibre de l'alliage TiAl binaire, qui est également représentatif de la composition de notre alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb. A basse température, on observe deux domaines monophasés pour les composés intermétalliques TiAl et Ti<sub>3</sub>Al, de phases  $\gamma$  et  $\alpha_2$  et de structures L1<sub>0</sub> et DO<sub>19</sub>, respectivement. Notre alliage contenant 48% at. d'Al se place dans le domaine biphasé situé entre ces deux domaines monophasés. Par traitement thermique dans le domaine  $\alpha + \gamma$ , on obtient une microstructure biphasée ( $T \approx 1200^\circ\text{C}$ ) ou duplex ( $T \approx 1300^\circ\text{C}$ ), et dans le domaine  $\alpha$ , une

microstructure lamellaire ( $T > 1335^{\circ}\text{C}$ ). La ligne séparant les domaines  $\alpha$  et  $\alpha + \gamma$  est le transus  $\alpha$ . Pour notre composition, la température de franchissement du transus  $\alpha$  est  $1335^{\circ}\text{C}$ .

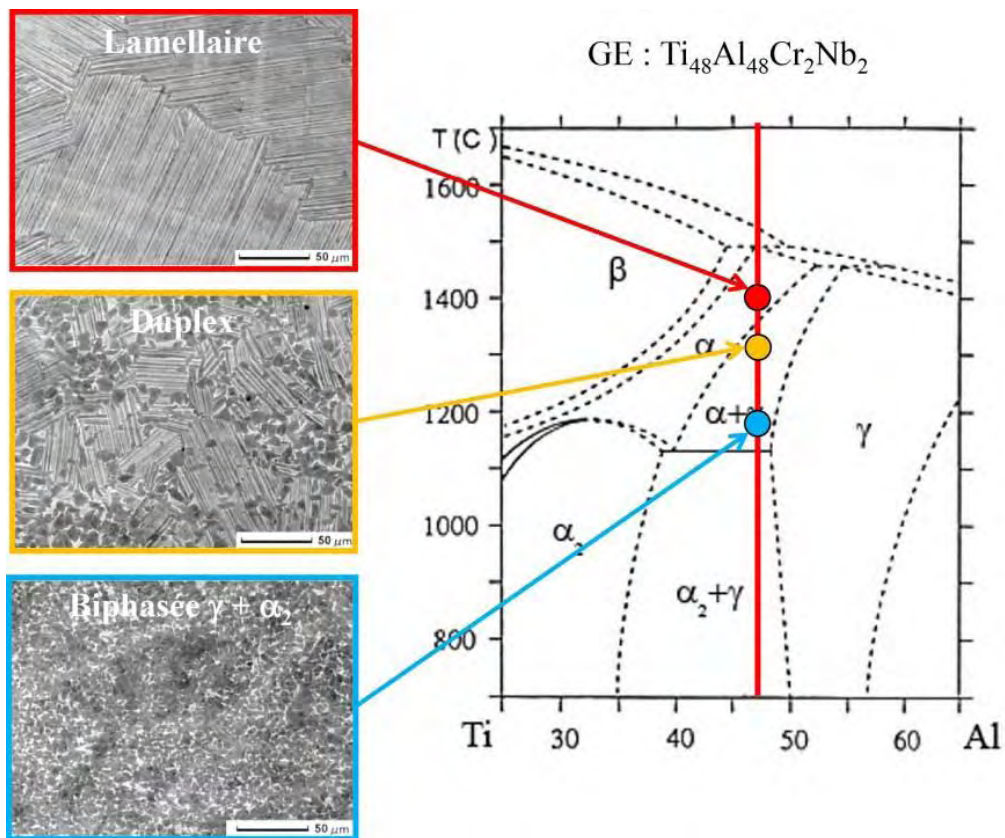


Figure V-1 : Partie centrale du diagramme d'équilibre de l'alliage TiAl binaire et microstructure correspondantes pour l'alliage GE.

La structure  $L1_0$  est une structure quadratique (Figure V-2). Son rapport de quadraticité étant proche de 1, elle est souvent traitée cristallographiquement comme une structure cubique à faces centrées. En utilisant la convention introduite par Hug *et al.* [Hug 1998], les directions sont notées  $\langle uvw \rangle$  et les plans  $\{ijk\}$ , ce qui signifie que seulement les deux premiers indices sont permutable.

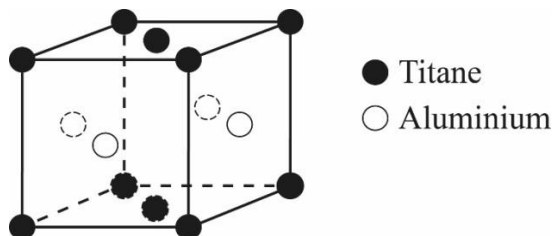


Figure V-2 : Structure  $L1_0$ .

La phase  $\gamma$  de l'alliage TiAl se déforme soit par des dislocations, soit par maclage. En raison de l'ordre à longue distance de la structure  $L1_0$ , différents types de dislocations sont à distinguer :

- Les dislocations ordinaires de type  $1/2\langle 110 \rangle$  qui sont similaires aux dislocations d'un métal cubique à faces centrées, d'où leur nom « ordinaires » (Figure V-3-a). Deux vecteurs de Burgers de ce type sont contenus dans le plan (001). Il existe donc 4 systèmes de glissement possibles pour ce type de dislocations :

$$\begin{array}{ll} \frac{1}{2}[110](1\bar{1}1) & \frac{1}{2}[1\bar{1}0](111) \\ \frac{1}{2}[110](\bar{1}11) & \frac{1}{2}[1\bar{1}0](\bar{1}\bar{1}1) \end{array}$$

Deux vecteurs de Burgers de type  $1/2\langle 110 \rangle$  sont possibles, chacun appartenant à deux plans de type  $\{111\}$ .

- Les superdislocations de type  $\langle 101 \rangle$  qui sont similaires aux dislocations de la structure  $L1_2$  (Figure V-3-b). Le terme « superdislocations » traduit une longueur double du vecteur de Burgers imposée par la structure ordonnée. Il existe quatre vecteurs de Burgers de ce type.
- Les dislocations de type  $\langle 001 \rangle$  ou  $1/2\langle 112 \rangle$  qui ne sont que rarement mentionnés dans la littérature.

Le maillage se produit par glissement de dislocations de Shockley de type  $1/6\langle 112 \rangle$  dans des plans (111) adjacents. Signalons que, contrairement aux métaux cubique à faces centrées, en raison de la structure ordonnée, il n'existe qu'un seul vecteur de Burgers de ce type par plan (111), car les vecteur de Burgers de type  $1/6\langle 112 \rangle$  créent une faute d'ordre chimique plus couteuse en énergie.

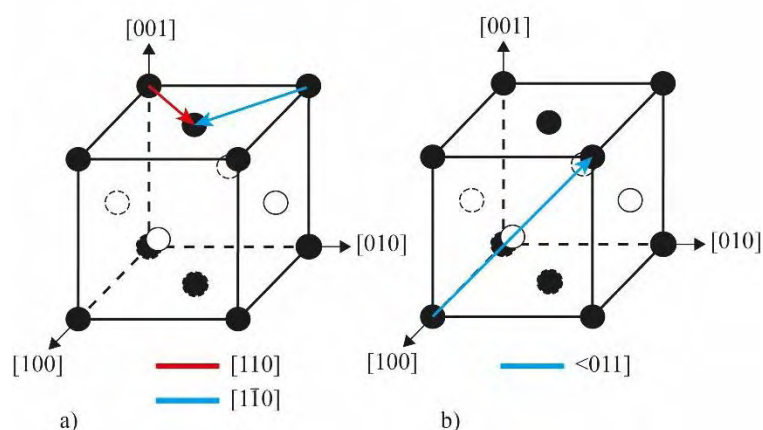


Figure V-3 : Vecteur de Burgers des principales dislocations de la phase  $\gamma$  de TiAl. (a) dislocations ordinaires de type  $1/2\langle 110 \rangle$ , (b) superdislocations de type  $\langle 101 \rangle$ .

### V.2.2 - Comportement mécanique macroscopique

Le comportement mécanique à chaud des alliages TiAl a été étudié notamment dans l'objectif de leur mise en forme à chaud par forgeage. Une caractéristique notable de nombreux alliages TiAl est leur comportement superplastique, à partir d'environ  $800^\circ\text{C}$ ,



particulièrement intéressant pour la mise en forme à chaud. La superplasticité est la capacité de certains matériaux polycristallins de présenter une déformation plastique considérable, de plusieurs centaines voire de milliers de % d'après la revue de Sherby [Sherby 1989]. D'après cet auteur, les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour un comportement superplastique : une valeur faible de l'exposant de contrainte  $n$  ( $<2,5$ ), une structure fine (grains de 1 à 5  $\mu\text{m}$ ), des joints de grains mobiles, et des vitesses de déformation de l'ordre de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Le tableau V-1 donne une compilation d'articles de la bibliographie sur le comportement mécanique à chaud d'alliages TiAl. Dans plusieurs cas, un comportement surperplastique est reporté. On constate que dans tous les cas, la taille de grains est inférieure à environ 10  $\mu\text{m}$  pendant la déformation (elle est parfois supérieure, mais s'affine pendant la déformation), et l'exposant de contrainte  $n$  est inférieur à 3. Les vitesses de déformation sont autour de l'ordre de  $10^{-4}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , et les températures de 800°C à 1100°C. Enfin, Mishra et Mukherjee [Mishra 2000] reportent le comportement superplastique de nombreux alliages TiAl (tailles de grains de 0,15 à 20  $\mu\text{m}$ , températures entre 800°C et 1280°C, vitesses de déformation entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Pour Sherby et Wadsworth [Sherby 1989], le mécanisme de superplasticité serait le glissement aux joints de grains. Il se produirait par diffusion intergranulaire et serait cohérent avec des énergies d'activation faibles, et ferait intervenir des mécanismes d'accommodement par glissement ou montée de dislocations. Il n'existe à notre connaissance qu'une seule observation microstructurale de ce phénomène dans TiAl. Il s'agit d'observations par MEB *in situ* de glissements aux joints de grains lamellaires d'une taille de 126  $\mu\text{m}$  à 700°C sous 300-450 MPa [Munoz-Moreno 2013]. Ceci tendrait à valider ce type de mécanisme comme se produisant au cours du fluage de TiAl, sans toutefois qu'il soit démontré qu'il en contrôle la cinétique. L'intervention de mécanismes de glissement aux joints de grains dans TiAl est par ailleurs supposé dans plusieurs études [Cheng 1992, Hsiung 2004, Imayev 2001, Jimenez 2005, Kim 2003, Lin 2004, Mishra 2000, Nieh 1999, Sun 2002, Wang 2006], sur la base d'une valeur de  $n$  voisine de 2 et d'une énergie d'activation faible (environ 200 kJ/mol), cohérente avec de la diffusion aux joints de grains.

Tableau V-1 : Compilation bibliographique d'articles sur le comportement mécanique à chaud de TiAl.

Alliage	M	Taille de grains	T (°C)	$\sigma$ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )	n	Q (kJ/mol)	Comportement superplastique	Ref.
Ti-43Al	52% $\gamma$ +48% $\alpha_2$ lamellaire	5 $\mu\text{m}$	1000-1100	5-400	$10^5$ - $10^2$	2 ( $\sigma < 200\text{MPa}$ ) 4 ( $\sigma > 200\text{MPa}$ )	390	T = 1000-1100 A = 275 %	[Cheng 1992]
Ti-48Al- 2Cr-2Nb	$\gamma$ +10-15% $\alpha_2$	Initial : 0,3 $\mu\text{m}$ 850°C : 1,2 $\mu\text{m}$	600-1050 800	0-400	$10^4$ - $10^1$ $10^4$ - $10^3$	1,7-4,2 1,7-2,2	200	T = 800°C $\dot{\epsilon} = 6,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ A = 300 %	[Imayev 2001]
Ti-47Al-2Cr- 1Nb-1Ta	50%( $\gamma$ + $\alpha_2$ )+50%B2 B2 instable, se décompose à 800- 1000°C	Initial : 0,5-1 $\mu\text{m}$ ( $\gamma$ + $\alpha_2$ ) 2-5 $\mu\text{m}$ (B2) 800°C : 2,5 $\mu\text{m}$ 1000°C : 8 $\mu\text{m}$	800-1000	10-400	$10^6$ - $10^4$	2	210	T = 1000°C $\dot{\epsilon} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ A = 370 %	[Nieh 1999, Hsiung 2004]
Ti-47Al- 2Mn-2Nb-1B	$\gamma$ équiaxe	S'affine de 95 $\mu\text{m}$ à 3-5 $\mu\text{m}$				2,6		T = 1100°C $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ A = 287 %	[Lin 2004]
Ti-46,8Al- 2,2Cr-0,2Mo	Duplex	16 $\mu\text{m}$ , s'affine pendant la déformation				2,5	345	T = 1050°C $\dot{\epsilon} = 8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ A = 467 %	[Sun 2000]
Ti48Al2Cr2 Nb	$\gamma$ + $\alpha_2$ , équilibré à 1250°C	6-10 $\mu\text{m}$	950-1150	30-400	$10^3$ - $10^1$	$\approx 8$ (950°C) 3,3-4,8 (1050°C) 2,8-3,2 (1150°C)	335	-	[Gupta2012]
Ti-47Al	$\gamma$ + $\alpha_2$	4-8 $\mu\text{m}$	600-900	34-138	$10^8$ - $10^7$	2,3	340	-	[Cheng 1992]
Ti-48Al- 2Cr-2Nb	$\gamma$ +10-15% $\alpha_2$	Initial : 0,3 $\mu\text{m}$ 850°C : 1,2 $\mu\text{m}$	750-850	0-400	$2 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^3$	1,7 4	194	-	[Imayev 1999]
Ti-46,8Al- 2,2Cr-0,2Mo	$\gamma$ + $\alpha_2$	Initial : 0,8 $\mu\text{m}$ 800°C : 1,2-2 $\mu\text{m}$ 900°C : 4 $\mu\text{m}$	800-900	10-300	$2 \cdot 10^5$ - $2 \cdot 10^4$	1,7 ( $\dot{\epsilon} < 10^4$ ) 2,8 ( $\dot{\epsilon} > 10^4$ )	220	-	[Sun 2002]

Par ailleurs, une autre interprétation de la superplasticité dans TiAl fait intervenir la recristallisation dynamique [Lin 2004, Gupta 2012, Seetharaman 1997, Rao 2011, Kim 2003, Sun 2000]. Ce mécanisme est la formation, au cours d'une déformation à haute température, de nouveaux grains cristallins au sein d'une microstructure déformée, qui eux-mêmes se déforment à leur tour, et ainsi de suite. Ceci provoquerait un affinement des grains [Lin 2004, Gupta 2012], et par voie de conséquence un adoucissement du matériau [Seetharaman 1997, Rao 2011] dans TiAl. La recristallisation dynamique est parfois associée au glissement aux joints de grains pour interpréter la superplasticité de TiAl [Kim 2003, Sun 2000]. Il semblerait donc qu'une distinction claire entre ces deux types de mécanismes soit encore difficile à effectuer.

### V.2.3 - Mécanismes de déformation

Au niveau des mécanismes de déformation par dislocations, c'est la phase  $\gamma$  de l'alliage biphasé  $\gamma + \alpha_2$  qui se déforme [Appel 2011]. Les mécanismes de déformation dans le TiAl ont été l'objet de nombreux travaux car cet alliage présente un intervalle de température dans lequel la limite d'élasticité augmente de façon anormale avec la température. La température maximale de cet intervalle peut valoir par exemple 600°C pour un alliage  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{51}\text{Mn}_2$  polycristallin [Viguié 1995] et 700°C-1000°C dans le cas de monocristaux de Ti-Al<sub>56</sub> [Inui 1997]. Elle dépend en effet fortement de la composition chimique et des conditions de sollicitation. Jusqu'à cette température, la déformation plastique est assurée par le glissement des dislocations ordinaires, par le maclage et dans une moindre mesure par le glissement des superdislocations [Viguié 1995, Sriram 1997, Couret 1999]. Les dislocations ordinaires sont de caractère vis et sont ancrées sur de nombreux points d'épingleage. Entre ces points d'épingleage les dislocations restent rectilignes. Couret [Couret 2001] a montré que le glissement des dislocations est contrôlé par la force de friction du réseau qui résulte de l'étalement non planaire du cœur des dislocations vis. Il y a de nombreuses boucles et débris également dans la microstructure, ce qui témoigne de l'activation de glissement dévié. Ces boucles sont en fait des boucles prismatiques [Viguié 1995]. L'origine des points d'épingleage pourrait être intrinsèque aux dislocations [Viguié 1995, Sriram 1997] ou extrinsèque [Zghal 1997, Haussler 1999]. Dans le premier cas, les épingleages se formeraient lors d'une collision d'une paire de kinks qui auraient nucléé sur deux plans différents. Dans le deuxième cas, il s'agirait de petits agrégats chimiques dus à des hétérogénéités chimiques. Dans l'une ou l'autre de ces hypothèses, les boucles et débris témoigneraient du mécanisme de glissement dévié des dislocations vis. Il a été montré que plus la température augmente, plus le nombre de ces pointes d'ancrage et boucles augmente [Viguié 1995]. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la vitesse de nucléation de paires de kinks lorsque la température augmente ou dans le cas où les points d'épingleage seraient des clusters chimiques, par l'augmentation

du glissement dévié. La morphologie des dislocations change lorsque la température augmente. En effet, les dislocations restent toujours de caractère vis mais le rayon de courbure des segments coins de part et d'autre du point d'épinglage augmente de plus en plus avec la température [Louchet 1994].

Quand la température de sollicitation est supérieure à la température de l'anomalie de la limite d'élasticité ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ), des dislocations ordinaires peuvent ne plus être alignées selon leur direction vis. Elles ne sont plus épinglées et les boucles et débris ne sont plus présents dans la microstructure. Ces observations seraient associées à un mécanisme de montée [Appel 2011]. Le maclage reste toujours un mode de déformation actif pour le TiAl à cause du peu de systèmes de glissements actifs. Dans une étude effectuée sur un alliage  $\text{Ti}_{48}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2\text{Nb}_2$  sollicité en fluage à  $750^\circ\text{C}$ , à une vitesse de déformation de  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  [Malaplate 2004], il a été trouvé en effet que la déformation est essentiellement due à deux populations de dislocations, des dislocations vis épinglées, typiques du glissement, et des dislocations sans caractère prononcé, se trouvant dans des plans de montée mixte. Dans ce dernier cas, les dislocations s'échapperaient de la force de friction qui s'exerce sur les segments vis lorsqu'ils se trouvent sur les plans  $\{111\}$ . Le mécanisme de montée mixte pourrait expliquer les valeurs des paramètres d'activation calculés plus élevées que celles attendues pour la montée [Malaplate 2004, Appel 2000]. La montée pure a également été observée par Malaplate [Malaplate 2004] dans le même échantillon déformé en in situ dans le MET à  $750^\circ\text{C}$ . Appel [Appel 2001] quant à lui a mis en évidence la multiplication de dislocations par montée dans des essais in situ à  $550^\circ\text{C}$ . Dans une autre étude de fatigue à  $550^\circ\text{C}$  [Appel 2011], ainsi que dans des travaux précédents [Appel 1998] il a été montré que les dislocations prennent une forme d'hélice, qui serait un signe d'un mécanisme de montée. Cette morphologie a déjà été observée dans une étude réalisée sur des échantillons de TiAl sollicités en compression à  $900^\circ\text{C}$  à une vitesse de déformation de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  [Kad 1994]. Ces hélices se formeraient par montée des segments de dislocations au niveau des points d'épinglage. Notons que dans la même étude lorsque la vitesse de déformation vaut  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , la déformation plastique se fait par glissement des dislocations vis ordinaires et épinglées. Jouiad *et al.* [Jouiad 2005] ont également montré que la montée participe à la déformation à  $750^\circ\text{C}$  lors d'une sollicitation en fatigue.

Toujours à une température supérieure à celle de l'anomalie de la limite d'élasticité, les auteurs ont observé une diminution voire une disparition des boucles et débris associés au glissement dévié. En effet, Appel *et al.* [Appel 2011] l'ont remarqué dans des essais de fatigue à  $850^\circ\text{C}$ , Viguier *et al.* [Viguier 1995] dans un essai de compression à  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  ainsi que Malaplate *et al.* [Malaplate 2004] dans des essais de fluage à  $750^\circ\text{C}$  à  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Ces boucles et épinglages pourraient se restaurer par montée en rejoignant les dislocations. De

nouvelles boucles ne sont pas créées car les dislocations ne se déplacent plus par glissement dévié. La même constatation a été faite par rapport aux points d'épinglages, qui pourraient soit se dissoudre dans le cas de clusters soit monter dans une configuration d'hélice dans le cas de paires de kinks.

#### **V.2.4 - Conclusion**

En résumé, les mécanismes de déformation du TiAl sont bien connus. Des morphologies de dislocations sont bien établies et permettent d'identifier les mécanismes de déformation. Néanmoins, dans le domaine de température qui nous intéresse (900-1100°C) et pour des fortes vitesses de déformation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), relativement peu d'études de mécanismes de déformation par MET ont été effectuées.

A l'échelle macroscopique, parmi les mécanismes interprétant la déformation de TiAl à haute température, il semble que la recristallisation dynamique soit bien établie. Le glissement aux joints de grains est proposé sur la base d'arguments cinétiques ( $n \approx 2$ ,  $Q \approx 200 \text{ kJ/mol}$ , comportement mécanique superplastique), mais les preuves expérimentales directes de ce mécanisme, en dehors de l'étude de Munoz-Moreno [Munoz-Moreno 2013], sont inexistantes.

### **V.3 - Essais de compression à chaud à 2% et 20% de déformation et à sauts de vitesse**

#### **V.3.1 - Introduction**

Dans cette partie, deux types d'essais de compression sur éprouvettes massives de TiAl sont présentés : des essais de compression à 2% et 20% de déformation d'une part, et des essais à sauts de vitesse de déformation d'autre part.

Le but des essais de compression à chaud à 2% et 20% de déformation d'éprouvettes massives était de simplifier l'étude microstructurale des mécanismes de déformation. En effet l'état de contrainte qui s'applique sur les particules de poudres pendant le frittage flash est un état de contrainte très complexe. Pendant des essais de compression en revanche, la contrainte est uniaxiale, ce qui permet d'activer moins de systèmes de glissement et d'avoir accès à la relation entre contrainte appliquée et vitesse de déformation, ainsi qu'au facteur de Schmidt. Ces essais nous ont également permis de contrôler la quantité de déformation. En effet, l'échantillon fritté à 900°C (cf. chapitre III, Figure III-9) a révélé un état difficile à étudier à cause d'une très forte densité de dislocations. Ainsi, pour reproduire un état de forte déformation typique de celui des ponts entre particules de poudre, nous avons effectué des essais de compression à 20% environ de déformation, qui est la déformation des particules de poudres moyenne en milieu de densification (pour  $D=0,8$ ). Des déterminations plus précises, effectuées ultérieurement, montrées chapitre IV, Figure IV-14-b donnent une valeur de

déformation de 25% (au lieu de 20%). Cet écart est faible. Notons que cette valeur (20%), représente la déformation moyennée sur l'ensemble de la particule. Localement, la déformation est plus grande (à proximité des ponts) ou plus faible (à proximité des centres de particules). La vitesse de déformation choisie est  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  qui est la vitesse de déformation moyenne des particules de poudres (cf. chapitre IV, Figure IV-14-a). Pour effectuer des études plus fines de dislocations, nous avons également effectué des essais à 2% de déformation, de manière à ce que les dislocations ne soient pas trop nombreuses. Enfin, les éprouvettes de compressions à chaud ont permis la préparation de lames minces de MET par les techniques classiques de polissage électrolytiques, et l'obtention de zones minces étendues permettant d'étudier de nombreux grains cristallins.

Enfin, pour déterminer les paramètres cinétiques de la déformation (exposant de contrainte et énergie d'activation), des essais par sauts de contrainte ont été effectués.

### V.3.2 - Conditions expérimentales

#### a) Etat initial – éprouvettes de compression

L'objectif était de réaliser les essais de compression à 2% et 20% de déformation ainsi que les essais de sauts de vitesse sur un matériau recristallisé, de manière à reproduire l'état métallurgique des particules de poudre, lui-même recristallisé. Nous avons donc fait usiner par électroérosion des éprouvettes de compression de dimensions  $3 \times 3 \times 7$  mm dans une pastille SPS de TiAl de 36 mm de diamètre ayant été élaborée à une température d'échantillon de  $1260^\circ\text{C}$  pendant 2 minutes sous 100 MPa. Nous avons choisi une pastille élaborée dans ces conditions, pour que la microstructure soit biphasée  $\gamma + \alpha_2$ , et recristallisée. L'état de recristallisation de cet état initial a été caractérisé par MET, et sera présenté plus loin.

#### b) Déroulement des essais et traitement des courbes

Trois températures ont été choisies pour couvrir le domaine de température dans lequel s'effectue la densification :  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  et  $1080^\circ\text{C}$  (essais à sauts de vitesse) ou  $1100^\circ\text{C}$  (essais de compression) (cf. chapitre III, Figure III-4). La montée en température était à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température souhaitée. La vitesse de refroidissement était celle du four, et donc de l'ordre de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les essais étaient effectués sous vide pour les essais de compression à 2% et 20% de déformation, et sous argon pour les essais de sauts de vitesse.

Pour les essais de compression à 2% et 20% de déformation, l'objectif était d'obtenir une vitesse de déformation constante de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Néanmoins, en raison de difficultés expérimentales liées à la complexité d'essais mécaniques sous vide et à chaud sur des échantillons d'aussi petites dimensions ( $3 \times 3 \times 7$  mm), les vitesses de déformation ont été de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Nous pensons néanmoins que la vitesse de déformation des particules de

poudre, qui en moyenne est de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , présente des fortes disparités entre les zones proches des ponts, qui se déforment plus rapidement, et les zones proches des centres, qui se déforment plus lentement, voire pas du tout. Des vitesses de déformation entre  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  représentent donc l'ordre de grandeur approximatif des vitesses de déformation des particules de poudre. Nous considérerons donc que les microstructures des échantillons déformés à ces vitesses sont représentatives de celles des particules.

Pour les essais à sauts de vitesses, réalisés ultérieurement, la machine a été rénovée, ce qui a permis un meilleur contrôle des vitesses de déformation. Les essais ont donc été réalisés à  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  et  $1080^\circ\text{C}$ , et pour des vitesses de déformation croissantes de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ces vitesses ont été choisies afin d'encadrer la vitesse de déformation moyenne des particules de poudres pendant le SPS. Après correction des courbes de compression de la variation de section de l'éprouvette, les vitesses atteintes étaient  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $2,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ce type de correction a été effectué pour les deux types d'essai à l'aide des expressions :  $\sigma_{vraie} = \frac{F}{S_0} \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right)$ ,  $\varepsilon_{vraie} = \ln \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right)$

### V.3.3 - Résultats des essais de compression à 2% et 20% de déformation

Nous ne présentons pas ici toutes les courbes de compression réalisées, car les vitesses de déformation auxquelles elles ont été obtenues,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , étaient différentes. Ceci avait une grande influence sur la limite d'élasticité, comme on le verra par la suite avec les essais à sauts de vitesse. La comparaison de telles courbes n'aurait donc pas de sens.

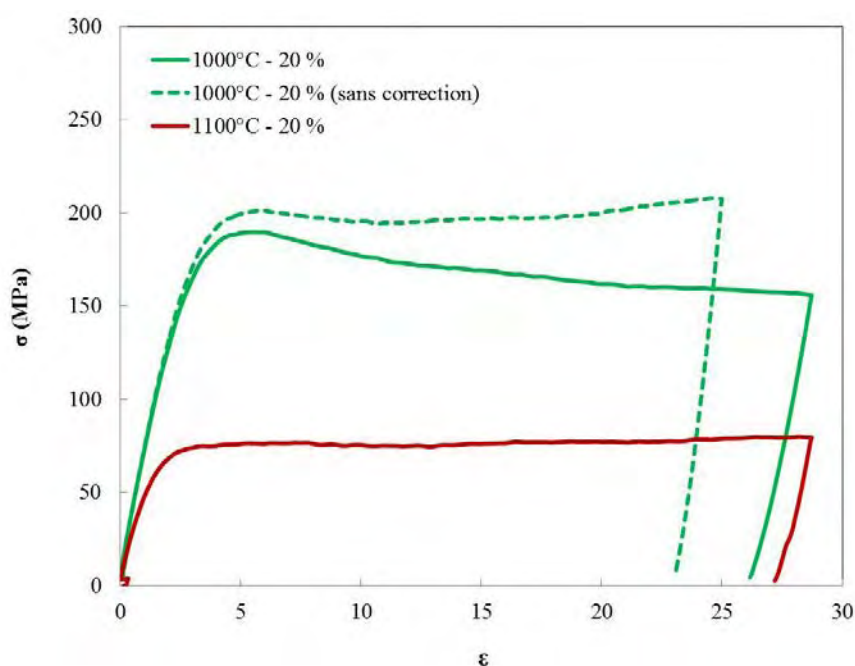


Figure V-4 : Courbes contrainte vraie – déformation vraie en compression à vitesse de déformation  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . La courbe en pointillée est la courbe brute à  $1000^\circ\text{C}$ .

La Figure V-4 donne deux exemples de courbes contrainte vraie – déformation vraie obtenues pour la même vitesse de déformation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . La courbe en pointillés est la courbe conventionnelle, non-correctée, de l'essai à  $1000^\circ\text{C}$ . La correction est donc importante, et ce, dès environ 5% de déformation, et doit donc être prise en compte. On remarque également que la déformation vraie totale est d'environ 27%, donc supérieure à la déformation de 20% programmée sur la machine de compression. Ceci n'est pas gênant puisque la déformation locale au niveau des ponts entre particules est sans doute supérieure à 20%.

A  $1000^\circ\text{C}$ , la courbe est caractérisée par une légère diminution de la contrainte, correspondant à un adoucissement du matériau, après la limite d'élasticité. La courbe à  $900^\circ\text{C}$  (non-reproduite), présentait le même type de comportement. A  $1100^\circ\text{C}$ , la contrainte reste approximativement constante après la limite d'élasticité.

Les conditions de tous les essais réalisés (température, déformation totale programmée, vitesse de déformation), sont reportées dans le tableau V-2. Ce sont sur les éprouvettes correspondantes qu'ont été effectuées les caractérisations par EBSD et MET présentées par la suite.

Tableau V-2. Conditions expérimentales des essais de compression réalisés.

Température	Déformation totale programmée	Vitesse de déformation programmée
$900^\circ\text{C}$	2%	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$900^\circ\text{C}$	20%	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$1000^\circ\text{C}$	2%	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$1000^\circ\text{C}$	20%	$10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$1100^\circ\text{C}$	2%	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$1100^\circ\text{C}$	20%	$10^{-3} \text{ s}^{-1}$

### V.3.4 - Résultats des essais de sauts de vitesse

Dans cette partie, nous déterminerons l'exposant de contrainte  $n$  et l'énergie d'activation  $Q$ , qui sont les paramètres cinétiques de déformation à chaud de TiAl.

#### a) Méthodologie

Nous avons vu dans le paragraphe bibliographie (§ V.2.2) que les alliages TiAl peuvent avoir un comportement superplastique, pour lesquels la cinétique de déformation s'écrit [Lin 2004] :



$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (1)$$

avec  $\dot{\epsilon}$  : vitesse de déformation ( $s^{-1}$ ),  $\sigma$  : contrainte appliquée (MPa),  $n$  : coefficient de contrainte et  $A$  : constante du matériau.

Cette loi requiert que la contrainte soit stationnaire sur toute la déformation ou au moins sur un intervalle. Un tel comportement est vérifié dans le cas des alliages TiAl d'après l'expérience de l'ONERA, ce qui a permis d'éviter des expériences préliminaires de calage. Cette loi traduit la variation de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte. La variation de la vitesse de déformation en fonction de la température se traduit par l'expression suivante :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

avec  $\dot{\epsilon}_0$  : paramètre de dimensionnement ( $s^{-1}$ ),  $Q$  : énergie d'activation (J/mol),  $R$  : constante gaz parfaits (J/mol/K) et  $T$  : température (K). Cette expression implique que la déformation superplastique est un phénomène thermiquement activé et suit donc la loi d'Arrhenius.

Pour calculer les paramètres cinétiques  $n$  et  $Q$ , il faut faire varier la vitesse de déformation pour une température donnée pour extraire la valeur de  $n$ , puis faire ceci à différentes températures pour en extraire l'énergie d'activation  $Q$ . Il convient de souligner que l'application de cette méthode suppose que la microstructure du matériau reste constante au cours des sauts de vitesse puisque la contrainte est fortement dépendante de la microstructure. Par ailleurs, les essais de notre étude ayant été réalisés en compression, le caractère superplastique de notre matériau n'a pas pu être vérifié.

### **b) Courbes obtenues**

La Figure V-5 montre les essais de sauts de vitesse pour les trois températures. Les éprouvettes ont été déformées plastiquement de 4,5% environ entre chaque saut de vitesse. Mentionnons que la rigidité de la machine n'a pas été soustraite de ces courbes, les courbes ont été uniquement corrigées de l'augmentation de section. La déformation affichée est donc légèrement surestimée par rapport à la déformation réelle des échantillons. On minimise la déformation entre chaque saut afin de s'approcher au mieux de l'hypothèse de microstructure constante tout au long de l'essai. Il faut cependant attendre l'établissement de l'état stationnaire sur au moins un intervalle de déformation. Il y a donc un compromis à faire entre la quantité de déformation et l'état stationnaire. Vu l'expérience de l'ONERA dans ce type d'essai sur le TiAl, une déformation de 4,5% a été choisie. A 900°C, un palier n'est atteint que pour la vitesse de  $2,1 \times 10^{-3} s^{-1}$ . Pour les autres vitesses, le matériau est toujours dans le stade d'écrouissage. A 1000°C, un palier est atteint pour la plus faible et la plus forte vitesse de déformation et à  $2,1 \times 10^{-3} s^{-1}$  on observe un adoucissement après avoir atteint une contrainte

maximale. A 1080°C, un palier est atteint pour une vitesse de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  alors qu'un adoucissement se produit pour les deux autres vitesses après avoir atteint une contrainte maximale.

On remarque un grand écart de la valeur du module d'Young mesuré pour la vitesse de déformation de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  aux trois températures. Cet écart diminue pour les autres vitesses de déformation. En effet, cet écart n'est également pas présent pour les essais de compression à  $2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Figure V-4). La rigidité de la machine a donc une influence très forte sur la mesure de la valeur du module d'Young et sur la déformation totale de l'éprouvette. Des valeurs de déformation élastiques apparentes de 2-3% sont ainsi obtenues, ce qui est largement surévalué. En effet, on s'attendrait à une déformation élastique inférieure à environ 0,5%. Il s'est en effet avéré difficile de soustraire la rigidité de la machine, ce qui aurait permis de corriger cette incertitude. La déformation totale est donc surévaluée d'environ 2-3%.

Afin de s'assurer que la microstructure reste constante d'un palier à l'autre, nous avons effectué un essai complet à 1000°C aux trois vitesses de déformation puis nous avons réduit la vitesse à  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . La Figure V-5 présente la courbe correspondante à cet essai. La contrainte après cette réduction de vitesse n'est pas égale à celle du premier plateau à  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Il y a une différence de 25 MPa entre ces deux paliers. Mais étant donné qu'à 1000°C le matériau s'adoucit (Figure V-4), nous pensons que le prolongement du premier plateau à  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  aboutirait à la valeur obtenue après la réduction de la vitesse de déformation, pour une quantité de déformation identique. Ceci implique, que pour les trois températures et sauts de vitesses, les paliers réels seraient atteints pour une plus forte déformation. Il aurait donc fallu déformer d'une quantité plus grande pour atteindre le vrai palier. Mais dans ce cas, on se serait éloigné d'avantage de l'hypothèse de microstructure constante. D'autre part on remarque que les essais sont reproductibles car les deux courbes à 1000°C se superposent.

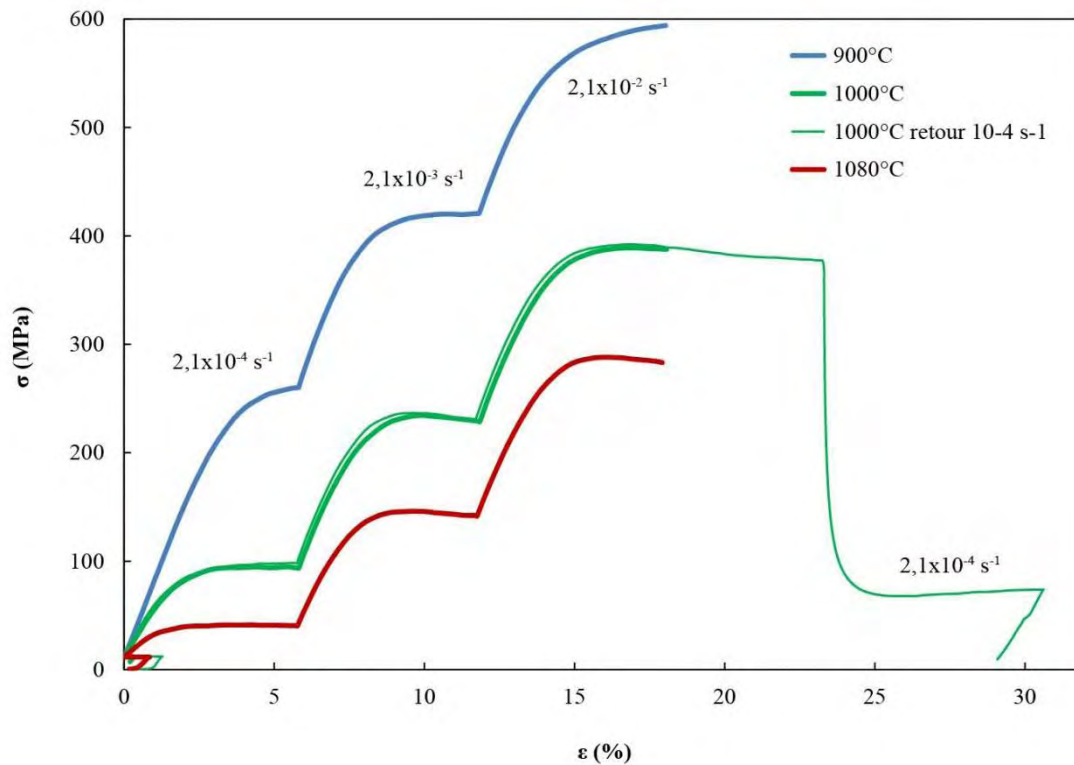


Figure V-5 : Essais de sauts de vitesse de déformation. A 1000°C, un essai supplémentaire a été effectué, comprenant une étape de retour à une vitesse de déformation de  $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  après l'étape à  $2,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### c) Détermination des paramètres cinétiques $n$ et $Q$

La détermination du coefficient  $n$  se fait en prenant le logarithme de l'équation (1). On obtient ainsi :

$$\ln(\dot{\epsilon}) = \ln A + n \ln \sigma \quad (3)$$

Le coefficient  $n$  correspond à la pente de la droite dans le graphique  $\ln(\dot{\epsilon}) = f(\ln \sigma)$ . Les résultats sont reportés sur la Figure V-6. Les valeurs de coefficient de contrainte sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau V-3 : exposants de contrainte déterminés aux trois températures d'essai.

$T$ (°C)	900	1000	1080
$n$	5,5	3,2	2,3

On obtient un  $n$  faible à forte température et un  $n$  fort à faible température. On remarque que, plus la température est élevée, plus les courbes semblent présenter deux pentes. Si cela était vrai cela traduirait une augmentation de  $n$  avec la contrainte, ce qui est en accord avec la bibliographie [Lin 2004]. Néanmoins afin d'être capable de déterminer avec précision d'autres coefficient de contraintes il aurait fallu effectuer plus de trois sauts de vitesse.

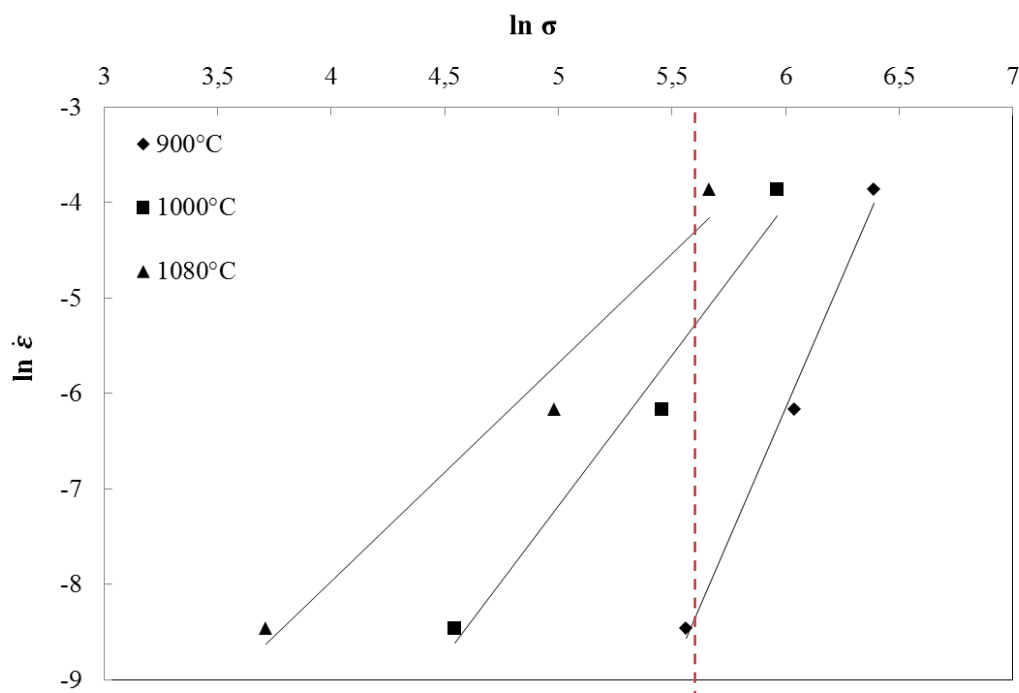


Figure V-6 : Courbes  $\ln \dot{\epsilon} = f(\ln \sigma)$  pour les trois températures d'essai. La pente de ces droites est le coefficient de sensibilité à la contrainte  $n$ . La droite verticale en pointillés indique la contrainte choisie pour la détermination de l'énergie d'activation (270 MPa).

La détermination de l'énergie d'activation  $Q$ , à une contrainte constante, se fait par passage au logarithme de l'équation (2). On obtient ainsi :

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln \dot{\epsilon}_0 - \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

En traçant la courbe  $\ln(\dot{\epsilon}) = f(1/T)$ , montrée Figure V-7, la pente de la courbe vaut  $-Q/R$ . La contrainte choisie pour la détermination de l'énergie d'activation est 270 MPa (droite verticale sur la Figure V-6). Cette contrainte a été choisie car est dans l'intervalle de contrainte expérimental pour les trois températures. L'énergie d'activation trouvée vaut environ 300 kJ/mol. Elle est approximativement constante sur l'intervalle de température investigué. Ceci suggère que le ou les mécanismes élémentaires activés seront inchangés sur cet intervalle.

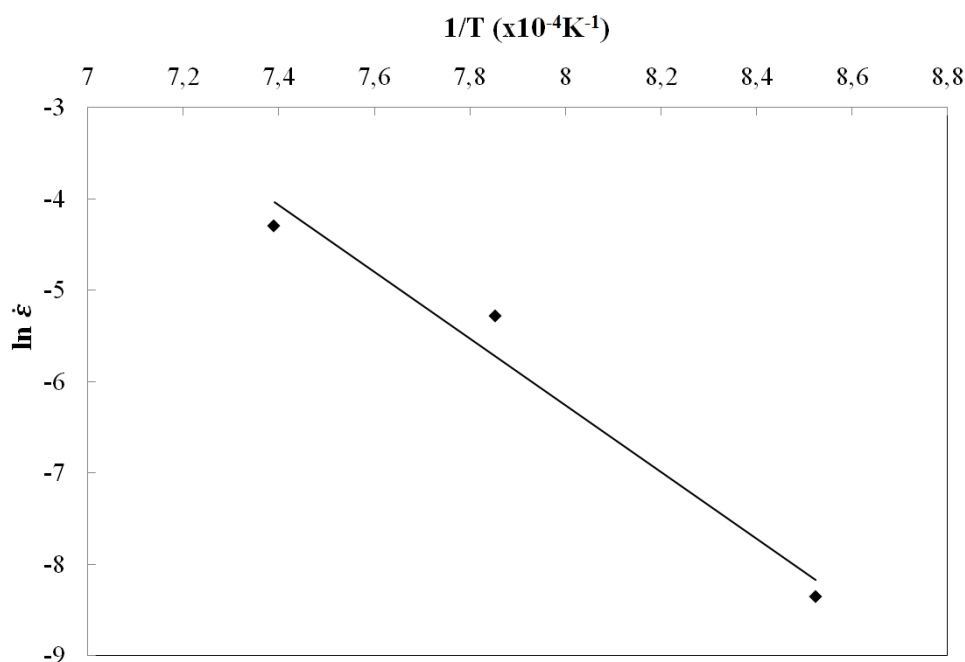


Figure V-7 : Courbe d'Arrhenius permettant de déterminer l'énergie d'activation.

Après avoir fait cette étude macroscopique du comportement mécanique de notre alliage sollicité de façon à reproduire les conditions SPS, nous allons explorer la microstructure qui résulte d'une telle sollicitation.

#### V.4 - Microstructure en fonction de la température

Nous présentons ici des cartographies EBSD de taille de grains d'échantillons ayant subi une compression à chaud de 20% de déformation lors des essais présentés dans le paragraphe V.3.3. L'ensemble des microstructures est présenté Figure V-8. L'axe de compression est vertical sauf pour la vue Figure V-8-c où il est horizontal. On compare également ces microstructures à celle de l'échantillon initial ayant servi pour la réalisation de ces essais.

Tout d'abord nous avons constaté que les échantillons après déformation aux différentes températures ne présentaient pas de texture. Ceci peut être vu sur la Figure V-8-e qui montre une cartographie EBSD d'orientation cristallographique de l'échantillon déformé à 1000°C. En effet, on n'observe pas d'orientation préférentielle des grains cristallins. Nous ne montrons cette cartographie que pour cet échantillon car le résultat est le même pour les échantillons déformés aux autres températures. On n'observe pas non plus d'allongement préférentiel des grains perpendiculairement à l'axe de compression. 20% de déformation est probablement trop faible pour induire un tel phénomène.

L'échelle de couleur des cartographies de taille de grains est la même pour l'ensemble des images, les petits grains jusqu'à une taille d'environ 2  $\mu\text{m}$  sont de couleur bleue, jusqu'à 6  $\mu\text{m}$  ils sont verts puis jaunes et finalement les grains de 10  $\mu\text{m}$  sont rouges. Notons que pour

une meilleure visibilité, l'échantillon déformé à 1100°C (Figure V-8-d) comporte des grains de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , mais qui ont tout de même été colorés en rouge.

La Figure V-9 montre les histogrammes de taille de grains de ces échantillons. Ces histogrammes présentent la fraction surfacique qu'occupent les grains en fonction de leur taille. La taille de grains moyenne d'un échantillon a été choisie comme étant le maximum de l'histogramme, c'est à dire la taille de grains occupant le maximum de surface. Pour l'état initial la taille moyenne des grains est de 2,75  $\mu\text{m}$  (Figure V-9-a), pour l'état déformé à 900°C elle est légèrement plus petite et vaut 2,25  $\mu\text{m}$  (Figure V-9-b), à 1000°C elle augmente légèrement à 2,75  $\mu\text{m}$  (Figure V-9-c) et à 1100°C on observe une distribution bimodale de taille grains (Figure V-9-d) avec une population de petits grains de 3,75  $\mu\text{m}$  et de gros grains pouvant aller jusqu'à 18  $\mu\text{m}$ . Cette distribution bimodale peut être vue clairement sur l'histogramme de tailles de grains sur la Figure V-9-d.

Sur la Figure V-9-e, on peut voir un histogramme qui présente le nombre de grains en fonction de leur taille pour un échantillon déformé à 1100°C. On remarque que la distribution bimodale n'est pas mise en valeur dans ce type de représentation qui donne trop d'importance aux petits grains, qui sont très nombreux.



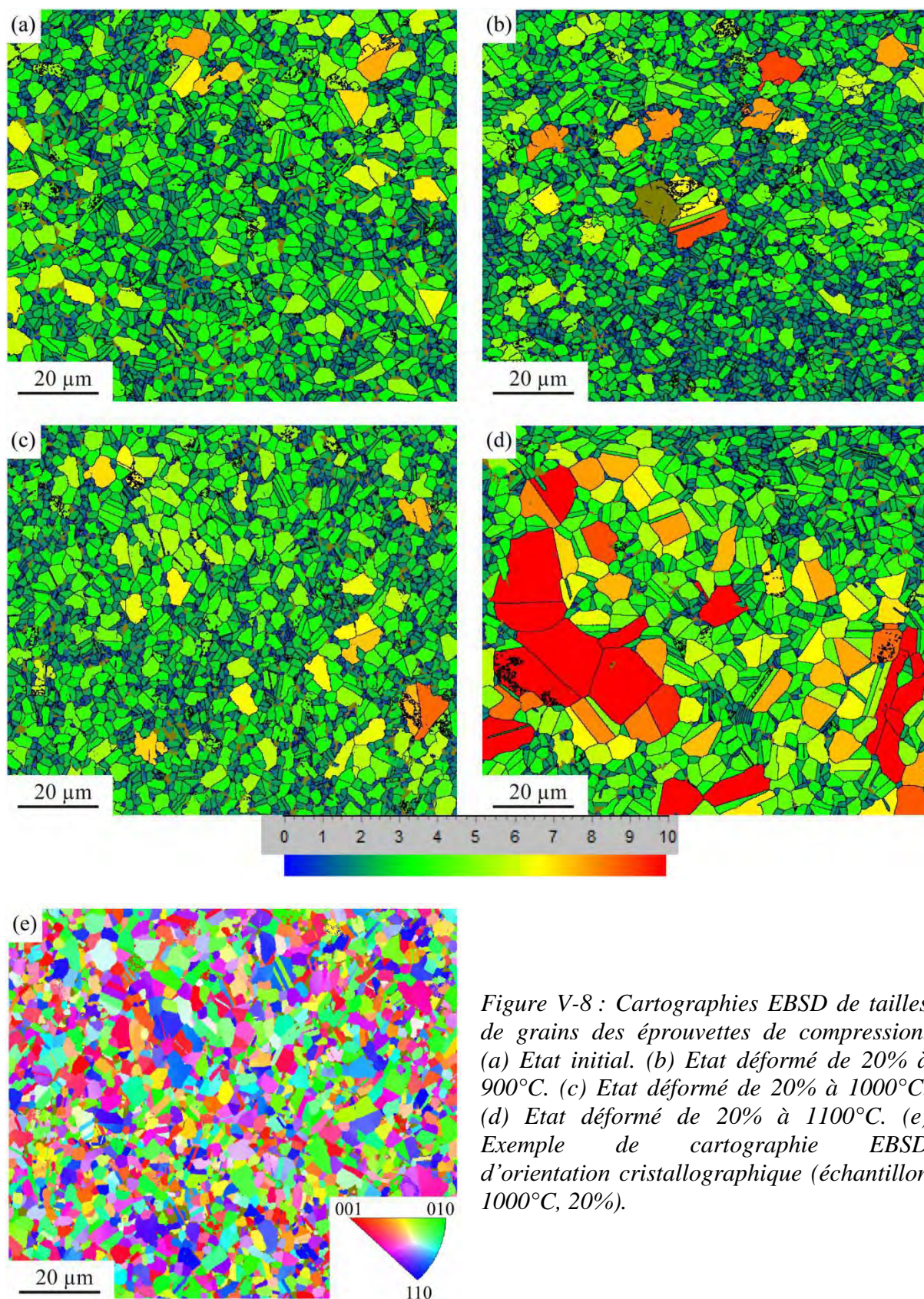


Figure V-8 : Cartographies EBSD de tailles de grains des éprouvettes de compression. (a) Etat initial. (b) Etat déformé de 20% à 900°C. (c) Etat déformé de 20% à 1000°C. (d) Etat déformé de 20% à 1100°C. (e) Exemple de cartographie EBSD d'orientation cristallographique (échantillon 1000°C, 20%).



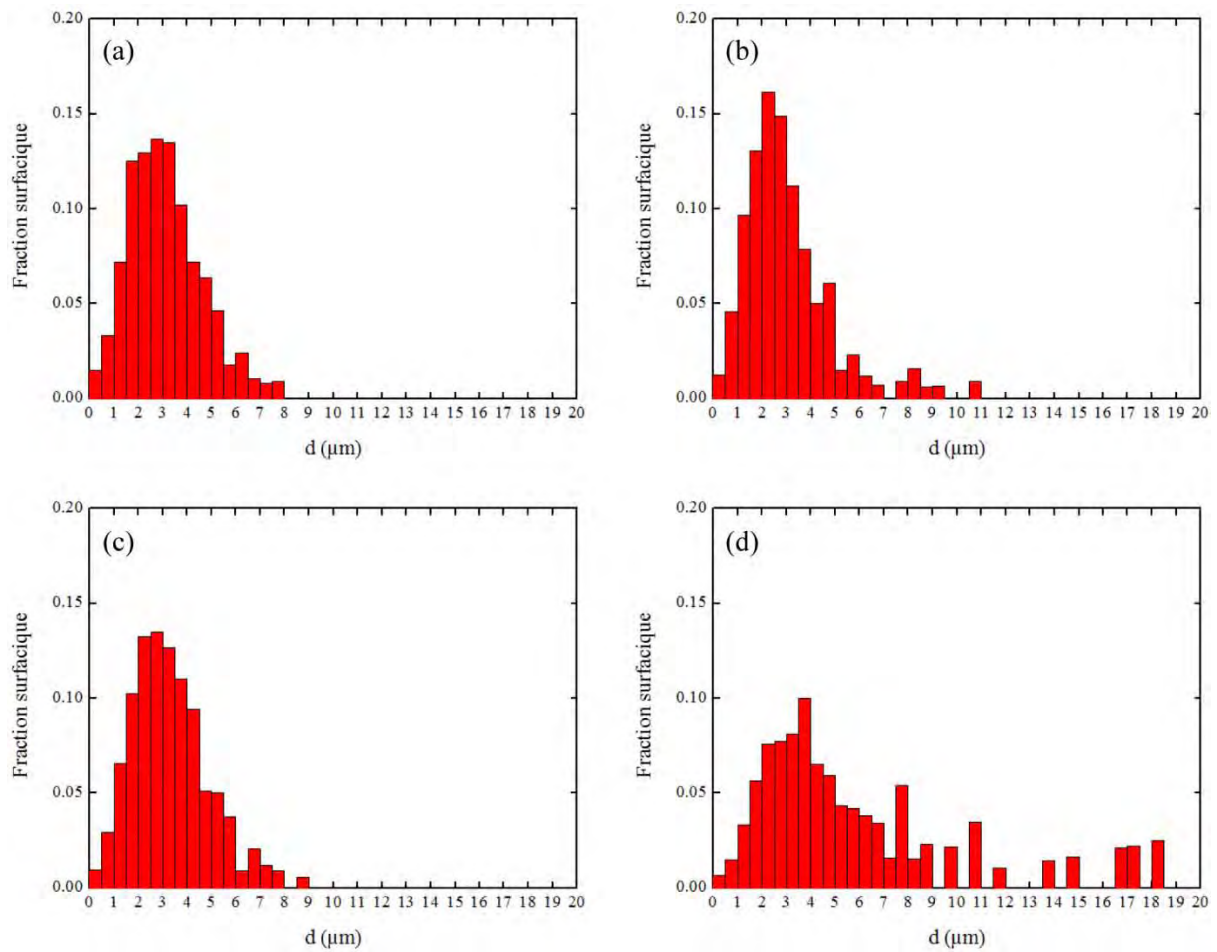
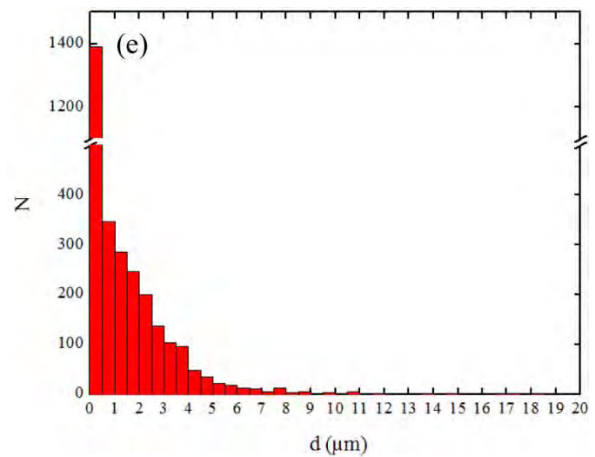


Figure V-9 : Histogrammes donnant la fraction surfacique occupée par chaque classe de taille de grains (valeurs de fractions surfaciques normalisées à 1). (a) Etat initial. (b) 900°C, 20%. (c) 1000°C, 20%. (d) 1100°C, 20%. (e) Histogramme donnant le nombre de grains  $N$  en fonction de leur classe de taille, pour l'état déformé à 1100°C.





## V.5 - Mécanismes de déformation

Ici, nous allons présenter l'étude de l'état de déformation ainsi que les mécanismes microscopiques de déformation dans le TiAl ayant subi les essais de compression à chaud. Nous avons étudié les états extrêmes, c'est-à-dire les états déformés à 900°C et 1100°C.

### V.5.1 - Evolution de l'état de déformation

Pour connaître la répartition de la déformation à l'échelle de plusieurs micromètres, nous avons pris une cinquantaine de photos au microscope électronique en transmission, sans changer l'inclinaison du porte-objet. Nous avons effectué ceci sur l'état initial, ainsi que sur les états déformés de 20% à 900°C et 1100°C.

#### a) Etat initial

La Figure V-10 montre la microstructure de l'état initial. Cet état est composé de grains recristallisés ainsi que de grains contenant une forte densité de dislocations et d'autres dans lesquels la densité de dislocations est modérée. La Figure V-11 représente une cartographie des zones recristallisées et déformées. Dans cette zone, environ 2/3 de la surface est recristallisée (zones non colorées), le reste de la surface est déformée (zone colorée). Cette cartographie a été construite en regardant grain par grain la densité de dislocations et en la classant en trois catégories : des grains recristallisés, des grains contenant une densité de dislocations modérée et des grains fortement déformés. Les images de la Figure V-14 montrent des agrandissements de grains de ces trois catégories provenant de la zone montrée sur la Figure V-10. Le grain moyennement déformé (image 2) contient un sous joint en formation et le grain fortement déformé (image 3) est maclé et contient une forte densité de dislocation. Notons que le tiers de la surface de la zone observée, occupée par les grains déformés, correspond à la déformation qui vient de l'élaboration par SPS.

#### b) Etat déformé de 20% à 900°C

La Figure V-12 montre la microstructure de l'échantillon déformé de 20% à 900°C. On observe que cette microstructure est très déformée. Notons que d'aussi importantes déformations rendent l'observation par MET très difficile, en raison de la forte densité de dislocation qui rend le contraste cristallin extrêmement confus. Les images 1 et 2 de la Figure V-15 montrent des exemples à plus fort grandissement de cet état très déformé. Néanmoins, nous avons également observé quelques grains recristallisés comme ceux marqués avec la lettre R sur la Figure V-15-3. Un autre exemple de recristallisation peut être vu sur les images 4 et 5 de la Figure V-15 où on remarque des joints de grain courbés. Ces joints de grain séparent un grain recristallisé d'un grain déformé. La convexité de ces joints de grains est tournée vers les zones déformées, ce qui indique une migration du joint en direction de la

zone déformée. Ces joints de grains sont repérés par une flèche sur les images. Ceci est un mécanisme typique de recristallisation comme montré sur la Figure V-16. [Humphreys 2004].

**c) Etat déformé de 20% à 1100°C**

La Figure V-13 montre la microstructure de l'échantillon déformé de 20% à 1100°C. On observe que cette microstructure apparaît très recristallisée. La Figure V-17-1 montre à plus fort grossissement des grains vierges de dislocations. Cet échantillon est marqué également par la présence de cellules de restauration comme on peut le voir sur la Figure V-17-2. Enfin, la Figure V-17-3 montre que quelques grains très déformés subsistent.

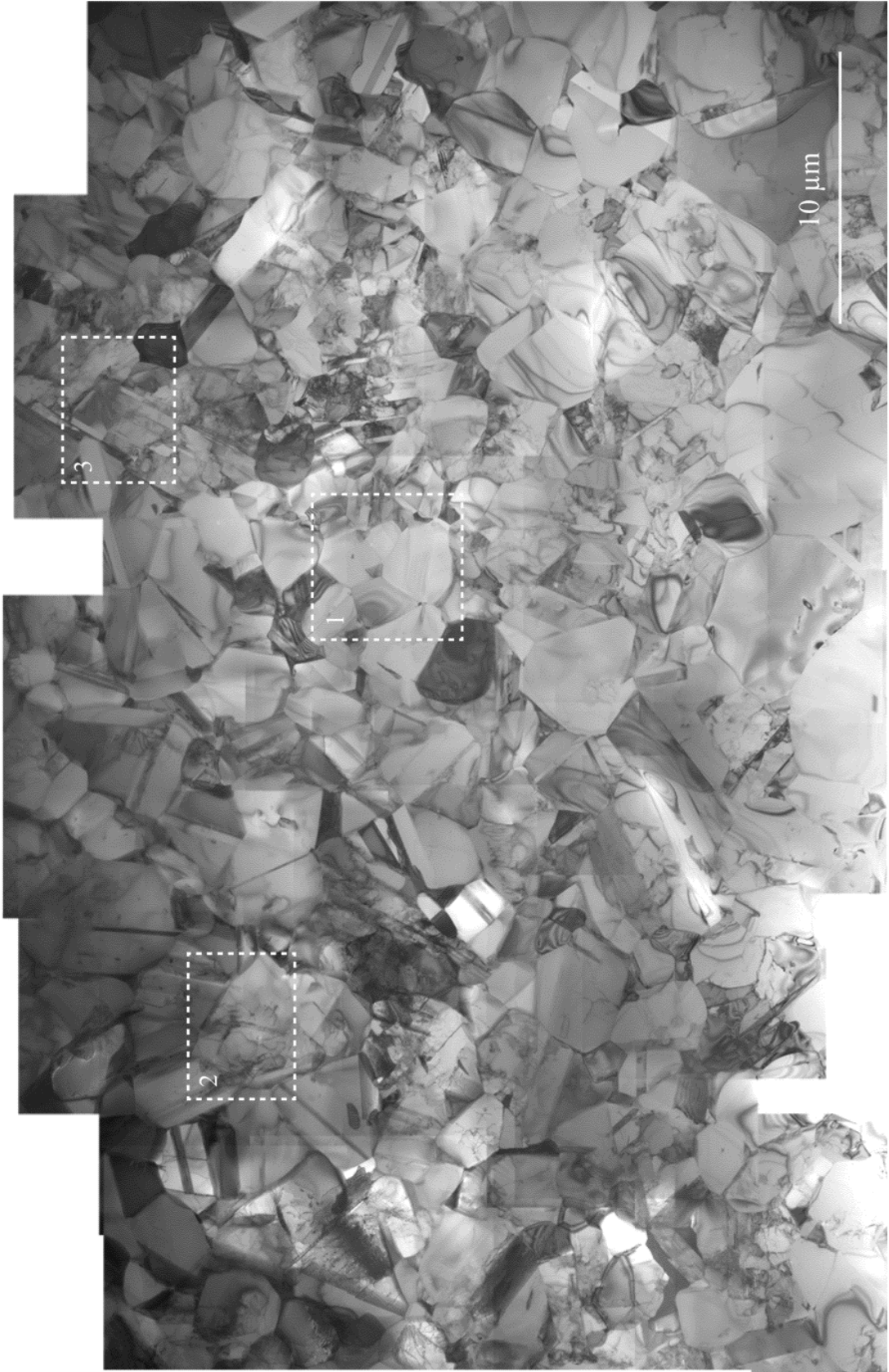
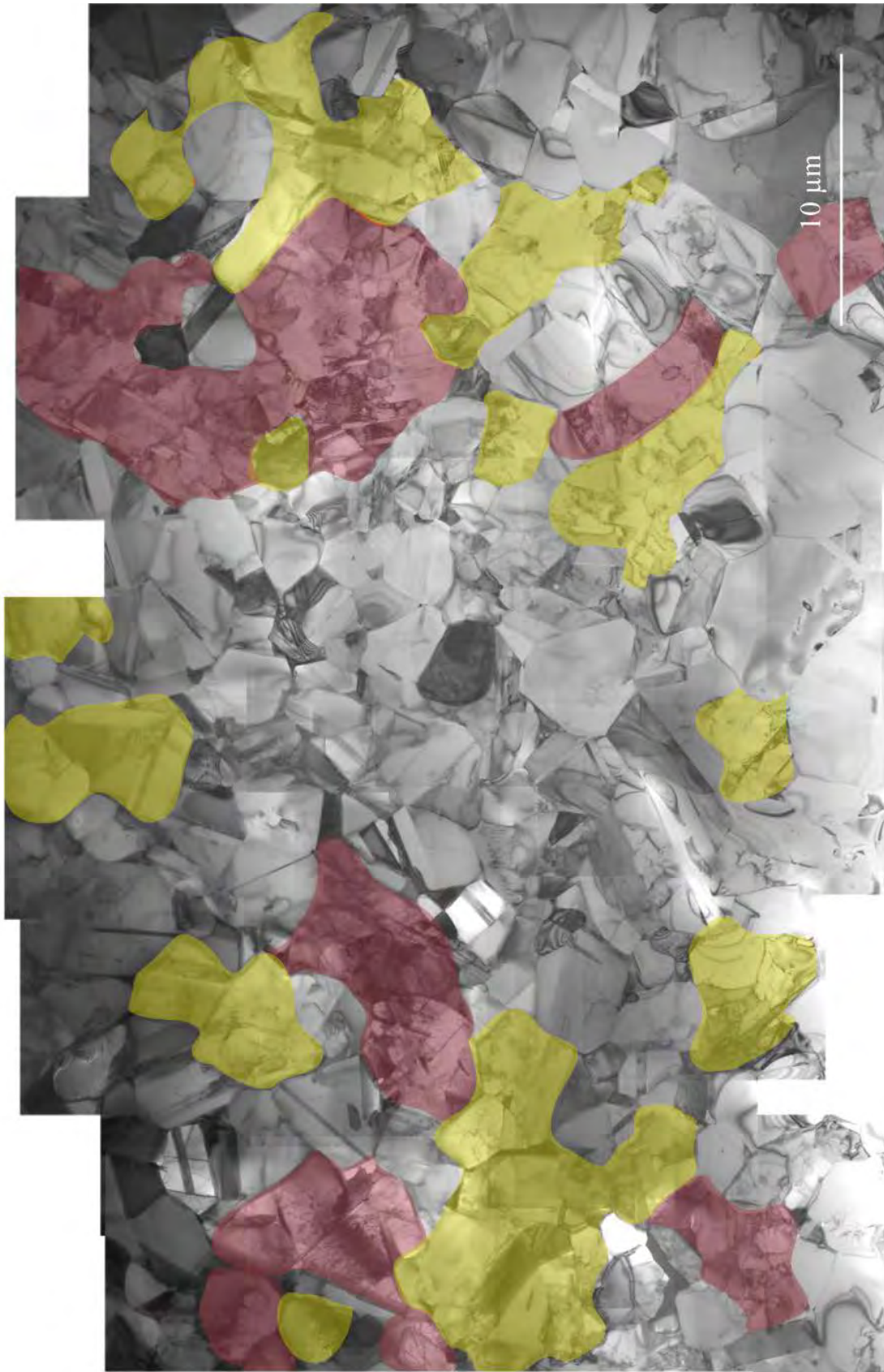


Figure V-10 : Image MET d'une zone étendue de l'état initial. Les zones repérées par des pointillés blancs sont présentées à plus fort grandissement Figure V-14.



*Figure V-11 : Même zone que la Figure V-10, avec colorées en jaune les zones présentant une densité de dislocations modérée, et en rouge les zones contenant de fortes densités de dislocation. Les zones non colorées ne présentent pas ou peu de dislocations, et sont donc recristallisées.*

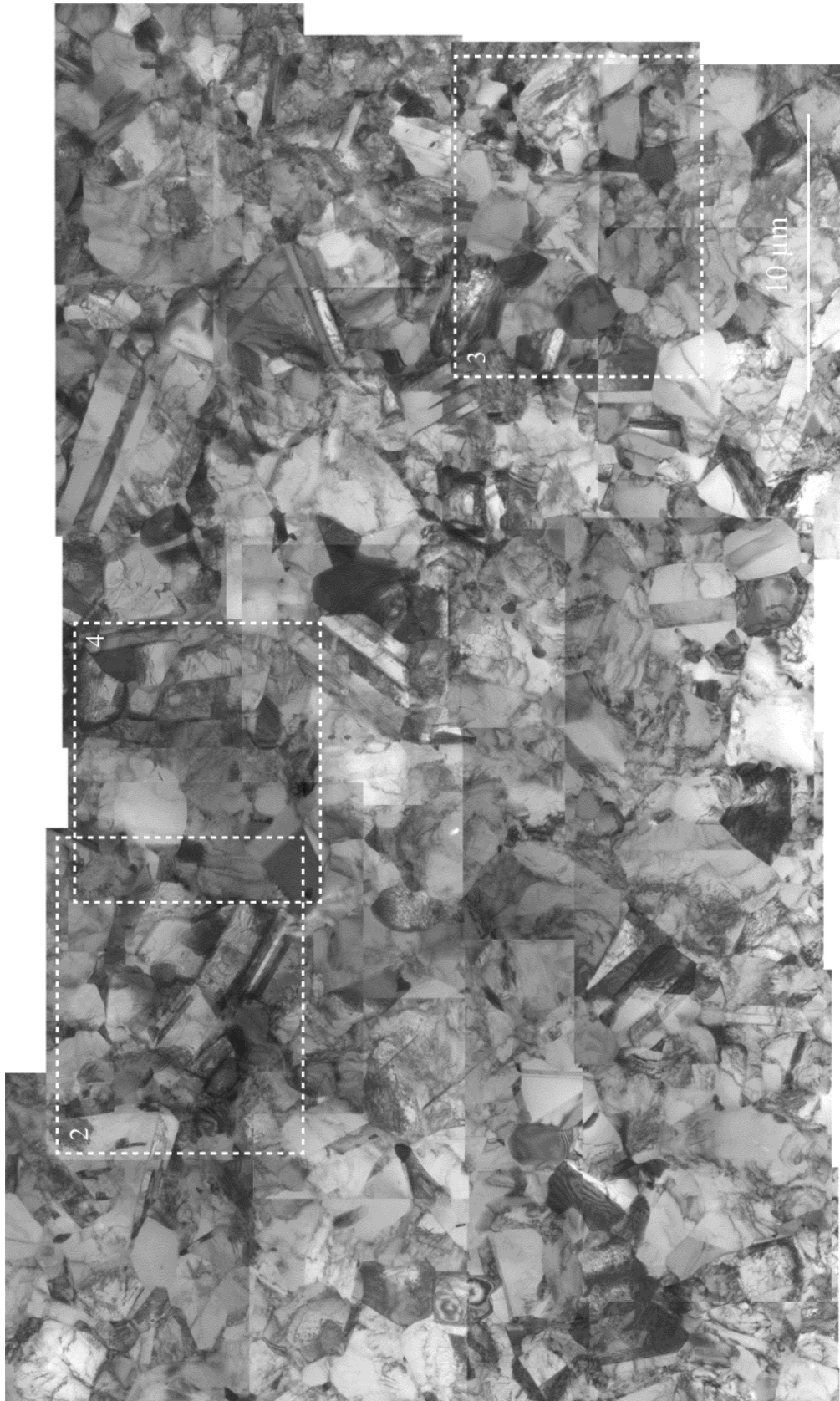
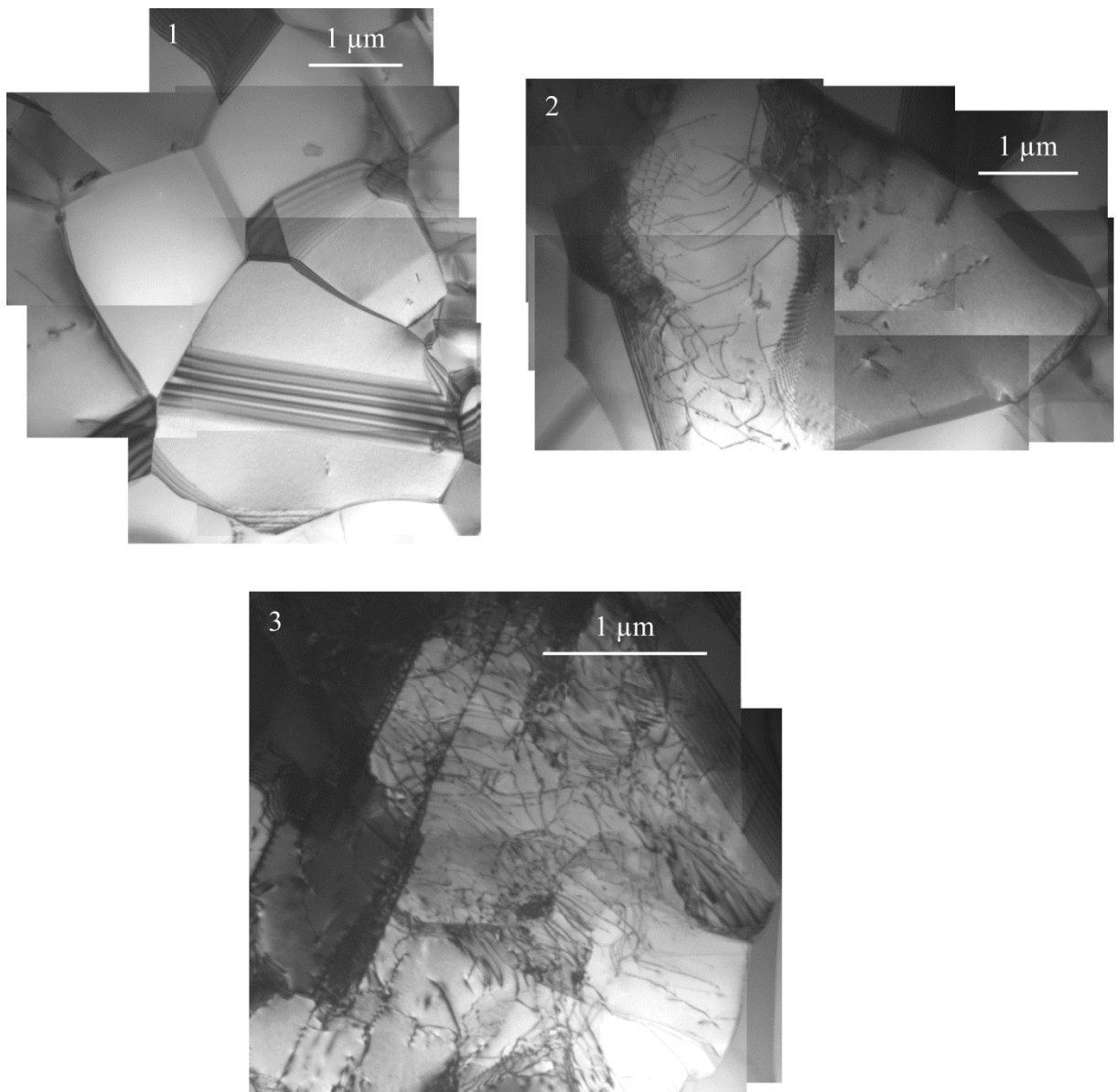


Figure V-12 : Image MET d'une zone étendue de l'état déformé de 20% à 900°C. Les zones repérées par des pointillés blancs sont présentées à plus fort grandissement.

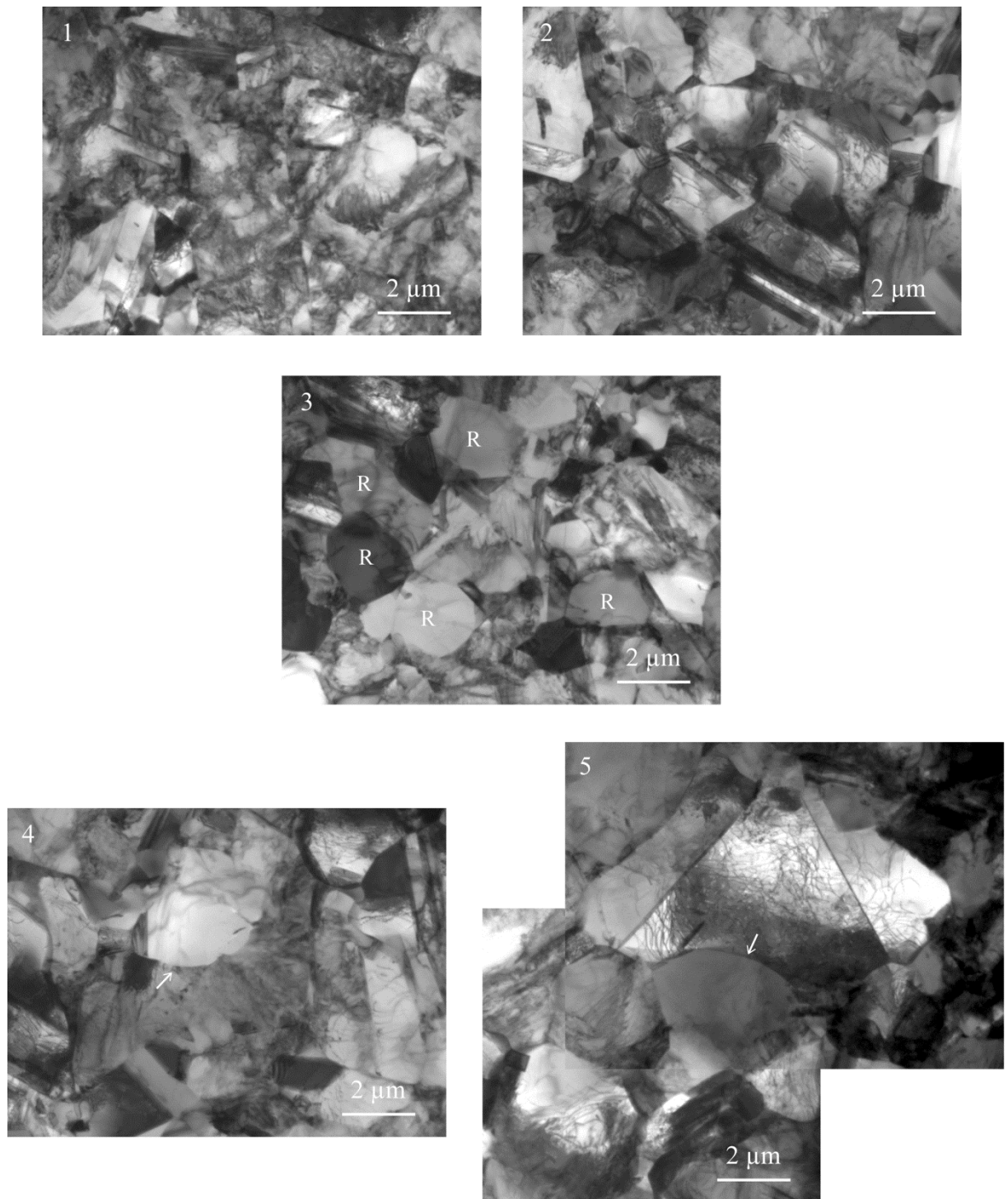




*Figure V-13 : Image MET d'une zone étendue de l'état déformé de 20% à 1100°C. Les zones repérées par des pointillés blancs sont présentées à plus fort grandissement.*



*Figure V-14 : Agrandissements des zones repérées par des pointillés blancs sur la Figure V-10 (état initial). 1 : grains recristallisés. 2 : grains présentant une densité de dislocations modérées. 3 : grains présentant de fortes densités de dislocations.*



*Figure V-15 : 1, 2, 3 et 4 : agrandissements des zones repérées sur la Figure V-12 (état déformé de 20% à 900°C). Les zones 1 et 5 se trouvent sur le même échantillon, mais dans des zones non couvertes par la Figure V-12. 1 : Grains contenant de fortes densités de dislocations. 2 : grains maclés. 3 : grains recristallisés, notés R. 4 et 5 : exemples de germes de recristallisation, présentant un joint de grains courbé (flèches) dont la convexité est tournées vers les zones déformées.*



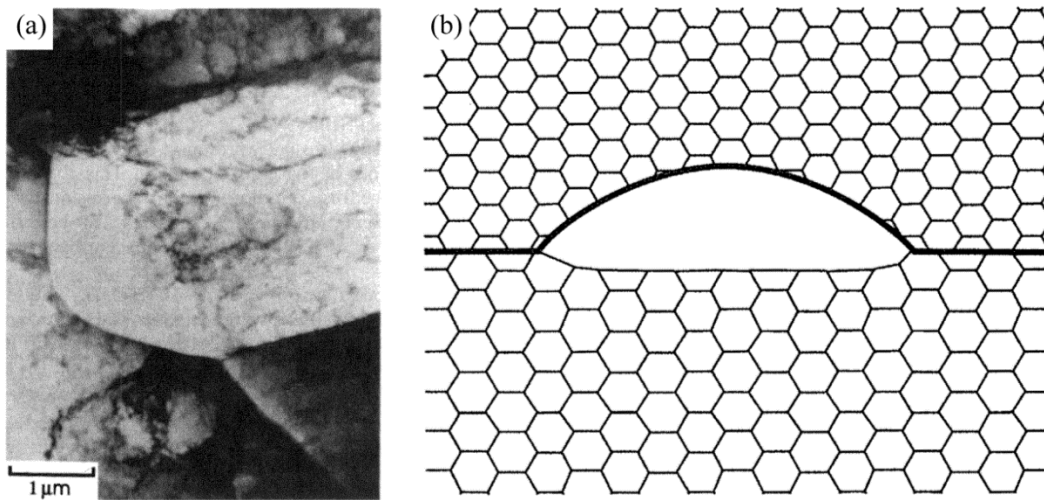


Figure V-16 : Exemple de germe de recristallisation, présentant un joint de grains courbé dont la convexité est tournée vers une zone déformée adjacente. (b) Schéma montrant un germe de recristallisation, dont un joint de grain présente une courbure dont la convexité est tournée vers les zones très déformées situées en haut [Humphreys 2004].

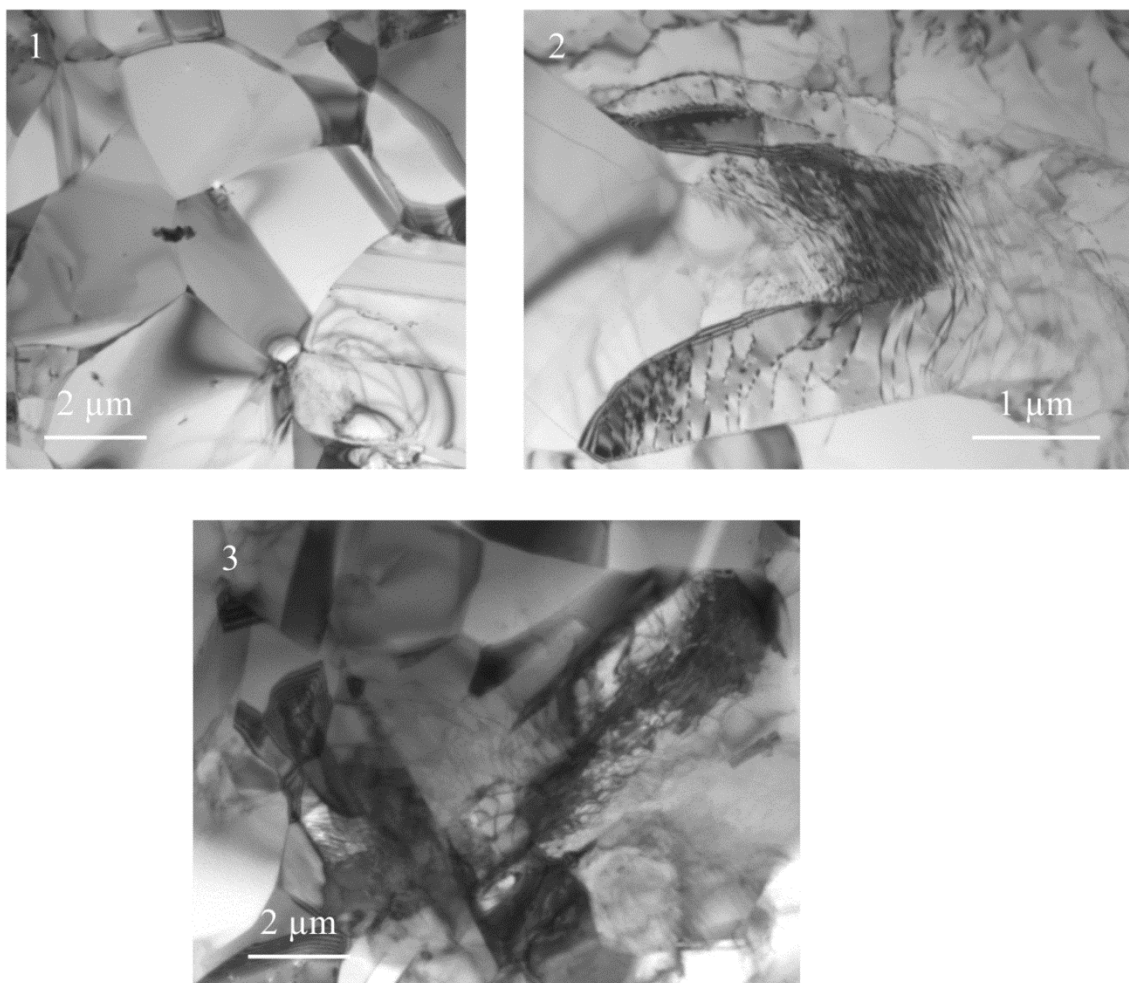


Figure V-17 : 1 et 3 : agrandissements des zones repérées par les pointillés blancs sur la Figure V-13 (état déformé de 20% à 1100°C). La zone 2 se trouve sur le même échantillon, mais dans une zone non couverte par la Figure V-13. 1 : Grains recristallisés. 2 : cellule de restauration. 3 : grains contenant de fortes densités de dislocations.

### V.5.2 - Mécanismes microscopiques de déformation

Ici, nous allons analyser en détail les différentes populations de dislocations dans les états déformés précédemment montrés, et ainsi caractériser les mécanismes microscopiques de déformation.

#### a) Etat déformé à 900°C

Une observation plus attentive de la déformation montre une forte concentration de macles (Figure V-18), des grains contenant une très forte densité de dislocations ainsi que des grains moins déformés contenant deux populations de dislocations.

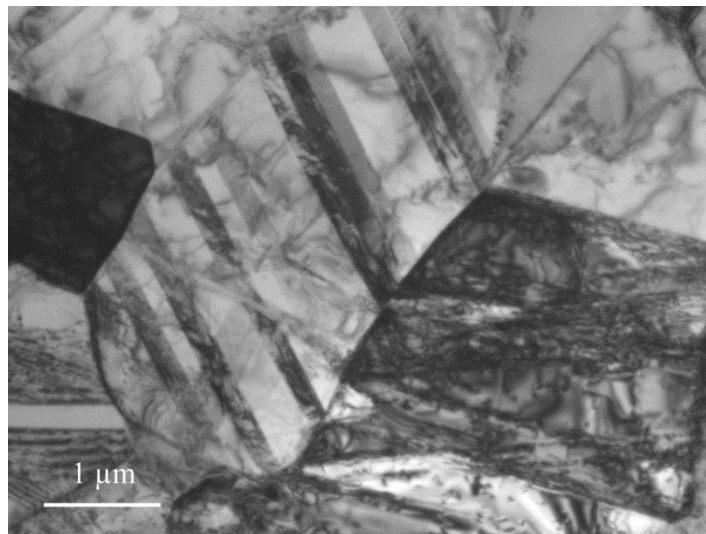


Figure V-18 : Exemples de grains fortement maclés dans l'état déformé de 20% à 900°C.

#### Population 1

La population 1 (Figure V-19) est caractérisée par des dislocations ordinaires courbées, sans les points d'épinglages typiques des dislocations vis dans le TiAl [Couret 1999]. Ces dislocations n'ont pas de caractère très prononcé, mais ont un segment ayant tendance à s'aligner selon la direction vis.

Nous avons voulu déterminer le plan de déplacement de ces dislocations en utilisant la méthode décrite dans la thèse de Malaplate [Malaplate 2003]. La Figure V-19 montre une partie des boucles sous différentes inclinaisons du porte-objet. Le vecteur de Burgers de ces boucles est  $a/2[110]$ . Une de ces dislocations a été choisie pour être étudiée. Les extrémités de la dislocation ont été orientées suivant l'axe d'inclinaison du porte-objet afin que la trace de la boucle soit orientée selon l'axe Nord-Sud de l'abaque de Wulff (Figure V-21). La largeur apparente de la boucle est mesurée au même endroit de la boucle pour les différentes inclinaisons. Cette largeur est matérialisée par le trait noir sur les images de la Figure V-19. La Figure V-20 reporte la largeur apparente en fonction de l'angle d'inclinaison. On obtient

une courbe sinusoïdale dont le maximum se situe environ pour une inclinaison de  $-14^\circ$ . Le plan de la boucle est donc un plan qui serait couché pour une inclinaison de  $-14^\circ$  sur la projection stéréographique. Il est reporté en trait bleu, son pôle est noté B. Le plan de glissement le plus proche du plan de la boucle et ayant une trace proche est situé à  $20^\circ$ . C'est le plan  $(1\bar{1}\bar{1})$ , il est noté G (trait rouge). Il apparaît donc que la boucle analysée n'est pas située dans un plan de glissement de type  $\{111\}$  ou dans un plan composite de glissement dévié. Ce plan n'est pas non plus un plan de montée pure. Ce type de configuration a été analysé en détail dans la thèse de Malaplate, qui a montré que le plan de la boucle est un plan de montée mixte. Nous en concluons que le plan de déplacement des dislocations de la population 1 se fait par un mouvement de montée mixte, composite entre le glissement et la montée. Nous avons étudié plusieurs exemples de ce type de dislocations. Le résultat est toujours un plan de montée mixte, avec une composante de montée plus ou moins importante.

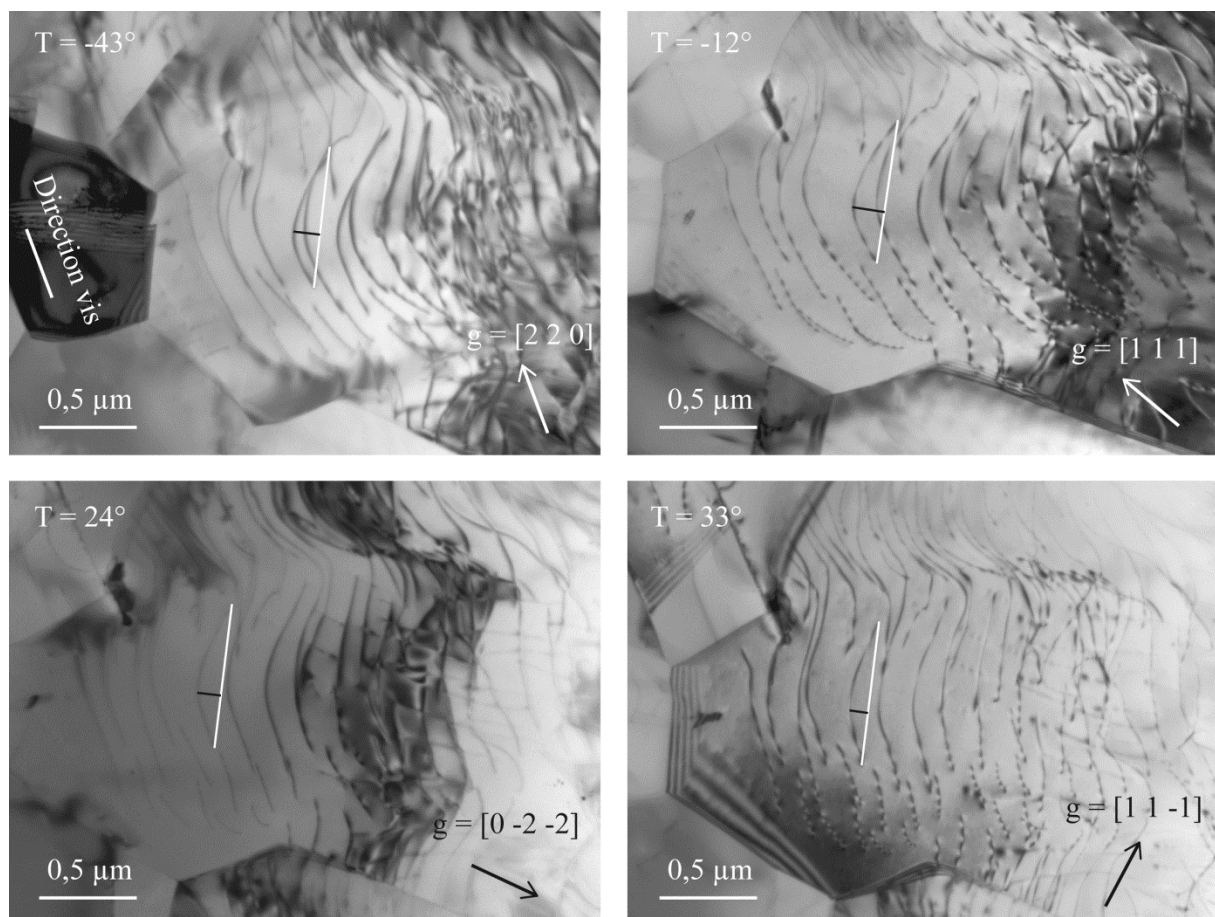


Figure V-19 : Boucles de dislocations de la population 1 observées sous différentes inclinaisons. La trace de la boucle étudiée est matérialisée par le trait blanc et a été placée parallèlement à l'axe d'inclinaison du porte échantillon. La longueur apparente est matérialisée par le trait noir. La direction vis est montrée sur l'image prise pour une inclinaison  $-43^\circ$ .

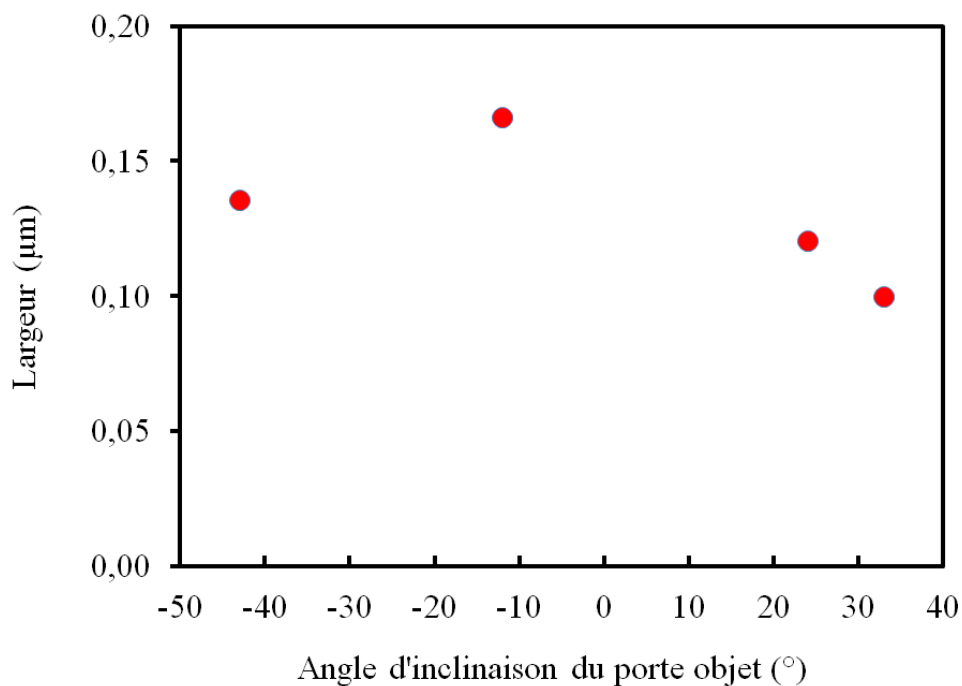


Figure V-20 : Variation de la largeur apparente en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet pour une boucle de dislocation de la Figure V-19.

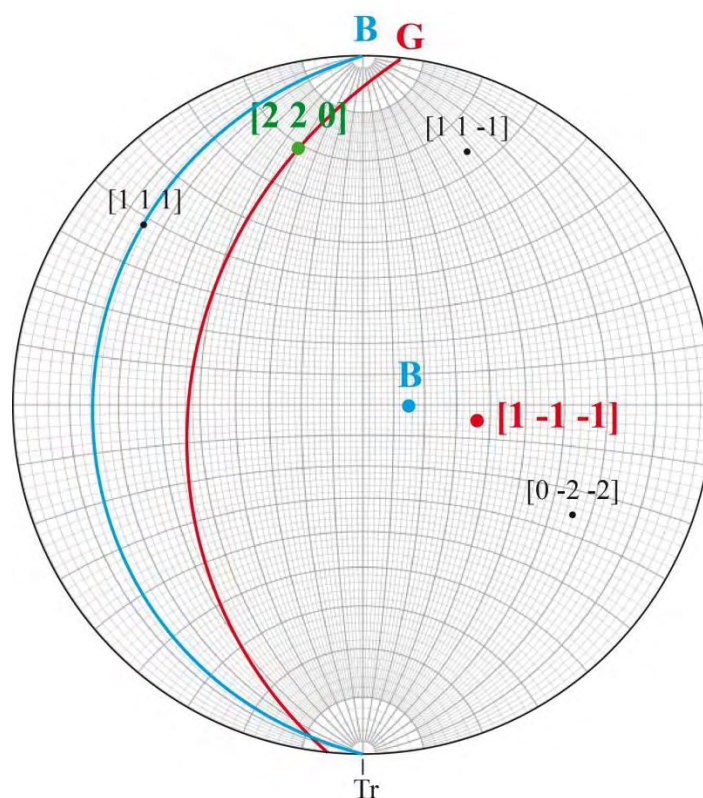


Figure V-21 : Projection stéréographique sous inclinaison nulle de l'échantillon de la Figure V-19. B est le plan de la boucle, G le plan de glissement le plus proche et compatible avec l'orientation de la trace. Les vecteurs diffractions correspondants aux quatre images sont également reportés.

Par ailleurs, nous avons remarqué sur plusieurs exemples que cette population 1 est associée à la présence d'un sous-joint de grain en formation.

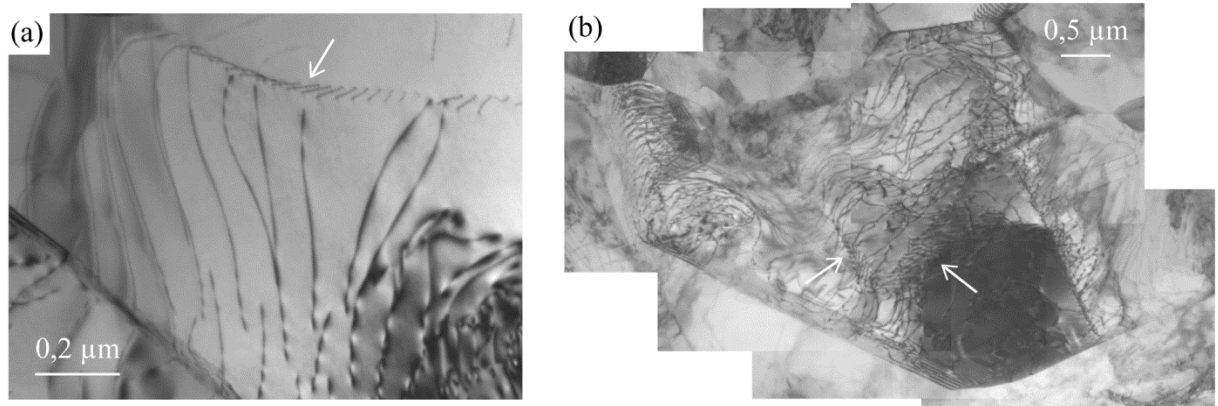


Figure V-22 : Dislocations de la population 1 (état déformé de 20% à 900°C) organisées en sous-joints (flèches).

### Population 2

Sur la Figure V-23, on peut voir les dislocations qui constituent la population 2. Cette population est composée de trois morphologies de dislocations ordinaires.

Les dislocations notées H ont une morphologie d'hélice, par analogie avec des études antérieures [Kad 1994, Appel 1997]. Ces dislocations sont constituées d'un segment vis, et d'une boucle de caractère mixte. Cette morphologie a été associée à un mécanisme de glissement pour les segments vis et de montée pour la boucle [Kad 1994].

Les dislocations notées G comprennent un long segment vis rectiligne parfois avec des points d'épingleage. Cette morphologie est associée à un mécanisme de glissement [Couret 1999, Viguier 1995]. Les nombreux boucles et débris présents sur l'image sont le signe de mécanisme de glissement dévié [Viguier 1995, Sriram 1997].

On observe enfin des dislocations courbées comme celles notées B. Pour connaître dans quel plan se trouvent ces dislocations et donc le mécanisme de déformation, il faut mener des expériences d'inclinaisons comme cela a été effectué pour les dislocations de la population 1. Ces boucles peuvent en effet se situer dans un plan de glissement ou plan de glissement dévié ou elles peuvent se trouver dans un plan de montée ou montée mixte, comme celles de la population 1. Les segments de ces boucles orientés dans la direction vis se déplacent par glissement. Nous avons effectué l'expérience d'inclinaison sur la boucle notée B en jaune. La mesure de largeur apparente sous différentes inclinaisons du porte-objet ne montre ni de minimum, ni de maximum sur un intervalle angulaire de 80° (Figure V-24). Ceci montre que très probablement cette boucle n'est pas contenue dans un seul plan et donc il pourrait s'agir de segments d'hélices.

En résumé, ces observations montrent des mécanismes de déformation par glissement et par montée (pure ou mixte).

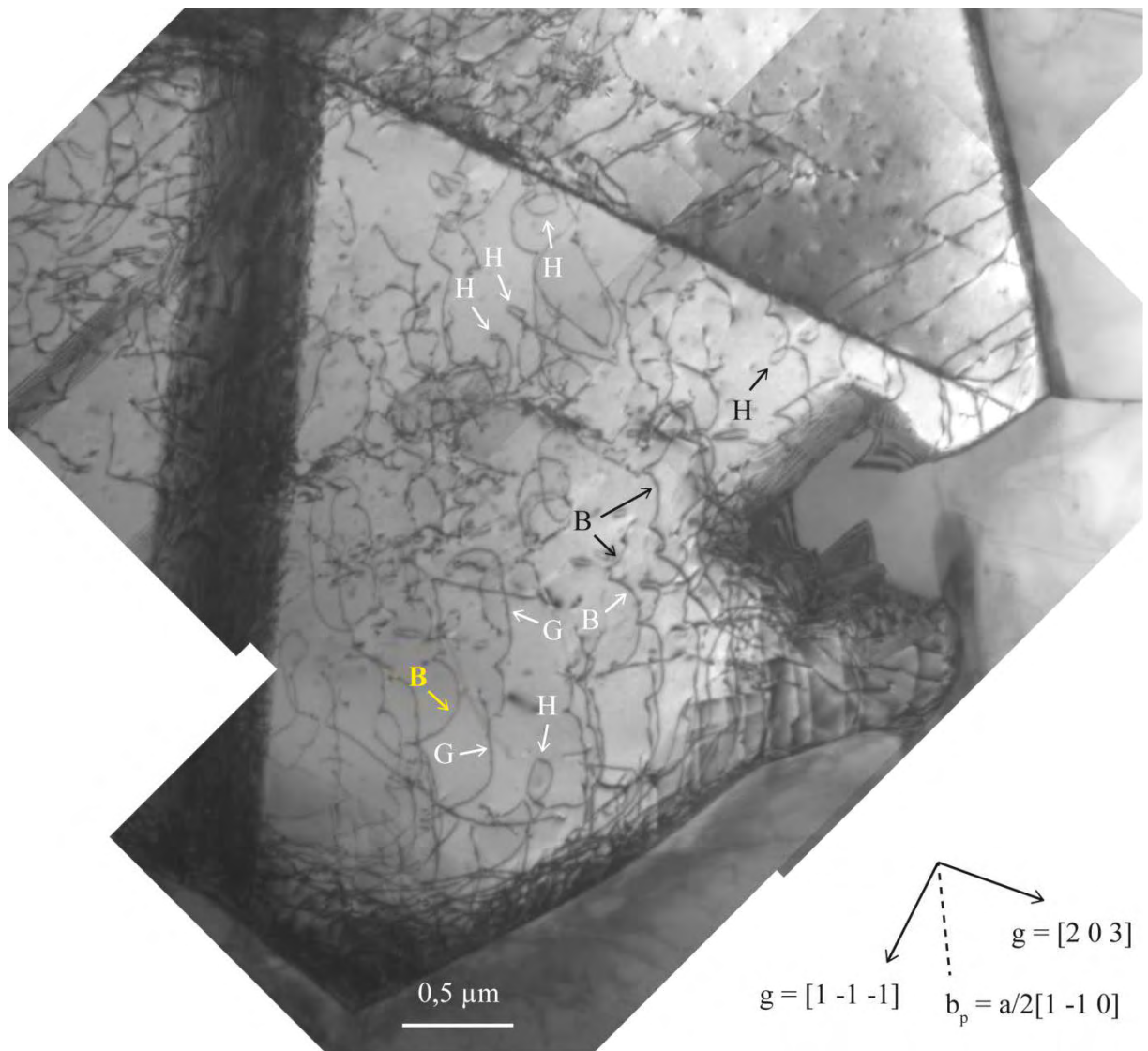


Figure V-23 : Dislocations de la population 2 (état déformé de 2% à 900°C). H : hélices. G : dislocations vis ordinaires. B : dislocations courbées. La dislocation indiquée en jaune a servi à l'expérience d'inclinaison reportée Figure V-24.



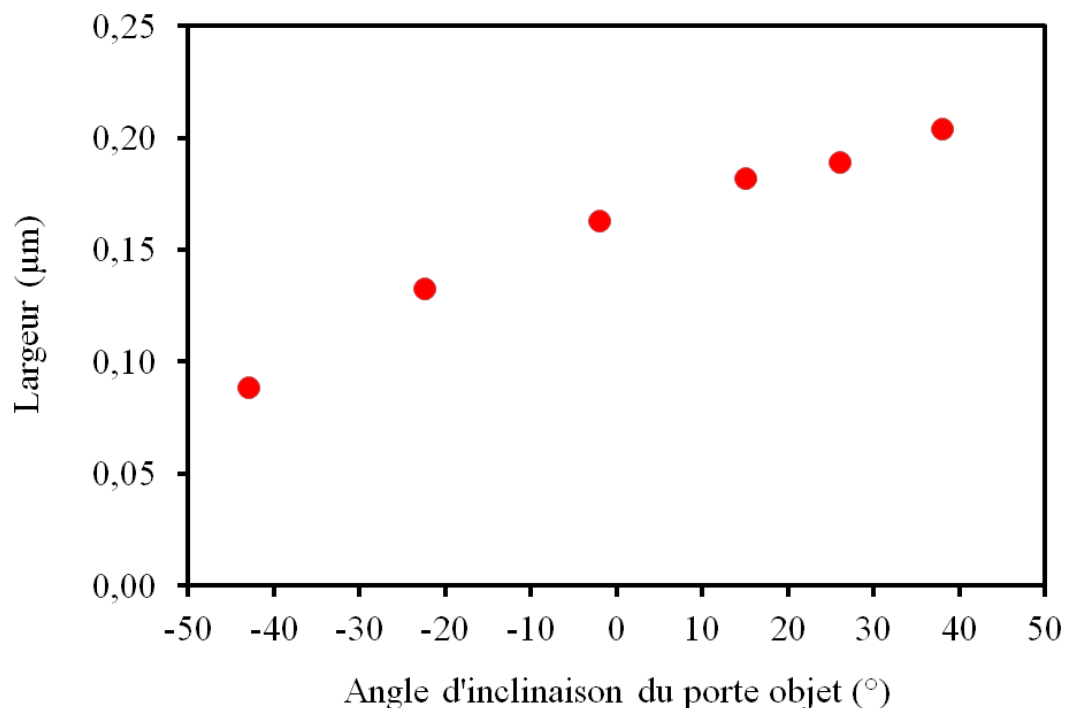


Figure V-24 : Variation de la largeur apparente en fonction de l'angle d'inclinaison du porte-objet pour une boucle de dislocation de type B de la Figure V-23.

#### Evolution entre 2% et 20% de déformation

A 2% de déformation, les deux populations sont visibles. En revanche, à 20% de déformation, la population 1 semble être plus fréquente et la densité de dislocations qui la compose beaucoup plus élevée. Ceci sera discuté plus loin. Notons que nous avons remarqué très peu de superdislocations.

#### b) Etat déformé à 1100°C

Dans les quelques zones déformées qui subsistent dans cet état, les populations 1 et 2 sont également visibles (la Figure V-25 montre un exemple de population 2). Nous n'avons pas observé de nouvelles populations de dislocations. Par analogie avec ce qui précède, les mécanismes de déformation à 1100°C sont donc également des mécanismes de montée mixte pour les dislocations de la population 1 et des mécanismes de glissement et montée (pure ou mixte) pour la population 2. Des macles sont également visibles mais elles sont beaucoup moins nombreuses que dans l'état déformé à 900°C. Notons également que quelques grains contenant une très forte densité de dislocations sont également présents dans la microstructure comme à 900°C. Des sous-joints sont également visibles (Figure V-25-b).

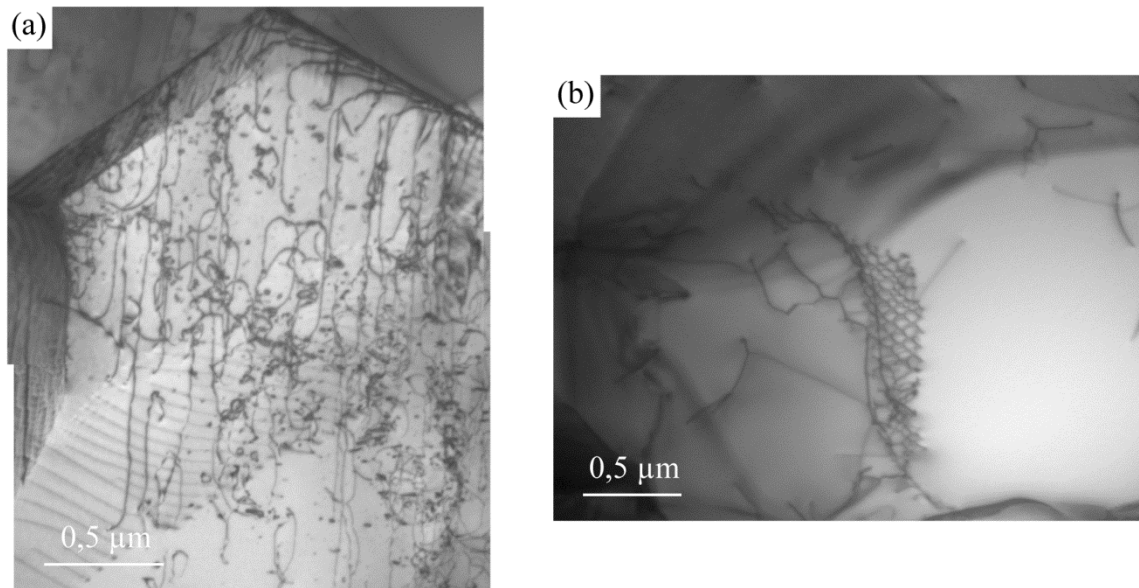


Figure V-25 : Micrographies par MET de l'état déformé à 1100°C. (a) Dislocations de la population 2. (b) Sous-joint. Les deux micrographies proviennent de l'échantillon déformé de 2%.

## V.6 - Discussion

Dans cette discussion, nous allons analyser le comportement mécanique à chaud des échantillons massifs de TiAl d'une part, et les microstructures d'autre part, dans le but de comprendre les mécanismes de déformation aux différentes échelles. Les principales observations de cette étude sont les suivantes. Au niveau macroscopique, sous fortes vitesses de déformation ( $10^{-3} - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), les courbes de traction montrent une contrainte d'écoulement constante ou en légère diminution après la limite d'élasticité. Les essais de sauts de vitesse ont permis de déterminer une valeur d'énergie d'activation d'environ 300 kJ/mol, et un exposant de contrainte variant de 5,5 à 900°C, à 2,3 à 1080°C. Au niveau de la microstructure, la taille de grains est stable (2-3 μm) entre l'état initial et les états déformés à 20% pour les échantillons déformés à 900°C et 1000°C. A 1100°C, une nouvelle population de gros grains (> 10 μm) apparaît, occupant environ 40% de l'échantillon. Nous pensons que cette population de gros grains ne résulte pas de la déformation mais d'un artefact dû à l'essai qui sera expliqué par la suite.

A 900°C, la microstructure est très majoritairement composée de grains présentant de fortes densités de dislocations et de macles, et quelques germes de recristallisation. A 1100°C, l'échantillon est composé en majorité de grains présentant un aspect recristallisé, sans dislocations. Enfin, les mécanismes microscopiques de déformation sont le maclage, le glissement et la montée et/ou montée mixte de dislocations ordinaires.



Nous allons maintenant discuter dans une première partie ces résultats par rapport à la bibliographie. Dans une seconde partie, nous interprèterons nos observations microstructurales.

### V.6.1 - Discussion en lien avec la bibliographie

#### a) Mécanismes faisant intervenir la diffusion

La déformation se produisant à haute température, et la taille des grains initiale étant relativement faible ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ), il est légitime de s'interroger sur la contribution des mécanismes diffusifs sur la déformation. Les modèles classiques sont ceux de la diffusion en volume (modèle de Nabarro-Herring), de la diffusion aux joints de grains (modèle de Coble) et de montée des dislocations [Kad 1994]. Le glissement aux joints de grains, qui fait intervenir la diffusion intergranulaire, sera traité séparément. Dans ces modèles, la force motrice pour la diffusion est la contrainte appliquée, qui conduit les atomes dans les faces en compression à diffuser vers les faces en tension, et *vice versa* pour les lacunes. En conséquence, les grains se compriment dans la direction de la contrainte, si cette dernière est de compression. Nous effectuons ici des calculs d'ordres de grandeurs de cinétiques de déformation, en utilisant des valeurs de coefficients de diffusion.

Le modèle de Nabarro-Herring relie la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  au coefficient de diffusion en volume  $D_v$  par l'expression suivante :

$$\dot{\epsilon} = B \frac{\Omega D_v \sigma}{d^2 kT} \quad (5)$$

avec  $B$  : constante numérique (égale à 16 pour des grains sphériques),  $\Omega$  : volume atomique ( $=V_m/N$ ,  $V_m$  étant le volume molaire de l'atome diffusant et  $N$  le nombre d'Avogadro),  $\sigma$  : contrainte à l'état stationnaire,  $d$  : diamètre moyen des grains et  $T$  : température absolue. Le coefficient de diffusion  $D_v$  retenu est celui de l'Al dans TiAl, dont une détermination aussi précise que possible a été effectuée par l'équipe d'Herzig [Herzig 1999]. Il présente une cinétique de diffusion plus lente que le Ti. Néanmoins, les valeurs de  $D_v$  pour l'Al ont été calculées théoriquement à partir de valeurs expérimentales de diffusion de marqueurs de Ti dans TiAl, à l'aide de l'équation de Darken-Manning. En effet, il n'existe pas d'isotope d'Al permettant de jouer le rôle de marqueur. La valeur du coefficient de diffusion de l'Al est donc une estimation.

Les valeurs de vitesses de déformation ont été calculées pour les trois températures d'essais, en utilisant :  $V_m = 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Elles sont reportées dans le tableau V-4. On constate des différences de vitesses de déformation expérimentale et théorique d'un à deux ordre de grandeur environ. Ceci tendrait à écarter le mécanisme de Nabarro-Herring.

Cependant, compte tenu de l'incertitude sur la valeur du coefficient de diffusion, il n'est pas possible, sur la base de ces calculs, de l'exclure complètement.

Le modèle de Coble, quant à lui, repose sur des flux de matière dans les joints de grains. L'expression donnant la vitesse de déformation est la suivante :

$$\dot{\epsilon} = B' \frac{\Omega \delta D_j \sigma}{d^3 kT} \quad (6)$$

avec  $B'$  : constante numérique,  $\delta$  : épaisseur du joint dans laquelle s'effectue la diffusion et  $D_j$  : coefficient de diffusion aux joints de grains. La pertinence de ce modèle est difficile à évaluer, en raison de l'absence de données quantitatives sur la diffusion aux joints de grains dans TiAl. Nous pensons néanmoins que la valeur d'énergie d'activation apparente mesurée dans nos expériences,  $\approx 300$  kJ/mol, est probablement incompatible avec un mécanisme de diffusion aux joints de grains, pour lequel est attendue une énergie d'activation plus faible d'un facteur deux environ par rapport à la diffusion en volume (égale à 360 kJ/mol, [Herzig 1999]).

Kad et Fraser [Kad 1994] proposent une analyse cinétique de déformation contrôlée par la montée des dislocations, basée sur le modèle de Groves et Kelly [Groves 1969]. La vitesse de déformation théorique donnée par ce modèle est la suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{D_v b \sigma^3}{\pi k T G^2} \left[ \ln \left( \frac{4G}{\pi \sigma} \right) \right]^{-1} \quad (7)$$

avec :  $b$  : vecteur de Burgers ( $= 2,83 \times 10^{-10}$  m),  $G$  : module de cisaillement ( $= 58,4$  GPa [Kad 1994]). Les valeurs théoriques calculées par ce modèle sont données tableau V-4. Elles sont inférieures d'un ordre de grandeur environ aux valeurs expérimentales. Compte tenu de l'incertitude sur  $D_v$ , une contribution de la montée des dislocations sur la cinétique de déformation, est possible, en termes d'ordres de grandeurs.

Notons que si la cinétique de déformation est contrôlée par des mécanismes mettant en jeu la diffusion en volume (mécanisme de Nabarro-Herring ou montée), son énergie d'activation doit être égale à celle de l'élément chimique diffusant le plus lentement, en l'occurrence l'Al, soit 360 kJ/mol. La valeur d'énergie d'activation apparente que l'on obtient expérimentalement, 300 kJ/mol, est compatible avec une telle hypothèse. Cependant, notons que pour le cas d'un mécanisme de Nabarro-Herring, l'exposant de contrainte  $n$  théorique vaut 1 (équation 6), alors que les valeurs expérimentales vont de 5,5 à 2,3. On est donc confronté à une mauvaise correspondance de la dépendance en contrainte entre théorie et expérience, comme habituellement observé dans ce genre d'analyse [Frost 1982]. Dans le cas du modèle de Kad et Fraser, la dépendance en contrainte est plus compliquée (équation 7), et une comparaison avec les valeurs expérimentales ne peut pas être effectuée aussi simplement.

En résumé, nous pensons qu'une contribution du mécanisme élémentaire de diffusion en volume de l'Al n'est pas à exclure, ce mécanisme conduisant à des cinétiques de déformation théoriques légèrement plus faibles que les cinétiques expérimentales, mais néanmoins dans des ordres de grandeurs proches, et ce, par les mécanismes de Nabarro-Herring et de montée des dislocations.

Tableau V-4. Vitesses de déformation de TiAl ( $\dot{\epsilon}$ ) en fonction de la température, par un mécanisme de Nabarro-Herring, et par un mécanisme de montée selon l'analyse de Kad et Fraser [Kad 1994], comparées aux valeurs expérimentales.

$T$ (°C)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ (MPa)	$D_v$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) [Herzig 1999]	$\dot{\epsilon}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) Nabarro- Herring	$\dot{\epsilon}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) Kad et Fraser [Kad 1994]	$\dot{\epsilon}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) Exp.
900	2,25	210	$10^{-17}$	$6 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$
1000	2,75	189	$10^{-16}$	$4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$
1100	3,75	76	$10^{-15}$	$7 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	$10^{-3}$

#### b) Limite d'élasticité et comportement superplastique

Les courbes de compression obtenues (Figure V-4 et Figure V-5) sont caractérisées par une limite d'élasticité qui diminue quand la température augmente, et par une contrainte d'écoulement stationnaire ou diminuant légèrement après la limite d'élasticité.

La diminution de la limite d'élasticité avec la température s'explique de manière classique par l'activation thermique : l'agitation thermique aide les dislocations à franchir les barrières de Peierls, ce qui fait diminuer la friction du réseau. Néanmoins, il est aussi possible d'envisager une influence de la taille de grains sur la limite d'élasticité, par un effet Hall-Petch. En effet, entre 1000°C et 1100°C, l'augmentation de taille de grains mesurée pourrait expliquer la diminution de limite d'élasticité par ce type d'interprétation.

La contrainte d'écoulement stationnaire est typique des alliages TiAl ayant un comportement superplastique (voir tableau V-1). La superplasticité s'observe pour des matériaux présentant de fortes valeurs de l'exposant de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation  $m = 1/n$  (ou inversement de faibles valeurs de  $n$ ), pour des raisons liées aux instabilités plastiques pendant la déformation [Gupta 2012, Blandin 1996]. Ainsi, la superplasticité est généralement associée à une valeur de  $n$  inférieure à environ 2,5 d'après Sherby [Sherby 1989]. Dans nos expériences, les valeurs de  $n$  sont de 5,5 à 900°C, 3,2 à 1000°C et à 2,3 à 1080°C. D'après ce critère, on peut penser que notre alliage présente un comportement superplastique à 1080°C et éventuellement à 1000°C, mais probablement pas à 900°C.

Ce type de comportement est souvent lié à une taille de grains de l'ordre du micromètre. Et de fait, plusieurs études montrent que des alliages TiAl superplastiques présentent des tailles de grains de cet ordre de grandeur (Voir tableau V-1). Nos observations montrent que la taille de grains est de 2 à 4  $\mu\text{m}$ , et qu'elle ne varie que légèrement entre les états initial et après compression à 900°C et 1000°C. A 1100°C, même si une population représentant environ 40% de la fraction volumique de l'échantillon est constituée de gros grains, les 60% restants sont occupés par des grains de 3,75  $\mu\text{m}$  en moyenne. Les échantillons étant constitués en totalité (état déformé à 1000°C) ou en majorité (état déformé à 1100°C) de grains de quelques  $\mu\text{m}$ , ils satisfont le critère de taille de grain micrométrique.

Une autre interprétation de la superplasticité liée à une taille de grain micronique a été donnée par Naziri *et al.* [Naziri 1969]. D'après ces auteurs, si la taille des grains est inférieure à la taille des cellules de restauration, les dislocations créées par la déformation seraient toujours annihilées dans les joints de grains, et aucun durcissement du matériau ne se produirait. Ce type d'interprétation pourrait correspondre aux observations effectuées par MET dans l'échantillon déformé de 20% à 1100°C. On peut en effet supposer que, pour la population de grains de taille moyenne 3,75  $\mu\text{m}$ , la taille des cellules de restauration est plus grande que la taille de grains. Ceci expliquerait que les grains contiennent très peu de dislocations, car sitôt émises par un joint de grain, les dislocations seraient rapidement absorbées par un autre joint du même grain. A 900°C, en revanche, de nombreuses observations de sous-joints formés par restauration de la microstructure écrouie suggèrent que la taille des cellules de restauration est, dans ce cas, inférieure à la taille de grains, ce qui conduirait à un comportement non-superplastique. Ceci serait cohérent avec la valeur d'exposant de contrainte élevée.

La superplasticité peut également être expliquée par la recristallisation dynamique de la microstructure. En effet, l'élimination des dislocations générées par la déformation, lors de la recristallisation, permet de rétablir la ductilité du matériau. Il en résulte, s'il existe un équilibre parfait entre écrouissage et recristallisation, un niveau de contrainte constant pendant toute la déformation plastique, qui peut ainsi se poursuivre indéfiniment. Il peut néanmoins y avoir un durcissement [Sun 2002], ou au contraire un adoucissement [Cheng 1992, Seetharaman 1997, Sun 2002, Lin 2004] si cet équilibre n'est pas parfait. Le comportement mécanique de nos échantillons fait apparaître un niveau de contrainte constant pour l'état déformé à 1100°C, et un léger adoucissement pour l'état déformé à 1000°C. Ces comportements mécaniques sont compatibles avec des mécanismes de recristallisation dynamique. Par ailleurs, nos observations microstructurales montrent clairement des preuves de mécanismes de recristallisation, comme discuté plus en détail par la suite.

En conclusion, le comportement mécanique à haute température (de 900°C à 1100°C) de nos échantillons résulte soit de glissement aux joints de grains, discuté maintenant, soit de déformation plastique accompagnée de restauration-recristallisation. Ce deuxième point sera discuté plus loin.

### **c) Glissement aux joints de grains**

Plusieurs auteurs interprètent le comportement superplastique d'alliages TiAl par des mécanismes de glissement aux joints de grains [Cheng 1992, Hsiung 2004, Imayev 2001, Jimenez 2005, Kim 2003, Lee 1995, Mishra 2000, Nieh 1999, Sun 2000, Wang 2006], souvent associés à des mécanismes d'accommodement par glissement et montée des dislocations. Un argument avancé pour justifier ces interprétations est une taille de grains de l'ordre de quelques microns pendant la déformation (voir tableau V-1). Ainsi, si la taille de grains initiale est plus importante, elle diminue au cours de l'essai pour atteindre ces valeurs [Sun 2000, Lin 2004]. Une taille de grains réduite est en effet nécessaire pour que les mécanismes de diffusion aux joints de grains, par lesquels s'opère le glissement, aient suffisamment d'influence. Néanmoins, nos moyens expérimentaux ne nous permettent pas d'avoir de preuve directe d'un tel mécanisme. L'observation par MET à 1100°C d'une microstructure constituée en grande partie de grains microniques et ne contenant pas de dislocations, serait néanmoins compatible avec ce mécanisme : le matériau se déformerait par rotation des grains les uns par rapport aux autres, sans qu'il y ait formation de beaucoup de dislocations. A 900°C néanmoins, la forte quantité de dislocations et de macles observées semble plus cohérente avec l'activation de mécanismes de plasticité. Nous observons également de nombreux indices de restauration et de recristallisation, comme exposé en détail par la suite. Par ailleurs, l'énergie d'activation apparente de nos essais, 300 kJ/mol, est peu compatible avec les mécanismes de diffusion aux joints de grains mis en jeu pour permettre le glissement des grains. Ces arguments suggèrent que le glissement aux joints de grains est peu probable dans nos expériences.

## **V.6.2 - Interprétations des observations microstructurales**

Nous présentons ici une discussion des caractérisations microstructurales réalisées. Le comportement mécanique du matériau dépend, d'après nous, d'une part, de mécanismes de déformation par dislocations et macles, et d'autre part, de restauration-recristallisation. A la suite de cette discussion, nous proposerons notre interprétation.

### **a) Mécanismes microscopiques de déformation et de restauration**

La microstructure de déformation à 900°C et 1100°C est constituée de 2 populations de dislocations comme cela a été décrit plus haut (§ V.5.2). La population 1 est constituée de dislocations ayant les caractéristiques observées classiquement dans la bibliographie, à savoir, des dislocations non épinglées, dans une microstructure sans boucles ni débris [Viguier 1995]. La seule particularité par rapport à ce qui est décrit dans la bibliographie est le fait que ces dislocations ne perdent pas complètement le caractère vis. On pense que cette population ne participe pas à la déformation car les dislocations sont piégées dans les sous-joints. Cette population résulte donc plutôt d'un mécanisme de réorganisation de dislocations par restauration. La possibilité de déplacement des dislocations par montée donne aux dislocations des degrés de liberté supplémentaires pour s'organiser en sous-joints. Par ailleurs, le facteur de Schmid pour les plans de glissement les plus proches du plan de boucle a été calculé. Il est supérieur à 0,2, ce qui conforte l'idée que ces dislocations possèdent également une composante de glissement.

En ce qui concerne la population 2, les morphologies de dislocations observées peuvent être interprétées par la bibliographie. Elles sont constituées d'un segment vis, qui ne peut se déplacer que par glissement, et de segments présentant des composantes coin, qui peuvent glisser ou monter, ou encore se déplacer par montée mixte. Contrairement à la population 1, ces dislocations ne sont pas piégées dans des sous-joints. Nous pensons donc que c'est cette population qui participe à la déformation.

En résumé, le mécanisme de glissement est compatible avec les fortes vitesses de déformation imposées lors de nos essais ( $10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Cependant, des mécanismes impliquant la diffusion, montée et/ou montée mixte des dislocations, sont également activés. En effet, d'après l'étude de Kad et Fraser [Kad 1994], la vitesse de déformation est compatible avec des mécanismes impliquant la diffusion, comme la montée. Enfin, les nombreux sous-joints sont le signe d'une réorganisation des dislocations rendue possible par l'activation de mécanismes de montée, impliquant la diffusion.

### **b) Nucléation de germes de recristallisation**

A 900°C, la taille de grain diminue légèrement au cours de la déformation. En effet, elle vaut 2,75  $\mu\text{m}$  à l'état initial, et 2,25  $\mu\text{m}$  après déformation de 20%. Ceci montre l'activation d'un mécanisme de recristallisation dynamique, c'est-à-dire la formation de germes de nouveaux grains dans la microstructure déformée, qui grossissent avant d'être à leur tour déformés, et ainsi de suite. L'équilibre dynamique qui s'établit entre croissance des grains et formation de nouveaux germes par recristallisation maintient en moyenne une taille de grains

constante, et réduite. L'observation de germes de recristallisation dans la microstructure déformée (Figure V-15, zones 3, 4 et 5) va dans le sens de cette interprétation. Cet effet est également observé de manière marquée aux ponts entre particules de poudre.

### c) Migration des joints de grains pendant la recristallisation et la croissance

A 900°C, le matériau présente de très fortes densités de dislocations. A 1100°C, la microstructure est très recristallisée. Ceci peut s'interpréter par la mobilité des joints de grains lors de la recristallisation, qui est thermiquement activée. En effet, la vitesse  $v$  des joints de grains en cours de recristallisation peut s'écrire en fonction de la pression  $P$  appliquée sur le joint et la mobilité  $M$  du joint, à l'aide de la relation suivante [Humphreys 2004] :

$$v = MP \quad (8)$$

La pression  $P$  peut être la pression de Laplace créée par la courbure des joints de grains. C'est la force motrice qui explique la croissance de grains recristallisés, sans dislocations. Elle peut également avoir pour origine l'énergie de déformation stockée dans les grains entourant le grain en cours de recristallisation sous forme de dislocations. Son expression est alors [Humphreys 2004] :

$$P = 0,5\rho Gb^2 \quad (9)$$

Avec  $\rho$  : densité de dislocations,  $G$  : module de cisaillement et  $b$  : vecteur de Burgers. La pression appliquée sur les joints de grains est donc proportionnelle à la densité de dislocations. Sous l'action de cette pression, le joint de grain se déplace en direction du matériau déformé, comme montré par exemple Figure V-15, zones 4 et 5. Les germes de grains recristallisés envahissent ainsi la microstructure.

Enfin, la mobilité des joints de grains est thermiquement activée et suit une loi d'Arrhenius :

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

avec  $M_0$  : facteur pré-exponentiel,  $T$  : température et  $Q$  : énergie d'activation pour la migration.

Ainsi, à basse température, malgré une densité de dislocations élevée, et donc une forte pression appliquée sur les joints des germes de recristallisation, la mobilité de ces derniers est faible, et les germes croissent lentement. Inversement, à température élevée, même si la densité de dislocation est faible, la mobilité est importante, et les grains recristallisés croissent rapidement. Ceci expliquerait pourquoi les germes de recristallisation sont peu nombreux à 900°C, et qu'au contraire à 1100°C, la microstructure soit presque entièrement recristallisée.

Comme vu précédemment, la limite d'élasticité est plus faible à 1100°C qu'à 900°C. Nous discutons ici l'augmentation de contrainte entre la limite d'élasticité et la contrainte d'écoulement (ou la contrainte maximale dans le cas d'un comportement avec adoucissement). A 1100°C, le matériau durcit moins après la limite d'élasticité. En effet, une moins grande densité de dislocations est nécessaire pour déclencher la recristallisation, en raison d'une grande mobilité des joints de grains (nous faisons ici l'hypothèse que la force motrice pour la nucléation des germes et leur mobilité est la même, à savoir l'énergie de déformation stockée, voir équation 9). Le déclenchement de la recristallisation fait diminuer le durcissement. Le résultat de la compétition de ces deux effets antagonistes, durcissement par écrouissage d'une part, et adoucissement par recristallisation d'autre part, est soit une contrainte constante, soit un léger durcissement ou un léger adoucissement, suivant que les deux effets s'équilibrent, ou que l'un l'emporte sur l'autre.

Les grains peuvent également grossir sous l'effet de la pression de Laplace d'origine capillaire [Humphreys 2004]. La forte augmentation de taille de certains grains pour l'état déformé à 1100°C (Fig. 5-d) résulte sûrement de ce phénomène. Mais nous pensons qu'elle s'est produite essentiellement pendant les phases de chauffage et de refroidissement lors de l'essai mécanique, car leurs vitesses sont faibles (respectivement 5°C/min et 10°C/min). La taille de grains observée ne dépend donc pas ici de mécanismes s'étant produits pendant la déformation.

## **V.7 - Conclusions : scénario proposé – lien avec les mécanismes de densification**

Nous concluons maintenant cette étude par la présentation des mécanismes qui nous paraissent les plus probables, et nous montrons ensuite comment ces résultats nous permettent de mieux comprendre la densification.

### **V.7.1 - Scénario proposé**

Ces expériences visaient à reproduire, à l'aide d'essais de compression sur éprouvettes macroscopiques, les mécanismes de déformation à chaud se produisant dans les zones intensément déformées des particules de poudre de TiAl pendant la densification par SPS. Nos résultats indiquent que les éprouvettes de compression sont le siège de mécanismes de déformation, qu'accompagnent des phénomènes de restauration et recristallisation.

La déformation se produit par maclage, et par mouvement des dislocations ordinaires. Ces dernières présentent des segments vis, qui ne peuvent se déplacer que par glissement, et des brins d'hélices, qui indiquent des mécanismes de montée, donc impliquant des mécanismes diffusifs. Il s'agirait dans le cas présent, de la diffusion d'Al, dont par ailleurs



l'énergie d'activation (360 kJ/mol) est proche de celle mesurée dans nos essais (300 kJ/mol). Si le glissement était attendu, en raison des fortes vitesses de sollicitation de ces essais ( $\dot{\epsilon} = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), la contribution de mécanismes impliquant la montée, donc la diffusion, est plus surprenante.

La déformation de la microstructure s'accompagne de mécanismes de restauration et de recristallisation. La restauration est rendue possible par la faculté de certains brins des dislocations de monter, ce qui leur donne les degrés de liberté nécessaires pour se réarranger en sous-joints. La recristallisation, thermiquement activée, est plus intense à 1100°C qu'à 900°C. Comme elle se produit pendant la déformation, il s'agit de recristallisation dynamique. Elle explique l'état stationnaire de contrainte après la limite d'élasticité, et donne probablement au matériau, au moins à 1000°C et 1080°C, un comportement superplastique, impliquant une faible valeur d'exposant de contrainte ( $n = 3,2$  à 1000°C, et  $n = 2,3$ ).

Les mécanismes se produisant pendant la déformation sont donc l'écroutissage et la recristallisation. D'un point de vue cinétique, ces deux phénomènes sont en série, car, d'une part la recristallisation nécessite une densité critique de dislocation pour être activée, et d'autre part l'écroutissage ne peut se poursuivre indéfiniment sans qu'intervienne la recristallisation. La cinétique globale de déformation est donc donnée par la cinétique du phénomène le plus lent. A ce stade de notre travail, il n'est pas possible de préciser duquel il s'agit.

### **V.7.2 - Lien avec la densification**

Les essais de compression à chaud ont été effectués dans des conditions proches de celles de la déformation des particules de poudre, à savoir  $\epsilon \approx 25\%$  et  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , voir chapitre IV.

Sur le plan cinétique, les essais de compression ont donné une énergie d'activation de 300 kJ/mol, valeur proche de celle obtenue par SPS, 308 kJ/mol. En revanche, différentes valeurs de  $n$  ont été obtenues en fonction de la température : 5,5 à 900°C, 3,2 à 1000°C et 2,3 à 1080°C. Il y avait donc un écart sensible avec les valeurs obtenues par SPS ( $n = 1,5 \pm 0,5$ , valeur stable entre 865°C et 969°C). La microstructure initiale des éprouvettes de compression et des particules de poudre avait été recristallisée. Cependant, la taille des grains  $\gamma$  après ce traitement de recristallisation était de 4,25  $\mu\text{m}$  pour les particules de poudre, et de 2,75  $\mu\text{m}$  pour les éprouvettes de compression. Par ailleurs, on a supposé que la vitesse de déformation moyenne des particules de poudre était de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur cache probablement de grandes disparités de vitesse de déformation à l'intérieur des particules. Les zones proches des ponts se déforment beaucoup plus rapidement, alors qu'à l'inverse la vitesse de déformation des zones proches des centres est beaucoup plus faible, voire nulle.

Ces différences de microstructures initiales et de vitesses de déformation permettent peut-être d'expliquer les différences. Néanmoins, nous pensons, malgré cette différence, que les essais de compression rendent compte qualitativement des mécanismes de déformation plastique intenses se produisant aux ponts entre particules de poudre.

Sur le plan microstructural, la forte déformation des ponts entre particules conduisait à une diminution sensible de la taille de grains. Les observations sur éprouvettes massives reproduisaient cet effet (de manière cependant moins marquée, en raison vraisemblablement de tailles de grains initiales différentes dans les deux types d'échantillons). Ce phénomène s'interprète par des mécanismes recristallisation dynamique. Concernant les mécanismes de déformation, les observations sur les échantillons en cours de densification montraient des indices de glissement et de montée, qui ont été précisés par les observations sur les échantillons massifs.

### Références bibliographiques

[Appel 1998] F. Appel, R. Wagner. « Microstructure and deformation of two phase  $\gamma$ -titanium aluminides ». *Materials Science and Engineering R22* (1998) 187-268.

[Appel 2000] F. Appel, M. Oehring, R. Wagner. « Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys ». *Intermetallics* 8 (2000) 1283-1312.

[Appel 2001] F. Appel. « Diffusion assisted dislocation climb in intermetallic gamma TiAl ». *Material Science and Engineering* 317 (2001) 115-127.

[Appel 2011] F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oehring. « Gamma titanium aluminide alloys ». Wiley, Weinheim, Germany, 2011. p 168.

[Blandin 1996] J.J. Blandin, M. Suery. « Superplasticité ». *Techniques de l'ingénieur*, 1996.

[Cheng 1992] S.C. Cheng, J. Wolfenstine, O.D. Sherby. « Superplastic behavior of 2-phase titanium aluminides ». *Metallurgical Transactions A* 23 (1992) 1509-1513.

[Couret 1999] A. Couret. « An in-situ study of ordinary dislocation glide in  $\gamma$  TiAl alloys ». *Philosophical Magazine A* 79 (1999) 1977-1994.

[Couret 2001] A. Couret. « Glide mechanisms of ordinary dislocations in the  $\gamma$  phase of TiAl ». *Intermetallics* 9 (2001) 899-906.

[Frost 1982] H.J. Frost, M.F. Ashby. « Deformation-mechanism maps ». Pergamon Press, Oxford, 1982.

[Groves 1969] G.W. Groves, A. Kelly. « Change of shape due to dislocation climb ». *Philosophical Magazine* 19 (1969) 977-986.

[Gupta 2012] R.K. Gupta, S.V.S. Narayana Murty, Bhanu Pant, Vijaya Agarwala, P.P. Sinha. « Hot workability of  $\gamma+\alpha_2$  titanium aluminide: Development of processing map and constitutive equations ». *Materials Science and Engineering A* 551 (2012) 169– 186.

[Haussler 1999] D. Haussler, M. Bartsch, M. Aindow, I.P. Jones, U. Messerschmidt. « Dislocation processes during the plastic deformation of gamma-TiAl ». *Philosophical Magazine A* 79 (1999) 1045-1071.

[Herzig 1999] C. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin. « Self-diffusion in gamma-TiAl: an experimental study and atomistic calculations ». *Intermetallics* 7 (1999) 389-404.

[Hsiung 2004] L.M. Hsiung, T.G. Nieh. « Microstructures and properties of powder metallurgy TiAl alloys ». *Materials Science and Engineering A* 364 (2004) 1-10.

[Hug 1988] G. Hug, A. Loiseau, A. Veyssi re. « Weak-beam observation of a dissociation transition in TiAl ». *Philosophical Magazine A* 57 (1988) 499-523.

[Humphreys 2004] F.J. Humphreys, M. Hatherly. « Recrystallization and related annealing phenomena ». Elsevier, Oxford, 2004.

[Imayev 1999] V.M. Imayev, G.A. Salshchev, M.R. Shagiev, A.V. Kuznetsov, R.M. Imayev, O.N. Senkov and F.H. Froes. « Low temperature superplasticity of submicrocrystalline Ti-48Al-2Nb-2Cr ». *Scripta Materialia* 40 (1999) 183-190.

[Imayev 2001] R.M. Imayev, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, V.M. Imayev, M.R. Shagiev, N.K. Gabdullin, A.V. Kuznetsov, F.H. Froes. « Low-temperature superplasticity of titanium aluminides ». *Materials Science and Engineering A* 300 (2001) 263-277.

[Inui 1997] H. Inui, M. Matsumoro, D.H. Wu, M. Yamaguchi. « Temperature dependence of yield stress, deformation mode deformation structure in single crystals of TiAl (Ti-56 at.% Al) ». *Philosophical Magazine A* 75 (1997) 395-423.

[Jimenez 2005] J.A. Jimenez, M. Carsia, G. Frommeyer, S. Knippscher, J. Wittig, O.A. Ruano. « The effect of microstructure on the creep behavior of the Ti-46Al-1Mo-0.2Si alloy ». *Intermetallics* 13 (2005) 1021-1029.

[Jouiad 2005] M. Jouiad, A.L. Gloanec, M. Grange, G. H naff. « Cyclic deformation mechanisms in a cast gamma titanium aluminide alloy ». *Materials Science and Engineering A* 400-401 (2005) 409-412.

[Kad 1994] B. Kad, H.L. Fraser. « On the contribution of climb to high-temperature deformation in single phase  $\gamma$ -TiAl ». *Philosophical Magazine A* 69 (1994) 689-699.

[Kim 2003] J.H. Kim, T.K. Ha, Y.W. Chang, C.S. Lee. « High-temperature deformation behavior of a gamma TiAl alloy-microstructural evolution and mechanisms ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003) 2165-2176.

[Lin 2004] D. Lin, F. Sun. « Superplasticity in a large-grained TiAl alloy ». *Intermetallics* 12 (2004) 875-883.

[Louchet 1994] F. Louchet, B. Viguier. « The local pinning-unzipping model: A statistical analysis for some stress anomalies ». *Scripta Metallurgica et Materialia* 31 (1994) 369-374.

[Malaplate 2003] J. Malaplate. « Etude du fluage à 750°C d'alliages  $Ti_{48}Al_{48}Cr_2Nb_2$  obtenus par les voies métallurgie des poudres et fonderie ». Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2003.

[Malaplate 2004] J. Malaplate, D. Caillard, A. Couret. « Interpretation of the stress dependence of creep by a mixed climb mechanisms in TiAl ». *Philosophical Magazine* 84 (2004) 3671-3687.

[Mishra 2000] R.S. Mishra, A.K. Mkuherjee. « An analysis of the role of grain size on superplasticity of gamma titanium aluminides ». *Journal of Material Science* 35 (2000) 1477-151.

[Munoz-Moreno 2013] R. Munoz-Moreno, M.T. Perez-Prado, J. Llorca, E.M. Ruiz-Navas, C.J. Boehlert. « Effect of stress level on the high temperature deformation and fracture mechanisms of Ti-45Al-2Nb-2Mn-0.8 vol. pct  $TiB_2$ : An in situ experimental study ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 44A (2013) 1887-1896.

[Naziri 1969] H. Naziri, R. Pearce. « The effect of grain size on work hardening and superplasticity in Zn/0.4 % Al alloy ». *Scripta Metallurgica* 3 (1969) 811-814.

[Nieh 1999] T.G. Nieh, L.M. Hsiung, J. Wadsworth. « Superplastic behavior of a powder metallurgy TiAl alloy with a metastable microstructure ». *Intermetallics* 7 (1999) 163-170.

[Rao 2011] K.P. Rao, Y.V.R.K. Prasad, K. Suresh. « Hot working behavior and processing map of a gamma-TiAl alloy synthesized by powder metallurgy ». *Materials and Design* 32 (2011) 4874-4881.

[Seetharaman 1997] V. Seetharaman, S.L. Semiatin. « Plastic-flow and microstructure evolution during hot deformation of a gamma titanium aluminide alloy ». *Metallurgical and Materials Transactions A* 28 (1997) 2309-2321.

[Sherby 1989] O.D. Sherby, J. Wadsworth. « Superplasticity: recent advances and future directions ». *Progress in Materials Science* 33 (1989) 169-221.

[Sriram 1997] S. Sriram, D.M. Dimiduk, P.M. Hazzledine, V.K. Vasudevan. « The geometry and nature of pinning points of  $1/2\langle 110 \rangle$  unit dislocations in binary TiAl alloys ». *Philosophical Magazine A* 76 (1997) 965-993.

[Sun 2000] J. Sun, J.S. Wu ; Y.H. He. J. « Superplastic properties of a TiAl based alloy with a duplex microstructure ». *Materials Science* 35 (2000) 4919-4922.

[Sun 2002] J. Sun, Y.H. He, J.S. Wu. « Characterization of low-temperature superplasticity in a thermomechanically processed TiAl based alloy ». *Materials Science and Engineering A* 329–331 (2002) 885-890.

[Viguiier 1995] B. Viguiier, K. J. Hemker, J. Bonneville, F. Louchet, J-L. Martin. « Modelling the flow stress anomaly in  $\gamma$ -TiAl. I. Experimental observations of dislocation mechanisms ». *Philosophical Magazine A* 71 (1995) 1295-1312.

[Wang 2006] J.N. Wang, Yong Wang. « An investigation of the origin of the superplasticity of cast TiAl alloys ». *International Journal of Plasticity* 22 (2006) 1530-1548.

[Zghal 1997] S. Zghal, S. Naka, A. Couret. « A quantitative tem analysis of the lamellar microstructure in TiAl based alloys ». *Acta Materialia* 45 (1997) 3005-3015.

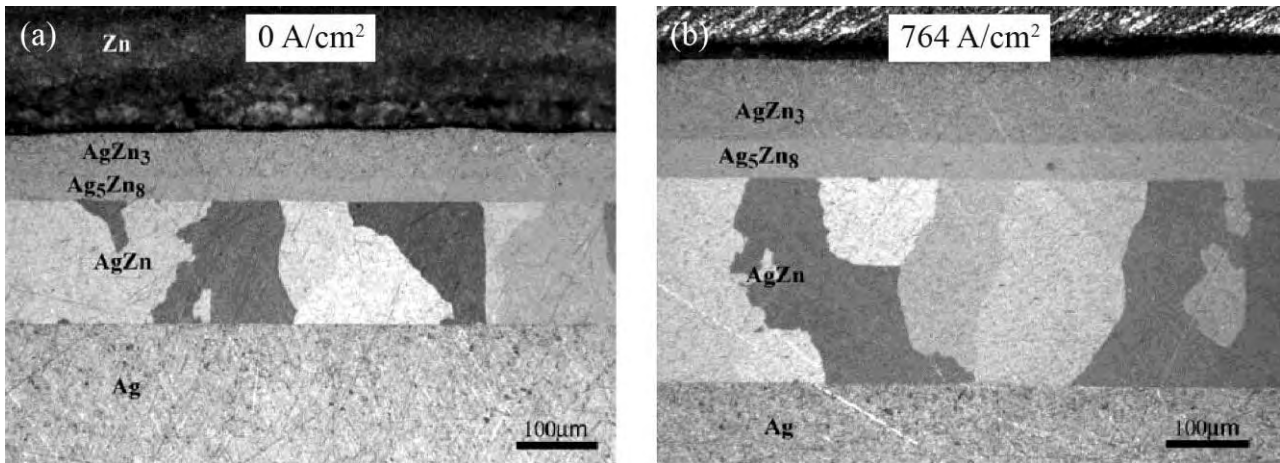


---

## Chapitre VI

### Effet du courant sur la cinétique de réaction dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn

---



*Micrographies optiques de couples Ag-Zn recuits à 350° C pendant 5 h. (a) Sans courant. (b) Avec un courant de 764 A/cm<sup>2</sup> [Friedman 2004].*





## **Chapitre VI Effet du courant sur la cinétique de réaction dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn**

### **VI.1 - Introduction**

Les chapitres III et V ont permis d'identifier précisément les mécanismes microscopiques se produisant pendant la densification de TiAl : maclage, glissement et montée des dislocations ordinaires, restauration et recristallisation dynamique. La cinétique de densification n'était pas accélérée par le courant du SPS de 100 A/cm<sup>2</sup> environ (chapitre IV). Dans ce chapitre, nous avons isolé un mécanisme, la diffusion, sur lequel nous avons étudié l'influence du courant du SPS. Nous avons alors augmenté fortement le courant, jusqu'à 1000 A/cm<sup>2</sup> (soit un facteur 10 environ par rapport aux densités de courant classiques traversant les échantillons), et la durée des expériences, jusqu'à 4 heures, de manière à maximiser les phénomènes. A notre connaissance, c'est la première fois que des expériences d'électromigration ont été réalisées en conditions SPS typiques.

Pour simplifier autant que possible le problème, des expériences modèles de couples de diffusion, faisant réagir des plaques métalliques en contact, ont été réalisées. Ce type d'expérience permet en effet de mesurer la constante de croissance  $k$ , définie plus loin, et ainsi d'investiguer l'influence d'un courant électrique sur ce paramètre. L'idée a été de sélectionner un système dont la sensibilité de la cinétique réactionnelle à un courant avait précédemment été reportée. Par ailleurs, il était nécessaire que la cinétique de diffusion dans le système choisi soit suffisamment rapide pour donner une réaction détectable au cours d'expériences SPS typiques, caractérisées notamment par des temps de recuit isothermes de courte durée (quelques minutes). Ces deux exigences étaient remplies pour le couple Ag-Zn, que nous avons donc retenu. En vue de confirmer ces résultats, des mesures dans le système Cu-Zn ont également été effectuées. Sur ce deuxième système, néanmoins, il n'existe à notre connaissance aucune détermination d'électromigration.

Ce chapitre s'ouvre sur une courte section bibliographique présentant le système Ag-Zn, et les mesures réactionnelles en présence de courant dans ce système. Quelques informations concernant le couple Cu-Zn sont également fournies. Puis, des développements expérimentaux sont présentés. Leur objectif est de pouvoir effectuer des comparaisons entre des expériences SPS typiques, et des expériences à densité de courant nulle ou au contraire maximisée. Puis, la section suivante présente des résultats de mesures électriques dans ces montages expérimentaux. Enfin, les résultats obtenus sur les cinétiques réactionnelles dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn en fonction de la densité de courant sont présentés, avant une discussion et une conclusion.

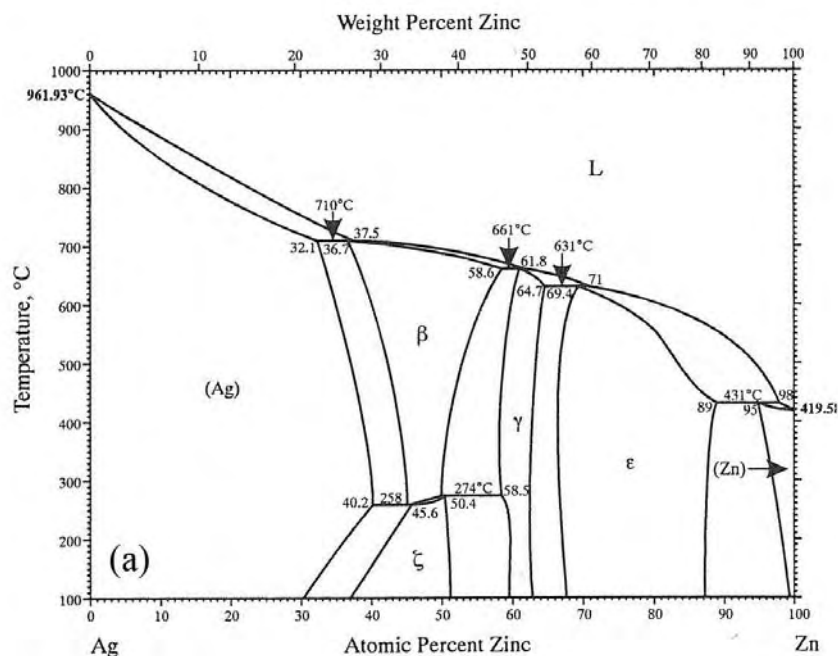
## VI.2 - Bibliographie

Ce paragraphe présente les résultats d'études réactionnelles dans le système Ag-Zn avec et sans courant, et donne également succinctement quelques informations sur le système Cu-Zn.

Le système Ag-Zn a été choisi par Williams *et al.* [Williams 1981] comme système modèle pour établir théoriquement les lois cinétiques de croissance de couches d'intermétalliques, à partir du diagramme de phase et des coefficients de diffusion dans chacune des phases. Il s'agit donc d'un système modèle particulièrement bien connu. D'après ces travaux, à la température de nos expériences (300°C), les phases que se forment entre les solutions solides (Ag) et (Zn) sont  $\beta$ -AgZn,  $\gamma$ -Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> et  $\varepsilon$ -AgZn<sub>3</sub>, en cohérence avec le diagramme de phases Ag-Zn (Figure VI-1-a). L'épaisseur totale de la couche produite  $d$  (somme des épaisseurs des couches de  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$ ) suit une loi cinétique parabolique en temps, caractéristique d'un contrôle par mécanismes diffus ionnels, s'écrivant :

$$d = (kt)^{1/2} \quad (1)$$

Avec  $t$  : durée de recuit et  $k$  : constante de croissance.



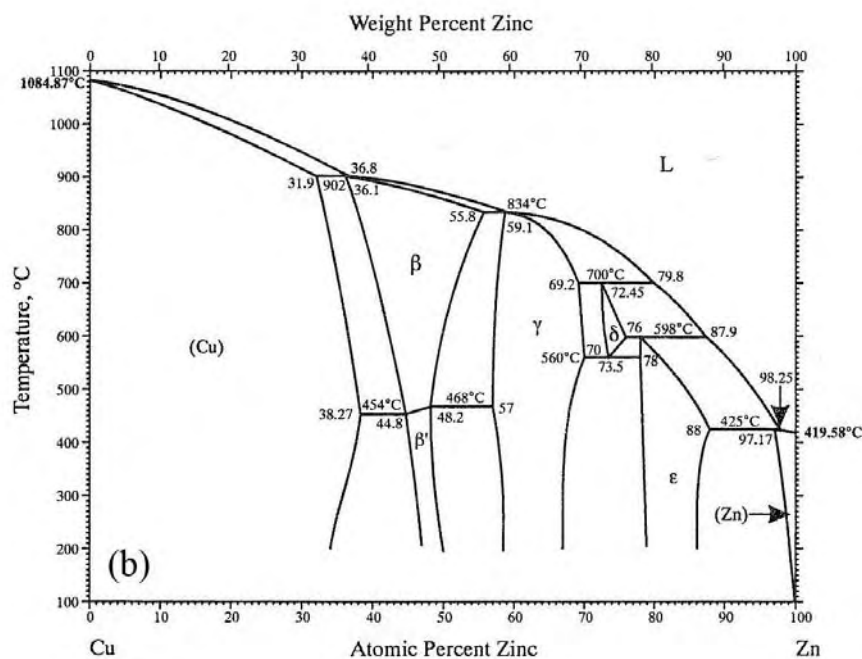


Figure VI-1 : Diagrammes de phases binaires Ag-Zn (a) et Cu-Zn (b) (Okamoto 2000).

C'est dans ce système que Friedman *et al.* [Friedman 2004] ont effectué des mesures de l'influence de courants électriques sur la cinétique des réactions interfaciales, à l'aide d'un montage expérimental dédié. Ce montage consistait en un four cylindrique, entourant deux électrodes en cuivre appliquant une charge sur l'échantillon par des ressorts, le tout placé sous vide. Il était ainsi possible de chauffer l'échantillon indépendamment par le four et par les électrodes en cuivre par effet Joule. Les échantillons d'Ag et Zn étaient des plaques de 5×5×1 mm. Les densités de courant traversant les échantillons allaient ainsi de 0 à 764 A/cm<sup>2</sup>. Les températures étaient entre 300°C et 350°C, et les durées de recuit isotherme allaient de 3 à 8 h. En présence d'un courant, les couches d'intermétalliques formées, pour les mêmes températures et temps de recuit, étaient plus épaisses avec un courant traversant l'échantillon (Figure VI-2). Ce phénomène se déclenchait pour une densité de courant d'environ 300 A/cm<sup>2</sup>. D'après les auteurs, ce phénomène n'était pas de l'électromigration au sens strict, car dans ce cas il y aurait eu une dépendance du phénomène sur la direction du courant par rapport aux interfaces. L'interprétation donnée était une augmentation de la mobilité atomique et/ou une augmentation de la concentration en lacunes sous l'effet du courant.

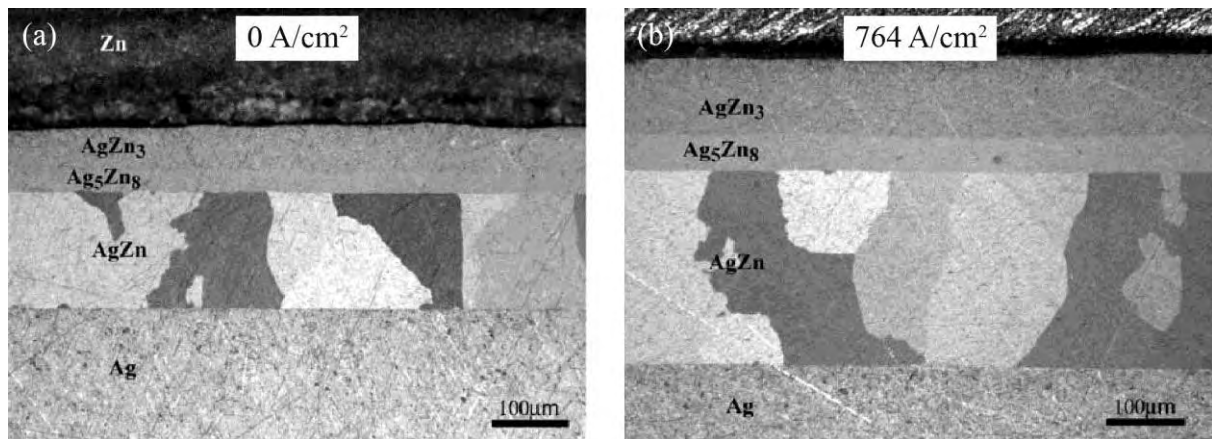


Figure VI-2 : Micrographies optiques de couples Ag-Zn recuits à 350°C pendant 5 h. (a) Sans courant. (b) Avec un courant de 764 A/cm<sup>2</sup> [Friedman 2004].

La Figure VI-1-b donne le diagramme de phase du système Cu-Zn. A 300°C, en plus des solutions solides (Cu) et (Zn) se forment les phases  $\beta'$ -CuZn,  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> et  $\varepsilon$ -CuZn<sub>3</sub>. Ce diagramme de phases présente donc des similitudes avec le diagramme d'Ag-Zn. Les différences portent notamment sur : (i) une transition  $\beta \rightarrow \zeta$  vers 260°C pour Ag-Zn et une transition  $\beta$  (désordonnée)  $\rightarrow \beta'$  (ordonnée) vers 460°C pour Cu-Zn, (ii) un domaine de stabilité en composition plus étendu pour les phases  $\varepsilon$  et  $\beta$  dans Ag-Zn que dans Cu-Zn, et (iii) un domaine de stabilité en composition pour la phase  $\gamma$  plus étroit dans Ag-Zn que dans Cu-Zn.

### VI.3 - Développements expérimentaux

Pour découpler les effets du courant et de la température sur la cinétique de réaction, des expériences dans lesquelles le courant du SPS traversait l'échantillon ont été comparées à d'autres dans lesquelles les échantillons étaient isolés du courant, en gardant les autres paramètres, température d'échantillon et durée de recuit, identiques. Des expériences ont été également réalisées avec un montage maximisant artificiellement la densité de courant, pour accroître l'effet du courant sur la réactivité. Ceci a nécessité d'investiguer dans une sous-tâche comment la densité de courant pouvait être augmentée. La Figure VI-3 montre les schémas des différents dispositifs. Enfin, la qualité de préparation métallographique des interfaces Ag-Zn et Cu-Zn s'est avérée être cruciale pour obtenir des résultats reproductibles. Ces développements expérimentaux sont maintenant décrits en détail.

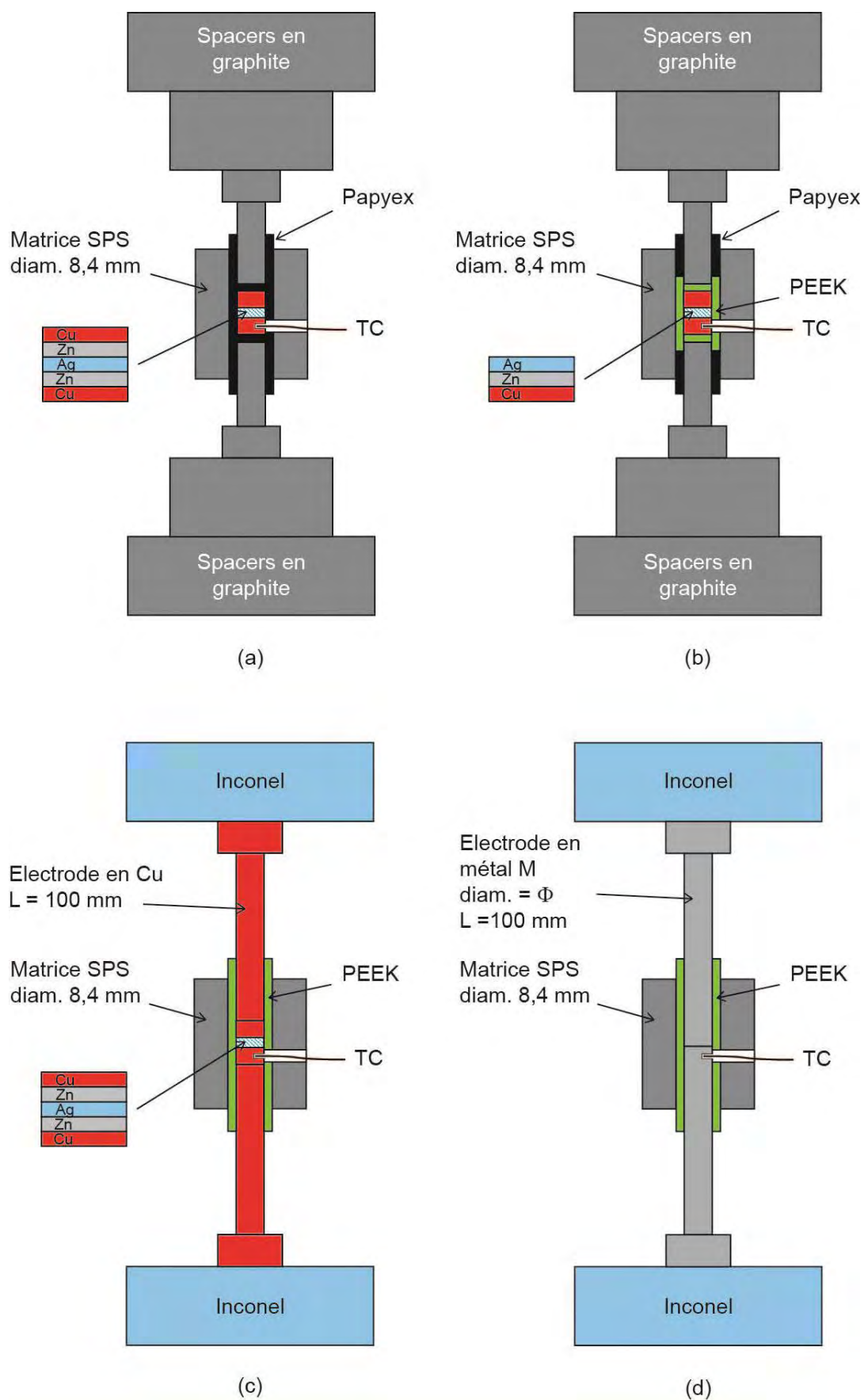


Figure VI-3 : Schémas des montages expérimentaux. (a) Expériences SPS. (b) Expériences à courant nul. (c) Expériences à courant maximisé. (d) Expériences de densité de courant. TC : thermocouple de type K.

### VI.3.1 - Conditions opératoires et préparation des échantillons

Les conditions opératoires suivantes étaient communes aux expériences en conditions SPS, à densité de courant nulle, et à courant maximisé. La température était mesurée par un thermocouple de type K. Les expériences se sont toutes déroulées à une température de recuit isotherme de 300°C. Le régulateur PID du SPS imposait une première rampe de chauffage depuis la température ambiante jusqu'à 275°C à environ 100°C/min, puis une seconde rampe de 275°C à 300°C, de manière à limiter le dépassement de la consigne (overshoot), et finalement un maintien à 300°C d'une durée allant de 2 min à 4 h en fonction des expériences. L'overshoot était toujours inférieur à 3°C et durait seulement quelques secondes. Une vitesse de refroidissement de 50°C/min était programmée jusqu'à 150°C. A cet instant, les matrices étaient retirées de la chambre du SPS et rapidement trempées (en moins de 30 s) dans de l'eau. Pour les expériences à densité de courant maximisée et pour les mesures de densité de courant, la force appliquée par le SPS a été fixée à la plus petite valeur possible (0,5 kN), pour éviter la déformation des tiges de Cu. Néanmoins, en raison de la dilatation thermique des tiges de Cu, la force réellement appliquée sur les tiges atteignait 3-4 kN, soit 60-80 MPa. Pour les expériences isolées du courant et les expériences en conditions SPS, la pression était fixée à 50 MPa, pour reproduire une pression typique dans les expériences SPS classiques. Le vide dans la chambre était d'environ 10 Pa. La forme du signal électrique du SPS commune à toutes les expériences était le classique « 12-2 », à savoir 12 pulses de courant suivis de 2 temps morts. La mesure du courant était celle donnée par le capteur magnéto-électrique du SPS [Pavia 2013].

Les échantillons étaient des empilements Cu-Zn-Ag-Zn-Cu de disques de 8 mm d'Ag (99,99+%, épaisseur 0,5 mm), de Zn (99,99+%, épaisseur 0,5 mm) et de Cu (99,999%, épaisseur 1 mm) fournis par Goodfellow. Un tel empilement permettait ainsi d'avoir, pour chaque couple de diffusion, les deux orientations possibles de l'interface par rapport au sens du courant (exemple : interfaces Ag-Zn et Zn-Ag), de manière à pouvoir étudier l'effet de la polarité du courant sur la vitesse de réaction. Les disques étaient préparés métallographiquement sur les deux faces par polissage par des papiers SiC jusqu'au grade 2400 (particules de SiC de 10 µm), puis par polissage avec des pâtes diamantées de 6 µm, 3 µm et 1 µm. Les deux surfaces des échantillons étaient alors nettoyées soigneusement à l'acétone. Les pastilles étaient ensuite empilées dans l'ordre Cu-Zn-Ag-Zn-Cu dans des matrices SPS standard de 8,4 mm de diamètre, en repérant l'orientation de l'empilement par rapport à la direction du courant dans le SPS. Des disques de Cu (pureté inconnues, Radiospares) de 3 mm d'épaisseur étaient ajoutés de chaque côté de l'empilement. Dans un de ces disques, un trou de 1,5 mm de diamètre et de 4 mm de profondeur était percé, dans lequel un thermocouple de type K était positionné pour mesurer la température. La pointe du

thermocouple était donc située au maximum à 3 mm de distance des interfaces Ag-Zn et Cu-Zn. Lors de chaque expérience, nous vérifions que la friction du thermocouple dans le trou de 1,5 mm était suffisante, de manière à assurer un bon contact thermique, nécessaire pour assurer une reproductibilité des mesures de température. Dans des montages d'électromigration dédiés de la bibliographie, dont cette étude s'inspire et qu'elle adapte à l'environnement du SPS, la différence de température entre le thermocouple et l'échantillon a été évaluée à 0,05°C quand la distance les séparant est de 1 mm. Cependant, dans notre cas, la précision de la température a été évaluée à  $\pm 3^\circ\text{C}$ , en raison probablement de la présence de la matrice de graphite autour des échantillons, comme cela sera exposé plus tard. Cette précision de mesure, qui serait difficile à améliorer, était cependant grandement suffisante pour mener proprement les expériences. Pour que le thermocouple puisse atteindre le disque de Cu de 3 mm d'épaisseur, un trou de 6 mm de diamètre était percé dans le plan médian des matrices SPS. Après les expériences, les échantillons Cu-Zn-Ag-Zn-Cu étaient découpés perpendiculairement aux interfaces, et préparés métallographiquement jusqu'à la pâte diamantée 0,25  $\mu\text{m}$ . La réaction aux interfaces était enfin observée avec le MEB Jeol 6490 du laboratoire.

### VI.3.2 - Montages expérimentaux pour faire varier la densité de courant dans le SPS

Trois types d'expériences de réaction ont été effectués. Elles seront par la suite dénommées expériences SPS, à *courant nul* et à *courant maximisé*. Un schéma des montages correspondants est donné Figure VI-3-a à c. L'objectif était d'obtenir différentes valeurs de la densité de courant traversant l'échantillon.

Dans les expériences SPS (Figure VI-3-a), une feuille de graphite conductrice (Papyex) de 0,2 mm d'épaisseur était positionnée sur les parois internes des matrices de 8,4 mm (avant l'introduction des empilements Cu-Zn-Ag-Zn-Cu), réduisant le diamètre du trou à 8 mm. La feuille de Papyex était percée pour permettre le passage du thermocouple. Après introduction de l'empilement Cu-Zn-Ag-Zn-Cu et des disques de Cu de 3 mm d'épaisseur, des disques de Papyex de 8 mm de diamètre étaient positionnés sur les deux faces de l'échantillon ainsi formé. La matrice était alors fermée par deux pistons en graphite. Ce montage est donc identique aux montages SPS standards, à l'exception du trou latéral de 6 mm dans la matrice, que nous supposons introduire une perturbation négligeable. Dans cette géométrie, le courant passe à travers l'échantillon et à travers la matrice environnante.

Dans les expériences à courant nul (Figure VI-3-b), le montage décrit ci-dessus était modifié pour isoler l'échantillon du courant SPS. Sur les deux côtés de l'échantillon, les disques de Papyex étaient remplacés par une feuille de polyéther-éther-cétone (PEEK) de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce polymère, qui résiste à haute température (température de fusion :



$\approx 343^{\circ}\text{C}$ ) est un isolant électrique. La surface latérale des matrices était également recouverte de PEEK, en remplacement du Papyex, pour isoler électriquement l'échantillon de la matrice. Ainsi, l'échantillon était complètement enveloppé dans du PEEK. Un trou était pratiqué dans la feuille de PEEK positionnée latéralement pour permettre le passage du thermocouple. Dans la matrice, les parois latérales supérieures et inférieures du trou de 8,4 mm étaient recouvertes de Papyex, pour permettre un contact électrique entre les pistons et la matrice. En conséquence, le courant passait dans les pistons, puis dans la matrice via le Papyex, mais évitait l'échantillon. Ces expériences étaient donc analogues à des expériences SPS classiques, sauf que dans ce cas, aucun courant ne traversait l'échantillon.

Dans les expériences à courant maximisé (Figure VI-3-c), les pistons en graphite étaient remplacés par des tiges en Cu de 8 mm de diamètre et de 100 mm de long, pour accroître artificiellement la densité de courant traversant l'échantillon, comme exposé plus loin. Ces tiges et l'échantillon étaient entourées d'une feuille de PEEK (percée d'un trou pour le passage du thermocouple), les tiges en Cu et l'échantillon étant quant à eux en contact électrique. Ce montage forçait donc le courant électrique à passer des tiges à l'échantillon sans passer par la matrice environnante. La matrice ne jouait donc aucun rôle électriquement parlant. Ce montage était donc proche de celui des expériences d'électromigration dédiées, dans lesquelles les échantillons sont placés entre des électrodes chargées par des ressorts [Friedman 2004, Bertolino 2002]. Cependant, la matrice s'est avérée utile pour aligner mécaniquement le montage, et pour éviter le flambage des tiges en Cu. La matrice demeurait dans cette position par friction sur la feuille de PEEK.

### **VI.3.3 - Choix d'électrodes pour maximiser la densité de courant**

Pour accroître les chances d'observer un phénomène d'électromigration, une sous-tâche a consisté à rechercher comment le courant traversant l'échantillon pouvait être augmenté artificiellement. Pour ce faire, l'influence du matériau constituant les électrodes transmettant le courant à l'échantillon ainsi que leur diamètre, a été investiguée (Figure VI-3-d).

Les électrodes, d'une longueur de 100 mm, étaient placées en contact l'une avec l'autre à l'une de leur extrémité, sans échantillon entre elles, et introduites entre les surfaces en Inconel des pistons du SPS. Il n'y avait pas de Papyex disposé entre les électrodes, et entre les électrodes et les pistons du SPS. A environ 3 mm de l'extrémité d'une électrode, un trou de 1,5 mm de diamètre et 4 mm de profondeur était percé pour introduire le thermocouple. Nous présentons ici les résultats obtenus avec des électrodes de Cu de 19 mm de diamètre et de 8 mm de diamètre, ainsi qu'avec des électrodes d'acier de 8 mm de diamètre. Les électrodes étaient entourées par une matrice SPS, sauf pour les électrodes de Cu de 19 mm de diamètre.

### VI.3.4 - Contrôle des profils de température

L'épaisseur des couches d'intermétalliques aux interfaces Ag-Zn et Cu-Zn s'est avérée être très sensible aux profils de température. La Figure VI-4 montre comment la vitesse de refroidissement influence l'épaisseur de couches d'intermétalliques ayant subi des cycles par ailleurs identiques, dans le cas de Ag-Zn. Les différences d'épaisseurs d'intermétalliques pourraient dans ce cas être attribuées, de manière erronée, à un phénomène d'électromigration. Ainsi, nous avons pris soin de contrôler la vitesse de refroidissement lors des expériences de réaction. La vitesse de refroidissement était donc fixée à 50°C/min de 300°C à 150°C, puis l'échantillon était rapidement trempé à l'eau. La Figure VI-5 montre des exemples de profils de température à refroidissement contrôlé pour les trois montages expérimentaux. Ces profils sont maintenant très proches. Ceci a été obtenu de manière reproductible dans toutes les expériences présentées ici. Ainsi, toute différence d'épaisseur de couches d'intermétalliques pourra être attribuée à des phénomènes électriques, et non à des questions thermiques.

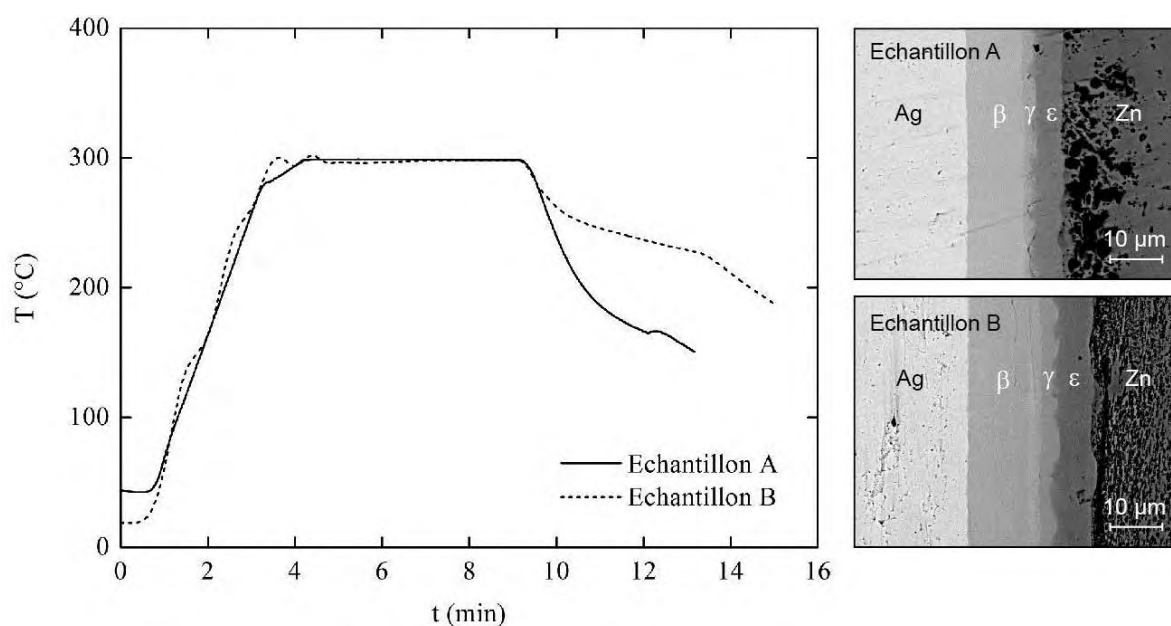


Figure VI-4 : Epaisseurs d'intermétalliques obtenues pour deux profils de température présentant des vitesses de refroidissement différentes. Noter que pour l'échantillon ayant été refroidi le plus lentement (échantillon B), l'épaisseur des couches d'intermétalliques est plus grande.

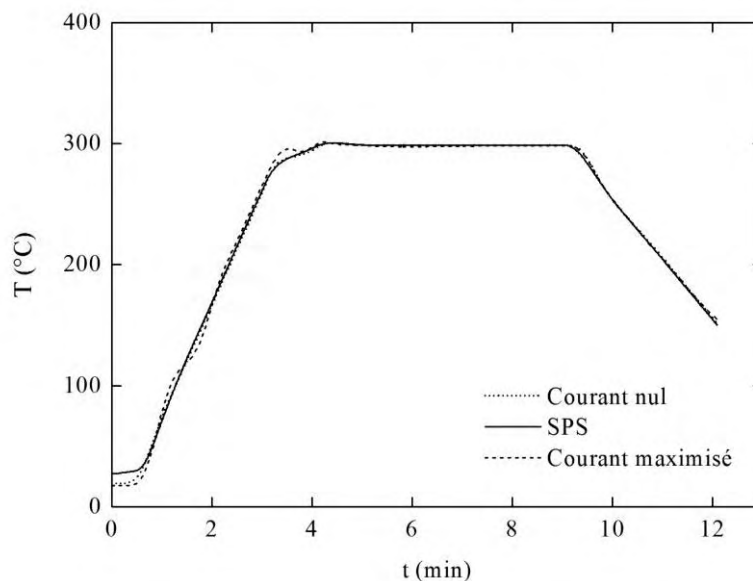


Figure VI- 5 : Profils de température obtenus après contrôle de la vitesse de refroidissement.

De plus, le même thermocouple K a été employé dans toutes les expériences présentées dans cette étude, pour assurer un maximum de reproductibilité aux mesures de température. Cependant, malgré ces efforts, une dispersion des résultats s'est produite. Ceci a été attribué à une dérive avec le temps de l'électronique du système de mesure de température. Les expériences ont donc été conduites par séries ininterrompues.

### VI.3.5 - Evaluation des gradients de température dans les électrodes de Cu

Pour avoir une estimation des gradients de températures dans les dispositifs utilisés, des mesures de températures ont été effectuées le long des électrodes de Cu de 8 mm et 19 mm de diamètre. En effet, les expériences par SPS sont réputées pour induire de forts gradients de température dans les échantillons. C'est pourquoi, bien que dans nos expériences le thermocouple K mesurant la température soit inclus dans un cylindre de Cu, matériau excellent conducteur thermique, et qu'il soit situé à 3 mm des échantillons, nous souhaitons avoir une estimation précise du gradient de température entre l'échantillon et le thermocouple auquel on peut s'attendre.

Ainsi, le thermocouple K contrôlant le SPS a été placé près de la jonction entre les électrodes de 8 mm ou de 19 mm de diamètre (Figure VI-3-d). Le contrôleur de température du SPS a été programmé pour donner une température de 300°C au niveau de ce thermocouple. Puis, un autre thermocouple (de type S) a été utilisé pour mesurer la température en différents points le long d'une électrode (le profil de température a été supposé identique dans l'électrode disposée symétriquement), en prenant la position du thermocouple K comme référence. Les mesures ont été relevées après stabilisation de la température du thermocouple S. Les résultats sont montrés Tableau VI-1. Quand la température est mesurée

par les deux thermocouples à une distance d'environ 3 mm entre eux, une légère différence est observée. Elle provient d'une part de la différence de thermocouple (Types K et S) et de leur électronique de contrôle, et d'autre part du gradient de température entre les deux points de mesures. Il n'était en effet pas possible de mesurer la température exactement au même point. Dans les électrodes de 8 mm de diamètre, la température augmente légèrement avec la distance, et atteint une valeur uniforme. En revanche, la température est quasiment uniforme dans l'électrode de 19 mm de diamètre. Dans ce dernier cas, les expériences ont été réalisées sans matrice de graphite autour des électrodes. Donc, le faible gradient observé entre 3 mm et 55 mm de distance au thermocouple K provient d'une perturbation introduite par la matrice de graphite de 8,4 mm de diamètre. La hauteur totale de la matrice était de 30 mm, donc les électrodes étaient entourées par la matrice sur une distance de 15 mm chacune. A l'aide des mesures effectuées par le thermocouple S à des distances du thermocouple K de 3 mm et 15 mm, le gradient de température peut être évalué à 1°C/mm. Ceci est typiquement l'ordre de grandeur des gradients thermiques déterminés par modélisation par éléments finis dans les expériences par SPS [Molénat 2010]. Ceci signifie que les échantillons Ag-Zn-Cu, qui sont situés à 3 mm du thermocouple K, sont probablement à une température 3°C supérieure à celle donnée par ce thermocouple. Les gradients de température dans les expériences de type SPS et en courant nul (Figures VI-3-a et b) ne sont pas connus, mais sont probablement du même ordre de grandeur, mais de signe opposé (la température dans les échantillons Ag-Zn-Cu étant 3°C plus basse que celle du thermocouple K), comme observé habituellement avec des échantillons conducteurs (la température décroît depuis le centre des échantillons vers la périphérie [Molénat 2010]). Ainsi, la dispersion de température dans les échantillons entre les différents montages (SPS, à courant nul et à courant maximisé), est évaluée à  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Une meilleure précision, obtenue par exemple en effectuant des calibrations sur le point de fusion de métaux à bas point de fusion (ex : Pb, 327°C), serait difficile à atteindre, car ces déterminations sont elles-mêmes entachées d'incertitudes de cet ordre de grandeur voire plus élevées. Par ailleurs, cette précision s'est révélée amplement suffisante pour nos expériences.

*Tableau VI-1. Mesures de température par le thermocouple S à différentes distances du thermocouple K le long d'électrodes de Cu de 8 mm et 19 mm de diamètre, pour une température mesurée par le thermocouple K de 300°C.*

Distance au thermocouple K	3 mm	15 mm	30 mm	55 mm	70 mm	85 mm
Electrode 8 mm	292°C	304°C	310°C	329°C	325°C	328°C
Electrode 19 mm	295°C	298°C	298°C	290°C	294°C	292°C

### VI.3.6 - Contrôle de la propreté des surfaces initiales

La qualité de préparation des surfaces en contact d'Ag, Zn et Cu avant réaction, a également été un paramètre important. Par exemple, la Figure VI-6 montre un exemple d'expérience dans laquelle le polissage des surfaces a été effectué jusqu'au papier SiC 2400 (particules de SiC de 10  $\mu\text{m}$ ) dans le cas d'un couple Ag-Zn. La couche d'intermétallique formée est très irrégulière, avec en certains point une absence totale de réaction, ce qui engendrait des temps d'incubation augmentant la dispersion des données. C'est pourquoi, le polissage des surfaces a été effectué par la suite jusqu'à une granulométrie de 1  $\mu\text{m}$  à l'aide de pâtes diamantées. Le problème montré Figure VI-6 n'a dès lors plus été rencontré.

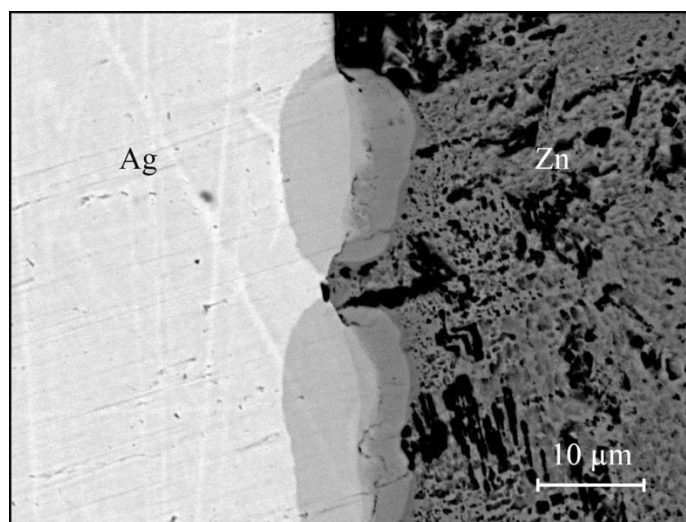


Figure VI-6 : Expérience de réaction avec des disques d'Ag et Zn polis avec des papiers SiC jusqu'au grade 2400 (300°C, 5 min). Noter l'irrégularité de la couche d'intermétalliques, en raison de son ancrage en certains points.

## VI.4 - Mesures électriques

### VI.4.1 - Densité de courant en fonction du diamètre et du matériau d'électrode

Nous présentons tout d'abord les expériences de maximisation de la densité de courant (en utilisant le montage montré Figure VI-3-d). Le but était de trouver les conditions conduisant à la densité de courant la plus élevée dans les électrodes métalliques, pour une température fixe de 300°C dans l'échantillon. La Figure VI-7 montre l'influence du matériau constituant l'électrode (Cu ou acier), ainsi que l'influence du diamètre de l'électrode (8 mm et 19 mm) dans le cas d'électrodes en Cu. Les valeurs oscillantes de densités de courant dans les 4-5 premières minutes correspondent à l'étape de chauffage, pendant laquelle le contrôleur PID du SPS ajuste continuellement la puissance électrique pour suivre le profil de température programmé. Puis, la densité de courant décroît lentement en raison de la thermalisation des électrodes, et se stabilise après environ 7-8 minutes. Pour les électrodes en Cu de 8 mm et

19 mm, plusieurs expériences ont été réalisées pour évaluer la dispersion des résultats. Les valeurs des densités de courant stabilisées obtenues sont reportées dans le Tableau VI-2.

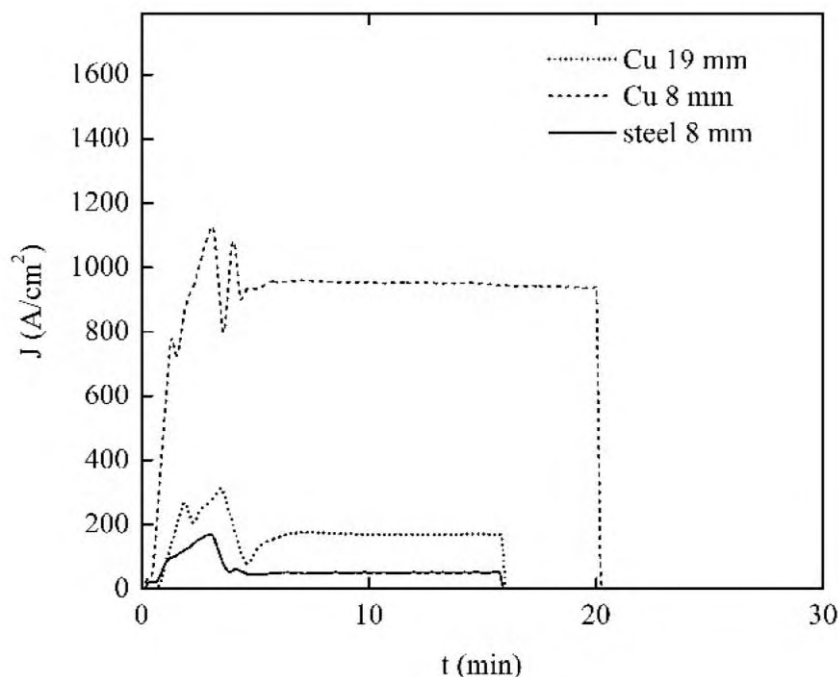


Figure VI-7 : Densités de courant en fonction du temps pour des électrodes d'acier et de cuivre.

Pour expliquer l'origine de la dispersion importante des résultats pour les électrodes de Cu de 8 mm et 19 mm de diamètre, la densité de courant dans les électrodes de Cu de 19 mm de diamètre a été mesurée avec les deux électrodes en contact avec et sans feuille de Papyex entre elles, de manière à simuler l'impact d'une résistance de contact entre les électrodes. La valeur obtenue avec Papyex est également reportée dans le Tableau VI-2. Avec du Papyex entre les électrodes, la densité de courant est divisée par 2 environ. Ceci illustre l'influence très forte des résistances électriques de contact sur le chauffage par effet Joule des électrodes. Ainsi, la forte dispersion des valeurs de densités de courant résulte probablement de variations de résistances de contact d'une expérience à l'autre. Ce paramètre s'est avéré difficile à contrôler.

Tableau VI-2 : Densités de courant stabilisées dans des électrodes de Cu de 8 mm et 19 mm de diamètre, et dans des électrodes d'acier de 8 mm de diamètre. Les valeurs minimales et maximales de l'ensemble des mesures sont données pour les électrodes de Cu de 8 mm et 19 mm de diamètre.

Electrode	Acier 8 mm	Cu 8 mm	Cu 19 mm	Cu 19 mm + Papyex
Densité de courant stabilisée (A/cm <sup>2</sup> )	50	700-1400	114-170	66

### VI.4.2 - Mesures de courant pendant les expériences de réaction

La Figure VI-8 montre, dans les montages à courant nul, SPS et à courant maximisé, des exemples de mesures d'intensité  $I$  par le capteur magnéto-électrique du SPS. Il s'agit du courant total délivré par le SPS. En fonction des montages, cette intensité  $I$  passe entièrement par la matrice sans traverser l'échantillon (montage à courant nul), ou au contraire, passe entièrement dans l'échantillon sans traverser la matrice (montage à courant maximisé), ou, enfin, passe partiellement à travers l'échantillon et partiellement à travers la matrice (montage SPS). Les valeurs obtenues après stabilisation du courant sont données dans le Tableau VI-3. Six mesures au moins ont été effectuées à chaque fois. Pour les montages à courant nul et SPS, la dispersion des résultats était faible, et la valeur moyenne est donnée. Pour les expériences à courant maximisé, la dispersion était très importante. Nous donnons donc les valeurs minimale et maximale obtenues.

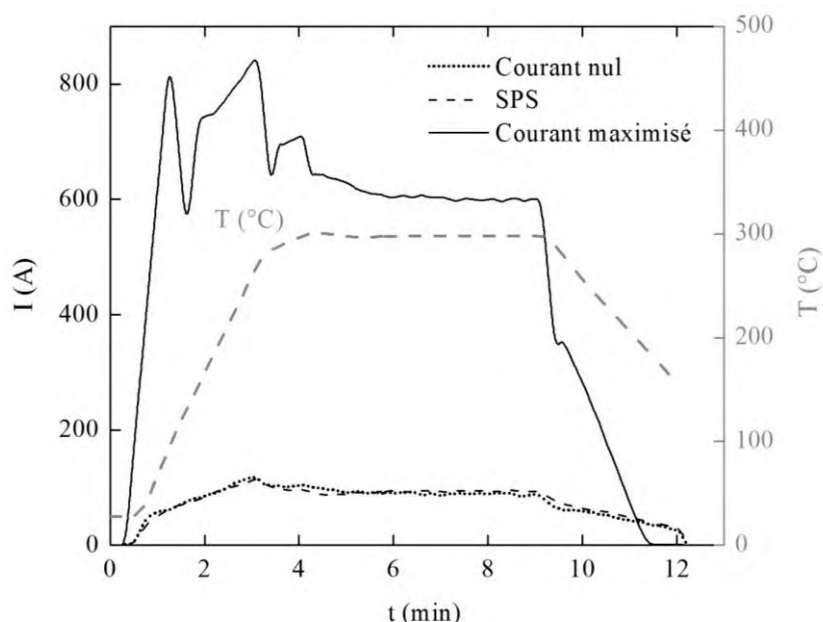


Figure VI-8 : Intensité électrique mesurée par le capteur du SPS pour les expériences en courant nul, SPS et en courant maximisée, pour un maintien isotherme de 5 min à 300°C.

Tableau VI-3 : Valeurs stabilisées de l'intensité totale  $I$  délivrée par le SPS.

Montage	Courant nul	SPS	Courant maximisé
Intensité délivrée par le SPS ( $I$ , A)	90	95	350-700

L'intensité totale  $I$  délivrée par le SPS se décompose en deux contributions, une fraction constituant le courant passant dans la matrice ( $I_m$ ), l'autre constituant le courant passant dans l'échantillon ( $I_{ech}$ ). On a donc les relations suivantes :

- Montage à courant nul :  $I = I_m, I_{ech} = 0$  ;
- Montage à courant maximisé :  $I = I_{ech}, I_m = 0$  ;
- Montage SPS :  $I = I_m + I_{ech}$ , avec, d'après Misawa (2009),  $I_{ech} \approx 30 \% I$  et  $I_m \approx 70 \% I$ . Ces évaluations du courant passant dans la matrice et l'échantillon reposent sur des mesures effectuées à l'aide de sondes magnétiques disposées dans une matrice de diamètre intérieur 30 mm, de diamètre extérieur 70 mm, de hauteur 60 mm, et dans un échantillon de Cu (dense) de 30 mm de diamètre. Bien que la géométrie des expériences réalisées dans notre étude soit différente, nous retiendrons ces ordres de grandeurs de proportion de courant passant dans la matrice et à travers l'échantillon.

Avec les hypothèses ci-dessus, les valeurs de densités de courant dans les trois montages peuvent être déterminées. Elles sont données dans le Tableau VI-4. Concernant les expériences en courant maximisée, seules les expériences de réaction pour lesquelles la densité de courant traversant l'échantillon était supérieure à  $1000 \text{ A/cm}^2$  ont par la suite été considérées.

Tableau VI-4 : Densités de courant traversant les échantillons dans les trois montages.

Montage	Courant nul	SPS	Courant maximisé
Densité de courant traversant les échantillons ( $J, \text{A/cm}^2$ )	0	56	700-1400

## VI.5 - Mesure des cinétiques réactionnelles en conditions SPS

Dans cette section, nous présentons les mesures de cinétiques réactionnelles dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn réalisées en conditions typiques des expériences SPS, caractérisées notamment par des temps de cycle courts (quelques minutes).

### VI.5.1 - Détermination de $k$ sans courant

La Figure VI-9 montre une interface Ag-Zn après réaction à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2 minutes. On remarque, malgré le temps très court et la température relativement basse pour une réaction à l'état solide, que les couches d'intermétalliques se sont développées sur une épaisseur les rendant aisément observables par MEB. Ceci provient de valeurs élevées de coefficients de diffusion chimiques dans ce système (de l'ordre de  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $400^\circ\text{C}$  dans la phase  $\beta$  [Williams 1981]). Des analyses EDX ont été effectuées. Elles ont permis d'identifier par leur composition chimique les phases  $\beta\text{-AgZn}$ ,  $\gamma\text{-Ag}_5\text{Zn}_8$  et  $\varepsilon\text{-AgZn}_3$ . Toutes les phases données par le diagramme de phase Ag-Zn (Figure VI-1-a) se développent donc. Il n'y a donc



pas de phase dont la croissance serait empêchée cinétiquement. Le système choisi est donc adéquat pour faire des études de diffusion dans les conditions du SPS, caractérisées notamment par de courtes durées de traitement thermique.

Dans le cas de Cu-Zn, des couches d'intermétalliques observables se forment également pour des temps courts (Figure VI-9-b). Les phases  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> et  $\epsilon$ -CuZn<sub>3</sub> ont été ainsi identifiées par EDX. Néanmoins, contrairement au cas du couple Ag-Zn pour lesquelles toutes les phases sont observées, la phase  $\beta'$ -CuZn n'est pas détectée dans nos expériences. En effet, les coefficients d'interdiffusion à 375°C [Landolt-Bornstein 1990] sont de  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s pour la phase  $\gamma$ ,  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s pour la phase  $\epsilon$ , et  $10^{-14}$ - $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s pour la phase  $\beta'$ . La mobilité atomique est donc beaucoup plus faible dans la phase  $\beta'$  que dans les phases  $\gamma$  et  $\epsilon$ . Son extension est donc bien moindre.

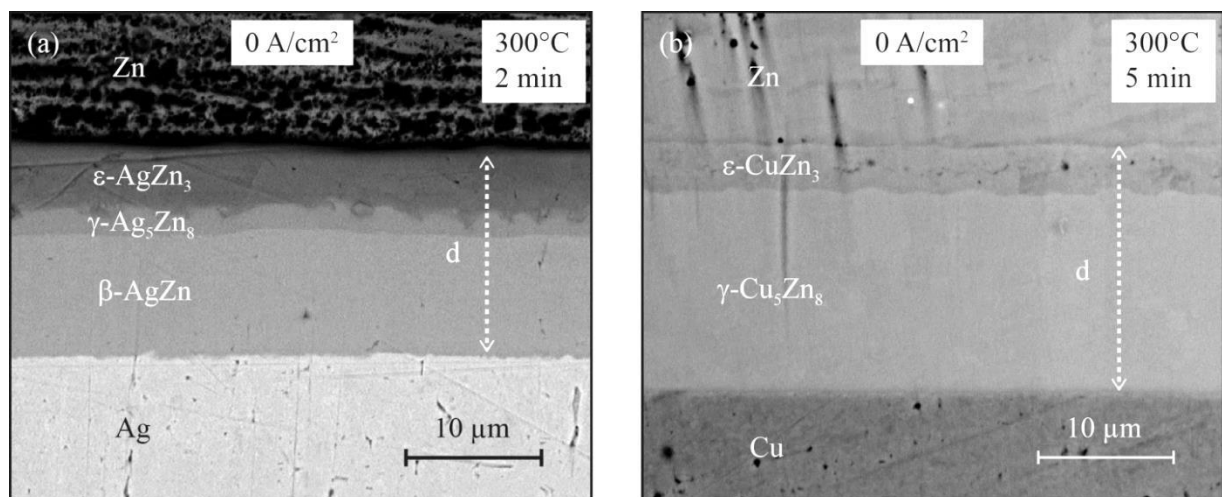


Figure VI-9 : Image en électrons rétrodiffusés d'interfaces Ag-Zn (a) et Cu-Zn (b) après réaction à 300°C en l'absence de courant pendant 2 minutes pour Ag-Zn et 5 minutes pour Cu-Zn.

La Figure VI-10 donne l'épaisseur totale des couches d'intermétalliques  $d$  en fonction du temps, pour des expériences à courant nul. La cinétique de croissance des couches suit une loi parabolique en temps, ce qui confirme que les mécanismes contrôlant cette cinétique sont de type diffusifs. Ceci montre que le système Ag-Zn est approprié pour étudier l'influence d'un courant électrique sur les phénomènes de diffusion. La loi cinétique de croissance des intermétalliques s'écrit donc :

$$d = (kt)^{1/2} + d_0 \quad (1)$$

Avec  $t$  : durée du palier isotherme, et  $d_0$  : épaisseur des couches d'intermétalliques au début du palier isotherme, résultant de leur croissance pendant la phase de chauffage. On obtient les valeurs suivantes :  $d_0 = 6,6 \mu\text{m}$ ,  $k = 6.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . A la même température (300°C) et sans courant, Fridman *et al.* obtenaient :  $k = 8.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  [Friedman 2004]. Les

deux valeurs sont donc en accord raisonnable. Pour Cu-Zn, les valeurs suivantes sont obtenues :  $d_0 = 4,8 \mu\text{m}$ ,  $k = 5,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

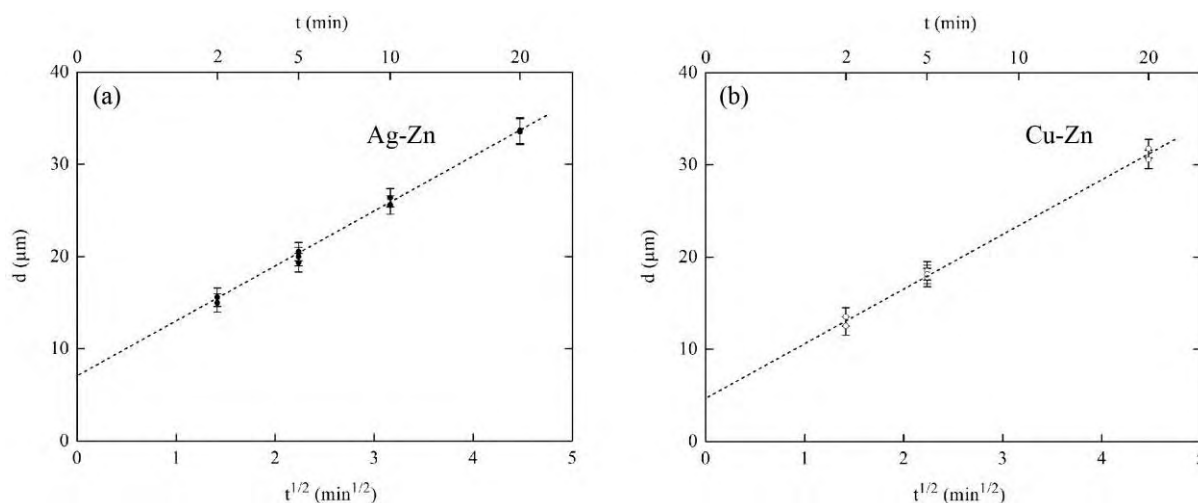


Figure VI-10 : Epaisseur totale des couches d'intermétalliques en fonction de la racine carrée du temps de recuit isotherme, pour une température de réaction de 300°C, en l'absence de courant, pour les couples Ag-Zn (a) et Cu-Zn (b).

### VI.5.2 - Cinétiques de réaction avec courant

Les Figures VI-11 et 12 montrent l'épaisseur des couches d'intermétalliques se développant avec différentes densités de courant traversant les couples de diffusion Ag-Zn et Cu-Zn. On constate sur ces exemples que les épaisseurs d'intermétalliques ne présentent pas de variations notables dans les expériences à courant nul ( $J = 0 \text{ A/cm}^2$ ), SPS ( $J = 54 \text{ A/cm}^2$ ) et à courant maximisé ( $J = 1060 \text{ A/cm}^2$ ).

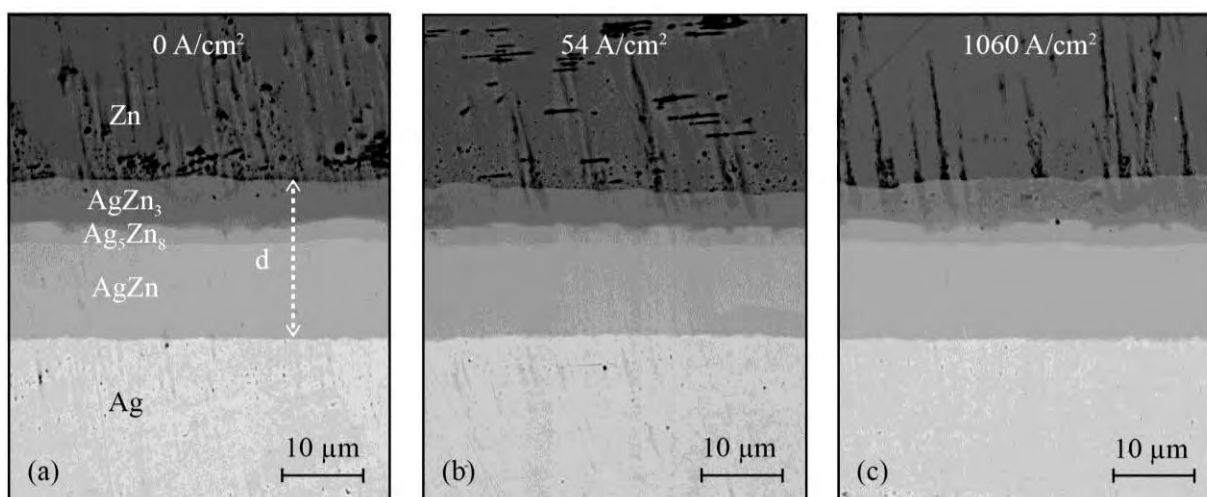


Figure VI-11 : Epaisseur des couches d'intermétalliques dans le système Ag-Zn formées après 5 min de recuit isotherme à 300°C dans les montages à courant nul (a), SPS (b) et à courant maximisé (c).

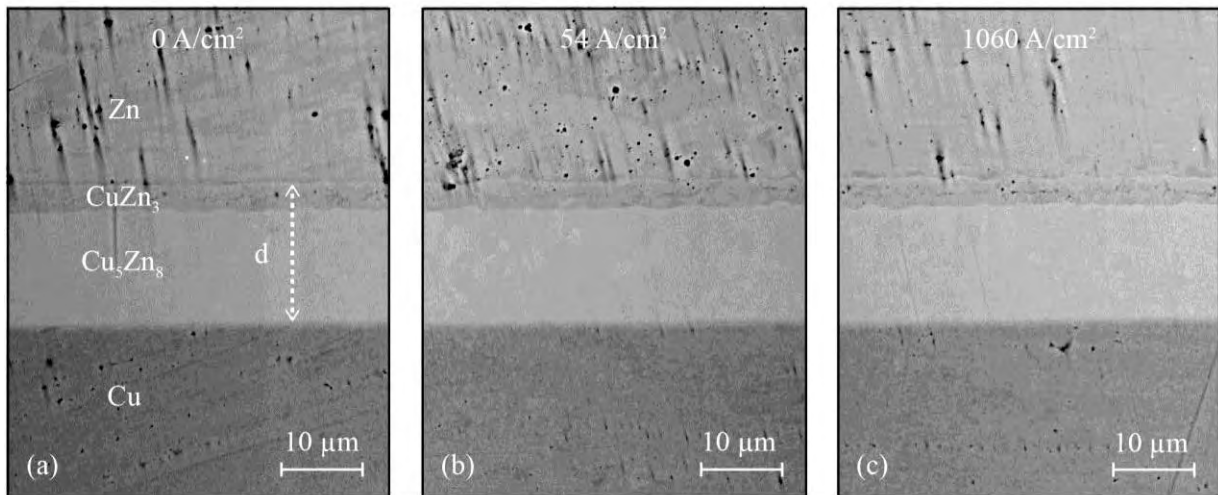


Figure VI-12 : Epaisseur des couches d'intermétalliques dans le système Cu-Zn formées après 5 min de recuit isotherme à 300°C dans les montages à courant nul (a), SPS (b) et à courant maximisé (c).

La Figure VI-13 montre les couches d'intermétalliques pour deux orientations de l'interface Ag-Zn par rapport au sens des électrons. Que les électrons se déplacent d'Ag vers Zn (Figure VI-13-a) ou de Zn vers Ag (Figure VI-13-b), l'épaisseur formée est la même. Il n'y a donc pas d'influence du sens des électrons sur la cinétique de croissance des intermétalliques. Un résultat similaire a été obtenu dans le cas de Cu-Zn.

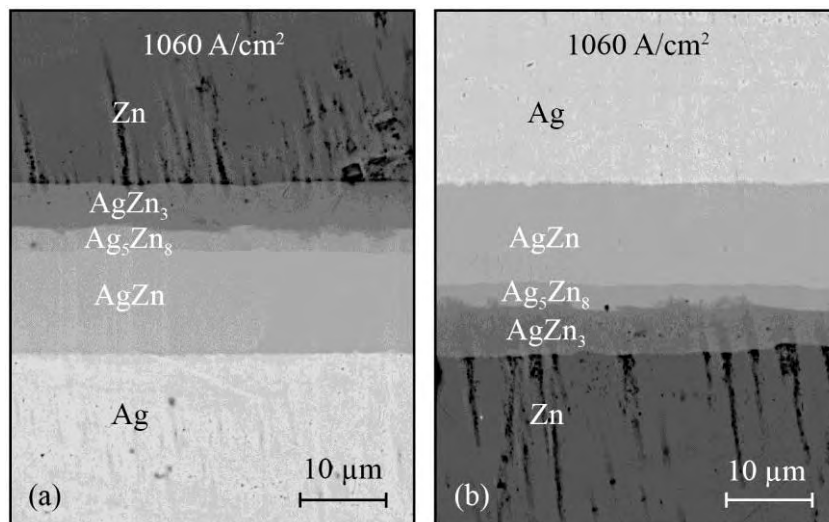


Figure VI-13 : Influence du sens du courant par rapport à l'orientation de l'interface Ag-Zn, les électrons se déplaçant du bas vers le haut pour les deux images (a) et (b). (a) Zn pôle positif. (b) Ag pôle positif.

Les Figures VI-14-a et b montrent la compilation des résultats des mesures de cinétiques réactionnelles pour Ag-Zn et Cu-Zn effectuées pour des durées de recuit isotherme de 2 à 20 minutes et pour les différentes densités de courant données par les montages expérimentaux à courant nul, SPS et à courant maximisé. Chaque mesure a été effectuée au moins deux fois

pour chaque montage et chaque durée de recuit, pour contrôler la reproductibilité des mesures. Par ailleurs, les traits sur les Figures VI-14-a et b relient les mesures effectuées en série ininterrompues. Ces résultats montrent une bonne reproductibilité des mesures. On constate, pour les deux systèmes Ag-Zn et Cu-Zn, et quelle que soit la durée du recuit, que l'épaisseur des couches d'intermétallique est indépendante, aux incertitudes expérimentales près, de la densité de courant, et ce, jusqu'à des valeurs supérieures à  $1000 \text{ A/cm}^2$ . Cette observation est donc en contradiction avec l'étude de Friedman *et al.* [Friedman 2004] effectuée avec Ag-Zn pour des temps de réaction de plusieurs heures.

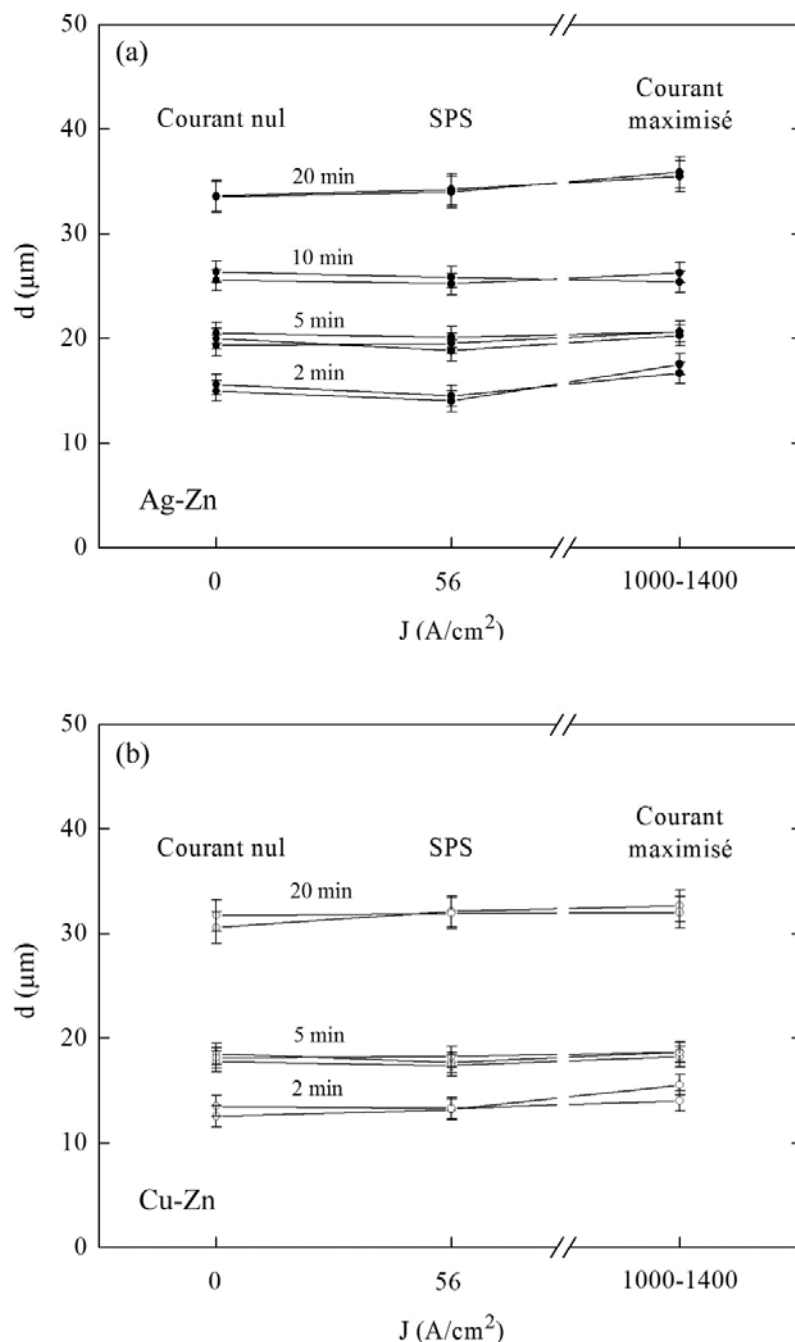


Figure VI-14 : Epaisseurs des couches d'intermétalliques  $d$  formées à  $300^\circ\text{C}$  pour des durées de recuit de 2 min à 20 min, en fonction de la densité de courant  $J$  des différents montages pour les systèmes Ag-Zn (a) et Cu-Zn (b).

## VI.6 - Mesure des cinétiques réactionnelles pour des durées importantes de recuit isotherme

Des expériences de réaction dans les couples AgZn et Cu-Zn de longues durées (1 h et 4 h de recuit isotherme) ont également été réalisées. Le but était de pouvoir comparer les résultats obtenus par SPS, avec l'étude de Friedman *et al.* [Friedman 2004], pour laquelle les durées de traitement thermiques isothermes sont de cet ordre de grandeur.

Dans ces expériences, les densités de courants mesurées à la fin du palier isotherme étaient entre  $650 \text{ A/cm}^2$  et  $1000 \text{ A/cm}^2$ . Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées pour des temps courts de réaction. En effet, les électrodes de Cu se déforment légèrement lors des expériences, ce qui modifie les résistances de contact. Comme vu précédemment, les résistances de contact jouent un rôle de premier plan sur les valeurs de densités de courant qu'il est possible d'obtenir. Ceci explique les densités de courant plus faibles observées dans les expériences de longues durées.

Les Figures VI-15-a à d montrent des exemples de micrographies MEB d'interfaces Ag-Zn et Cu-Zn recuits 4 h sous courant nul et sous  $897 \text{ A/cm}^2$ . Comme pour les expériences de courtes durées, on ne constate pas d'influence majeure du courant sur l'épaisseur des couches d'intermétalliques. Une épaisseur d'intermétalliques légèrement plus grande est cependant observée en présence de courant dans le cas de Cu-Zn. Nous attribuons ceci à un léger écart de température dans les deux expériences. La Figure VI-16 montre une compilation des résultats pour des expériences d'une heure et 4 h de recuit isotherme. Cette Figure confirme l'influence nulle ou très faible du courant sur la cinétique de réaction dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn. Les valeurs de constantes de réaction obtenues dans les expériences à courant nul sont les suivantes : pour Ag-Zn :  $k = 6,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , et pour Cu-Zn :  $k = 6,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans les expériences de courtes durées, et dans le cas d'Ag-Zn, de la bibliographie : pour Ag-Zn,  $k = 6,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  dans les expériences de courtes durées,  $k = 8,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  dans les expériences de Friedman *et al.* [Friedman 2004], et pour Cu-Zn :  $k = 5,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  dans les expériences de courtes durées. Enfin, comme précédemment, nous n'avons pas observé d'influence du sens du courant par rapport à l'orientation des interfaces Ag-Zn et Cu-Zn sur la cinétique de réaction.

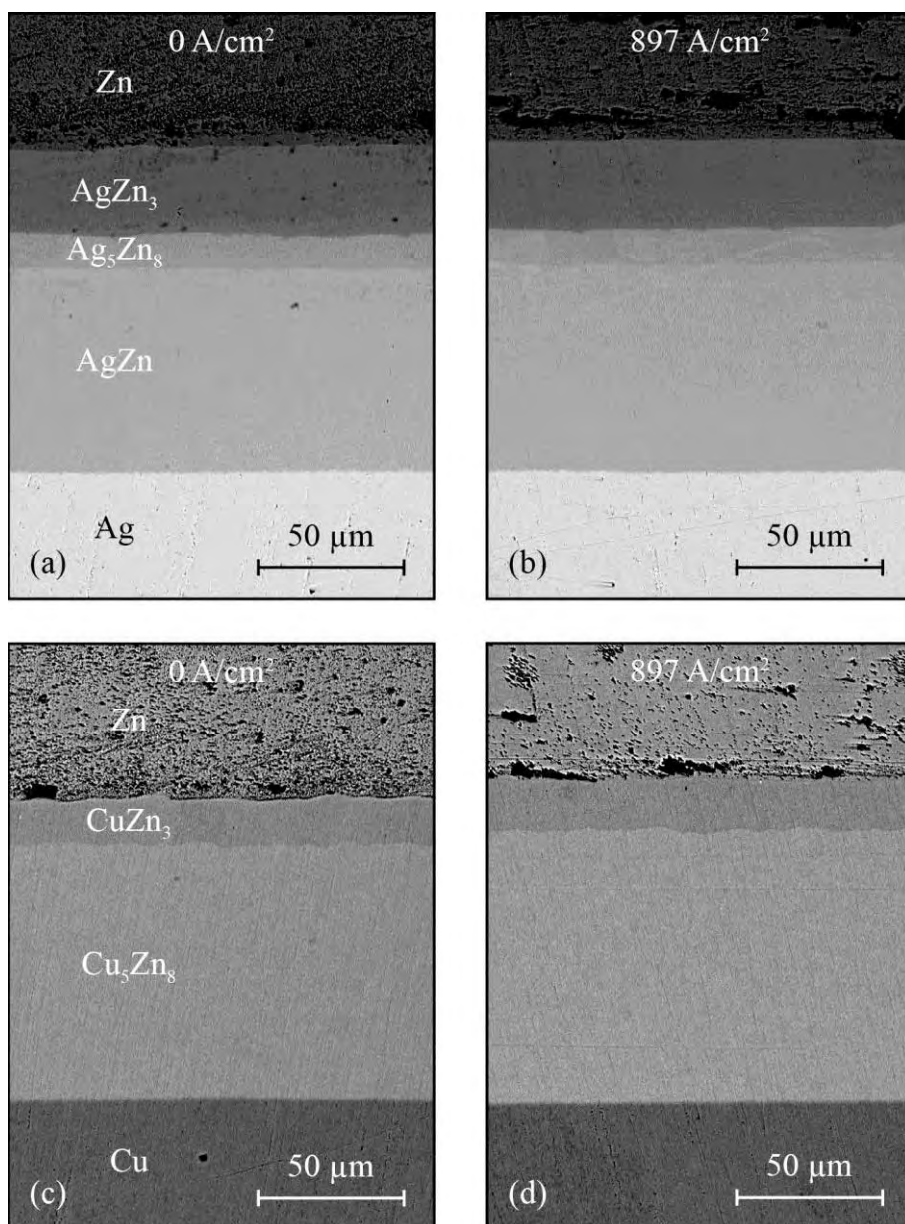


Figure VI-15 : Interfaces Ag-Zn (a,b) et Cu-Zn (c,d) recuits à 300°C pendant 4 h dans les montages à courant nul (a,c) et à courant maximisé (b,d).

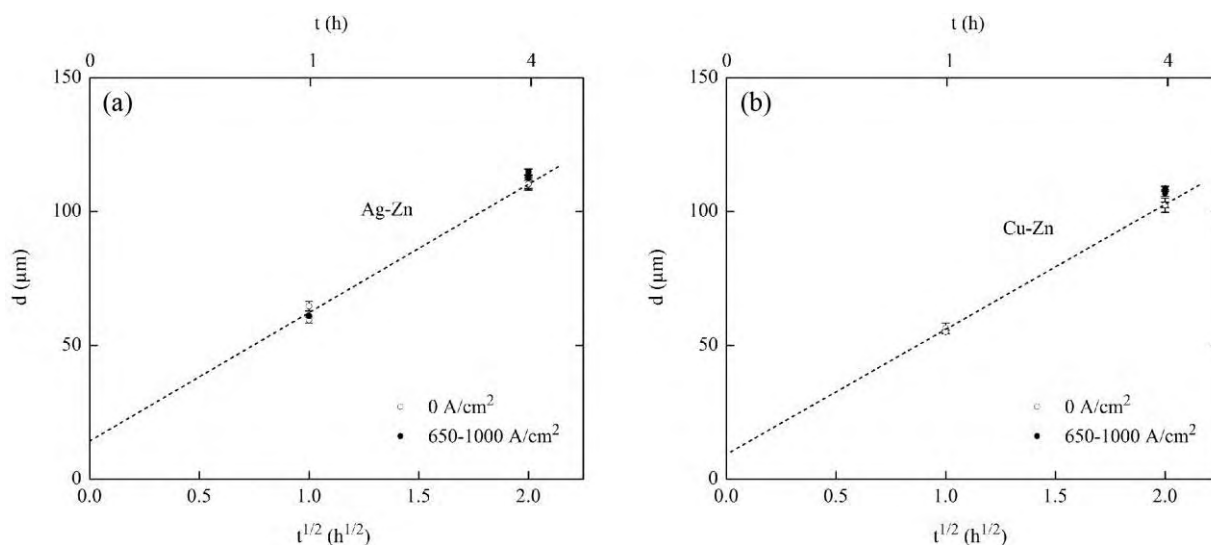


Figure VI-16 : Epaisseur totale des couches d'intermétalliques en fonction de la racine carrée du temps de recuit isotherme lors d'expériences de longues durées, pour une température de réaction de 300°C, pour les couples Ag-Zn (a) et Cu-Zn (b).

## VI.7 - Discussion

### VI.7.1 - Mesures électriques

La Figure VI-7 et le Tableau VI-2 montrent l'influence du matériau d'électrode (Cu ou acier), ainsi que du diamètre de ces dernières (8 ou 19 mm) sur la densité de courant nécessaire pour porter les électrodes à 300°C par chauffage par effet Joule. Le cuivre ayant une résistivité plus basse que l'acier (1,7 µΩ à température ambiante pour le cuivre, 70 µΩ pour l'acier), il s'échauffe moins par effet Joule, et atteint donc la température de 300°C pour des densités de courant plus élevées (700-1400 A/cm<sup>2</sup> pour le cuivre, 50 A/cm<sup>2</sup> pour l'acier). La résistivité du matériau d'électrode est donc un paramètre clef pour obtenir des densités de courant élevées.

Les résultats montrent également une forte influence du diamètre des électrodes, dans le cas du cuivre : pour atteindre la température de 300°C, les densités de courant nécessaires sont de 114-170 A/cm<sup>2</sup> pour des électrodes de 19 mm de diamètre, et de 700-1400 A/cm<sup>2</sup> pour des électrodes de 8 mm de diamètre (Tableau VI-2). Ce résultat est plus surprenant. En effet, si le chauffage par effet Joule d'une électrode infiniment longue est compensé, à l'équilibre thermique, par les pertes radiatives sur les surfaces latérales des électrodes, la densité de courant devrait être proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du diamètre de l'électrode [Degiovanni 1999]. Ceci conduirait à un facteur 1,5 entre les densités de courant dans les électrodes de 8 mm et 19 mm de diamètre, alors que la valeur expérimentale est entre 4 et 12. Pour expliquer cet écart, des mesures de température le long des électrodes en cuivre de 8 mm et 19 mm de diamètre ont été effectuées (Tableau VI-1). Ces mesures montrent que

la température est approximativement uniforme dans les deux cas, avec cependant un léger gradient dans les électrodes de 8 mm, probablement en raison de la présence dans ce cas d'une matrice en graphite autour des électrodes. L'écart entre les rapports de densités de courant théoriques et expérimentaux dans les électrodes de 8 mm et 19 mm ne peut donc pas résulter de forts gradients thermiques dans les électrodes, ce qui rendrait le modèle des électrodes isothermes infiniment longues donné dans la Ref. [Degiovanni 1999] non-applicable. Une autre origine possible pour cet écart est la forte influence des résistances de contact. En effet, si le contact direct entre deux électrodes de cuivre de 19 mm de diamètre est remplacé par un contact s'effectuant au travers d'une feuille de papyex, la densité de courant chute d'un facteur supérieur à 2 (Tableau VI-2). Ceci pourrait expliquer la différence observée entre les valeurs théoriques et expérimentales de densités de courant. Même si un soin particulier a été donné lors des expériences pour améliorer autant que possible les contacts électriques, en éliminant par polissage les contaminations sur les surfaces d'électrodes en contact, les fluctuations de résistances de contact se sont avérées difficiles à maîtriser. Ainsi, pour les expériences de courtes durées, seules celles pour lesquelles la densité de courant était supérieure à  $1000 \text{ A/cm}^2$  ont été retenues. Pour les expériences de longues durées, pour lesquelles la thermalisation des électrodes provoquait une diminution de la densité de courant au cours des expériences, les densités de courant étaient entre 650 et  $1000 \text{ A/cm}^2$ .

Enfin, une autre question est celle de la signification de la valeur de courant donnée par le capteur magnéto-électrique du SPS. Comme le courant pulsé du SPS varie rapidement, c'est la moyenne quadratique, ou valeur efficace, du courant, qui semble être la valeur présentant le plus de sens physique pour interpréter les expériences d'électromigration. En effet, c'est la valeur du courant continu qui produirait la même dissipation de puissance que celle d'un courant variant rapidement dans le temps. Par des mesures précises du signal électrique pulsé dans le même équipement que le nôtre (SPS Sumitomo 2080 de la PNF2), Pavia *et al.* [Pavia 2013] ont montré que la valeur efficace du courant était 1,3 fois supérieure à celle donnée par le capteur du SPS. Ceci montre que la densité de courant absolue est mesurée avec une précision d'environ 30 %. Dans les expériences de Friedman *et al.*, effectuées avec des électrodes en cuivre de 5 mm de diamètre, les densités de courant n'étaient jamais supérieures à  $764 \text{ A/cm}^2$ . Les expériences de notre étude et celles de Friedman *et al.* étaient donc réalisées dans des conditions proches. Nous sommes donc plutôt confiants dans le fait que nos expériences sont quantitativement comparables, en termes d'ordres de grandeurs de densités de courant nécessaires pour atteindre une température de  $300^\circ\text{C}$  dans des électrodes en Cu, avec celles de Friedman *et al.*



### VI.7.2 - Influence du courant sur les cinétiques de réaction

Les trois montages expérimentaux permettent de réaliser des expériences sous courant nul, et avec des densités de courant traversant l'échantillon de  $56 \text{ A/cm}^2$ ,  $650\text{-}1000 \text{ A/cm}^2$  pour les expériences de longues durées, et  $1000\text{-}1400 \text{ A/cm}^2$  pour les expériences de courtes durées.

En l'absence de courant, l'épaisseur totale des couches  $\beta+\gamma+\varepsilon$  pour Ag-Zn et  $\gamma+\varepsilon$  pour Cu-Zn suit de près une cinétique parabolique (Figures VI-10 et 16). Les constantes de croissance obtenues sont les suivantes :

- Pour Ag-Zn : expériences de courtes durées :  $k = 6,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , expériences de longues durées :  $k = 6,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- Pour Cu-Zn : expériences de courtes durées :  $k = 5,8 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , expériences de longues durées :  $k = 6,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Les valeurs obtenues entre les expériences de courtes et longues durées sont donc très proches. Dans le cas d'Ag-Zn, elles sont également du même ordre de grandeur qu'une valeur de la bibliographie :  $k = 8,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  [Friedman 2004]. Ces résultats montrent que, même pour des expériences de courtes durées (quelques minutes de recuit isotherme), la cinétique est contrôlée par des mécanismes de diffusion, sans temps d'incubation détectable.

En présence de courant, aussi bien pour les expériences de courtes durées que pour celles de longues durées, nous n'observons pas de modification significative de la cinétique de croissance des couches d'intermétalliques pour les deux systèmes étudiés, Ag-Zn et Cu-Zn. Ce résultat est donc en contradiction avec l'étude de Friedman *et al.* sur le système Ag-Zn. De très légères augmentations de cinétiques en présence de courant sont cependant parfois observées (Figures VI-15-c et d). Nous les attribuons aux variations de température de plus ou moins  $3^\circ\text{C}$  entre les différents montages. En effet, en prenant les valeurs :  $k_0 = 1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $Q = 58,1 \text{ kJ/mol}$  données ou estimée à partir de l'étude de Friedman *et al.*, et en supposant une dépendance en température du type :  $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ , une variation de  $\pm 3^\circ\text{C}$  donne une variation d'épaisseur de  $\pm 4 \mu\text{m}$  pour 4 h de recuit isotherme, ce qui est dans l'ordre de grandeur des variations observées. Par ailleurs, l'épaisseur d'intermétalliques est indépendante du sens du courant (Figure VI-13), pour Ag-Zn et Cu-Zn, et pour les expériences de courtes et longues durées.

Pour les expériences de courtes durées, ces observations peuvent s'expliquer pour des raisons cinétiques. En effet, la seconde équation de Fick pour la diffusion dans un champ électrique s'écrit, en supposant le coefficient de diffusion  $D$  indépendant de la concentration  $c$  [Adda 1966] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D' \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Dans le cas d'une couche mince de traceurs entre deux solides infinis, la résolution de cette équation est la suivante [Adda 1966] :

$$c(x, t) = \frac{K}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{(x - D't)^2}{4Dt} \right] \quad (3)$$

avec  $K$  : quantité de substance diffusante par unité de surface, et  $D'$  [Shewmon 1989] :

$$D' = \frac{D}{RT} Fz^*E \quad (4)$$

avec  $F$  : constante de Faraday,  $E$  : champ électrique,  $t$  : durée de l'expérience et  $z^*$  : charge effective sur l'atome diffusant. L'équation 3 montre que la forme du profil de diffusion du traceur est le même qu'en l'absence de champ électrique, mais qu'il est décalé de sa position originale de la quantité  $D't$ . Cet effet d'entraînement du profil de diffusion dépend donc de la direction du courant électrique, et constitue l'effet d'électromigration proprement dit. Du point de vue cinétique, l'entraînement du profil de concentration se fait donc proportionnellement à  $t$ . L'élargissement du profil de concentration par les mécanismes de diffusion se fait quant à lui proportionnellement à  $t^{1/2}$ . Ceci montre qualitativement que, pour des temps courts, les phénomènes de diffusion vont donner la plus forte contribution aux profils de diffusion, et que les effets d'électromigration ne seront sensibles que pour les temps longs. Ceci explique que les phénomènes d'électromigration dans les connexions électriques s'observent après plusieurs jours. Par ailleurs, les densités de courant sont généralement extrêmement élevées. Par exemple, pour du Cu à 250°C ou de l'Al à 200°C, les expériences d'électromigration requièrent des densités de courant de l'ordre de  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> et des durées de l'ordre de 15 jours [Frankovic 1996]. Nous pensons donc que les durées de traitement thermiques (quelques minutes) et les densités de courant (quelques dizaines à quelques centaines d'Ampères par cm<sup>2</sup>) typiques du SPS, ne favorisent pas le phénomène d'électromigration.

Cependant, d'autres effets du courant sont supposés, mais jusqu'à présent moins bien établis que l'électromigration telle que décrite ci-dessus. En effet, pour interpréter l'augmentation de cinétique de réaction indépendamment du sens du courant dans Ag-Zn, Friedman *et al.* supposent que le courant électrique pourrait augmenter la mobilité atomique et/ou augmenter la concentration de lacunes. Nos expériences de longues durées, qui ont été réalisées dans les conditions suivantes : 300°C, 4 h de recuit et  $J \approx 650-1000$  A/cm<sup>2</sup>, reproduisaient dans le SPS les expériences de Friedman *et al.* Contrairement aux observations

de ces auteurs, nous n'observons pas d'influence du courant sur la cinétique de réaction. Ces différences de résultats restent pour le moment sans réponse.

## VI.8 - Conclusions

L'influence des pulses de courant du SPS sur la réactivité dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn a été investiguée à 300°C pour des temps courts de recuits, typiques du SPS (2 à 20 min), et pour des temps longs (1 à 4 h), en mesurant l'épaisseur des couches d'intermétalliques se formant aux interfaces. Des expériences ont été réalisées dans des matrices SPS, avec des densités de courant pouvant être évaluées à 56 A/cm<sup>2</sup>. Des montages isolant l'échantillon du courant électrique ont été réalisés, ainsi que des montages augmentant artificiellement la densité de courant traversant les échantillons jusqu'à des valeurs de 1000-1400 A/cm<sup>2</sup>, de manière à maximiser l'effet d'électromigration. Une première tâche a consisté à trouver les conditions expérimentales permettant d'atteindre des densités de courant élevées. Ceci a conduit à la mise au point d'un montage constitué en particulier d'électrodes de Cu de 8 mm de diamètre et de 100 mm de longueur. Des développements expérimentaux ont ensuite été nécessaires pour contrôler les cycles thermiques, notamment le refroidissement, ainsi que la propreté des surfaces réactives en contact.

En l'absence de courant, la cinétique de croissance des couches d'intermétalliques dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn suivait une cinétique parabolique, même pour les expériences de courtes durées. Ceci montrait que la cinétique était contrôlée par la diffusion, sans perturbation par des effets d'incubation. Les constantes de croissance  $k$  ont été déterminées. Dans le cas du système Ag-Zn, sa valeur était proche d'une valeur donnée par la bibliographie.

Pour les expériences de courtes et longues durées, en présence de courant, la largeur des couches d'intermétalliques était très proche de celles en l'absence de courant, et ce, même pour des densités de courant supérieures à 1000 A/cm<sup>2</sup>. Ceci montre l'absence d'un effet d'électromigration détectable. Pour les expériences de courtes durées, ceci peut être expliqué par des considérations cinétiques : la cinétique d'électromigration étant proportionnelle au temps, et celle de diffusion étant proportionnelle à la racine carrée du temps, c'est d'abord la diffusion qui domine la cinétique globale de réaction, l'électromigration devenant prépondérante après des durées importantes. Néanmoins, pour les expériences de longues durées, nous n'observons pas d'influence du courant sur la cinétique de réaction dans les deux systèmes, Ag-Zn et Cu-Zn, contrairement à ce qui avait été observé dans Ag-Zn à l'aide d'un montage d'électromigration dédié [Friedman 2004] que nos expériences reproduisent dans le SPS. Cette contradiction n'a pour le moment pas d'explication. Il nous semble néanmoins, si l'on considère les phénomènes d'électromigration bien établi dans la bibliographie dans le

domaine des connexions électroniques, que ce type de phénomène requière des densités de courants très élevées (de l'ordre d'un million d'ampères par centimètre carré) et des durées importantes (plusieurs jours).

En conclusion, nous pensons que les conditions du SPS, caractérisées notamment par durées courtes (quelques minutes), et des densités de courant de quelques dizaines d'ampères par centimètre carré, ne favorisent pas les phénomènes d'électromigration. De tels phénomènes ne sont en tout cas pas observés dans deux systèmes, Ag-Zn et Cu-Zn. Il paraît donc raisonnable de penser que le courant du SPS ne modifiera pas non plus d'autres mécanismes métallurgiques, tels que ceux investigués dans ce travail (maclage, glissement et montée, recristallisation).

### Références bibliographiques

[Adda 1966] Y. Adda, J. Philibert. « La diffusion dans les solides ». Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay, 1966.

[Bertolino 2002] N. Bertolino, J. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « High-flux current effects in interfacial reactions in Au-Al multilayers ». Philosophical Magazine B 82 (2002) 969-985.

[Degiovanni 1999] A. Degiovanni. « Transmission de l'énergie thermique – Conduction ». Techniques de l'ingénieur, BE8200, Paris, 1999.

[Frankovic 1996] R. Frankovic. « Electromigration drift and threshold in Cu thin-film interconnects ». IEEE Transactions on Electron Devices 43 (1996) 2233-2239.

[Friedman 2004] J.R. Friedman, J.E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir. « Modified interfacial reactions in Ag-Zn multilayers under the influence of high DC currents ». Intermetallics 12 (2004) 589-597.

[Landolt-Bornstein 1990] Landolt-Bornstein, Vol. 26. « Diffusion in solid metals and alloys ». Springer-Verlag, Berlin, 1990.

[Molénat 2010] G. Molénat, L. Durand, J. Galy, A. Couret. Journal of Metallurgy 2010 (2010) article ID 145431.

[Pavia 2013] A. Pavia, L. Durand, F. Ajustron, V. Bley, G. Chevallier, A. Peigney, C. Estournès. « Electro-thermal measurements and finite element method simulations of a spark plasma sintering device ». Journal of Materials Processing Technology 213 (2013) 1327-1336.

[Shewmon 1989] P. Shewmon. Diffusion in solids. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 1989.

[Williams 1981] D.S. Williams, R.A. Rapp, J.P. Hirth. « Multilayer diffusional growth in silver-zinc alloys ». Metallurgical Transactions A 12A (1981) 639-652.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusions

En conclusion, cette étude a permis de caractériser la cinétique de frittage du SPS, d'identifier les mécanismes microscopiques mis en jeu pendant la densification d'une poudre de TiAl par SPS, et d'évaluer l'influence du courant électrique sur ces mécanismes.

La cinétique de densification par SPS s'est révélée être très proche de celle du HP, aussi bien en conditions isothermes qu'à vitesse de chauffage de 20°C/min. Les paramètres cinétiques étaient proches :  $n(\text{SPS}) = 1,5 \pm 0,5$ ,  $n(\text{HP}) = 1,3 \pm 0,2$  et  $Q(\text{SPS}) = 308 \text{ kJ/mol}$ ,  $Q(\text{HP}) = 273 \text{ kJ/mol}$ . Le courant d'environ 100 A/cm<sup>2</sup> traversant l'échantillon dans le cas du SPS ne modifie donc pas la cinétique de frittage.

La densification se produit par une déformation importante des ponts entre particules de poudre, à haute température. Cette déformation se produit par maclage et mouvement des dislocations ordinaires. Ces dernières peuvent glisser ou se déplacer par des mécanismes de montée, donc impliquer des processus de diffusion en volume. Compte tenu des vitesses importantes de déformation des particules de poudre ( $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), le glissement était attendu, mais les mécanismes impliquant la montée étaient moins anticipés. Ces mécanismes de déformation s'accompagnent de phénomènes de restauration et recristallisation, qui conduisent à une diminution de la taille de grains dans les zones fortement déformées des particules de poudre. Il n'est pour le moment pas possible de préciser si c'est ce sont les mécanismes de déformation ou de recristallisation qui contrôlent la cinétique de densification.

Les mécanismes de déformation à chaud impliqués dans la densification par SPS mettent donc en jeu la diffusion, qui est la migration de défauts ponctuels (mécanismes lacunaires), le mouvement de défauts linéaires (dislocations, macles), ainsi que des phénomènes interfaciaux (glissement aux joints de grains, migration de joints). En toute logique, il aurait fallu étudier l'influence du courant sur chacun de ces mécanismes indépendamment des autres. Cela aurait nécessité de réaliser des dispositifs expérimentaux spéciaux pour chacun d'eux. Nous avons choisi d'accomplir cette démarche de manière rigoureuse pour l'influence du courant sur la diffusion, dans le cas des systèmes Ag-Zn et Cu-Zn, mais ne l'avons pas mise en œuvre pour les autres mécanismes, pour des questions de temps. L'absence d'effet d'électromigration dans les systèmes Ag-Zn et Cu-Zn, même pour des densités de courant ( $\approx 1000 \text{ A/cm}^2$ ) plus fortes que celles rencontrées habituellement dans le SPS ( $\approx 100 \text{ A/cm}^2$ ), suggère l'idée que l'influence du courant sur les mécanismes métallurgiques (plasticité, migration de joints...) est probablement faible. En conclusion, nous pensons que les conditions expérimentales typiques du SPS, caractérisées par des durées de cycles courtes, quelques minutes, et des

courants de l'ordre de  $100 \text{ A/cm}^2$ , ne favorisent pas l'apparition de mécanismes particuliers induits par le courant électrique, et que la densification se produit donc par des processus de métallurgie actifs sous contrainte et à chaud.

### **Perspectives**

Dans ce travail, nous avons montré l'absence d'influence du courant électrique sur la cinétique de densification d'un alliage TiAl pour l'ensemble du cycle SPS, dans des conditions expérimentales habituelles. Néanmoins, des études récentes [Chaim 2013, Marder 2015] indiquent que des arcs et des plasmas pourraient apparaître dans certaines conditions bien précises. Il faut d'après ces études une conductivité électrique de la poudre dans le domaine  $10^{-9}$ – $10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , une plasticité du matériau aussi faible que possible, et de faibles pressions appliquées sur la poudre. Par ailleurs, la bibliographie donne des exemples expérimentaux de formation d'arcs électriques entre particules de Cu [Yanagisawa 2003]. En d'autres termes, arcs et plasma électriques apparaîtraient dans les premiers instants du frittage. Une perspective de notre travail serait d'explorer, sur le plan fondamental, les conditions d'apparition des arcs et des plasmas, de caractériser leur influence sur la microstructure, et d'évaluer leur impact sur les propriétés mécaniques du matériau élaboré. Les systèmes pourraient être des poudres de métaux durs (ex : W), des poudres métalliques oxydées (ex : Ni) ainsi que des céramiques conductrices (Alumine-Zircone) et à conductivité limitée (carbure de tungstène). Ces effets d'arcs et de plasma pourraient alors être utilisés dans le cas de matériaux difficiles à fritter (métaux couverts de couches d'oxydes par exemple).

### **Références bibliographiques**

[Chaim 2013] R. Chaim. « Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. » J. Mater. Sci. 48 (2013) 502.

[Marder 2015] R. Marder, C. Estournès, G. Chevallier, R. Chaim. « Spark and plasma in spark plasma sintering of rigid ceramic nanoparticles : A model system of YAG. » J. Eur. Cer. Soc. (2015) 211.

[Yanagisawa 2003] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, Komatsu. « Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. » Materials Science and Engineering A350 (2003) 184-189.





## **Etude des mécanismes activés par SPS dans un alliage TiAl et dans le système Ag-Zn**

Ce travail porte sur les mécanismes de densification de systèmes métalliques par frittage flash (spark plasma sintering, SPS). Dans ce procédé actuellement en plein essor, la poudre est densifiée en présence de pulses de courant électrique très intenses. La cinétique de densification étant beaucoup plus rapide que par les techniques conventionnelles, de nombreuses études dans le monde portent actuellement sur l'effet des pulses de courant. Les hypothèses habituelles font état d'arcs et de plasma entre particules de poudre, de surchauffe localisée au niveau des ponts, d'électromigration et d'électroplasticité. Dans cette étude, nous avons considéré des conducteurs électriques, TiAl et Ag-Zn, pour mettre en évidence de tels effets. Des prélèvements de lames minces de microscopie électronique en transmission (MET) par faisceau d'ions focalisé au niveau des ponts entre particules de poudre de TiAl ont montré l'absence de surchauffes dans ces zones. Par ailleurs, les mécanismes de plasticité identifiés par MET étaient classiques. Des comparaisons avec le pressage à chaud, méthode conventionnelle de frittage, ont montré que le courant n'accélérait pas ces mécanismes. Des études modèles de déformation à chaud d'échantillons massifs ont montré que, dans les conditions thermomécaniques de sollicitation des particules de poudre, la plasticité impliquait des mécanismes de maclage, de glissement et de montée des dislocations, accompagnés de restauration et de recristallisation dynamiques, et que la cinétique résultante était contrôlée par la diffusion en volume de l'Al. Enfin, des études d'électromigration dans des couples de diffusion Ag-Zn ont montré l'absence d'influence de courants, même très intenses, sur la diffusion. Ces résultats, qui montrent l'absence d'électromigration et de phénomènes spécifiques aux ponts entre particules de poudre, apportent des réponses décisives sur les mécanismes controversés de densification par SPS.

### **Study of the mechanisms activated by SPS in TiAl and Ag-Zn**

This study reports on the densification mechanisms in metallic systems by the spark plasma sintering (SPS) technique. In this emerging powder metallurgy process, the powder is densified under pressure in presence of electric current pulses of high intensity. The sintering kinetics being much faster than that of the conventional techniques, many studies aim at exploring the potentially original mechanisms involved. Thus, sparks and plasma between powder particles, local overheating phenomena, electromigration and electroplasticity mechanisms, are postulated to occur during densification by SPS. In this study, electric conductors, TiAl and Ag-Zn, have been selected to evidence such effects. Focused ion beam lift-outs of transmission electron microscopy (TEM) thin foils at the necks between TiAl powder particles showed the absence of overheating in these zones, and that the plasticity mechanisms identified were classical. Comparisons with the classical hot pressing technique showed no acceleration of these mechanisms by the current. Model studies of deformation at high temperature of bulk samples indicated that, in the thermomechanical conditions of sollicitation of the powder particles, plasticity occurred by mechanisms of twinning, glide and climb of the dislocations, accompanied by dynamic recovery and recrystallization, and that the resulting kinetics was controlled by volume diffusion of Al. Finally, electromigration studies in Ag-Zn diffusion couples showed that currents, even very intense, did not have an effect on diffusion mechanism. These results, showing no electromigration and no specific phenomena at the necks between the powder particles, provide decisive answers about the controversial SPS densification mechanisms.