

Université de Limoges

ED 653 - Sciences et Ingénierie

Institut de Recherche sur les Céramiques - UMR CNRS 7315

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue par

Anis ALIOUAT

Le 14 décembre 2022

**Contribution à l'étude des premiers stades de frittage par SPS -
Approche des mécanismes de consolidation de milieux granulaires
métalliques sous champs électrique et/ou magnétique**

Thèse dirigée par **Guy ANTOU, Vincent RAT**

Co-encadrée par **Nicolas PRADEILLES et Alexandre MAÎTRE**

Rapporteurs

Mme. Judith MONNIER, Maître de Conférences, HDR, ICMPE, Université Paris-Est Créteil

M. François VALDIVIESO, Professeur des Universités, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Président du jury

M. Éric FALCON, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris Cité

Examineurs

M. Thierry GROSDIDIER, Professeur des Universités, LEM3, Université de Lorraine

M. Guy ANTOU, Maître de Conférences, HDR, IRCER, Université de Limoges

M. Vincent RAT, Directeur de Recherche CNRS, HDR, IRCER, Université de Limoges

M. Nicolas PRADEILLES, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Alexandre MAÎTRE, Professeur des Universités, IRCER, Université de Limoges



« Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas. »

Léonard De Vinci

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (UMR CNRS 7315) à Limoges. Ainsi, je remercie M. Philippe Thomas, directeur de l'IRCER, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

En préambule à ce manuscrit de thèse, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant la période consacrée à la réalisation de ce travail.

Dans un premier temps, je souhaite remercier M. François Valdivieso, Professeur des Universités à l'École des Mines de Saint-Etienne, et Mme. Judith Monnier qui ont accepté d'être mes rapporteurs de thèse. Je remercie également M. Thierry Grosdidier, Professeur des Universités à l'Université de Lorraine et M. Éric Falcon, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je souhaite remercier profondément mes directeurs de thèse M. Guy Antou et M. Vincent Rat pour m'avoir fait confiance, leur exprimer ma reconnaissance, tant sur le plan professionnel que personnel, pour leur soutien et leur temps qu'ils m'ont consacré durant la période de ma thèse. Je remercie très chaleureusement mes encadrants de thèse M. Alexandre Maître et M. Nicolas Pradeilles pour leur collaboration dans la réalisation de ce travail de recherche. Un grand merci à vous tous !

J'adresse mes sincères remerciements aux personnes du laboratoire IRCER qui m'ont aidé à mener à bien mes expérimentations : Éloïse HYVERNAUD, Patrice DUPORT, Pierre CARLES et Yann LAUNAY pour leur aide concernant toutes les observations microscopiques (MEB, FIB et MET) ; Etienne LABORDE pour les analyses et l'exploitation des résultats XPS ; Marina SOUSTRE ; Emmanuel PEPIN et Séverine BARCINA pour leur aide dans les caractérisations physico-chimiques (BET, ATG, granulométrie laser). Je remercie Richard MAILLET pour son aide sur la diffraction des rayons X et Julie CORNETTE pour les analyses par spectroscopie Raman.

Je rends hommage à Marion VANDENHENDE qui nous a quitté, trop jeune et trop tôt. Que ton âme repose en paix.

Je tiens à remercier aussi mes collègues doctorants qui ont contribué à passer trois années inoubliables : Eva, Rana, Naima, Nathalie, Gabriel, Anass, Hatim, Fatima, Yassine, Nancy, Jassem, Claire, Michaël, Wilfrid, Fabien et Ravikant ...

Je voudrais remercier ma famille, et plus particulièrement mes parents, grâce à qui j'ai pu en arriver là, car ils m'ont donné la possibilité de faire des études et ils m'ont toujours encouragé à avancer et à aller plus loin pour réaliser mes rêves.

Et enfin, je voudrais remercier Jacob Veeraragoo, pour tout ce qu'il a fait pour me soutenir dans cette riche expérience scientifique et humaine, ainsi que pour le bonheur qu'il m'apporte constamment.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France »
disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Remerciements	4
Droits d’auteurs	6
Table des illustrations.....	11
Table des tableaux	18
Chapitre I. État de l’art.....	25
I.1. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)	25
I.1.1. Présentation du procédé SPS	25
I.1.1.1. Historique.....	25
I.1.1.2. Principe de la technologie SPS	26
I.1.1.3. Principaux avantages du SPS	27
I.1.2. Effets spécifiques présumés en frittage SPS.....	28
I.1.2.1. Effets thermiques	28
I.1.2.2. Effets électriques.....	33
I.1.2.3. Effets magnétiques.....	48
I.2. Effet Branly	49
I.2.1. Effet Branly sous courant continu	49
I.2.2. Effet Branly sous ondes électromagnétiques.....	54
I.3. Le cuivre et son comportement en frittage.....	57
I.3.1. Le Cuivre	57
I.3.1.1. Généralités sur le cuivre.....	57
I.3.1.2. Aspects thermodynamiques	58
I.3.2. Frittage naturel du cuivre.....	61
I.3.3. Frittage SPS du cuivre	64
I.4. Conclusions et démarches scientifiques proposées	68
Chapitre II. Caractérisation physico-chimique et traitements de la poudre de cuivre	73
II.1. Caractérisation de la poudre de cuivre brute.....	73
II.1.1. Analyses morphologique et microstructurale.....	73
II.1.2. Caractérisations structurales.....	77
II.1.3. Analyse chimique élémentaire	82
II.1.4. Optimisation de la granulométrie de la poudre	82
II.1.5. Etude de compressibilité de la poudre.....	83
II.2. Traitements de réduction.....	86
II.2.1. État de l’art sur la réduction du cuivre	86
II.2.1.1. Mécanismes de réduction	86

II.2.1.2. Gonflement et fissuration des particules de cuivre lors de la réduction sous hydrogène	89
II.2.2. Protocole expérimental.....	90
II.2.3. Choix des conditions optimales de réduction.....	90
II.2.4. Caractérisation fine de la poudre de cuivre réduite à 400 °C pendant 2 h	93
II.2.4.1. Analyse structurale	94
II.2.4.2. Analyse chimique élémentaire.....	96
II.2.4.3. Analyses morphologiques et microstructurales	96
II.3. Traitement d'oxydation.....	99
II.3.1. État de l'art sur l'oxydation du cuivre.....	99
II.3.1.1. Généralités sur l'oxydation du cuivre.....	99
II.3.1.2. Mécanismes d'oxydation	100
II.3.1.2.1. Oxydation du cuivre en Cu ₂ O	100
II.3.1.2.2. Oxydation de Cu ₂ O en CuO.....	101
II.3.1.3. Nature des phases d'oxyde formées	102
II.3.2. Choix des conditions expérimentales	104
II.3.2.1. Choix de la température d'oxydation	104
II.3.2.2. Protocole expérimental	105
II.3.3. Caractérisation des poudres oxydées.....	106
II.3.3.1. Analyses structurales	108
II.3.3.2. Analyses microstructurales et morphologiques	110
II.4. Conclusion	112
Chapitre III. Etude du comportement électrique de la poudre cuivre sous courant continu ..	117
III.1. Mise en place d'un protocole expérimental.....	117
III.1.1. Description du montage	117
III.1.2. Application d'une étape préalable de réarrangement.....	119
III.2. Comportement électrique sans chargement mécanique.....	122
III.2.1. Caractéristique tension/courant quasi-réversible à faible courant	122
III.2.2. Transition irréversible d'un état isolant à un état conducteur	123
III.2.2.1. Poudre de cuivre brute.....	123
III.2.2.2. Poudres oxydées	129
III.2.3. Évolutions microstructurales au sein du milieu granulaire et leur chronologie..	131
III.2.3.1. Microstructure après le comportement quasi-réversible à faible courant (stade 1).....	131

III.2.3.2. Microstructure après la transition électrique (stades 3-4)	133
III.3. Effet d'un chargement mécanique sur le comportement électrique	135
III.3.1. Pour les faibles charges.....	135
III.3.2. Pour les charges élevées.....	138
III.3.3. Etat de surface et microstructure.....	140
III.4. Conclusion	143
Chapitre IV. Comportement de la poudre de cuivre sous champs électrique et/ou magnétique – transposition au frittage SPS	147
IV.1. Excitation électromagnétique	148
IV.1.1. Cohéreur de Branly.....	149
IV.1.1.1. Description du dispositif expérimental	149
IV.1.1.2. Génération des étincelles	151
IV.1.2. Application d'ondes électromagnétiques.....	152
IV.1.2.1. Evolution de la résistance de l'empilement granulaire	152
IV.1.2.2. Effet d'une pré-compaction mécanique	156
IV.1.2.3. Poudres oxydées.....	156
IV.1.2.4. Modifications microstructurales	157
IV.1.3. Application couplée d'ondes électromagnétiques lors d'un cycle de courant continu.....	158
IV.1.3.1. Transition brutale d'un état isolant à un état conducteur.....	158
IV.1.3.2. Observations microstructurales.....	163
IV.1.4. Renforcement de la consolidation initiée par des ondes électromagnétiques.....	164
IV.1.5. Conclusions.....	166
IV.2. Application d'un courant électrique pulsé de fréquences variables	168
IV.2.1. Démonstrateur à courant pulsé	168
IV.2.1.1. Description du dispositif expérimental	168
IV.2.1.2. Protocole expérimental	169
IV.2.2. Utilisation d'une matrice conductrice.....	172
IV.2.2.1. Mesures électriques.....	172
IV.2.2.2. Observation microstructurale	173
IV.2.3. Passage forcé d'un courant pulsé de fréquences variables dans l'échantillon....	174
IV.2.3.1. Courant pulsé à une fréquence de 40 Hz.....	174
IV.2.3.2. Effet de la réduction de la fréquence des pulses à 6 Hz.....	175
IV.2.3.3. Observations microstructurales.....	177

IV.2.4. Conclusion	180
IV.3. Application de courants pulsés par procédé SPS	182
IV.3.1.1. Dispositif SPS et métrologie	182
IV.3.1.2. Protocole expérimental	184
IV.3.2. Passage forcé du courant dans l'échantillon.....	185
IV.3.2.1. Mesures électriques.....	185
IV.3.2.2. Observations microstructurales.....	187
IV.3.3. Matrice conductrice	190
IV.3.3.1. Mesures électriques sous contrainte faible.....	190
IV.3.3.2. Mesures électriques sous contrainte élevée	192
IV.3.3.3. Observations microstructurales.....	197
IV.3.4. Conclusion	201
IV.4. Discussion et analyse des résultats.....	203
IV.4.1. Courants et forces magnétiques générés par des ondes électromagnétiques.....	203
IV.4.2. Courant induit par le caractère pulsé du courant	205
IV.4.3. Renforcement de l'effet Branly en SPS par couplage entre courant pulsé et contrainte mécanique	206
IV.4.4. Effet du courant sur l'échauffement de la poudre de cuivre en SPS	208
Références bibliographiques	214
Annexe 1. Techniques de caractérisation	225
2) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	226
5) Diffraction des rayons X (DRX).....	227
6) Techniques spectroscopiques.....	228
7) Analyse chimique élémentaire.....	229
8) Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse (MS).....	229
Annexe 2.....	230
Annexe 3.....	231

Table des illustrations

Figure 1 : Principe du procédé SPS.....	27
Figure 2 : Densité relative et taille moyenne des grains en fonction de la température maximale de chauffage (T_m).	29
Figure 3 : Evolution de la taille des grains en fonction de la vitesse de chauffage pour la poudre α - Al_2O_3 frittée à 1150 °C pendant 20 min [19].....	30
Figure 4 : Micrographies MEB montrant la microstructure globale de l'échantillon fritté SPS (les flèches simples indiquent des zones de grains plus volumineux et les flèches doubles pointent des petits pores).....	32
Figure 5 : Images MEB montrant l'effet du courant sur la formation de cous aux interfaces de billes de cuivre millimétriques : (a) courant nul, (b) 700 A, (c) 850 A et (d) 1040 A.	35
Figure 6 : Clichés MEB montrant la formation de porosités pendant le traitement à 900 °C avec un courant de 1040 A imposé pendant (a) 15 min, (b) 30 min et (c) 60 min.	36
Figure 7 : Images MEB de cous formés aux interfaces entre des particules de cuivre :.....	36
Figure 8 : Observations MEB des microstructures caractéristiques du cuivre après frittage SPS.	37
Figure 9 : Micrographie optique de diffusion Ag-Zn recuit à 350 °C pendant 5h : (a) sans courant, (b) avec courant ($764 A/cm^2$).	38
Figure 10 : Effet du courant électrique sur la croissance de la couche intermétallique produite à l'interface Al / Au, recuit à 450°C pendant 4 h (les couches extérieures étant en Al et la couche interne en Au) : (a) sans courant, (b) densité de courant = $510 A/cm^2$ et (c) densité de courant = $1020 A/cm^2$	39
Figure 11 : Effet du courant électrique pulsé (densité de courant de $8 \times 10^4 A/cm^2$, durée des pulses de 90 μs et fréquence de 2 Hz) sur la recristallisation du cuivre à 265 °C [44].	41
Figure 12 : Micrographies MET révélant les mouvements de dislocations à : (a) 10 A, (b) 15 A et (c) 20 A. Les flèches indiquent la direction du champ électrique.	42
Figure 13 : Influence d'un champ électrique sur les courbes contrainte-déformation (à vitesses de déformation imposées) de : (a) MgO à 1500-1550-1600 °C, (b) Al_2O_3 à 1500 °C.....	43
Figure 14 : Représentations schématiques des orientations cristallines préférentielles des cristaux de tungstène (identifiées par analyses EBSD) selon la densité de courant imposée en frittage SPS [56].	44
Figure 15 : Schématisation du mécanisme de nettoyage de la surface de particules de Ni par claquage diélectrique lors de traitements SPS [62].	45
Figure 16 : Micrographies MET montrant une interface propre entre deux particules de tungstène frittées par SPS [58].	46

Figure 17 : Surfaces fracturées d'échantillons de cuivre frittés à 900 °C (vitesse de chauffe de 25°/min, sans palier, et pression appliquée de 4 MPa) : a) et c) par SPS ; b) et d) par HP [63].	47
Figure 18 : Courbe caractéristique tension-courant d'un milieu granulaire composé de billes de plomb soumis à un courant continu [69].	50
Figure 19 : (A) Caractéristique tension-courant (U-I) sur une chaîne 1D de billes en acier inoxydable. (B) Schéma proposé de création des microcontacts à travers la couche d'oxyde [70].	52
Figure 20 : Dispositif expérimental pour les mesures électriques (B), visualisation des chemins de courant à faible courant (A) à fort courant (C) [72].	53
Figure 21 : (A) caractéristique typique U-I d'une chaîne de 5 billes en acier inoxydable pendant un cycle du courant allant jusqu'à 1 A et la génération de 5 étincelles et (B) le courant induit I_{sp} en fonction de la distance r entre la chaîne de billes et l'étincelle.	55
Figure 22 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre après excitation dans le cohéreur de Branly.	55
Figure 23 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre après traitement SPS.	56
Figure 24 : Diagramme d'Ellingham du cuivre et ses oxydes.	59
Figure 25 : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [87].	60
Figure 26 : Diagramme de phases Cu-O [59].	61
Figure 27 : Microstructures d'une poudre de cuivre après frittage à 1000 °C pendant 2h [92].	62
Figure 28 : Evolution de la densité et de la microstructure des particules de cuivre pendant le frittage naturel à 1050 °C	63
Figure 29 : (A) Coupes transversales polies de l'évolution en régime anisotherme de la microstructure ; (B) densité relative, porosité fermée et ouverte d'une poudre de cuivre frittée par SPS (sous vide) en fonction de la température de frittage [97].	65
Figure 30 : Clichés MEB des cous de frittage de la poudre cuivre : A) frittage SPS à 565 °C et B) frittage naturel à 600 °C.	66
Figure 31 : Microstructures des cous dans l'échantillon fritté à 900 °C [99].	66
Figure 32 : Les configurations utilisées pour contrôler le flux de courant lors du frittage de la poudre de cuivre.	67
Figure 33 : Courbe de densification de la poudre de cuivre pendant le frittage SPS dans la configuration standard (St) et la configuration de courant forcé (FC) [100].	68
Figure 34 : Distribution granulométrique de la poudre de cuivre brute.	74
Figure 35 : (A & B) Micrographies par MEB à différents grossissements de la poudre de cuivre brute ; (C) spectre EDX de la poudre brute.	75

Figure 36 : Observations transversales après découpe au FIB de particules de la poudre de cuivre brute : (A) vue globale d'une particule ; présence de pores inter-granulaires (B) et de précipités (C) au sein des particules ; (D) couche d'oxydes d'épaisseur 1,2 μm en surface des particules.	76
Figure 37 : Analyses EDX au niveau des précipités présents au sein des particules de la poudre de cuivre brute : (A) micrographie par MET ; (B) et (C) cartographies EDX respectives des zones riches en Cu et O.	77
Figure 38 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de cuivre brute.	78
Figure 39 : Agrandissement aux faibles angles du diffractogramme de rayons X de la poudre de cuivre brute.	79
Figure 40 : Spectre Raman de la poudre de cuivre brute.	80
Figure 41 : Analyse XPS de la surface des particules de la poudre de cuivre brute : (A) pic de cœur Cu 2p ; (B) pic de cœur O 1s ; et (C) pic de cœur Sn 3d.	81
Figure 42 : Distribution granulométrique de la poudre de cuivre brute après tamisage.	83
Figure 43 : Evolution de la densité relative de la poudre de cuivre brute en fonction de la contrainte appliquée.	84
Figure 44 : Micrographies MEB des microstructures de la poudre de cuivre brute compactée à 25 MPa (A) ; 75 MPa (B) ; 150 MPa (C) ; 300 MPa (D) et 590 MPa (E et F).	85
Figure 45 : Stade initial de réduction de l'oxyde métallique selon : (a) le modèle de nucléation ; (b) le modèle à interface contrôlée [125].	87
Figure 46 : Vue en surface et coupe transversale d'une poudre de cuivre après traitement thermique à 450 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h sous H_2 pur [130].	89
Figure 47 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de cuivre brute et des quatre lots de poudres réduits.	92
Figure 48 : Morphologie de la poudre de cuivre réduite à 500 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h.	93
Figure 49 : Spectre Raman de la poudre de cuivre réduite à 400 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h.	94
Figure 50 : Spectre XPS de la poudre de cuivre réduite à 400 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h : (A) pic de cœur Cu 2p ; (B) pic de cœur O 1s ; (C) pic de cœur Sn 3d.	95
Figure 51 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre réduite à 400 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2h.	97
Figure 52 : Observations transversales par MEB de particules réduites après découpe au FIB.	98
Figure 53 : Mécanisme de nucléation-croissance de l'oxyde de cuivre [143].	100
Figure 54 : Vue schématique de la distribution des couches d'oxydes (Cu_2O et CuO) sur le substrat de Cu [143].	102
Figure 55 : Analyse thermogravimétrique sur la poudre de cuivre réduite.	105
Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des quatre lots de poudres oxydés.	107

Figure 57 : Spectres Raman des poudres oxydées à 250 °C et 280 °C pendant 10 min.	109
Figure 58 : Analyse XPS de la surface des poudres oxydées (A) à 250 °C et (B) à 280 °C..	110
Figure 59 : Micrographies MEB des poudres de cuivre oxydées à 250 °C (A et B) et à 280°C (C et D) pendant 10 min.....	111
Figure 60 : Observations après découpes au FIB des poudres oxydées à 250 °C (A) et à 280°C (B) pendant 10 min.....	112
Figure 61 : Schéma de principe du dispositif expérimental de caractérisation électrique en régime continu.....	119
Figure 62 : Caractéristiques typiques U-I (échelle logarithmique) mesurées pendant des cycles de courant jusqu'à 0,01 A pour la poudre de cuivre brute : sans (A) et avec (B) une étape préalable de réarrangement au moyen d'une table vibrante.....	121
Figure 63 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) pour la poudre de cuivre brute à faible courant imposé (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).	123
Figure 64 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées pendant des cycles de courant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).	125
Figure 65 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées pendant des cycles de courant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute avant et après un choc mécanique (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).	128
Figure 66 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées lors de cycles de courant jusqu'à 1 A pour les poudres de cuivre brute et oxydées (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).	130
Figure 67 : Observations MEB de la poudre brute après application d'un faible courant continu jusqu'à 0,1 mA (stade 1) : (A) spots (encerclés en rouge) situés le long du périmètre de la zone de contact entre deux particules adjacentes ; (B) fort grossissement d'un spot.....	132
Figure 68 : Schéma d'un contact électrique entre deux surfaces à l'échelle microscopique et distribution des lignes de courant au niveau d'un spot [163].....	133
Figure 69 : Observations MEB de la poudre brute après application d'un courant continu jusqu'à 1 A (stades 3-4) : (A) amas de particules de cuivre ; (B et C) micro-ponts au niveau des zones de contacts inter-particulaires.....	134
Figure 70 : Évolutions du champ électrique (A) et de la résistivité (B en fonction de la densité de courant pendant des cycles de courant jusqu'à 1 A pour la poudre brute soumise à une faible contrainte uniaxiale allant jusqu'à 40 MPa.....	137
Figure 71 : Évolutions du champ électrique (A) et de la résistivité (B) en fonction de la densité de courant pendant des cycles de courant allant jusqu'à 1 A pour la poudre brute soumise à une forte contrainte uniaxiale (comprise entre 100 et 300 MPa).	139
Figure 72 : Dépendances de la densité relative, de la résistivité initiale et du champ de claquage à la pression appliquée pour la poudre brute.	140

Figure 73 : Représentation 3D de la surface d'un empilement granulaire de cuivre compacté à 300 MPa.	141
Figure 74 : Microstructures des empilements granulaires compactés sous différentes contraintes uniaxiales : A) à 30 MPa ; B) à 200 MPa ; C et D) à 300 MPa.	142
Figure 75 : Schéma de principe du Cohéreur de Branly.	150
Figure 76 : Schéma de principe de génération des étincelles dans le cohéreur de Branly.	150
Figure 77 : Production d'étincelles lorsque la tension est appliquée.	151
Figure 78 : (A) Acquisition de la tension imposée de 5 kV et de la tension mesurée par la sonde de tension d'un pulse resserré pour une seule étincelle ; (B) photographie d'une étincelle. .	152
Figure 79 : Caractéristiques typiques U-I (échelle logarithmique) de la poudre de cuivre brute mesurées avant (A) et après application de vingt étincelles (B).	154
Figure 80 : Evolution de la résistance électrique de la poudre de cuivre brute en fonction du nombre d'étincelles générées à proximité.	155
Figure 81 : Clichés MEB de la poudre de cuivre brute après application de 15 étincelles : (A) amas de particules soudées ; (B et C) micro-ponts au niveau des zones de contacts inter-particulaires et (D) traces d'arrachement sur la surface des particules.	158
Figure 82 : Caractéristiques typiques U-I (échelle logarithmique) mesurées pendant un cycle de courant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute.	160
Figure 83 : Caractéristiques typiques U-I et R-I (échelle logarithmique) mesurées pendant un cycle de courant continu jusqu'à 1 A couplé à des étincelles émises à proximité de la poudre brute.	162
Figure 84 : Observations MEB de la poudre brute après l'application simultanée d'un courant continu jusqu'à 1 A et de 2 étincelles : A) amas de particules de cuivre ; B et C) micro-ponts au niveau des zones de contacts inter-particulaires ; D) traces d'arrachement sur la surface des particules.	163
Figure 85 : Clichés MEB de l'amas de cuivre soudé à l'électrode du Cohéreur de Branly après transition et application d'un courant de 1 A durant 10 s : (A) amas fondu ; (B) micro-ponts entre les particules ; (C) et (D) traces de fusion locale et de projections de gouttelettes liquides sur la surface des particules.	165
Figure 86 : Micrographie d'un micro-pont entre deux particules après découpe FIB.	166
Figure 87 : Schéma de principe du démonstrateur à courant pulsé ou continu.	169
Figure 88 : Représentations schématiques des deux configurations expérimentales utilisées lors des mesures dans le démonstrateur à courant pulsé : (A) matrice conductrice ; (B) matrice isolante.	170
Figure 89 : Pulses de courants appliqués à la poudre de cuivre dans le démonstrateur à courants pulsés avec des fréquences réelles de : (A)40 Hz ; (B) 6 Hz	171

Figure 90 : Évolutions temporelles du courant efficace (A), du courant instantané (B) et de la tension instantanée (C) lors de l'application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz pour la poudre de cuivre brute en utilisant la matrice conductrice (épaisseur du lit de poudre de 0,3 mm).	172
Figure 91 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre après application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz pendant 15 s dans une matrice conductrice.	173
Figure 92 : Application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz pour la poudre de cuivre brute en utilisant la matrice isolante : (A) et (B) évolutions temporelles du courant efficace, de la tension efficace ; (C) et (D) observations du courant et de la tension instantanés au moment de la transition électrique.	175
Figure 93 : Application d'un courant pulsé à une fréquence de 6 Hz pour la poudre de cuivre brute en utilisant la matrice isolante : (A) évolution temporelle du courant efficace ; (B) observation du courant instantané au moment de la transition électrique.....	176
Figure 94 : Comparaison des tensions efficaces lors de pulses de courant à des fréquences de 40 Hz et 6 Hz.....	177
Figure 95 : Observations MEB de la poudre de cuivre lors de l'application d'un courant pulsé à 6 Hz et maintien du courant pendant 8 s après la transition.....	179
Figure 96 : Instrumentation électrique et thermique mise en place sur l'enceinte commerciale de frittage SPS.....	183
Figure 97 : Cycle de courant pulsé appliqué à la poudre de cuivre dans l'enceinte SPS.....	185
Figure 98 : Evolutions temporelles du courant efficace, de la tension efficace (A) et de la température (B) mesurées pour la poudre de cuivre brute sous courant pulsé dans l'enceinte SPS avec la matrice isolante (contrainte de 41 MPa).....	186
Figure 99 : Evolutions du courant (A) et de la tension (B) instantanés au moment de la transition électrique pour l'essai conduit dans la matrice isolante.	187
Figure 100 : Observations par MEB de la poudre de cuivre après l'initiation de la transition électrique en SPS avec la matrice isolante (contrainte de 41 MPa).	189
Figure 101 : Evolutions temporelles du courant efficace, de la température (A), de la tension efficace (B) et de la résistance électrique de la colonne SPS (C) lors du traitement SPS de la poudre de cuivre brute sous 2,5 MPa jusqu'à 250 °C pendant 5 min avec la matrice conductrice en graphite.	191
Figure 102 : Evolutions temporelles du courant efficace, de la contrainte (A), de la tension efficace (B) et de la résistance électrique de la colonne SPS (C) lors du traitement SPS de la poudre de cuivre brute sous 125 MPa jusqu'à 250 °C pendant 5 min avec la matrice conductrice en graphite.	193
Figure 103 : Comparaison des puissances électriques délivrées lors des essais SPS à 250°C sous 2,5 MPa et 125 MPa avec la matrice conductrice.	194

Figure 104 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées lors d'un cycle de courant continu jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre frittée à 250 °C pendant 5 min sous 125 MPa dans la matrice conductrice.	195
Figure 105 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées lors de l'application d'un courant continu croissant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre après compaction uniaxiale à froid sous 125 MPa (diamètre de 40 mm).	196
Figure 106 : Observations par MEB de la poudre de cuivre traitée par SPS à 250 °C pendant 5 min sous 2,5 MPa (matrice conductrice).	198
Figure 107 : Observations par MEB de la poudre de cuivre traitée par SPS à 250 °C pendant 5 min sous 125 MPa (matrice conductrice).	200
Figure 108 : Simulations numériques d'après Deng et al. [172] des effets électro-thermo-magnétiques pour des particules de cuivre (diamètre de 100 μm) sous une densité de courant de 60 kA/cm ² , avec des diamètres de contact de 14 et 31 μm (colonnes de gauche et droite respectivement) : distributions de la densité de courant (A-B), de la température (C-D), du champ magnétique (E-F) et de la composante d'axe vertical Z de la force de Lorentz (G-H).	205

Table des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physiques du cuivre métallique [86].	58
Tableau 2 : Réactions de formation des oxydes de cuivre et énergies libres de Gibbs.	59
Tableau 3 : Comparaison des teneurs en oxygène entre la poudre de cuivre brute et celle réduite à 400 °C pendant 2h.	96
Tableau 4 : Masses volumiques apparentes et porosité avant et après le traitement de réduction à 400 °C pendant 2 h.	98
Tableau 5 : Nature des oxydes formés selon les conditions expérimentales (température, atmosphère et durée du traitement)	103
Tableau 6 : Gain de masse pendant les traitements d'oxydation de la poudre de cuivre.	106
Tableau 7 : Evolution de la masse volumique au cours des traitements d'oxydation.	112
Tableau 8 : Dépendance de la tension et du courant au moment de la transition électrique pour la poudre brute sans/avec pré-réarrangement. Chaque mesure a été répétée huit fois.	122
Tableau 9 : Dépendance de la résistance initiale et de la tension de claquage à l'épaisseur du milieu granulaire pour la poudre brute. Chaque mesure a été répétée cinq fois.	126
Tableau 10 : Résistance initiale et caractéristiques de claquage électrique pour les poudres brute et oxydées. L'épaisseur des échantillons est de 0,30 mm.	131
Tableau 11 : Dépendance de la densité relative, de la résistivité initiale et du champ de claquage à la pression appliquée pour la poudre brute. Chaque mesure a été répétée cinq fois.	138
Tableau 12 : Evolution de la rugosité moyenne (Ra) des zones de contacts inter-particulaires en fonction de la contrainte appliquée.	141
Tableau 13 : Nombre d'étincelles nécessaire à l'obtention de la transition électrique pour la poudre de cuivre brute en fonction de la contrainte appliquée lors de la pré-compaction.	156
Tableau 14 : Nombre d'étincelles nécessaire pour obtenir la transition électrique dans les poudres de cuivre brute et oxydées (sans chargement mécanique).	157

Introduction générale

Le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage non-conventionnelle et prometteuse permettant d'élaborer des matériaux denses à microstructure fine présentant des performances exceptionnelles. Cette technique repose sur l'application simultanée d'une contrainte mécanique uniaxiale et d'une vitesse de chauffage élevée. Cette dernière est atteinte grâce au passage d'un courant électrique pulsé au sein de l'outillage en graphite et, éventuellement dans le milieu granulaire, si celui-ci est un conducteur électrique. Le chauffage rapide combiné à une durée courte de maintien isotherme et à la pression mécanique appliquée conduisent à accélérer le processus de densification tout en retardant les évolutions microstructurales.

Aujourd'hui, bien que le procédé SPS soit de plus en plus utilisé et étudié, l'ensemble des phénomènes physiques générés par le passage du courant pulsé demeurent largement discutés et mal compris. A titre d'exemple, l'application d'un courant pulsé de haute intensité conduisant à des vitesses de chauffage élevées pourrait, dans certaines conditions, provoquer des processus spécifiques, tels que l'activation de la diffusion thermique impliquée par d'éventuels gradients de température locaux élevés, la réduction du phénomène de diffusion de surface entraînant le grossissement granulaire au début du processus de consolidation ou encore l'électromigration induite par la circulation du courant pulsé au sein de la poudre. En outre, le rôle du courant pulsé est généralement réduit à la génération de chaleur par effet Joule à l'échelle macroscopique. Les effets spécifiques pouvant être induits par les champs électrique et magnétique, notamment aux premiers stades de frittage, ont été peu explorés à ce jour. Seuls quelques travaux tentent d'aborder les effets induits par ces champs électro-magnétiques et leur couplage avec la température et la contrainte mécanique appliquées. Les couplages multiphysiques potentiellement générés en SPS peuvent contribuer à l'amélioration du processus de densification.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315) et se sont appuyés sur les compétences complémentaires de l'axe 2 (Procédés plasmas et lasers) et de l'axe 4 (Céramiques sous

contraintes environnementales). Plus exactement, ces travaux ont visé à déconvoluer les phénomènes associés aux différents champs physiques appliqués au cours d'un traitement SPS : la température, la contrainte mécanique appliquée, le courant électrique traversant l'outillage en graphite voire la poudre (si celle-ci est conductrice) et l'onde électromagnétique générée par le caractère pulsé du courant. La démarche expérimentale proposée a consisté à dissocier ces multiples champs physiques (électrique, électromagnétique, thermique, mécanique) en investiguant le comportement d'une poudre modèle dans différents dispositifs expérimentaux spécifiquement conçus à cet effet.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres parfaitement complémentaires. Le chapitre I détaillera tout d'abord l'état de l'art sur le procédé SPS. Après un rappel du principe de fonctionnement d'une enceinte SPS, les effets spécifiques présumés lors de la densification des poudres et mentionnés dans la littérature seront décrits en distinguant les effets thermiques, électriques et magnétiques. Une attention particulière sera portée sur les phénomènes de transport électrique dans les milieux granulaires sous champs électrique et/ou magnétique, notamment l'effet Branly. Un dernier paragraphe justifiera le choix du cuivre comme matériau modèle, et synthétisera l'état des connaissances sur son comportement en frittages naturel et SPS.

Le chapitre II sera dédié aux caractérisations physico-chimiques (*e.g.* composition chimique, morphologie, microstructure) de la poudre de cuivre commerciale sélectionnée. L'objectif est d'avoir une connaissance approfondie des propriétés de cette poudre modèle, en particulier de son état d'oxydation qui a une influence majeure sur sa conduction électrique. Des traitements thermiques de réduction et d'oxydation seront appliqués et optimisés afin de contrôler la composition et la morphologie (*i.e.* épaisseur) de la couche d'oxydes en surface des particules de cuivre, celle-ci pilotant le comportement du milieu granulaire de cuivre sous excitations électrique et électromagnétique.

Le chapitre III portera sur l'étude approfondie de l'effet Branly impliqué lors de l'application d'un courant continu faible ($I_{\max} = 1 \text{ A}$) aux milieux granulaires de cuivre précédemment élaborés. Les réponses électriques des milieux granulaires seront finement caractérisées, en analysant l'effet de la modification de la composition et de l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde à la surface des particules. En outre, des caractérisations électriques sont effectuées sous différents chargements mécaniques afin d'établir des corrélations entre les

caractéristiques morphologiques, microstructurales du milieu granulaire (compacité, nombre et rayon des contacts entre particules adjacentes...) et sa réponse électrique. Les comportements électriques mesurés seront corrélés à des observations microstructurales par MEB afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction impliqués et leur chronologie.

Dans le dernier chapitre, les champs physiques appliqués aux empilements granulaires de cuivre seront progressivement enrichis afin de se rapprocher *in fine* des conditions rencontrées en frittage SPS. Ainsi, les comportements des milieux granulaires de cuivre seront caractérisés grâce au développement de trois enceintes spécifiques et complémentaires : i) le Cohéreur de Branly permettant d'appliquer des ondes électromagnétiques *via* des décharges d'étincelles dans un espace inter-électrode à proximité de la poudre ; ii) le démonstrateur à courant pulsé de forts ampérages dans lequel l'onde électrique appliquée peut être modulée en termes d'amplitude et de fréquence (*i.e.* modulation du caractère pulsé du courant) ; iii) une enceinte SPS commerciale, spécifiquement instrumentée pour suivre le comportement électrique de l'empilement granulaire lors d'essais à contraintes variables dans des matrices isolante ou conductrice. La démarche conduite vise à mieux comprendre les phénomènes spécifiques de transport de matière liés aux champs électrique, magnétique, thermique et mécanique et à leur couplage lors d'un traitement SPS, en se focalisant sur les premiers stades de la densification.

Cette thèse a été menée à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315) au sein de l'axe 2 (Procédés plasmas et lasers) et l'axe 4 (Céramiques sous contraintes environnementales). Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier de la Région Nouvelle-Aquitaine dans le cadre du projet SMICMES (convention n° 2019-1R10122).

Chapitre I

État de l'art

Chapitre I. État de l'art

I.1. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

Dans cette première section, un état de l'art sur le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) est proposé. Après un rappel du principe de fonctionnement des machines SPS et de leurs principaux avantages, les effets spécifiques présumés et mentionnés dans la littérature seront décrits.

I.1.1. Présentation du procédé SPS

I.1.1.1. Historique

Le procédé SPS est une technique de frittage avancée, classée parmi les procédés de frittage assistés par un courant électrique (en anglais ECAS, Electric Current Assisted Sintering). Les procédés ECAS correspondent à l'application d'un courant électrique permettant de consolider des poudres et de les densifier et dans certains cas de synthétiser des produits spécifiques avec la configuration et la densité souhaitée. Ces procédés peuvent être divisés en deux groupes principaux comme proposé par Orru [1] : (i) le frittage par décharge électrique (EDS) et (ii) le frittage résistif (RS). Le chauffage par effet Joule est assuré par un courant électrique, ce dernier pouvant être de différentes natures, continu, pulsé, alternatif ...

L'origine du frittage SPS est attribuée à Bloxam [2] qui a mis au point en 1906 le premier système de frittage résistif sous courant continu pour la fabrication de filaments de lampes électriques à incandescence. Par la suite en 1933, G.F Taylor [3] déposa un brevet portant sur un appareil de frittage *via* des décharges électriques délivrées par une batterie de condensateurs couplée à des transformateurs et des dispositifs spéciaux de commutation. Cette machine à décharges électriques fut développée pour le frittage de poudres composées de carbure de tungstène (WC). Au début des années 1960, Inoue *et al.*[4] déposèrent un brevet sur un appareil de frittage assisté par courant électrique, en se basant sur l'idée de générer des étincelles et un plasma au sein de la poudre. Cette technique repose sur l'application simultanée d'un courant électrique et d'une pression mécanique inférieure à 10 MPa. Ce procédé de frittage assisté par un plasma devait contribuer à l'élaboration de métaux et céramiques aux propriétés avancées. En 1980, la technique SPS s'est répandue davantage et divers laboratoires de recherche - en

particulier au Japon - ont commencé à l'utiliser. Au début des années 90, diverses entreprises ont cherché à fabriquer des équipements SPS sur la base du procédé Inoue, en particulier Sumitomo Coal Mining Co au Japon. Plus tard, la société FCT Systeme GmbH, en Allemagne, Genicore en Pologne, Sinter Land Inc, Fuji Electronic Industrial Co et SUGA Co. Ltd au Japon ou encore Thermal Technology LLC aux États-Unis, ont également produit des équipements analogues basés sur la mise en œuvre d'un courant continu pulsé.

Au cours des deux dernières décennies, cette technologie de frittage s'est implantée dans de nombreux laboratoires de par le monde. Fin 2004, la première machine SPS (Sumitomo Dr. Sinter 2080) est installée en France à Toulouse, sur le site de l'Université Paul Sabatier, pour constituer la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF², CNRS). La même année, il y avait déjà plus de deux cents machines SPS en Asie, dont un tiers dans l'industrie. À l'heure actuelle, nous pouvons compter plus d'une douzaine de machines SPS à travers l'hexagone (à Caen, Bordeaux, Dijon, Limoges, Lyon, Thiais, Toulouse) et dans l'industrie (Norimat, Sintermat, Onera, CEA-Saclay).

I.1.1.2. Principe de la technologie SPS

La technique SPS repose sur l'application simultanée d'un courant électrique de forte intensité (plusieurs milliers d'ampères) et de faible tension, continu ou pulsé, et d'une contrainte uniaxiale (de 10 à 150 MPa) [5]. Un schéma de principe est présenté à la **Figure 1**. L'échantillon, classiquement sous forme de poudre, est introduit dans une matrice conductrice, positionnée entre deux électrodes sous pression uniaxiale. La matrice est généralement en graphite, mais elle peut être en acier, carbure de tungstène ou carbure de silicium en fonction de la pression appliquée et des températures de frittage. L'usage de graphite spécifique pour l'outillage permet d'atteindre des températures de densification de l'ordre de 2000 °C. De plus, la bonne conductivité électrique du graphite permet le frittage de tous les matériaux, indépendamment de leur conductivité électrique. Afin de faciliter le démoulage des échantillons frittés et améliorer les contacts électriques entre les pistons et la matrice, l'intérieur de la matrice et les interfaces échantillon/pistons sont recouverts de films flexibles en graphite, appelés Papyex®. Le Papyex®, qui permet d'éviter tout contact entre la poudre et les parois de l'enceinte, sera retiré à la fin du frittage par polissage des surfaces externes de l'échantillon. Une matrice en graphite peut supporter des pressions élevées, de l'ordre de 100 à 150 MPa jusque des températures élevées de 2000 °C. Le frittage SPS peut être réalisé sous diverses

atmosphères à savoir sous azote, sous atmosphère réductrice (Hydrogène, Argon ou Argon hydrogéné) et même sous vide (pompages primaire et secondaire).

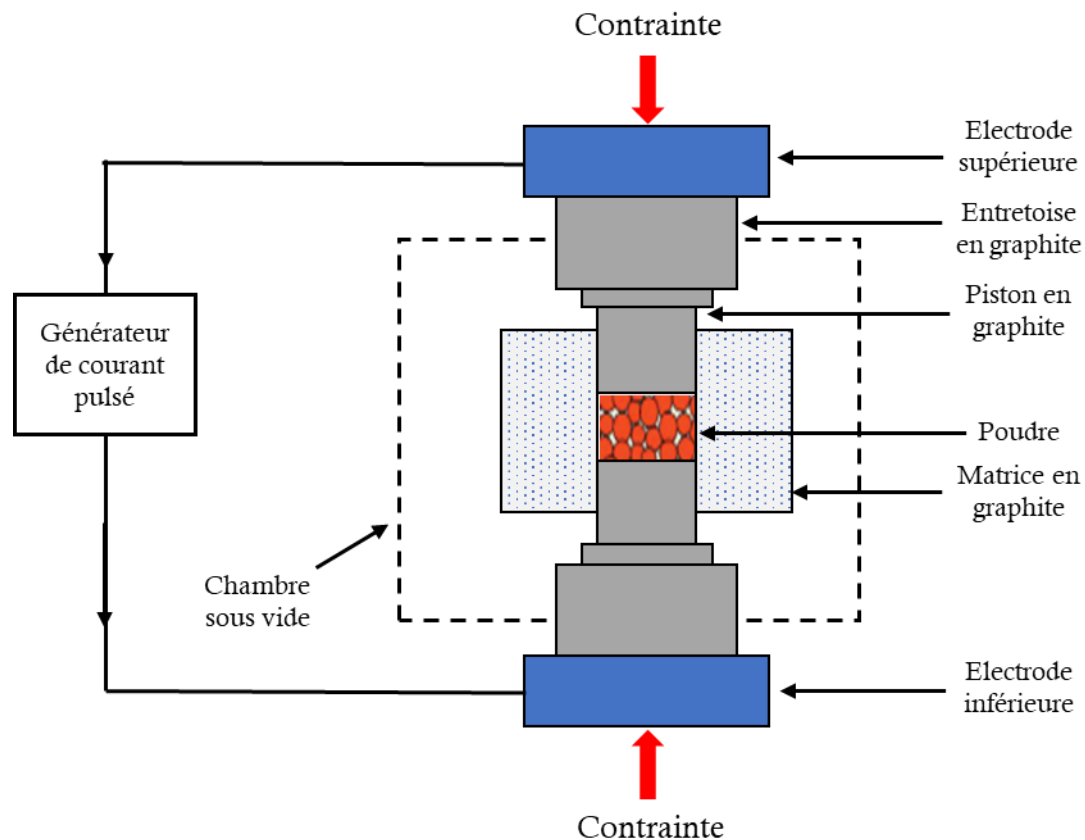


Figure 1 : Principe du procédé SPS.

I.1.1.3. Principaux avantages du SPS

Le procédé SPS présente un certain nombre d'avantages par rapport aux méthodes conventionnelles, comme le frittage naturel, le pressage à chaud (HP) et le frittage par pressage isostatique à chaud (HIP). L'un de ses avantages est qu'il permet l'obtention de matériaux à microstructure plus fine en appliquant une vitesse de chauffage rapide, pouvant atteindre jusqu'à 1000 °/min pour certains appareils SPS [6]. Il est souvent rapporté que ce procédé permet de densifier les poudres en des temps très courts et à des températures de frittage bien inférieures (jusqu'à plusieurs centaines de degrés) à celles appliquées en frittage naturel [1]. Les réductions du temps et de la température de frittage permettent généralement d'élaborer des matériaux complètement denses tout en conservant la microstructure fine, voire la nanostructure des poudres de départ [6]. Cette limitation de la croissance granulaire est couramment accompagnée d'une optimisation des propriétés d'usage [7]. Le SPS permet de densifier des matériaux

fortement réfractaires, difficiles à densifier par les techniques conventionnelles, comme les carbures (carbure de tungstène [8], [9], carbure de bore [10]–[12]) et nitrures (nitrure de bore [13], nitrure de silicium [14]).

I.1.2. Effets spécifiques présumés en frittage SPS

L'application d'un courant électrique pulsé lors du procédé SPS conduit à des vitesses de chauffe élevées et potentiellement à des processus spécifiques pouvant accélérer la densification. Néanmoins, les effets spécifiques induits en frittage SPS sont encore mal connus et font l'objet de nombreuses recherches scientifiques afin de mieux maîtriser ce procédé et les mécanismes de consolidation et de densification associés. Dans la suite de ce paragraphe, les effets spécifiques suggérés dans la littérature lors d'un traitement SPS sont évoqués en distinguant les effets thermiques, électriques et magnétiques.

I.1.2.1. Effets thermiques

a) Effet de la vitesse de chauffe

L'une des caractéristiques principales du procédé SPS est la possibilité d'appliquer des vitesses de chauffe élevées. L'effet de la vitesse de chauffe en SPS sur une poudre de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de haute pureté avec une taille moyenne de $0,1\ \mu\text{m}$ a été étudié par Stanciu *et al.* [15] La poudre a été frittée à $1100\ \text{°C}$ en appliquant une vitesse de chauffage très élevée de $700\ \text{°C/min}$ sous une contrainte de $45\ \text{MPa}$. Ils ont montré que le phénomène de grossissement granulaire était très limité dans ces conditions.

L'effet de la vitesse de chauffage sur la densification pendant le frittage SPS a été également examiné par Zhou *et al.* [16] en utilisant une poudre d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) avec une taille moyenne de $0,15\ \mu\text{m}$. La densification a été réalisée à des températures comprises entre 1000 et $1400\ \text{°C}$, sous une pression de $40\ \text{MPa}$, avec une vitesse de chauffage lente de $50\ \text{°C/min}$ ou rapide de $300\ \text{°C/min}$, sans temps de maintien. Ils ont rapporté une densification plus rapide et une limitation de la croissance granulaire à une vitesse de chauffage plus élevée. La **Figure 2** donne accès à l'évolution de la densité relative et de la taille des grains au cours du traitement SPS. Au début du frittage (stade I), le chauffage rapide a favorisé la formation de cous entre les particules, donnant lieu à des densités plus élevées qu'avec le chauffage lent. Au stade

intermédiaire (II), le chauffage rapide a nettement amélioré la densification sans croissance granulaire marquée. Au stade final (III), le chauffage rapide permet l'obtention de grains de plus petites tailles que le chauffage lent.

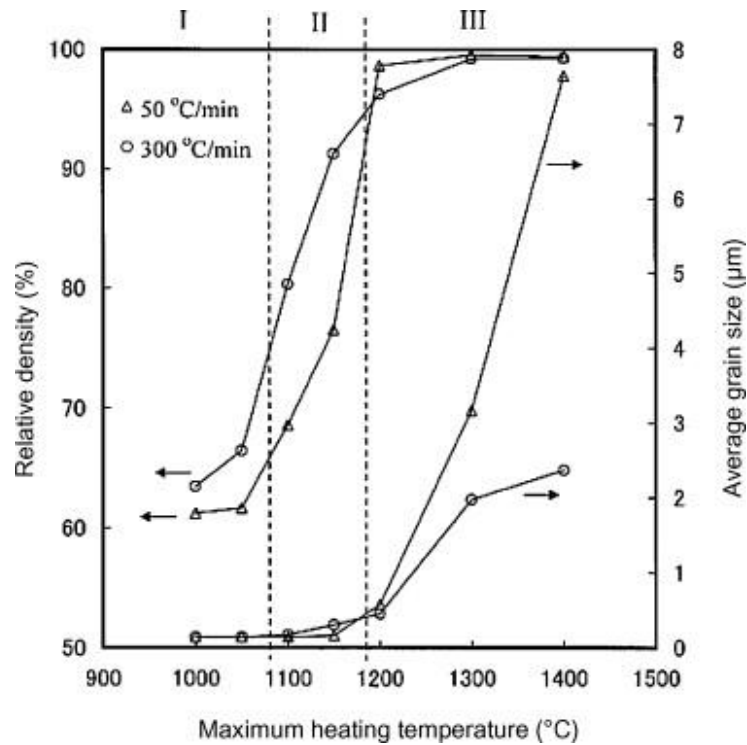


Figure 2 : Densité relative et taille moyenne des grains en fonction de la température maximale de chauffage (T_m).

Antou *et al.* [17] ont mis en évidence les avantages d'une rampe de chauffage élevée en comparant les comportements en frittage HP et SPS d'une poudre d'alumine alpha submicrométrique (taille moyenne de 0,1 µm). Les conditions de frittage appliquées sont : en HP, vitesse de chauffe de 15 °C/min jusqu'à des températures comprises entre 900 et 1000 °C sous une charge uniaxiale de 20 à 50 MPa (palier de 60 min) ; en SPS, vitesse de chauffage de 100 °C/min jusqu'à des températures comprises entre 1010 et 1110 °C sous une charge uniaxiale de 35 à 50 MPa (palier de 15 min). En appliquant une approche analytique d'identification des mécanismes de densification, ils ont montré que la vitesse de chauffage élevée en SPS limitait l'existence du phénomène de diffusion de surface dans les premières étapes du frittage (énergie d'activation supérieure en SPS).

En revanche, Murayama *et al.* [18] ont rapporté des résultats opposés concernant l'effet de la vitesse de chauffage sur la microstructure d'une poudre α -Al₂O₃ (taille moyenne de

0,22 μm) frittée à 1310 °C avec une vitesse de chauffage de 500 °C/min et sous une pression de 50 MPa. La densité relative finale de l'échantillon est élevée (*i.e.* 99,5 %). Néanmoins, ils ont constaté une croissance importante de la taille des grains de l'alumine (1,5 μm au final). Ces auteurs ont supposé que cette croissance granulaire serait liée à une augmentation de la concentration de défauts dans les grains d'alumine sous l'effet de la chauffe rapide.

Ces résultats sont cohérents avec l'étude menée par Kim *et al.* [19] sur le frittage d'une poudre commerciale d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (taille moyenne de 0,15 μm) à 1150 °C, sous une pression de 80 MPa et pendant 20 min. Au cours du traitement SPS, les effets de la vitesse de chauffage ont été examinés sur la microstructure. Comme illustré sur la **Figure 3**, les auteurs ont constaté que, même si les grains demeurent submicroniques, leur taille était plus faible pour des vitesses de chauffage inférieures (0,55 μm pour une vitesse de chauffage de 100 °C/min contre 0,29 μm pour une vitesse 10 °C/min). Pour expliquer ces résultats qui restent en désaccord avec les travaux antérieurs de la littérature, les auteurs proposent plusieurs interprétations :

- a) L'obtention d'une microstructure fine pour un chauffage lent pourrait s'expliquer par une faible concentration en défauts structuraux ;
- b) La présence d'une faible porosité (ou d'une densité élevée) par la diffusion intergranulaire favorisée en raison d'une grande densité de joints de grains associée à l'utilisation d'une poudre fine.
- c) Ils supposent que le chauffage lent permettrait d'homogénéiser la poudre lors du traitement SPS.

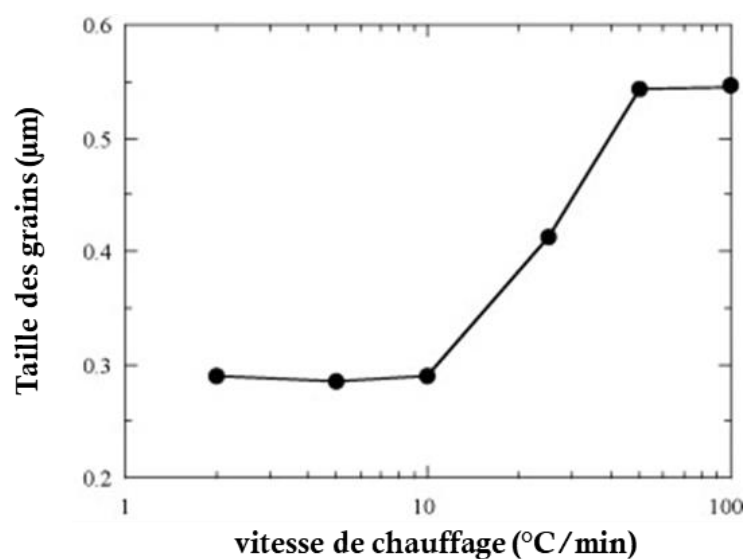


Figure 3 : Evolution de la taille des grains en fonction de la vitesse de chauffage pour la poudre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ frittée à 1150 °C pendant 20 min [19].

L'effet bénéfique du chauffage rapide en SPS est donc l'objet de controverses dans la littérature, notamment dans le cas de l'alumine. Outre la vitesse de chauffage imposée, il semble que la pureté des poudres et leur concentration initiale en défauts structuraux affectent les processus de densification et de croissance granulaire.

b) Gradient thermique à l'échelle granulaire

A l'échelle macroscopique (celle de la pièce), de nombreux travaux de la littérature [20]–[23] ont montré, expérimentalement et par simulation, l'existence de gradients thermiques au sein de la colonne SPS et au sein de la poudre. Ces gradients macroscopiques, exacerbés lors du frittage de pièces de grande dimension, sont à l'origine d'hétérogénéités microstructurales. La maîtrise de ces gradients est un des principaux verrous technologiques liés au procédé SPS. La simulation numérique est un outil de choix pour optimiser la géométrie de l'outillage et les conditions de frittage afin de limiter ces gradients thermiques macroscopiques.

Au-delà de ces gradients de température macroscopiques, Olevsky *et al.* [24] ont suggéré, par une modélisation analytique, la présence d'un gradient de température locale au niveau des contacts interparticulaires, c'est-à-dire à l'échelle microscopique. Ces gradients locaux favoriseraient le transport de matière au niveau des interfaces. Un phénomène de diffusion thermique serait ainsi activé, également connu sous le nom d'effet Ludvig-Soret. Ce phénomène pourrait participer à la densification en frittage SPS.

Des observations de fusion locale sont reportées par Ji *et al.* [25] lors du frittage SPS d'une poudre broyée de FeAl (la taille des particules initiales n'est pas précisées dans l'article) à 1050 °C avec une rampe de 210 °C/min, sous une pression de 70 MPa (sans palier). Les observations MEB montrent que le matériau fritté présente une microstructure assez hétérogène, caractérisée par des grains nanométriques ainsi que par des grains plus grossiers de type micrométrique (**Figure 4**). Ils suggèrent que les grains fins résultent de la recristallisation, tandis que les grains plus volumineux (de 4 à 10 µm) seraient formés suite à une surchauffe locale. Selon ces auteurs, des gradients thermiques locaux de l'ordre de 600 °C seraient produits au cours du traitement SPS.

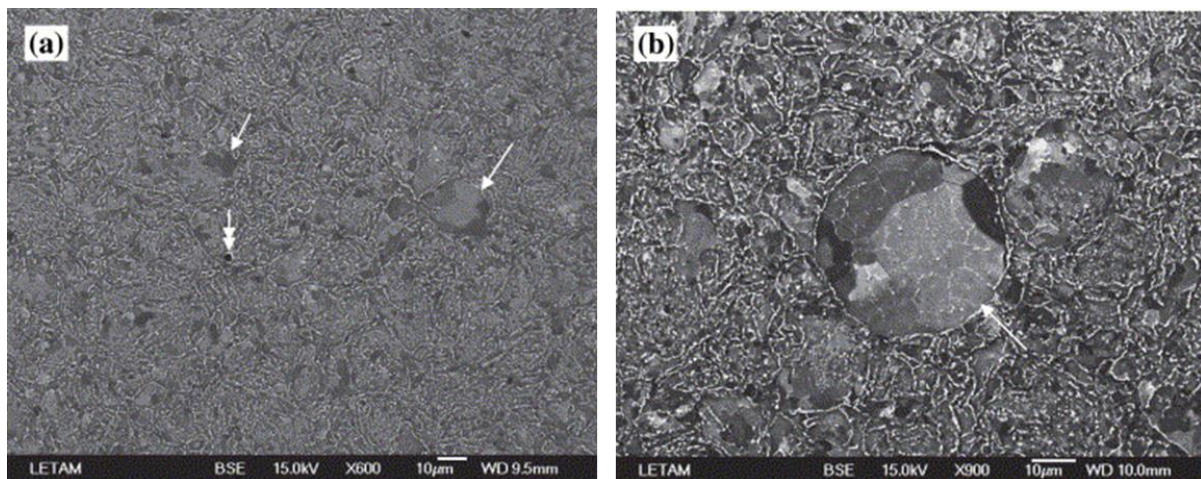


Figure 4 : Micrographies MEB montrant la microstructure globale de l'échantillon fritté SPS (les flèches simples indiquent des zones de grains plus volumineux et les flèches doubles pointent des petits pores).

Song *et al.* [26] ont finement investigué les microstructures d'échantillons de cuivre (particules sphériques de diamètre compris entre 15 et 40 μm) à différents stades du procédé SPS. Pour discuter les microstructures observées, ils ont également proposé une approche analytique pour estimer la distribution de densité de courant au sein de la particule et, en particulier, au niveau du contact entre deux particules. A partir de cette distribution de densité de courant, ils ont pu estimer le gradient de température local. Ces calculs analytiques suggèrent l'existence d'un gradient de température considérable entre la surface de contact interparticulaire et le centre de la particule de cuivre. Les lignes du courant électrique se concentrent au niveau du contact interparticulaire et génèrent une chaleur locale très élevée par effet Joule. La température au niveau de la surface de contact peut ainsi atteindre 3000 °C selon leur calcul, excédant ainsi la température d'ébullition du cuivre. Au final, ces auteurs proposent que cette surchauffe locale induite par le passage du courant au niveau des contacts interparticulaires entraîne la formation de cous à des températures de frittage relativement basses grâce à un processus de fusion locale et de solidification rapide. Cette hypothèse de solidification rapide est en accord avec les observations MEB révélant de fins cristaux de cuivre formés au niveau des cous interparticulaires par SPS.

I.1.2.2. Effets électriques

Le rôle du courant électrique imposé en frittage SPS ne se résume pas uniquement au chauffage induit par effet Joule. De nombreux travaux de la littérature ont mis en évidence des effets électriques spécifiques affectant le processus de densification en SPS.

a) Génération d'un plasma

Un certain nombre de mécanismes ont été proposés pour rendre compte des capacités de frittage améliorées du processus SPS. Parmi ces mécanismes, l'un des plus couramment évoqués, implique la présence d'un plasma momentané généré entre les particules. Ce plasma apparaîtrait uniquement au premier stade du frittage, lors de la formation de contacts entre les particules. Selon l'hypothèse de Tokita [27], le frittage dans une machine SPS serait assuré par un plasma (étincelles) qui se développerait entre les particules à ce stade initial.

Bien que l'hypothèse de Tokita ait été reprise par de nombreux auteurs, celle-ci ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique internationale. A ce jour, aucune observation directe expérimentale n'existe sur la formation du plasma. La formation du plasma dans des conditions SPS conventionnelles reste à vérifier expérimentalement. Ainsi, un certain nombre de chercheurs ont remis en question l'existence d'un plasma pendant le processus SPS. Ainsi, Hulbert *et al.*[28] ont réalisé une étude sur le frittage SPS du cuivre en utilisant trois méthodes expérimentales distinctes pour tenter de déterminer la présence ou l'absence de plasma pendant le traitement SPS. Les méthodes employées incluent la spectroscopie d'émission atomique *in situ* en introduisant une fibre optique au sein de la poudre pendant des expériences SPS, l'observation visuelle directe et des mesures *in situ* ultrarapides de tension. En combinant ces techniques expérimentales, ils ont conclu qu'aucune preuve de la présence d'un plasma ou de décharges d'étincelles n'avait été apportée pendant le processus SPS, que ce soit au cours des étapes initiale ou finale de la densification. Leurs résultats ont été confirmés en utilisant plusieurs poudres, notamment Al, Zn, Cu et Al₂O₃, dans un large éventail de conditions SPS.

b) Effet thermoélectrique

Il existe trois effets thermoélectriques qui résultent du couplage entre les phénomènes de conceptions électrique et thermique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson. L'effet Peltier est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique, ce qui

conduit à un gradient de température [29]. L'effet Peltier pourrait se manifester pendant le traitement SPS pour certains matériaux à propriétés thermoélectriques, et conduire à un gradient de température significatif à travers l'échantillon [30] [31], L'apparition de ce gradient thermique peut générer des hétérogénéités microstructurales [32]. Seules quelques études ont tenté de quantifier l'ampleur du gradient de température généré par l'effet Peltier dans le processus SPS. L'influence de l'effet Peltier sur la microstructure d'une poudre sphérique de carbure de bore (diamètre moyen d'environ 250 nm) frittée par SPS a été étudiée par Diatta *et al.* [33]. La température maximale imposée en SPS était de 1600 °C, avec une vitesse de chauffage de 100 °C/min et un palier de 5 min sous une contrainte de 60 MPa. Leurs résultats montrent l'existence d'un gradient de température entre les faces supérieure et inférieure de l'échantillon de carbure de bore lors du traitement SPS. Ce gradient thermique induit par effet Peltier a un impact sur la croissance granulaire au sein de l'échantillon. La taille des grains au niveau de la face supérieure est presque le double de celle de la face inférieure. Ces auteurs sont parvenus à réduire l'hétérogénéité axiale de taille des grains en plaçant des plaques diélectriques en alumine entre la poudre et les pistons. Cette optimisation de la configuration de l'outillage permet de limiter l'effet Peltier en réduisant le flux de courant vers l'échantillon. Cela améliore l'homogénéité microstructurale (densité, taille de grains) de l'échantillon et donc ses propriétés finales.

c) **Corrélation entre la formation des cous et une surchauffe locale**

L'effet du courant électrique sur le traitement en température de billes de cuivre millimétriques (de diamètre 3 mm) disposées sur des plaques de cuivre (d'une épaisseur de 1mm) a été étudié par Frei *et al.* [34]. L'expérience a été réalisée à une température constante de 900 °C pour des durées de traitement pouvant atteindre 60 min et en faisant varier le courant imposé (0, 750, 850 et 1040 A). Ils ont démontré que le courant avait un effet marquant sur la croissance des cous aux interfaces entre les billes et les plaques de cuivre. En l'absence de courant, l'établissement des cous entre les particules serait dû à un mécanisme de diffusion volumique associée à de l'évaporation. Toutefois, en présence de courant électrique, ils ont observé une croissance accrue des cous. En effet, la taille du cou en présence du courant le plus élevé (1040 A) est presque cinq fois plus grande que celle résultant du frittage en l'absence de courant dans les mêmes conditions (**Figure 5**). Leurs résultats fournissent une preuve directe

du rôle bénéfique du courant électrique pulsé sur la formation et la croissance des cous de matière.

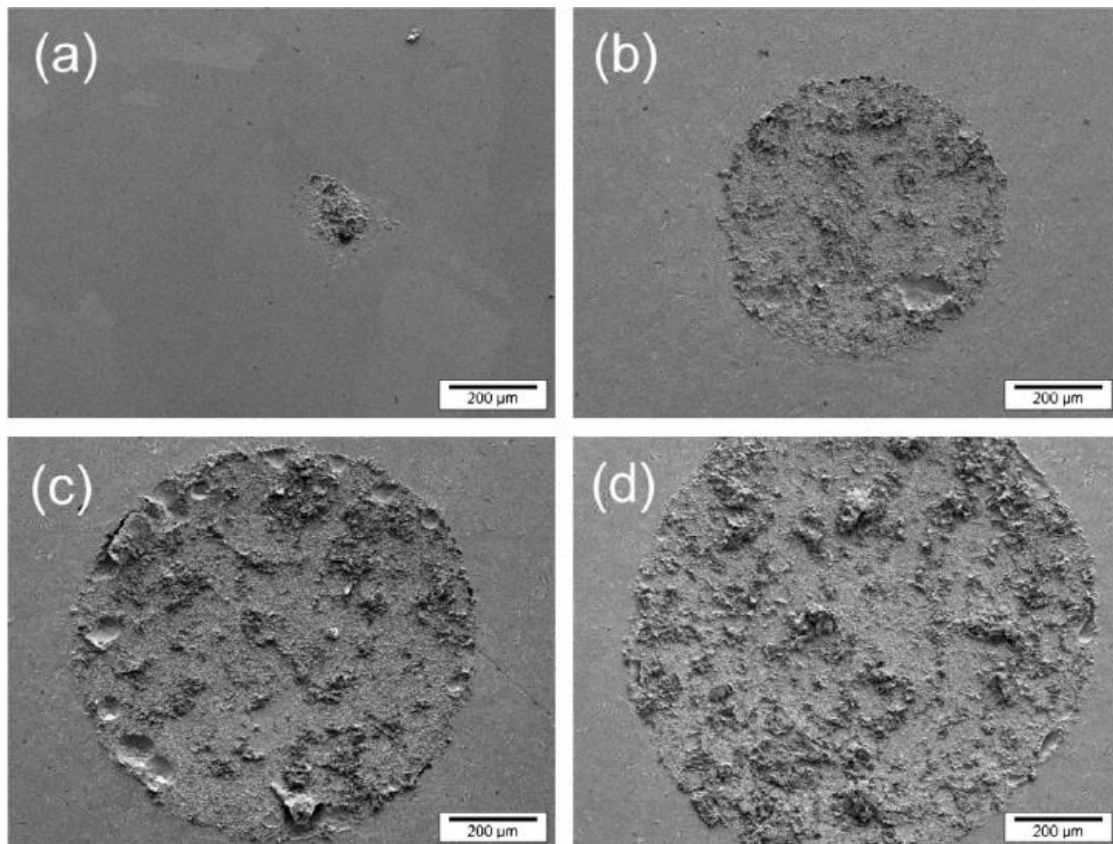


Figure 5 : Images MEB montrant l'effet du courant sur la formation de cous aux interfaces de billes de cuivre millimétriques : (a) courant nul, (b) 700 A, (c) 850 A et (d) 1040 A.

Les mêmes auteurs [34], ont observé la formation de porosités au sein des cous lorsque le traitement est effectué en imposant le courant le plus élevé de 1040 A (**Figure 6**). Plus précisément, ils ont constaté que, pour 15 min de traitement, la microstructure semble exempte de porosités ; toutefois ces dernières deviennent prédominantes avec l'augmentation du temps de traitement. Ces porosités sont localisées préférentiellement en périphérie des cous, là où la densité du courant est la plus importante (comme démontré par la modélisation des profils de courant). Ces porosités résulteraient de la coalescence des lacunes qui serait favorisée par électromigration. L'augmentation de la durée de traitement entrainerait une diffusion accrue, et donc des porosités plus grossières.

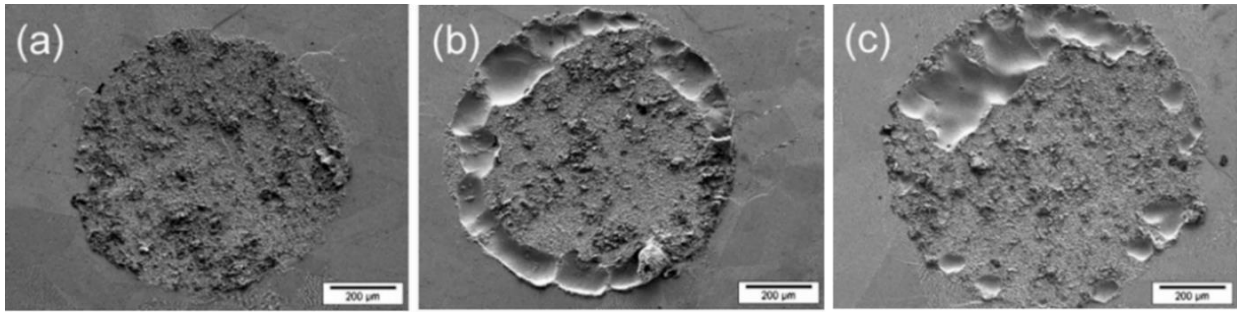


Figure 6 : Clichés MEB montrant la formation de porosités pendant le traitement à 900 °C avec un courant de 1040 A imposé pendant (a) 15 min, (b) 30 min et (c) 60 min.

Yanagisawa *et al.* [35] ont étudié la morphologie des cous formés aux interfaces entre des particules de cuivre sphériques de taille uniforme (diamètre moyen de 550 µm) soumises à une décharge électrique. Suivant les conditions de pression et de densité de courant lors de la décharge électrique, une étincelle est générée ou non. Ils ont constaté qu'en présence de l'étincelle les particules de cuivre sont réunies par des cous de grande taille, dont la morphologie suggère une fusion locale (**Figure 7**). Dans ces conditions, ces auteurs considèrent que des températures extrêmement élevées, pouvant dépasser 10 000 °C, sont atteintes par la génération de chaleur locale au niveau des contacts interparticulaires. Cette surchauffe locale expliquerait la fusion et/ou l'évaporation du cuivre aux points de contact entre les particules. Selon eux, ce phénomène pourrait apparaître lors de la phase initiale du frittage, c'est-à-dire lorsque la surface de contact et la densité relative sont faibles.

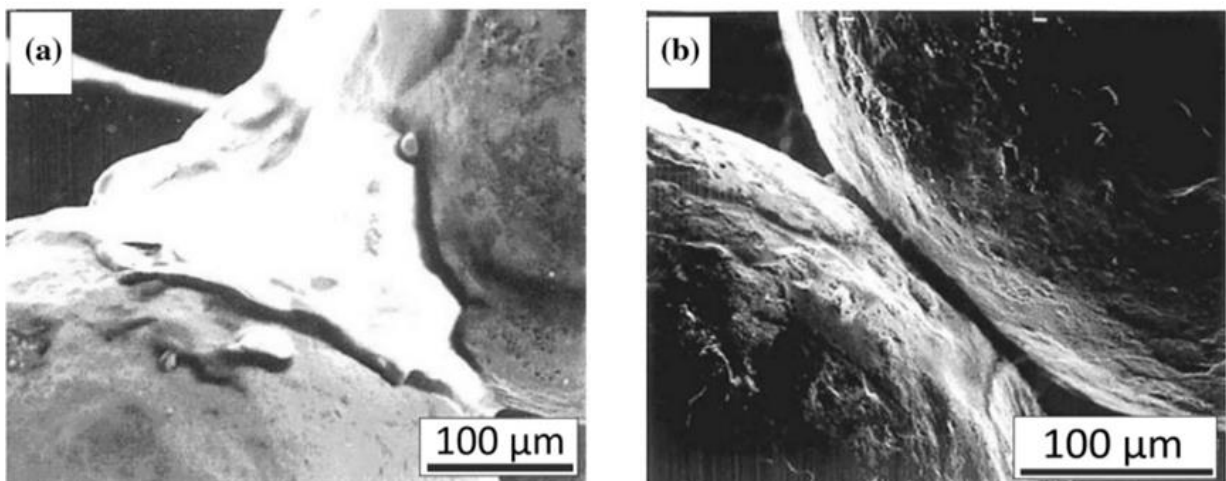


Figure 7 : Images MEB de cous formés aux interfaces entre des particules de cuivre : (a) avec étincelle ; (b) sans étincelle.

Dans une autre étude, Zhang *et al.* [36] ont étudié le frittage SPS à 600 °C pendant 5 min sous une pression de 50 MPa d'une poudre de cuivre (pure à 99,9%) sphérique et fine avec une taille moyenne d'environ 2,5 µm. Sur la base d'observations microstructurales (**Figure 8**), la morphologie des cous formés serait typique d'un passage à l'état liquide accompagné de projection de matière. Zhang *et al.* associent cela à un effet localisé de décharges d'étincelles (ou spark discharge).

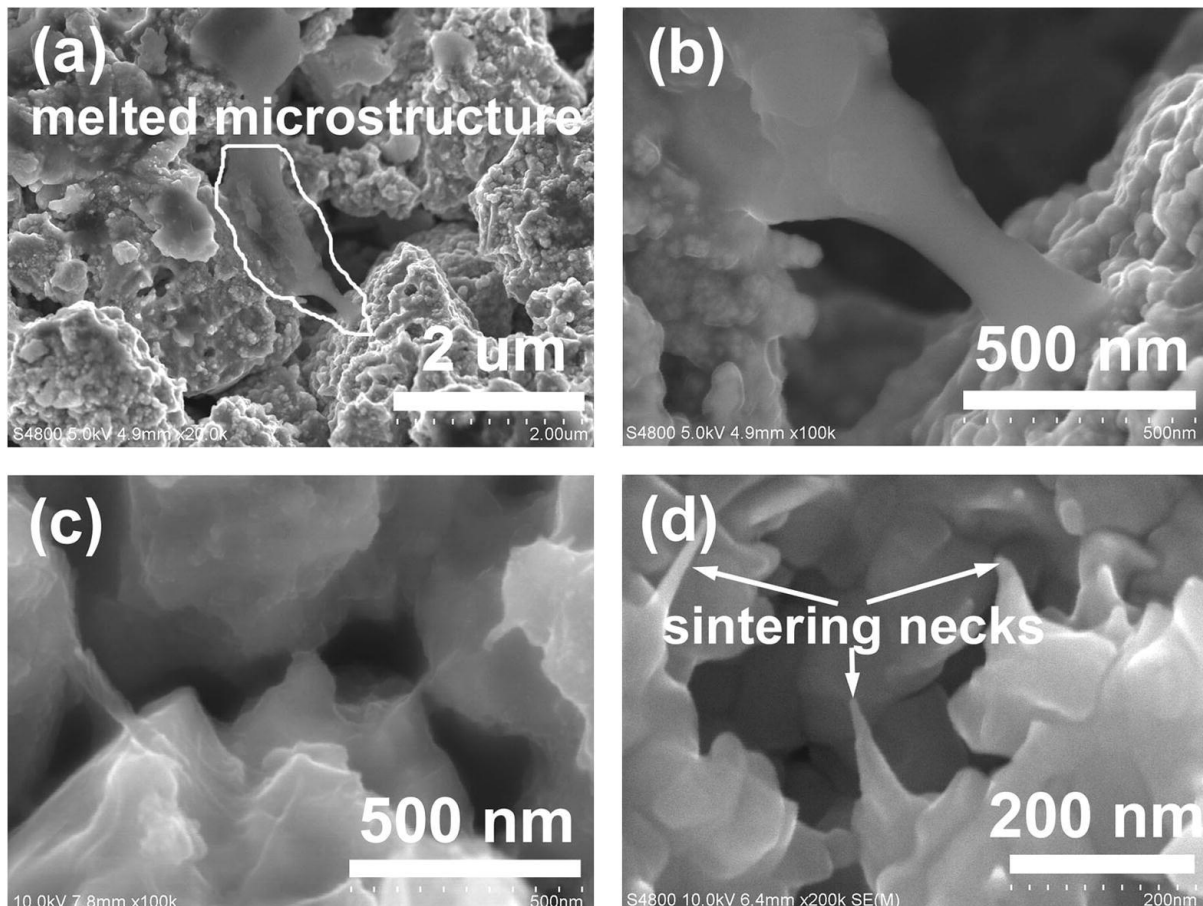


Figure 8 : Observations MEB des microstructures caractéristiques du cuivre après frittage SPS.

d) Electromigration

Parmi les hypothèses expliquant l'efficacité du SPS, la contribution du courant électrique dans l'orientation et l'accélération des cinétiques de transport de matière par électromigration est évoquée dans la littérature. Friedman *et al.* [37] ont analysé et comparé les évolutions microstructurales d'un empilement de couches Zn-Ag-Zn lors de traitements thermiques dans un four et dans une enceinte SPS. Les expériences ont été réalisées à des

températures comprises entre 300 et 350 °C, avec une densité du courant qui variait entre 0 et 764 A/cm² en SPS. La couche produite suite à l'interdiffusion aux interfaces entre Zn et Ag contenait trois phases : AgZn, Ag₅Zn₈ et AgZn₃. Deux échantillons ont été recuits à 350°C pendant 5 h, l'un sans courant et l'autre en appliquant une densité de courant de 764 A/cm². Les observations sont présentées à la **Figure 9**. L'échantillon recuit sans courant présentait une couche interfaciale avec une épaisseur totale d'environ 240 µm, tandis que l'échantillon recuit et traversé par le courant électrique possédait une couche interfaciale d'épaisseur 400 µm. Ainsi, une augmentation significative de la vitesse de croissance des phases intermétalliques (AgZn, Ag₅Zn₈ et AgZn₃) a été observée sous courant. Par ailleurs, le phénomène d'électromigration est définie comme le déplacement d'atomes dans un conducteur induit par un flux d'électrons, les atomes migrant soit vers l'anode soit vers la cathode en fonction de leur charge effective. Nous pourrions donc s'attendre à une texturation au sein des phases intermétalliques formées sous champ électrique. Toutefois, dans les conditions de traitement appliquées ici, aucune orientation préférentielle des cristaux formés aux interfaces n'est observée.

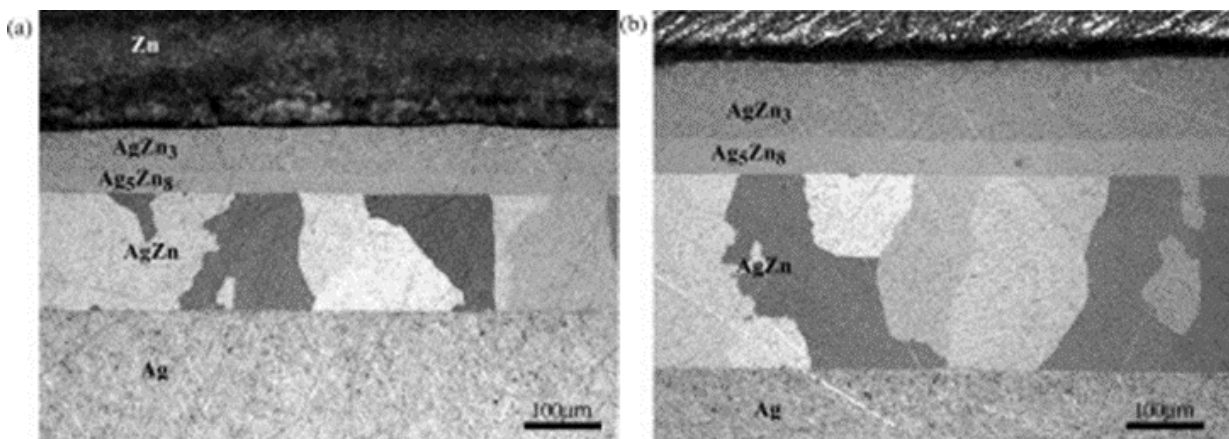


Figure 9 : Micrographie optique de diffusion Ag-Zn recuit à 350 °C pendant 5h :
(a) sans courant, (b) avec courant (764 A/cm²).

Munir *et al.* [38] ont également mis en évidence un effet du champ électrique appliqué, et, en particulier, un mécanisme d'électromigration au sein d'un assemblage de trois couches métalliques constituée d'une couche d'or insérée entre deux couches d'aluminium (géométrie sandwich). Ces échantillons ont été recuits à 450 °C pendant 4h, sans et avec l'application d'un courant électrique de différentes densités. En l'absence de courant imposé, il n'y a pas de couche intermétallique, comme nous pouvons le voir à la **Figure 10a**. Ils ont constaté que, plus la densité de courant est importante, plus la vitesse de croissance des phases intermétalliques est

élevée (*Figure 10b et 11c*). Ainsi, en doublant la densité de courant, la couche d'or est presque totalement consommée, ce qui indique un phénomène d'électromigration majoré. Ils suggèrent que l'accélération du transport de matière par électromigration est due à une modification de la concentration en défauts ou à une mobilité accrue des défauts.

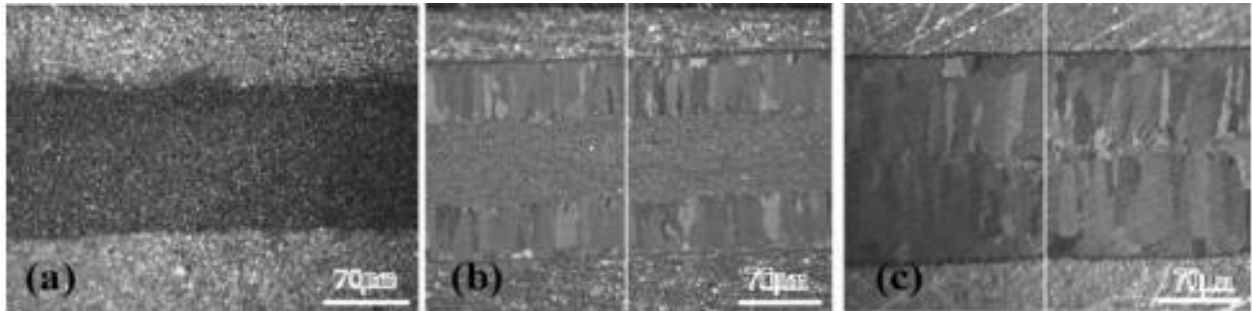


Figure 10 : Effet du courant électrique sur la croissance de la couche intermétallique produite à l'interface Al / Au, recuit à 450 °C pendant 4 h (les couches extérieures étant en Al et la couche interne en Au) : (a) sans courant, (b) densité de courant = 510 A/cm² et (c) densité de courant = 1020 A/cm².

Dans l'objectif de mettre en évidence un mécanisme d'électromigration, d'autres expériences ont été réalisées en SPS en utilisant de nombreux couples métalliques à savoir Ag-Zn [39], Mo-Si [40], Ni-Ti [41], Zr-C [42] et W-Ti [43]. Ils ont confirmé l'effet du courant électrique sur le mécanisme d'interdiffusion impliqué dans le développement des phases aux interfaces. Les résultats ont été interprétés en termes d'augmentation possible de la concentration des défauts ponctuels ou de leur mobilité du fait de l'application du courant électrique.

e) Electroplasticité

I) Electroplasticité dans les métaux

Le phénomène d'électroplasticité correspond à la facilitation et l'accélération de la déformation plastique sous l'influence d'un courant électrique traversant directement un matériau métallique conducteur. Le courant électrique diminue, dans ce cas, la contrainte d'écoulement du métal en facilitant le mouvement des dislocations [44] et en réduisant le potentiel électrochimique des lacunes [45], [46]. Dans les années 1960-1970, des études ont été

conduits dans l'ancienne Union soviétique concernant l'influence du courant électrique sur la plasticité. En 1969, Troitskii [47] fut le premier à signaler que le courant électrique pulsé (densité de courant de 10^5 A/cm² avec des pulses de durées comprises entre 50 à 100 μ s) réduisait la contrainte d'écoulement de métaux comme Zn, Cd, Sn, Pb et In.

Dans les années 1990, Conrad [48] a étudié le phénomène d'électroplasticité à basses températures dans des métaux. Un courant pulsé de haute densité (10^3 à 10^6 A/cm²) et de courte durée (d'environ 100 μ s) a été appliqué sur des billes sphériques et monocristallines de diamètre d'environ 100 μ m à base de Cu, Au et W disposées entre deux plaques jouant le rôle d'électrodes. Il a observé qu'après application du courant pulsé l'aire de contact entre la sphère et les deux électrodes était plus grande. De plus, il a indiqué que le chauffage par effet Joule généré par les pulses de courant était négligeable. Cela indique une influence du courant sur les mécanismes de plasticité, marqué par une augmentation significative de la vitesse de déformation plastique des métaux étudiés.

Dans une autre étude menée à des basses températures (de 78 à 300 K), Conrad [46] a réalisé des essais de traction sur des éprouvettes polycristallines de Zn, Ti, Nb, Al et Cu soumises à un courant pulsé (densité de courant allant de 10^3 à 10^6 A/cm², durée d'environ 100 μ s). Pendant les essais de traction, la vitesse de déformation a été mesurée avant et pendant l'application du courant. Il a constaté qu'au-delà d'une densité de courant critique (10^3 - 10^4 A/cm²), l'application du courant augmente la vitesse de déformation de plusieurs ordres de grandeur (*e.g.* augmentation de la vitesse de déformation de 5 décades pour une densité de courant approchant 10^6 A/cm²).

Pour les métaux, Conrad suggère ainsi que l'effet principal des impulsions de courant est la réduction de la composante thermique de la contrainte d'écoulement. Cela résulte de l'action combinée d'une force induite par le flux imposé d'électrons, d'une diminution de l'enthalpie d'activation pour la déformation plastique et d'une augmentation du facteur pré-exponentiel (ϵ_0), cette dernière apportant la plus grande contribution. Le champ électrique externe accélérerait la migration des lacunes ou des défauts structuraux plus complexes de type atome-lacune le long des joints de grains vers la surface chargée.

De manière analogue, Conrad *et al.* [49], [50] ont étudié l'effet d'un courant pulsé sur la recristallisation (*i.e.* affinement de la taille des grains) de films de cuivre (pur à 99,9%). La densité de courant imposée était de l'ordre de 10^4 A/cm² pendant de courtes durées de 90 μ s. Conrad *et al.* ont observé une diminution par un facteur deux du temps pour atteindre 50% de recristallisation sous champ électrique (**Figure 11**). L'augmentation du taux de recristallisation

a été interprétée comme étant causée par la mobilité accrue des dislocations en présence d'un courant électrique.

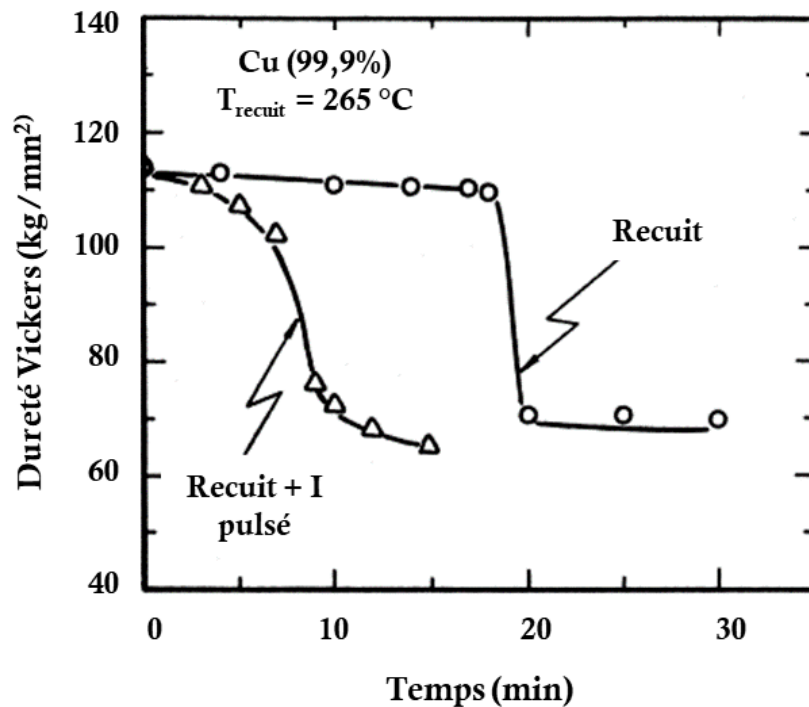


Figure 11 : Effet du courant électrique pulsé (densité de courant de 8×10^4 A/cm², durée des pulses de 90 μ s et fréquence de 2 Hz) sur la recristallisation du cuivre à 265 °C [44].

Plus récemment pour un alliage Zn-Al, Zhu *et al.* [51] ont étudié les effets de l'électropulsation sur l'évolution microstructurale et l'allongement lors d'essais de traction. L'évolution microstructurale a été examinée par microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET). Un courant électrique avec une intensité respective de 0, 10, 15 et 20 A est imposé lors des essais de traction à température ambiante (28 °C) avec une vitesse de déformation imposée de 2 mm/min. Conformément aux travaux de Conrad, ils ont constaté que, lorsque la densité de courant augmente, la contrainte d'écoulement diminue et l'allongement à rupture augmente (augmentation de ce dernier par un facteur 4 sous 10 A). Cette amélioration de la plasticité de l'alliage est associée à une accélération des mouvements de dislocations. La **Figure 12** montre le déplacement des lignes de dislocations, qui tendent à s'empiler sous forme de murs de dislocations avec l'augmentation du courant. Sous 10 A, nous constatons que les dislocations se déplacent suivant la direction du champ électrique imposé vers le joint de grain. À 15 A, nous observons un nombre important de lignes de dislocations, qui commencent à s'épingler et à former des murs de dislocations à l'intérieur du grain. Enfin à 20 A, la plupart

des dislocations se sont regroupées et empilées en formant des sous-joints de grains. Ce type de microstructure est typique d'un mécanisme de fluage-restauration, caractérisée par une subdivision des grains d'origine en sous-grains faiblement désorientés les uns par rapport aux autres.

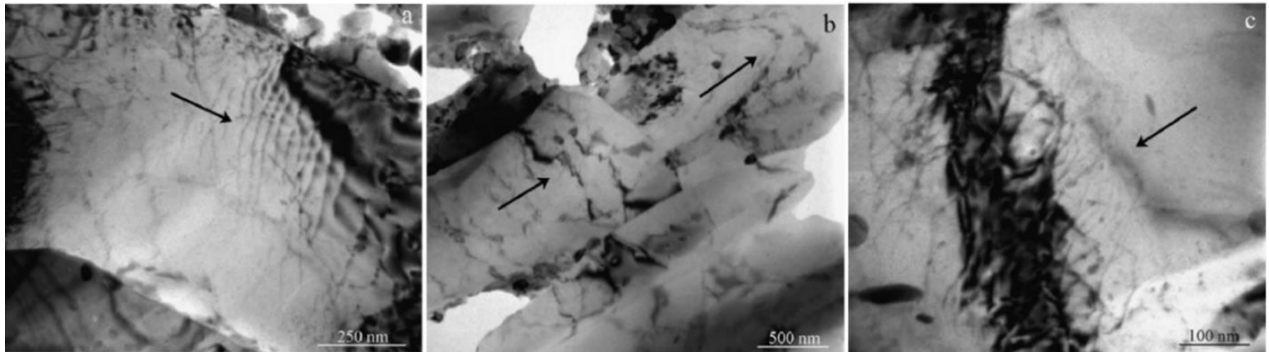


Figure 12 : Micrographies MET révélant les mouvements de dislocations à : (a) 10 A, (b) 15 A et (c) 20 A. Les flèches indiquent la direction du champ électrique.

II) Electroplasticité dans les céramiques

Une étude sur l'influence du champ électrique (200 à 1000 V/cm) sur la plasticité de NaCl à température ambiante (23 °C) a été réalisée par Yang *et al.* [52], [53]. Ils ont constaté que le champ électrique produit une diminution de la contrainte d'écoulement σ . Une diminution de la contrainte d'écoulement d'environ 50 % est constatée sous un champ électrique de 1 kV/cm. Les auteurs ont conclu que l'effet majeur du champ électrique était d'améliorer le glissement transversal permettant ainsi de réduire le taux d'écrouissage et, par conséquent, les contraintes d'écoulement et de rupture.

Pour des températures élevées de 1500-1600 °C, Conrad [54] [55] a également investigué l'effet de champs électriques dont l'intensité variait de 100 à 300 V/cm sur la contrainte d'écoulement en traction de céramiques oxydes de type MgO (taille moyenne des grains de 5,3 μm) et Al₂O₃ (taille moyenne des grains de 2,5 μm). Les courbes contrainte-déformation mesurées avec et sans courant montrent que le courant électrique réduit la contrainte d'écoulement en fluage, et augmente l'allongement à rupture de ces céramiques (**Figure 13**).

Enfin, Conrad a conclu que l'application d'un champ électrique pendant la déformation plastique peut réduire la contrainte d'écoulement et améliorer la ductilité des matériaux métalliques et céramiques.

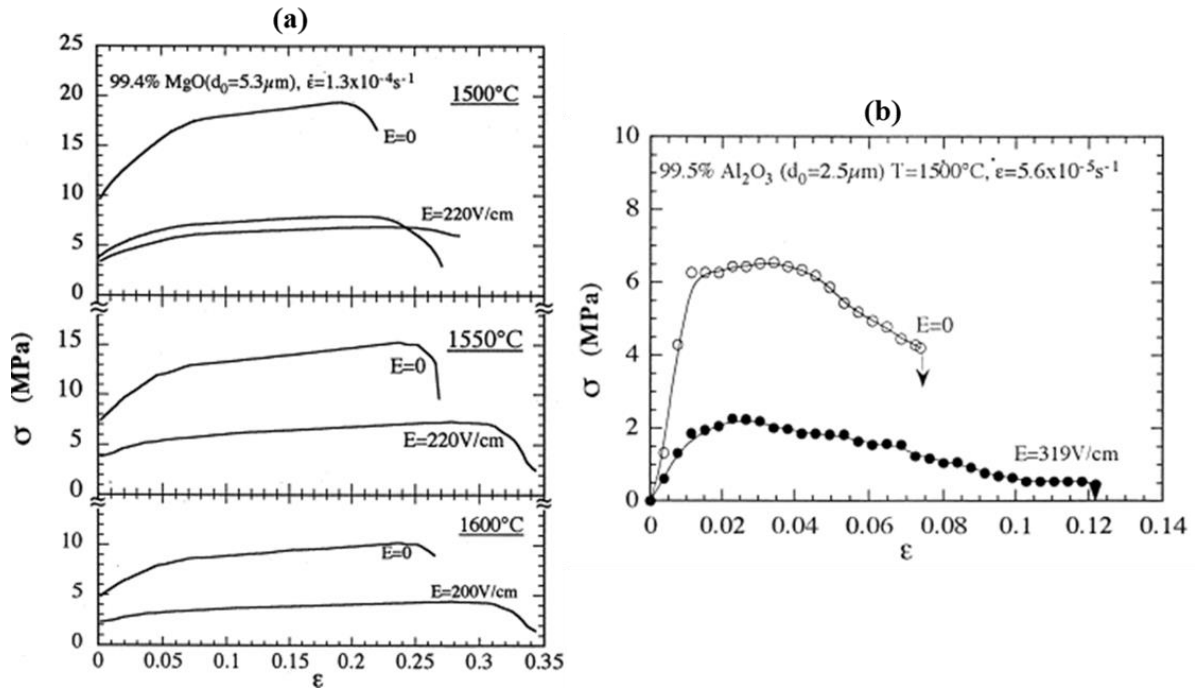


Figure 13 : Influence d'un champ électrique sur les courbes contrainte-déformation (à vitesses de déformation imposées) de : (a) MgO à 1500-1550-1600 °C, (b) Al_2O_3 à 1500 °C.

f) Texture cristallographique

Des travaux de la littérature ont rapporté l'effet du courant pulsé imposé en SPS sur la l'orientation préférentielle des cristallites au sein de matériaux métalliques conducteurs. Ainsi, Deng *et al.*[56] ont étudié lors d'essais SPS l'influence du courant sur l'orientation cristalline pour une poudre de tungstène (pureté > 99,9%, diamètre moyen de 1 μm). La poudre a été frittée à 1250 °C sous 40 MPa en appliquant des densités de courant allant jusqu'à 452 A/cm². La comparaison de la texture des échantillons traités pour différentes densités de courant (par analyses EBSD) indique que le courant électrique a un impact sur l'orientation cristalline au sein des grains de tungstène. Pour une faible densité de courant (206 A/cm²), ils ont constaté que les cristaux de tungstène présentaient une orientation cristallographique préférentielle selon les plans (133) et (111). Le plan de glissement correspondant (110) est quasi-parallèle à la direction de la charge appliquée, ce qui est défavorable à la déformation plastique (**Figure 14A**). Par contre, pour une densité de courant plus élevée (452 A/cm²), le tungstène présente une texturation forte selon le plan (001). Le plan de glissement associé (110) est à 45° de la direction de la charge appliquée, ce qui correspond à la direction pour laquelle la contrainte de cisaillement est maximale (**Figure 14B**). Cette texturation à forte densité de courant est donc favorable à la déformation plastique du tungstène. Au final, ces auteurs ont suggéré que le

courant pulsé imposé en SPS peut induire une texture cristallographique au sein des métaux, ce qui peut contribuer à la densification rapide en frittage SPS (dans le cas uniquement où la densification résulterait de la déformation plastique).

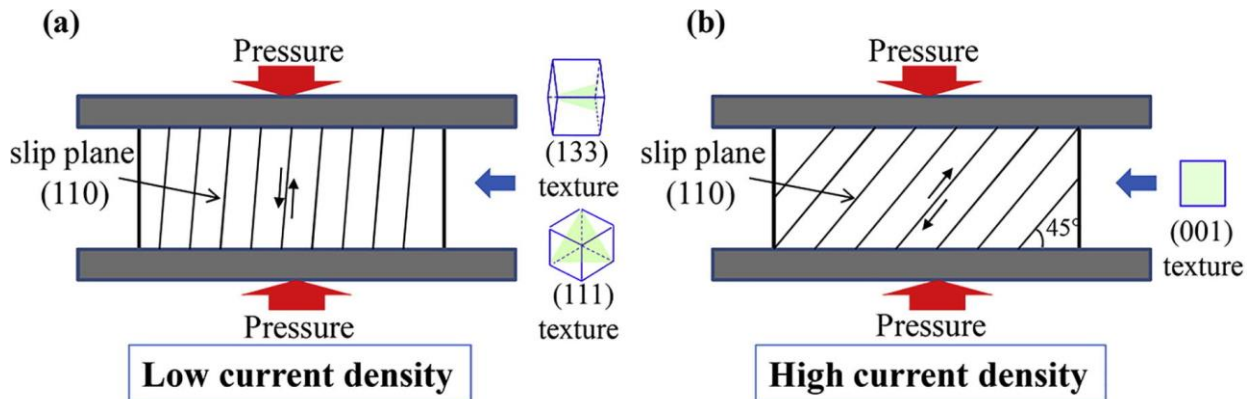


Figure 14 : Représentations schématiques des orientations cristallines préférentielles des cristaux de tungstène (identifiées par analyses EBSD) selon la densité de courant imposée en frittage SPS [56].

Liu *et al.* [57] ont suivi l'évolution de la texture (par analyses EBSD) au sein de structures dites sandwichs Cu/Sn/Cu pendant des traitements SPS. Les densités de courant appliquées étaient de $1,3 - 1,4 - 1,5 \times 10^4$ A/cm² sur des durées de 100 ms et 200 ms sous une pression de 0,08 MPa. Au niveau des interfaces, ils ont constaté une croissance fortement unidirectionnelle selon la direction [100] des cristaux formés de Cu₃Sn. Cette direction est parallèle au flux d'électrons imposé. Ils ont donc mis en évidence une direction de croissance préférentielle du composé intermétallique selon l'axe du champ électrique imposé en SPS.

g) Nettoyage de surfaces

Dans des travaux antérieurs, un phénomène de « nettoyage » de surfaces a été évoqué lors du traitement SPS de particules métalliques préalablement recouvertes par une fine couche d'oxyde, isolante électriquement. Ce phénomène de « nettoyage » est l'objet de controverse dans la littérature.

Certains auteurs [58]–[61] ont suggéré que, lors du frittage SPS, la fine couche d'oxyde en surface de particules métalliques (Ni, W, Ti, Cu...) pouvait être le siège d'un phénomène de « claquage diélectrique ». Ce processus dynamique serait entraîné à la fois par le champ électrique imposé et par des effets thermiques. Il conduirait à la perte de la capacité d'isolation

électrique de la couche d'oxyde et à sa destruction. Ce claquage diélectrique contribuerait donc au « nettoyage » de la surface des particules et ainsi à l'amélioration de la densification en SPS.

Bonifacio *et al.* [62] ont mis en évidence ce phénomène de « nettoyage » à la surface de particules de Ni recouvertes d'une couche d'oxyde NiO ultrafine (épaisseur d'environ 2 nm) pendant un traitement SPS. Leurs observations MET ont montré l'élimination de cette couche superficielle d'oxyde (NiO) lors de l'application d'un champ électrique d'environ 10^6 V/cm. Ils ont suggéré que le claquage diélectrique conduisait à la dégradation de la couche NiO. Ils ont schématisé ce processus en le décomposant en quatre phases (**Figure 15**). Tout d'abord, le champ électrique imposé aux particules de Ni provoque une polarisation au sein de la couche d'oxyde métallique (*stade I*). Cette polarisation de la couche NiO ultrafine conduit à la formation de lacunes d'oxygène qui possèdent une charge positive et agissent comme des sites de piégeage des électrons dans la couche NiO (*stade II*). La concentration en lacunes d'oxygène augmente au cours du temps, jusqu'à ce qu'un nombre critique de défauts chargés soit atteint (*stade III*). Au final, un champ électrostatique local à travers la couche diélectrique (supérieur au champ électrique macroscopique) est établi et atteint la tension de claquage de l'oxyde. Cela conduit à la destruction de la couche d'oxyde en surface des particules, favorisant ainsi le contact métal/métal et la diffusion. Des ponts entre les particules métalliques se forment (*stade IV*).

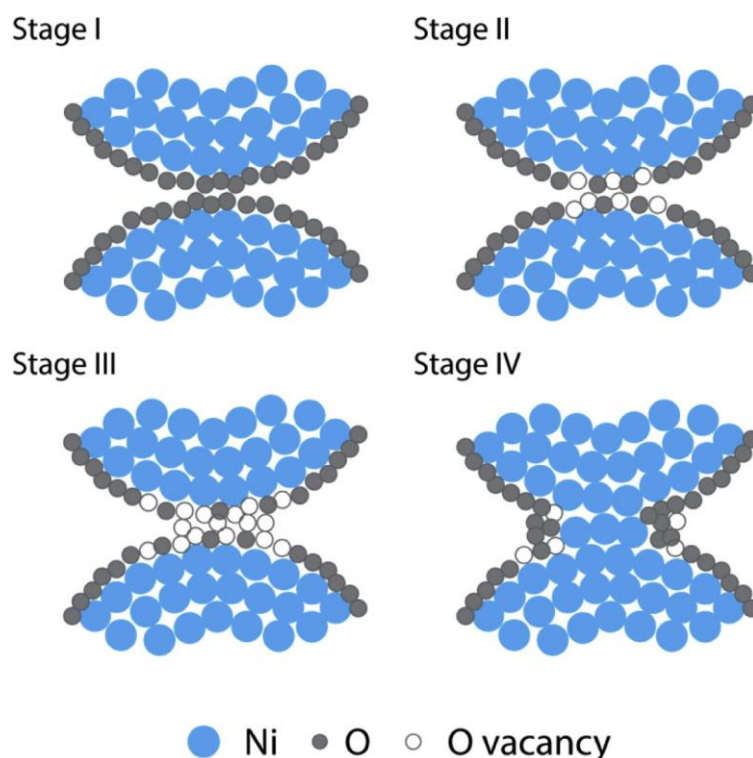


Figure 15 : Schématisation du mécanisme de nettoyage de la surface de particules de Ni par claquage diélectrique lors de traitements SPS [62].

De manière analogue, Anderson *et al.* [58] ont examiné finement, par MET à haute résolution, les joints de grains de particules de tungstène frittées par SPS. Ces particules étaient nativement oxydées (couche WO_3) et présentaient une taille moyenne de 4,6 μm . Ils ont montré que les interfaces interparticulaires étaient dépourvues de couche d'oxyde de surface après frittage SPS (**Figure 16**). Conformément à Bonifacio *et al.* [62], ils ont attribué cette élimination de la couche d'oxyde à des phénomènes allant du chauffage résistif au claquage diélectrique. D'après eux, ce phénomène de « nettoyage » conduirait à un accroissement des cinétiques de densification, car il favoriserait le contact direct entre les particules métalliques et, par voie de conséquence, améliorerait la diffusion inter-granulaire et la formation des cous.

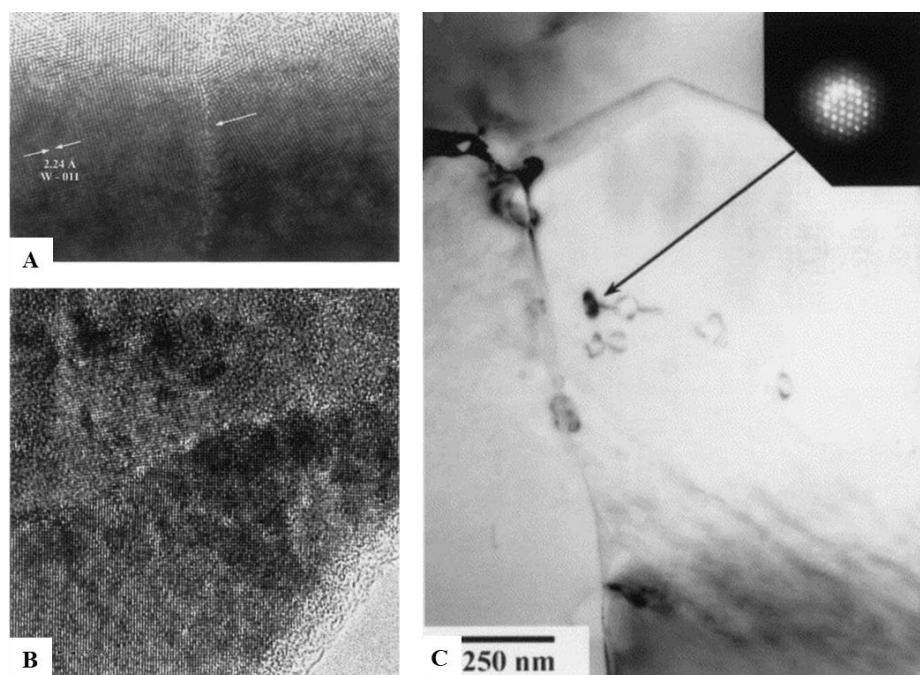


Figure 16 : Micrographies MET montrant une interface propre entre deux particules de tungstène frittées par SPS [58].

Collet *et al.* [63] ont comparé les évolutions microstructurales de poudres de cuivre lors de traitements HP (Hot Pressing) et SPS. Contrairement aux deux travaux précédents, ils ont affirmé qu'il n'y a pas d'effet de « nettoyage » de la surface des particules de cuivre résultant d'une décharge diélectrique lors de leurs essais. Leur expérience a consisté à fritter trois lots de poudres de cuivre (présentant des épaisseurs de couches d'oxyde différentes et possédant un diamètre moyen de 25 μm). Les mêmes conditions de frittage ont été appliquées en HP et SPS (vitesse de chauffe de 25 $^{\circ}C/min$, température de palier de 900 $^{\circ}C$, sans palier, sous une pression de 4 MPa). L'objectif de ces travaux était d'étudier l'effet de la couche d'oxyde sur le

comportement au frittage des poudres et l'effet du courant sur la couche d'oxyde. D'après leurs analyses, aucune différence microstructurale significative n'a été observée entre les échantillons traités par SPS et ceux traités par HP. Les surfaces fracturées des échantillons frittés par HP et SPS sont illustrées à la **Figure 17**. Selon Collet *et al.*, l'examen des fractures révélerait les mêmes caractéristiques morphologiques pour les deux types de frittage. Ils suggèrent que la couche d'oxyde superficielle est repoussée des contacts interparticulaires et forme des « colliers » ou « bourrelets » autour des cous. Les cous sont constitués d'une interface Cu-Cu propre. Ils ont affirmé que les « colliers » résultent d'effets thermique et mécanique (*i.e.* pression appliquée) plutôt que d'un effet lié au courant. Selon eux, l'observation de ce phénomène peut s'expliquer par la plus grande stabilité des joints de grains Cu-Cu par rapport aux configurations d'interfaces Cu-Oxyde-Cu ; ce qui favoriserait la coalescence de l'oxyde dans cette région laissant une interface cuivre/cuivre. Au final, sur la base de comparaisons entre les frittages SPS et HP de ces poudres de cuivre, ils ont conclu que le courant ne modifie pas le mécanisme de frittage.

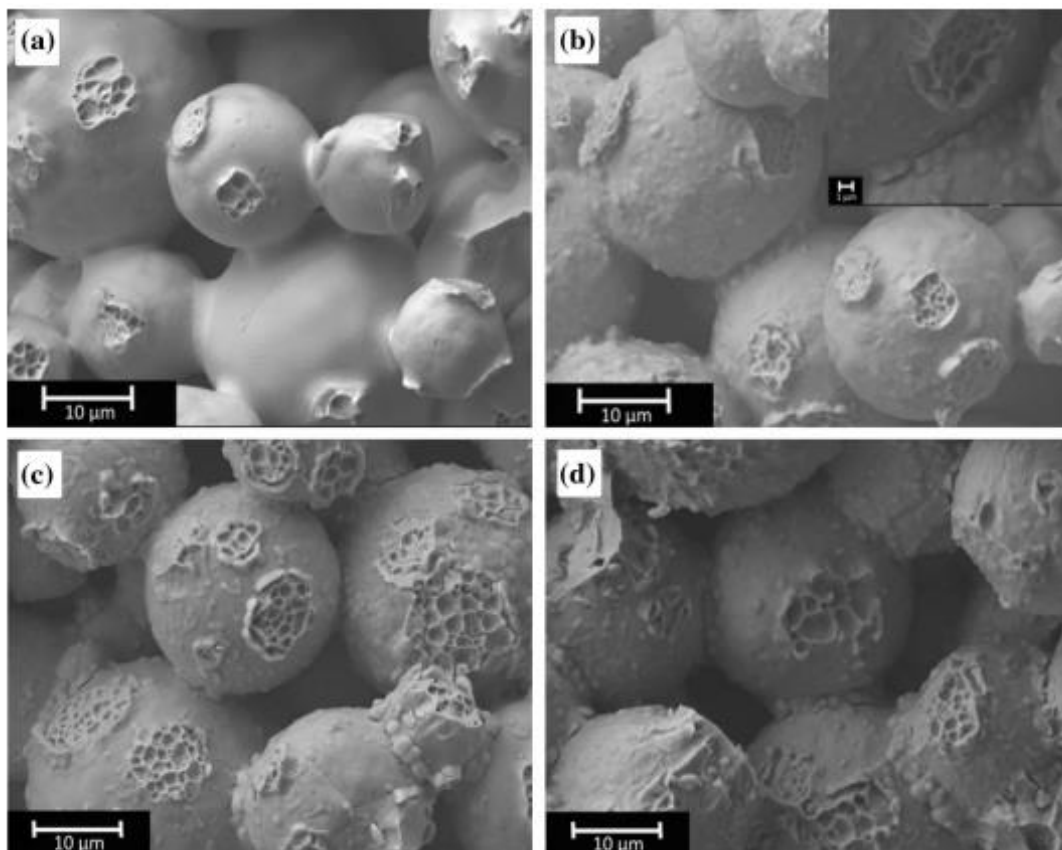


Figure 17 : Surfaces fracturées d'échantillons de cuivre frittés à 900 °C (vitesse de chauffe de 25°/min, sans palier, et pression appliquée de 4 MPa) : a) et c) par SPS ; b) et d) par HP [63].

I.1.2.3. Effets magnétiques

Outre les effets électriques précédemment cités, le rôle du courant électrique imposé en frittage SPS est généralement réduit à la génération de chaleur par effet Joule à l'échelle macroscopique. Ainsi, les potentiels effets du champ électromagnétique induit par le caractère pulsé du courant en SPS ont été peu abordés dans la littérature. Dans le paragraphe suivant, une attention particulière est portée aux travaux antérieurs ayant traité des phénomènes de transport électrique dans les milieux granulaires sous excitation électromagnétique.

I.2. Effet Branly

Les travaux pionniers menés en 1890 par Edouard Branly [64] sur les phénomènes de transports électriques dans les milieux granulaires ont permis de mettre en évidence le spectaculaire « effet Branly », ayant servi de base à la détection des ondes électromagnétiques. Cet effet correspond à l'existence d'une instabilité électrique au sein d'une poudre métallique oxydée sous excitation électromagnétique. Il fut prouvé à l'aide d'un appareil que Branly baptisa lui-même « radioconducteur », plus communément appelé « cohéreur de Branly ». Lors de ces expériences, il remplit un tube isolant en ébonite avec de la limaille métallique, celle-ci étant légèrement compressée entre deux plaques conductrices. Il constata que, lorsque la poudre métallique est soumise à un courant électrique continu, le courant mesuré est insignifiant ; par contre, si l'empilement granulaire reçoit des ondes électromagnétiques générées par une étincelle électrique à proximité, sa résistance électrique chute soudainement de plusieurs ordres de grandeur et de manière irréversible. De plus, il observa que l'application d'un choc mécanique ou thermique à ce milieu granulaire rétablissait la valeur initiale de résistance électrique. Il semble que cette instabilité, ou transition d'un état isolant à un état conducteur, apparaît lorsqu'une fine couche d'oxyde résistive recouvre les particules élémentaires en surface. De toute évidence, la couche d'oxyde qui recouvre chaque grain joue un rôle crucial dans l'initiation de la transition électrique. Il s'agit d'un domaine de recherche toujours actif et partiellement incompris lié à la physique des milieux granulaires, et en particulier à la compréhension des phénomènes de transport électrique.

Des études ont été réalisées afin d'expliquer l'effet Branly et ainsi contribuer à une meilleure compréhension des interactions entre les phénomènes électriques, thermiques et mécaniques dans les milieux granulaires.

I.2.1. Effet Branly sous courant continu

Un phénomène similaire de transition de comportement électrique dans un milieu granulaire, sans aucune excitation externe, est également observé lorsqu'une tension continue est directement appliquée à l'échantillon et dépasse une certaine valeur, appelée « tension de seuil ». Ce phénomène est appelé « effet DC Branly » [65]. Dorbolo *et al.* ont été les premiers à mettre en évidence ce phénomène dans des systèmes granulaires en configurations 2D [66] et 3D [67]–[69]. Dans cette dernière étude, ils ont caractérisé le comportement électrique sous

courant continu d'un milieu granulaire à base de billes de plomb sphériques et polydispersées (présentant une taille de 2,35 mm et une couche nanométrique d'oxyde de plomb en surface). La courbe caractéristique tension-courant (U-I) est présentée à la **Figure 18**. Pour les faibles courants, la tension augmente de façon non linéaire avec le courant appliqué (*flèche 1*). Au-delà d'un seuil de courant, la tension chute soudainement de plusieurs ordres de grandeur (*flèche 2*). Les auteurs ont suggéré que cette **transition « brutale »** provient d'un claquage diélectrique, avec une avalanche de claquages de contacts en partant de la barrière la plus faible. Ils ont proposé que ce claquage diélectrique correspondrait localement à la formation de microsoudures entre les billes après destruction de la couche d'oxyde présente en surface. Ces microsoudures seraient induites par une augmentation de la température au niveau des contacts inter-billes. Les phénomènes locaux suggérés ici demeurent toutefois sans preuve formelle à l'échelle microstructurale.

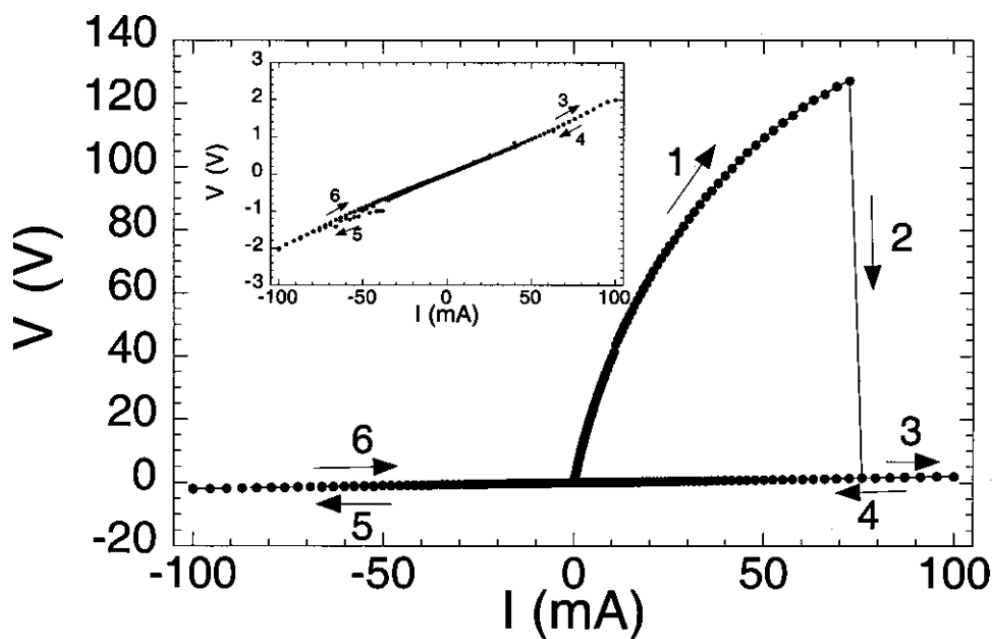


Figure 18 : Courbe caractéristique tension-courant d'un milieu granulaire composé de billes de plomb soumis à un courant continu [69].

Falcon *et al.* [70] ont également étudié les phénomènes électriques dans les milieux granulaires métalliques. Afin de mieux comprendre la source de cette transition électrique, ils ont cherché à dissocier les effets locaux (contacts entre grains) des effets collectifs (provenant du désordre typique au sein d'un milieu granulaire). La configuration expérimentale mise en place consiste en une chaîne 1D de 50 billes en acier inoxydable (avec un diamètre de 8 mm et une rugosité de surface de 0,1 mm). Ces billes sont recouvertes en surface d'une fine couche

d'oxyde (isolante) de quelques nanomètres d'épaisseur. Cet empilement 1D est soumis simultanément à une force statique (F) inférieure à 500 N et à un courant électrique continu compris entre 10^{-6} et 1 A. Les caractéristiques tension-courant du milieu granulaire, présentées à la **Figure 19A**, sont non linéaires et sont marquées par une hystérésis. À faible courant, la caractéristique U-I est réversible et ohmique (*flèche 1*). La résistance électrique du milieu granulaire est élevée ($R_0 \sim 10^4 - 10^7 \Omega$), en raison de la présence de la couche d'oxyde isolante à la surface des billes qui constitue une barrière au passage du courant. Cette résistance initiale dépend de la pression appliquée et également de l'épaisseur et de la résistivité de la couche d'oxyde isolante. Lors de l'augmentation du courant, une tension de saturation est atteinte (*flèche 2*). Cette tension de saturation est indépendante de la force appliquée, et ne dépend que du nombre de billes entre les électrodes. Pendant cette saturation, une **transition « douce »** d'un état isolant à un état conducteur est observée (chute progressive de la résistance électrique du milieu granulaire). Lorsque le courant décroît, la résistance du milieu granulaire demeure faible (*flèche 3*). Enfin, cette transition est réversible : la résistance initiale de la chaîne 1D peut être restaurée par un choc mécanique sur le tube contenant les billes.

Falcon *et al.* [71] ont suggéré que cette transition électrique « douce » serait induite par le claquage diélectrique de la couche d'oxyde par des processus électro-thermiques (**Figure 19B**). Lorsque le courant est suffisamment élevé, ils supposent que des processus électro-thermiques se produisent au niveau des microcontacts, conduisant à des températures locales élevées par effet Joule et à la destruction locale de la couche d'oxyde en surface des billes en acier inoxydable. Des chemins électriques parfaitement conducteurs seraient ainsi créés. Ces auteurs ont démontré que l'effet Branly provient principalement du contact inter-particulaire plutôt que du mécanisme de percolation dans l'ensemble granulaire.

Falcon *et al.* [70] ont estimé la température locale au niveau des microcontacts à partir de l'équation de Kohlrausch établissant ce couplage électro-thermique :

$$T_m^2 - T_0^2 = \frac{U_{o/c}^2}{4L} \quad (1)$$

où T_m est la température maximale atteinte au niveau du microcontact, T_0 la température initiale, L la constante de Lorentz ($2,4510^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$) et $U_{o/c}$ la tension locale (qui dépend du nombre des billes (N) entre les électrodes). La tension locale par contact est donnée en fonction de la tension macroscopique appliquée U_o par la formule :

$$U_{o/c} = \frac{U_o}{N+1} \quad (2)$$

À partir de ces équations et sous une tension locale proche de 0,4 V, la température au niveau d'un contact atteindrait environ 1050 °C. Cette température est suffisante pour ramollir ou faire

fondre la couche d'oxyde au niveau des microcontacts entre les billes d'acier et, ainsi, conduire à la formation de ponts métalliques à travers cette couche d'interface.

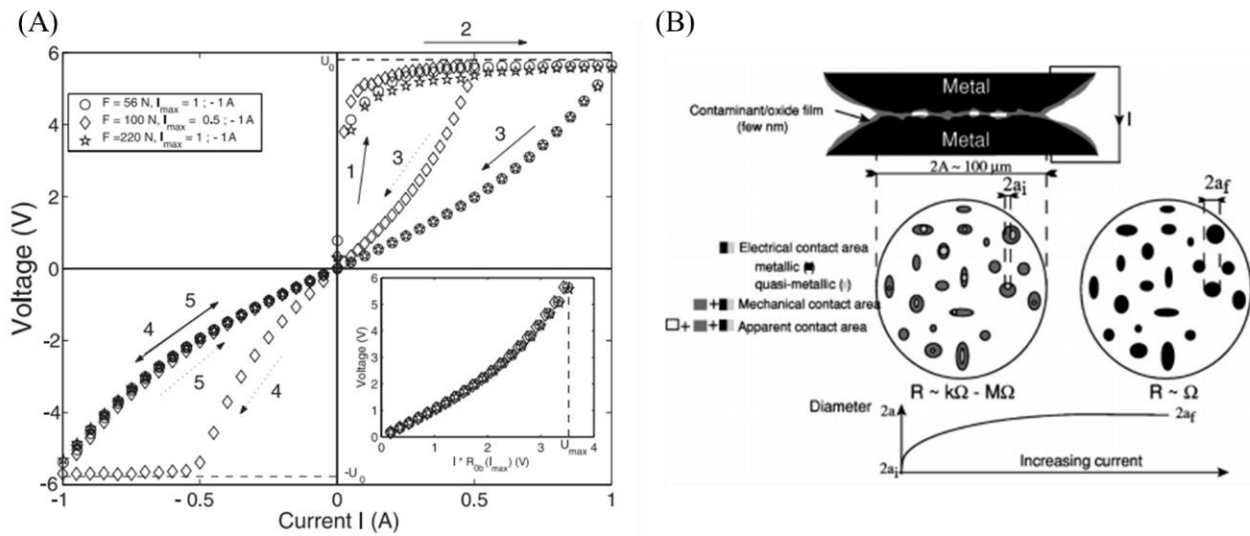


Figure 19 : (A) *Caractéristique tension-courant (U-I) sur une chaîne 1D de billes en acier inoxydable.* (B) *Schéma proposé de création des microcontacts à travers la couche d'oxyde [70].*

Dans une autre étude et tout en conservant les billes millimétriques en acier inoxydable, Falcon *et al.* [72] ont comparé le comportement électrique de systèmes granulaires sous deux configurations géométriques distinctes : la première correspondant à une chaîne de billes en 1D, et la seconde à un réseau triangulaire 2D, toutes deux soumises à des charges mécaniques. Ils ont observé que les caractéristiques $U-I$ sont qualitativement similaires pour les deux configurations, marquées par une saturation de la tension conduisant à une transition électrique douce. Pour une compression isotrope du milieu granulaire en configuration 2D (**Figure 20**), une cartographie expérimentale des chemins de conduction du courant a montré que ceux-ci sont localisés au niveau de quelques chemins linéaires discrets (**Figure 20A**). Pour un courant appliqué plus élevé, les chemins précédents sont fortement renforcés, et un pont entre deux chemins apparaît (**Figure 20C**). Cette nature quasi-unidimensionnel de conductivité électrique explique la similarité entre les caractéristiques des systèmes 1D et 2D.

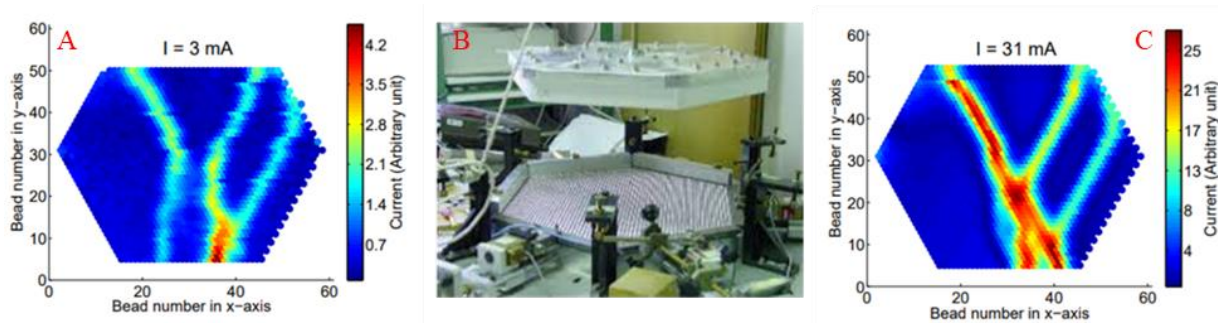


Figure 20 : Dispositif expérimental pour les mesures électriques (B), visualisation des chemins de courant à faible courant (A) à fort courant (C) [72].

Cependant, dans la littérature, peu de travaux traitent de l'analyse du comportement électrique des milieux granulaires dans une configuration réelle en 3D. Deux travaux ont été menés par Falcon *et al.* [73], [74] sur un milieu granulaire composé de particules de cuivre, avec un diamètre moyen d'environ 100 μm . Les mesures électriques ont été réalisées sous une faible contrainte uniaxiale allant jusqu'à 20 MPa. Lorsque la tension augmente, la caractéristique résistance-tension ($R-U$) devient non linéaire. Au-delà d'une valeur critique (U_c), la tension et la résistance chutent brusquement de plusieurs ordres de grandeur, ce qui correspond à une **transition « brutale »** d'un état isolant à un état conducteur. Falcon *et al.* ont déduit que la différence majeure par rapport à l'expérience 1D est que la tension critique (U_c) dans la configuration 3D dépend de la force appliquée à la poudre, et que la tension ne sature pas mais chute soudainement.

Afin de comprendre ce phénomène complexe, l'effet Branly DC a été réexaminé par Béquin *et al.* [75] sur une chaîne 1D de bille d'acier inoxydable d'un diamètre de 11 mm soumise à un courant max de 0,5 A. Les auteurs indiquent que lorsque le courant électrique augmente, une tension de saturation est atteinte. Cette tension de saturation est indépendante de la force appliquée, et ne dépend que du nombre de billes entre les électrodes. Pendant cette saturation, une transition « douce » d'un état isolant à un état conducteur est observée (chute progressive de la résistance électrique du milieu granulaire). Ils confirment également que le passage du courant dans la chaîne de billes affecte la nature du contact entre les billes en provoquant un réchauffement et un ramollissement du métal près de l'interface. Ces changements sont consécutifs à la chaleur qui est générée dans la région restreinte du flux de courant et conduisent à une augmentation de la surface de contact. D'autres expériences ont été réalisées sur les propriétés électriques de systèmes granulaires métalliques [76]–[78] afin d'améliorer la compréhension de l'effet Branly. Dans ces études, la tension sature avec

l'augmentation du courant. Les auteurs ont suggéré que cette saturation est due aux aspérités des surfaces rugueuses des billes, entraînant de nombreux microcontacts et des soudures locales.

Récemment, plusieurs études expérimentales ont été réalisées sur les propriétés électriques d'un empilement de disques métalliques [79]–[81]. Leurs caractéristiques tension-courant présentent un palier statique et décrivent une hystérésis. Jakšić *et al.* [81] ont suggéré que les processus électromécaniques permettent à la fois la création et la rupture des microcontacts entre deux disques empilés. Selon eux, le courant passerait par des points de contact liés à la rugosité des surfaces en regard.

I.2.2. Effet Branly sous ondes électromagnétiques

Dorbolo *et al.*[82] ont étudié l'effet d'ondes électromagnétiques générées par des étincelles à proximité d'un empilement 3D de billes de plomb pré-oxydées en surface et polydispersées avec un diamètre de 2,35 mm. Les auteurs ont constaté une transition d'un état isolant vers un état conducteur après la génération des étincelles, cette transition est caractérisée par une diminution de la résistance électrique du milieu. Leurs travaux soulignent que cette diminution de résistance est due à la création de nouveaux chemins électriques par perforation de la couche d'oxyde comme dans le processus de soudure par nucléation-croissance. Ce comportement a été identifié comme étant un processus de type diffusion. Dans une autre étude similaire menée par les mêmes auteurs avec une chaîne 1D de billes d'acier inoxydable (8 mm de diamètre) comprimées à 100 N [83]. Dorbolo *et al.* indiquent que les étincelles sont capables d'induire à travers la chaîne un courant suffisant pour créer des microsoudures entre certaines billes. Ceci explique la sensibilité de la résistance électrique du milieu granulaire aux ondes électromagnétiques produites à proximité.

Béquin *et al.* [75] ont également étudié les effets des ondes électromagnétiques créées par une décharge électrique (étincelle électrique) à proximité (120 mm) d'une chaîne 1D de cinq billes d'acier inoxydable (taille de 11 mm). Ils ont constaté que le comportement électrique de la chaîne est perturbé par les impulsions électromagnétiques, comme indiqué sur la **Figure 21A**. Leurs résultats expérimentaux ont montré que l'excitation électromagnétique créée par les étincelles induisait un courant électrique supplémentaire (I_{sp}) dans la chaîne de billes et qui s'ajoutait au courant continu I appliqué. Leur analyse a montré que le courant induit par l'étincelle est proportionnel à $1/r^2$ (**Figure 21B**).

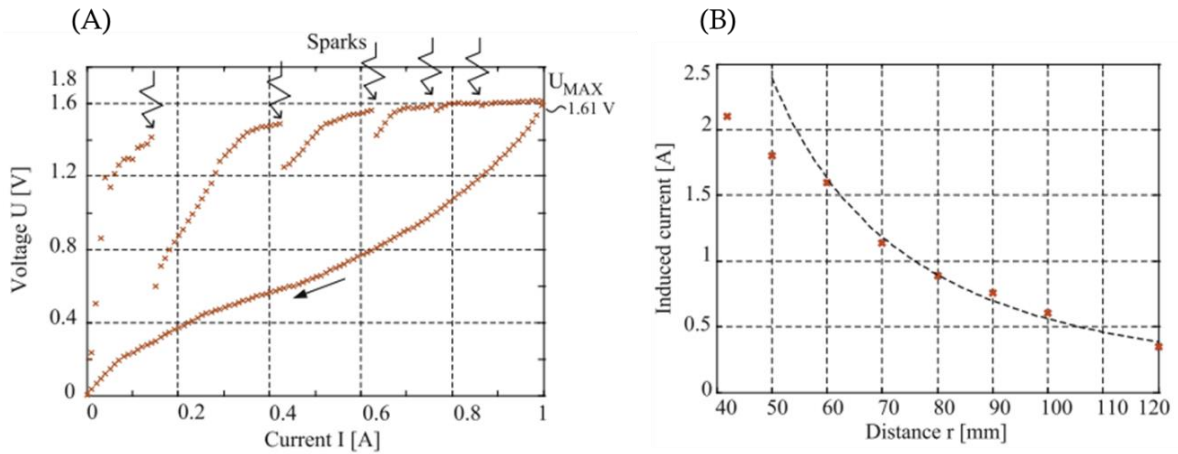


Figure 21 : (A) caractéristique typique U - I d'une chaîne de 5 billes en acier inoxydable pendant un cycle du courant allant jusqu'à 1 A et la génération de 5 étincelles et (B) le courant induit I_{sp} en fonction de la distance r entre la chaîne de billes et l'étincelle.

Guyot *et al.* [84] ont étudié l'effet Branly sur des poudres de cuivre pré-oxydées, excitées par des ondes électromagnétiques émises à proximité. Le montage développé est un cohéreur de Branly, permettant d'imposer à l'échantillon à la fois un courant continu ($I_{max} = 35$ A) et également des ondes électromagnétiques générées par une source d'étincelles (à 100 mm de l'échantillon). Pour un lit de poudre de cuivre de 10 mm d'épaisseur, ils ont observé la transition d'un état isolant à un état conducteur lorsque la tension continue atteint environ 20V. Sur la base d'observations MEB, ils ont constaté la présence de micro-soudures aux interfaces de quelques particules de cuivre, ainsi que des projections de cuivre liquide sous forme de gouttelettes qui sont re-solidifiées à la surface des particules (**Figure 22A-B**). Ils ont également relevé la présence d'un amas fondu, visible à l'œil nu, sur lequel des particules de cuivre sont soudées (**Figure 22C**).

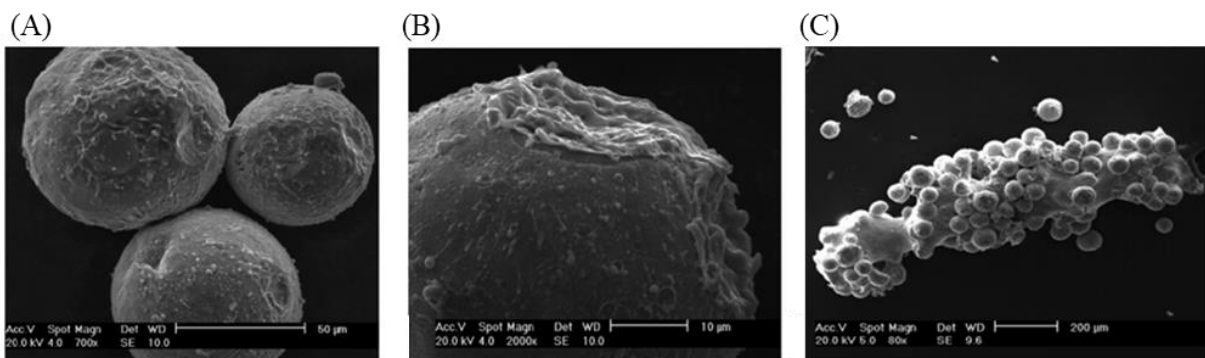


Figure 22 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre après excitation dans le cohéreur de Branly.

La microstructure des particules de cuivre après traitement par le cohéreur de Branly a ensuite été comparée à celle observée lors des premiers stades du frittage SPS. A cet effet, la même poudre de cuivre pré-oxydée a été frittée par SPS à 300 °C avec une vitesse de chauffage de 300 °C/min et sous une pression de 20 MPa. Les micrographies MEB de la **Figure 23** mettent en évidence qu'après traitement SPS certaines particules de cuivre se sont soudées les unes aux autres. La fracture des zones de contacts révèle une structure irrégulière avec des facettes, qui peuvent être liées à une distribution de température inhomogène dans la zone de contact, conduisant à une fusion locale suivie d'une solidification rapide. Selon Guyot *et al.*, la microstructure observée est relativement analogue à celle obtenue *via* le cohéreur de Branly. En conclusion, ils suggèrent que l'effet Branly pourrait se produire dans les premiers stades du traitement SPS de la poudre de cuivre en raison des effets inductifs générés par le courant pulsé appliqué. L'effet Branly participerait ainsi à la formation de micro-soudures entre les particules de cuivre, et donc à l'initiation du processus de densification en frittage SPS.

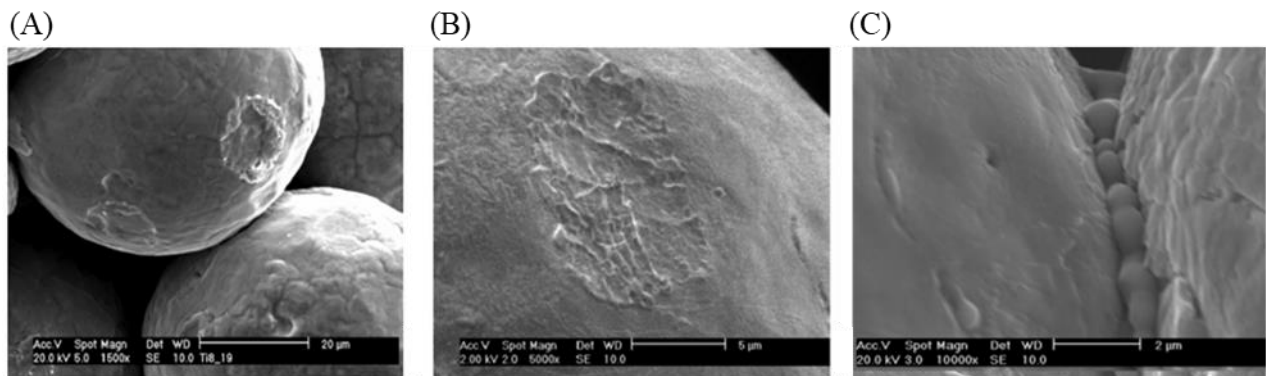


Figure 23 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre après traitement SPS.

I.3. Le cuivre et son comportement en frittage

Dans ces travaux, afin de mettre en évidence les effets couplés des champs physiques appliqués (électrique, thermique, mécanique et magnétique) en frittage SPS sur les mécanismes de densification, le matériau modèle choisi est le cuivre. Comme rappelé en 2021 par Abedi *et al.* [85] dans un article de revue portant sur le frittage SPS du cuivre et ses alliages, le comportement en frittage SPS du cuivre a été largement investigué dans la littérature pour mieux comprendre le procédé SPS. Cet intérêt provient de trois caractéristiques de ce matériau unique : (i) il ne subit aucune transition de phase et peut répondre à un frittage naturel à l'état solide ; (ii) ses oxydes sont facilement déstabilisés lors du processus de frittage ; (iii) ses propriétés électriques remarquables en font un candidat idéal pour étudier les mécanismes de frittage de poudres conductrices.

Ainsi, après un rappel des principales propriétés physico-chimiques du cuivre et des conditions thermodynamiques favorisant la formation de ses formes oxydées, cette section est dédiée à la description de son comportement en frittage naturel, puis aux particularités observées dans la littérature lors de traitements SPS.

I.3.1. Le Cuivre

I.3.1.1. Généralités sur le cuivre

Le cuivre (Cu) est l'un des métaux les plus anciens utilisés par l'homme. C'est le 29^{ème} élément du tableau périodique, de configuration électronique à l'état fondamental $[Ar] 3d^{10}4s^1$. La couleur du cuivre pur est orange. Il possède une structure cristalline cubique face centrée (cfc), appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec un paramètre de maille de 4,61 Å et une masse volumique de 8,96 g/cm³. C'est un métal extrêmement ductile et malléable, ayant une très bonne conductivité thermique et électrique (le meilleur après l'argent) qui lui confère des usages variés.

Le cuivre connaît un regain d'intérêt grâce à la découverte de l'électricité au cours du XIX^{ème} siècle. Il est très largement utilisé dans l'industrie électrique (câblage électrique) et dans les appareils électroniques en raison de sa conductivité électrique élevée ($5,96 \times 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). Il existe plusieurs alliages à base de cuivre, les plus connus étant le laiton (avec du zinc), le bronze (avec de l'étain) et le métal monel (avec du nickel). Lors des dernières décennies, un

fort intérêt s'est développé autour du cuivre. Il est très apprécié en raison de sa large application dans la production des câbles, fils et de feuilles pour les industries électroniques. Il est également utilisé à grande échelle dans la construction de logements et d'usines, pour le chauffage, les systèmes d'eau et le câblage. Le cuivre s'oxyde spontanément à l'air à température ambiante avec la formation d'une couche mince d'oxyde en surface et peut former aussi des hydroxydes (par mise en solution en milieu aqueux) et probablement sous air humide. Les principales caractéristiques physiques du cuivre métallique sont résumées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Propriétés physiques du cuivre métallique [86].

Propriété	Valeur
Masse volumique	8,96 g/cm ³
Masse molaire	63,54 g/mol
Point fusion	1084 °C
Système cristallin	Cubique
Conductivité électrique	5,96 x 10 ⁷ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Module de Young	124 GPa
Résistance à la rupture	220 MPa
Limite d'élasticité	50 MPa

I.3.1.2. Aspects thermodynamiques

Le diagramme d'Ellingham, présenté à la **Figure 24**, précise les domaines thermodynamiques d'existence respectifs des phases oxydes Cu₂O et CuO. A partir de ces données thermodynamiques, deux conclusions peuvent être tirées. Premièrement, le cuivre ne peut pas coexister avec ses deux formes oxydées simultanément, car il n'y a pas d'intersection entre les droites. Deuxièmement, l'oxyde Cu₂O se forme à partir de l'oxydation du cuivre, et l'oxyde CuO se forme toujours par oxydation de Cu₂O et jamais directement par l'oxydation de cuivre métallique. Cela est appelé une « oxydation en échelle ». Ainsi, il ne peut exister du cuivre (Cu) avec CuO seul : le cuivre sera toujours en présence de Cu₂O, ou de Cu₂O et CuO selon les conditions expérimentales.

Les réactions de formation des oxydes Cu₂O et CuO ainsi que leurs enthalpies libres de formation sont reportées dans le **Tableau 2**.

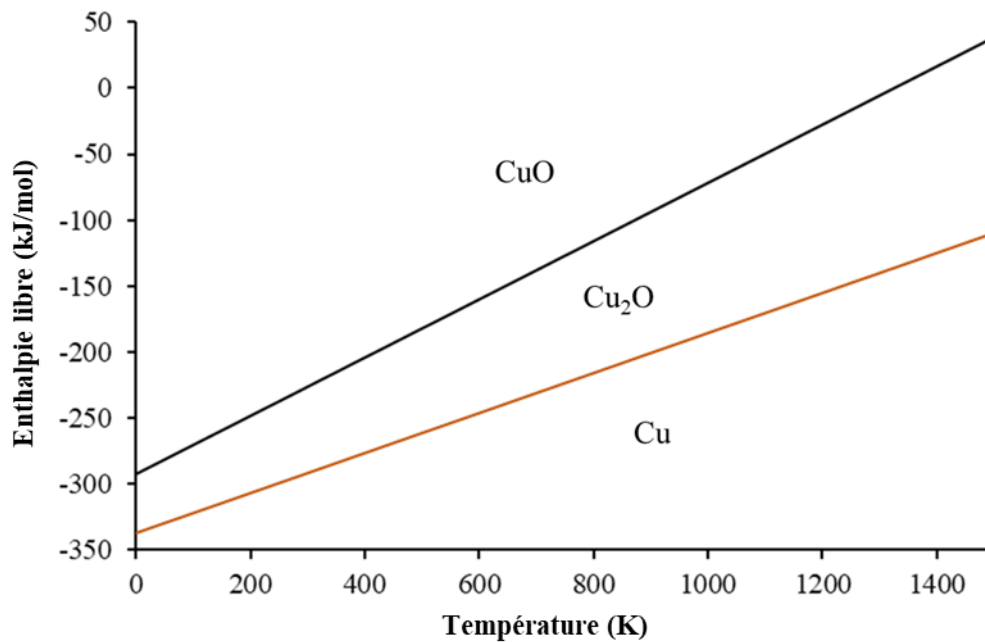


Figure 24 : Diagramme d'Ellingham du cuivre et ses oxydes.

Tableau 2 : Réactions de formation des oxydes de cuivre et énergies libres de Gibbs.

Équation générale	Energie libre de Gibbs	Constante de la réaction
(1) $4 \text{ Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cu}_2\text{O}$	$\Delta G^\circ_1 = -337,2 + 0,15142 T$	$K_1 = \frac{1}{[\text{P}(\text{O}_2)]_{\text{éq}}^{1/4}}$
(2) $2 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ CuO}$	$\Delta G^\circ_2 = -292 + -0,22062 T$	$K_2 = \frac{1}{[\text{P}(\text{O}_2)]_{\text{éq}}^{1/2}}$

Le diagramme $\text{P}(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ -Température permet de déduire la pression partielle d'oxygène (O_2) à l'équilibre pour la formation des espèces chimiques Cu, Cu₂O et CuO à une température donnée (**Figure 25**). Ce diagramme établit les zones de stabilité thermodynamique des oxydes CuO et Cu₂O en fonction de la température et de la pression partielle d' O_2 . Pour des températures d'oxydation élevées ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) sous air, Cu₂O est la phase stable. A pression atmosphérique, CuO est la phase stable pour des températures inférieures à 1000 °C. De plus, CuO est la phase stable pour des températures inférieures à 300 °C quelle que soit la pression partielle d'oxygène.

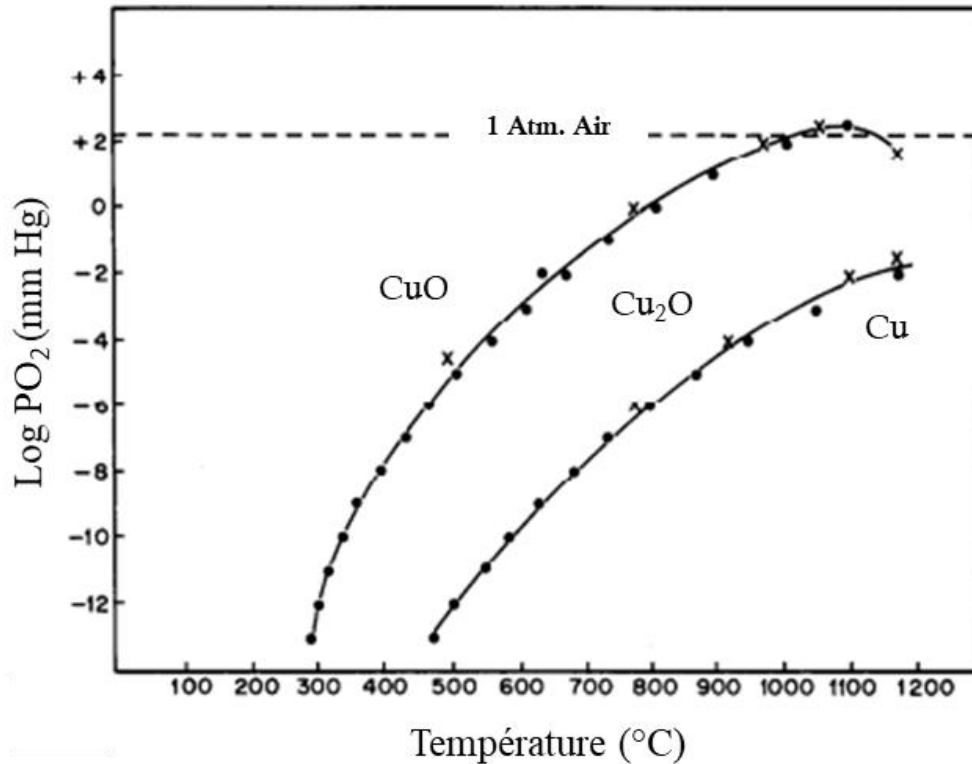


Figure 25 : Diagramme de stabilité à l'équilibre des oxydes de cuivre [87].

Dans le diagramme de phases Cu-O de la **Figure 26**, seules deux phases oxydes, (CuO et Cu₂O) semblent exister à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, il existe d'autres phases oxydes dans le système binaire (cuivre-oxygène). Par exemple, Cu₂O₃ est un composé métastable de Cu₂O se formant à basse température [88]. Cu₃O₂ est une structure de défaut métastable de Cu₂O [89]. Cu₄O₃ (appelé le paramélaconite) est un composé intermédiaire métastable à valence mixte entre Cu₂O et CuO qui cristallise dans le système quadratique [90]. Il existe en tant que minéral rare dans les gisements hydrothermaux de cuivre et a été découvert à la fin des années 1870 en Arizona aux USA [91]. Enfin, à partir du diagramme de phases Cu-O, nous constatons que la solubilité de l'oxygène dans le cuivre est très faible, voire quasiment nulle. La solubilité est maximale à la température eutectique de 1066 °C, avec 0,03 at % O.

En conclusion, d'après les données thermodynamiques, le domaine de stabilité de l'oxyde CuO correspond aux conditions ambiantes ($P(O_2) = 0,21 \text{ atm}$ et $T = 20 \text{ °C}$). Si la cinétique n'intervenait pas, le cuivre devrait s'oxyder complètement dans l'air en CuO. Ainsi, au-delà de l'aspect thermodynamique, la cinétique du processus d'oxydation intervient dans le développement des couches oxydes.

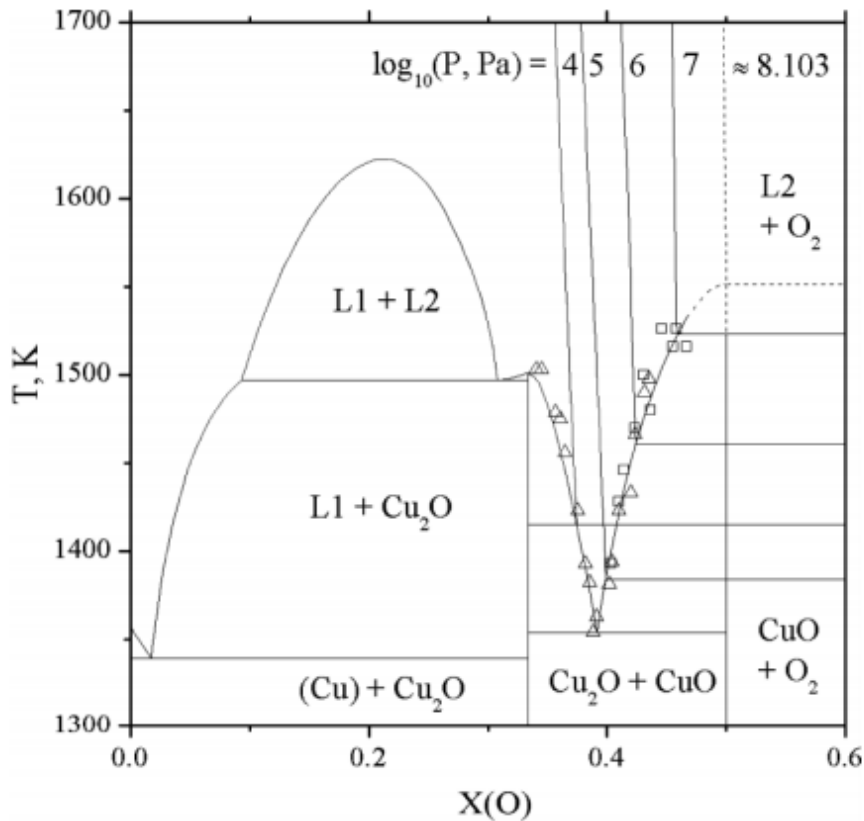


Figure 26 : Diagramme de phases Cu-O [59].

I.3.2. Frittage naturel du cuivre

Olmos *et al.* ont étudié le comportement en frittage naturel d'une poudre de cuivre micrométrique (taille moyenne de $63 \mu\text{m}$) pré-oxydée en surface. Le frittage a été effectué à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 2 h sous hydrogène avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Au tout début de la chauffe, ils ont constaté un gonflement linéaire d'environ $1,6 \%$, correspondant à la dilatation thermique du matériau. Ensuite vers $450 \text{ }^\circ\text{C}$, le matériau subit une déformation importante, de l'ordre de $2,5\%$. Cela est dû à la réduction de l'oxyde présent à l'intérieur des particules de cuivre et la libération de la vapeur ainsi produite qui est à l'origine de l'expansion macroscopique des particules. A partir d'environ $850 \text{ }^\circ\text{C}$ et jusqu'à la fin du palier, ils ont observé un retrait lié au frittage des particules de cuivre. Au cours du refroidissement, une contraction thermique est observée. La microstructure de l'échantillon fritté à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ est présentée à la **Figure 27**. Cette dernière met en évidence la présence de cous interparticulaires et de porosités de formes et de tailles différentes dans l'échantillon fritté. Certains pores sont très petits et cylindriques, alors que d'autres sont encore de taille importante. Certains pores aux points triples ont été complètement éliminés dans le matériau fritté. Ces

observations menées sur un échantillon fritté présentant une densité relative de l'ordre de 80 %, ont conduit ces auteurs à conclure que la microstructure après frittage était relativement hétérogène (et ceci malgré une poudre homogène au niveau de la granulométrie) et que les morphologies des trois stades de frittage cohabitaient

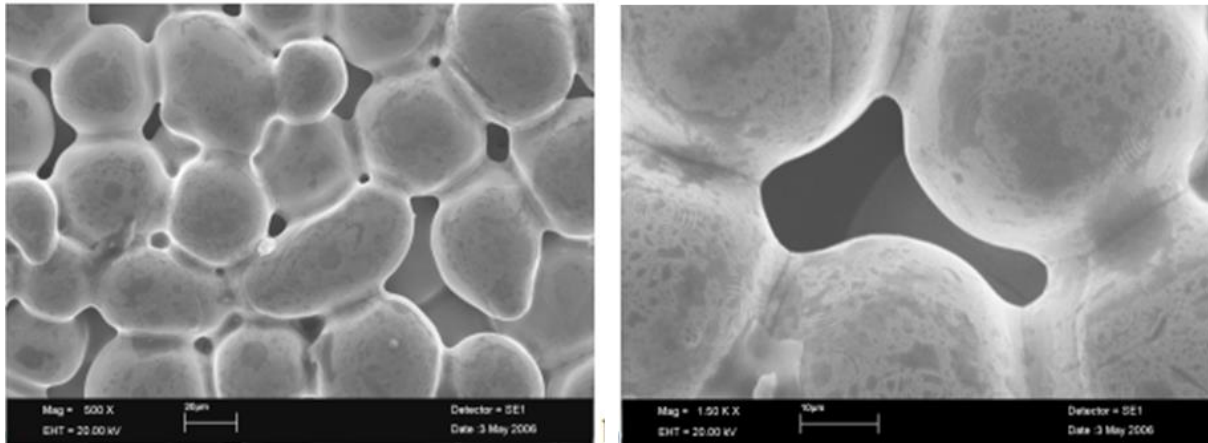


Figure 27 : Microstructures d'une poudre de cuivre après frittage à 1000 °C pendant 2h [92].

McDonald *et al.*[93] ont étudié le frittage naturel d'une poudre de cuivre à 1050 °C pendant 7 h. Au cours du cycle du frittage, ils ont pu suivre l'évolution de la densification des échantillons frittés d'une manière non destructive et en trois dimensions en utilisant la technique LabDCT (Laboratory diffraction contrast tomography). Le résultat est illustré à la **Figure 28**. Lors des premiers stades du frittage, les auteurs ont constaté une croissance rapide des contacts interparticulaires (cous) entre les particules de cuivre voisines. Au fur et à mesure que le temps augmente, l'échantillon se densifie et les ponts entre les particules continuent de grandir. L'amplification de la densification du compact conduit à l'élimination progressive des porosités ouvertes par rétrécissement des pores. La densité relative maximale obtenue à la fin du traitement est de 80 %. Enfin, une découpe FIB a été réalisée sur l'échantillon après l'étape finale de frittage : celle-ci révèle une taille de grain d'environ 70 µm.

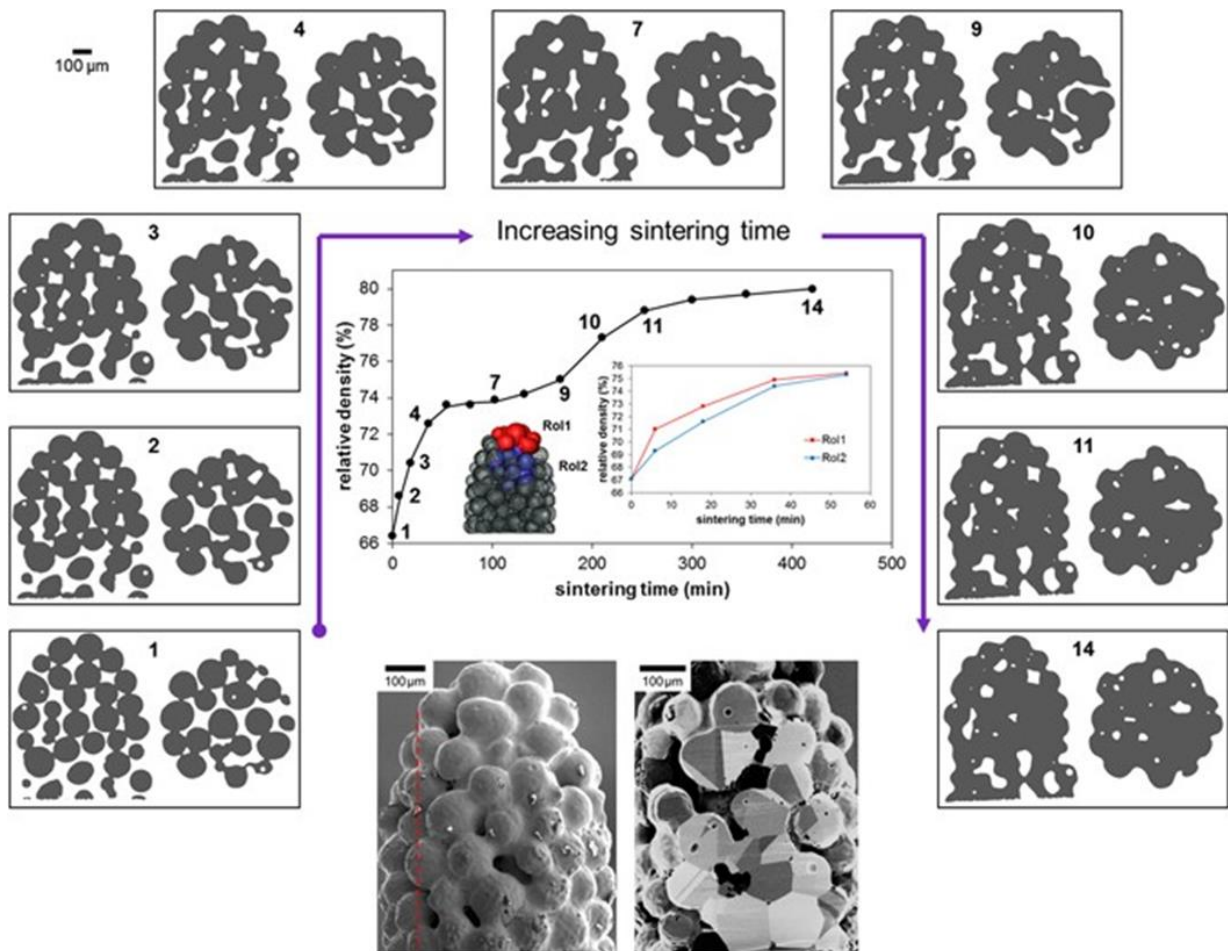


Figure 28 : Evolution de la densité et de la microstructure des particules de cuivre pendant le frittage naturel à 1050 °C

La réactivité au frittage naturel d'une poudre métallique est influencée par la nature même des poudres et leur teneur en oxydes. En effet, la présence de la couche d'oxyde sur la surface des particules de cuivre présente un élément d'inhibition pour la formation des ponts lors du processus de frittage naturel [94], [95]. A des températures élevées, la couche d'oxyde est progressivement éliminée permettant l'activation du processus de consolidation de la poudre et, ainsi, la formation de cous dans des zones où le cuivre est mis à nu.

Guyot [96] a étudié l'évolution de la microstructure de la poudre de cuivre pré-oxydé au cours de la montée en température lors d'un frittage naturel. Il indique que la couche d'oxyde présente sur la surface des particules est intacte pour une température de 780 °C. À partir de 850 °C, il a constaté la cristallisation de la couche d'oxyde. À 920 °C, des cous bien visibles sont formés entre les particules dont la couche d'oxyde est totalement volatilisée. Enfin, à 980 °C, il signale une croissance lente des cous et ainsi la disparition progressive de la couche d'oxyde.

I.3.3. Frittage SPS du cuivre

Comme évoqué en préambule à cette section, le cuivre, de par ses propriétés physicochimiques uniques, a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature afin de mieux comprendre les mécanismes de densification induits lors du frittage SPS de poudres métalliques conductrices.

Collet *et al.* [97] ont finement caractérisé et suivi l'évolution microstructurale d'une poudre de cuivre (avec un diamètre moyen de 10 μm) au cours de traitements SPS en régime anisotherme, sous une contrainte de 28 MPa avec une rampe de chauffe de 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (**Figure 29**). A 300 $^{\circ}\text{C}$, l'échantillon présente une porosité élevée (densité relative de 64 %) et, selon ces auteurs, la consolidation entre les particules de cuivre n'est pas très marquée. A 400 $^{\circ}\text{C}$, des cous entre les particules en contact se sont formés, et des facettes sur les surfaces des particules sont observées. À partir de 500 $^{\circ}\text{C}$, les pores interparticulaires commencent à se rétrécir, du fait de l'activation de mécanismes de transport de matière conduisant à une déformation majorée des particules et à une croissance du nombre et de la taille des cous. Lorsque la température atteint 700 $^{\circ}\text{C}$, les pores résiduels ont une forme sphérique et sont isolés (voire fermés), ce qui indique le stade final du frittage (avec une densité relative mesurée de 95,4%).

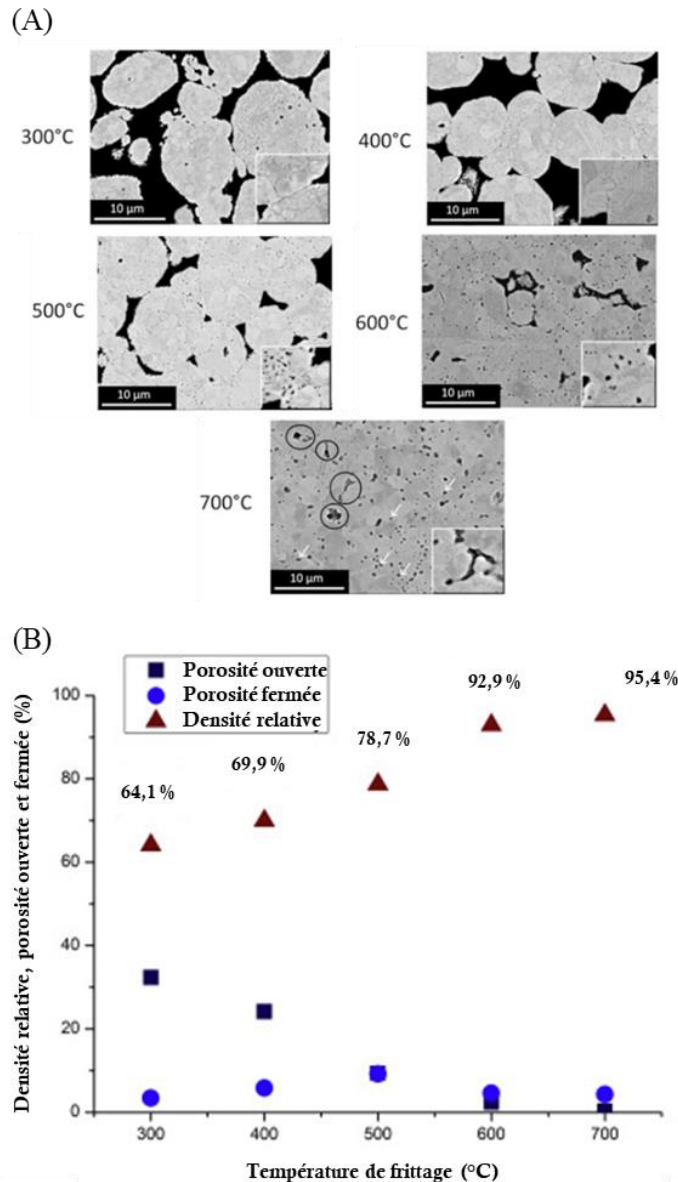


Figure 29 : (A) Coupes transversales polies de l'évolution en régime anisotherme de la microstructure ; (B) densité relative, porosités fermée et ouverte d'une poudre de cuivre frittée par SPS (sous vide) en fonction de la température de frittage [97].

Parmi les effets spécifiques présumés en SPS (*cf. en page 28*), des études antérieures sur le cuivre [35] [36] ont suggéré l'existence de phénomènes de surchauffe locale et de nettoyage de la couche d'oxyde en surface des particules lors des premiers instants en frittage SPS.

Aman *et al.* [98] ont notamment comparé le mécanisme de formation des cous aux premiers stades du frittage SPS sans pression par rapport à celui observé en frittage naturel. Ils ont utilisé une poudre de cuivre sphérique (avec un diamètre moyen de 10 µm). Ils ont observé la formation de cous non conventionnels dans les échantillons frittés par SPS (**Figure 30**). La

morphologie de ces cous suggère l'existence de phénomène d'éjection de matière fondue au niveau des contacts interparticulaires dans les premières étapes du frittage SPS.

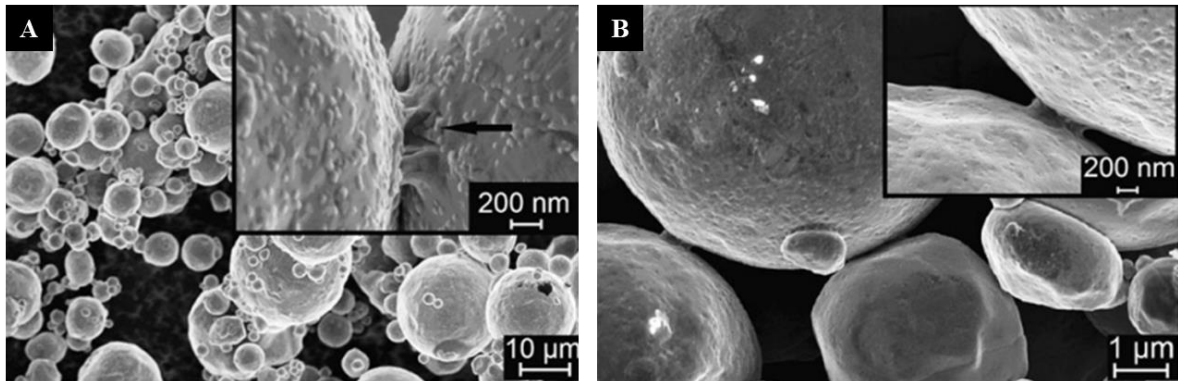


Figure 30 : Clichés MEB des cous de frittage de la poudre cuivre : A) frittage SPS à 565 °C et B) frittage naturel à 600 °C.

Par ailleurs, Diouf *et al.* [99] ont étudié le frittage SPS de billes de cuivre sphériques de quelques millimètres de diamètre. La dimension millimétrique des particules de cuivre avait pour objectif de faciliter l'étude des mécanismes au niveau des contacts interparticulaires en intensifiant la pénétration de la surchauffe vers le centre des particules. Des caractérisations MEB de la microstructure et de la morphologie des fractures des cous formés lors du frittage SPS à 900 °C ont été réalisées (**Figure 31**). Ils ont mis en évidence la présence d'une couche à l'interface entre les particules dont la microstructure est clairement différente de celle du centre des particules. La microstructure de cette couche d'interface est marquée par des grains colonnaires orientés selon la direction radiale. Une telle microstructure suggère que la température à l'interface entre les particules semble effectivement dépasser le point de fusion du cuivre, conduisant à une fusion et une re-solidification rapides.

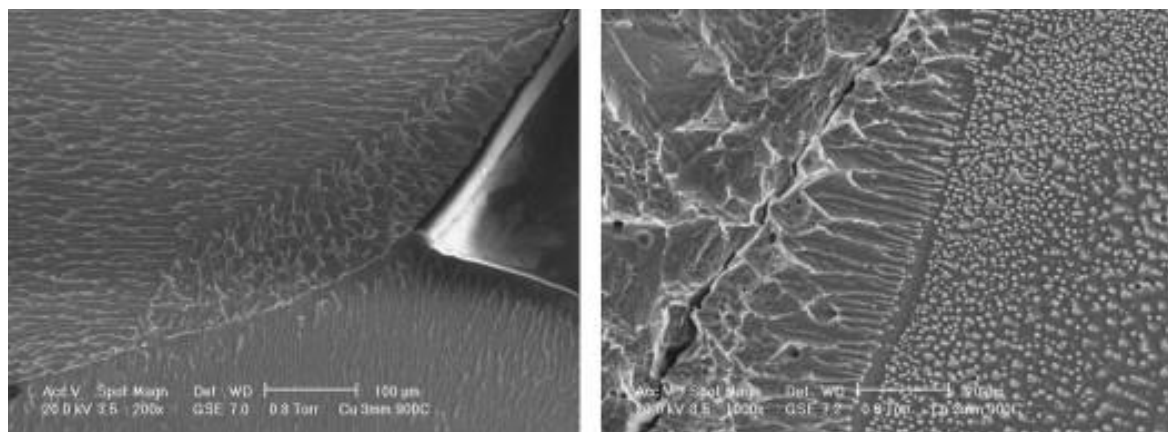


Figure 31 : Microstructures des cous dans l'échantillon fritté à 900 °C [99].

La consolidation et la densification d'une poudre de cuivre pré-oxydée en surface et sphérique (diamètre de 25 μm) ont été étudiées par collet *et al.* [100] en utilisant trois configurations permettant d'obtenir différents trajets du courant électrique en SPS : (i) courant traversant à la fois la poudre et la matrice en graphite (configuration standard - St) ; (ii) courant forcé à passer dans la poudre (FC) ; et (iii) aucun courant traversant la poudre grâce à l'utilisation de pastilles isolantes en alumine (NC), comme présenté sur la **Figure 32**. Les cycles thermiques ont été réalisés en utilisant une vitesse de chauffage constante (50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 900 $^{\circ}\text{C}$ sans palier, suivi d'un refroidissement naturel. La contrainte uniaxiale appliquée reste faible pendant le cycle et est voisine de 4 MPa.

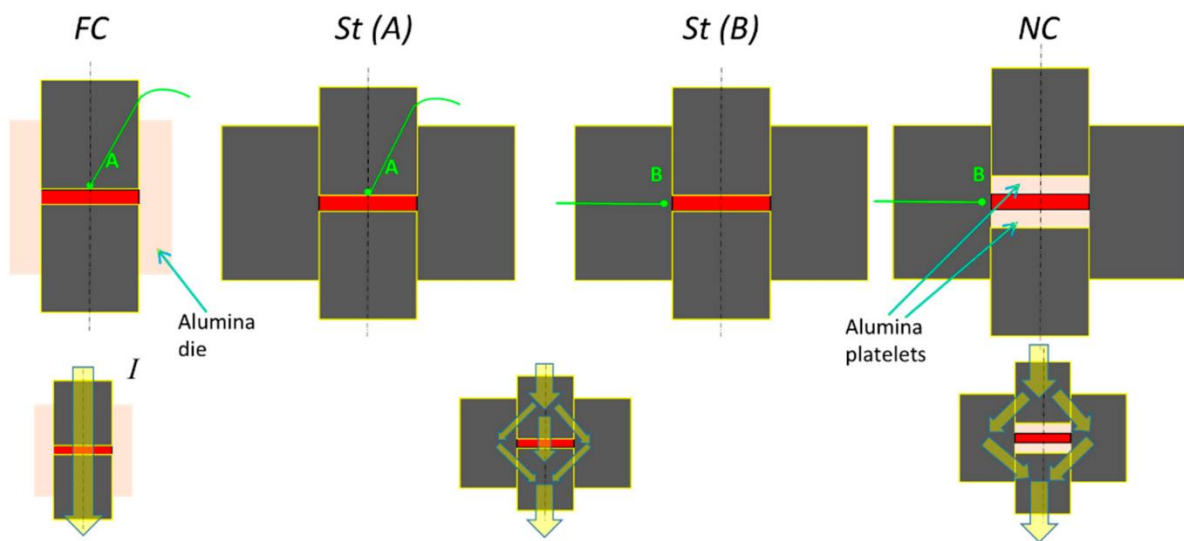


Figure 32 : Les configurations utilisées pour contrôler le flux de courant lors du frittage de la poudre de cuivre [100].

Les auteurs ont observé un écart entre les densités relatives des échantillons de cuivre frittés dans les configurations (FC) et (St) avec des densités relatives finales respectives de 76,4 et 73,6 % (**Figure 33**). Cette étude montre l'effet bénéfique du courant sur l'accélération de la cinétique de densification du cuivre dans la configuration FC.

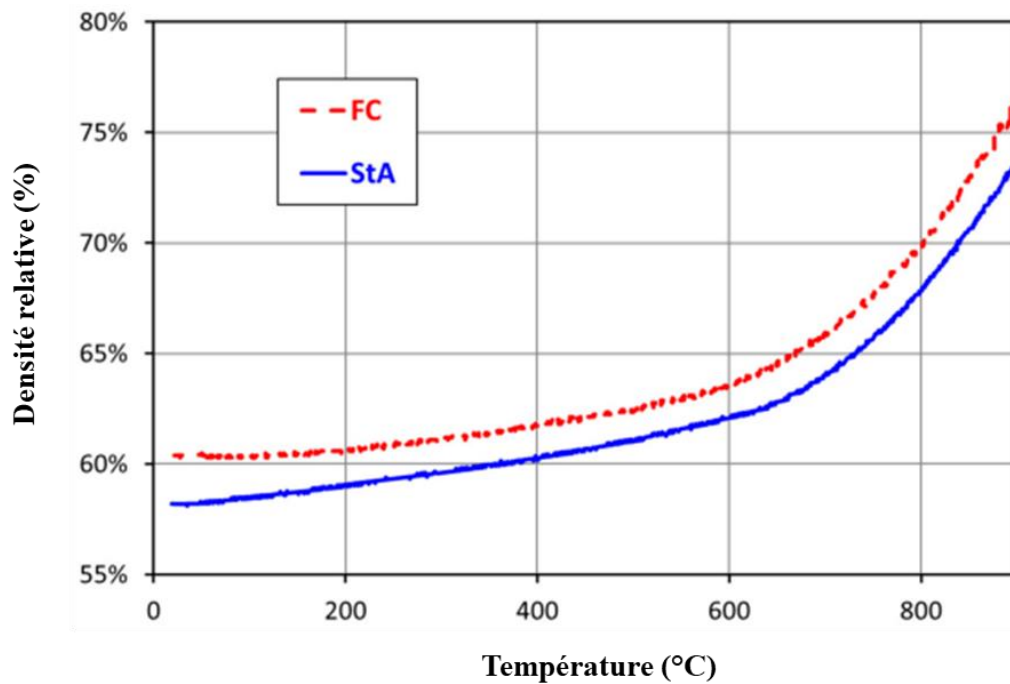


Figure 33 : Courbe de densification de la poudre de cuivre pendant le frittage SPS dans la configuration standard (St) et la configuration de courant forcé (FC) [100].

I.4. Conclusions et démarches scientifiques proposées

Le procédé SPS est une technique de frittage non conventionnelle. La combinaison entre des vitesses de chauffage rapides, des durées de palier courtes et l'application d'une charge mécanique extérieure permet d'abaisser les températures de frittage, jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius par rapport à des techniques de frittage conventionnelles (*e.g.* frittage naturel). Ce procédé permet de la même manière de produire des échantillons denses tout en limitant la croissance granulaire.

De nombreuses hypothèses et effets spécifiques ont été suggérés dans la littérature pour expliquer les bénéfices en termes de microstructure et de propriétés en service des pièces fabriquées par SPS. Ces études ont suggéré l'existence de phénomènes induits par le courant pulsé appliqué tels que l'électromigration, l'électroplasticité, la surchauffe au niveau des contacts interparticulaires, le nettoyage de surfaces des particules ou encore l'effet Brantly. Ces effets électriques et électromagnétiques participeraient donc à accélérer la densification et les mécanismes de transport de matière en frittage SPS.

Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de densification impliqués en frittage SPS, ces travaux de thèse visent à déconvoluer les phénomènes associés aux différents

champs physiques appliqués au cours d'un traitement SPS : la température, la contrainte mécanique appliquée, le courant électrique traversant l'outillage en graphite voire la poudre (si celle-ci est conductrice) et l'onde électromagnétique potentiellement générée par le caractère pulsé du courant. Pour dissocier ses multiples champs physiques rencontrés en frittage SPS, trois enceintes originales, déployées spécifiquement pour ces travaux seront utilisées :

- *Un générateur de courant continu* : l'idée est ici de caractériser finement la réponse électrique, à température ambiante, d'un milieu granulaire soumis à un courant continu faible (1 A) dans une configuration 3D. Le comportement électrique sera corrélé à un suivi chronologique des modifications microstructurales associées. L'effet de la charge appliquée en SPS sur le comportement électrique sera également abordé en effectuant des mesures électriques sous chargement mécanique croissant.
- *Un cohéreur de Branly* : ce montage expérimental permettra, à température ambiante, d'étudier le comportement d'un compact granulaire soumis à une onde électromagnétique générée par une décharge d'étincelle à haute tension dans un espace inter-électrode approprié. Cette étude permettra une meilleure compréhension des phénomènes de radioconduction à travers le suivi *in situ* des propriétés physiques du milieu granulaire. L'effet du chargement mécanique sera étudié en analysant le comportement sous excitation électromagnétique d'empilements pré-compactés à froid.
- *Un démonstrateur équipé d'un générateur de courant électrique pulsé* : ce dispositif permettra de comparer le comportement d'un empilement granulaire sous l'effet d'un courant électrique pulsé de fort ampérage à fréquences variables. Les effets liés au passage du courant électrique seront analysés à basse température sans chargement mécanique. La comparaison des comportements sous courants pulsés à différentes fréquences vise à découpler les effets électriques et magnétiques.

L'ensemble des données électriques, morphologiques collectées *via* ces dispositifs complémentaires seront confrontées à des essais de frittage menés dans une enceinte SPS commerciale au cours desquels un outillage spécifique (matrice isolante ou conductrice) ainsi qu'une instrumentation électrique et thermique *ad hoc* seront utilisés.

Le matériau modèle choisi est le cuivre, en sélectionnant une poudre commerciale de morphologie modèle (*i.e.* particules sphériques et quasi-monodisperses). Le cuivre est en effet

un métal dont la conductivité électrique élevée permet d'investiguer les effets du courant pulsé appliqué en SPS. Par ailleurs, le cuivre ayant fait l'objet de nombreux travaux antérieurs dédiés à l'investigation des effets spécifiques induits en SPS, en particuliers dans les premiers stades du procédé SPS, ce choix permettra une confrontation aisée des résultats obtenus avec ceux de la littérature.

Chapitre II

Caractérisations physico-chimiques et traitements thermiques de la poudre de cuivre

Chapitre II. Caractérisation physico-chimique et traitements de la poudre de cuivre

Ce chapitre est dédié à la caractérisation physico-chimique (composition chimique, morphologie, micro-structure...) de la poudre de cuivre commerciale, sélectionnée comme matériau d'étude de par ses propriétés électriques et thermiques remarquables. Des essais de compression dans une matrice rigide à température ambiante sont également conduits afin d'analyser le comportement de cette poudre lors de l'application de la charge en SPS. Enfin des traitements adaptés de réduction et d'oxydation sont menés afin de modifier la composition et la morphologie (*i.e.* épaisseur) de la couche d'oxydes en surface, cette couche ayant un impact majeur sur les propriétés électriques du milieu granulaire et son comportement sous champ électromagnétique.

II.1. Caractérisation de la poudre de cuivre brute

La poudre de cuivre sélectionnée est la poudre de référence « Metco 55 » fournie par Sulzer Metco Europe GmbH (Allemagne). Elle est obtenue par un procédé d'atomisation au gaz. D'après le fournisseur, elle possède une pureté de 99,95 %. Cette poudre est identique à celle utilisée lors des travaux antérieurs de P. Guyot [96].

Les caractéristiques morphologiques, (micro-)structurales et chimiques (pureté, composition) de cette poudre sont investiguées. Les protocoles expérimentaux utilisés sont détaillés en **Annexe 1**.

II.1.1. Analyses morphologique et microstructurale

La distribution granulométrique de la poudre de cuivre brute a été caractérisée par granulométrie laser. Les résultats de cette analyse sont présentés à la **Figure 34**. Nous constatons que ce lot de poudre possède une distribution granulométrique quasi-monomodale et centrée sur une valeur moyenne de 83 μm . Les diamètres correspondant à 10% (d_{10}), 50% (d_{50}) et 90% (d_{90}) de la distribution en taille cumulée sont respectivement de 61 μm , 83 μm et 111 μm .

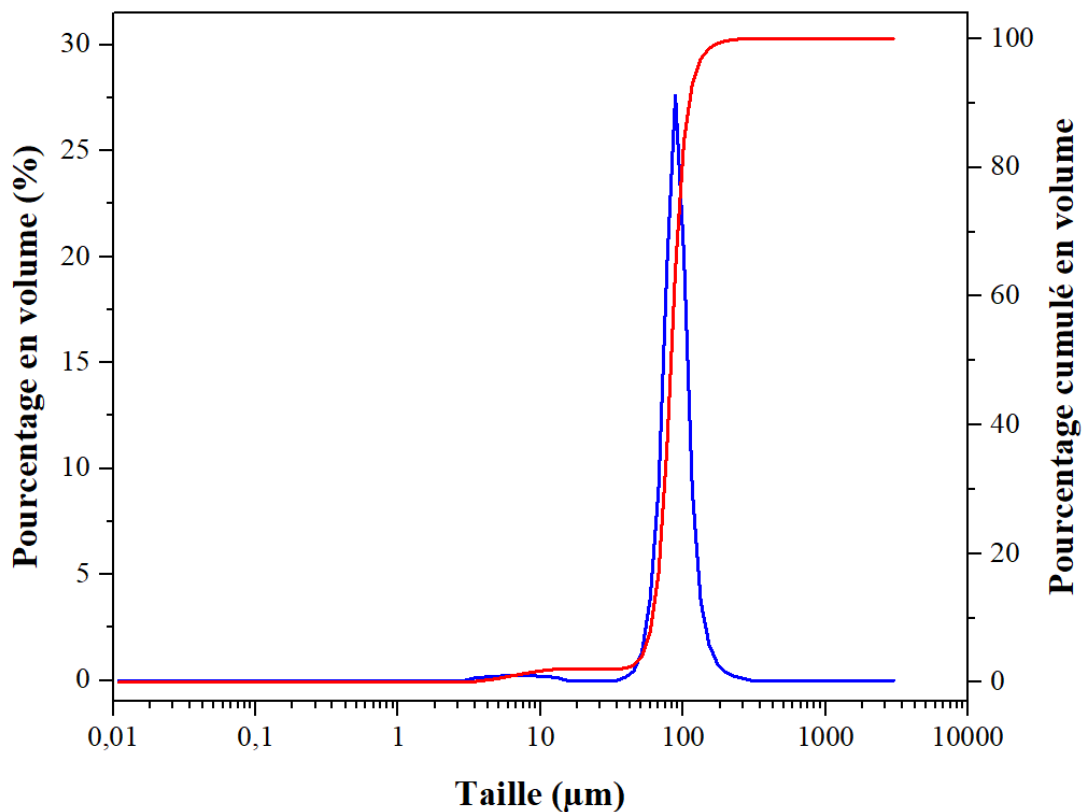


Figure 34 : Distribution granulométrique de la poudre de cuivre brute.

La poudre de cuivre possède une masse volumique de $8,82 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ (mesurée par pycnomètre à hélium), soit 98,4% de la densité théorique du cuivre. Cette valeur est légèrement inférieure à la masse volumique théorique du cuivre ($8,96 \text{ g/cm}^3$). La présence de porosités, de phases secondaires et/ou d'impuretés au niveau des particules de la poudre peuvent expliquer cet écart.

Afin de confirmer la morphologie, la taille de particules et d'avoir accès à leur état de surface, la poudre de cuivre brute a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les particules présentent bien une forme sphérique ou quasi-sphérique (**Figure 35A**), comme pressentie par les analyses précédentes. Nous notons, sur quelques particules, la présence de satellites en surface. Un satellite se forme quand une particule plus petite se colle à une autre d'un volume plus important lors du procédé d'atomisation. À fort grossissement (**Figure 35B**), nous constatons que la surface des particules est rugueuse, marquée par un effet « peau d'orange ». Cette morphologie de surface peut être due à la présence d'une couche d'oxyde en surface. A ce titre, la présence d'oxygène à la surface des particules a été détectée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (en anglais energy dispersive X-ray

spectrometry, EDX), confirmant ainsi la présence d'un oxyde de cuivre (Cu_2O et/ou CuO) à la surface des particules (*Figure 35C*).

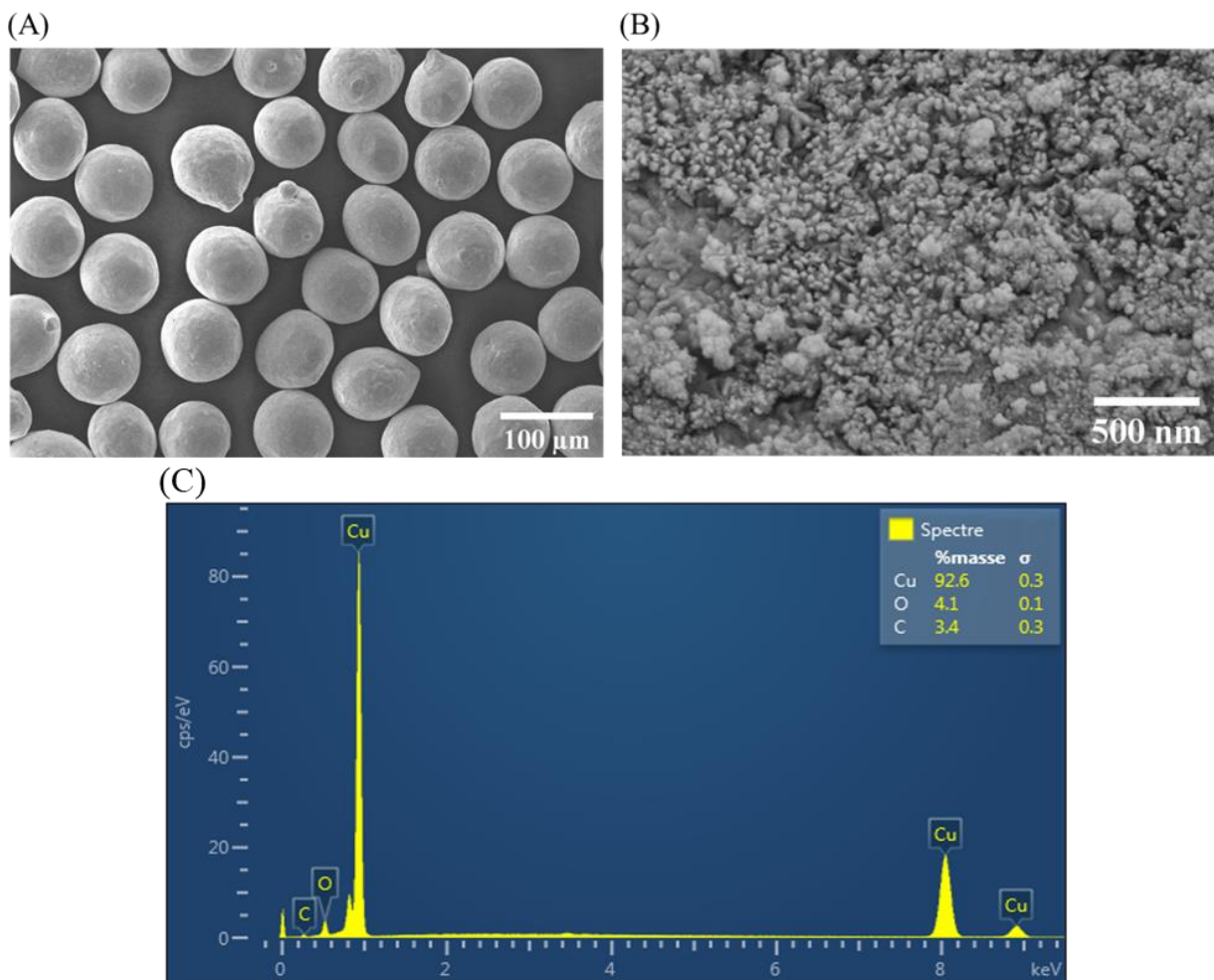


Figure 35 : (A & B) Micrographies par MEB à différents grossissements de la poudre de cuivre brute ; (C) spectre EDX de la poudre brute.

Les particules ont été coupées à l'aide d'un FIB (Focus Ion Beam, Zeiss Crossbeam 550, Oberkochen, Germany) pour révéler leur microstructure interne tout en évitant l'endommagement des particules et des éventuelles déformations en surface. Cette technique conduit à des coupes transversales de haute qualité. A faible grossissement (*Figure 36A*), les différents niveaux de gris visibles traduisent le caractère polycristallin des particules. La taille moyenne des grains au sein des particules est d'environ 7 μm. La découpe FIB a également révélé la présence de quelques porosités internes, ces dernières étant majoritairement intergranulaires (*Figure 36B*). Ces pores sont probablement dus au gaz piégé lors du procédé d'atomisation. De nombreux précipités (de quelques centaines de nanomètres) sont observés et

localisés préférentiellement au niveau des joints de grains (**Figure 36C**). Enfin, une couche continue d'une épaisseur d'environ 1,2 μm est observée à la surface des particules de cuivre (**Figure 36D**). Cette couche correspond probablement à la couche d'oxydes (Cu_2O et/ou CuO) formée du fait du stockage à l'air voire lors du processus d'atomisation de la poudre de cuivre.

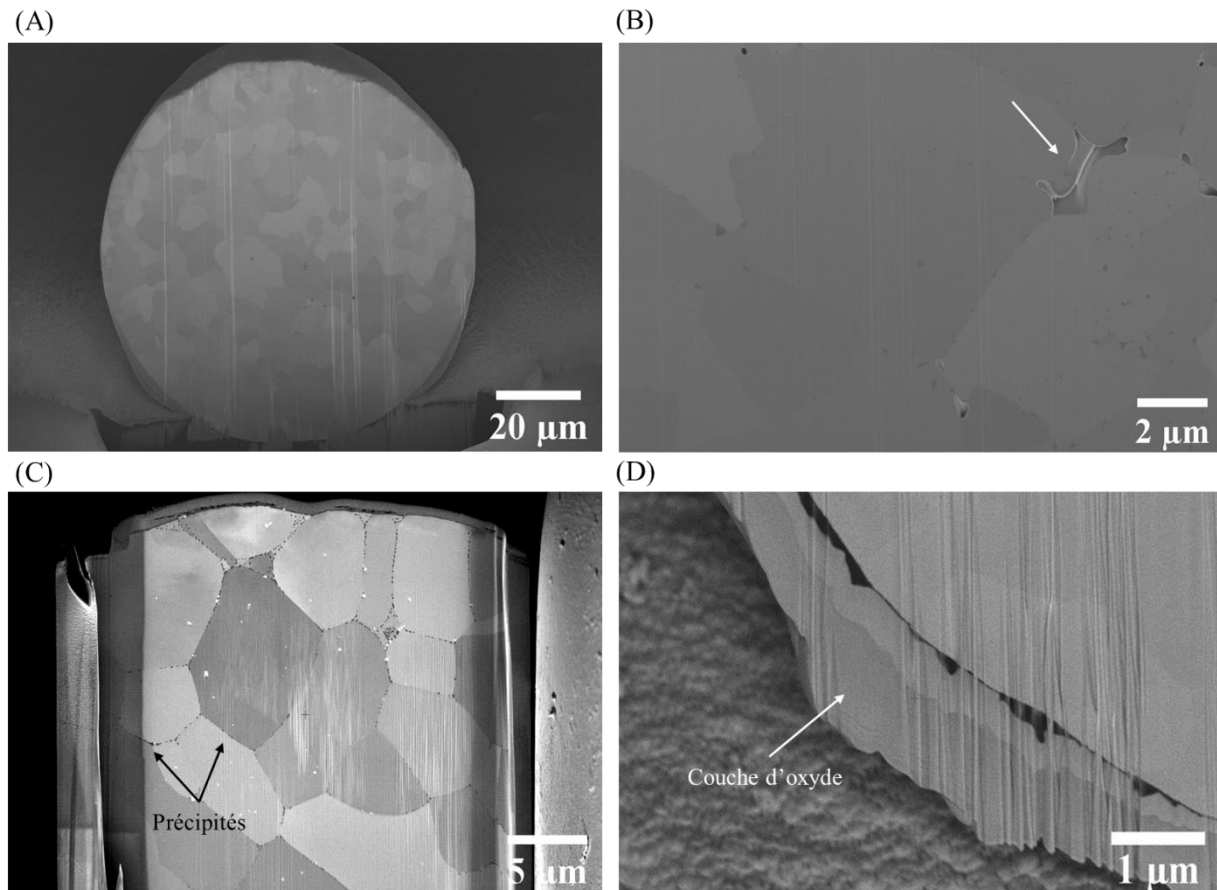


Figure 36 : Observations transversales après découpe au FIB de particules de la poudre de cuivre brute : (A) vue globale d'une particule ; présence de pores inter-granulaires (B) et de précipités (C) au sein des particules ; (D) couche d'oxydes d'épaisseur 1,2 μm en surface des particules.

Par ailleurs, afin d'identifier la composition chimique des précipités observés au MEB (**Figure 37C**), des cartographies EDX par microscopie électronique en transmission (MET) ont été conduites après découpe au FIB d'une lame mince (100 nm d'épaisseur) issue d'une particule. Les résultats de ces cartographies EDX sont visibles en **Figure 37**. Il ressort que l'oxygène est majoritairement concentré au niveau des précipités. De même, la cartographie EDX montre l'atténuation du signal du cuivre dans les positions occupées par l'oxygène. Ces analyses suggèrent donc que ces précipités correspondent à des oxydes de cuivre. Ces précipités

sont probablement issus de l'oxydation du liquide métallique du cuivre sous l'effet des mouvements de convection du liquide lors de l'étape d'atomisation.

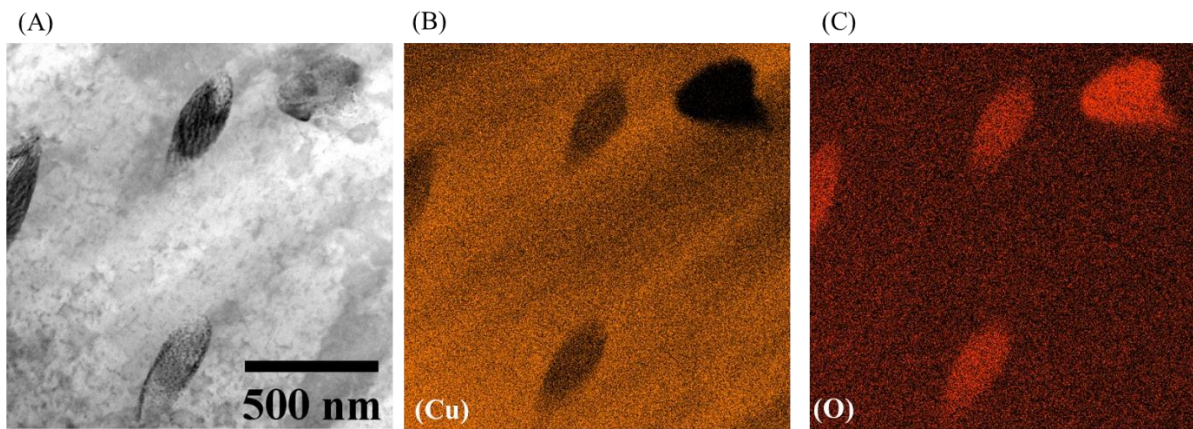


Figure 37 : Analyses EDX au niveau des précipités présents au sein des particules de la poudre de cuivre brute : (A) micrographie par MET ; (B) et (C) cartographies EDX respectives des zones riches en Cu et O.

II.1.2. Caractérisations structurales

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée afin d'identifier les phases cristallines présentes dans la poudre de cuivre brute. Le diffractogramme obtenu est présenté à la **Figure 38**. Outre les pics du cuivre (PDF 00-004-0836), ceux caractéristiques de l'oxyde cuivreux Cu_2O (PDF 04-007-9767) sont visibles et indexables. La **Figure 39** montre un agrandissement aux faibles angles du diffractogramme. L'analyse DRX suggère donc que la couche d'oxydes en surface des particules de cuivre (précédemment observée au MEB) est partiellement cristallisée sous la forme de Cu_2O . Une faible teneur en dioxyde d'étain (SnO_2) est également révélée par DRX (PDF 04-003-0649). L'étain est connu comme une impureté classique du cuivre.

Le calcul du paramètre de maille à partir du diffractogramme DRX de la poudre brute a été réalisé afin de déterminer la masse volumique (radiocristallographique). Ce calcul conduit à une masse volumique du cuivre de $8,903 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, qui est donc légèrement supérieure à celle déterminée par pycnométrie de $8,82 \text{ g/cm}^3$. Comme indiqué précédemment, la valeur inférieure mesurée par pycnométrie est liée à la présence de porosités et de précipités d'oxyde de cuivre au sein des particules de cuivre. Par ailleurs, cette masse volumique cristallographique

est légèrement inférieure à la valeur théorique du cuivre de $8,96 \text{ g/cm}^3$. Cela peut s'expliquer par l'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau du cuivre [101], [102].

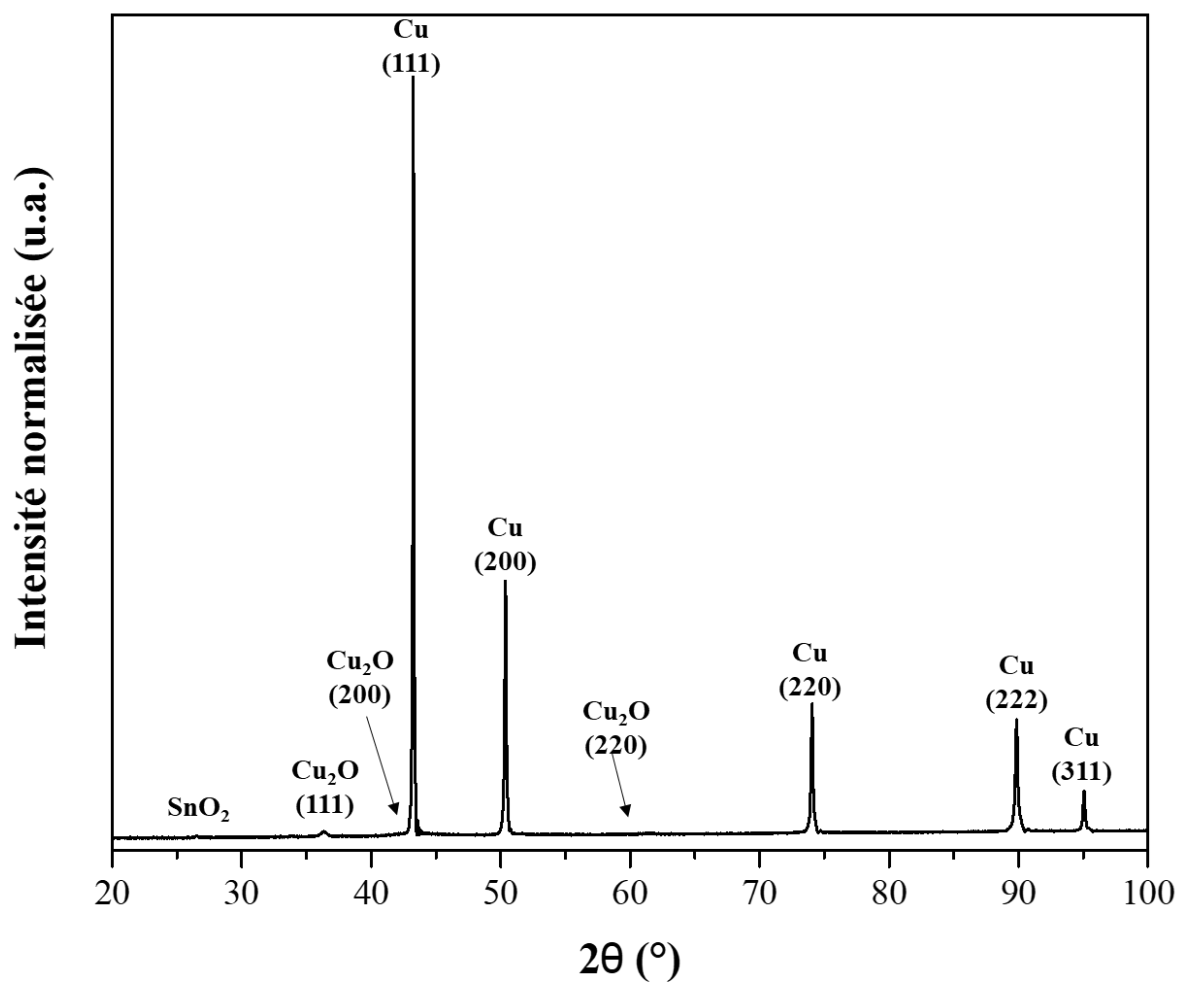


Figure 38 : Diffractogramme de rayons X de la poudre de cuivre brute.

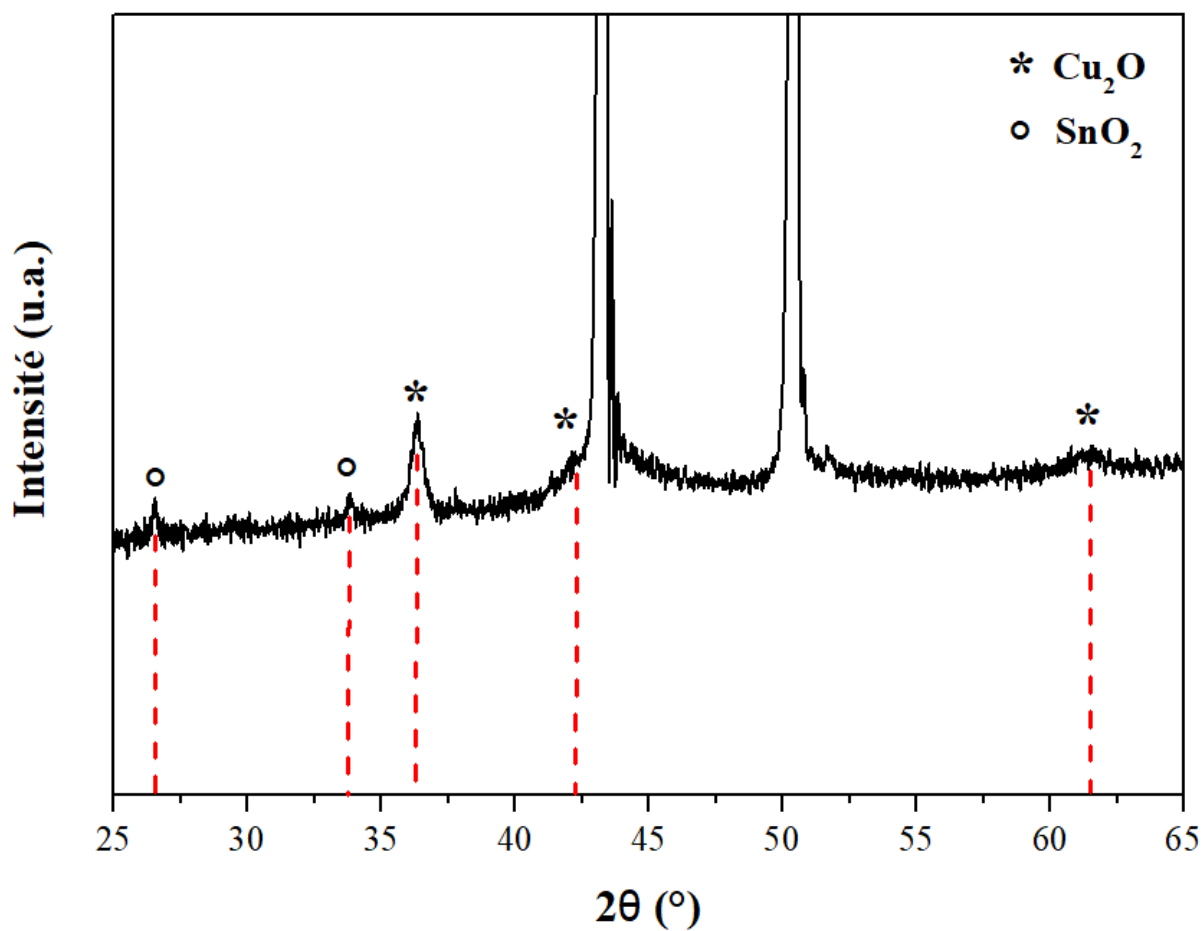


Figure 39 : Agrandissement aux faibles angles du diffractogramme de rayons X de la poudre de cuivre brute.

Afin d’approfondir les informations sur la nature des phases présentes à la surface des particules de cuivre, la poudre brute a été caractérisée par spectroscopie Raman. Le résultat de l’analyse Raman est présenté sur la **Figure 40**. Les pics à 109 cm^{-1} (E_u), 148 cm^{-1} ($F_{1u}^{(1)}\text{TO}$), 216 cm^{-1} ($2E_u$), 412 cm^{-1} (multi-phonon), 504 cm^{-1} (F_{2g}), 635 cm^{-1} ($F_{1u}^{(2)}\text{TO}$) et 802 cm^{-1} sont caractéristiques de l’oxyde Cu_2O [103]–[108], également détecté par DRX. Le pic à 297 cm^{-1} (A_g) est caractéristique de l’oxyde CuO [109]–[112]. La détection de CuO par spectroscopie Raman et non par DRX peut s’expliquer soit par sa présence sous forme amorphe ou partiellement cristallisée, soit par sa très faible quantité. La présence de CuO à la surface des particules peut être liée à l’oxydation de l’oxyde cuivreux (Cu_2O) en oxyde cuivrique (CuO). Le CuO serait alors présent à la surface de la couche de Cu_2O [113], [114].

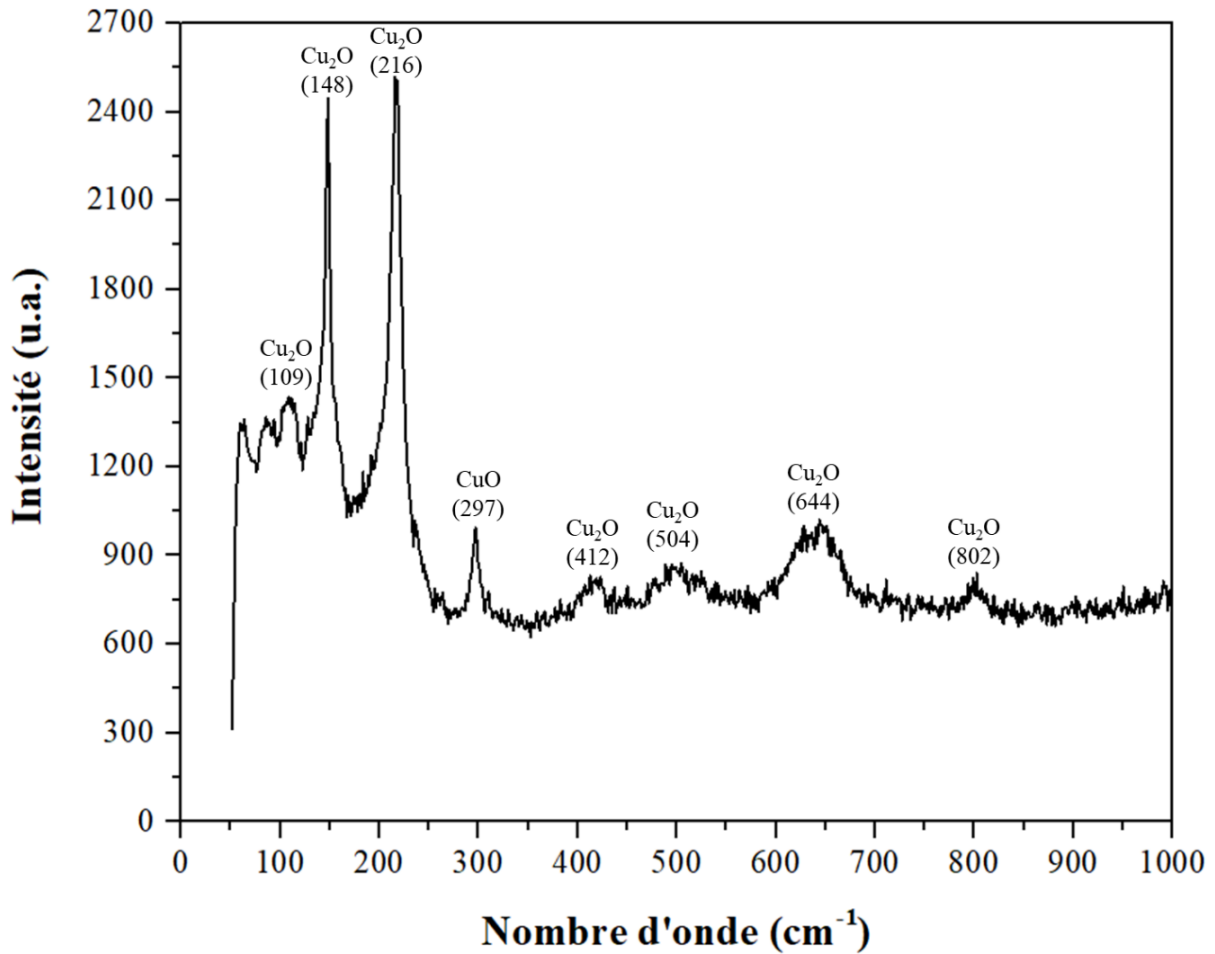


Figure 40 : Spectre Raman de la poudre de cuivre brute.

Une analyse par spectrométrie photoélectronique aux rayons X (XPS) a également été conduite au niveau de la surface des particules de la poudre de cuivre brute pour caractériser la nature et la composition chimique de la couche d'oxydes. Cette technique d'analyse est en effet très sensible à la composition de surface, car la majeure partie du signal (95%) provient de moins de 10 nm de profondeur par rapport à la surface. Le résultat de l'analyse XPS est présenté sur la **Figure 41**. Entre 930 et 970 eV (**Figure 41A**), les pics détectés correspondent aux atomes de cuivre et à leur environnement. Le pic à 935 eV et son pic satellite qui s'étend de 942 à 946 eV sont caractéristiques de la présence du cuivre au degré d'oxydation deux, Cu (+II) [115]. Par ailleurs, le pic à 528,9 eV est caractéristique du noyau O 1s (**Figure 41B**). La détection de pics de Cu (+II) et O 1s est en accord avec la présence de la phase oxyde CuO en extrême surface des particules, conformément à l'analyse Raman. Enfin, l'étain a également été détecté à la surface des particules de cuivre brute par XPS (**Figure 41C**). Ce résultat est en accord avec les données DRX, confirmant la présence de cette impureté dans la poudre de cuivre brute.

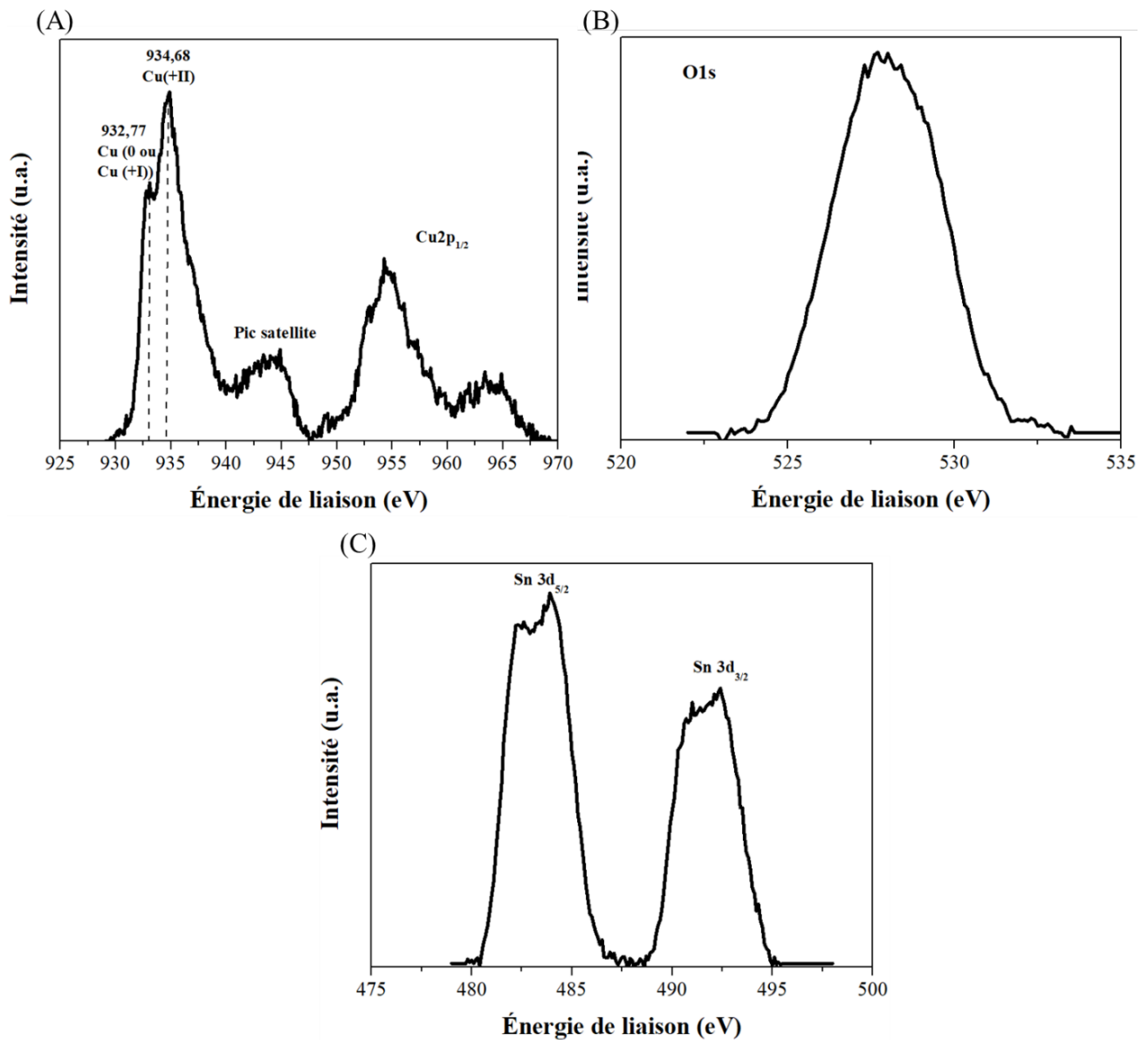


Figure 41 : Analyse XPS de la surface des particules de la poudre de cuivre brute : (A) pic de cœur Cu 2p ; (B) pic de cœur O 1s ; et (C) pic de cœur Sn 3d.

Au final, sur la base des analyses menées par DRX, Raman et XPS, nous pouvons conclure que les phases d'oxydes Cu₂O et CuO sont présentes à la surface de nos particules de cuivre, la phase Cu₂O semblant toutefois majoritaire. Ces oxydes se sont formés sur la surface des particules de cuivre soit suite à leur stockage sous air ou soit pendant la phase d'atomisation sous gaz.

II.1.3. Analyse chimique élémentaire

Afin de quantifier la teneur en oxygène au sein de la poudre de cuivre brute, des analyses chimiques élémentaires (IGA) ont été menées. Avant d'effectuer cette analyse, la poudre de cuivre brute a été stockée dans une boîte à gant sous argon pendant une semaine dans le but de limiter toute adsorption de molécules d'eau à la surface des particules. La teneur en oxygène mesurée est de $0,27 \pm 0,01$ % en masse, confirmant l'oxydation partielle de la poudre de cuivre brute.

II.1.4. Optimisation de la granulométrie de la poudre

Comme montré lors de l'analyse par granulométrie laser, la poudre de cuivre commerciale présente une distribution centrée sur $83 \mu\text{m}$, avec toutefois la présence de quelques petites particules micrométriques (entre 3 et $11 \mu\text{m}$) et également de grosses particules (entre 116 et $150 \mu\text{m}$) dont des satellites sont attachées sur la surface de ces dernières. Afin de resserrer sa distribution granulométrique et de renforcer son caractère monodispersé, la poudre commerciale a été tamisée en employant des mailles respectives de 70 et $112 \mu\text{m}$. Lors du tamisage, un mouvement mécanique vibratoire (table vibrante) a été appliqué avec une amplitude de 1 mm durant 45 minutes. La fraction de la poudre initiale passant à travers la maille de $112 \mu\text{m}$ et retenue par celle de $70 \mu\text{m}$ constituera la poudre de référence pour le reste de l'étude. Les résultats de l'analyse granulométrique sur cette poudre tamisée sont présentés sur la **Figure 42**. Les diamètres correspondant à 10% (d_{10}), 50% (d_{50}) et 90% (d_{90}) de la distribution de taille cumulée sont respectivement de $75 \mu\text{m}$, $87 \mu\text{m}$ et $105 \mu\text{m}$. Cette étape de tamisage ressert la distribution granulométrique de la poudre, et améliore sa coulabilité.

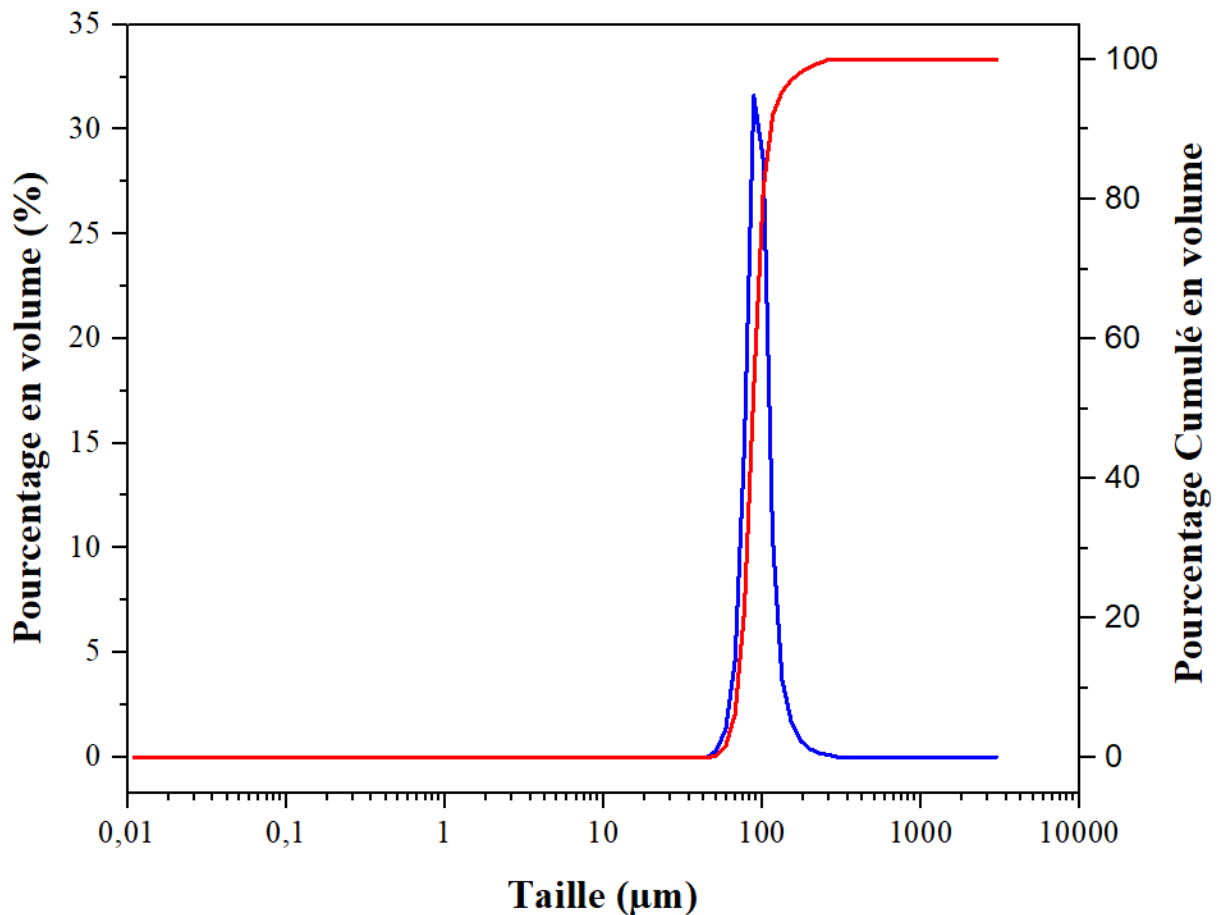


Figure 42 : Distribution granulométrique de la poudre de cuivre brute après tamisage.

II.1.5. Etude de compressibilité de la poudre

Le procédé SPS reposant sur l'application d'un chargement uniaxial, le comportement en compression de la poudre de cuivre tamisée a été étudié à température ambiante. Par la suite, l'influence de la charge mécanique sur le comportement du milieu granulaire sous champs électrique et électromagnétique sera investiguée.

Pour ces essais de compression, la poudre de cuivre tamisée a été placée dans une matrice en acier inoxydable de diamètre 8 mm. Les essais mécaniques ont été conduits sur une machine Instron 5969 Universal (Norwood, MA, USA). Un cycle chargement-déchargement jusque 30 kN, soit une contrainte maximale en compression de 590 MPa, a été appliqué en imposant une vitesse de déplacement de 0,5 mm/min. Lors du cycle mécanique, le retrait de l'échantillon est estimé à partir du déplacement mesuré *via* le capteur LVDT de la machine. Ce déplacement mesuré est la somme du retrait de l'échantillon, de la déformation du bâti et de celle de l'outillage.

La hauteur et la densité relative finales de l'échantillon comprimé à 590 MPa ont été mesurées, et sont respectivement de 0,41 mm et de 86,5 %. A partir de ces données finales et de la mesure du retrait de l'échantillon lors du cycle mécanique, l'évolution de la densité relative de la poudre de cuivre brute en fonction de la contrainte appliquée est obtenue (**Figure 43**). Au début du chargement, la densité relative augmente rapidement du fait du réarrangement des particules par glissement et de la déformation élastique des particules. A partir d'une densité relative de l'ordre de 72 %, une inflexion de la courbe est observée. Cette rupture correspond *a priori* au fait que les déplacements des particules sont progressivement bloqués. Les particules de cuivre subissent alors des déformations plastiques importantes. Lors du déchargement, la courbe enregistrée est quasi-linéaire.

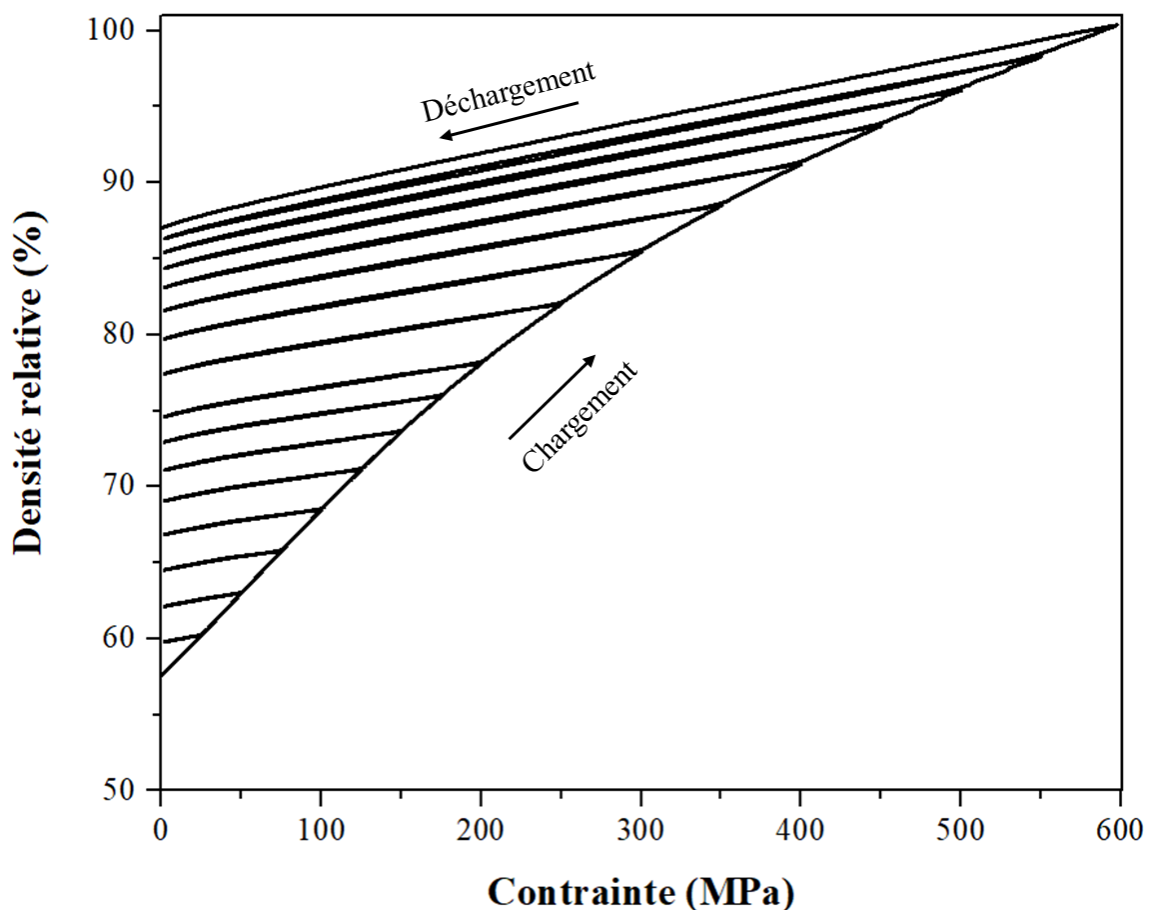


Figure 43 : Evolution de la densité relative de la poudre de cuivre brute en fonction de la contrainte appliquée.

La **Figure 44** présente l'évolution de la morphologie des particules de cuivre comprimées en fonction de la contrainte appliquée. Nous ne constatons aucune modification microstructurale sur la surface des particules de cuivre soumise à une contrainte de 25 MPa

(**Figure 44A**). Des facettes sont visibles sur la surface de quelques particules de cuivre soumise à une contrainte de 75 MPa (**Figure 44B**) Ces dernières présentent des traces de déformation plastique. Ces facettes sont de forme circulaire avec un diamètre d'environ 20 μm . Pour une contrainte de 150 MPa, le nombre de particules facettées devient plus important, et le diamètre des surfaces de contact atteint environ 35 μm (**Figure 44C**). À partir de 300 MPa, les particules de cuivre sont majoritairement facettées avec de grands méplats (**Figure 44D et Figure 44E**). La forme des facettes est devenue polygonale. Le diamètre des surfaces de contact est de l'ordre de 50-60 μm . À fort grandissement (**Figure 44F**), des microfissures sont visibles à l'intérieur et en périphérie des surfaces de contact.

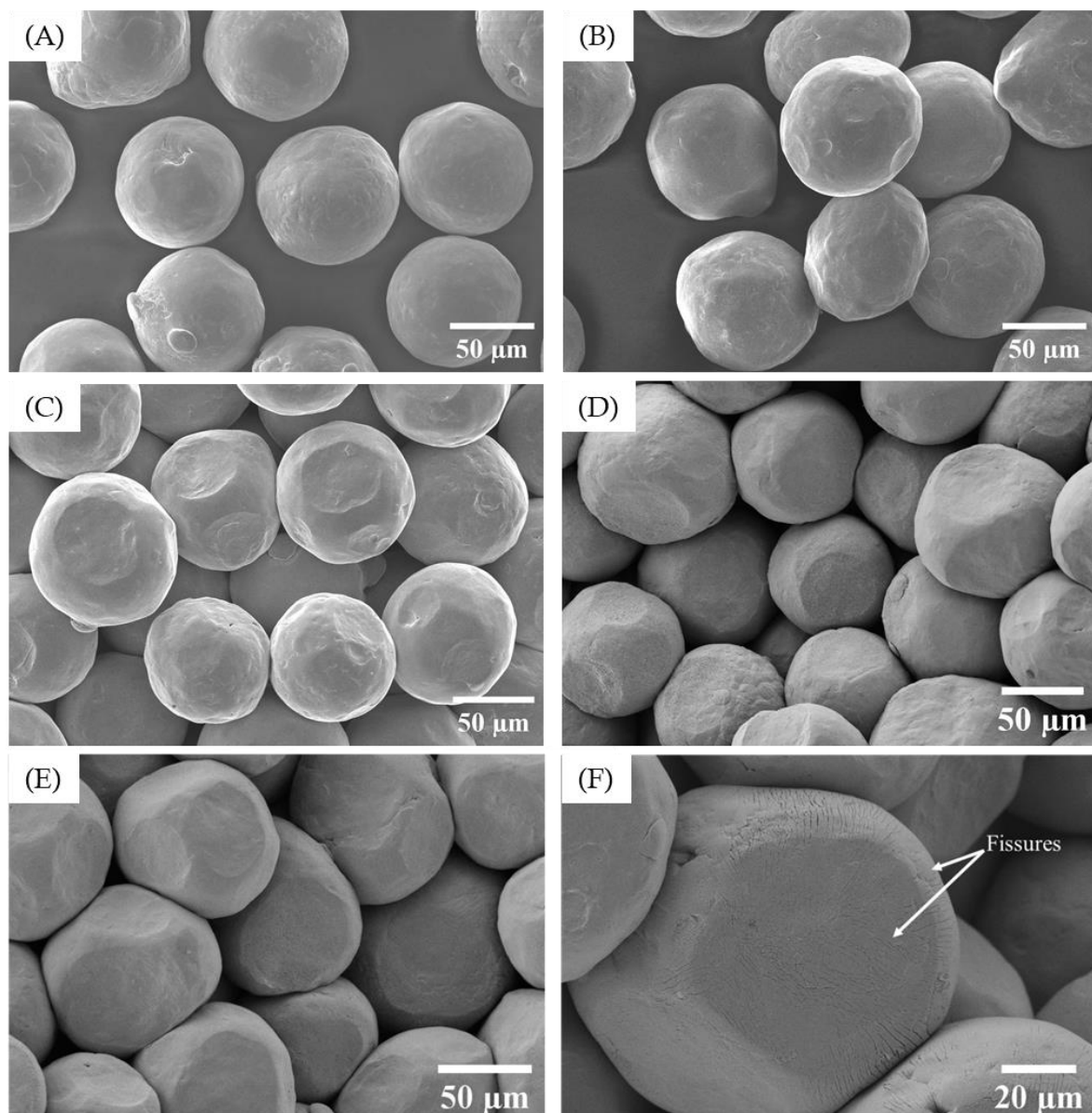


Figure 44 : Micrographies MEB des microstructures de la poudre de cuivre brute compactée à 25 MPa (A) ; 75 MPa (B) ; 150 MPa (C) ; 300 MPa (D) et 590 MPa (E et F).

II.2. Traitements de réduction

Comme montré à partir des analyses précédentes, la poudre de cuivre sélectionnée est partiellement oxydée. Elle présente une couche d'oxydes (Cu₂O majoritaire recouvert d'une fine couche nanométrique de CuO) à la surface des particules et également par quelques précipités d'oxydes intra-particulaires. Cette couche d'oxydes pourrait affecter les propriétés électriques de la poudre et les mécanismes de frittage. Ainsi, des traitements thermiques de réduction puis d'oxydation sous atmosphères contrôlées sont appliquées et optimisées afin de modifier et maîtriser les caractéristiques de la couche d'oxydes (*i.e.* épaisseur et composition).

L'objectif principal de la première phase de réduction de la poudre brute sous atmosphère réductrice (argon- hydrogéné) est d'optimiser les paramètres du traitement (température et temps) afin d'éliminer la couche d'oxydes native à la surface des particules, tout en limitant l'apparition de défauts microstructuraux (*i.e.* fissures ou porosités intra-particulaires). Aussi dans cette section, après un état de l'art sur les mécanismes de réduction du cuivre, le protocole expérimental suivi sera détaillé et justifié sur la base d'analyses chimiques et (micro-)structurales des poudres issues des différents traitements de réduction expérimentés.

II.2.1. État de l'art sur la réduction du cuivre

II.2.1.1. Mécanismes de réduction

Dans la littérature, la réduction des oxydes de cuivre (CuO ou Cu₂O) est classiquement effectuée en chauffant les oxydes jusqu'à une température modérée de 500 °C [116] sous atmosphère réductrice d'hydrogène pur (H₂) [117], [118] ou en utilisant un mélange de gaz hydrogène-gaz inerte (He, Ar...) [119]. Les mécanismes associés de réduction des oxydes de cuivre ont été étudiés dans la littérature [120] [121] et sont détaillés ci-après. Ainsi, la réduction de l'oxyde Cu₂O par l'hydrogène est décrite par la réaction suivante :



Une telle réduction se produit lorsque la pression partielle d'oxygène est suffisamment basse (10^{-17} atm) à la surface de l'oxyde (**Figure 25**).

En revanche, l'oxyde CuO peut être réduit en présence d'hydrogène (H₂) selon deux mécanismes distincts [122] :

- ❖ **Réduction séquentielle (RS)** : CuO réduite dans un premier temps sous la forme de la phase intermédiaire Cu₂O avant une réduction supplémentaire en cuivre métallique (Cu) [123], [124].



- ❖ **Réduction directe (RD)** : CuO est réduit directement en cuivre métallique sans formation d'intermédiaires ou de sous-oxydes [118] :



Deux modèles cinétiques différents ont été proposés pour la réduction des oxydes (**Figure 45**) [125] :

- **Modèle de nucléation** : des petits agrégats de sites actifs pour la dissociation de l'hydrogène sont générés. Selon ce modèle, une période d'incubation est observée et la présence de cuivre métallique parmi les produits de réaction pourrait jouer le rôle d'autocatalyse sont observées.
- **Modèle à interface contrôlée** (appelé également modèle de la sphère contractante) : cela correspond à la formation rapide d'une couche uniforme d'oxyde réduit à la surface de particules d'oxydes sphériques. Dans ce cas, la cinétique de réduction de l'oxyde est proportionnelle à l'aire de l'interface interne oxyde/oxyde réduit. Dans ce modèle, la période d'induction est absente. Enfin, la fraction d'oxyde réduit augmente de manière non linéaire avec le temps.

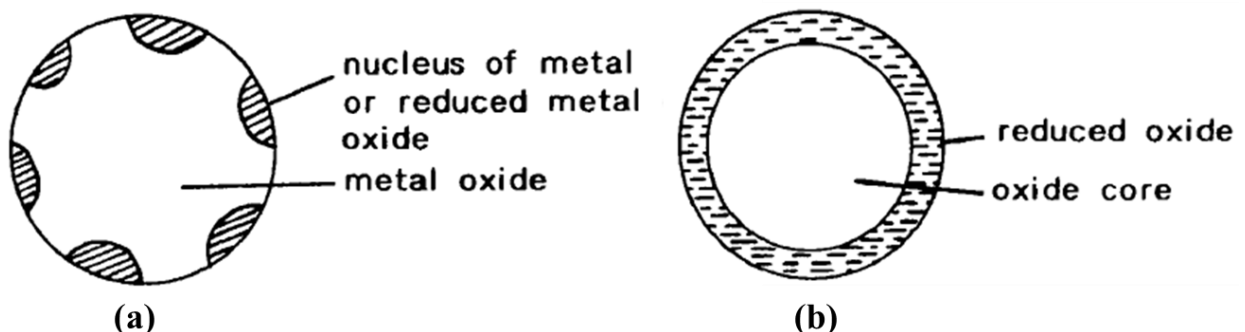


Figure 45 : Stade initial de réduction de l'oxyde métallique selon : (a) le modèle de nucléation ; (b) le modèle à interface contrôlée [125].

Les résultats de Champion *et al.* [126] soulignent que la réduction des oxydes se produit pour les nanoparticules à plus basses températures que pour les particules de taille micrométrique. Ils ont constaté que la réduction de nanopoudres (avec une taille moyenne de 35 nm) se produit dès 90 °C. Dans ce cas, l'hydrogène (H₂) réagit avec l'oxyde de cuivre superficiel par un processus de chimisorption dissociative conduisant à une réduction de l'oxyde à basse température.

Collet *et al.* [97] ont montré que l'oxyde CuO commence à être réduit à plus basses températures que l'oxyde Cu₂O. Ils ont réalisé un traitement de réduction sur une poudre de cuivre micrométrique (oxydée en surface) sous un mélange gazeux (N₂/7%H₂). Ils ont conclu que la première perte de masse est liée à la réduction de l'oxyde CuO du fait d'une énergie d'activation plus faible (60,61 kJ/mol). La deuxième perte de masse est liée à la réduction de l'oxyde Cu₂O avec une énergie d'activation plus élevée (114,53 kJ/mol).

Rodriguez *et al.* [122] ont constaté que la réduction de l'oxyde CuO pur (99,995 %) sous H₂ à pression atmosphérique correspond bien au modèle de nucléation. La réduction est activée à des températures comprises entre 150 et 300 °C. Dans un premier temps, une période d'induction a été signalée, au cours de laquelle se forme probablement des sites actifs ayant une forte affinité pour l'adsorption et la dissociation rapide de H₂. Après cette période d'induction, la migration de H₂ dans la majeure partie de l'oxyde se produit et l'élimination de l'oxygène devient plus rapide [118]. La réduction rapide pendant cette période a été expliquée par la grande efficacité d'adsorption et de dissociation de H₂ au niveau des sites actifs préalablement formés pendant la période d'induction. De plus, une température plus élevée, une pression de H₂ supérieure ou encore l'introduction de défauts dans l'oxyde peuvent entraîner une diminution considérable du temps d'induction. Enfin, ils ont constaté que la réduction directe (RD) de CuO est clairement dominante entre 210 et 270 °C mais dès 300 °C, la réduction séquentielle (RS) devient majoritaire.

Dans les études précédemment citées, seuls les mécanismes de réduction des oxydes en surface de particules métalliques sont abordés. La réduction sous hydrogène de précipités d'oxydes présents au sein de particules de cuivre métallique, comme c'est le cas pour la poudre de cuivre sélectionnée, peut induire un gonflement et une fragilisation des particules. Ceci est l'objet de la sous-partie suivante.

II.2.1.2. Gonflement et fissuration des particules de cuivre lors de la réduction sous hydrogène

Dans la littérature [97], [126]–[129], il a été constaté un gonflement et une fissuration de particules de cuivre lors de traitements de réduction sous hydrogène. Cet endommagement créé entre 400 et 500 °C est lié à la formation de vapeur d'eau (H₂O) lors de la réduction des phases oxydes intra-particulaires.

Lin et Hwang [130] ont mis en évidence un phénomène d'endommagement de particules de cuivre lors de leurs traitements thermiques sous différentes atmosphères (H₂, N₂-10%H₂, N₂ et sous vide). Lors des traitements thermiques sous atmosphères hydrogénées, ils ont observé un gonflement et une fissuration de la poudre (**Figure 46**) lorsque celle-ci présente une teneur initiale en oxygène supérieure à 0,193 % en masse. Ce phénomène est appelé « Hydrogen sickness ». Ce phénomène commence dès 400 - 450 °C. Le gonflement est exacerbé avec l'augmentation de la température : une expansion volumique maximum proche de 20 % est atteinte à 860 °C lors de la réduction d'une poudre de cuivre ayant une taille moyenne de 147 μm et avec une teneur initiale en oxygène de 0,471 % en masse. Ils suggèrent que ces mécanismes de gonflement et fissuration sont provoqués par la formation de vapeurs d'eau à haute pression, ces vapeurs étant piégées lors de la réduction par l'hydrogène des oxydes dissous au sein des particules de cuivre. Ces vapeurs d'eau pressurisées favorisent le développement de contraintes locales qui conduisent à une déformation importante (gonflement) des particules, à l'ouverture des joints de grains (fissuration) et à la formation de fines porosités dans la microstructure.

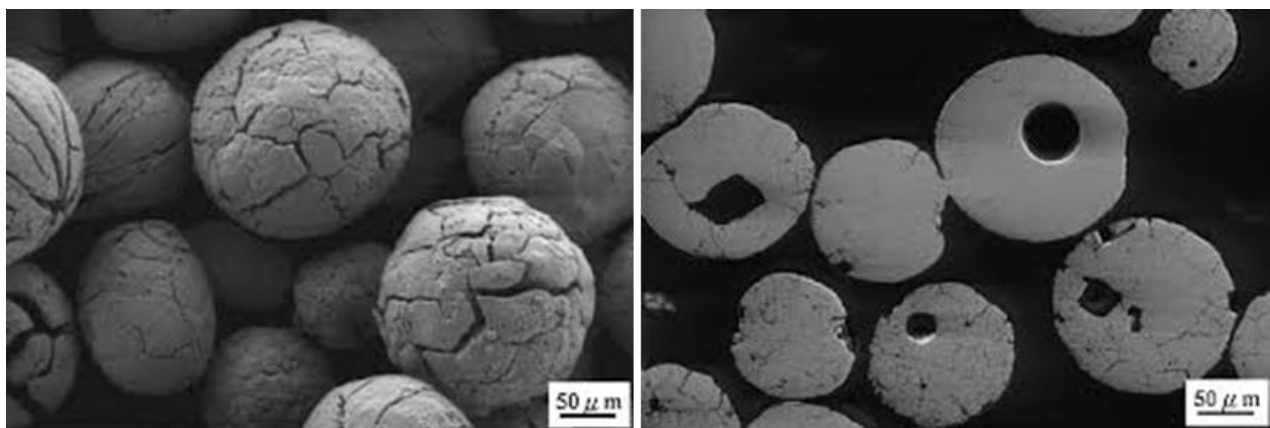


Figure 46 : Vue en surface et coupe transversale d'une poudre de cuivre après traitement thermique à 450 °C pendant 1 h sous H₂ pur [130].

Cette partie de l'étude porte sur l'application de traitements de réduction à la poudre de cuivre brute pré-oxydée en surface. L'objectif est de définir les conditions adaptées de réduction afin d'éliminer la couche d'oxydes native présente à la surface des particules tout en limitant l'endommagement des particules par microfissuration et gonflement.

II.2.2. Protocole expérimental

Des traitements thermiques de réduction de la poudre de cuivre commerciale ont été conduits sous atmosphère d'argon hydrogénée. Sur la base des données de la littérature, la plage de températures pour les essais de réduction a été fixée ici entre 400 et 500 °C. En effet, Collet *et al.* [97] ont constaté une réduction totale des oxydes présents sur la surface d'une poudre de cuivre micrométrique à 450 °C. De plus, Ledford *et al.* [131] ont observé un début de perte de masse pour des poudres de cuivre oxydées en ATG à partir de 375 °C.

Les traitements de réduction ont été réalisés dans un four tubulaire (type PYROX, Grenoble, France) sous atmosphère d'argon hydrogénée de haute pureté (2,7% H₂ / 97,3% Ar). La vitesse de chauffage est de 20 °/min. Des températures et des temps de palier variables ont été imposés, *i.e.* respectivement entre 400 et 500 °C pour des durées de 1, 2 et 5h. Lors de ces traitements, une quantité de poudre de 9 g a été déposée dans une nacelle en alumine (L= 4 cm, l = 2 cm et H = 2 cm) afin de former un fin lit de poudre d'une épaisseur de l'ordre de 1 mm. La limitation de l'épaisseur du lit de poudre vise à s'assurer d'un traitement homogène de toutes les particules. Avant le traitement, un balayage sous Ar-H₂ pendant 10 min a été réalisé dans le but de purger le four et d'éliminer tout air résiduel à l'intérieur de celui-ci. Le débit de gaz fixé lors du traitement de réduction est de 10 mL/min. Lors du refroidissement, la rampe est de 20 °/min.

Etant donné que la surface de la poudre métallique est sensible à l'oxydation et afin d'éviter toute re-contamination liée à l'adsorption d'espèces chimiques sur la surface des particules, les poudres sont immédiatement stockées sous argon après le traitement de réduction. Pour ce faire, un flacon rempli d'argon est préalablement préparé permettant de transporter les poudres vers la boîte à gants dès que le traitement de réduction est terminé.

II.2.3. Choix des conditions optimales de réduction

Quatre lots de poudres ont été réduits sous Ar-H₂ en faisant varier la température de palier (400 ou 500 °C) et les temps de palier (1, 2 ou 5 h). Les poudres ainsi réduites ont été

caractérisées par DRX et observées au MEB. L'objectif est de définir les conditions optimales de réduction pour lesquelles la couche superficielle d'oxydes est éliminée sans endommagement majeur des particules de cuivre.

Les diffractogrammes de rayons X de la poudre de cuivre brute et des quatre lots de poudres issus des différents traitements de réduction (400 °C pendant 1 h, 2 h et 5 h ; et 500 °C pendant 1 h) sont présentés sur la **Figure 47**. Pour le lot réduit à 400 °C pendant 1 h, les pics caractéristiques de l'oxyde Cu₂O sont visibles. Cela indique que ce traitement thermique ne permet pas la réduction en totalité de la couche d'oxydes superficielle.

Pour le lot réduit à 400 °C pendant 2 h, l'intensité du pic caractéristique de Cu₂O à $2\theta = 36,4^\circ$ est fortement atténuée, et ceux à $2\theta = 42,4^\circ$ et $2\theta = 61,5^\circ$ ne sont plus détectés. Cela suggère que la quantité d'oxyde Cu₂O est fortement diminuée pour cette condition de réduction.

Pour les deux lots réduits à 500 °C pendant 1 h et à 400 °C pendant 5 h, seuls les pics caractéristiques du cuivre métallique sont identifiés. Aucun pic caractéristique des phases oxydes Cu₂O ou CuO n'est détecté par DRX. Cela semble indiquer que ces conditions de traitement les plus sévères conduisent à l'élimination de la couche d'oxydes présente sur la surface des particules.

Enfin, on constate que l'ensemble de ces traitements de réduction ne permettent pas d'éliminer complètement la présence de SnO₂. La littérature indique une température supérieure à 400 °C pour la réduction de SnO₂ avec de l'hydrogène [132].

Les analyses par DRX conduisent donc à ne pas retenir le traitement le moins sévère, *i.e.* à 400 °C pendant 1 h, car cette condition de réduction ne permet d'éliminer efficacement la couche d'oxydes.

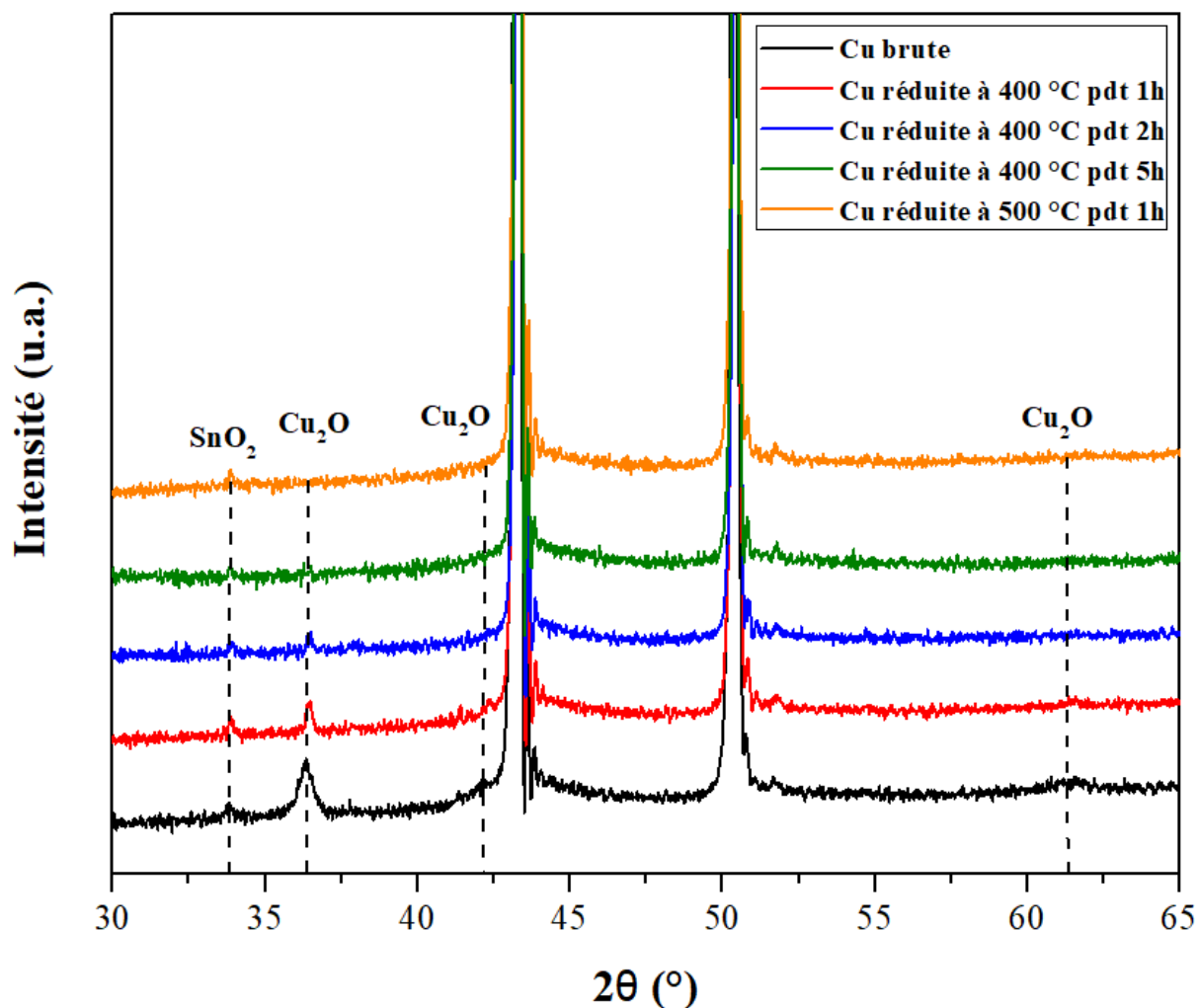


Figure 47 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de cuivre brute et des quatre lots de poudres réduits.

La morphologie des particules au sein des deux lots réduits dans les conditions les plus sévères, *i.e.* à 500 °C pendant 1 h et 400 °C pendant 5 h, a été examinée au MEB. La **Figure 48** présente les particules de cuivre réduite à 500 °C pendant 1 h sous Ar-H₂. Nous constatons que la morphologie des particules est considérablement modifiée par ce traitement de réduction. Le gonflement et la fissuration des particules de cuivre sont très marqués, avec des largeurs de fissures de l'ordre de quelques micromètres. De même, la poudre réduite à 400 °C pendant 5 h présente des particules de morphologie similaire, très fissurées. Comme indiqué dans la littérature [97], [130], ce gonflement et cette fissuration seraient provoqués par le dégagement de vapeurs d'eau à haute pression, ces vapeurs étant piégées lors de la réduction par l'hydrogène des phases oxydes présentes au sein des particules de cuivre.

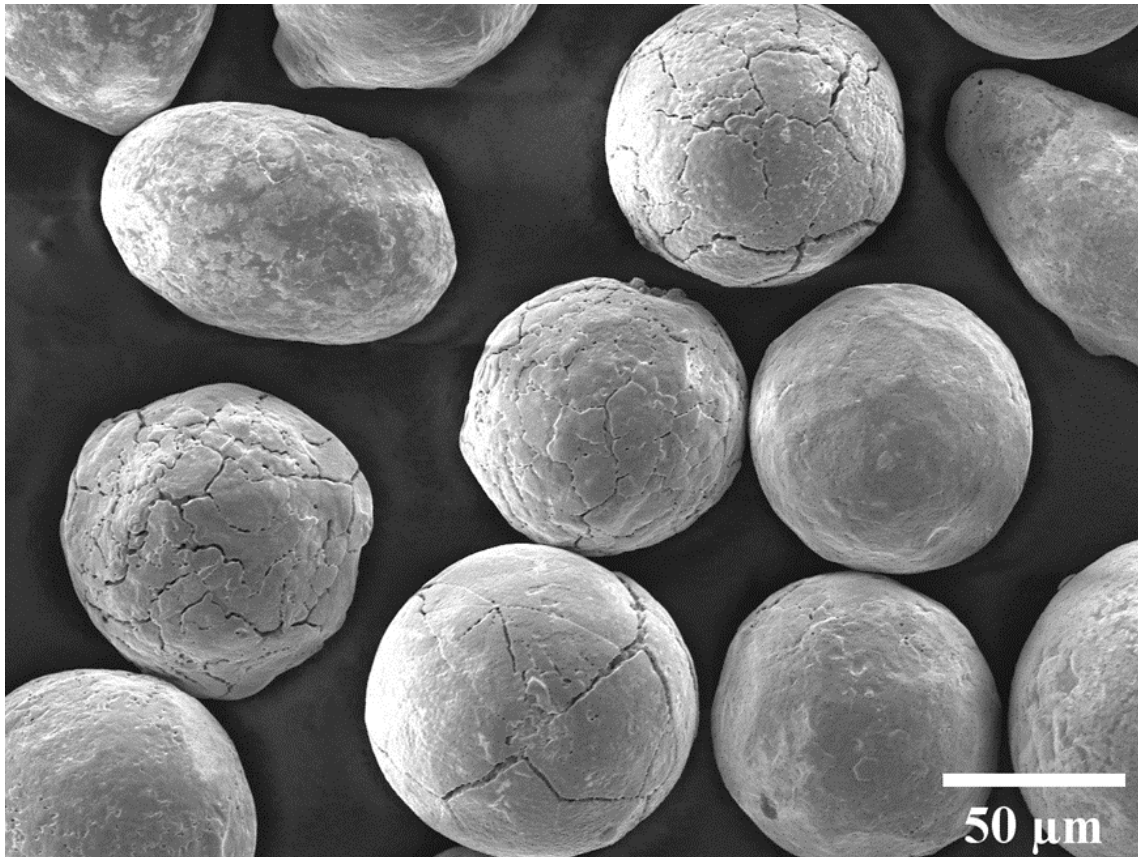


Figure 48 : Morphologie de la poudre de cuivre réduite à 500 °C pendant 1 h.

Les analyses DRX et MEB conduites montrent que le traitement de réduction à 400 °C pendant 1 h n'est pas suffisant pour éliminer la couche d'oxydes superficielle. A l'inverse, les traitements sévères à 400 °C pendant 5 h et 500 °C pendant 1 h permettent d'éliminer la couche d'oxydes, mais provoquent une fissuration importante des particules. En conclusion, la condition optimale de réduction sous Ar-H₂ semble être le traitement à 400 °C pendant 2h. En effet, ce traitement conduit à une forte atténuation des pics caractéristiques de la phase oxyde Cu₂O. Le paragraphe suivant est dédié à la caractérisation approfondie des propriétés structurales, microstructurales et à l'analyse chimique de ce lot de poudre optimisé.

II.2.4. Caractérisation fine de la poudre de cuivre réduite à 400 °C pendant 2 h

Après réduction à 400 °C pendant 2 h, une perte de masse d'environ 0,08 % est mesurée. Cette perte de masse s'accompagne d'un léger changement de couleur de la poudre : l'orange foncé initial de la poudre brute s'éclaircit après réduction avec apparition de nuances rosées.

II.2.4.1. Analyse structurale

Une analyse Raman de la poudre réduite a été conduite (*Figure 49*). Nous constatons la présence de deux pics caractéristiques de l'oxyde Cu_2O , de faibles intensités. Aucun pic de la phase CuO n'est visible. Conformément à l'étude par DRX, l'analyse Raman suggère donc que la surface des particules de cuivre a été largement réduite.

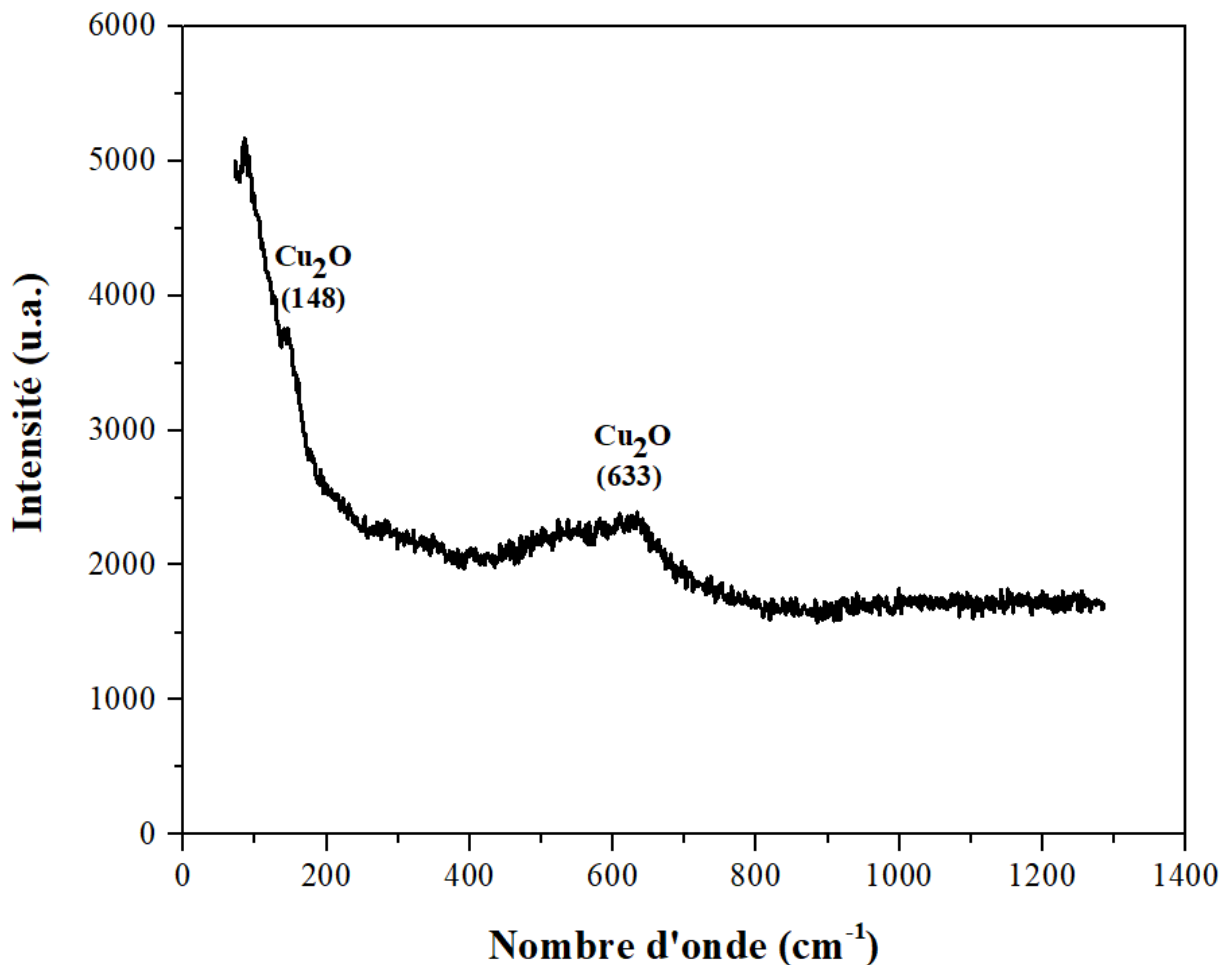


Figure 49 : Spectre Raman de la poudre de cuivre réduite à 400 °C pendant 2 h.

La chimie de surface des particules a été investiguée par XPS (*Figure 50*). Le pic satellite entre 940,0 et 945,0 eV, de faible intensité, correspond à Cu (+I) [133]. Le pic de cœur $\text{Cu } 2p_{3/2}$ est fin, localisé à une énergie de liaison 932,65 eV (*Figure 50A*). L'analyse en haute résolution du pic de cœur $\text{O } 1s$ (*Figure 50B*) révèle la présence d'un pic principal fin et intense, localisé à 529,6 eV. Ce pic principal est caractéristique des anions O^{2-} contenus au sein de la phase Cu_2O . Un pic secondaire est observé à des énergies de liaison plus élevées, *i.e.* 531,7 eV.

Ce pic secondaire témoigne de la présence de l'hydroxyde adsorbé à la surface de l'oxyde de cuivre (espèces oxygénées adsorbées en surface). Ce dernier est couramment identifié par XPS à la surface d'oxydes de cuivre [134], [135]. Enfin, la présence d'étain (Sn) en surface des particules est détectée (**Figure 50C**). C'est une impureté initiale de la poudre commerciale.

En conclusion, l'analyse XPS suggère la présence résiduelle d'une faible quantité d'oxyde Cu_2O . Toutefois, cette analyse confirme que l'oxyde CuO a été éliminé efficacement lors de ce traitement de réduction

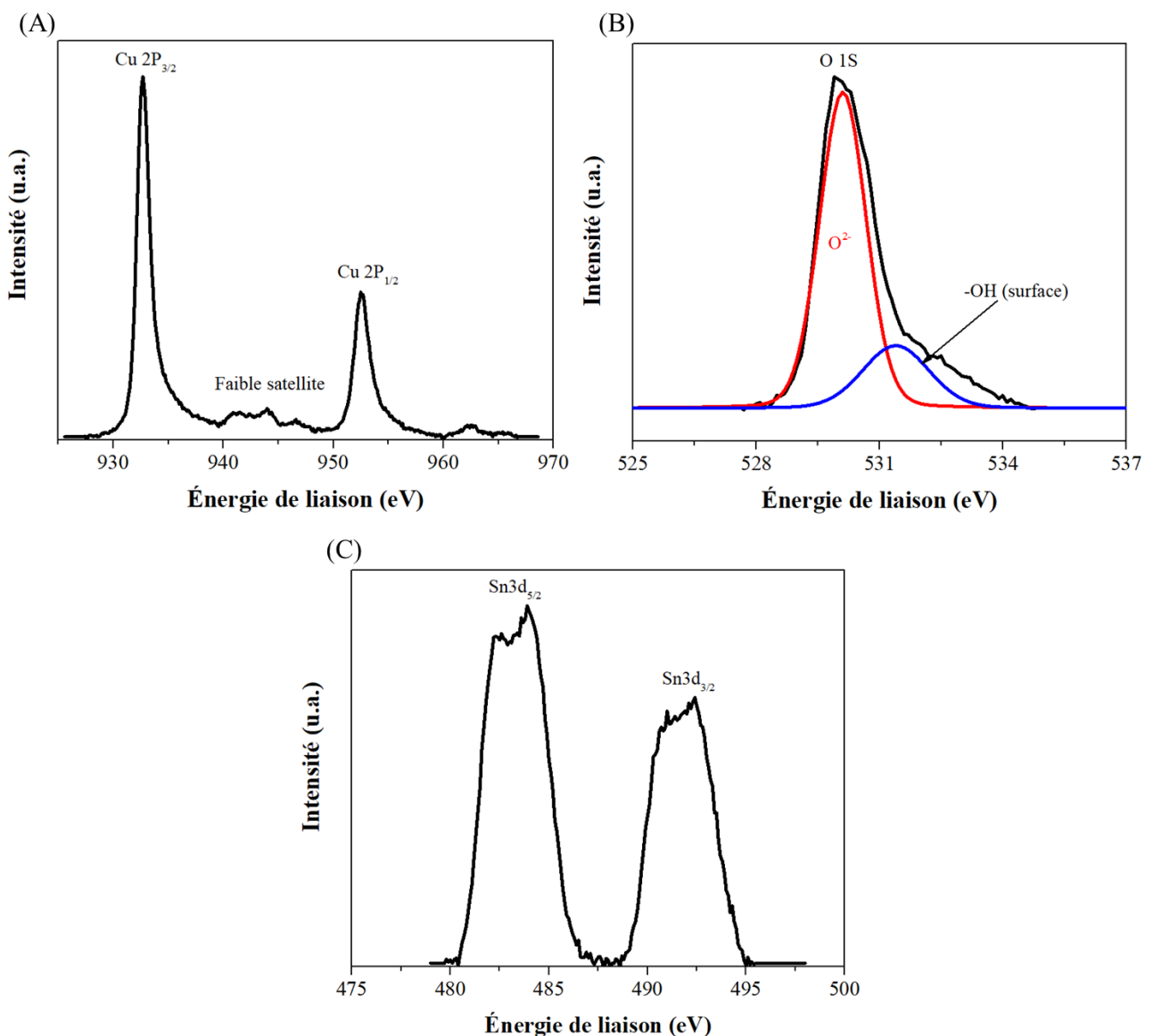


Figure 50 : Spectre XPS de la poudre de cuivre réduite à 400 °C pendant 2 h : (A) pic de cœur Cu 2p ; (B) pic de cœur O 1s ; (C) pic de cœur Sn 3d.

Au final, sur la base des analyses menées par DRX, Raman et XPS, nous pouvons conclure que la couche d'oxydes présente sur la surface des particules de cuivre brutes semble largement réduite après le traitement de réduction à 400 °C pendant 2 h sous Ar-H₂. Une quantité mineure d'oxyde Cu₂O demeure.

II.2.4.2. Analyse chimique élémentaire

La teneur en oxygène a été mesurée par analyse IGA avant et après le traitement de réduction. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 3**. Nous constatons qu'après réduction, la teneur en oxygène a chuté d'environ 30 %. La teneur résiduelle en oxygène est probablement liée soit à la présence résiduelle d'une fine couche Cu₂O en surface des particules, soit aux précipités d'oxydes non éliminés au cœur des particules de cuivre. Des analyses MEB permettront de vérifier ces hypothèses.

Tableau 3 : Comparaison des teneurs en oxygène entre la poudre de cuivre brute et celle réduite à 400 °C pendant 2h.

	Oxygène (% massique)
Poudre Cu brute	0,27 ± 0,01
Poudre Cu réduite à 400 °C pendant 2 h	0,19 ± 0,01

II.2.4.3. Analyses morphologiques et microstructurales

La morphologie de la poudre réduite à 400 °C pendant 2 h a été investiguée au MEB (**Figure 51**). La majorité des particules présente une surface lisse et sans fissures visibles (**Figure 51A**). Seule une minorité de particules révèle quelques fissurations en surface (**Figure 51B**). Ces petites fissures sont les marques de la diffusion interne de la vapeur d'eau le long des joints de grains. Cette observation suggère que la réduction intra-particulaire (liée à la diffusion de l'hydrogène en volume) semble avoir débuté pour quelques particules de cuivre.

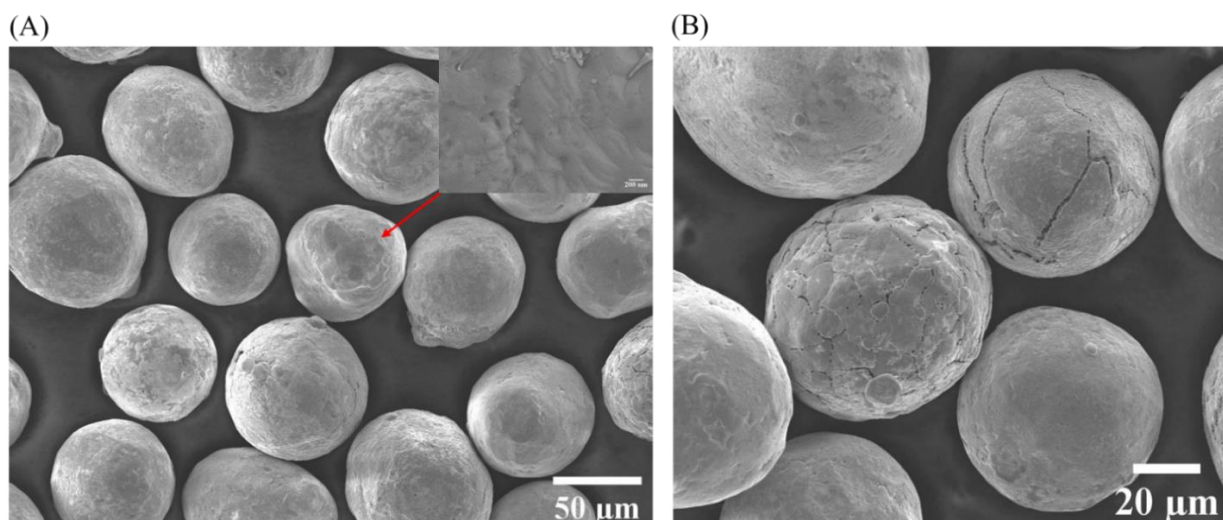


Figure 51 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre réduite à 400 °C pendant 2h.

Des découpes au FIB ont été réalisées afin de révéler la structure interne des particules réduites (**Figure 52A**). Nous constatons la présence de quelques porosités fermées au cœur des particules. Ces pores intra-particulaires sont situés préférentiellement le long des joints de grains (chemin de diffusion accéléré de l'hydrogène). Ce résultat soutient indirectement l'hypothèse selon laquelle l'oxygène est initialement concentré aux joints de grains dans les particules de cuivre. Ces porosités sont de taille micrométrique et submicronique, et sont induites par la vapeur d'eau (H_2O) formée suite à la réaction entre l'oxyde et l'hydrogène. Ces observations sont cohérentes avec celles de Nieh et Nix [127]. Le nombre limité de fissures présentes au cœur des particules suggère que, pour cette condition de traitement, la diffusion en volume de l'hydrogène est limitée.

Des observations MEB à fort grossissement des bords des particules réduites indiquent que la couche d'oxyde sur la surface de celles-ci est complètement éliminée après réduction à 400 °C pendant 2 h (**Figure 52B**). Ceci suggère que l'oxyde Cu_2O résiduel (détecté par analyses DRX, Raman, XPS et IGA) est présent uniquement au cœur des particules sous forme de précipités.

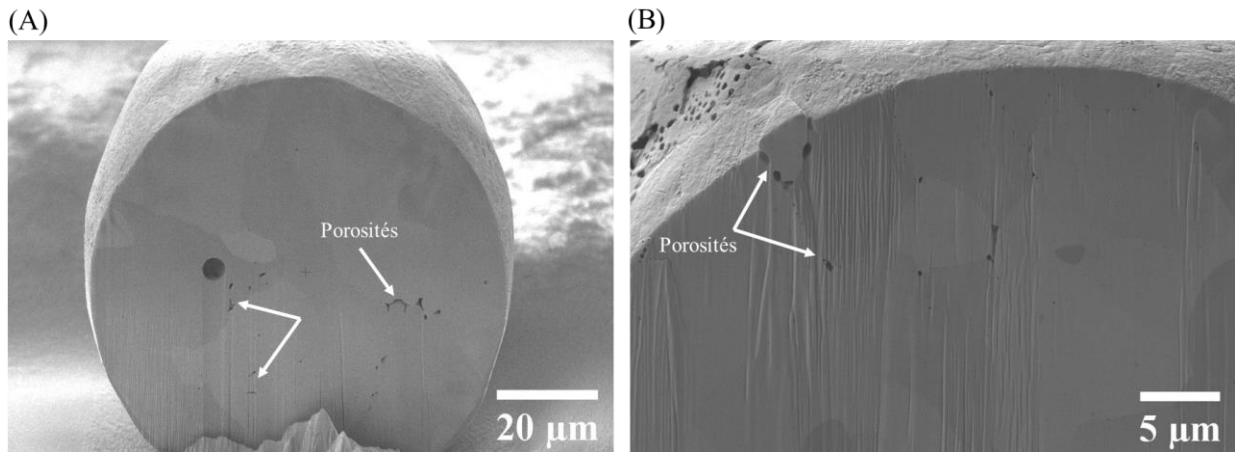


Figure 52 : Observations transversales par MEB de particules réduites après découpe au FIB.

Les valeurs de masse volumique apparente (mesurées par pycnométrie à l'hélium) et le taux de porosité des particules déterminées avant et après le traitement de réduction sont présentées dans le **Tableau 4**. Ces valeurs révèlent une faible diminution de la masse volumique après le traitement de réduction. Cette légère baisse est en accord avec les observations MEB précédentes et la présence de quelques porosités intra-particulaires après réduction.

Tableau 4 : Masses volumiques apparentes et porosité avant et après le traitement de réduction à 400 °C pendant 2 h.

	État brut	Après réduction
Masse volumique (g/cm³)	8,82 ± 0,01	8,79 ± 0,01
Taux de porosité (%) *	1,6	1,9

* porosité déduite à partir de la masse volumique théorique du cuivre de 8,96 g/cm³

Au final, le traitement de réduction à 400 °C pendant 2 h permet d'éliminer complètement la couche d'oxydes en surface des particules, sans altérer la morphologie des particules de cuivre (ni gonflement, ni fissuration marquée).

II.3. Traitement d'oxydation

Suite à la définition du traitement adéquat de réduction (*i.e.* 400 °C pendant 2h sous atmosphère d'argon hydrogénée), un traitement d'oxydation est appliqué et optimisé afin de maîtriser la composition et l'épaisseur de la couche superficielle d'oxydes. Cette couche contrôlant les propriétés électriques et électromagnétiques du milieu granulaire, ce traitement d'oxydation est effectué sous atmosphère contrôlée en variant les conditions appliquées (température et temps) et en étudiant leur impact sur les caractéristiques physico-chimiques des lots de poudres ainsi oxydés.

Après un état de l'art portant sur l'oxydation du cuivre, les mécanismes associés et la nature des phases oxydes formées, le choix des conditions d'oxydation appliquées est justifié. Les caractéristiques structurale, chimique et morphologique de différents lots de poudres oxydés en variant les conditions appliquées sont ensuite investiguées.

II.3.1. État de l'art sur l'oxydation du cuivre

II.3.1.1. Généralités sur l'oxydation du cuivre

Le cuivre s'oxyde facilement à température ambiante sous air. Lorsque la surface du cuivre est exposée à un flux continu d'oxygène (sous la forme d'air) pendant une longue période, l'oxydation naturelle du cuivre se produit conduisant à la formation d'une couche d'oxydes en surface. Contrairement à l'aluminium qui forme une couche d'oxyde passivante stoppant le processus d'oxydation, les oxydes de cuivre sont généralement moins protecteurs entraînant une oxydation continue. Celle-ci peut conduire à une dégradation des propriétés physiques comme la conductivité électrique [136] [137].

Comme indiqué précédemment dans le chapitre I, les oxydes de cuivre présentent deux phases thermodynamiquement stables. Il s'agit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O – la cuprite à l'état naturel) et de l'oxyde cuivrique (CuO – la ténorite à l'état naturel). Ces deux oxydes ont des propriétés électriques de type semi-conducteur (de type p), mais leurs propriétés physiques, chimiques et électroniques diffèrent telles que la couleur, la structure cristalline, la bande interdite etc... Pour toutes ces raisons, le processus d'oxydation du cuivre est l'un des plus étudiés.

II.3.1.2. Mécanismes d'oxydation

II.3.1.2.1. Oxydation du cuivre en Cu₂O

L'oxydation thermique du cuivre en Cu₂O se déroule en plusieurs étapes [138]–[140]. Elle commence par une étape de nucléation, qui peut être divisée en quatre périodes comme illustrées sur la *Figure 53*. La première étape (a) correspond à la période d'incubation où l'oxygène gazeux est dissous à la surface externe du cuivre. L'oxygène de l'atmosphère est adsorbée chimiquement avant de diffuser à travers le réseau cristallin du cuivre [141][142]. Ensuite, la germination d'oxyde (b) commence à la surface du cuivre et est localisée préférentiellement au voisinage des défauts structuraux du métal (comme les dislocations). L'énergie de nucléation est plus faible au niveau de ces défauts. Ces germes sont isolés les uns des autres. Ces germes s'étendent ensuite latéralement (croissance latérale) (c), avant de se rejoindre et former un film continu d'oxyde Cu₂O de quelques nanomètres d'épaisseur (d) [138] [143].

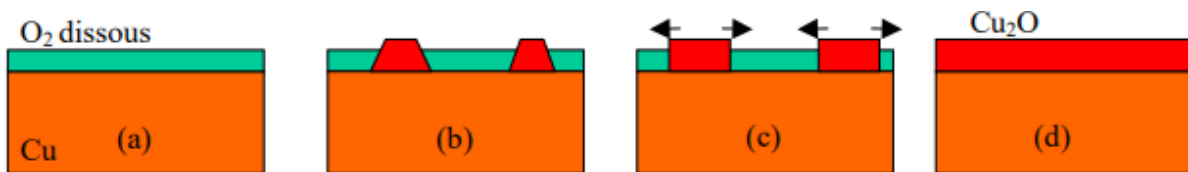


Figure 53 : Mécanisme de nucléation-croissance de l'oxyde de cuivre [143].

La deuxième phase d'oxydation consiste en la formation d'un film mince continu d'une épaisseur allant jusqu'à quelques centaines de nanomètres. À basse température et sous faibles pressions partielles d'oxygène, l'oxydation du cuivre métallique est quasiment négligeable du fait d'une cinétique très lente. En revanche, pour des températures supérieures à 200 °C, la croissance de la couche est rapide et l'épaisseur de cette dernière atteint rapidement quelques centaines de nanomètres en suivant une loi de la forme :

$$x^3 = k.t \quad [143] \quad (7)$$

où x est l'épaisseur de la couche d'oxydes formée, t le temps d'exposition à l'atmosphère oxydante et k la constante de vitesse d'oxydation dépendant de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Enfin, la troisième étape correspond à la croissance d'un film épais couvrant ainsi toute la surface externe du cuivre [144]–[146]. Ainsi, la croissance de la couche d'oxyde Cu₂O se manifeste par une croissance verticale contrôlée par la diffusion des atomes de cuivre à travers

l'oxyde. Dans ce cas, la couche d'oxyde devient relativement épaisse (plusieurs centaines de nanomètres), ce qui est suffisant pour former une barrière entre le gaz (air) et le cuivre métallique.

La loi de croissance de l'épaisseur x de Cu_2O suit alors une loi parabolique.

$$x^2 = x_0^2 + k.t \quad [147] \quad (8)$$

avec x_0 l'épaisseur initiale de quelques centaines de nanomètres à l'instant $t = 0$ (instant depuis lequel la loi devient valable) et k la constante de vitesse de la loi parabolique. Cette constante (k) est une fonction croissante de la pression partielle d'oxygène et de la température.

La diffusion de l'oxygène à l'intérieur du réseau du cuivre conduit à la diminution du volume de Cu et l'augmentation de la taille de la couche d'oxyde Cu_2O . Cela conduit à une expansion volumique de 65 %. Ces modifications peuvent générer des porosités ou des défauts microstructuraux dans le matériau oxydé.

II.3.1.2.2. Oxydation de Cu_2O en CuO

L'oxyde cuivrique (CuO) peut se former à partir de l'oxydation de Cu_2O [144], [148], selon la réaction chimique décrite dans *l'équation (9)* ou bien par oxydation du cuivre pur (Cu) [149] selon *l'équation (10)*. Cependant, cette dernière réaction n'a pas été observée sous pression et température standards, car seule la phase Cu_2O est stable dans ces conditions. Comme mentionné au chapitre I, thermodynamiquement, CuO ne peut coexister avec le cuivre (Cu) et leurs domaines de stabilité sont séparés par Cu_2O .



Les vitesses de ces réactions sont contrôlées par la diffusion des ions au travers des couches d'oxydes et, par conséquent, suivent une loi parabolique :

$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} : x_1^2 = k_1 \cdot t \quad (11)$$

$$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} : x_2^2 = k_2 \cdot t \quad (12)$$

avec x_i l'épaisseur de la couche d'oxyde et k_i la constante de vitesse de croissance de l'oxyde.

Le ratio des épaisseurs au carré est donc de la forme :

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (13)$$

Le rapport des épaisseurs des couches d'oxydes est alors exprimé par $\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ et dépend uniquement de la température et de la pression partielle en oxygène. Au-dessous de 150 °C, la teneur en CuO est très faible [86], voire inexistante [139]. Elle est maximale pour des températures comprises entre 300 et 500 °C [140]. En effet, lorsque la phase CuO se forme à partir de Cu₂O, il y a une compétition entre formation et consommation de cette dernière phase (Cu₂O). Une représentation schématique des phases oxydes formées lors de l'oxydation du cuivre est proposée à la **Figure 54**.

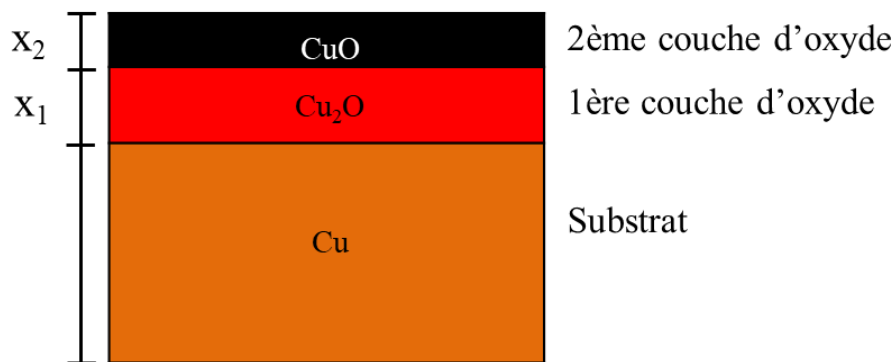


Figure 54 : Vue schématique de la distribution des couches d'oxydes (Cu₂O et CuO) sur le substrat de Cu [143].

II.3.1.3. Nature des phases d'oxyde formées

La phase Cu₂O n'est stable qu'en dessous de 10⁴ Pa et dans une zone de température limitée (en-dessous de 1000 °C), comme indiqué précédemment dans la **Figure 25**. Dans la zone de stabilité de Cu₂O, les auteurs s'accordent généralement sur la formation d'une monocouche d'oxyde constituée uniquement de la phase Cu₂O. Cependant, en dessous de 1000 °C et sous pression atmosphérique, l'état d'oxydation thermodynamiquement stable du cuivre est la phase CuO. Des études antérieures [150] [151] ont reporté la formation d'une couche d'oxydes duplex CuO-Cu₂O, sachant que la couche interne est toujours la phase Cu₂O et la couche externe la phase CuO. La formation de Cu₂O peut s'expliquer par l'inhibition du transport de l'oxygène vers l'interface Cu/CuO suite à la formation d'une couche fine et compacte d'oxyde CuO aux premiers stades de l'oxydation. Ainsi, la pression partielle d'oxygène à cette interface est inférieure à la pression ambiante qui décrit la zone de stabilité thermodynamique de la phase Cu₂O. Cela permet la formation d'une couche Cu₂O entre la surface du cuivre métallique et la phase CuO [152].

La nature de l'oxyde formé dépend principalement de la température d'oxydation (T), de la pression partielle d'oxygène ($P(O_2)$) et de la durée de traitement d'oxydation (t). Selon ces trois conditions, il est possible de former principalement soit l'oxyde Cu_2O , soit l'oxyde CuO ou encore les deux phases oxydes à la fois (couche duplex Cu_2O-CuO). La nature de l'oxyde formé a été largement étudiée dans la littérature, les résultats sont synthétisés dans le **Tableau 5**. En présence d'air, l'oxydation du cuivre commence vers 100 °C. En dessous de 300 °C, le cuivre s'oxyde en formant majoritairement une couche d'oxyde Cu_2O . La couche d'oxyde CuO est d'épaisseur maximale pour des températures comprises entre 300 °C et 450 °C.

Tableau 5 : Nature des oxydes formés selon les conditions expérimentales (température, atmosphère et durée du traitement).

Température (°C)	Atmosphère	Durée (min)	Oxyde formé	Référence
$200 \leq T < 250$	Air	35	Cu_2O	[153]
300	Air	35	$Cu_2O - CuO^\circ$	
$350 \leq T \leq 400$	Air	35	CuO	
$100 \leq T \leq 250$	Air	30	Cu_2O	[140]
300	Air	30	$Cu_2O - CuO^\circ$	
$350 \leq T \leq 450$	Air	30	CuO	
$100 < T < 260$	Air	20	$Cu_2O - CuO^*$	[154]
$150 \leq T \leq 200$	Air	180	Cu_2O	[139]
$250 \leq T \leq 275$	Air	180	$Cu_2O^* - CuO$	
300	Air	180	$Cu_2O - CuO^\circ$	
$300 < T \leq 1000$	Air	180	CuO	
$200 < T < 250$	Air	60	Cu_2O	[155]
300	Air	60	$Cu_2O^* - CuO$	
400	Air	60	$Cu_2O - CuO^\circ$	
$250 \leq T \leq 275$	Air	45	Cu_2O	
300	Air	45	$Cu_2O^* - CuO$	

325	Air	45	Cu ₂ O - CuO°	[156]
350	Air	45	CuO	

Cu₂O majoritaire *

CuO majoritaire °

II.3.2. Choix des conditions expérimentales

L'objectif de cette section est de définir les conditions adaptées d'oxydation permettant d'obtenir différents lots de poudres modèles dont les propriétés électriques diffèrent (*i.e.* contrôle du caractère isolant du lit de poudre). Plus exactement, il s'agit ici d'obtenir des lots de poudres avec des épaisseurs variables de la couche d'oxyde formée, tout en maîtrisant sa composition. L'idée est de favoriser autant que possible la formation d'une seule phase oxyde, Cu₂O préférentiellement.

Afin de faire croître uniquement la cuprite (Cu₂O) pendant le traitement d'oxydation, il faut se placer dans des conditions de température et de pression partielle d'oxygène correspondant au domaine de stabilité thermodynamique de Cu₂O. Or, selon le diagramme $\{P(O_2), T\}$, pour un traitement d'oxydation à basse température ($T < 350$ °C) cela nous amène à travailler à de très faibles pressions partielles d'oxygène difficile à contrôler expérimentalement (**Figure 25**).

II.3.2.1. Choix de la température d'oxydation

Une étude thermogravimétrique (TG) a été conduite afin d'analyser l'évolution de la prise de masse en fonction de la température pour une vitesse de chauffe imposée de 10 °C/min sous air. Le résultat de cette analyse est présenté à la **Figure 55**. Nous pouvons observer deux domaines distincts :

- a) Le premier à basse température ($T < 550$ °C) correspond à une augmentation lente de la masse au cours de la chauffe. Ce premier domaine est en accord avec les données de la littérature suggérant une oxydation contrôlée par la diffusion en surface pour les basses températures [157], [158].
- a) Un second domaine, débutant aux alentours de 560 °C, est marqué par un rapide gain de masse. Conformément à la littérature [158] [159], ce gain de masse suit *a priori* une loi parabolique. D'après Zhu et *al.* [159] cette croissance parabolique résulte d'un

processus d'oxydation limité par une étape de diffusion en volume au sein de l'oxyde. La diffusion volumique considérée est celle des lacunes du cuivre présentes dans les deux natures d'oxydes (Cu_2O et CuO), les lacunes ionisées et neutres étant impliquées dans le processus de diffusion.

Comme évoqué précédemment, les travaux de la littérature suggèrent que le cuivre s'oxyde en formant préférentiellement la cuprite (Cu_2O) en dessous de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Au-delà de $300\text{ }^\circ\text{C}$, l'oxyde CuO est détecté en extrême surface. Etant donné que l'objectif de cette phase d'oxydation est de faire croître uniquement la phase oxyde Cu_2O en surface des particules de cuivre, nous avons choisi d'effectuer des traitements d'oxydation à des températures comprises entre 250 et $350\text{ }^\circ\text{C}$ avec une durée de maintien courte de 10 min .

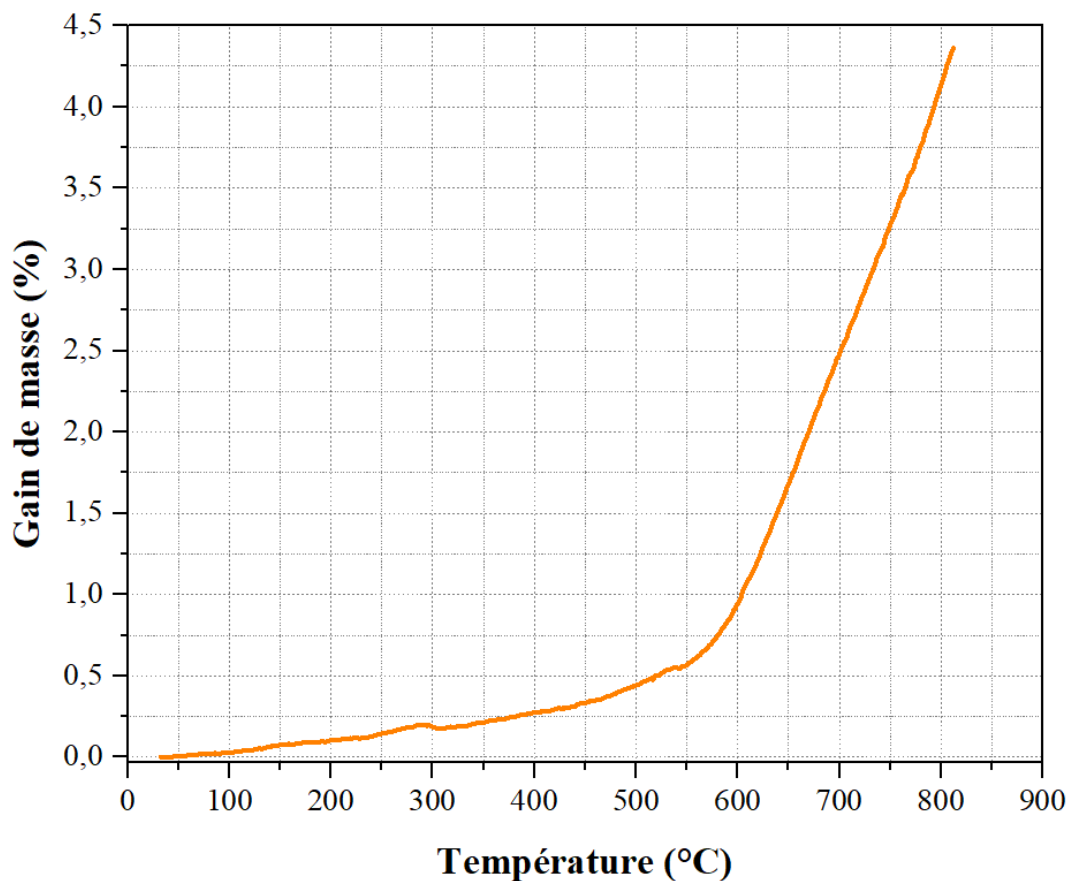


Figure 55 : Analyse thermogravimétrique sur la poudre de cuivre réduite.

II.3.2.2. Protocole expérimental

Le procédé d'oxydation a été réalisé dans un four tubulaire fonctionnant sous atmosphère contrôlée du type « HVT 15/75/450 » (Carbolite Gero Ltd., Parson, United

Kingdom). Avant le lancement de la chauffe, un vide primaire (~ 50 Pa) est systématiquement réalisé à l'aide d'une pompe à palette afin d'éliminer tout air résiduel dans le four. Puis, un remplissage de l'enceinte avec un mélange de gaz 20% O₂+ 80% N₂ (air sec) est réalisé jusqu'à la pression atmosphérique. Une rampe de chauffe de 10 °C/min est alors appliquée jusqu'aux températures de palier souhaitées. Le temps de maintien est fixé à 10 min. La température dans l'enceinte est contrôlée à l'aide d'un thermocouple positionné au plus proche de l'échantillon. Le débit de gaz est maintenu à 0,145 L/min.

Lors de ces traitements d'oxydation, une quantité de poudre de 3 g a été déposée sur une nacelle en alumine (L= 2,5 cm, l = 1,5 cm et H = 1,5 cm) afin de former un fin lit de poudre d'une épaisseur de l'ordre de 1 mm. La limitation de l'épaisseur du lit de poudre vise à s'assurer d'un traitement homogène de toutes les particules.

Après traitement d'oxydation, les lots de poudres sont immédiatement stockés sous argon afin d'éviter toute contamination liée à l'adsorption d'espèces chimiques sur la surface des particules et aussi éviter que l'oxydation sous air se poursuive.

Les caractéristiques structurales et microstructurales des lots de poudres oxydés à des températures comprises entre 250 et 350 °C sont investiguées par analyses DRX, MEB, Raman et XPS.

II.3.3. Caractérisation des poudres oxydées

À la sortie du four, les poudres oxydées, initialement orangées (couleur caractéristique du cuivre), ont pris une couleur plus sombre, proche du noir. Ce changement de couleur indique qu'une réaction chimique s'est produite. Le **Tableau 6** rapporte les prises de masse mesurées lors des quatre traitements d'oxydation appliqués.

Tableau 6 : Gain de masse pendant les traitements d'oxydation de la poudre de cuivre

	Gain de masse (%)
Oxydation à 250 °C pendant 10 min	0,10 ± 0,02
Oxydation à 280 °C pendant 10 min	0,14 ± 0,02
Oxydation à 300 °C pendant 10 min	0,16 ± 0,03
Oxydation à 350 °C pendant 10 min	0,38 ± 0,03

Une analyse par DRX a été effectuée afin d'identifier les phases cristallisées présentes au sein des poudres oxydées (**Figure 56**). Seule la poudre oxydée à 350 °C pendant 10 min présente des pics caractéristiques de l'oxyde CuO. Ces pics détectés à 35,5 et 38,9° correspondent respectivement aux plans (-111) et (111) de la phase monoclinique de l'oxyde CuO. Cela indique que le traitement d'oxydation à 350 °C conduit à la croissance d'une couche duplex Cu₂O-CuO cristallisée sur la surface des particules. Les diffractogrammes des rayons X des poudres oxydées à 250 °C, 280 °C et à 300 °C pendant 10 min révèlent uniquement la présence de la phase oxyde Cu₂O.

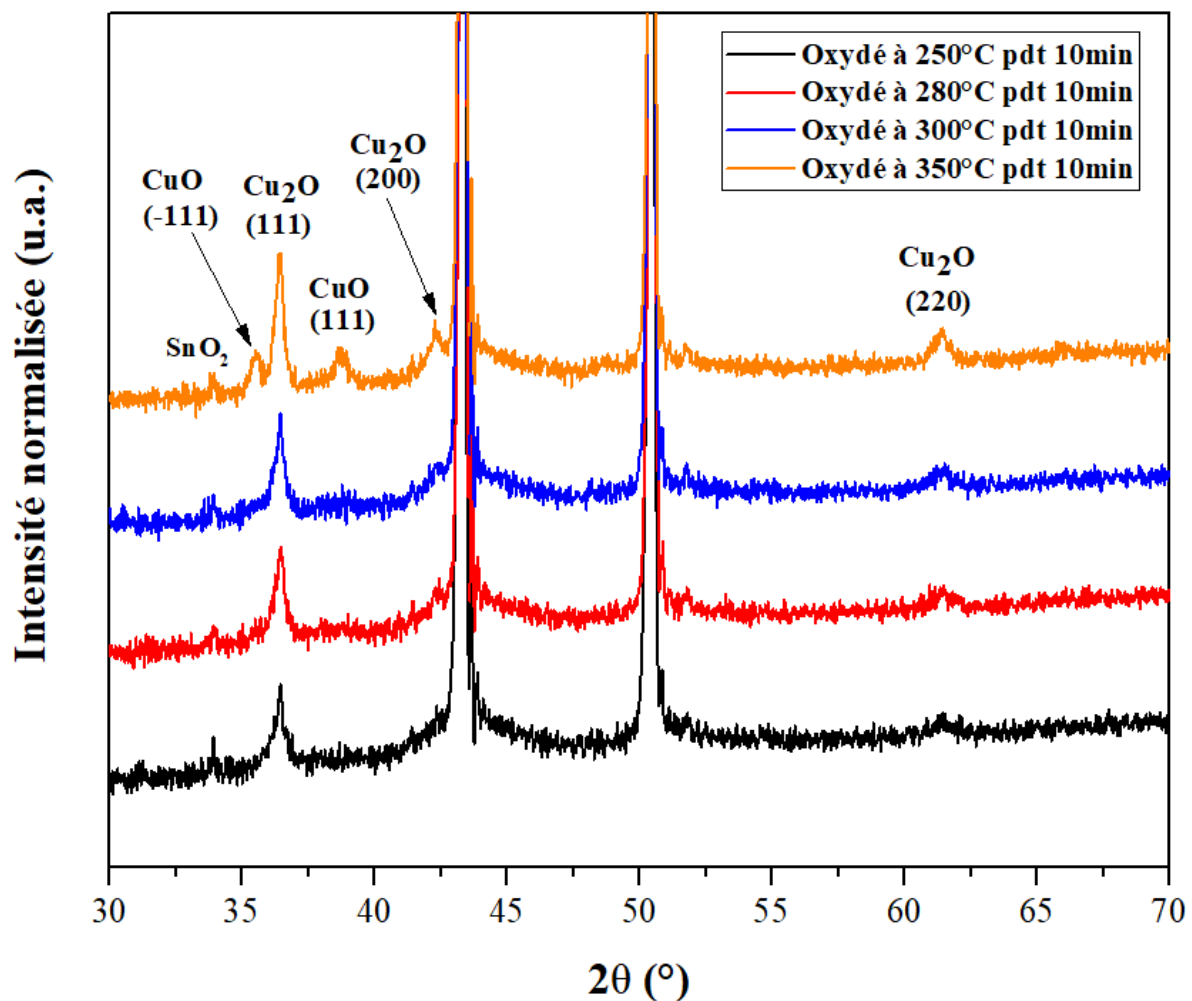


Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des quatre lots de poudres oxydés.

Dans la suite de cette étude, la caractérisation fine des poudres oxydées s'est concentrée uniquement sur les deux lots oxydés à plus basses températures, c'est-à-dire à 250 et 280 °C. Ce choix se justifie par le fait que ces deux lots possèdent la plus grande probabilité de présenter une couche d'oxyde majoritairement composée de Cu₂O, et non une couche mixte Cu₂O-CuO

avec une couche d'oxyde CuO en extrême surface des particules. Pour rappel, le contrôle de la nature de la couche d'oxyde en surface des particules oxydées est primordial afin de disposer de matériaux granulaires modèles en termes de morphologie (*i.e.* particules sphériques et monodisperses) et de composition (*i.e.* particules de cuivre recouvertes en surface d'une couche Cu₂O d'épaisseurs variables). Ces matériaux modèles permettront d'investiguer et mieux comprendre les comportements sous champs électrique et électromagnétique des matériaux granulaires à base de cuivre.

II.3.3.1. Analyses structurales

Les deux lots de poudres présélectionnés, oxydés à 250 et 280 °C, ont été analysés de manière complémentaire par spectroscopie Raman. Cette technique est utilisée afin de détecter la présence éventuelle de la phase CuO sur la surface des particules oxydées. Comme le montre la **Figure 57**, des pics caractéristiques des phases Cu₂O (pics 146 cm⁻¹ et à 612 cm⁻¹ [104], [105]) et CuO (pic à 297 cm⁻¹ [112]) ont été détectés au sein de la poudre oxydée à 280 °C. Ainsi, il semble que les phases CuO et Cu₂O coexistent dans la couche d'oxydes formée à 280 °C. A l'inverse, pour la poudre oxydée à une plus basse température (*i.e.* 250 °C), seule la phase Cu₂O est clairement détectée.

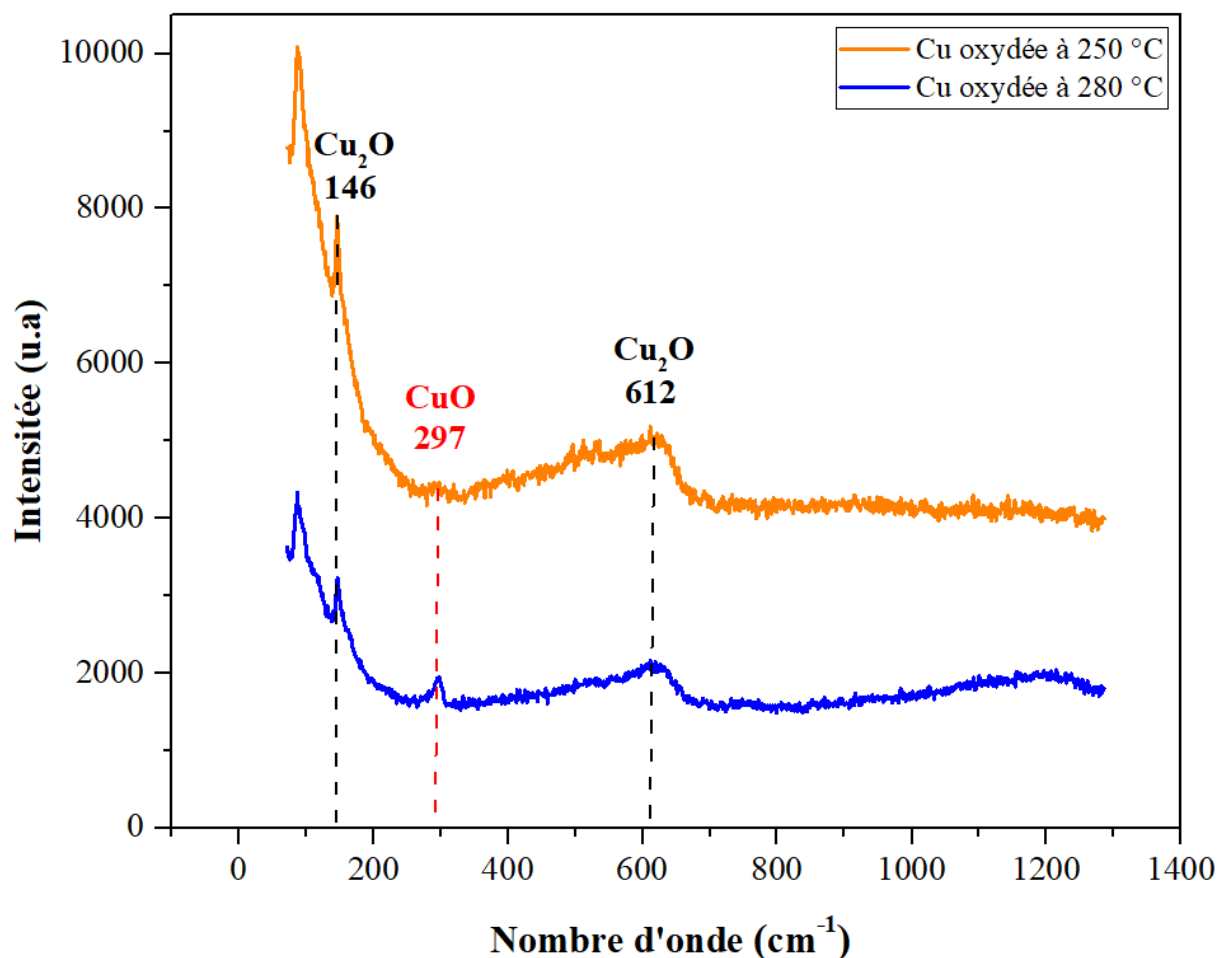


Figure 57 : Spectres Raman des poudres oxydées à 250 °C et 280 °C pendant 10 min.

La chimie de surface des particules au sein des deux lots de poudres a également été caractérisée par analyses XPS (**Figure 58**). Pour les deux poudres, la présence d'un pic satellite, qui s'étend de 942 à 946 eV, confirme la présence de Cu (+II) [115]. Ce pic est attribué à l'oxyde CuO. L'analyse XPS indique donc que les particules des poudres oxydées à 250 et 280 °C présentent une couche superficielle d'oxyde CuO à leur surface. Ces résultats sont cohérents avec la littérature. En effet, Cho *et al.* [114] ont également signalé la présence d'une couche très fine d'oxyde CuO au-dessus de la couche Cu₂O après des traitements thermiques menés sous air à 150, 200, 300 et 400 °C. De manière analogue, Ramirez *et al.* [154] ont révélé par analyse XPS la présence d'une couche CuO très fine (épaisseur inférieure à 2 nm) au-dessus de l'oxyde Cu₂O après un traitement d'oxydation à 260 °C sous air. Enfin, même pour une température d'oxydation relativement basse de 170 °C sous air, Ybuki *et al.* [160] ont constaté la formation d'une couche CuO très fine sur la surface de Cu₂O. Ils ont ajouté que la couche d'oxyde est constituée principalement de Cu₂O si la température d'oxydation est en dessous d'une

température seuil, de l'ordre de 190 - 200 °C. Au-delà de cette température, le caractère duplex Cu₂O-CuO est renforcé avec l'augmentation de température.

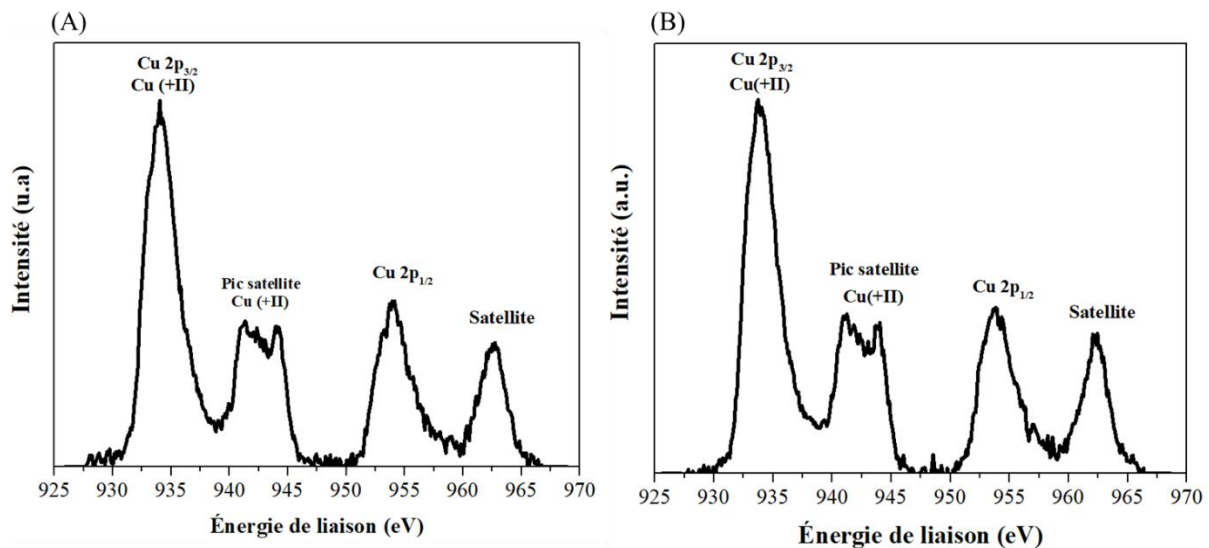


Figure 58 : Analyse XPS de la surface des poudres oxydées (A) à 250 °C et (B) à 280 °C.

En conclusion, au vu des analyses conduites par DRX, Raman et XPS sur les deux lots de poudres oxydées à 250 et 280 °C, il semble que la couche d'oxydes formée en surface des particules soit composée des phases Cu₂O et CuO, cette dernière semblant minoritaire.

Pour compléter ces analyses structurales, la morphologie et la microstructure des couches d'oxydes formées ont été analysées par observations au MEB (après découpe au FIB).

II.3.3.2. Analyses microstructurales et morphologiques

La morphologie des particules de cuivre oxydées à 250 et 280 °C, et en particulier leur surface, ont été observées au MEB (*Figure 59*). Pour les deux lots de poudres, la morphologie sphérique des particules de cuivre est conservée, et aucune agglomération n'est observée après oxydation. En outre, nous constatons que la surface des particules est relativement homogène, ce qui indique une bonne répartition des oxydes formés en surface. A fort grandissement, la couche d'oxydes présente un aspect rugueux, proche de celui observé pour la poudre brute, avec quelques aspérités (de tailles submicroniques). La légère rugosité de surface de la couche d'oxydes est liée à son mode de croissance. Il semble que l'augmentation de la température d'oxydation conduise à accentuer légèrement cette rugosité, probablement en raison de

l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes accompagné d'une croissance des cristallites qui la composent.

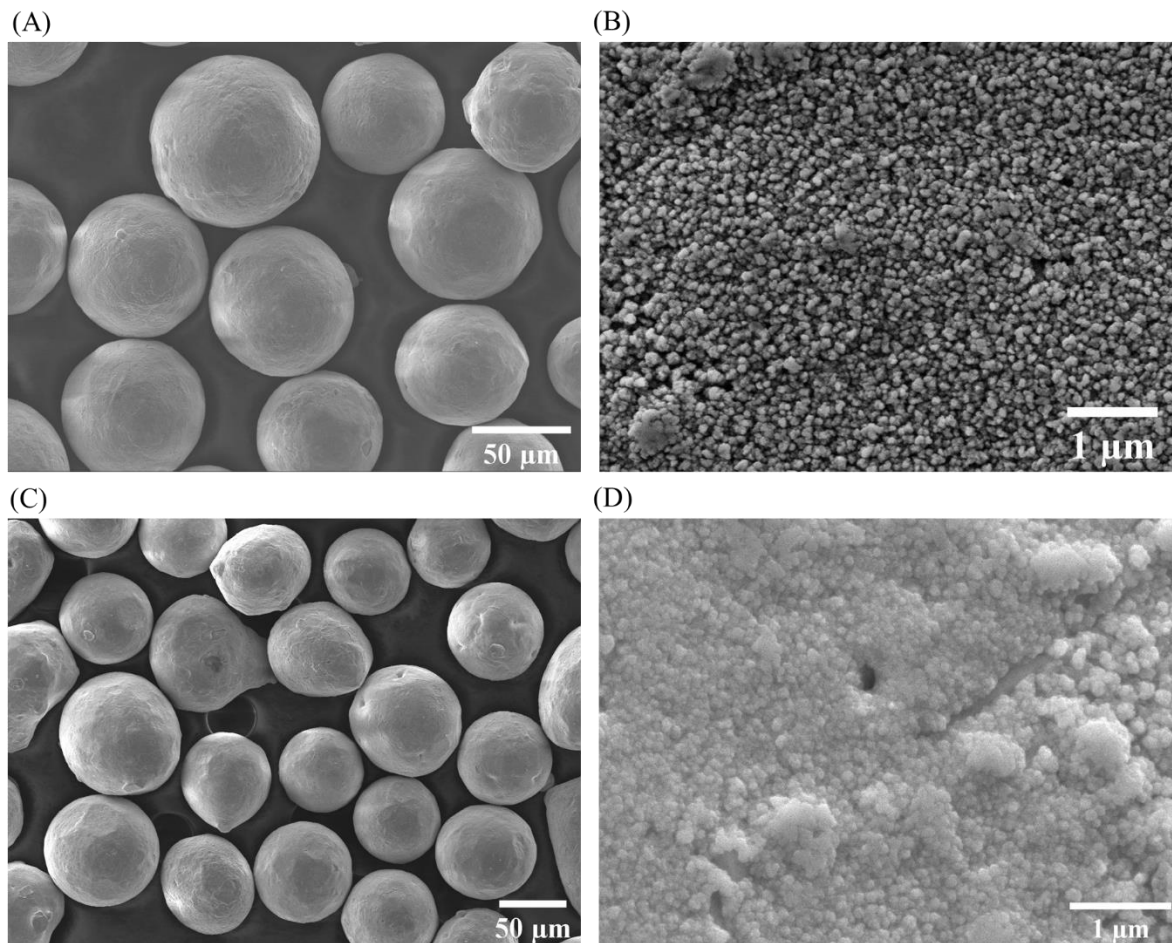


Figure 59 : Micrographies MEB des poudres de cuivre oxydées à 250 °C (A et B) et à 280 °C (C et D) pendant 10 min.

Des observations en coupe des particules oxydées ont été menées après découpes au FIB (**Figure 60**). Nous constatons que la croissance de cette couche d'oxydes est relativement uniforme et couvrante pour les deux lots de poudres. Il est malheureusement impossible de différencier la couche CuO, probablement très fine, de la couche Cu₂O. Les épaisseurs mesurées de la couche d'oxydes sont en moyenne de 185 ± 25 nm et 220 ± 30 nm, respectivement pour les particules oxydées à 250 °C et 280 °C pendant 10 min.

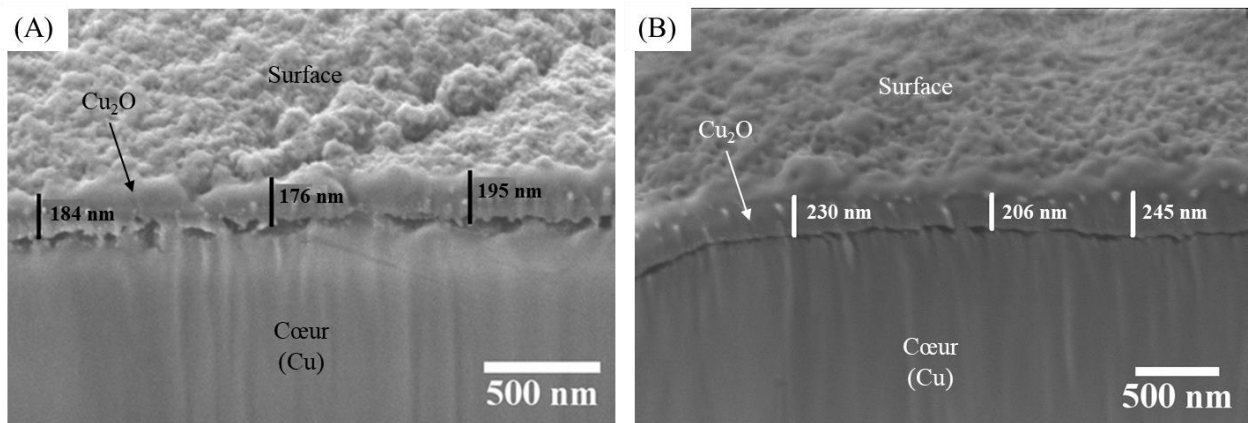


Figure 60 : Observations après découpes au FIB des poudres oxydées à 250 °C (A) et à 280 °C (B) pendant 10 min.

L'évolution de la masse volumique des lots de poudres lors des traitements d'oxydation appliqués est répertoriée dans le **Tableau 7**. La masse volumique diminue légèrement (d'environ 1%) après les traitements d'oxydation. Cette légère baisse est liée à la formation de la couche d'oxydes en surface des particules. L'épaisseur de la couche d'oxydes formée à 280 °C étant supérieure à celle formée à 250 °C, la masse volumique du lot oxydé à 280 °C est légèrement inférieure à celle du lot oxydé à 250 °C.

Tableau 7 : Evolution de la masse volumique au cours des traitements d'oxydation.

	État initial	Après oxydation
Poudre cuivre oxydée à 280 °C	8,82 g/cm ³	8,69 g/cm ³
Poudre cuivre oxydée à 250 °C	8,82 g/cm ³	8,72 g/cm ³

II.4. Conclusion

L'objectif de cette première partie de l'étude a été d'élaborer des matériaux granulaires modèles dont le comportement sous champs électrique et/ou magnétique sera par la suite investigué afin de mieux comprendre les potentiels effets spécifiques induits en frittage SPS. Le matériau choisi est le cuivre compte-tenu de sa stabilité structurale et de ses propriétés électriques remarquables.

Dans cet objectif, une poudre de cuivre commerciale micrométrique a été sélectionnée comme matériau d'étude du fait de la morphologie sphérique de ces particules et de leur taille relativement monodisperse (centrée sur 87 μm en volume après tamisage). Les caractérisations micro-structurales et chimiques conduites ont révélé la présence d'une couche d'oxydes duplex Cu_2O - CuO à la surface des particules. Cette couche superficielle d'oxydes contrôlant le comportement sous champs électrique et électromagnétique de la poudre, il s'avère crucial d'en contrôler l'épaisseur et la composition chimique.

La stratégie développée a donc consisté à définir, dans un premier temps, un traitement de réduction adapté permettant d'éliminer la couche d'oxydes native sans endommager les particules. Une fois le traitement de réduction optimisé, des traitements de ré-oxydation ont été appliqués afin de faire croître une couche d'oxydes tout en maîtrisant son épaisseur et sa composition.

Les conditions optimales du premier traitement de réduction sont constituées d'un traitement thermique à 400 °C pendant 2 h sous une atmosphère réductrice d'argon hydrogénée (2,7% H_2 / 97,3% Ar). Après traitement, la majorité des particules demeure de forme sphérique et de surface lisse. Seules quelques particules isolées présentent un léger gonflement et une fissuration. Cet endommagement au niveau de quelques particules est lié à la présence d'oxydes de cuivre au sein des particules, situés le long des joints de grains. Lors du traitement de réduction, la diffusion de l'hydrogène au sein des particules de cuivre conduit à la réduction de ces oxydes intra-particulaires. Cette réaction intra-particulaire conduit à la formation de vapeur d'eau (H_2O) piégée et à haute pression, suffisante pour former de petites porosités (alignées le long des joints de grains) et microfissures. Ce phénomène, appelé « Hydrogen sickness », demeure toutefois minoritaire dans les conditions de traitement appliquées.

Dans une deuxième phase, deux conditions d'oxydation ont été définies et appliquées à la poudre préalablement réduite : à 250 et 280 °C pendant 10 min sous air sec (20% O_2 + 80% N_2). Les particules des lots traités à 250 et 280 °C présentent des couches d'oxydes couvrantes dont les épaisseurs sont respectivement de 185 ± 25 nm et 220 ± 30 nm. Ces couches en surface sont majoritairement composées d'oxyde Cu_2O , avec la présence d'une très fine couche d'oxyde CuO (comme suggéré par les analyses XPS et Raman).

Chapitre III

Etude du comportement électrique de la poudre cuivre sous courant continu

Chapitre III. Etude du comportement électrique de la poudre cuivre sous courant continu

L'application de traitements adaptés de réduction et d'oxydation a permis d'élaborer trois lots de poudres à base de cuivre (*i.e.* poudres brute, oxydée à 250 °C et oxydée à 280 °C) présentant des caractéristiques physico-chimiques distinctes. La couche d'oxyde présente en surface des particules de cuivre varie en termes d'épaisseur et de composition chimique au sein de ces trois lots de poudres. Ce chapitre est dédié à la caractérisation du comportement électrique sous courant continu (de faible intensité, $I_{\max} = 1$ A) des milieux granulaires à base de cuivre précédemment élaborés. L'objectif est de mieux comprendre l'effet Branly induit lors de l'application d'un courant continu, cet effet étant supposé se produire en frittage SPS.

Après une description du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électriques et du protocole appliqué, l'influence de l'état de pré-oxydation, et donc de l'épaisseur de la couche d'oxydes, sur la réponse électrique sera analysée. Les modifications microstructurales induites par le passage du courant et leur chronologie seront finement étudiées par microscopie électronique (MEB-FIB) afin de mieux comprendre les phénomènes conduisant à la transition électrique observée. En outre, les caractérisations électriques seront effectuées sous chargement mécanique (jusque 300 MPa) afin d'analyser et de tenter d'établir des corrélations entre les caractéristiques morphologiques et microstructurales du milieu granulaire (compacité, nombre de contacts et rayon des contacts entre les particules...) et leur réponse électrique.

III.1. Mise en place d'un protocole expérimental

III.1.1. Description du montage

Un montage expérimental a été mis en place pour mesurer les caractéristiques électriques (courant-tension) des lits de poudres soumis à un courant continu (**Figure 61**). La poudre est versée dans une matrice en téflon avec un diamètre de 10 mm, et est insérée entre deux électrodes en acier inoxydable. Les expériences sont réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique. L'échantillon est relié à un générateur de courant/tension (2601A, Keithley Instr. Inc., Cleveland, Etats-Unis). Ce générateur est capable de délivrer un courant continu maximal de 1 A ou une tension maximale de 40 V. Il permet de générer et de mesurer simultanément un courant et/ou une tension continue avec une grande précision (10 nA / 10

μV). Un programme sous Labview permet de contrôler le générateur *via* une connexion de type de type GPIB. La caractéristique tension-courant (U-I) de chaque échantillon est mesurée en appliquant un balayage imposé de courant continu ($I_{\min} = 0,1 \mu\text{A}$ et $I_{\max} = 1 \text{ A}$) et en mesurant la tension (U) aux bornes des électrodes. La valeur de résistance mesurée (R) est alors obtenue par application de la loi d'Ohm. Le courant est augmenté et diminué par palier, avec un temps entre chaque palier de 0,1s et un total de 200 paliers sur toute la gamme appliquée de courant. Toutes les mesures électriques sont répétées entre 3 et 5 fois pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.

Les essais sont réalisés en utilisant deux configurations mécaniques :

- ***Une première sans charge extérieure appliquée***, dans laquelle la pression de contact entre les électrodes et la poudre est uniquement due au poids de l'électrode supérieure (d'environ 5 N, soit une pression uniaxiale très faible de 0,03 MPa) ;
- ***Une seconde sous compaction uniaxiale***, où les réponses électriques des lits de poudre sont caractérisées en faisant varier la contrainte uniaxiale appliquée entre 0 et 300 MPa. Cette contrainte est imposée à l'aide d'une machine universelle d'essais mécaniques Instron 5969 (Norwood, MA, Etats-Unis). Les échantillons sont comprimés à une vitesse imposée de $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la contrainte souhaitée en utilisant des cellules de charge appropriées (capacités comprises entre 500 N et 50 kN). Pour les faibles contraintes ($\sigma < 40 \text{ MPa}$), la poudre est placée dans une matrice en téflon d'un diamètre de 10 mm. Le chargement en compression est appliqué à vitesse de déplacement imposée jusqu'à la valeur cible. Après déchargement, la mesure électrique est effectuée sans démoulage de l'échantillon en connectant les pistons aux électrodes du générateur de courant continu. Pour les contraintes élevées ($\sigma > 100 \text{ MPa}$), la poudre est placée dans une matrice en acier inoxydable d'un diamètre de 8 mm. Après le cycle de chargement/déchargement en compression, la pastille compactée est démoulée et placée entre deux électrodes en acier inoxydable pour effectuer les mesures électriques.

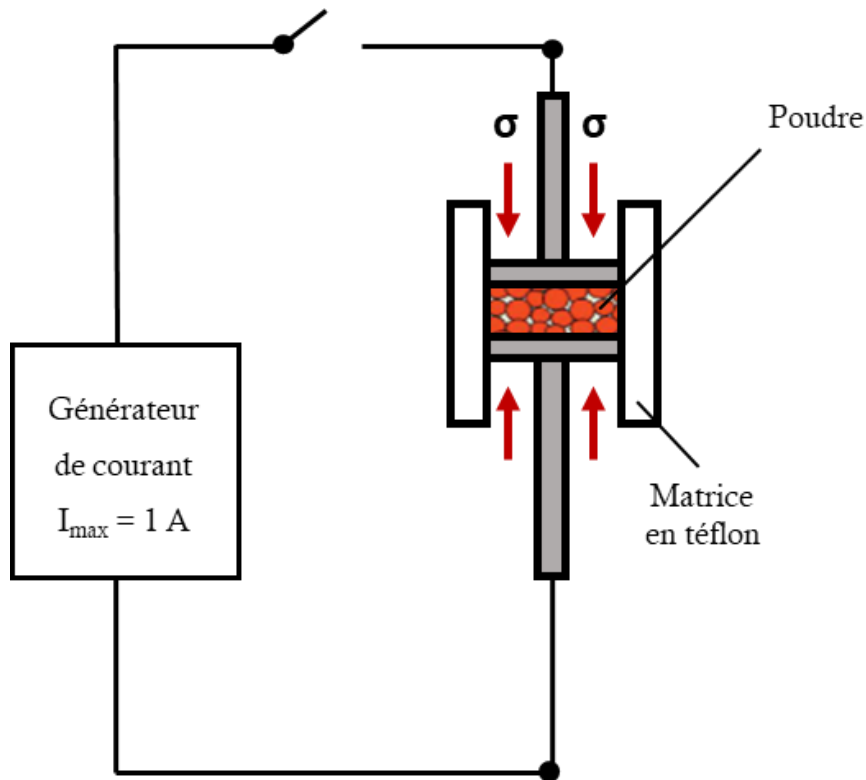


Figure 61 : Schéma de principe du dispositif expérimental de caractérisation électrique en régime continu.

III.1.2. Application d'une étape préalable de réarrangement

L'arrangement des particules au sein d'un empilement granulaire contrôle notamment sa compacité et son nombre de coordination (c'est-à-dire le nombre moyen de contacts d'une particule avec ses voisines). Ces caractéristiques affectent directement les chemins de conduction électrique au sein du milieu granulaire, et donc sa réponse électrique. Afin de maîtriser cet arrangement initial de l'empilement et d'assurer la bonne reproductibilité des mesures électriques réalisées, une étape préalable de réarrangement au moyen d'une table vibrante a été appliquée avant chaque essai.

Ainsi, après introduction de la poudre dans la matrice et un léger tassement à la main pour assurer une répartition la plus homogène possible de la poudre, l'étape préalable de réarrangement a consisté à placer l'ensemble échantillon-électrodes-matrice sur une table vibrante pendant 5 min. Une vibration verticale avec une amplitude de 2 mm à une fréquence de 47 Hz est alors appliquée. Pour la poudre de cuivre, la compacité mesurée après réarrangement est de $63 \pm 1 \%$.

La **Figure 62** présente les caractéristiques U-I mesurées pendant des cycles de courant pour la poudre de cuivre brute, et permet de comparer la dispersion expérimentale obtenue sans et avec cette étape préalable de réarrangement. Huit mesures ont été effectuées pour chaque configuration (avec et sans pré-réarrangement) en suivant le même mode opératoire. Lors de ces essais, l'épaisseur du lit de poudre est fixée à 0,5 mm et la matrice en téflon a un diamètre de 10 mm. En l'absence de pré-réarrangement (**Figure 62A**), la dispersion expérimentale est grande. Celle-ci est marquée par une résistance initiale du milieu granulaire très variable, avec des valeurs de tension initiale pour un courant imposé de 0,1 μA qui s'étalent sur quasiment deux décades (comprises entre 0,5 V et 15 V). Lors de l'augmentation du courant, une transition électrique est observée, marquée par une chute soudaine de tension. Une forte dispersion en termes de tension et de courant mesurés au moment de cette transition est également relevée en l'absence de pré- réarrangement (**Tableau 8**). A l'inverse après pré- réarrangement (**Figure 62B**), les courbes U-I sont quasi-superposées et la dispersion expérimentale est faible.

L'étape préalable de réarrangement semble donc permettre d'obtenir un lit de poudre homogène présentant des caractéristiques microstructurales quasi-identiques pour chaque essai. Elle est primordiale pour assurer une bonne reproductibilité des expériences, et est systématiquement appliquée avant chaque mesure électrique.

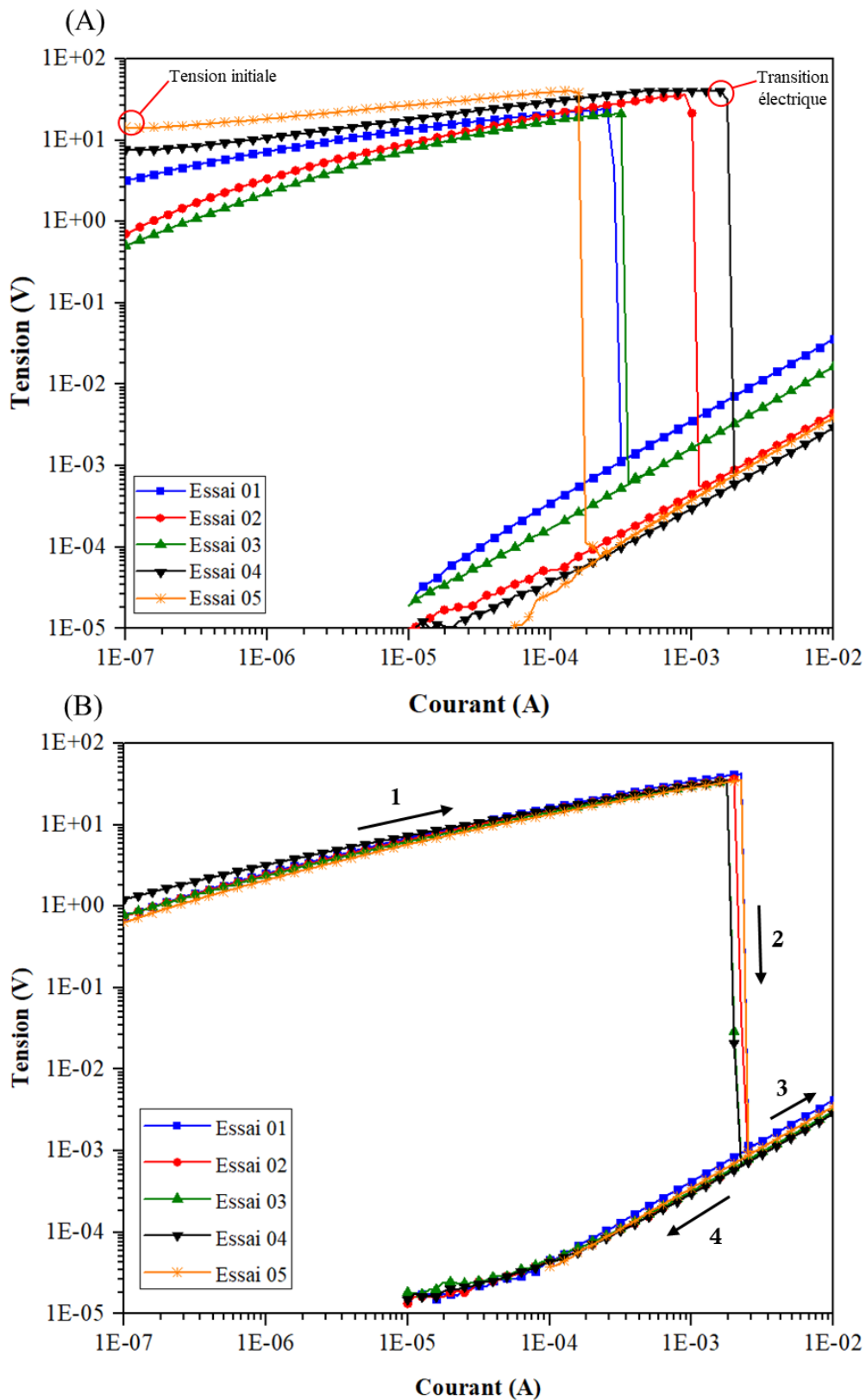


Figure 62 : Caractéristiques typiques $U-I$ (échelle logarithmique) mesurées pendant des cycles de courant jusqu'à 0,01 A pour la poudre de cuivre brute : sans (A) et avec (B) une étape préalable de réarrangement au moyen d'une table vibrante.

Tableau 8 : Dépendance de la tension et du courant au moment de la transition électrique pour la poudre brute sans/avec pré-réarrangement. Chaque mesure a été répétée huit fois.

	Tension (V)	Courant (mA)
Sans pré-réarrangement	30,9 ± 8,4	0,75 ± 0,48
Avec pré-réarrangement	33,4 ± 3,5	1,94 ± 0,25

III.2. Comportement électrique sans chargement mécanique

III.2.1. Caractéristique tension/courant quasi-réversible à faible courant

Les *Figure 63A* et *Figure 63B* présentent les évolutions mesurées de la tension et de la résistance électrique pour la poudre de cuivre brute lors d'un cycle de courant imposé de faible intensité ($< 0,1$ mA). Le contact entre les particules est assuré par le poids de l'électrode supérieure, qui est d'environ 5 N, et aucune charge externe n'est appliquée.

Pour un courant initial de $0,1 \mu\text{A}$, la poudre brute présente une résistance initiale élevée, de l'ordre de $20 \text{ M}\Omega$. Cette résistance initiale (R_0) dépend principalement de la géométrie du lit de poudre (c'est-à-dire de l'épaisseur et du diamètre du milieu granulaire), du procédé de mise en forme affectant l'arrangement des particules au sein de l'empilement (compacité, nombre de coordination...) [76] et du caractère isolant électrique de la couche d'oxyde à la surface des particules de cuivre. Comme montré dans le chapitre 2, cette couche est principalement composée de l'oxyde Cu_2O . Ses propriétés électriques dépendent de sa morphologie (notamment de son épaisseur, de l'ordre de $1,2 \mu\text{m}$ pour la poudre brute) et de sa composition chimique. Toutes ces caractéristiques physico-chimiques du milieu granulaire à base de cuivre déterminent la percolation du courant à travers les microcontacts inter-particulaires.

Lorsque l'on augmente le courant électrique imposé jusqu'à 10^{-4} A (I_{max}), la tension augmente de manière non parfaitement linéaire jusqu'à 20 V (*Figure 63A*). En diminuant ensuite le courant de I_{max} à 10^{-7} A, la caractéristique U-I n'est pas complètement réversible, et est marquée par une courte hystérésis. Au cours de ce cycle électrique à faible courant imposé, une perte de résistance est observée, soit une réduction de 37 % de la résistance initiale (*Figure 63B*).

Les modifications microstructurales conduisant à ce comportement quasi-réversible de la courbe R-I à faible courant seront discutées plus en détails sur la base d'observations MEB fines (*III.2.3.1*).

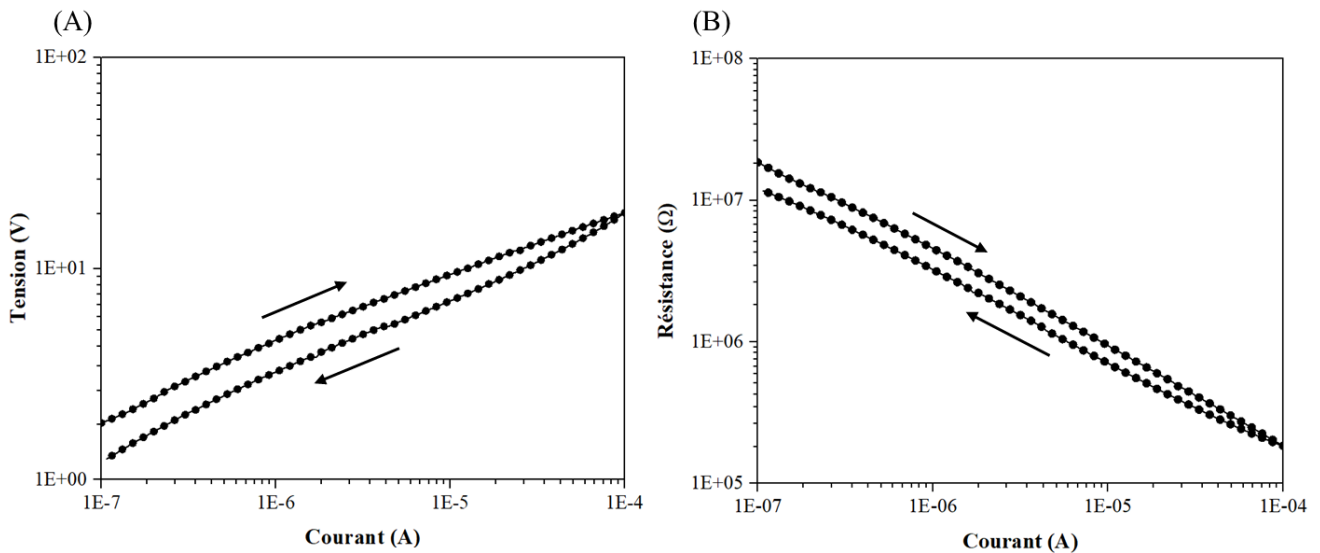


Figure 63 : Caractéristiques typiques *U-I* (A) et *R-I* (B) (échelle logarithmique) pour la poudre de cuivre brute à faible courant imposé (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).

III.2.2. Transition irréversible d'un état isolant à un état conducteur

III.2.2.1. Poudre de cuivre brute

Les *Figure 64A* et *Figure 64B* montrent les caractéristiques typiques *U-I* et *R-I* mesurées en appliquant un cycle de courant jusqu'à 1 A (augmentation puis diminution par paliers du courant entre 0,1 μ A et 1 A) pour la poudre de cuivre brute. La courbe *U-I* révèle plusieurs étapes (indiquées par des flèches sur les figures), qui sont associées à des comportements électriques distincts comme discuté ci-dessous.

1^{er} cycle :

Comme mentionné précédemment, à faible courant (à 0,1 μ A), une résistance électrique élevée, de l'ordre de $10^7 \Omega$, caractérise la poudre brute. Celle est liée à la présence de la couche d'oxyde isolante de Cu_2O de 1,2 μm d'épaisseur à la surface des particules de cuivre brute. Lorsque le courant électrique augmente (jusqu'à 0,1 mA), la tension augmente de manière quasi-linéaire (*stade I*) jusqu'à une valeur maximale de 15,5 V, et est associée en parallèle à

une diminution de la résistance électrique de l'empilement granulaire. Lorsque le courant (I_0) atteint une valeur d'environ 0,2 mA, la tension chute soudainement de 5 ordres de grandeur. Cela révèle une transition d'un état isolant à un état conducteur (*stade 2*) où la résistance électrique du milieu granulaire chute brusquement d'environ 5 décades (**Figure 64B.**). Ensuite, en augmentant encore la valeur du courant jusqu'à 1 A (I_{\max}), la tension augmente à nouveau linéairement, avec une résistance stable inférieure à 1 Ω (*stade 3*). En réduisant le courant à nouveau jusqu'à 10 μA (*stade 4*), la tension diminue linéairement, montrant un comportement parfaitement réversible selon la loi d'Ohm. La résistance du milieu granulaire reste faible (inférieur à 1 Ohm).

Les mesures des courbes U-I ont été répétées cinq fois pour le lot de poudre brute en suivant le même mode opératoire. Les courbes U-I obtenues suivent exactement les mêmes trajectoires que la courbe présentée à la **Figure 64**. Les valeurs moyennes de résistance initiale et de tension de claquage sont respectivement de $22 \pm 5 \text{ M}\Omega$ et $15,6 \pm 2,3 \text{ V}$. Une bonne reproductibilité des résultats est observée, en particulier au niveau de la tension de claquage.

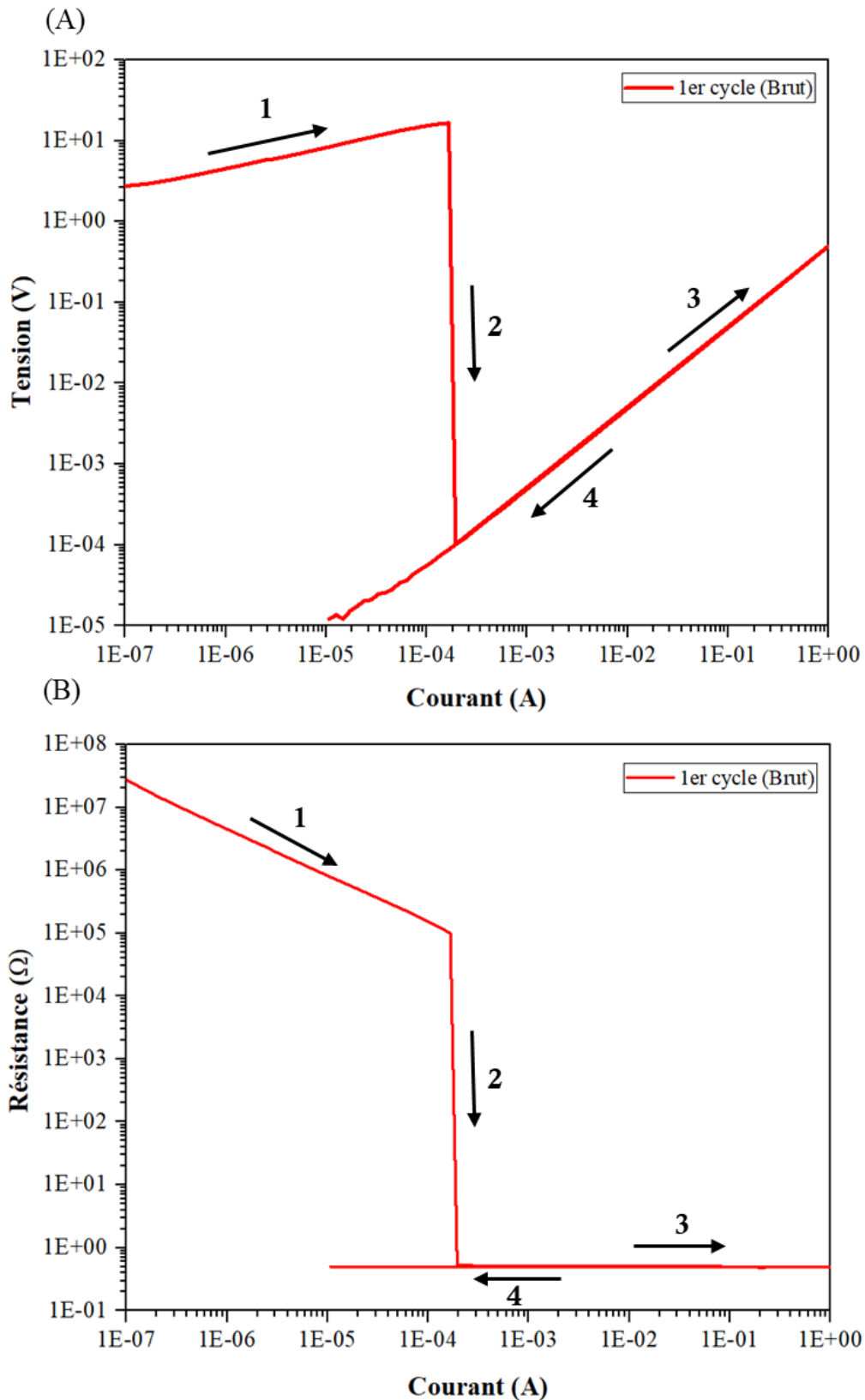


Figure 64 : Caractéristiques typiques $U-I$ (A) et $R-I$ (B) (échelle logarithmique) mesurées pendant des cycles de courant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).

Variation de l'épaisseur du lit de poudre :

Les variations de la résistance initiale et de la tension de claquage ont été évaluées en modifiant l'épaisseur du milieu granulaire pour la poudre brute (**Tableau 9**). Nous constatons que l'épaisseur du lit de poudre a une influence sur ses deux propriétés électriques. En effet, celles-ci augmentent linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon. Cette croissance est liée à l'augmentation du nombre de couches au sein de l'empilement granulaire, et donc du nombre de microcontacts inter-particulaires. Les chemins de conduction traversant le milieu granulaire sont donc plus longs et plus résistifs. Comme la tension de claquage macroscopique croît linéairement avec l'épaisseur de l'échantillon, cela suggère que la tension de claquage microscopique aux interfaces entre particules adjacentes reste relativement constante dans toutes ces expériences. Ces dépendances linéaires montrent à nouveau la reproductibilité et la robustesse du protocole expérimental appliqué.

Tableau 9 : Dépendance de la résistance initiale et de la tension de claquage à l'épaisseur du milieu granulaire pour la poudre brute. Chaque mesure a été répétée cinq fois.

Épaisseur de l'échantillon (mm)	Résistance initiale (M Ω)	Tension de claquage (V)
0,50 \pm 0,01	52 \pm 8	33,4 \pm 3,5
0,40 \pm 0,01	35 \pm 10	24,3 \pm 4,3
0,30 \pm 0,01	22 \pm 5	15,6 \pm 2,3

Les **Figure 65A** et **Figure 65B** présentent les caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) mesurées pendant des cycles de courant consécutifs jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute avant et après un choc mécanique.

2nd cycle :

En appliquant un second cycle de courant jusqu'à 1 A (directement après le premier cycle et la transition induite) sur le même empilement granulaire, une courbe U-I parfaitement linéaire et réversible est obtenue pour la poudre brute (**Figure 65A**). La résistance du milieu granulaire reste faible (inférieure à 1 Ω) et stable pendant ce deuxième cycle. Le milieu granulaire conserve donc son caractère conducteur.

Après un choc mécanique :

Cependant, si un choc mécanique de faible amplitude est appliqué à la poudre brute, le milieu granulaire retrouve son état isolant initial avec une résistance élevée ($10^7 \Omega$). Cela montre que le phénomène précédent n'est pas entièrement réversible (l'état conducteur n'est pas conservé).

En appliquant un nouveau cycle de courant, la courbe U-I relevée est presque superposée à celle mesurée lors du premier cycle (**Figure 65**). A partir de $0,1 \mu\text{A}$, la tension aux bornes du compact granulaire croît d'abord jusqu'à la tension de claquage (15,5 V) où la poudre devient conductrice. La chute de la résistance est du même ordre de grandeur (comme le montre le *stade 2* de la **Figure 65B**). Après la transition, l'augmentation et la diminution du courant donnent lieu à une dépendance ohmique de la courbe U-I.

Comme indiqué précédemment dans le **chapitre I**, Falcon *et al.* [73], [74] ont caractérisé les propriétés électriques d'un milieu granulaire composé de particules de cuivre commerciales similaires sous faible contrainte uniaxiale appliquée (jusqu'à 20 MPa). Ils ont constaté un comportement électrique semblable, caractérisé par une diminution non-linéaire de la résistance avant un passage « *brutal* » d'un état isolant à un état conducteur au-delà d'une valeur de tension critique. Quelle que soit la contrainte appliquée, ils ont remarqué que le seuil de transition correspond toujours à la même puissance dissipée. Ils suggèrent que la transition provient probablement d'une instabilité thermique. Ils font l'hypothèse que cette transition est liée à des processus électro-thermiques se produisant au niveau des microcontacts inter-particulaires, ce qui conduit à la rupture électrique de la couche d'oxyde sur la surface des particules métalliques et à la formation des microsoudures.

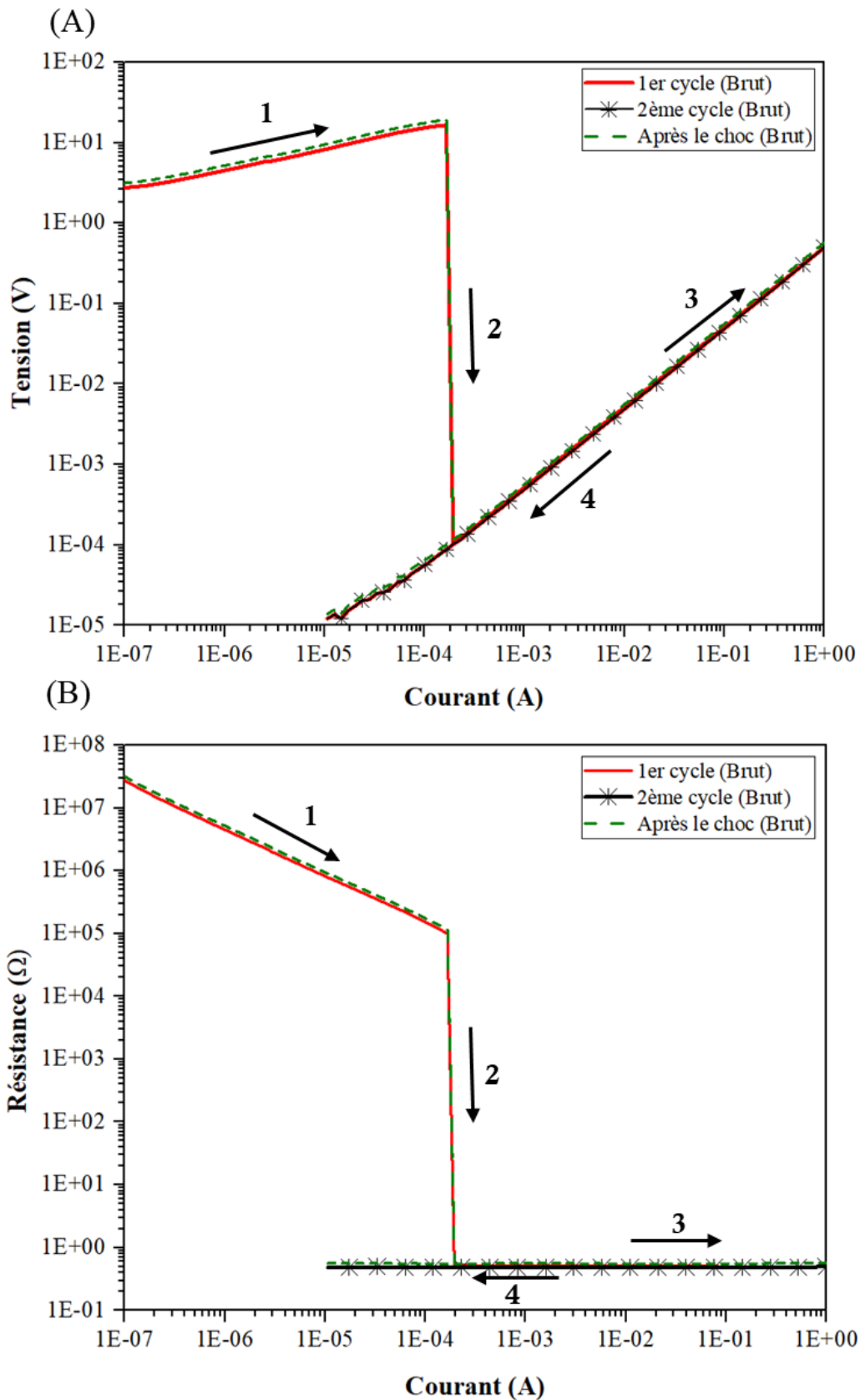


Figure 65 : Caractéristiques typiques $U-I$ (A) et $R-I$ (B) (échelle logarithmique) mesurées pendant des cycles de courant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute avant et après un choc mécanique (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).

III.2.2.2. Poudres oxydées

Des caractérisations électriques identiques ont été effectuées pour les poudres de cuivre oxydées à 250 et 280 °C (**Figure 66**). Les résistances initiales des deux poudres oxydées sont mille fois plus faibles que celles de la poudre brute (**Tableau 10**). Etant donné que la morphologie et la distribution granulométrique des particules des poudres étudiées sont strictement identiques ainsi que l'étape préalable de réarrangement appliquée avant les caractérisations électriques, cela signifie que les caractéristiques microstructurales des particules et du compact granulaire (*e.g.* compacité, nombre de coordination) sont très similaires. Par conséquent, la différence observée de résistances initiales entre les trois lots de poudres est principalement régie par les propriétés électriques de leurs couches respectives d'oxyde. En effet, la composition chimique de la couche d'oxyde pourrait varier légèrement en raison de l'atmosphère distincte (*i.e.* pression partielle d'oxygène) appliquée lors des traitements d'oxydation utilisés pour l'élaboration des poudres oxydées par rapport à celle rencontrée lors de l'élaboration de la poudre brute. En comparant maintenant les deux poudres oxydées, comme attendu, la poudre oxydée à 250 °C est moins résistante que celle traitée à 280 °C. Sa résistance initiale est diminuée d'environ 17 %, ce qui est strictement proportionnel à la réduction de l'épaisseur de Cu₂O (respectivement 185 nm vs. 220 nm). Cette observation suggère que la résistivité électrique intrinsèque des couches d'oxyde, et donc leur composition chimique, est semblable pour les deux poudres oxydées.

Lorsque le courant augmente (*stade 1*), la différence de résistance entre les deux poudres oxydées est maintenue. Pour obtenir la transition vers un état conducteur (*stade 2*), leurs valeurs de claquage électrique sont assez élevées (en tension et en courant) par rapport à celles mesurées pour la poudre brute (**Tableau 10**). Leurs valeurs de tension de claquage (environ 37 V) sont doublées par rapport à celle de la poudre brute (15 V). Par conséquent, il est nécessaire d'appliquer un courant plus élevé pour obtenir la transition pour les poudres oxydées, malgré leurs épaisseurs plus faibles de couches d'oxyde. Comme discuté ci-dessus lors de la comparaison de leurs valeurs de résistance initiale, ceci est probablement attribué à la différence de composition chimique de leurs couches d'oxyde (poudres oxydées vs. poudre brute). En comparant maintenant les deux poudres oxydées, la légère diminution de l'épaisseur de l'oxyde conduit à une faible réduction des valeurs de claquage.

Après la transition électrique (*stades 3 et 4*), la caractéristique U-I est linéaire et la résistance demeure faible pour les deux poudres oxydées.

Enfin, en appliquant un second cycle de courant jusqu'à 1 A directement après le premier cycle ou après un choc mécanique, les poudres oxydées présentent des comportements similaires à ceux de la poudre brute. Ces résultats ne sont pas affichés à la **Figure 66** pour des questions de lisibilité (les caractéristiques U-I typiques des poudres oxydées sont incluses dans l'**Annexe 2**).

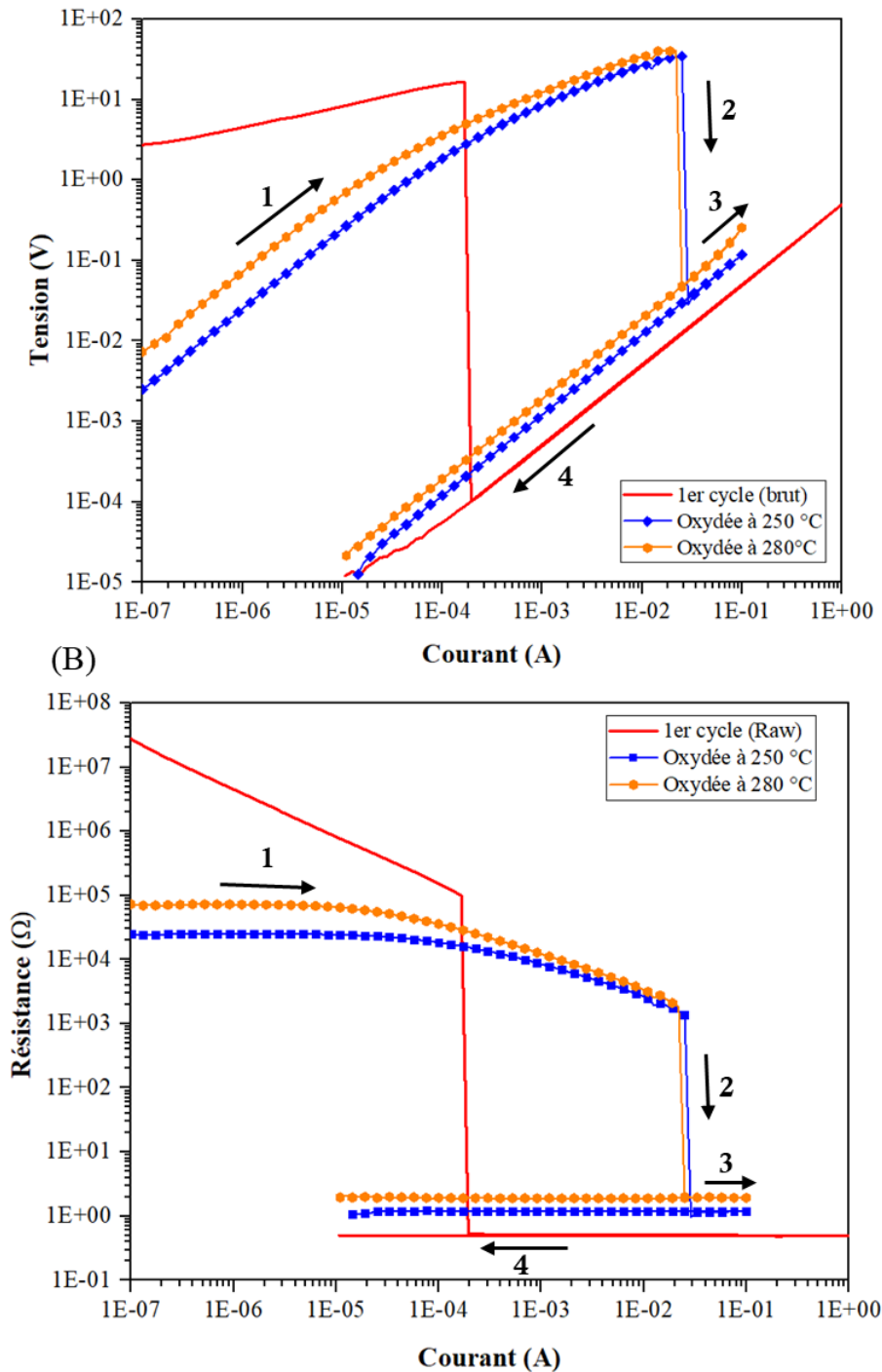


Figure 66 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées lors de cycles de courant jusqu'à 1 A pour les poudres de cuivre brute et oxydées (épaisseur des échantillons de 0,30 mm).

Tableau 10 : Résistance initiale et caractéristiques de claquage électrique pour les poudres brute et oxydées. L'épaisseur des échantillons est de 0,30 mm.

Poudre	Résistance initiale (MΩ)	Courant de claquage (mA)	Tension de claquage (V)
Oxydée à 250 °C	0,042 ± 0,030	23,0 ± 3,5	36,5 ± 3,6
Oxydée à 280 °C	0,051 ± 0,020	25,4 ± 4,9	37,0 ± 3,5
Brute	22 ± 5	0,32 ± 0,12	15,6 ± 2,3

III.2.3. Évolutions microstructurales au sein du milieu granulaire et leur chronologie

Afin de bien comprendre les évolutions microstructurales et leur chronologie au sein des lits de poudre de cuivre pendant l'application des cycles de courant continu, des investigations MEB minutieuses ont été réalisées aux différents stades de comportement électriques observés.

III.2.3.1. Microstructure après le comportement quasi-réversible à faible courant (stade 1)

Dans un premier temps, des observations MEB ont été réalisées après un cycle de faible courant (jusqu'à 0,1 mA pour la poudre brute) afin d'analyser les modifications microstructurales à l'origine de la diminution de résistance induite et du comportement non parfaitement réversible (quasi-réversible). Les micrographies MEB révèlent que le passage du courant électrique dans le lit de poudre conduit à la formation de « *spots* » au niveau des microcontacts entre les particules de cuivre (**Figure 67A**). La taille de ces spots est approximativement de quelques micromètres de diamètre (**Figure 67B**). De plus, comme le montre la **Figure 67A**, la majorité de ces *spots* sont préférentiellement situés le long du périmètre de la zone de contact entre deux particules adjacentes. Cette distribution spatiale n'est pas en accord avec la représentation schématique de Falcon *et al.* [70] qui suppose une distribution aléatoire de ces spots au niveau des microcontacts.

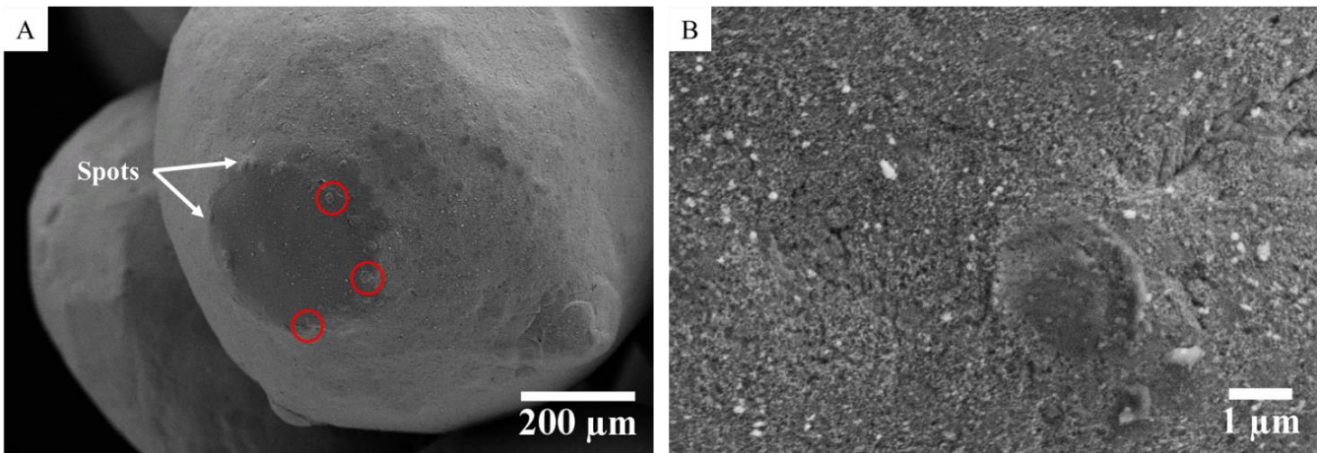


Figure 67 : Observations MEB de la poudre brute après application d'un faible courant continu jusqu'à 0,1 mA (stade 1) : (A) spots (encadrés en rouge) situés le long du périmètre de la zone de contact entre deux particules adjacentes ; (B) fort grossissement d'un spot

Cette observation peut être expliquée par une densité de courant plus élevée le long de ce périmètre en raison de la constriction géométrique des lignes de courant, tel que représenté sur la **Figure 68**. En effet, en assimilant le contact électrique entre deux particules adjacentes à une constriction de rayon a dans un tube de courant tel que défini par Holm [161], il est montré que la densité de courant le long du rayon de contact (r) est donnée par :

$$J(r) = \frac{I}{2\pi a} \cdot \frac{1}{\sqrt{a^2 - r^2}} \quad (14)$$

où I est l'intensité du courant total circulant dans la jonction. Cette distribution spatiale suggère que le flux de courant est plus important sur les bords des zones de contacts inter-particulaires. Son intégration montre que seule la moitié du courant traverse un disque de $0,866a$ de diamètre. De plus, le long de ce périmètre, il semble que le courant circule de manière non uniforme et préférentielle à travers ces spots, probablement à cause d'effets de rugosité locale et de variations localisées de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le rayon de ces spots étant de l'ordre de quelques micromètres, même un courant de faible intensité les traversant équivaut à une forte densité de courant (supérieure à quelques dizaines d'Ampères par mm^2), ce qui peut éventuellement conduire à une fusion locale par effet Joule. Mais même sans aller jusqu'à cet extrême, l'agrandissement de la surface de contact par effet thermomécanique et l'augmentation rapide de la conductivité électrique de la couche d'oxyde de type semi-conducteur (Cu_2O) avec la température [139], [140], [162] sont à l'origine de la thermo-dépendance de la résistance de contact. Lorsque le courant augmente, l'échauffement local au niveau de ces spots génère une diminution de la résistance locale. Ces points représentent donc le chemin de résistance

électrique le plus faible, et leur formation conduit à la réduction mesurée de la résistance électrique totale.

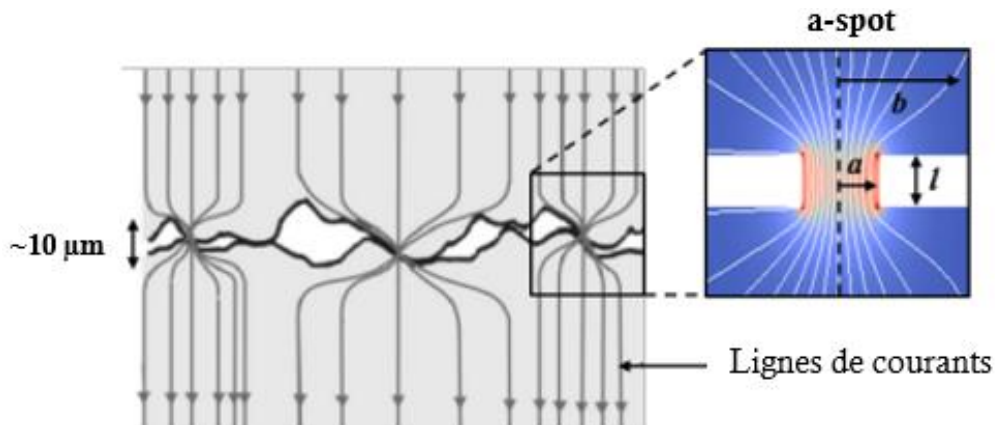


Figure 68 : Schéma d'un contact électrique entre deux surfaces à l'échelle microscopique et distribution des lignes de courant au niveau d'un spot [163].

III.2.3.2. Microstructure après la transition électrique (stades 3-4)

La **Figure 69** montre des clichés MEB de la poudre de cuivre après l'application d'un cycle de courant continu allant jusqu'à 1 A. Après la transition d'un état isolant à un état conducteur, des amas de particules de cuivre soudées sont présents dans le milieu granulaire (**Figure 69A**). Ces amas sont distribués de manière non uniforme dans le lit de poudre. Les particules au sein de ces amas semblent avoir été partiellement soudées. A fort grossissement, des micro-ponts entre les particules adjacentes sont constatés (**Figure 69B**). La taille de ces micro-ponts est comprise entre 10 et 15 µm (**Figure 69C**). Au niveau de ces micro-ponts, la couche d'oxyde n'est plus présente. Ils correspondent donc à des liaisons métal-métal. La sublimation localisée de la couche d'oxyde et la formation de ces chemins de conduction permettent la transition vers le comportement purement ohmique observé aux *stades 3-4*.

Ces observations sont en accord avec les travaux de Falcon et *al.*[70], ces auteurs ayant caractérisé ce claquage électrique dans une configuration géométrique simple en 1D de billes en acier inoxydable. Cette transition provient d'un couplage électro-thermique au niveau des zones de contact entre les particules, conduisant à la formation de micro-soudures locales par effet Joule [70]. L'équation de Kohlrausch [164] établit ce couplage électro-thermique :

$$T_m^2 - T_0^2 = \frac{U^2}{4L} \quad 15$$

où T_m est la température maximale atteinte au niveau du microcontact, T_0 la température initiale, L la constante de Lorentz ($2,45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$) et U la tension locale. Cette relation

permet d'estimer la tension locale au niveau des microcontacts nécessaire pour atteindre la température de sublimation de la couche d'oxyde (environ 1800 °C [165]). Ainsi, au-delà d'une tension locale de 0,6 V, la température du contact dépasse le point de sublimation de la couche d'oxyde, ce qui conduit à un contact métal-métal. Des chemins électriques parfaitement conducteurs sont alors créés entre les particules de cuivre.

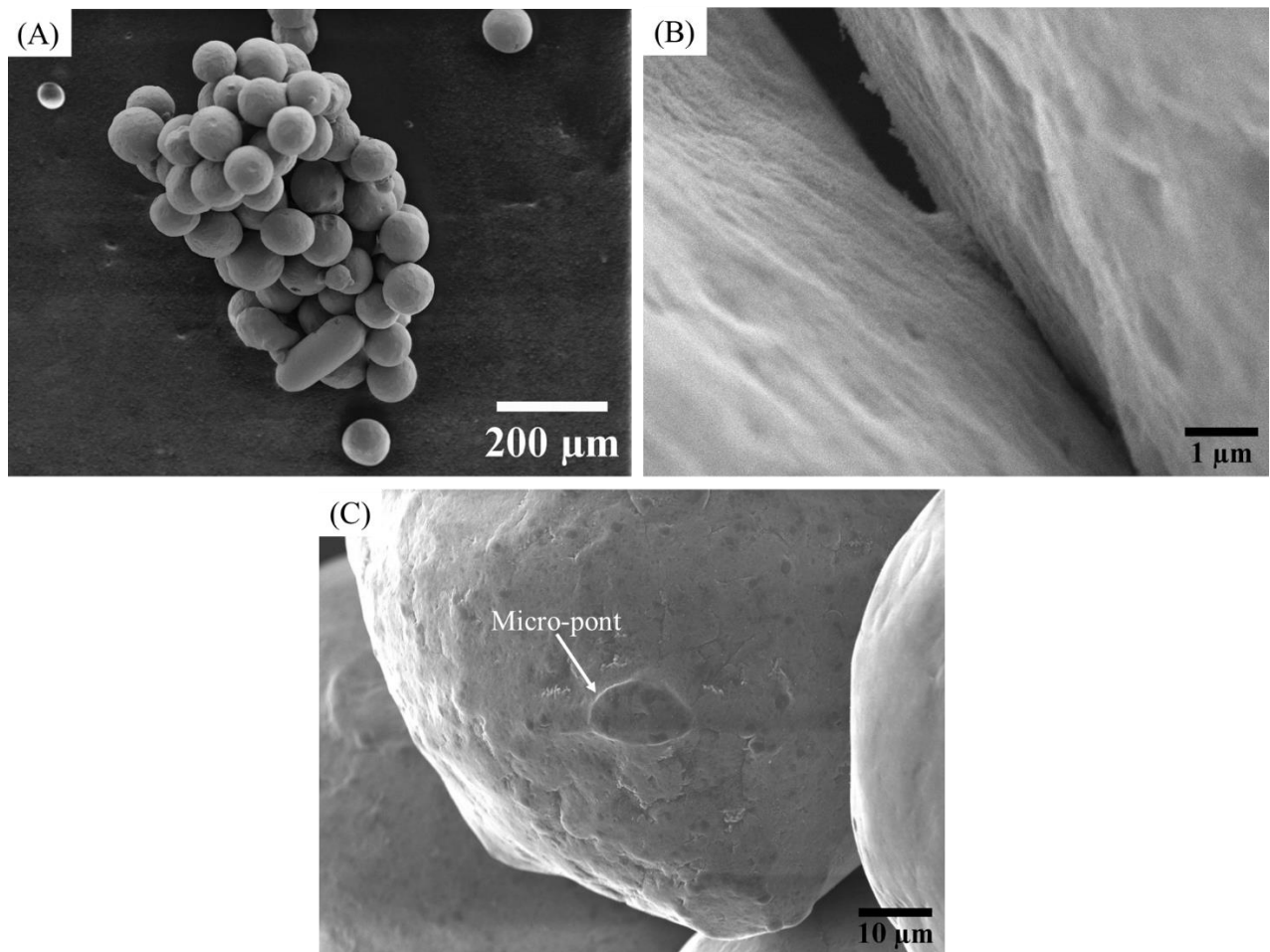


Figure 69 : Observations MEB de la poudre brute après application d'un courant continu jusqu'à 1 A (stades 3-4) : (A) amas de particules de cuivre ; (B et C) micro-ponts au niveau des zones de contacts inter-particulaires.

L'approche développée ici, couplant caractérisations électriques et observations MEB aux différents stades de comportement électriques, donne un nouvel éclairage sur l'évolution microstructurale du milieu granulaire sous courant continu. Il apparaît que la surface des « spots » formés en périphérie des zones de contacts inter-particules au cours du *stade 1* augmente avec le passage du courant électrique à travers celles-ci jusqu'à la formation de micro-soudures entre les particules après destruction de la couche d'oxyde aux interfaces. Elle favorise

la formation de chemins électriques conducteurs, ce qui assure le passage d'un état isolant à un état conducteur (*stade 2*). La présence de ces micro-ponts métal-métal et la forte conductivité du cuivre inhibent tout échauffement local supplémentaire par effet Joule. Cela explique le comportement parfaitement réversible des courbes U-I pendant les *stades 3 et 4*, où la taille finale des micro-ponts ne varie plus significativement avec le flux de courant. Enfin, étant donné que la taille de ces micro-ponts est relativement petite (autour de la dizaine de micromètres), la consolidation du milieu granulaire est faible. Par conséquent, tout choc mécanique peut les rompre, ramenant l'empilement granulaire à l'état initial isolant marqué par une résistance électrique très élevée.

III.3. Effet d'un chargement mécanique sur le comportement électrique

Des caractérisations électriques de la poudre brute ont également été réalisées lorsque le lit de poudre est soumis à une contrainte uniaxiale dans une matrice rigide, telle qu'appliquée lors de traitements SPS. L'objectif est d'analyser comment la pression appliquée altère la réponse électrique par la modification des caractéristiques microstructurales (*e.g.* densité relative, rayon de contact entre particules adjacentes...). Des essais à des niveaux de contraintes variables ont été effectués. Une distinction est opérée entre les essais à faibles charges, pour lesquels la déformation plastique des particules de cuivre est limitée, et ceux à fortes charges.

III.3.1. Pour les faibles charges

Pour les essais à faibles charges (c'est-à-dire une contrainte appliquée allant jusqu'à 40 MPa), la poudre brute est versée dans une matrice en téflon de 10 mm de diamètre, avec une épaisseur initiale de l'échantillon de 0,5 mm. La **Figure 70** montre l'évolution mesurée des caractéristiques électriques en fonction de la contrainte appliquée. Comme l'épaisseur de l'empilement granulaire diminue avec la contrainte appliquée, les réponses électriques mesurées sont tracées et comparées en utilisant des variables électriques relatives, c'est-à-dire le champ électrique (*i.e.* la tension divisée par l'épaisseur du lit de poudre mesurée après le cycle de compression) et la densité de courant (*i.e.* le courant mesuré divisé par la surface du lit de poudre) au lieu de la tension et du courant respectivement. Quelle que soit la contrainte appliquée, la réponse électrique est divisée en quatre stades, comme cela avait été déjà observé lors des mesures sans charge appliquée. Lorsque la densité de courant augmente, le champ

électrique augmente. Puis, au-delà d'une valeur critique, une transition d'un état isolant à un état conducteur se produit et la résistance devient très faible (moins de 1Ω).

Comme le montre le **Tableau 11**, la résistivité initiale et le champ de claquage diminuent de manière monotone et forte avec l'augmentation de la contrainte appliquée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Falcon *et al.* [74] [166], [167] qui ont étudié l'influence de chargements appliqués sur la transition électrique se produisant dans une poudre de cuivre d'un diamètre moyen de $100 \mu\text{m}$. Ici, ces propriétés électriques sont quasiment divisées par trois lorsque la contrainte atteint 40 MPa . Leur forte réduction est liée aux modifications des caractéristiques microstructurales des empilements granulaires [79], [168]. La diminution mesurée de la densité relative est une expression physique macroscopique de ces changements microstructuraux. La pression appliquée conduit probablement à une augmentation du nombre de points de contact (c'est-à-dire le nombre de coordination) entre les particules adjacentes. Par conséquent, le courant électrique peut traverser le compact granulaire plus facilement, ce qui réduit la résistivité initiale. De plus, l'application de la pression fait croître les surfaces de contact entre les particules, ce qui favorise la création de micro-ponts lors du passage du courant électrique. Ce point sera discuté ultérieurement sur la base d'observations MEB. En conséquence, le champ de claquage du milieu diminue de manière significative. Ces expériences montrent comment « l'effet Branly DC » dépend fortement de la contrainte appliquée au milieu granulaire.

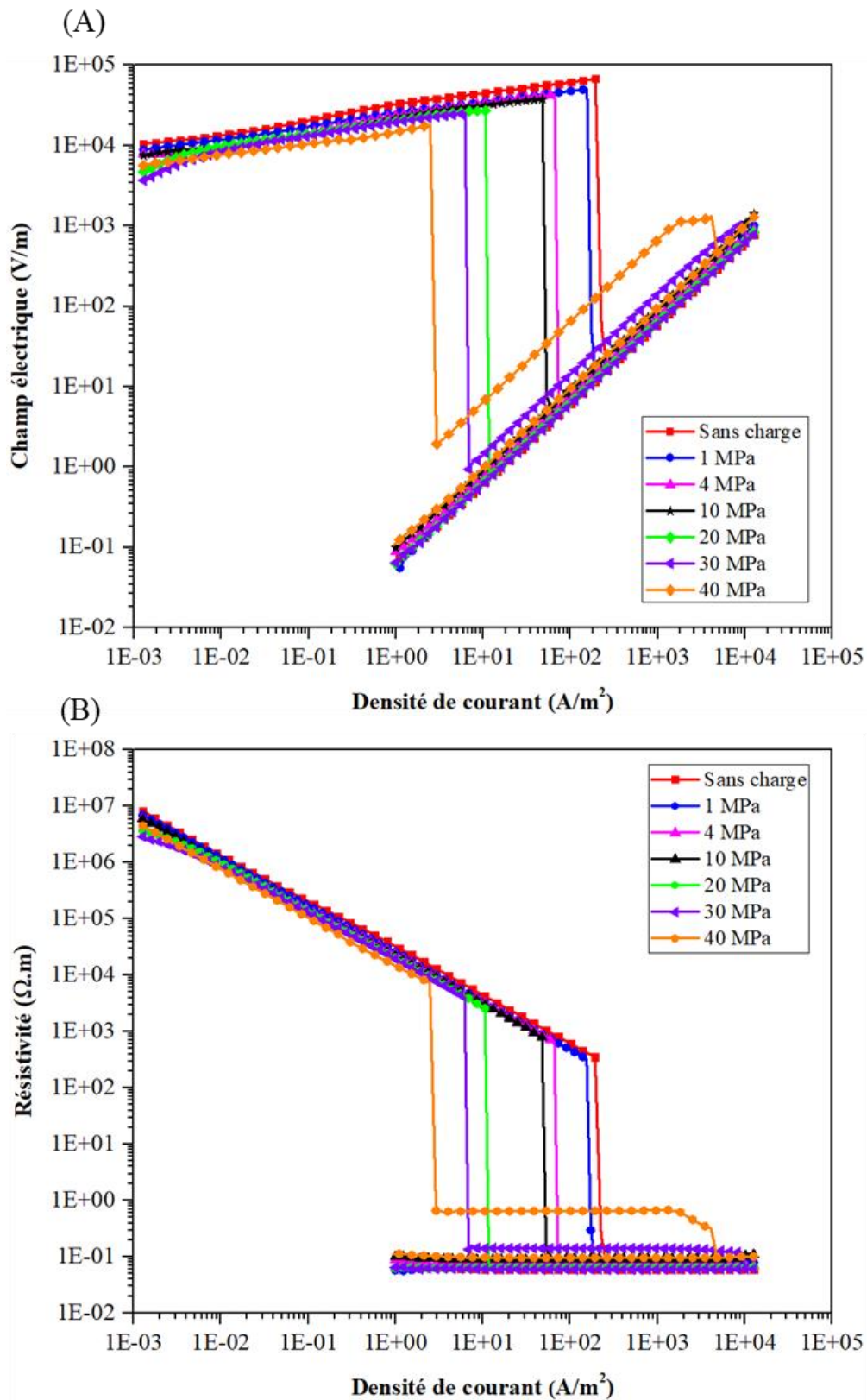


Figure 70 : Évolutions du champ électrique (A) et de la résistivité (B en fonction de la densité de courant pendant des cycles de courant jusqu'à 1 A pour la poudre brute soumise à une faible contrainte uniaxiale allant jusqu'à 40 MPa.

Tableau 11 : Dépendance de la densité relative, de la résistivité initiale et du champ de claquage à la pression appliquée pour la poudre brute. Chaque mesure a été répétée cinq fois.

Contrainte (MPa)	Densité relative (%)	Résistivité initiale (MΩ.m)	Champ de claquage (kV/m)
Sans contrainte	51,7 ± 2,0	387 ± 55	56,6 ± 4,5
1	54,3 ± 1,5	334 ± 28	39,0 ± 5,2
4	56,0 ± 3,5	274 ± 54	34,3 ± 5,1
10	58,5 ± 3,0	239 ± 63	32,4 ± 5,1
20	60,2 ± 1,3	171 ± 16	27,3 ± 3,8
30	63,1 ± 4,0	130 ± 17	24,0 ± 5,3
40	67,1 ± 3,9	115 ± 7	21,7 ± 4,0

III.3.2. Pour les charges élevées

Pour les essais sous charges élevées (c'est-à-dire des contraintes comprises entre 100 et 300 MPa), la poudre brute est versée dans une matrice en acier inoxydable de 8 mm de diamètre, avec une épaisseur initiale de l'échantillon de 1,0 mm. La **Figure 71A** présente l'évolution mesurée du champ électrique en fonction de la densité de courant pour différentes contraintes appliquées. Comme remarqué aux faibles charges, plus la pression appliquée est élevée, plus la transition électrique est rapide. Le champ de claquage chute à environ $17,6 \pm 3,5$ kV/m sous 300 MPa.

Cependant, pour les mesures électriques sous de fortes charges, le champ électrique ne chute pas *via* un saut unique lorsque la densité de courant augmente. En effet, 80 % des essais à charges élevées présentent des chutes soudaines et successives du champ électrique avant d'atteindre l'état conducteur. Par exemple, sur la courbe de l'échantillon compacté à 200 MPa, quatre chutes successives du champ électrique sont détectées. Ces chutes sont d'amplitudes diverses, la première étant toujours la plus intense. Les premiers signes de ce comportement apparaissent à partir dès 40 MPa (**Figure 70**).

Le même comportement est observé sur la courbe de résistivité en fonction de la densité de courant (**Figure 71B**). En effet, l'augmentation de la contrainte appliquée conduit à des chutes successives de la résistivité du milieu granulaire avant d'atteindre l'état conducteur.

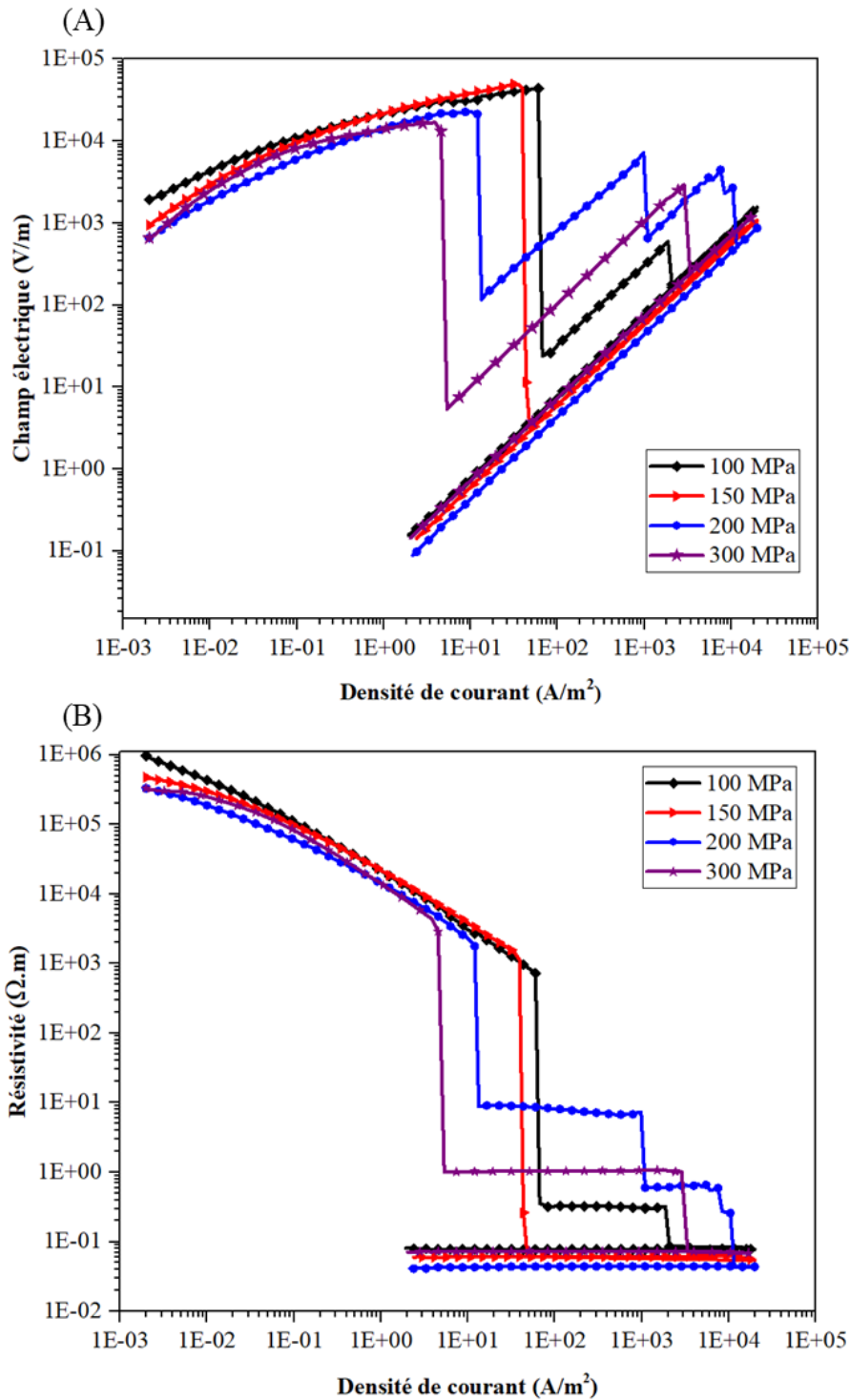


Figure 71 : Évolutions du champ électrique (A) et de la résistivité (B) en fonction de la densité de courant pendant des cycles de courant allant jusqu'à 1 A pour la poudre brute soumise à une forte contrainte uniaxiale (comprise entre 100 et 300 MPa).

La **Figure 72** présente les évolutions mesurées de la densité relative, de la résistivité initiale et du champ de claquage en fonction de la contrainte appliquée pour la poudre de cuivre

brute. Il apparait que la résistivité électrique et le champ de claquage du milieu diminuent lorsque la densité relative augmente avec la contrainte appliquée. En effet, l'augmentation de la force appliquée entraîne à la fois une augmentation du nombre de points de contact entre les particules de cuivre et fait également croître les surfaces de contacts inter-particulaires. Ceci conduit à la réduction de la résistance du milieu.

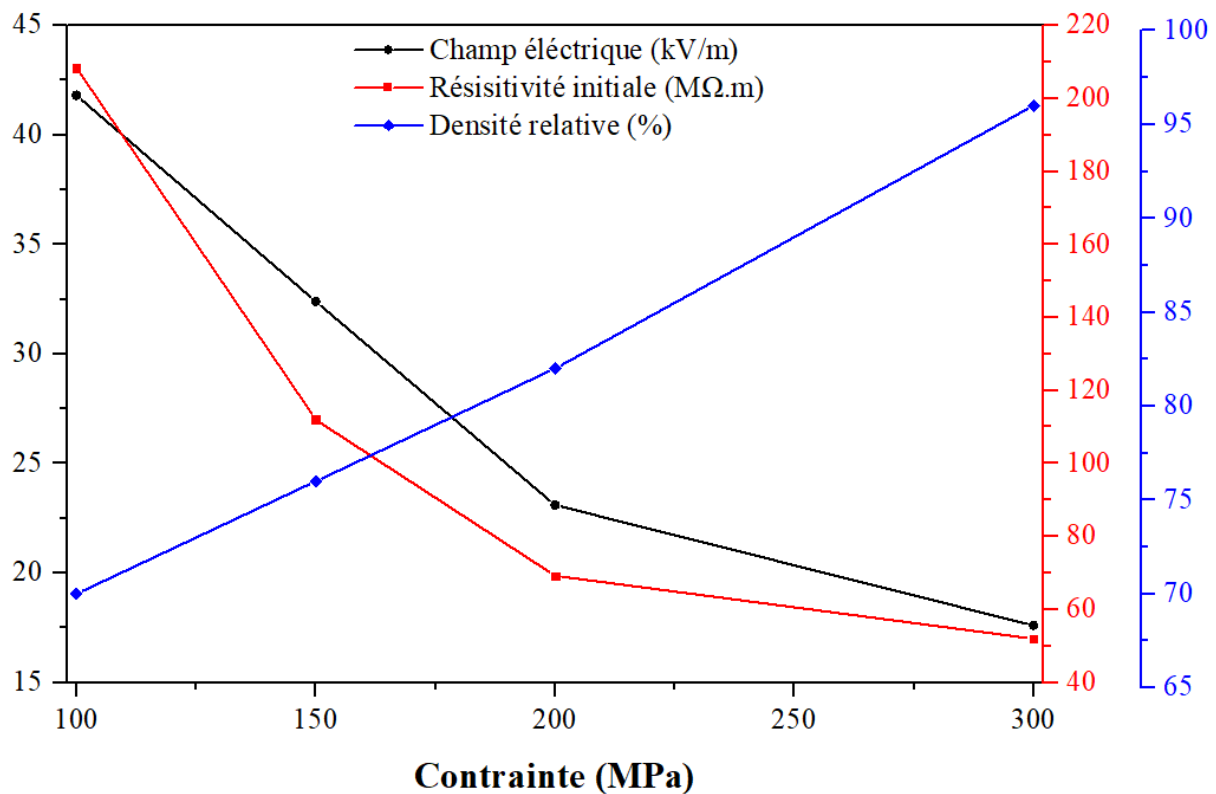


Figure 72 : Dépendances de la densité relative, de la résistivité initiale et du champ de claquage à la pression appliquée pour la poudre brute.

III.3.3. Etat de surface et microstructure

L'état de surface des lits de poudre de cuivre compactés à froid a été caractérisé par un microscope interférométrique ZoomSurf 3D de la société Fogale Nanotech (Nîmes, France). La **Figure 73** présente l'état de surface type d'un empilement compacté sous 300 MPa. Cela révèle que les zones de contact entre les particules de cuivre sont de grande taille, de plusieurs dizaines de micromètre de diamètre. Par ailleurs, plus la contrainte appliquée augmente, plus la rugosité des zones de contacts inter-particulaires diminue (**Tableau 12**). Cet agrandissement des surfaces de contacts entre particules et la réduction de la rugosité aux interfaces sont liés à l'écrasement du cuivre sous ces fortes contraintes. Cette évolution des surfaces de contacts

inter-particulaires favorise probablement la formation de micro-soudures locales, et la transition électrique associée.

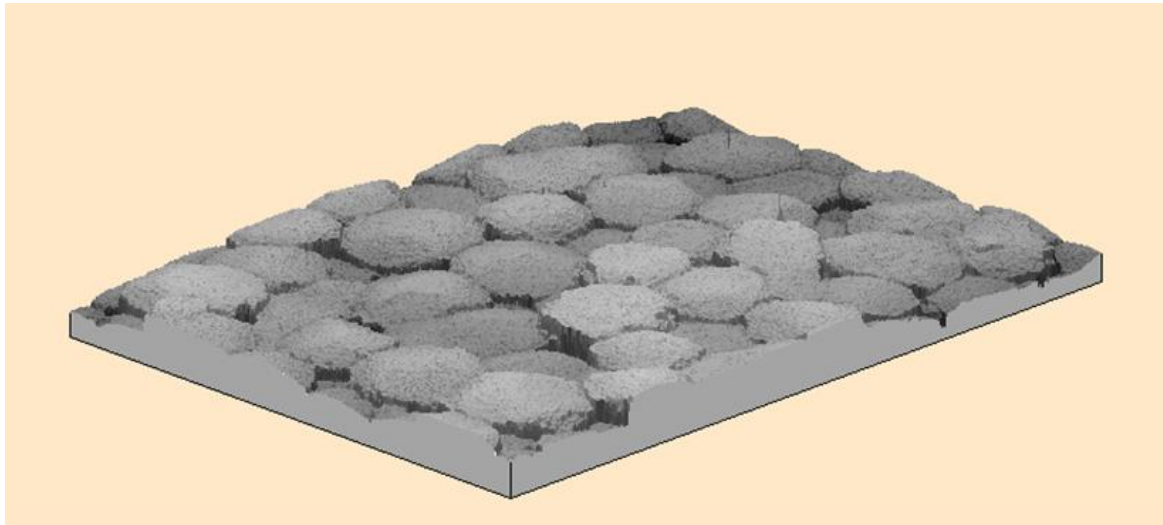


Figure 73 : Représentation 3D de la surface d'un empilement granulaire de cuivre compacté à 300 MPa.

Tableau 12 : Evolution de la rugosité moyenne (R_a) des zones de contacts inter-particulaires en fonction de la contrainte appliquée.

Contrainte (MPa)	Rugosité moyenne arithmétique (μm)
100	$3,9 \pm 0,3$
200	$3,4 \pm 1,1$
300	$3,0 \pm 1,1$

La **Figure 74** présente une comparaison des morphologies de surface des particules de cuivre pour des pressions croissantes appliquées sur les empilements granulaires. À une faible contrainte de 30 MPa (**Figure 74A**), il apparaît que la plupart des particules demeurent quasi-sphériques, avec quelques traces de déformation plastique à la surface de certaines particules. Les surfaces de contact sont de forme circulaire, avec un diamètre de l'ordre de 12 μm . L'augmentation de la contrainte à 200 MPa (**Figure 74B**) conduit à l'élargissement des surfaces de contact. Elles restent circulaires, avec des diamètres de l'ordre de 35 μm . Cependant, à l'intérieur de celles-ci, quelques microfissures sont détectées dans la couche d'oxyde. Pour une contrainte plus élevée de 300 MPa (**Figure 74C**), toutes les particules sont facettées, et les surfaces de contact sont planes avec une largeur d'environ 50 μm . En effet, avec l'augmentation

de la pression appliquée, la déformation plastique des particules de cuivre devient généralisée, et la forme des faces aplaties se transforme en polygone. A fort grossissement (*Figure 74D*), une microfissuration généralisée à la surface des particules est constatée. Les fissures sont visibles aussi bien à l'intérieur des surfaces de contact qu'en périphérie. Ces microfissures s'étendent et s'élargissent avec l'augmentation de la pression.

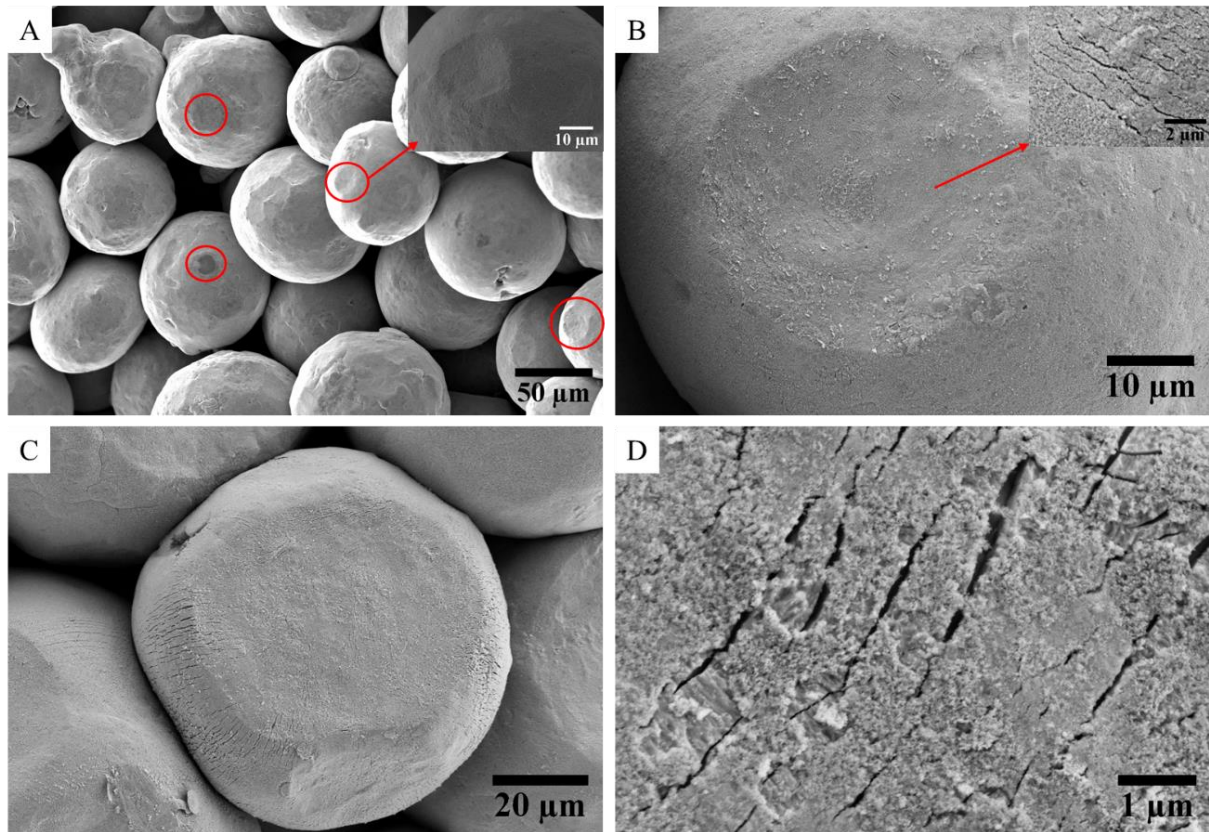


Figure 74 : Microstructures des empilements granulaires compactés sous différentes contraintes uniaxiales : A) à 30 MPa ; B) à 200 MPa ; C et D) à 300 MPa.

Sur la base de ces observations MEB, il semble que la diminution du champ de claquage avec l'augmentation de la pression appliquée soit corrélée à une augmentation des surfaces de contact entre les particules de cuivre. Au-delà de 40 MPa, cette augmentation de la surface est associée à une microfissuration de la couche d'oxyde aux interfaces entre les particules de cuivre. L'endommagement local de cette couche isolante favorise la formation de chemins conducteurs autour de ces microfissures. Ce phénomène local pourrait expliquer la transition électrique discontinue, caractérisée par des chutes successives du champ électrique (*Figure 70* et *Figure 71*) avant une transition stable et généralisée à un état parfaitement conducteur.

En conclusion, des investigations approfondies de la réponse électrique de milieux granulaires à base de cuivre ont été menées dans cette section. Les effets de l'état de pré-oxydation et de la charge mécanique ont été analysés sur l'effet Branly induit pour des courants continus appliqués relativement faibles. Les corrélations entre les comportements électriques mesurés et les caractérisations fines des microstructures par MEB ont permis une meilleure compréhension des mécanismes de conduction impliqués et leur chronologie.

III.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'effet Branly qui se produit dans un milieu granulaire à base de cuivre soumis à un courant continu de faible intensité. Cet effet correspond à une transition électrique d'un état isolant à un état conducteur sous un courant croissant. Les lits de poudre étudiés sont composés de particules de cuivre sphériques d'un diamètre moyen de 87 μm . Des traitements de réduction-oxydation appropriés ont été appliqués pour contrôler l'état de pré-oxydation de ces particules de cuivre, notamment l'épaisseur de la couche d'oxyde à leur surface (comprise ici entre 185 et 1200 nm). De plus, l'effet Branly a été étudié en faisant varier la charge mécanique appliquée au milieu granulaire. Les réponses électriques mesurées ont été corrélées à des observations minutieuses au MEB afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction impliqués et leur chronologie.

A faible courant, la réduction de la résistance est induite par la formation de spots, préférentiellement situées le long du périmètre des zones de contact entre les particules de cuivre en raison d'une densité de courant plus élevée. Lorsque le courant augmente, ces spots s'agrandissent jusqu'à la rupture électrique de la couche d'oxyde isolante au niveau des microcontacts entre certaines particules. Cela conduit à la transition électrique marquée par la formation des microsoudures, d'une dizaine de micromètre de diamètre, entre les particules de cuivre. La présence de ces micro-ponts métal-métal associée à la forte conductivité du cuivre inhibent un échauffement local supplémentaire par effet Joule. Cela explique le comportement U-I parfaitement réversible après la transition électrique.

Les mesures réalisées sur des lots de poudres pré-oxydés (issus de traitements d'oxydation contrôlés) révèle que la composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxyde affectent directement sa résistivité électrique et, par conséquent, le claquage électrique par effet Joule conduisant à la transition électrique du milieu granulaire de cuivre.

L'application d'une contrainte mécanique affecte fortement l'effet Branly. L'effet de la pression externe a été étendu aux fortes contraintes appliquées, jusqu'à quelques centaines de MPa compatibles avec les pressions rencontrées en frittage SPS. A faible contrainte (jusqu'à 40 MPa), la densité relative augmente et les particules de cuivre commencent à se déformer plastiquement, augmentant ainsi les surfaces de contact entre particules adjacentes. Le champ de claquage mesuré diminue rapidement, quasiment par un facteur 3. Pour une contrainte appliquée supérieure à 40 MPa, un endommagement par microfissuration de la couche d'oxyde est observé. Cet endommagement favorise la formation de chemins conducteurs locaux et induit une transition électrique discontinue, marquée par des chutes successives du champ électrique. Ainsi, il est montré que l'effet Branly et la formation associée de ponts métal-métal locaux sont favorisés sous chargement mécanique élevée.

Chapitre IV

Comportement de la poudre de cuivre sous champs électrique et/ou magnétique – transposition au frittage SPS

Chapitre IV. Comportement de la poudre de cuivre sous champs électrique et/ou magnétique – transposition au frittage SPS

Le chapitre III a porté sur l'étude de l'effet Branly induit au sein de milieux granulaires à base de cuivre lors de l'application d'un courant électrique continu. Il a permis de mettre en évidence comment l'état de pré-oxydation des particules de cuivre et le chargement mécanique affectent l'apparition de cette transition électrique. Au niveau microstructural, cette transition s'accompagne de la formation de micro-soudures entre les particules métalliques, conduisant ainsi à un début de consolidation du milieu granulaire.

Dans la continuité de ces précédentes investigations menées sous courant continu, le chapitre IV est dédié à l'étude du comportement de ces empilements granulaires de cuivre soumis à des champs électrique et/ou magnétique, avec ou sans pré-compaction mécanique. Ces travaux visent ainsi à élargir les conditions électro-thermo-mécaniques appliquées aux empilements granulaires de cuivre, en se rapprochant *in fine* des conditions rencontrées lors de la mise en œuvre du procédé SPS. Lors d'un traitement SPS, l'échantillon est simultanément soumis à différentes sollicitations : i) le courant électrique traversant l'outillage en graphite voire la poudre (si celle-ci est conductrice) ; ii) l'élévation de température due notamment à la dissipation thermique par effet Joule ; iii) l'onde électromagnétique générée par le caractère pulsé du courant ; iv) la contrainte mécanique appliquée. Afin de déconvoluer les phénomènes associés aux multiples champs physiques appliqués en SPS, trois enceintes complémentaires seront utilisées au cours de ces travaux :

- Le Cohéreur de Branly : ce montage expérimental non conventionnel permettra, à température ambiante, d'étudier le comportement de l'empilement granulaire soumis à une excitation électromagnétique générée par une décharge d'étincelle à haute tension dans un espace inter-électrodes approprié ;
- Le démonstrateur équipé d'un générateur de courant électrique pulsés modulables : ce dispositif permettra d'analyser, à basse température, les effets liés au passage d'un courant électrique pulsé de forts ampérages en contrôlant et modulant la forme de l'onde électrique appliquée, *i.e.* sa fréquence et son amplitude ;
- Enfin, un dispositif SPS commercial équipé d'une instrumentation électrique et thermique spécifique : l'outillage sera adapté afin de forcer ou non le passage du courant pulsé au sein du lit de poudre ;

Plus précisément, le cohéreur de Branly permet de s'intéresser aux effets électromagnétiques sans élévation de température, ni de contrainte appliquée, la source de l'onde électromagnétique étant indépendante de la source de courant. L'utilisation du « démonstrateur à courants pulsés », permettra d'étudier l'influence de la forme de l'onde électrique appliquée tout en demeurant à basse température et à faible contrainte mécanique. Enfin, l'enceinte SPS commerciale ajoute et combine les effets de température et de contrainte mécanique aux champs électrique et magnétique imposés.

La démarche développée vise à mettre en évidence les phénomènes spécifiques de transport de matière liées aux champs électrique, magnétique, thermique et mécanique et à leur couplage lors d'un traitement SPS. Une attention particulière sera portée aux premiers stades de la densification de la poudre de cuivre sélectionnée.

IV.1. Excitation électromagnétique

L'objectif de cette première sous-partie est d'étudier les effets associés à la composante électromagnétique potentiellement générée par le caractère pulsé du courant électrique appliqué lors d'un traitement SPS. En effet, le courant pulsé imposé en SPS peut atteindre plusieurs milliers d'ampères en quelques millisecondes, suggérant la présence d'effet électromagnétique induit au sein de la matrice [28].

Un montage spécifique, dénommé « Cohéreur de Branly » et développé au cours des travaux de thèse antérieurs de P. Guyot [96], est utilisé ici. Ce dispositif expérimental a pour but la mise en évidence des phénomènes précurseurs de type électromagnétiques, susceptibles de se produire lors des premiers instants du frittage SPS compte tenu que les temps caractéristiques des phénomènes liés à l'élévation de température sont supposés être plus grands. Dans cette étude, le Cohéreur de Branly est utilisé pour caractériser finement le comportement d'empilements granulaires de cuivre, soumis à des ondes électromagnétiques (OEM) générées à proximité. L'influence de l'état de pré-oxydation de la poudre de cuivre et de sa pré-compaction mécanique sera investiguée. Le suivi *in situ* des propriétés électriques du milieu granulaire, couplé à une caractérisation fine par microscopie électronique (MEB-FIB) des modifications microstructurales induites par l'excitation électromagnétique, visent à mieux comprendre la transition électrique observée et les phénomènes de radioconduction associés.

IV.1.1. Cohéreur de Branly

IV.1.1.1. Description du dispositif expérimental

Le Cohéreur de Branly permet, à température ambiante, de simuler l'effet d'une OEM sur les caractéristiques microstructurales et physico-chimiques d'un empilement granulaire. L'OEM est générée à partir d'une source qui est dissociée de la source de courant qui passe dans l'échantillon. Ainsi, le Cohéreur de Branly se décompose en plusieurs parties, suivant le schéma de principe de la *Figure 75*.

La poudre est placée dans une matrice en téflon (diamètre 15 mm) entre deux électrodes en acier inoxydable de 15 mm de diamètre. L'épaisseur du lit de poudre est fixée à 0,3 mm. La force de contact entre les électrodes et l'échantillon est seulement due au poids de l'électrode supérieur, c'est-à-dire approximativement 5 N soit une contrainte uniaxiale très faible de 0,03 MPa. La matrice en téflon est disposée dans une enceinte dont la pression peut être contrôlée. Notons que deux cycles de pompage jusqu'à un vide primaire d'environ 200 Pa et de remplissage d'argon sont effectués. Les électrodes de la matrice en téflon sont reliées à une source de courant continu (modèle 2601A, Keithley Instr. Inc., Cleveland, USA, avec $V_{\max} = 40$ V et $I_{\max} = 1$ A) pilotée par Labview permettant de réaliser les caractéristiques U-I et R-I de l'échantillon à très faible courant (flèche rouge sur le schéma, même source que dans le *Chapitre III*), et de mettre en évidence la transition électrique dans le cohéreur, sans altérer les caractéristiques du lit de poudre. Un autre générateur de courant DC est utilisé pour délivrer un courant continu programmé (flèche bleu).

L'excitation électromagnétique est obtenue par claquage diélectrique à haute tension d'un gaz d'argon à basse pression ($\sim 1,32 \times 10^3$ Pa) entre deux électrodes en tungstène (de diamètre 3 mm et de longueur 30 mm) dont les extrémités sont coniques avec un angle de 60° (*Figure 76*) situé à proximité de l'échantillon (10 cm). L'espace inter-électrodes est de 2 mm. Un générateur de fonction (Agilent 33210 A, Santa Clara, USA) permet d'imposer des pulses (assimilable aux pulses du SPS) d'amplitude 5 volts et d'une durée imposée. Leur fréquence a été fixée à 1 s. Ces pulses sont amplifiés par un facteur 1000 *via* un amplificateur de tension (10 kV/40 mA, TREK Inc., New York, USA) et alimentent un circuit de charge/décharge d'un condensateur de capacité $C = 3\mu\text{F}$. Le passage du courant dans le circuit de charge permet de charger le condensateur et de faire croître la tension aux bornes du condensateur placé en parallèle aux électrodes en tungstène. Lorsque la tension de claquage du gaz dans l'espace inter-

électrode est atteinte, le condensateur se décharge et ionise l'argon créant une décharge électrique lumineuse appelée étincelle dans la suite du manuscrit.

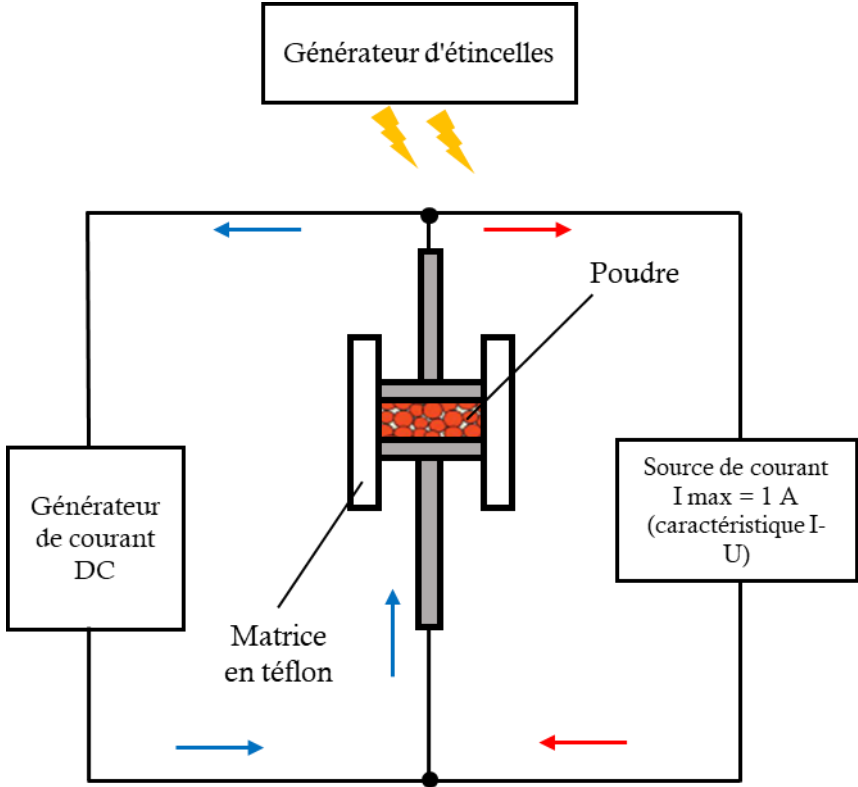


Figure 75 : Schéma de principe du Cohéreur de Branly.

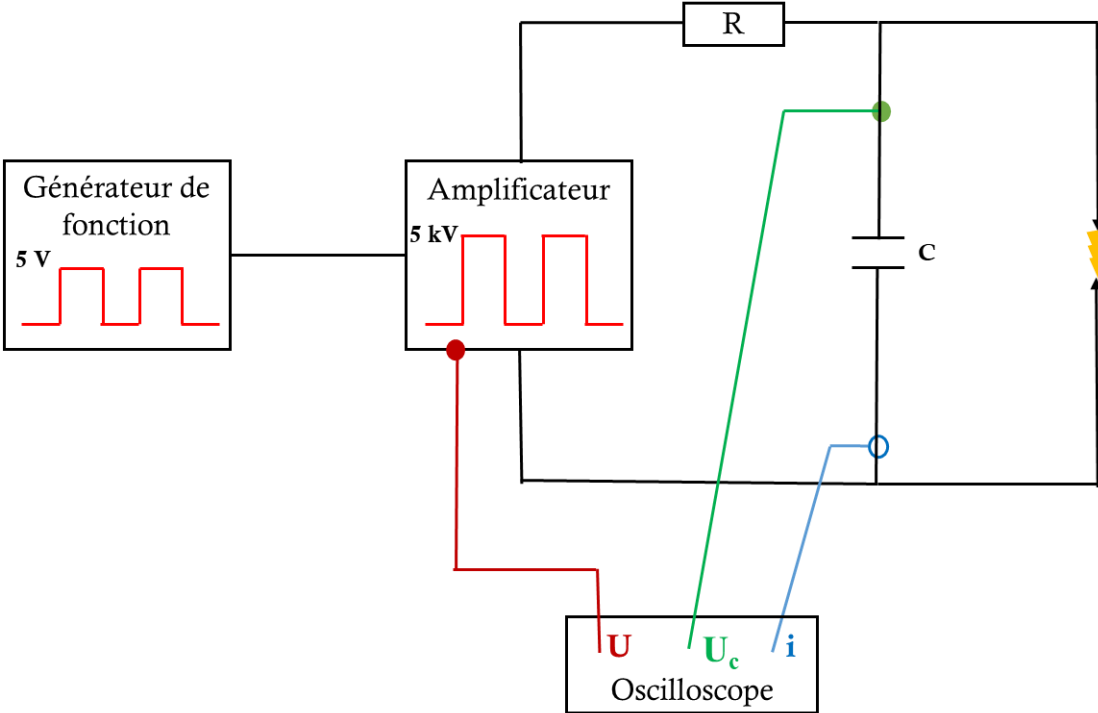


Figure 76 : Schéma de principe de génération des étincelles dans le cohéreur de Branly.

IV.1.1.2. Génération des étincelles

La tension aux bornes du condensateur est mesurée pendant les phases de charge et de décharge grâce à une sonde de tension de type PMK PHV 4002-3, 100 MHz, 20 kV (Bad Soden am Taunus, Allemagne) ce qui permet de déterminer précisément la tension de claquage de l'espace inter-électrodes. Le courant transitoire traversant l'espace inter-électrodes pendant la décharge est également mesurée au moyen d'une sonde de courant (CP500, Teledyne Lecroy 2 MHz, 500 A, New York, USA). Enfin, une réplique de la tension appliquée par l'amplificateur de tension est aussi mesurée. Les trois signaux sont ainsi mesurés en simultané grâce à un oscilloscope 4 voies (Teledyne Lecroy Wavesurfer 3024 4Gs/s, New York, USA). Comme illustré à la **Figure 77**, la sonde de tension enregistre une série de pics consécutifs qui se répètent de manière périodique (1 s) et qui correspondent aux phénomènes de charge/décharge du condensateur lors de la génération des étincelles.

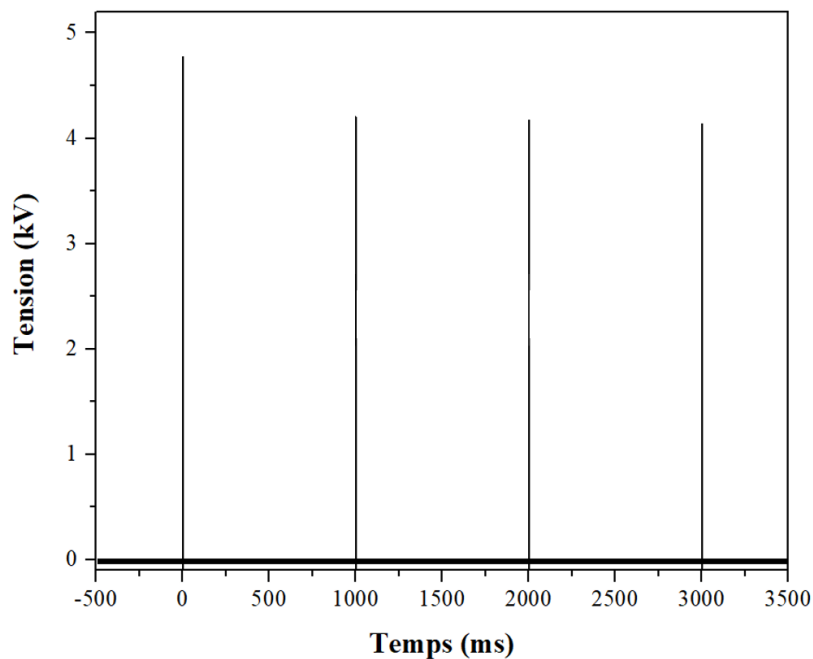


Figure 77 : Production d'étincelles lorsque la tension est appliquée.

La **Figure 78A** présente les mesures de la tension imposée U_0 ainsi que de la tension U_c aux bornes du condensateur pendant la charge et la décharge. La sonde de tension enregistre une série de charge/décharge pendant l'application de la tension U_0 de 5 kV. La tension de charge du condensateur a une variation quasi-linéaire avec le temps jusqu'à une valeur maximale d'environ 4,5 kV correspondant à la tension de claquage à partir de laquelle

l'étincelle est générée. La pente de la décharge est très abrupte car la résistance électrique du circuit de décharge correspond principalement à celle de l'étincelle comme illustré sur la **Figure 78B** et comme le montre l'analyse de la décharge électrique décrite dans l'annexe 3. Nous constatons que la tension et le courant de décharge traversant l'étincelle sont analogues à ceux d'un circuit RLC équivalent opérant dans un régime pseudo-périodique dont les caractéristiques sont $C = 3 \mu\text{F}$, $L = 6.67 \text{ nH}$, et $R = 4.67 \times 10^{-3} \Omega$. La durée du pulse de tension appliquée U_0 est de $340 \mu\text{s}$ et est choisie de telle manière à ce qu'il n'y ait qu'une seule étincelle produite par pulse. La durée d'une étincelle est d'environ $5.5 \mu\text{s}$ et la fréquence d'oscillation du courant de décharge d'environ 44 MHz .

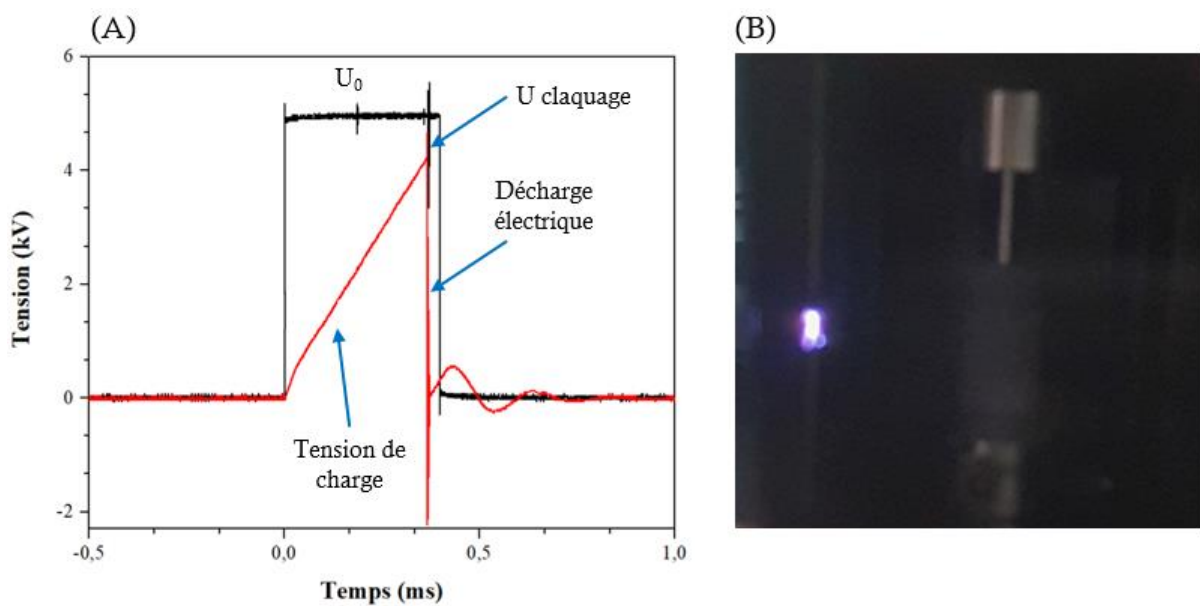


Figure 78 : (A) Acquisition de la tension imposée de 5 kV et de la tension mesurée par la sonde de tension d'un pulse resserré pour une seule étincelle ; (B) photographie d'une étincelle.

IV.1.2. Application d'ondes électromagnétiques

IV.1.2.1. Evolution de la résistance de l'empilement granulaire

Dans un premier temps, l'étude des phénomènes se produisant au sein de la poudre de cuivre brute sous l'action OEM a été menée grâce au dispositif décrit précédemment. Le protocole expérimental consiste à générer des OEM sous la forme d'étincelles à proximité du lit de poudre, et à suivre l'évolution des caractéristiques U-I et R-I. Un très faible courant

continu (10^{-7} A) est appliqué afin de mesurer la résistance de l'empilement granulaire sans altérer sa microstructure et ses propriétés, et sans atteindre la transition électrique.

La **Figure 79** présente les caractéristiques U-I de la poudre de cuivre brute mesurées avant et après la génération des OEM à proximité. Avant l'application des étincelles, l'empilement est isolant, avec une résistance électrique très élevée de l'ordre de $10^8 \Omega$ (**Figure 79A**). Après la génération de vingt étincelles à proximité du lit de poudre, la résistance du milieu granulaire chute de plusieurs ordres de grandeurs (8 décades), et devient inférieure à 1Ω (**Figure 79B**). Cette évolution marque la transition électrique isolant - conducteur provoquée par les OEM appliquées au lit de poudre.

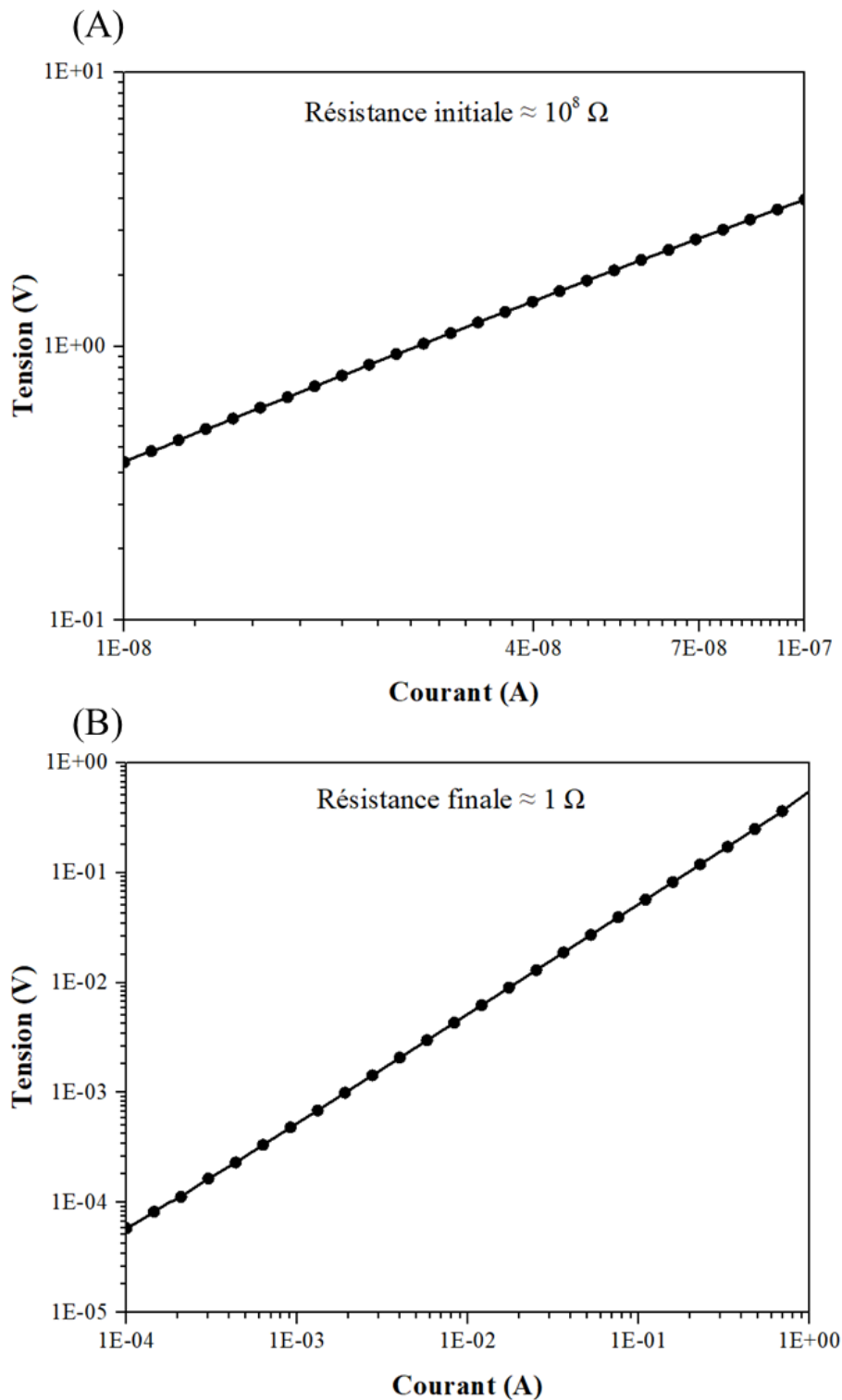


Figure 79 : Caractéristiques typiques U-I (échelle logarithmique) de la poudre de cuivre brute mesurées avant (A) et après application de vingt étincelles (B).

Dans un second temps, l'évolution de la résistance électrique de l'empilement granulaire a été étudiée en fonction du nombre d'étincelles générées à proximité. Le résultat est présenté à la **Figure 80**. La résistance initiale de l'empilement est très élevée, de l'ordre de $10^8 \Omega$. Après

application de deux étincelles, celle-ci chute très légèrement, mais demeure élevée. L'application supplémentaire d'OEM conduit à une diminution progressive et monotone de la résistance du milieu granulaire. Il semble donc que le courant transitoire induit par l'application d'une étincelle seule ne soit pas suffisant pour provoquer la transition électrique complète vers un état parfaitement conducteur. Dans ce travail, il faut imposer 15 ± 4 étincelles pour que la poudre brute devienne conductrice, avec une résistance inférieure à 1Ω . Cette transition progressive d'un état isolant vers un état conducteur suggère un aspect cumulatif des OEM générées. Contrairement aux essais sous courant continu (*Chapitre III*), l'effet Branly observé n'est donc pas brutal dans ces conditions d'excitation électromagnétique.

En outre, si un choc mécanique est appliqué à la poudre brute après 15 étincelles, le milieu granulaire retrouve son état isolant initial avec une résistance élevée ($10^8 \Omega$).

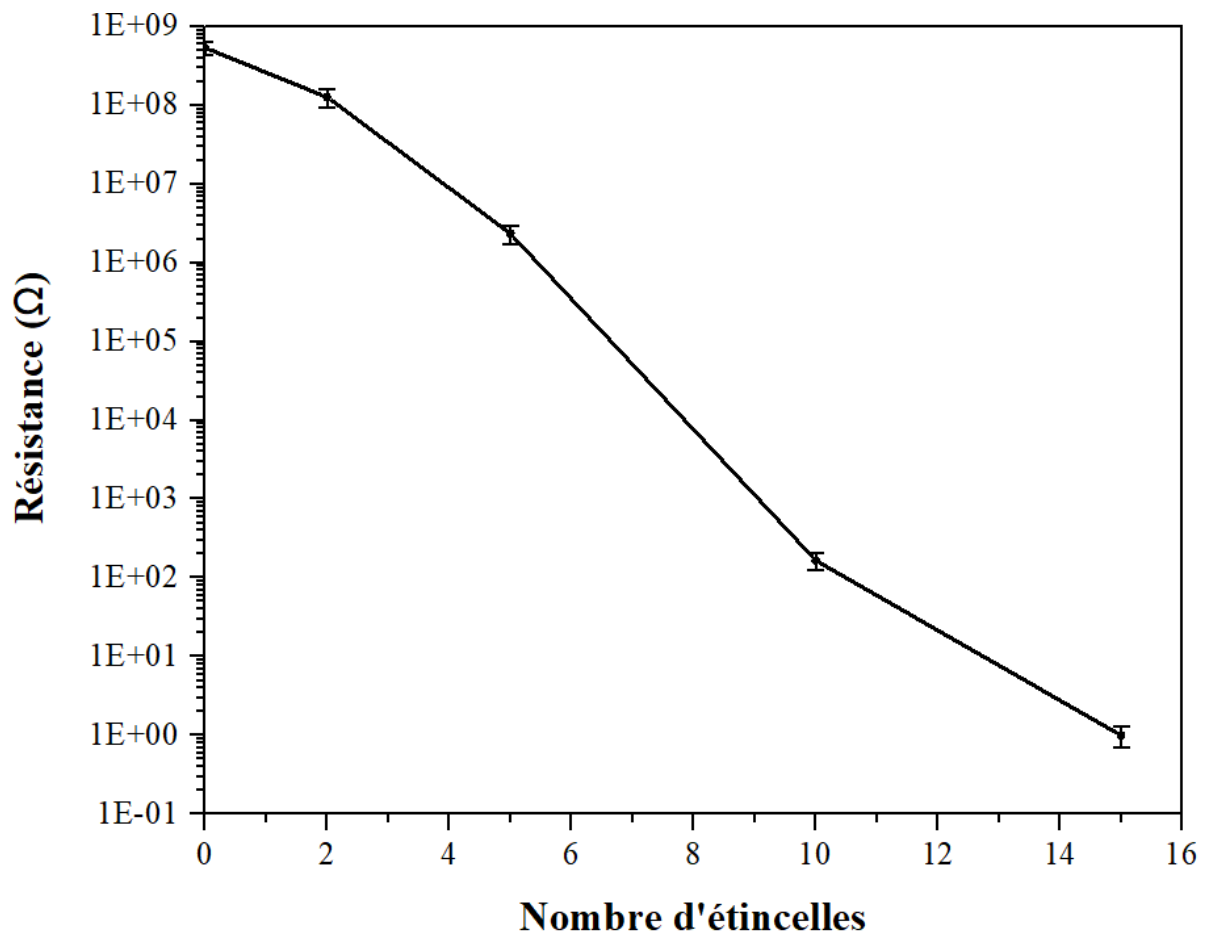


Figure 80 : Evolution de la résistance électrique de la poudre de cuivre brute en fonction du nombre d'étincelles générées à proximité.

IV.1.2.2. Effet d'une pré-compaction mécanique

L'influence d'une étape de pré-compaction mécanique de la poudre de cuivre brute a été étudiée sur l'initiation de la transition électrique par des OEM. Le nombre d'étincelles nécessaire pour que l'empilement granulaire devienne conducteur a été caractérisé en variant la contrainte appliquée lors de la compaction uniaxiale dans une matrice rigide. Les résultats, répertoriés dans le *Tableau 13*, montrent que l'application de la contrainte accélère significativement l'initiation de la transition électrique dans l'empilement granulaire. Cela s'explique par le réarrangement granulaire induit par le chargement mécanique, qui améliore la compacité de la poudre et les contacts interparticulaires.

Tableau 13 : Nombre d'étincelles nécessaire à l'obtention de la transition électrique pour la poudre de cuivre brute en fonction de la contrainte appliquée lors de la pré-compaction.

Contrainte appliqué	Nombre d'étincelles
Sans contrainte	15 ± 4
10 MPa	6 ± 2
20 MPa	3 ± 1

IV.1.2.3. Poudres oxydées

Le nombre d'étincelles pour l'initiation de la transition électrique a également été mesuré pour les poudres de cuivre oxydées à 250 et 280 °C (*Tableau 14*). Il faut appliquer environ 30 étincelles pour atteindre l'état conducteur dans le cas des poudres oxydées, soit le double comparé à la poudre brute. Il est donc nécessaire de générer plus d'étincelles pour obtenir la transition (effet Branly) pour les poudres oxydées, malgré leurs couches d'oxyde plus fines. Ce doublement du nombre d'étincelles est en adéquation avec le comportement électrique observé lors des essais sous courant continu, marqué par des tensions de claquage des poudres oxydées deux fois plus élevées que celle de la poudre brute (respectivement de 37 V vs. 15 V). Cette disparité de comportement entre la poudre brute et celles oxydées est probablement liée aux écarts de propriétés électromagnétiques des couches d'oxyde en surface des particules, et donc à leur composition chimique. En comparant maintenant les deux poudres oxydées (250

°C vs 280 °C), la légère diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde conduit, assez logiquement, à une faible réduction du nombre d'étincelles nécessaire pour obtenir la transition.

Tableau 14 : Nombre d'étincelles nécessaire pour obtenir la transition électrique dans les poudres de cuivre brute et oxydées (sans chargement mécanique).

Poudre	Nombre d'étincelles
Oxydée à 250 °C	27 ± 4
Oxydée à 280 °C	32 ± 3
Brute	15 ± 4

IV.1.2.4. Modifications microstructurales

Après la transition d'un état isolant à un état conducteur des poudres de cuivre soumises aux excitations électromagnétiques dans le Cohéreur de Branly, des observations MEB ont été conduites (**Figure 81**). A faible grandissement, de petits amas de particules de cuivre sont présents dans le milieu granulaire (**Figure 81A**). Les particules y semblent faiblement soudées. A fort grossissement au niveau de ces amas, la présence de micro-soudures entre les particules adjacentes est notée. Le diamètre de ces micro-ponts est de l'ordre de 5-10 μm (**Figure 81B et Figure 81C**). Au niveau de ces micro-soudures, la couche d'oxyde n'est plus présente **Figure 81D**, conduisant à des liaisons entre les particules métalliques.

Ces observations microstructurales suggèrent donc que la transition vers l'état conducteur du milieu granulaire est attribuée à la sublimation et/ou fragmentation localisées de la couche d'oxyde et la formation de ces chemins de conduction. Ainsi, les étincelles émises à proximité du lit de poudre génèrent des courants de Foucault locaux induits (I_{ind}), suffisants pour créer des micro-soudures entre les particules de cuivre du fait d'une forte élévation locale de la température par effet Joule. La diminution progressive de la résistance de l'empilement granulaire en fonction du nombre d'étincelles appliquées pourrait s'expliquer par l'augmentation graduelle de la taille et du nombre de ces micro-soudures. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs de Falcon *et al.* [83] sur une chaîne 1D de dix-sept billes en acier inoxydable (8 mm de diamètre) excitée par des OEM à proximité. Des bobines de Ruhmkorff sont utilisées pour produire des étincelles sous air à différentes distances (d) de la chaîne de billes (d = 0,1 m à 2,2 m). La distance inter-électrodes était de 2 mm, et la durée des étincelles d'environ 500 ms. Les auteurs ont montré que les effets EM induits par les étincelles

sont équivalents à un courant appliqué entre 0,02 et 0,87 A (courant induit). Les effets EM induits dépendent notamment de la distance étincelles – échantillon, de la distance inter-électrodes, de la nature du gaz et de sa pression.

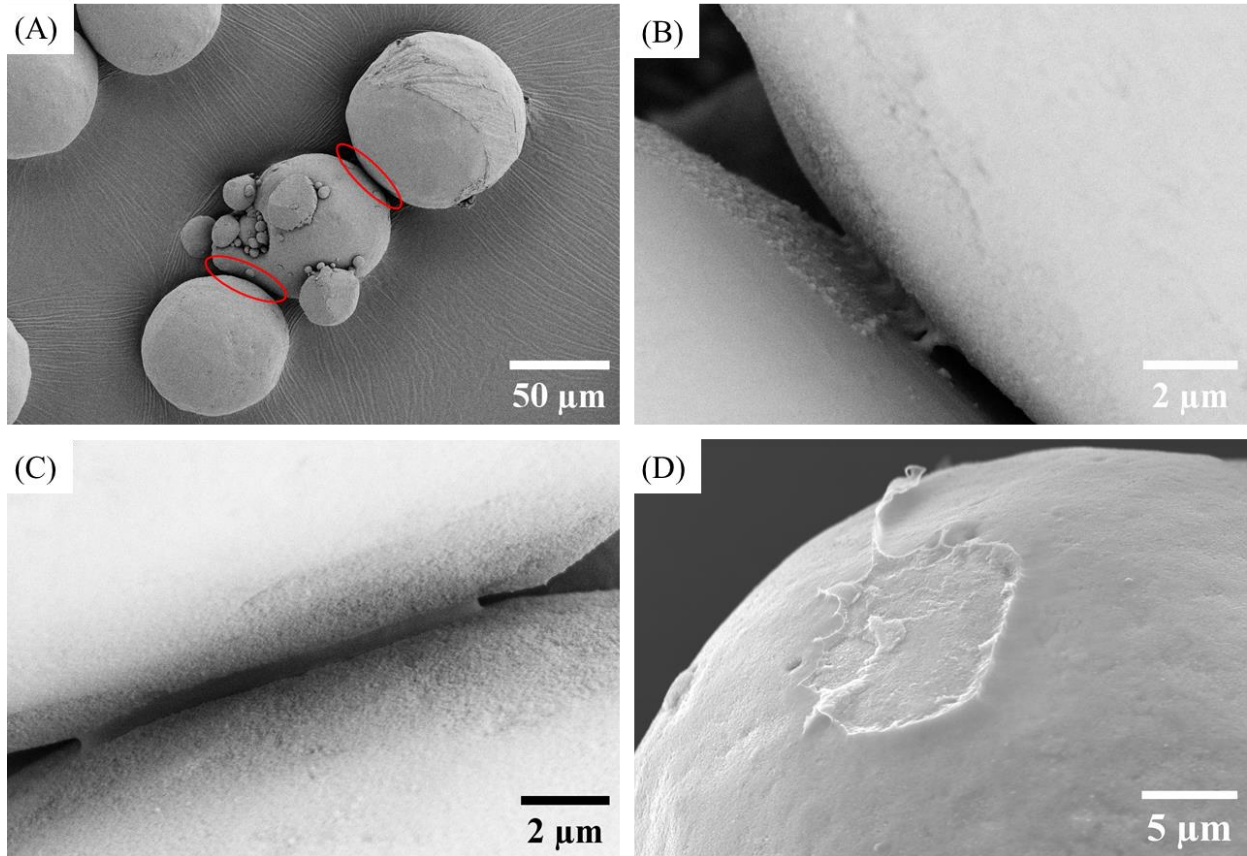


Figure 81 : Clichés MEB de la poudre de cuivre brute après application de 15 étincelles : (A) amas de particules soudées ; (B et C) micro-ponts au niveau des zones de contacts inter-particulaires et (D) traces d'arrachement sur la surface des particules.

IV.1.3. Application couplée d'ondes électromagnétiques lors d'un cycle de courant continu

IV.1.3.1. Transition brutale d'un état isolant à un état conducteur

Après avoir étudié précédemment l'effet d'OEM seules, le comportement électrique de la poudre de cuivre brute a été caractérisé en imposant un cycle de courant continu jusqu'à 1 A couplé à l'application d'OEM à proximité du lit de poudre.

Dans un premier temps, la caractéristique U-I de la poudre de cuivre brute a été mesurée en imposant un cycle de courant continu jusqu'à 1 A avec un diamètre d'échantillon de 15 mm et une épaisseur de 0,30 mm (**Figure 82**). La résistance initiale au début de l'essai est très élevée, de l'ordre de 190 MΩ. Lorsque le courant électrique appliqué augmente, la tension croît quasi-linéairement jusqu'à la tension de saturation du générateur (égale à 40 V). Lorsque le courant continue à augmenter de 10⁻⁵ A à 1 A, la tension mesurée demeure stable, égale à 40 V. Par la suite, lors de la réduction du courant électrique, une courte hystérésis est observée dans la courbe U-I. Cette hystérésis est associée à une légère chute de la résistance de l'empilement, d'environ 17 %. Dans ces conditions, il apparaît donc que le courant continu appliqué ne permet pas d'obtenir la transition électrique, malgré l'application d'un cycle complet jusqu'à 1 A

En comparaison des essais réalisés sous courant continu au **Chapitre III**, deux différences sont relevées. D'une part, la résistance initiale au début de l'essai est nettement plus élevée (190 MΩ ici vs. 22 MΩ précédemment). D'autre part, la transition électrique n'est pas générée et une saturation à 40 V est obtenue lors du cycle de courant. Ces différences par rapport aux essais du **Chapitre III** semblent liées aux conditions expérimentales utilisées, à savoir l'atmosphère appliquée (une pression réduite à 0,13 atm sous argon ici contre une pression de 1 atm précédemment) et le diamètre de l'échantillon (diamètre de 15 mm ici contre 10 mm précédemment). L'augmentation du diamètre de 50 % conduit à réduire la densité de courant d'un facteur 2. En outre, comme montré par Berman *et al.*[169], la nature de l'atmosphère et la pression atmosphérique altèrent les résistances de contact entre particules métalliques, ce qui peut expliquer la résistance initiale supérieure de l'empilement granulaire et l'absence de claquage relevées ici.

Le comportement non parfaitement réversible observé ici lors du cyclage et la légère chute de résistance de l'empilement sont probablement liés, à l'échelle microstructurale, à la formation de spots au niveau des microcontacts entre les particules de cuivre (comme montré au **Chapitre III** lors des mesures à faible courant continu).

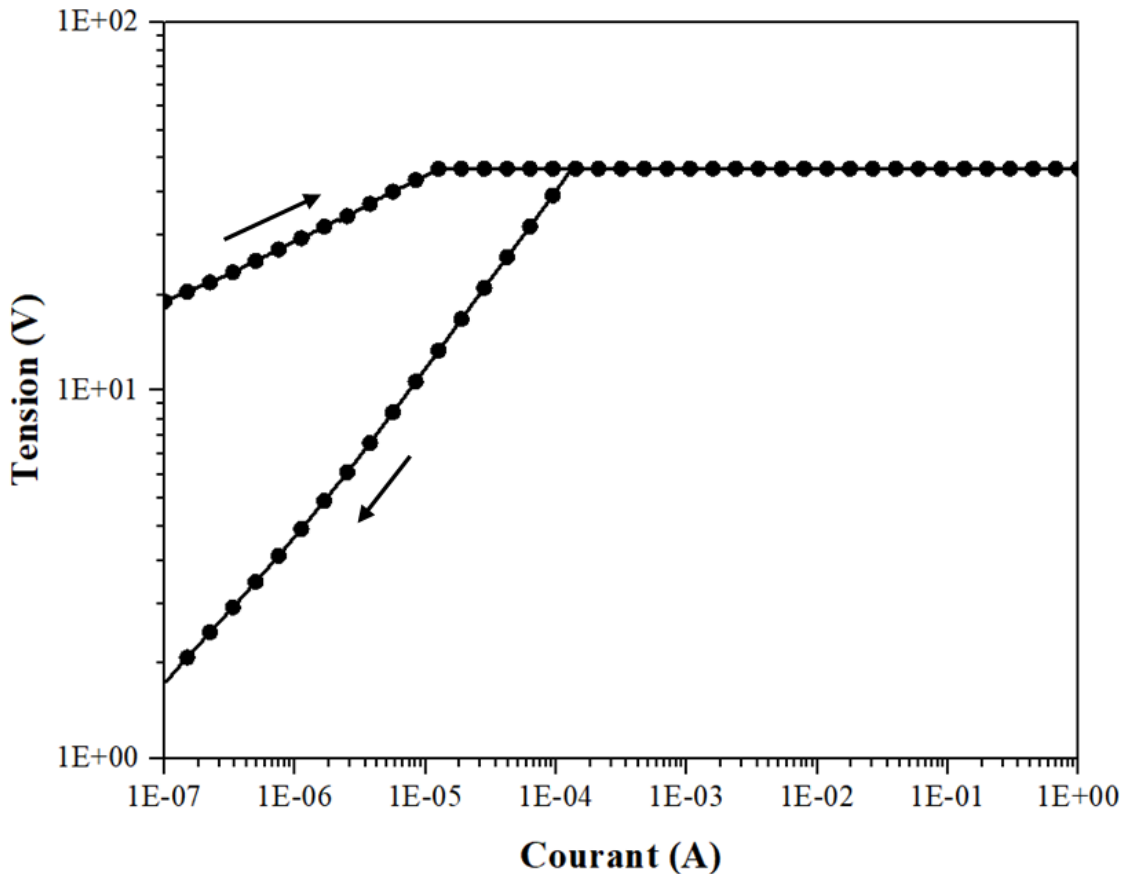


Figure 82 : *Caractéristiques typiques U-I (échelle logarithmique) mesurées pendant un cycle de courant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre brute.*

Par la suite, l'essai précédent sur la poudre de cuivre brute a été reproduit en imposant à nouveau un cycle de courant continu jusqu'à 1 A, et en rajoutant cette fois-ci la génération d'étincelles à proximité du lit de poudre lors de la saturation à 40 V. Cet essai permet d'étudier le couplage entre courant continu et OEM, et donc entre les champs électriques et magnétiques générés dans ces conditions.

La **Figure 83** montre les caractéristiques U-I et R-I mesurées lors de cet essai. Au début de l'essai, la résistance du lit de poudre est élevée ($\sim 10^8 \Omega$). Comme précédemment, à faible courant imposé (*stade 1*), la tension augmente quasi-linéairement jusqu'à la tension de saturation du générateur (40 V). Lors de la saturation à 40 V, 2 étincelles sont émises à proximité du lit de poudre, provoquant instantanément une chute de tension brutale et importante (*stade 2*). L'effet Branly généré entraîne une chute importante de la résistance électrique du lit de poudre d'environ 6 décades. Par comparaison avec l'essai sous courant continu seul (**Figure 82**), la présence ici de cette *transition électrique brutale* serait imputable au fait que le champ électromagnétique créé par les étincelles induit la circulation d'un courant

électrique supplémentaire au sein du lit de poudre, celui-ci venant s'ajouter au courant continu appliqué par le générateur. L'énergie supplémentaire apportée est suffisante pour induire la transition par couplage électro-thermique. De même, si l'on rapproche cet essai de celui réalisé sous excitation électromagnétique seule, le nombre d'étincelles nécessaires à l'initiation de la transition est nettement réduit, *i.e.* 2 étincelles *vs.* 15 étincelles. Ces combinaisons de sollicitations montrent clairement la sensibilité de l'empilement granulaire de cuivre à l'apport couplé d'énergie par le courant continu et les OEM appliqués.

Après cette transition brutale (*stade 3*), l'augmentation du courant conduit à une croissance linéaire de la tension. La valeur de résistance demeure stable et inférieure à 5Ω . Vers $0,1 \text{ A}$ (*stade 4*), une seconde chute de tension est observée, d'une amplitude beaucoup plus faible que la précédente. La résistance du milieu granulaire chute alors légèrement, de 5Ω à moins de 1Ω . Cette seconde chute de résistance, très légère, correspond probablement soit à l'élargissement des micro-soudures déjà créées entre les particules de cuivre lors de la transition principale, soit à la création de nouveaux chemins de conduction dans le milieu granulaire.

Lorsque le courant continu imposé décroît (*stade 5*), la tension diminue linéairement, révélant un comportement parfaitement réversible selon la loi d'Ohm. La résistance du milieu granulaire reste faible, inférieure à 1Ω .

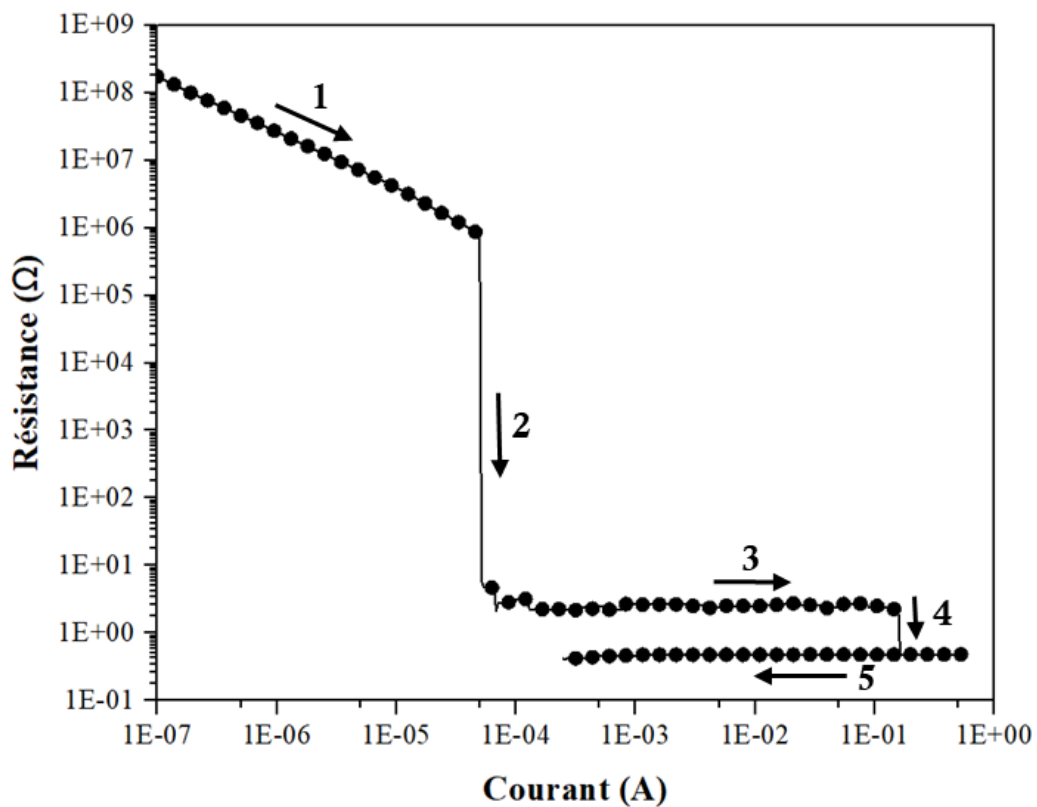
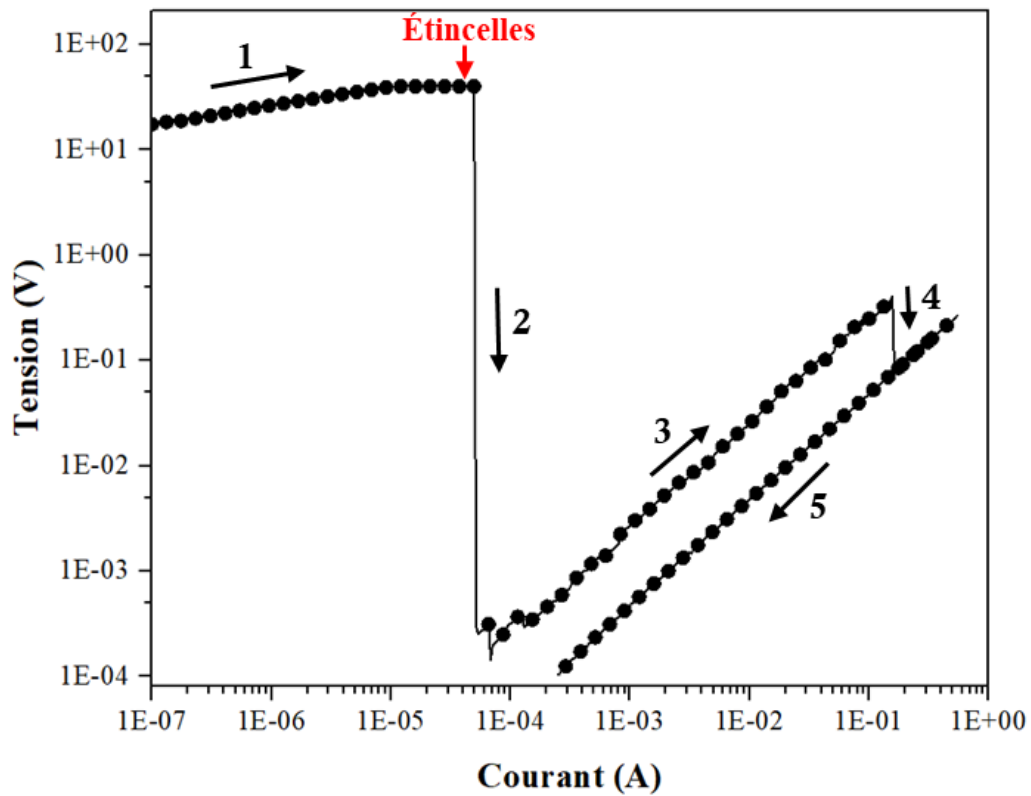


Figure 83 : Caractéristiques typiques $U-I$ et $R-I$ (échelle logarithmique) mesurées pendant un cycle de courant continu jusqu'à 1 A couplé à des étincelles émises à proximité de la poudre brute.

IV.1.3.2. Observations microstructurales

Les modifications microstructurales conduisant à la transition électrique brutale ont été étudiées *via* des observations MEB. Après application couplée du courant continu et des 2 étincelles, des amas de particules consolidées sont présents au sein du lit de poudre (**Figure 84A**). À fort grossissement au niveau de ces amas, la présence des micro-soudures entre les particules est constatée (**Figure 84B et Figure 84C**). La taille des micro-ponts est d'environ 15 à 20 μm . De plus, certaines particules de cuivre présentent des traces d'arrachement semblables à des cratères à leurs surfaces (**Figure 84D**). Ces traces d'arrachement confirment une consolidation de certaines particules entre elles après la transition électrique. Au moment de l'application des 2 étincelles, la transition électrique brutale est liée à une forte élévation locale de la température au niveau des contacts inter-particulaires par le courant induit, conduisant à la destruction de la couche d'oxyde locale et au soudage des particules métalliques adjacentes.

Globalement, la morphologie et la taille des micro-ponts formés sont semblables à ceux observés après l'effet Branly obtenu lors des essais sous courant continu au **Chapitre III**.

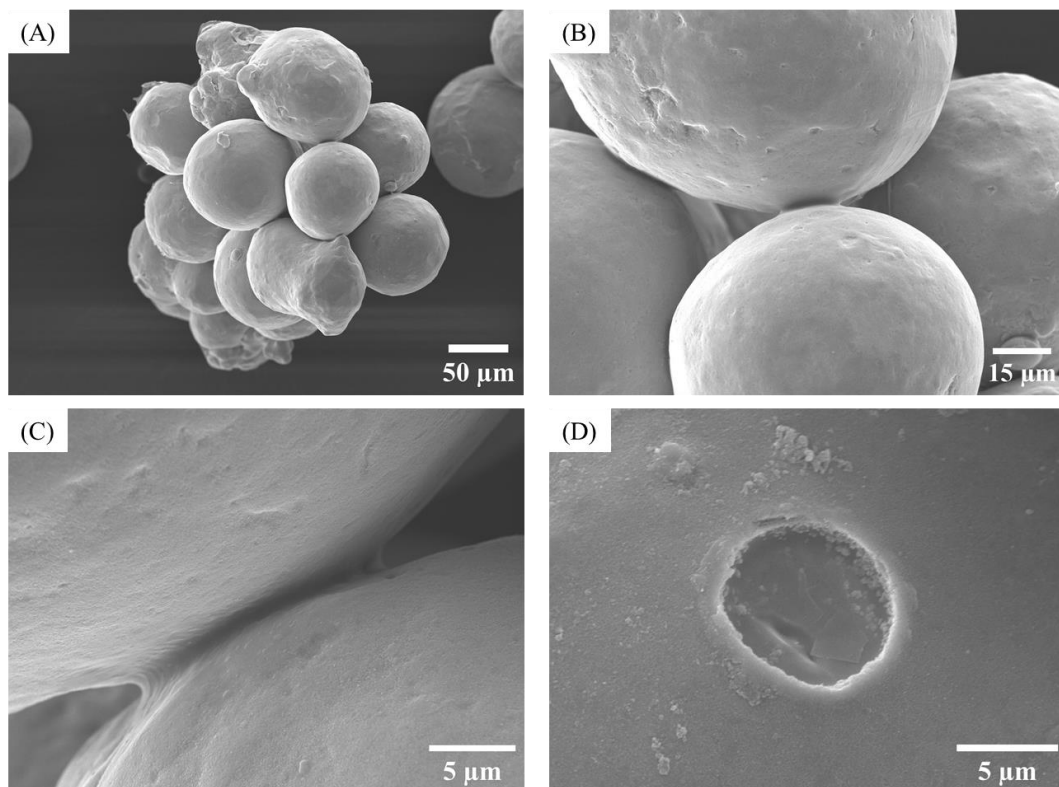


Figure 84 : Observations MEB de la poudre brute après l'application simultanée d'un courant continu jusqu'à 1 A et de 2 étincelles : A) amas de particules de cuivre ; B et C) micro-ponts au niveau des zones de contacts inter-particulaires ; D) traces d'arrachement sur la surface des particules.

IV.1.4. Renforcement de la consolidation initiée par des ondes électromagnétiques

Afin d'exacerber les modifications microstructurales induites au sein de la poudre de cuivre brute lors de l'effet Branly sous excitation électromagnétique, un courant continu de 1 A a été imposé par un générateur de courant DC (*Figure 75*) pendant 10 s après obtention de la transition électrique.

Le protocole expérimental a consisté à relier l'échantillon à une alimentation de courant régulée et préréglée pour délivrer un courant continu de 1 A. Au départ, le courant continu ne peut traverser le lit de poudre car celui-ci est isolant. Des étincelles (environ 4) sont ensuite appliquées à proximité, provoquant la transition électrique isolant-conducteur. Le lit de poudre devenant conducteur, le générateur de courant continu délivre 1 A à travers le milieu granulaire pendant 10 s. L'énergie apportée par ce courant continu vise à renforcer les micro-soudures initiées lors de la transition entre les particules de cuivre, et donc à provoquer un effet de consolidation à plus grande échelle

Après essai, un amas fondu de particules de cuivre possédant une longueur proche du millimètre (visible à l'œil nu). Celui-ci est soudé à l'électrode inférieure (anode). En répétant l'essai, il apparaît que la position de cet amas est aléatoire sur l'électrode (*Figure 85A*). A fort grossissement, cet amas est composé d'un cœur homogène de matière complètement fondue sur lequel sont soudées plus ou moins solidement des particules de cuivre (*Figure 85B*). Cette micrographie montre clairement qu'après formation de micro-soudures entre les particules sous excitation électromagnétique, l'énergie apportée par le courant continu de 1 A pendant 10 s conduit à la fusion du cuivre par effet Joule au niveau de ces amas initiaux et renforce la consolidation des particules.

En outre, des traces de fusion locale et des projections de gouttelettes liquides à la surface de quelques particules de cuivre sont notées (*Figure 85C et Figure 85D*). La projection de gouttelettes liquides a été rapportée dans la littérature [170] lorsque des micro-ondes localisées sont appliquées à une surface métallique, générant un plasma confiné contenant des nanoparticules de ce même métal. De même, l'éjection de gouttelettes liquides peut être induite par striction magnétique apparaissant au sein d'un amas de cuivre fondu lorsqu'un courant électrique le traverse [171]. En simulant l'application d'une décharge électrique à des particules de cuivre de 100 μm de diamètre, Deng *et al.* [172] ont calculé la distribution de champ magnétique à l'échelle granulaire et les forces de Lorentz générées. Ces forces magnétiques

sont maximales au niveau des contacts interparticulaires, et provoqueraient la projection de cuivre fondu.

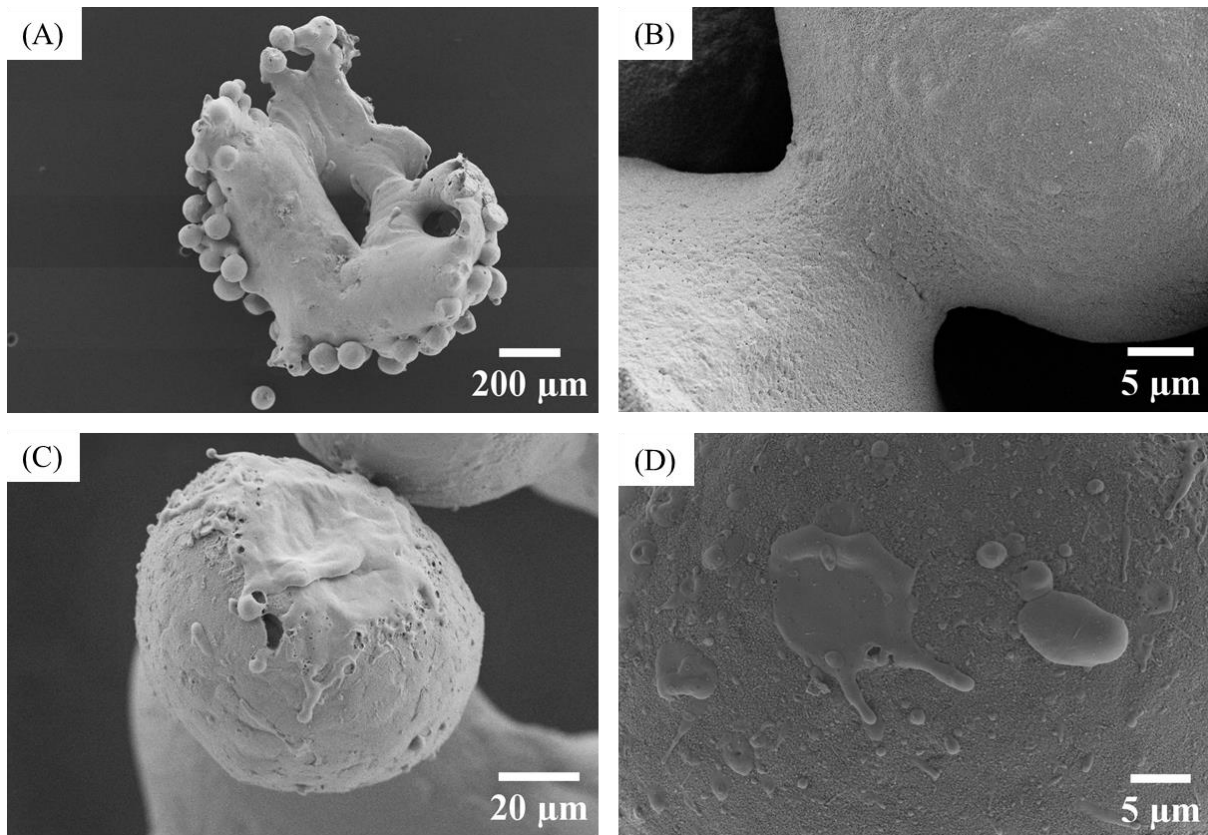


Figure 85 : Clichés MEB de l'amas de cuivre soudé à l'électrode du Cohéreur de Branly après transition et application d'un courant de 1 A durant 10 s : (A) amas fondu ; (B) micro-ponts entre les particules ; (C) et (D) traces de fusion locale et de projections de gouttelettes liquides sur la surface des particules.

Afin de caractériser finement la microstructure des micro-ponts formés, une découpe FIB a été réalisée sur la zone de contact entre deux particules soudées, situées dans l'amas fondu précédemment observé. La microstructure interne est présentée à la **Figure 86**. La continuité observée à l'interface entre les deux particules de cuivre montre une consolidation forte (**Figure 86A**). La destruction de la couche d'oxyde superficielle est également confirmée au niveau du micro-pont. A plus fort grossissement, la microstructure semble plus fine au niveau du cou formé, avec des tailles de grains à la jonction inférieures à celles au cœur des particules (**Figure 86B**). Cet affinement local de la microstructure suggère l'existence d'un phénomène de fusion et recristallisation au niveau de la jonction. Des cous similaires ont été rapportés par Song *et al.* [26] sur des particules de cuivre frittées par SPS. Ces auteurs ont fait l'hypothèse que les lignes

de courant ont été concentrées au niveau des interfaces entre les particules de cuivre, provoquant ainsi une surchauffe et une fusion locale.

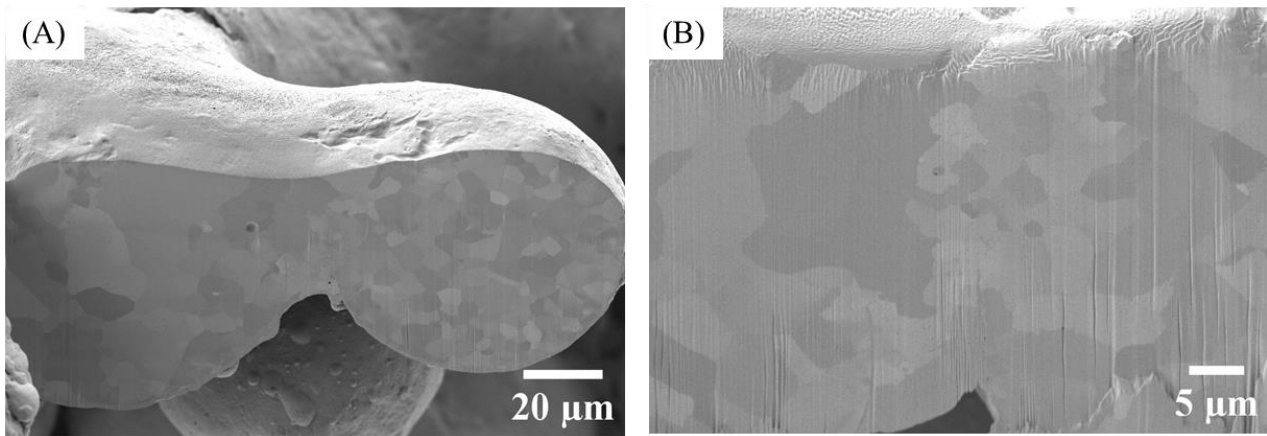


Figure 86 : Micrographie d'un micro-pont entre deux particules après découpe FIB.

IV.1.5. Conclusions

Cette section a été consacrée à l'étude de l'effet Branly se produisant dans un empilement de particules de cuivre lorsque celui-ci est soumis à des excitations électromagnétiques obtenues par claquage diélectrique à haute tension d'un gaz d'argon entre deux électrodes en tungstène.

Cette étude a permis de mettre en évidence que les ondes électromagnétiques générées à proximité de l'échantillon sont susceptibles de provoquer une transition d'un état d'isolant vers un état de conducteur. Cette transition électrique est marquée par une diminution monotone de la résistance électrique du milieu granulaire en fonction du nombre d'étincelles générées. L'observation de la microstructure a révélé la perforation localisée de la couche d'oxyde et la formation de cous entre les particules.

Le couplage entre champs magnétique et électrique, *via* l'application d'étincelles lors d'un cycle de courant continu faible, a permis l'obtention d'une transition électrique plus précoce. Cela semble s'expliquer par la génération de courants de Foucault locaux au sein de l'empilement granulaire lors de l'excitation électromagnétique, ces courants induits venant se superposer au courant continu appliqué. Après transition, les micro-soudures formées présentent une morphologie et une taille moyenne relativement similaires à celles obtenues sous courant continu sans étincelles.

Le renforcement des micro-soudures formées par effet Branly sous excitations électromagnétiques a été atteint en appliquant un courant continu de 1 A pendant 10 s après transition. Cet essai conduit à la formation d'amas de particules de cuivre fondues et l'apparition de projections de gouttelettes liquides en surface des particules. Ces projections sont probablement induites par un phénomène local de striction magnétique.

IV.2. Application d'un courant électrique pulsé de fréquences variables

Après avoir investigué les mécanismes de consolidation d'un milieu granulaire lors d'excitations électromagnétiques, cette partie est dédiée à l'étude du comportement de la poudre soumise à un courant électrique pulsé, dont les caractéristiques se rapprochent de celui imposé par procédé SPS. A cet effet, un démonstrateur équipé d'un générateur de courant électrique pulsé a été développé. Ce générateur permet de délivrer un courant pulsé de forts ampérages (jusqu'à 6000 A sous une tension maximale de 6 V). L'onde pulsée appliquée par ce générateur peut être modulée en termes de forme, de fréquence et d'amplitude. Dans ces travaux, une attention particulière sera portée sur l'influence de la fréquence de l'onde de courant appliquée sur la transition électrique induite et les modifications microstructurales associées. L'objectif est d'étudier et de mettre en évidence les potentiels effets électromagnétiques induits au sein de l'empilement granulaire par le caractère pulsé du courant, avec des pics de courant pouvant atteindre plusieurs centaines d'ampères en quelques millisecondes.

IV.2.1. Démonstrateur à courant pulsé

IV.2.1.1. Description du dispositif expérimental

La **Figure 87** présente le dispositif expérimental mis en place pour conduire ces essais sous courant pulsé. Le montage expérimental est constitué de deux électrodes en acier inoxydable montées sur un bâti, l'électrode supérieure (*i.e.* piston supérieure) étant mobile. La poudre de cuivre brute est introduite dans une matrice en graphite de diamètre 10 mm, et est positionnée entre deux entretoises en graphite (elles-mêmes en contact avec les électrodes). La contrainte appliquée à l'empilement granulaire est très faible (3,8 MPa), correspondant au poids propre du piston supérieur et de l'entretoise en graphite (poids total de 30,6 kg). L'outillage et l'échantillon sont placés dans une enceinte étanche, pouvant fonctionner sous air ou sous atmosphère contrôlée.

Le générateur de courant pulsé a été fourni par la société Schneider Electric (Grenoble, France) sur la base d'un cahier des charges spécifique. Ce générateur est équipé d'un logiciel intégré qui permet de contrôler les caractéristiques de l'onde de courant (forme, fréquence, amplitude, nombre de pulses). La fréquence de l'onde est toutefois limitée à quelques dizaines de Hertz. La plage applicable de fréquences se rapproche ainsi de la fréquence du courant pulsé

appliqué par les machines SPS commerciales, d'environ 300 Hz pour les machines de type Dr. Sinter fournies par la société Fuji [173].

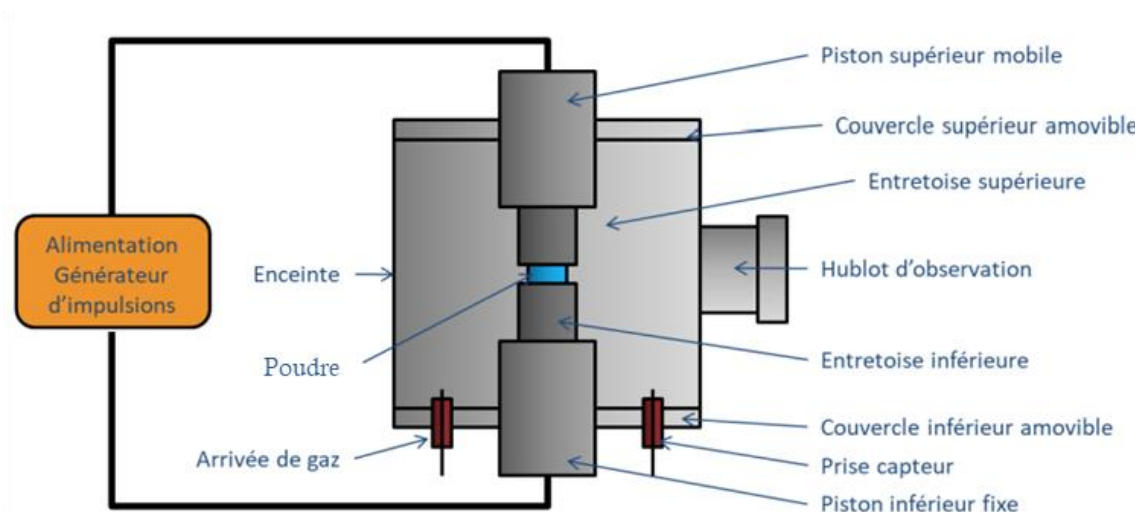


Figure 87 : Schéma de principe du démonstrateur à courant pulsé ou continu.

IV.2.1.2. Protocole expérimental

La poudre de cuivre brute est versée dans la matrice de diamètre de 10 mm pour former un lit de poudre de 0,30 mm d'épaisseur. Les expériences sont réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique. Toutes les mesures électriques sont répétées 5 fois pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.

Les essais sont réalisés en utilisant deux types de matrice :

- Une matrice conductrice en graphite. Dans ce cas, le courant pulsé est conduit par la matrice, et circule également à travers l'échantillon si celui-ci est conducteur (**Figure 88A**).
- Une matrice isolante, matrice en graphite dont la paroi interne est revêtue d'une fine couche de nitrure de bore (1 à 2 de millimètre d'épaisseur) par pulvérisation. Cette couche de nitrure de bore (BN) étant isolante électriquement, sa présence force le courant pulsé à passer à travers l'échantillon (**Figure 88B**). Avant chaque manipulation, le caractère isolant de la couche de nitrure de bore a été vérifié par une mesure de résistance entre la matrice et les pistons.

Enfin, un thermocouple est introduit dans la matrice, et est positionné au plus près de l'échantillon (distance de 5 mm). Il permet de suivre l'évolution de la température au sein de l'échantillon durant les essais.

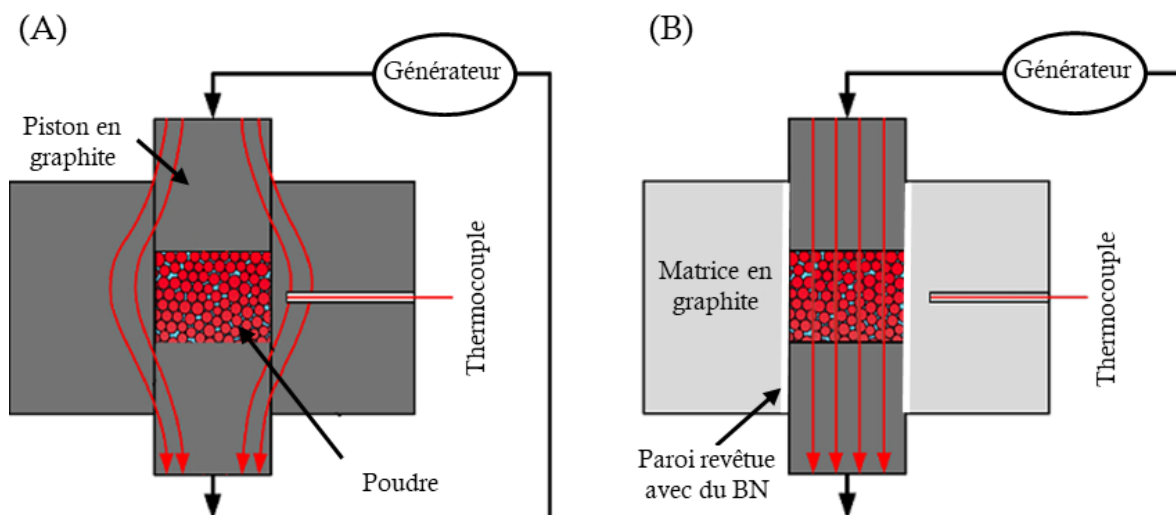


Figure 88 : Représentations schématiques des deux configurations expérimentales utilisées lors des mesures dans le démonstrateur à courant pulsé :
(A) matrice conductrice ; (B) matrice isolante.

Lors de ces expériences, la consigne choisie pour l'onde de courant présente une forme triangulaire. L'amplitude de l'onde de courant est fixée à 325 A. Deux consignes en termes de durée des pulses ont été appliquées : 14 ms et 140 ms. Les **Figure 89A** et **Figure 89B** présentent la comparaison entre les courants de consignes et ceux délivrés par le générateur. Dans les deux cas, on peut observer que le courant délivré ne suit pas parfaitement la consigne programmée. Pour la consigne en durée de 14 ms (**Figure 89A**), l'onde de courant délivrée n'est pas parfaitement triangulaire. Une dissymétrie entre la montée et la descente en courant est détectée, avec un front de montée plus rapide. Par ailleurs, l'amplitude souhaitée n'est pas atteinte, avec une amplitude maximale appliquée d'environ 125 à 150 A (soit 45 % de la valeur théorique). Enfin, la durée des pulses n'est pas respectée : elle est d'environ 25 ms, d'où une fréquence réelle des pulses de 40 Hz. Cette valeur réelle sera retenue dans la suite de l'étude. Pour la consigne en durée de pulses plus élevée à 140 ms (**Figure 89B**), l'onde de courant présente une forme quasi-carrée avec une amplitude maximale de 115 A. La durée des pulses de 160 ms est assez bien respectée, d'où une fréquence de l'onde de courant de 6 Hz.

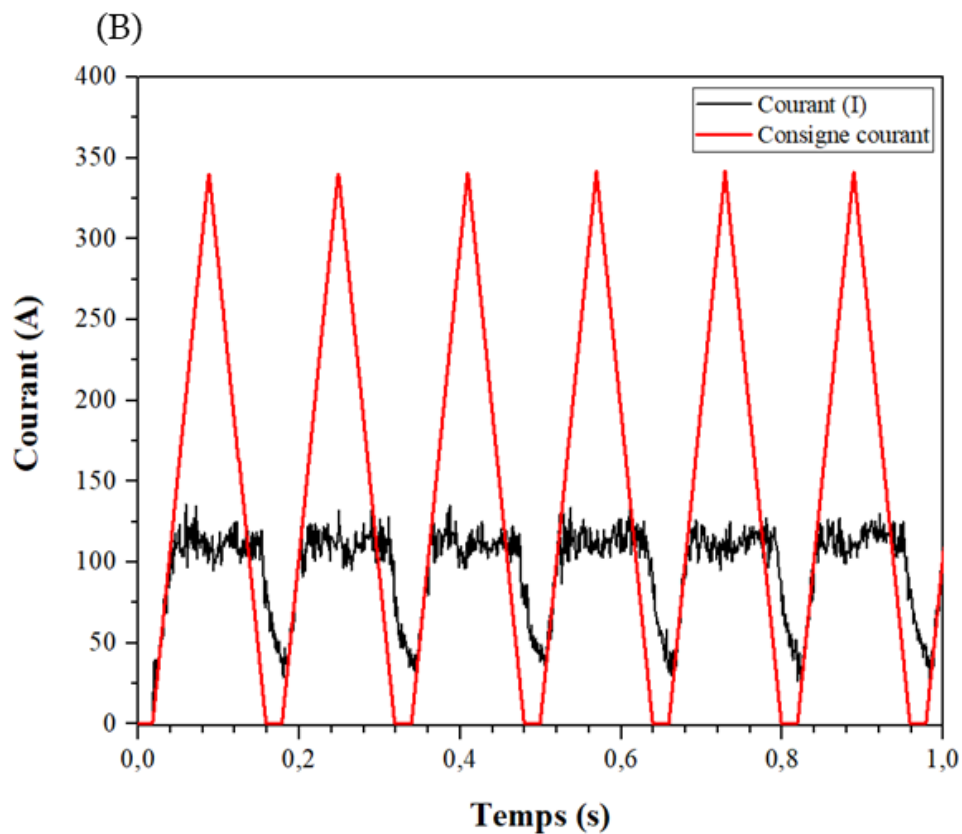
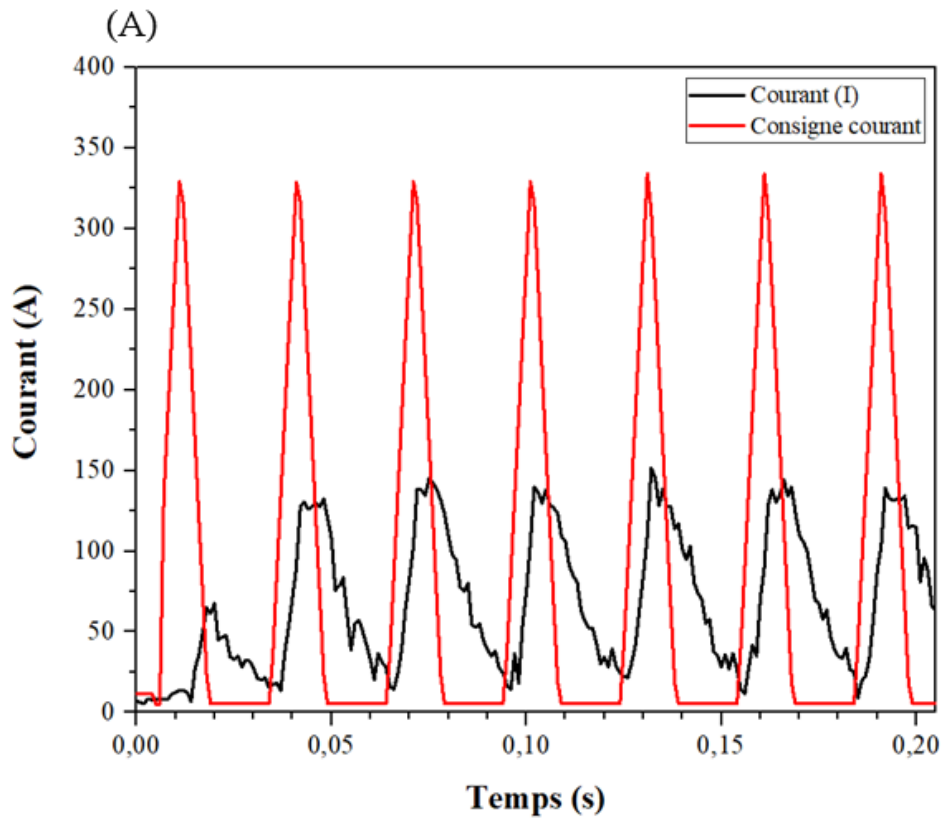


Figure 89 : Pulses de courants appliqués à la poudre de cuivre dans le démonstrateur à courants pulsés avec des fréquences réelles de : (A)40 Hz ; (B) 6 Hz

IV.2.2. Utilisation d'une matrice conductrice

IV.2.2.1. Mesures électriques

Dans un premier temps, une expérience a été conduite en plaçant la poudre de cuivre brute dans la matrice conductrice en graphite. Cela correspond à la configuration standard de l'outillage en frittage SPS. La fréquence du courant pulsé est fixée à 40 Hz. La **Figure 90** présente les évolutions temporelles du courant efficace, de la température, du courant instantané et de la tension instantanée lors de cet essai. Dès l'application de la tension (dont l'amplitude est maximale, de 6 V), le courant pulsé circule avec un courant efficace initial de 36 A. La durée totale de l'essai est de 15 s. Une augmentation progressive et lente du courant efficace délivré est notée, passant de 36 A à 43 A au bout de 15 s. En parallèle, la température mesurée au plus proche de l'échantillon augmente progressivement et atteint 100 °C à la fin de l'essai.

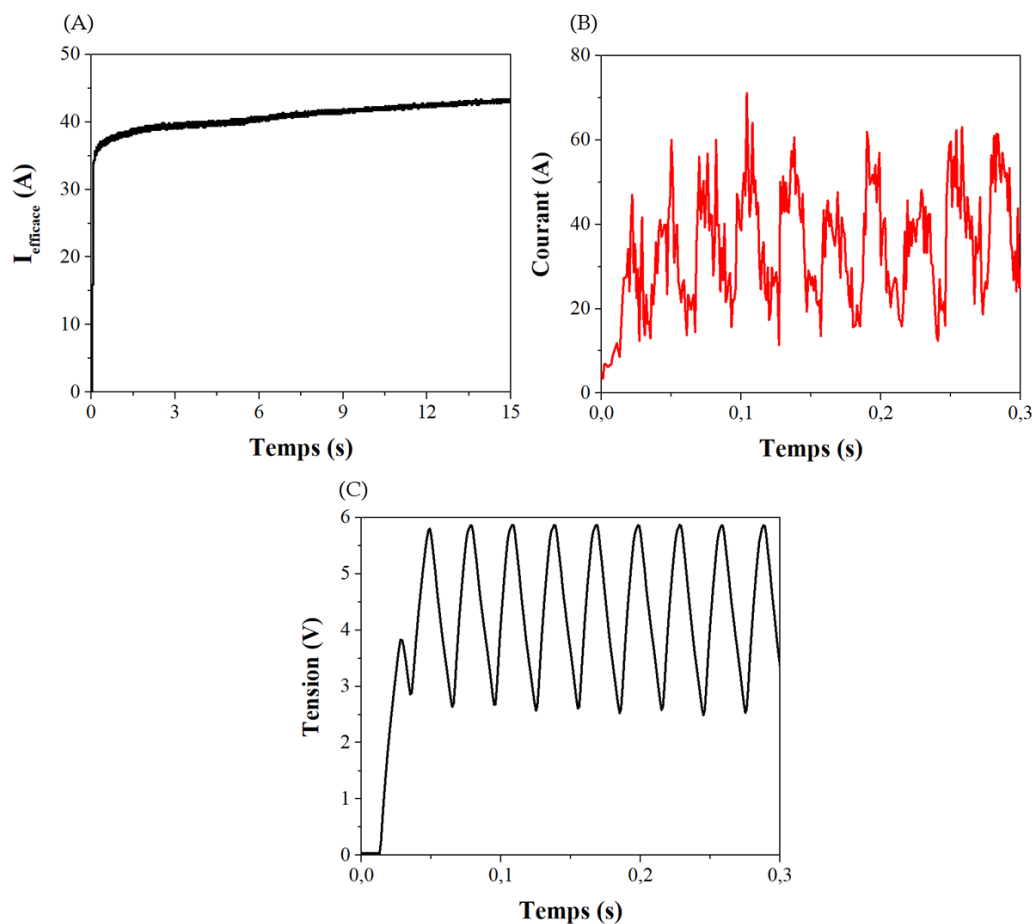


Figure 90 : Évolutions temporelles du courant efficace (A), du courant instantané (B) et de la tension instantanée (C) lors de l'application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz pour la poudre de cuivre brute en utilisant la matrice conductrice (épaisseur du lit de poudre de 0,3 mm).

IV.2.2.2. Observation microstructurale

Après essai dans la matrice conductrice, aucun amas de particules n'a été observé visuellement dans le milieu granulaire. Celle-ci demeure pulvérulente. Des observations post-mortem de la microstructure de l'empilement granulaire ont été réalisées (**Figure 91**). La surface des particules est relativement lisse, et semble n'avoir subi aucune modification. De plus, aucun pont n'a été formé entre les particules de cuivre, suggérant que le milieu granulaire est toujours résistif et que la transition électrique n'a pas été initiée.

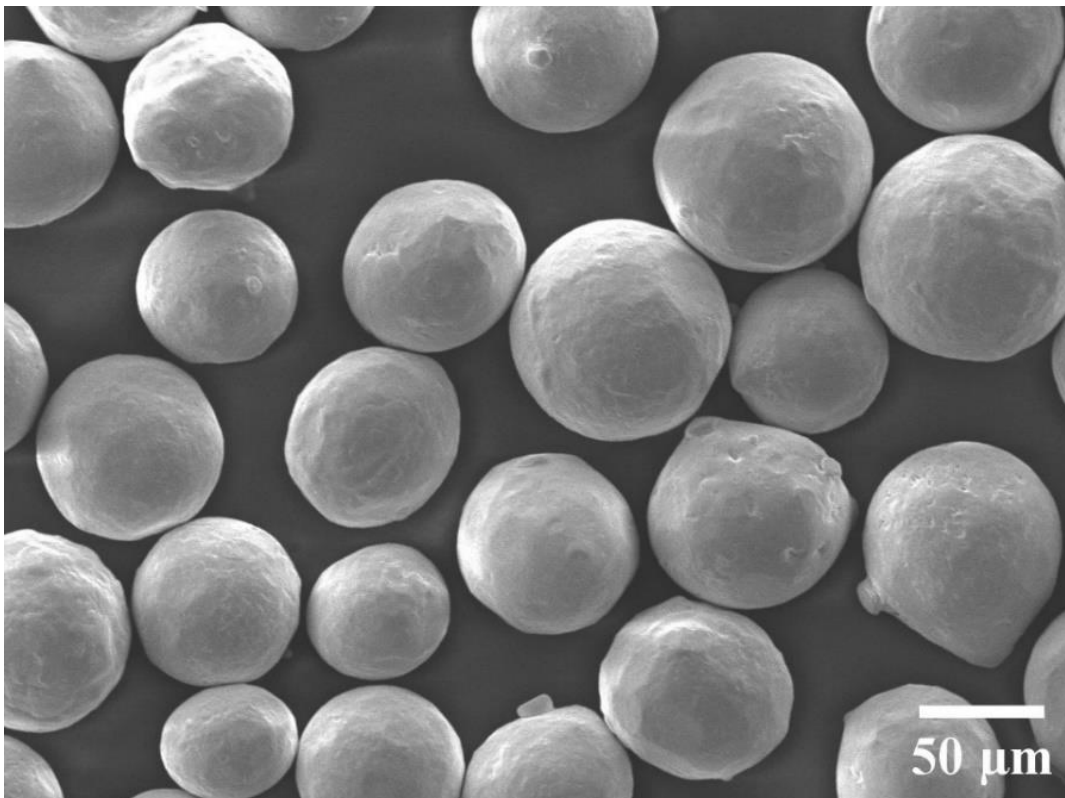


Figure 91 : Micrographies MEB de la poudre de cuivre après application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz pendant 15 s dans une matrice conductrice.

Lors de cet essai, le courant pulsé traverse donc préférentiellement la matrice conductrice, et conduit à son léger échauffement par effet Joule. La poudre de cuivre demeure isolante et subit donc un chauffage indirect par conduction thermique depuis l'outillage en graphite. Cet échauffement limité (température de 100 °C mesurée au bout de 15 s) conduit probablement à une légère diminution des résistances électriques de l'échantillon et de l'outillage en graphite, expliquant l'augmentation progressive et légère du courant efficace.

IV.2.3. Passage forcé d'un courant pulsé de fréquences variables dans l'échantillon

Afin d'exacerber les potentiels effets électromagnétiques induits par le caractère pulsé du courant, la poudre de cuivre brute a été versée dans la matrice en graphite rendue isolante grâce à une fine couche de BN déposée sur sa paroi interne. Cette isolation de la matrice a pour objectif de forcer le courant pulsé à circuler uniquement dans la poudre de cuivre.

IV.2.3.1. Courant pulsé à une fréquence de 40 Hz

La **Figure 92** présente les mesures électriques relevées lors de l'application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz. Au début de l'essai (**Figure 92A** et **Figure 92B**), La tension efficace initiale est d'environ 2,3 V. Le courant efficace mesuré est nul, les valeurs de courant étant très faibles et inférieures au seuil de détection du capteur de courant de la machine. Cette faible circulation du courant durant les premières secondes est liée au caractère isolant de la poudre de cuivre (la résistance électrique initiale du milieu granulaire avec une épaisseur de 0,30 mm étant d'environ $22 \pm 5 \text{ M}\Omega$, cf. **Tableau 9** du **Chapitre III**). Lorsqu'un temps critique (t_c) d'environ 6 s, pour l'essai présenté, est atteint, le courant et la tension efficaces augmentent fortement et soudainement. Cela marque la transition électrique brutale d'un état isolant à un état conducteur du milieu granulaire. Après transition, le passage du courant pulsé de fort ampérage ($I_{\text{efficace}} \approx 55 \text{ A}$ au maximum) dans l'échantillon entraîne une augmentation progressive de la température (chauffage direct de la poudre par effet Joule). La température en fin d'essai demeure toutefois modérée, de 55 °C. Cet essai a été répété cinq fois en appliquant le même mode opératoire. Pour tous les essais, la transition électrique brutale se manifeste très rapidement, dès les premières secondes avec un temps critique moyen de $5 \pm 4 \text{ s}$.

L'observation fine des évolutions temporelles du courant et de la tension instantanés montre, que la valeur crête de tension passe de 3,25 V à 6,0 V au moment de la transition (**Figure 92C** et **Figure 92D**),. En parallèle, le courant délivré augmente soudainement. Juste après la transition, les pics de courant atteignent 65 à 90 A.

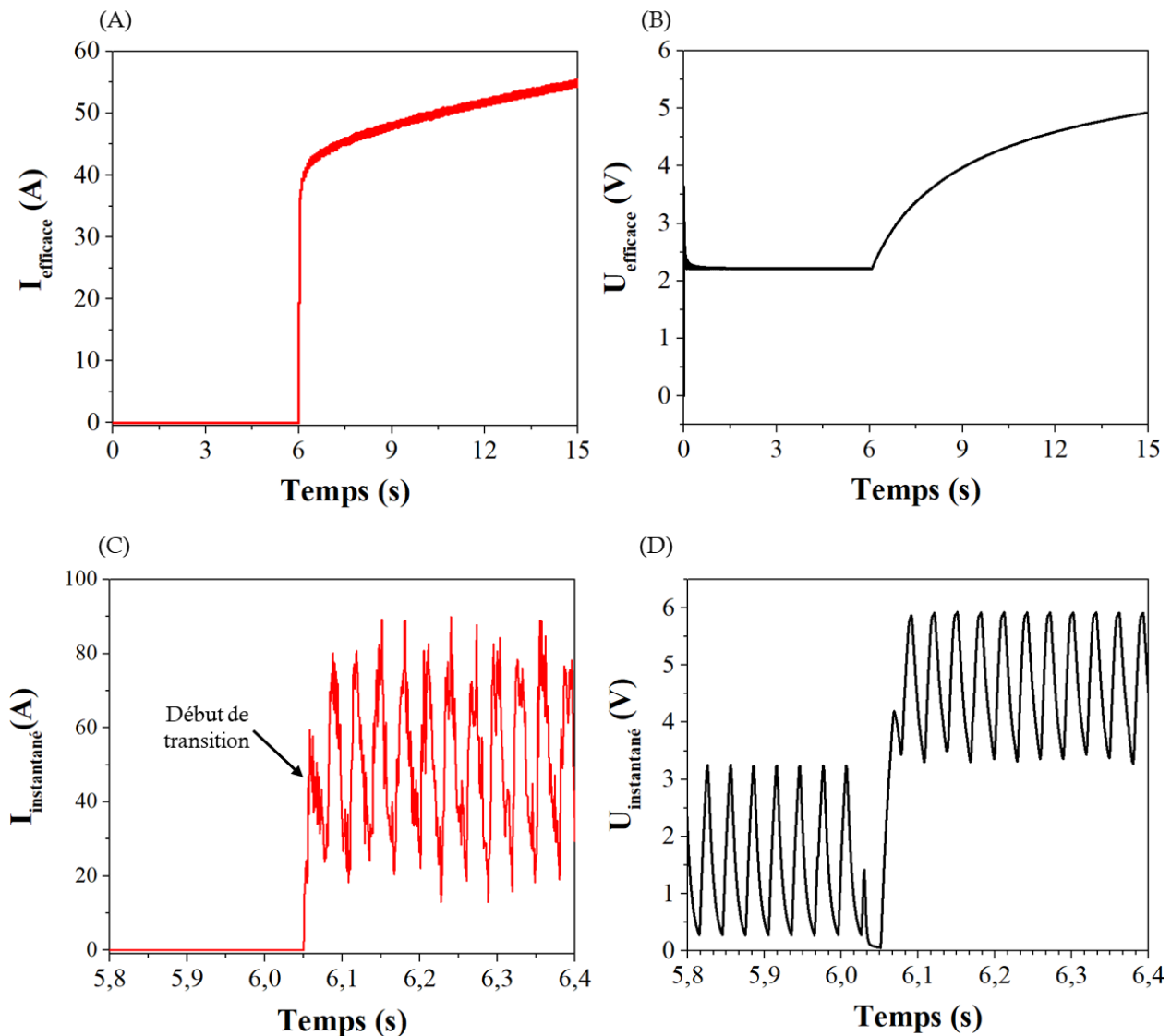


Figure 92 : Application d'un courant pulsé à une fréquence de 40 Hz pour la poudre de cuivre brute en utilisant la matrice isolante : (A) et (B) évolutions temporelles du courant efficace, de la tension efficace ; (C) et (D) observations du courant et de la tension instantanés au moment de la transition électrique.

IV.2.3.2. Effet de la réduction de la fréquence des pulses à 6 Hz

La fréquence des pulses de courant a été diminuée à 6 Hz (durée de pulses de 160 ms), d'où une réduction de la fréquence par un facteur 6. La **Figure 93** présente les mesures électriques relevées lors de l'essai. Au départ, le milieu granulaire est isolant, et le courant est quasi-nul. Lorsqu'un temps critique d'environ 51 s est atteint, pour l'essai présenté, le courant efficace augmente brutalement, avec des pics de courant entre 50 et 80 A. Ceci marque la transition électrique initiée au sein de l'empilement. Sur une moyenne de cinq essais similaires,

le temps critique de transition est de 60 ± 25 s. Ainsi, le temps critique a augmenté d'une décade en réduisant la fréquence de 40 Hz à 6 Hz.

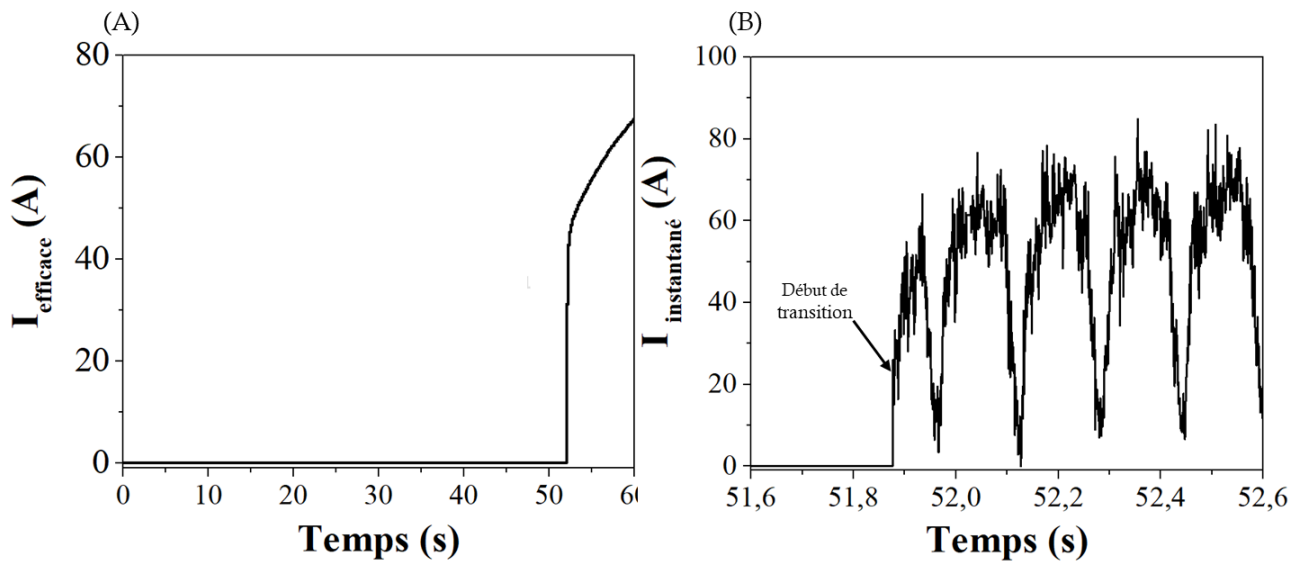


Figure 93 : Application d'un courant pulsé à une fréquence de 6 Hz pour la poudre de cuivre brute en utilisant la matrice isolante : (A) évolution temporelle du courant efficace ; (B) observation du courant instantané au moment de la transition électrique.

La comparaison des tensions efficaces délivrées lors des essais à 40 et 6 Hz est proposée à la **Figure 94**. Pour les deux essais présentés, les tensions efficaces avant transition sont respectivement de 2,3 et 2,7 V. En répétant ces deux types d'essais cinq fois, les tensions efficaces moyennes relevées avant transition sont de $2,1 \pm 0,4$ et $2,7 \pm 0,1$ V, respectivement à 40 et 6 Hz. Cela correspond à un écart de tension de 28 %. Malgré cette légère augmentation de tension (avant transition) à plus basse fréquence qui induit une légère augmentation de puissance, la transition électrique apparaît pour un temps beaucoup plus long.

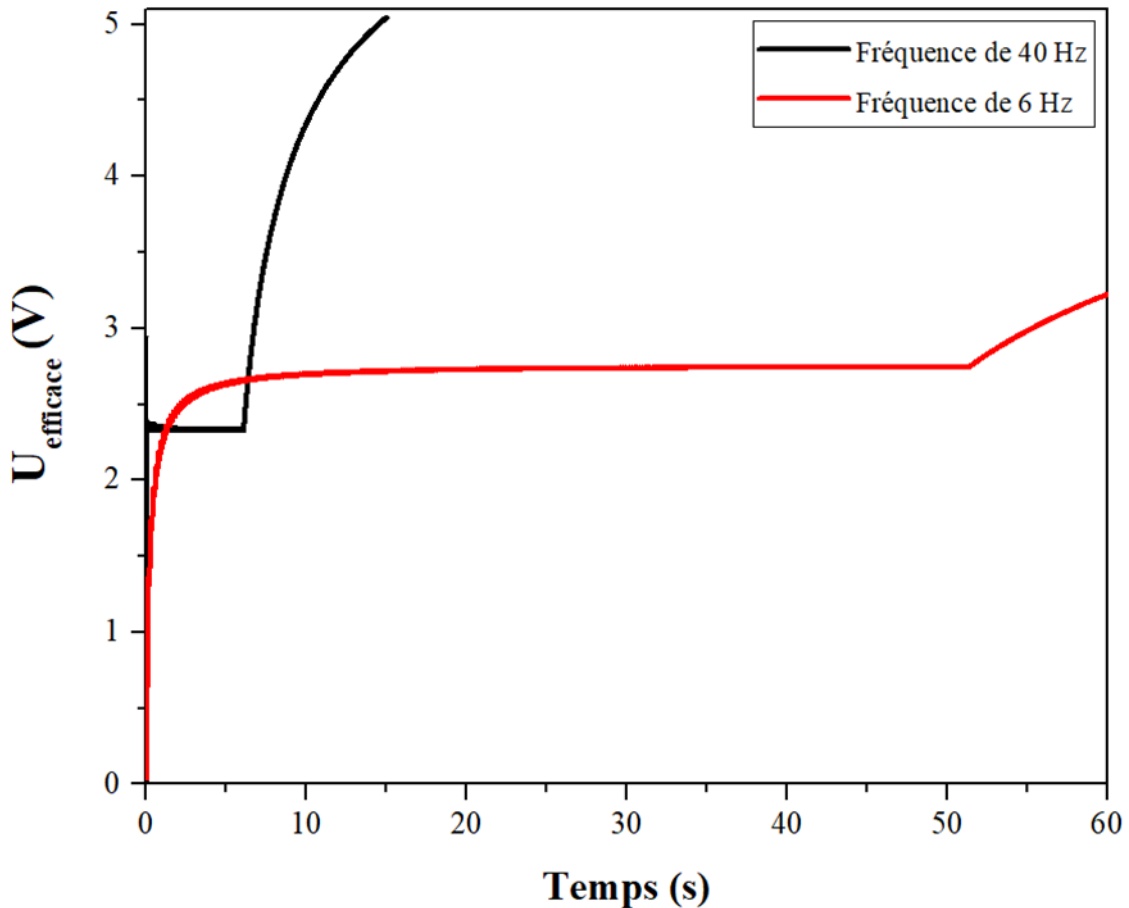


Figure 94 : Comparaison des tensions efficaces lors de pulses de courant à des fréquences de 40 Hz et 6 Hz.

Ces essais avec des fréquences de pulses variables (6 Hz vs. 40 Hz) montrent donc que l’augmentation de fréquence (par un facteur 6) raccourcit nettement, d’une décade, le temps critique pour l’obtention de la transition électrique. Ces résultats mettent clairement en évidence que des effets électromagnétiques sont induits par le caractère pulsé du courant et participent à l’accélération de la transition électrique.

IV.2.3.3. Observations microstructurales

Des observations MEB ont été conduites au sein de la poudre de cuivre après maintien du courant pulsé à 6 Hz pendant 8 s après la transition (**Figure 95**). A faible grandissement (**Figure 95A**), la présence d’un amas fortement consolidé de particules de cuivre est détectée. A plus fort grandissement (**Figure 95B** et **Figure 95C**), la formation de micro-ponts est constatée au niveau des contacts inter-particulaires. La taille de ces micro-ponts est de 20 à 35

μm . Certaines particules de cuivre présentent des traces d'arrachement semblables à des cratères à leurs surfaces (**Figure 95D**). Au niveau de ces traces d'arrachement, la couche d'oxyde n'est plus présente. La découpe par FIB à l'interface entre deux particules soudées confirme l'absence de couche d'oxyde au niveau des micro-ponts (**Figure 95E**). Ainsi, la transition électrique brutale est liée à une forte élévation locale de la température au niveau des contacts inter-particulaires par le courant pulsé appliqué, conduisant à la destruction locale de la couche d'oxyde et au soudage des particules métalliques. Dans la littérature, des observations *post-mortem* de particules de cuivre traitées par SPS ont mis en évidence cette destruction localisée de la couche d'oxyde : un phénomène de nettoyage de surface est alors évoqué [26], [62].

Autour de ces micro-soudures, la morphologie de la couche d'oxyde en surface de certaines particules consolidées est devenue rugueuse (**Figure 95F**), suggérant une recristallisation de cette couche sous l'effet de la circulation du courant pulsé de fort ampérage ($I_{\text{efficace}} = 55 \text{ A}$ au maximum après transition). De plus, dans ces zones fortement consolidées, la couche d'oxyde demeurant en surface des particules est fortement endommagée et fissurée (**Figure 95G**).

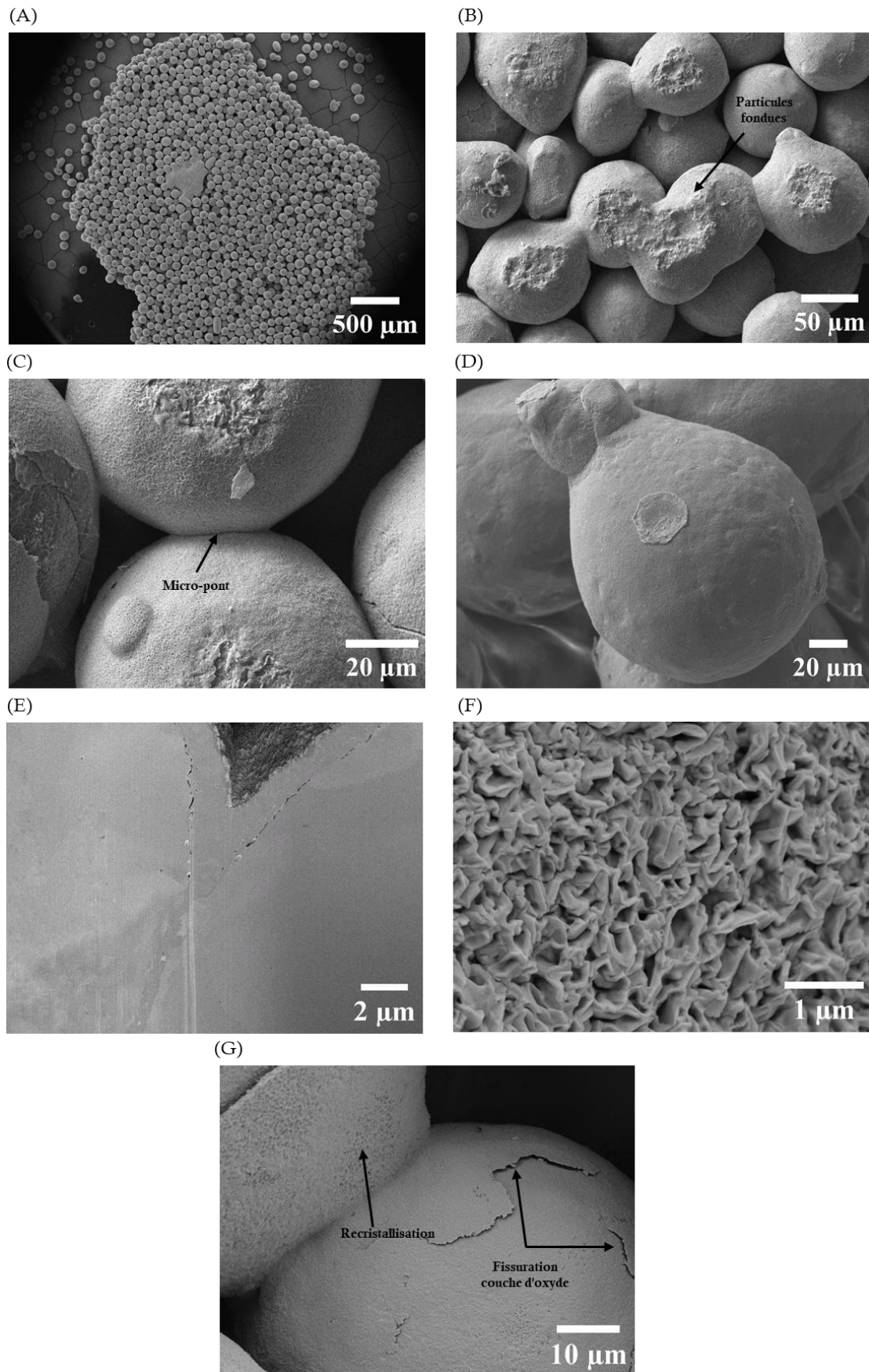


Figure 95 : Observations MEB de la poudre de cuivre lors de l'application d'un courant pulsé à 6 Hz et maintien du courant pendant 8 s après la transition.

En comparant la microstructure obtenue après transition dans le cohéreur de Branly (excitation électromagnétique à proximité de l'empilement, **Figure 81**) à celle observée ici sous courant pulsé de forts ampérages pendant 8 s, il est manifeste que les micro-soudures conduisant à la consolidation des particules sont plus nombreuses et de tailles plus importantes dans l'échantillon soumis au courant pulsé. La combinaison des composantes électrique et magnétique liées au caractère pulsé du courant conduit à l'obtention de ponts de taille plus importante au sein du milieu granulaire à base de cuivre. Ainsi, la couche d'oxyde autour des ponts formés est fortement fragilisée et fissurée sous courant pulsé.

IV.2.4. Conclusion

Le comportement de la poudre de cuivre soumise à un courant électrique pulsé à fort ampérage a été investigué. Un dispositif spécifique équipé d'un générateur de courant pulsé a été mis en place permettant d'appliquer des pulses de courant de quelques centaines d'ampères à des fréquences variables. Deux types de matrice ont été utilisés : une matrice conductrice en graphite ; une matrice en graphite rendue isolante par un revêtement de nitrure de bore sur sa paroi interne.

Avec la matrice en graphite conductrice, l'application d'un courant pulsé (fréquence des pulses de 40 Hz) avec une valeur efficace d'environ 40 A pendant 15 s ne conduit pas à des modifications microstructurales notables des particules de cuivre. Le milieu granulaire demeure isolant tout au long de l'essai. Un léger échauffement de l'échantillon (*i.e.* 100 °C au bout de 15 s) est mesuré, et est lié au chauffage indirect de la poudre de cuivre par conduction thermique depuis l'outillage.

L'utilisation d'une matrice isolante force le courant pulsé à circuler dans la poudre. Des essais en imposant des pulses de courant avec des fréquences de 40 et 6 Hz ont été conduits. Une transition électrique brutale d'un état isolant à un état conducteur est générée. L'augmentation de la fréquence des pulses par un facteur 6 conduit à réduire d'une décade le temps critique mesuré pour l'obtention de la transition électrique (5 ± 4 s vs. 60 ± 25 s respectivement à 40 et 6 Hz). Les observations microstructurales après application du courant pulsé révèlent une consolidation plus forte comparativement aux essais sous excitation électromagnétique à proximité. Les micro-soudures formées entre les particules sont plus nombreuses et de taille plus importante (taille des micro-ponts de 20 à 35 μm). En outre, la couche d'oxyde demeurant autour des micro-soudures est fortement endommagée par

fissuration. L'initiation des mécanismes de consolidation conduisant à la transition semble clairement favorisée par le caractère pulsé du courant et les effets électromagnétiques induits.

IV.3. Application de courants pulsés par procédé SPS

Les essais menés avec le démonstrateur à courant pulsé de forts ampérages ont permis de montrer que l'augmentation de la fréquence des pulses de 6 à 40 Hz favorise l'initiation de l'effet Branly et la formation de micro-soudures entre les particules de cuivre. Ce résultat, mis en évidence en forçant le courant pulsé à circuler au sein de l'empilement granulaire, suggère l'existence d'effets électromagnétiques participant à la consolidation des particules de cuivre. La plage de fréquences imposée par le démonstrateur est inférieure d'une décade à celle des fréquences des pulses appliqués par les machines commerciales de frittage SPS. Celle-ci est de l'ordre de 300 Hz sur les machines SPS de type Dr-Sinter (fournies par Fuji Electronics Industrial Co. Ltd., Japon).

Par conséquent, cette partie vise à étudier le comportement électrique de la poudre de cuivre et les mécanismes de consolidation initiés lors des premiers stades de traitements SPS. Une instrumentation électrique et thermique spécifique sera installée sur l'enceinte SPS commerciale de l'IRCER afin de suivre *in situ* le comportement électrique de l'empilement granulaire. Des matrices conductrice et isolante seront utilisées afin de forcer ou non le courant à circuler à travers la poudre. En outre, le couplage entre chargement mécanique et courant pulsé sera investigué en variant le niveau de contrainte appliquée. Les comportements électriques mesurés seront corrélés aux évolutions microstructurales caractérisées par microscopie électronique

IV.3.1.1. Dispositif SPS et métrologie

L'étude a été réalisée sur un dispositif SPS commercial de type **Dr. Sinter 825**, fourni par Fuji Electronics Industrial Co. Ltd. (Japon). Cet appareil est capable de délivrer un courant moyen maximal de 8 kA et une tension maximale de 15 V. La température maximale de fonctionnement est de 2200 °C. La charge uniaxiale maximale est de 250 kN. L'enceinte est étanche, et peut fonctionner sous vide ou sous balayage de gaz neutre.

Une instrumentation électrique et thermique spécifique a été mise en place. Des électrodes en acier inoxydable (disques de diamètre 150 mm et d'épaisseur 0,5 mm) ont été placées entre les électrodes en Inconel de la machine et les entretoises en graphite. Ces électrodes permettent de mesurer les pulses de tensions appliqués aux extrémités de la colonne SPS. Du point de vue de l'acquisition des pulses de courant, le courant instantané délivré par la

machine est mesuré à l'aide d'une boucle de Rogowski (modèle CWT60, Power Electronic Measurements Ltd, Angleterre). Cette dernière est placée, sans contact, autour d'un conducteur en cuivre (de section rectangulaire avec une largeur voisine de 30 cm et une épaisseur de 2 cm) de l'appareil SPS. Une mesure de température a été réalisée à l'aide d'un thermocouple de type K, positionnée au niveau de la matrice. La boucle de Rogowski, les électrodes et le thermocouple sont reliés à une carte d'acquisition (châssis NI cDAQ-9174 avec trois modules de type CRIO-9215, National Instrument, France). La fréquence d'acquisition est fixée à 30 kHz afin de décrire précisément chaque impulsion dont la fréquence est de l'ordre de 300 Hz. Le traitement des données est réalisé à l'aide d'un programme d'acquisition développé sous Labview (logiciel National Instrument, Nanterre, France).

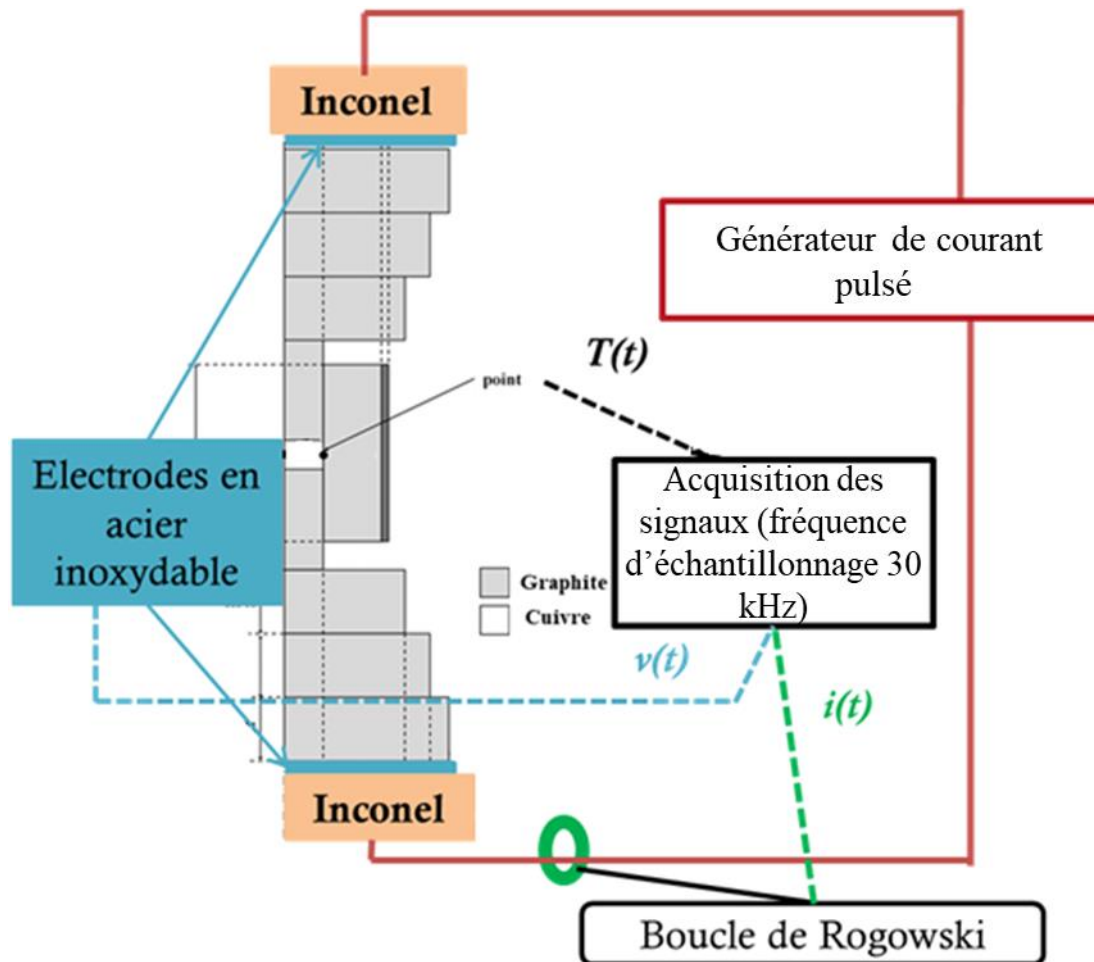


Figure 96 : Instrumentation électrique et thermique mise en place sur l'enceinte commerciale de frittage SPS.

IV.3.1.2. Protocole expérimental

La poudre de cuivre est versée dans une matrice cylindrique. Deux types de matrice sont utilisés.

Une première série d'essais est réalisée avec une matrice isolante en téflon de diamètre interne de 10 mm et d'une épaisseur de paroi de 5 mm. Le thermocouple est inséré dans la matrice à travers un trou de 2,5 mm de profondeur (à mi-hauteur de la celle-ci). Cette matrice isolante force le courant pulsé à circuler à travers l'échantillon. La quantité de poudre est ajustée pour former un lit de poudre de 0,30 mm d'épaisseur. La force minimale applicable par le vérin hydraulique de l'appareil SPS est exercée. Celle-ci est de 3,2 kN, équivalent à une compression uniaxiale de 41 MPa.

Par ailleurs, des essais sont conduits avec une matrice conductrice en graphite avec un diamètre interne de 40 mm et une épaisseur de paroi de 15 mm. Le thermocouple est positionné en surface externe de la matrice (à mi-hauteur de celle-ci). L'épaisseur du lit de poudre est dans ce cas de 5 mm. Deux niveaux de contrainte uniaxiale ont été appliqués lors des essais : des essais à faible chargement, avec une force exercée de 3,2 kN équivalent à une compression uniaxiale de 2,5 MPa ; des essais sous chargement élevé avec une contrainte uniaxiale appliquée de 125 MPa.

Les rampes de montée et descente en température sont fixées à 50 °C/min, et les traitements sont réalisés sous un vide de 10 Pa environ.

Lors de ces expériences, les pulses définissant l'allure du courant délivré par l'enceinte SPS sont présentées sur la **Figure 97**. La consigne choisie pour l'onde de courant présente une forme triangulaire avec une période de 3,5 ms. Par ailleurs, les échantillons sont soumis à des cycles de 12 pulses. Cependant, leurs intensités ne sont pas constantes. En effet, pour respecter la consigne de température, le SPS régule le courant à appliquer.

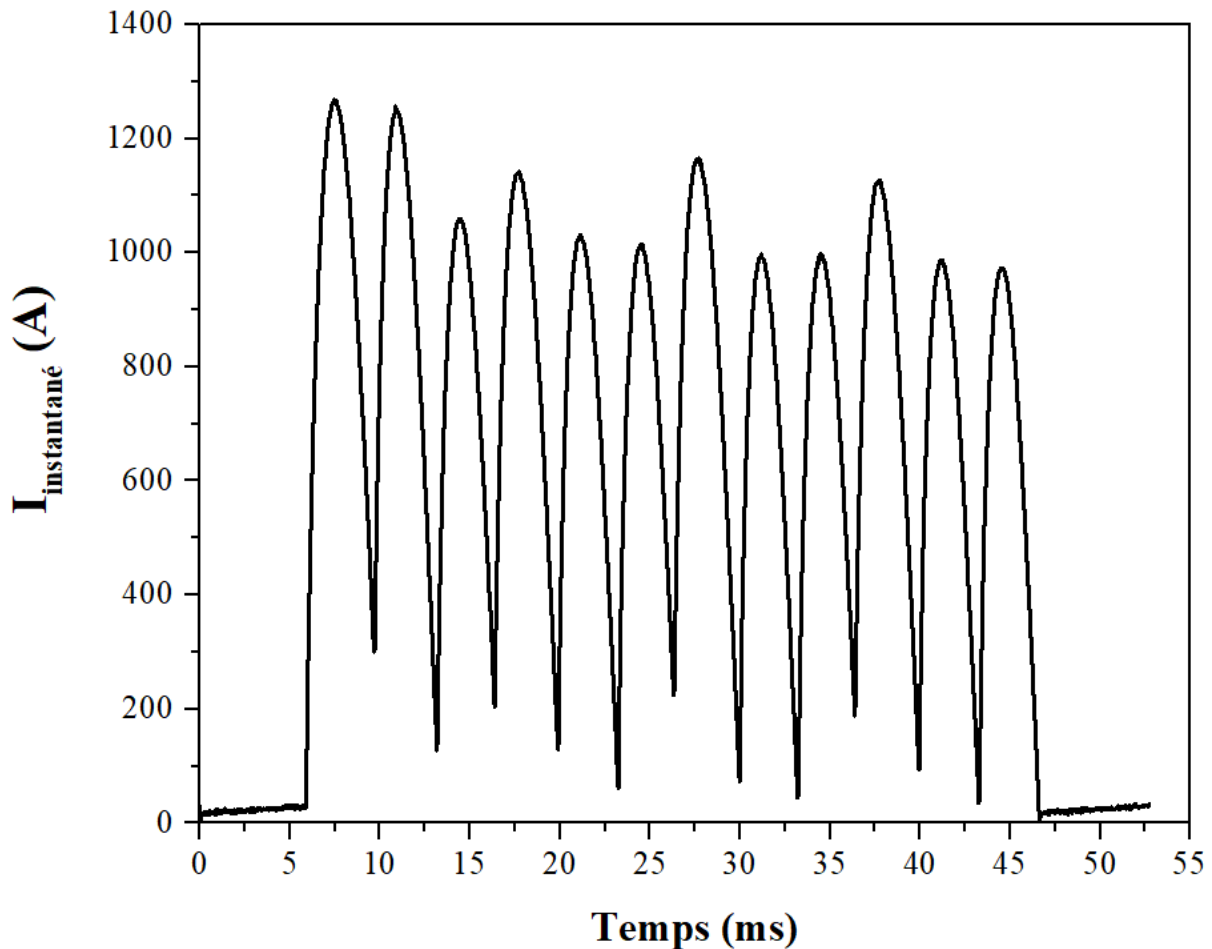


Figure 97 : Cycle de courant pulsé appliqué à la poudre de cuivre dans l'enceinte SPS.

IV.3.2. Passage forcé du courant dans l'échantillon

Lors de cet essai, l'objectif est d'observer l'initiation de la transition électrique tout en limitant l'élévation de température. Ainsi, l'essai n'est pas conduit en imposant un cycle thermique, comme classiquement en frittage SPS. Ici, la puissance électrique délivrée est augmentée manuellement et de manière progressive jusqu'à atteindre environ 1% de la puissance électrique maximale du dispositif SPS utilisée. La puissance est ensuite diminuée rapidement pour limiter l'échauffement. La durée totale de l'essai est de quelques secondes.

IV.3.2.1. Mesures électriques

La *Figure 98A* présente les mesures électriques relevées lors de l'application du courant pulsé dans l'enceinte SPS pour la poudre de cuivre brute placée dans la matrice isolante en téflon sous une contrainte de 41 MPa. Au bout de 1 s, la tension efficace imposée de 0,6 V est

insuffisante pour initier la transition électrique, d'où un courant quasi-nul (inférieur à l'incertitude de mesure de la boucle de Rogowski). La transition électrique (passage d'un état isolant à un état conducteur du milieu granulaire) est obtenue vers 2 s, avec des valeurs efficaces de courant et tension respectivement de 75 A et de 2,4 V. Le courant circule pendant 4 s (pour $2\text{ s} < t < 6\text{ s}$), avec un courant efficace maximal de 90 A. L'échauffement débute avec la circulation du courant vers 2 s (**Figure 98B**). La température maximale relevée au cours de l'essai est de 60 °C.

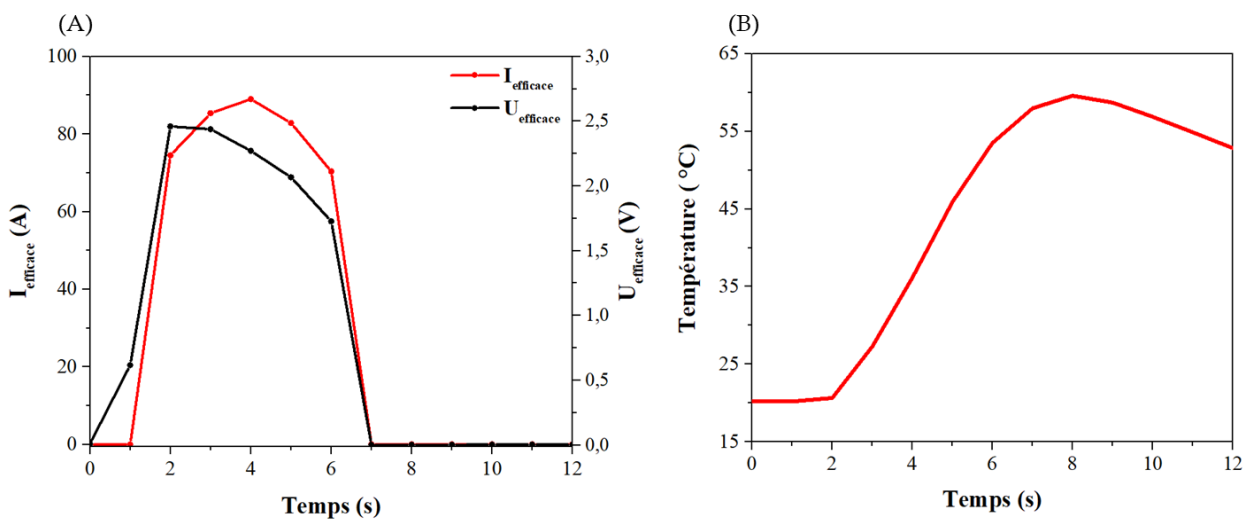


Figure 98 : Evolutions temporelles du courant efficace, de la tension efficace (A) et de la température (B) mesurées pour la poudre de cuivre brute sous courant pulsé dans l'enceinte SPS avec la matrice isolante (contrainte de 41 MPa).

La **Figure 99** présente les évolutions mesurées du courant et de la tension instantanés au moment de la transition électrique. Avant la transition ($t < 2,0\text{ s}$), l'amplitude de la tension imposée est comprise entre 0,3 et 1,0 V, alors que le courant est quasi-nul. Dès les premiers centièmes de secondes après la transition (entre 2,0 et 2,1 s), l'amplitude des pulses de courant augmente rapidement : celle-ci passe de 20 A à environ 100 - 140 A. L'amplitude de la tension croît après la transition, avec des amplitudes atteignant 1,0 à 1,7 V. Ces données montrent une amplification très rapide de la circulation du courant électrique dans les premiers centièmes de secondes après la transition.

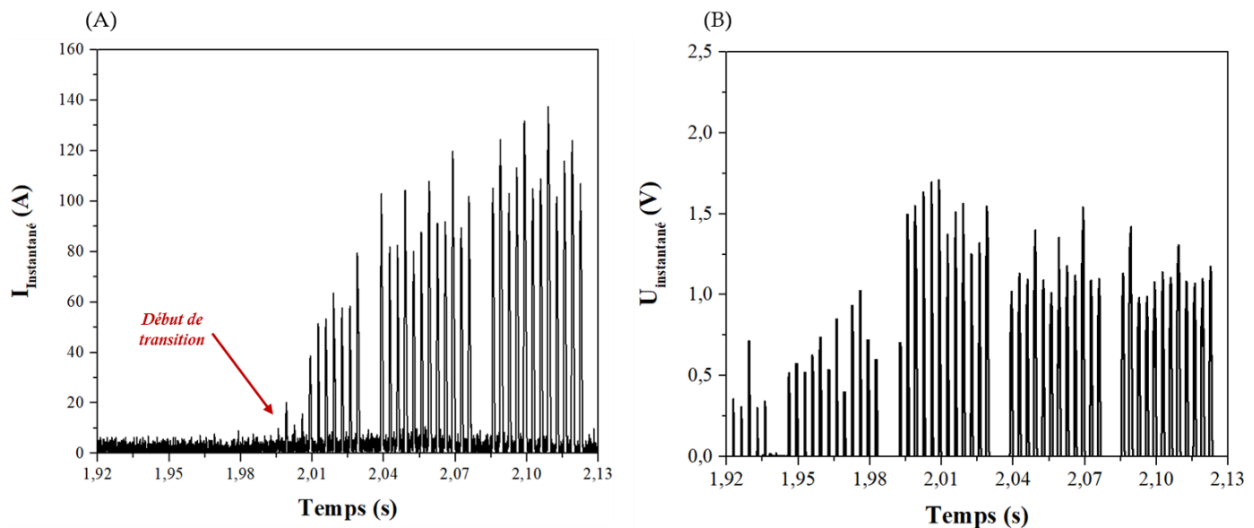


Figure 99 : Evolutions du courant (A) et de la tension (B) instantanés au moment de la transition électrique pour l'essai conduit dans la matrice isolante.

En conservant une dimension identique de l'empilement granulaire (diamètre de 10 mm et épaisseur de 0,3 mm), le temps de transition électrique mesuré en SPS est clairement inférieur à celui relevé avec le démonstrateur à courant pulsé : $t \approx 2,0$ s en SPS (sous courant pulsé avec $f = 303$ Hz, $U_{\text{efficace}} \approx 0,6$ V et $\sigma = 41$ MPa) vs. $t \approx 5,0$ s en démonstrateur (sous courant pulsé avec $f = 40$ Hz, $U_{\text{efficace}} \approx 2,1$ V et $\sigma = 3,8$ MPa). Cette comparaison suggère qu'en SPS, l'augmentation de la fréquence des pulses combinée à la pression appliquée accélère significativement l'initiation de la transition électrique (effet Branly).

IV.3.2.2. Observations microstructurales

La **Figure 100** présente les observations par microscopie électronique de la poudre de cuivre après obtention de la transition électrique avec la matrice isolante dans l'enceinte SPS. Lors de cette expérience, le courant circule pendant 4 s, avec une valeur efficace maximale de 90 A.

A faible grandissement (**Figure 100A**), un amas de particules fondues est visible. Les particules au sein de cet amas semblent avoir été fortement consolidées et soudées. A plus fort grossissement (**Figure 100B**), outre les zones fondues, des micro-ponts se sont formés au niveau des contacts entre les particules de cuivre. La taille de ces micro-ponts est d'environ 40 à 50 μm . A l'intérieur des cous formés entre les particules (traces d'arrachement visibles en surface de certaines particules, **Figure 100C**), la couche d'oxyde est détruite, et des ponts

métalliques sont formés entre les particules. En périphérie de ces micro-soudures (*Figure 100D*), la morphologie de la couche d'oxyde en surface de certaines particules est devenue lisse, avec la présence de grains d'une taille inférieure au micromètre. Cela suggère une fusion suivie d'une recristallisation de cette couche sous l'effet du courant pulsé de fort ampérage (les pics de courant atteignant 100-140 A après transition). De plus, les surfaces de certaines particules présentent des traces de fusion, d'écoulement et de projection de cuivre liquide (*Figure 100E*). Enfin, les particules sont facettées du fait de la contrainte appliquée de 41 MPa (*Figure 100F*). Les surfaces de contact sont planes et de forme relativement circulaire. La taille des cous formés (40 à 50 μm pour un diamètre médian des particules de 87 μm) indique qu'au-delà de la consolidation de l'empilement granulaire, les particules de cuivre ont commencé à se rapprocher : cela marque un début du processus de densification de la poudre.

La microstructure observée ici après transition dans l'enceinte SPS (courant circulant pendant 4 s avec $I_{\text{efficace}} \approx 90$ A au maximum) peut être comparée à celles obtenues après transition dans le cohéreur de Branly (excitation électromagnétique à proximité de l'empilement) et dans le démonstrateur à courant pulsé ($I_{\text{efficace}} \approx 55$ A au maximum pendant 8 s). Cette comparaison montre que la combinaison des champs électrique, magnétique, thermique et mécanique dans l'enceinte SPS accélère significativement les processus de consolidation et densification au sein de la poudre de cuivre. Les micro-soudures formées sont de tailles plus importantes et sur des zones plus étendues au sein du milieu granulaire de cuivre. Un couplage de phénomènes électro-magnéto-thermo-mécaniques opère. L'échauffement local intense généré par la circulation des pulses de courant au niveau des contacts inter-particulaires est combiné à la déformation plastique à chaud engendrée par la pression appliquée. Ce couplage accélère les vitesses de déformation locales et favorise la densification.

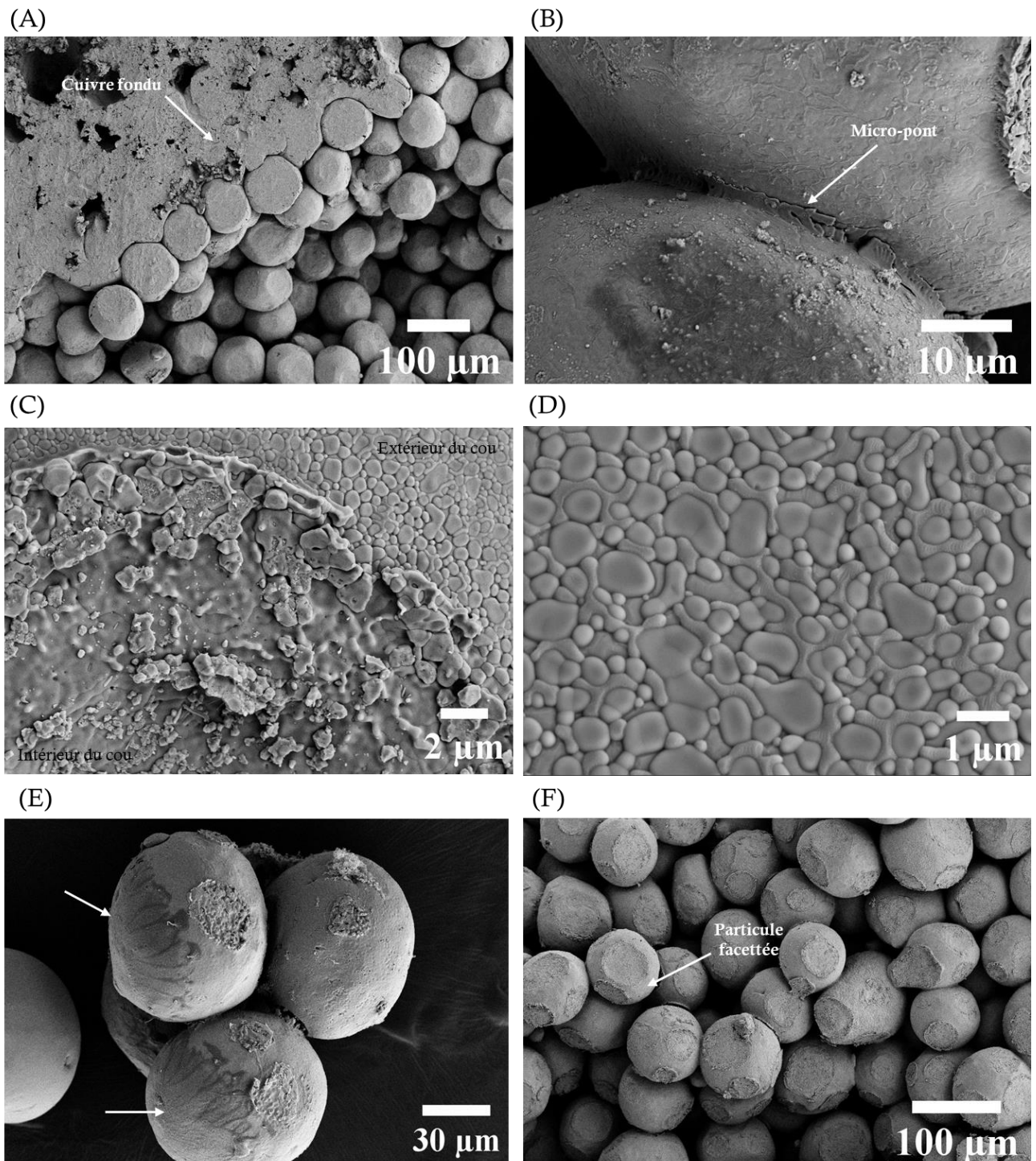


Figure 100 : Observations par MEB de la poudre de cuivre après l'initiation de la transition électrique en SPS avec la matrice isolante (contrainte de 41 MPa).

IV.3.3. Matrice conductrice

Des essais ont également été conduits avec la matrice conductrice en graphite de diamètre 40 mm. Cela correspond à la configuration classique de l'outillage en frittage SPS, la taille de cette matrice a été choisie pour pouvoir déconvoluer le phénomène de la pression. Deux types d'essais ont été conduits en variant la contrainte uniaxiale imposée, égale à 2,5 MPa ou à 125 MPa. L'objectif est de mettre en évidence le couplage des champs physiques appliquées sur les modifications microstructurales induites. Pour les deux niveaux de contrainte, un cycle thermique identique est imposé, à savoir : une rampe de 50 °C/min jusqu'à 250 °C, un maintien en température de 5 min avant un refroidissement à 50 °C/min.

IV.3.3.1. Mesures électriques sous contrainte faible

La **Figure 101** présente les évolutions mesurées du courant efficace, de la température, de la tension efficace et de la résistance électrique lors du frittage SPS de la poudre de cuivre jusqu'à 250 °C sous une faible contrainte appliquée de 2,5 MPa.

Dès l'application du courant pulsé, ce dernier circule facilement dans la matrice conductrice, avec un courant efficace initial de 275 A (**Figure 101A**). Jusqu'à 300 s, le courant efficace délivré augmente progressivement, avec une valeur maximale de 1050 A à 300 s. En parallèle, la température mesurée en surface externe de la matrice augmente quasi-linéairement sur la plage centrale du régime anisotherme. Juste avant le palier isotherme (à 300 s et 220 °C), le courant efficace est réduit permettant d'atteindre 250 °C au bout de 400 s. Puis, lors du palier isotherme, le courant efficace est régulé et chute pour atteindre 450 A en fin de palier. La température se stabilise aux alentours de 240 °C durant le palier. Ce léger écart de température par rapport à la température de consigne de 250 °C est lié aux positions respectives des thermocouples de mesure et de régulation de l'appareil. La tension efficace mesurée aux extrémités de la colonne SPS suit la même évolution que celle du courant efficace (**Figure 101B**). Sur la base des courant et tension efficaces enregistrées, l'évolution de la résistance électrique de la colonne SPS (poudre + matrice + pistons + entretoises) a été calculée en appliquant la loi d'Ohm (**Figure 101C**). La montée en température de l'outillage en graphite et de la poudre de cuivre s'accompagne d'une chute de résistance de 2,8 mΩ à environ 2,2 mΩ lors du palier isotherme. Cela est liée à la diminution des résistivités électriques intrinsèques du graphite et du cuivre avec l'échauffement. Malgré le volume de l'empilement granulaire de

cuivre (diamètre de 40 mm et épaisseur d'environ 5 mm), l'initiation de la transition électrique au sein de la poudre de cuivre (passage d'une résistance de l'empilement de plusieurs M Ω à moins de 1 Ω) générerait une chute de la résistance totale de la colonne de l'ordre de 0,1 m Ω . Cette variation est très faible et en dessous de la précision de mesure. Ainsi, les données électriques seules ne permettent pas d'identifier l'obtention ou non de la transition électrique. Après essai, la poudre de cuivre est non cohésive, et aucun amas de particules n'est visible. Des observations microstructurales sont conduites et présentées par la suite pour vérifier la présence ou l'absence d'une faible consolidation au sein de l'empilement dans ces conditions.

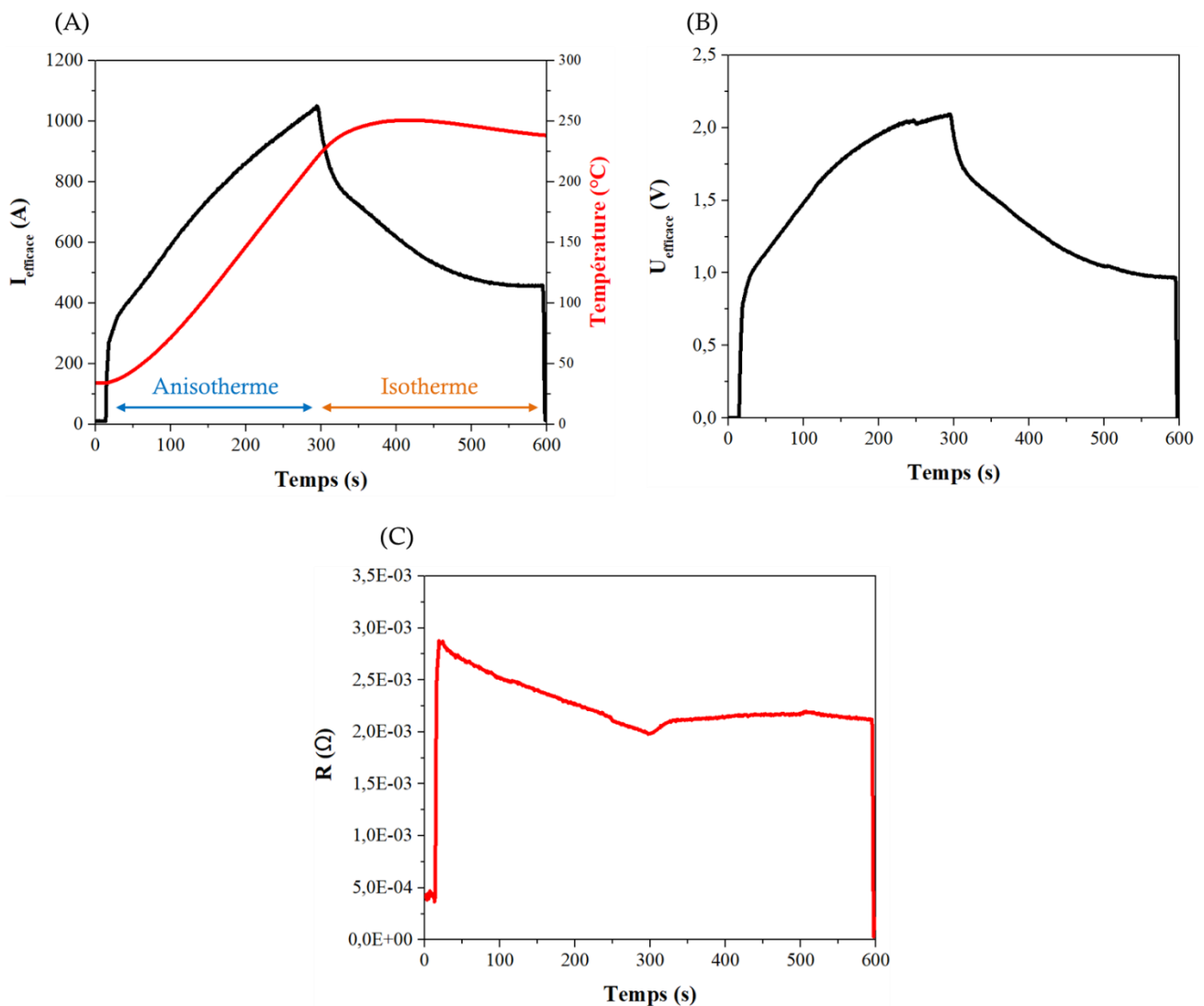


Figure 101 : Evolutions temporelles du courant efficace, de la température (A), de la tension efficace (B) et de la résistance électrique de la colonne SPS (C) lors du traitement SPS de la poudre de cuivre brute sous 2,5 MPa jusqu'à 250 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5 min avec la matrice conductrice en graphite.

IV.3.3.2. Mesures électriques sous contrainte élevée

La **Figure 102** présente les évolutions mesurées du courant efficace, de la contrainte, de la tension efficace et de la résistance électrique lors du frittage SPS de la poudre de cuivre jusqu'à 250 °C sous une contrainte élevée de 125 MPa.

Contrairement à l'essai sous faible contrainte (2,5 MPa), la première phase du cycle thermomécanique imposé a consisté, sans échauffement, à augmenter progressivement la contrainte pour atteindre 125 MPa au bout de 300 s (**Figure 102A**). La tension mesurée aux bornes de la colonne et la résistance électrique de la colonne SPS (**Figure 102B** et **Figure 102C**) suivent des évolutions similaires, avec en particulier une chute de résistance de 2,2 mΩ initialement à 0,75 mΩ à la fin du chargement. Ainsi la résistance de la colonne est nettement inférieure à fort chargement : 0,75 mΩ vs. 2,8 mΩ respectivement sous 2,5 et 125 MPa. Cette réduction d'un facteur 3 de la résistance s'explique par la diminution des résistances électriques de contact au sein de la colonne et par la plus faible résistance de l'empilement granulaire après compaction (cf. chapitre III lors des mesures électriques sous courant continu et chargement mécanique élevée).

Dès le début de la chauffe (après 300 s), le courant efficace appliqué est d'environ 450A (**Figure 102A**). Il croît pour atteindre une valeur efficace d'environ 1500 A juste avant le palier isotherme. Lors du régime anisotherme, la plage de courant efficace est majorée d'environ 50% par rapport à celle imposée lors de l'essai à 2,5 MPa : 430 à 1500 A pour 125 MPa vs 275 à 1050 A pour 2,5 MPa. Le courant délivré demeure nettement supérieur lors du palier isotherme. Cet écart s'explique par les valeurs de tension et donc de résistance de la colonne (outillage + poudre) qui sont nettement inférieures lors de cet essai sous chargement élevé (**Figure 102C**). La résistance électrique plus faible de la colonne lors de l'essai sous 125 MPa conduit le système d'asservissement de la machine SPS à imposer une plage de courant plus élevée pour chauffer l'ensemble par effet Joule et atteindre la même température de consigne.

Les puissances électriques consommées lors des deux essais à 2,5 MPa et 125 MPa diffèrent (**Figure 103**). La puissance est supérieure à faible contrainte, avec des valeurs maximales de 1280W à 2,5 MPa contre 880 W à 125 MPa. Par ailleurs, l'évolution de puissance en cours de traitement est distincte. Sous 2,5 MPa, la puissance croît quasi-linéairement jusqu'au palier isotherme (à 300 s) et décroît ensuite légèrement lors du régime isotherme. Sous 125 MPa, la puissance électrique continue d'augmenter légèrement lors du palier isotherme (entre 600 et 900 s).

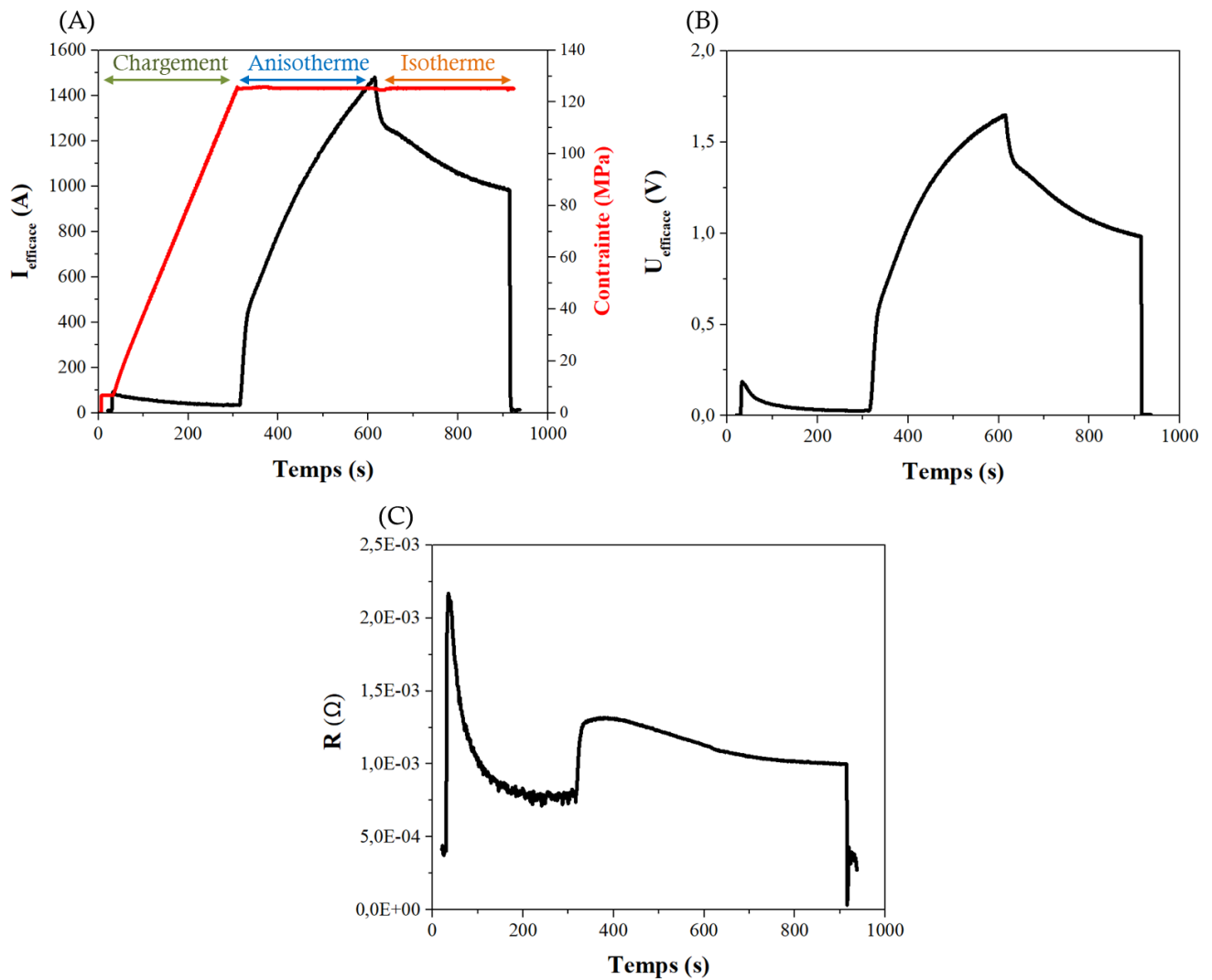


Figure 102 : Evolutions temporelles du courant efficace, de la contrainte (A), de la tension efficace (B) et de la résistance électrique de la colonne SPS (C) lors du traitement SPS de la poudre de cuivre brute sous 125 MPa jusqu'à 250 °C pendant 5 min avec la matrice conductrice en graphite.

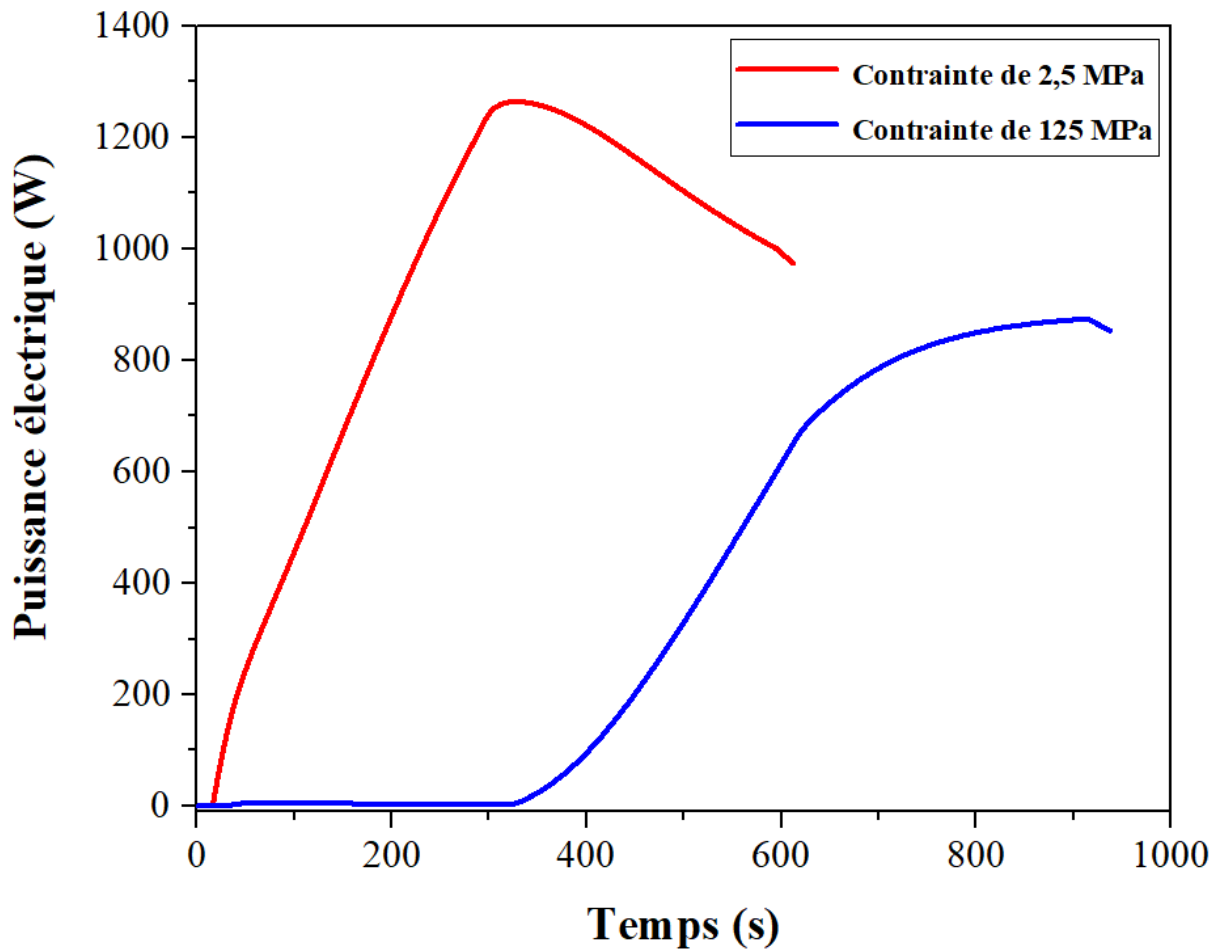


Figure 103 : Comparaison des puissances électriques délivrées lors des essais SPS à 250 °C sous 2,5 MPa et 125 MPa avec la matrice conductrice.

Après traitement dans l’enceinte SPS sous 125 MPa, l’échantillon est consolidé et présente une épaisseur de 3,76 mm (pour une épaisseur initiale de 50 mm). Une caractérisation électrique en imposant un cycle de courant continu jusque 1 A a été menée sur la pastille obtenue pour mesurer ses propriétés électriques, en particulier sa résistance électrique. La **Figure 104** présente les caractéristiques typiques U-I et R-I mesurées en appliquant le cycle de courant continu. La courbe U-I mesurée est parfaitement linéaire et réversible, conduisant à une valeur de résistance inférieure à 1 Ω (inférieure à l’incertitude de mesure). Cela indique que le compact granulaire est devenu conducteur et qu’une transition électrique (effet Branly) s’est produite pendant le traitement SPS de la poudre à 250 °C sous 125 MPa.

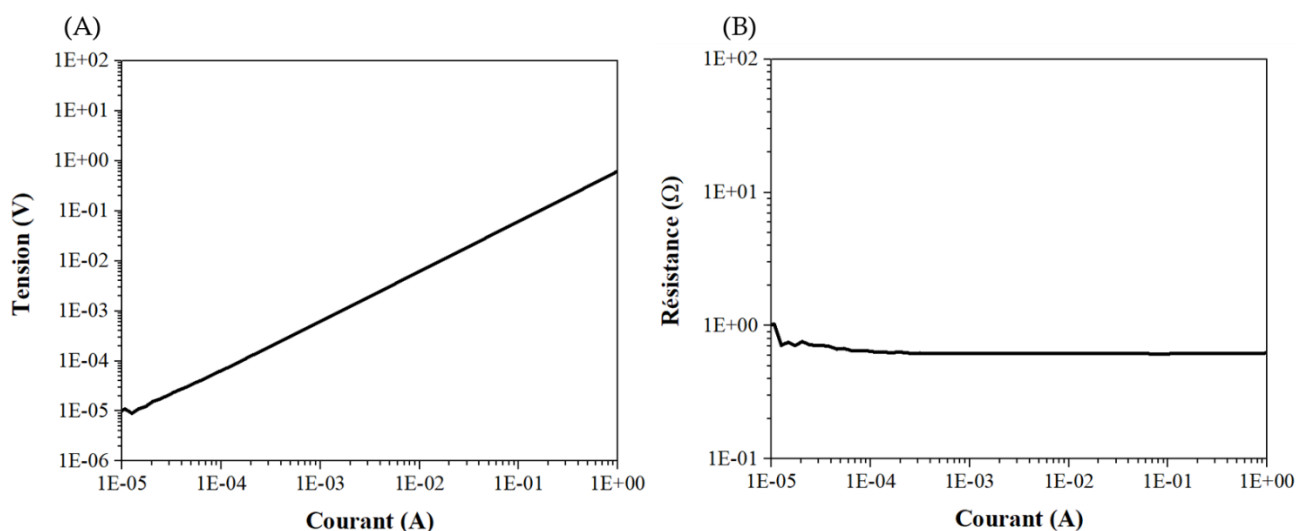


Figure 104 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées lors d'un cycle de courant continu jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre frittée à 250 °C pendant 5 min sous 125 MPa dans la matrice conductrice.

Afin de mieux comprendre l'origine de la transition électrique produite pendant le traitement SPS à 250 °C sous 125 MPa, la réponse électrique d'un échantillon de référence, non fritté mais uniquement compacté à froid sous une contrainte uniaxiale identique de 125 MPa, a été mesurée sous faible courant continu. Le protocole opératoire a consisté à verser la poudre de cuivre brute dans une matrice en graphite de 40 mm de diamètre avec une épaisseur initiale du lit de poudre de 5 mm (quantité de poudre identique au traitement SPS). Après compaction uniaxiale sous 125 MPa, la pastille obtenue présente une hauteur de 3,91 mm.

Un courant continu croissant jusqu'à une valeur maximale de 1 A est appliqué à la pastille compactée à froid sous 125 MPa (**Figure 105**). La courbe U-I mesurée révèle plusieurs étapes (indiquées par des flèches) lors de l'augmentation du courant. Après compaction, l'empilement granulaire est isolant avec une résistance initiale élevée de 32 MΩ. Pour de très faibles valeurs de courant (inférieure à 0,01 mA, *stade 1*), la tension augmente de manière monotone jusqu'à une valeur maximale de 12,9 V. En parallèle, la résistance électrique du compact granulaire baisse progressivement de 2 décades. Lorsque le courant continu atteint une valeur d'environ 0,05 mA (*stade 2*), une première chute brutale de tension (et donc de résistance) est notée. En poursuivant l'augmentation du courant jusqu'à 1 A (*stade 3*), la résistance continue de diminuer avec des sauts brutaux, pour atteindre un état quasi-conducteur avec une résistance finale de 9 Ω à 1 A. Cette deuxième chute est due probablement à une fusion partielle des particules de cuivre provoquée par l'application de courant continu qui provoque un échauffement dans le milieu.

Ainsi, sous faible courant continu, la pastille compactée ici à 125 MPa et présentant de large dimension (diamètre de 40 mm et épaisseur de 3,91 mm) présente une transition électrique discontinue vers un état quasi-conducteur. Le mode de transition est donc identique à celui observé au *chapitre III* sous courant continu et chargements élevés (entre 100 et 300 MPa) pour des pastilles de petites dimensions, avec un diamètre de 8 mm et une épaisseur inférieure au millimètre. Le champ électrique de claquage semble ici réduit d'une décade (3,4 kV/m sous 125 MPa pour un diamètre de 40 mm vs. 18 à 42 kV/m sous 100 à 300 MPa pour un diamètre de 8 mm). Cette observation est à modérer car : i) pour l'ensemble des essais sous fortes contraintes, le courant nécessaire à l'initiation de la transition discontinue est très faible (inférieure à 1 mA) ; ii) également, le caractère discontinu de la transition biaise partiellement l'inter-comparaison avec une large plage de courant durant laquelle le claquage s'initie et se poursuit.

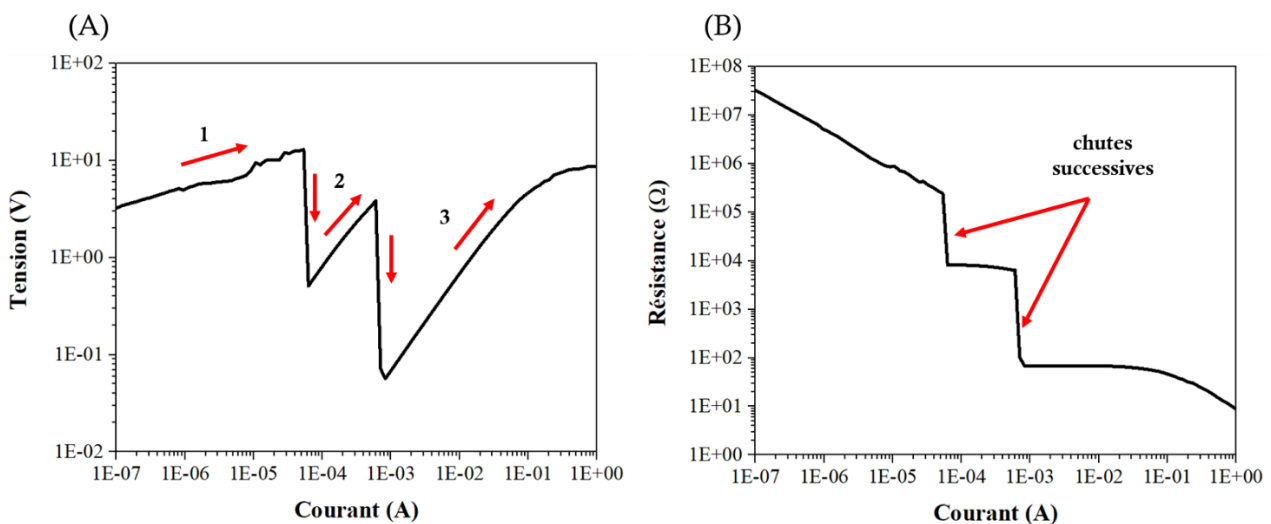


Figure 105 : Caractéristiques typiques U-I (A) et R-I (B) (échelle logarithmique) mesurées lors de l'application d'un courant continu croissant jusqu'à 1 A pour la poudre de cuivre après compaction uniaxiale à froid sous 125 MPa (diamètre de 40 mm).

Comme montré par la mesure précédente sous courant continu, le niveau de courant nécessaire à l'obtention de la transition électrique est fortement réduit par la compaction mécanique à forte contrainte (inférieure à 1 mA). Ainsi en SPS, même si la tension appliquée est faible (inférieure à 2 V), le couplage entre contrainte mécanique élevée et courant pulsé permet d'initier l'effet Branly au sein de l'empilement granulaire de cuivre.

La hauteur finale de l'échantillon SPS traité à 250 °C sous 125 MPa est inférieure à celle de celui compacté à froid sous la même contrainte (3,76 mm vs. 3,91 mm). Leurs densités

relatives finales sont de 76,8 % et 73,9 %, respectivement pour les matériaux fritté et compacté à froid. Cette comparaison montre clairement que le processus de densification est initié par procédé SPS dans ces conditions malgré la basse température de palier imposée (250 °C). Le couplage entre courant pulsé et contrainte mécanique en SPS favorise la transition électrique de la poudre de cuivre et sa densification.

Les modifications microstructurales associées à ces comportements macroscopiques sont investiguées par microscopie électronique dans le paragraphe suivant.

IV.3.3.3. Observations microstructurales

I) A faible contrainte

La poudre de cuivre traitée à 250 °C pendant 5 min sous une faible pression de 2,5 MPa dans la matrice conductrice a été observée au MEB. A faible grossissement, aucun amas consolidé de particules n'est détecté (*Figure 106A*). Toutefois, l'analyse à plus forts grossissements révèle la présence de quelques micro-ponts formés aux interfaces entre certaines particules (*Figure 106B*, *Figure 106C* et *Figure 106D*). La taille de ces micro-ponts est de l'ordre de 10 µm. Ainsi, même si le matériau demeure pulvérulent à l'échelle macroscopique dans ces conditions de traitement SPS, la transition électrique semble initiée, au moins partiellement dans certaines zones de l'empilement granulaire.

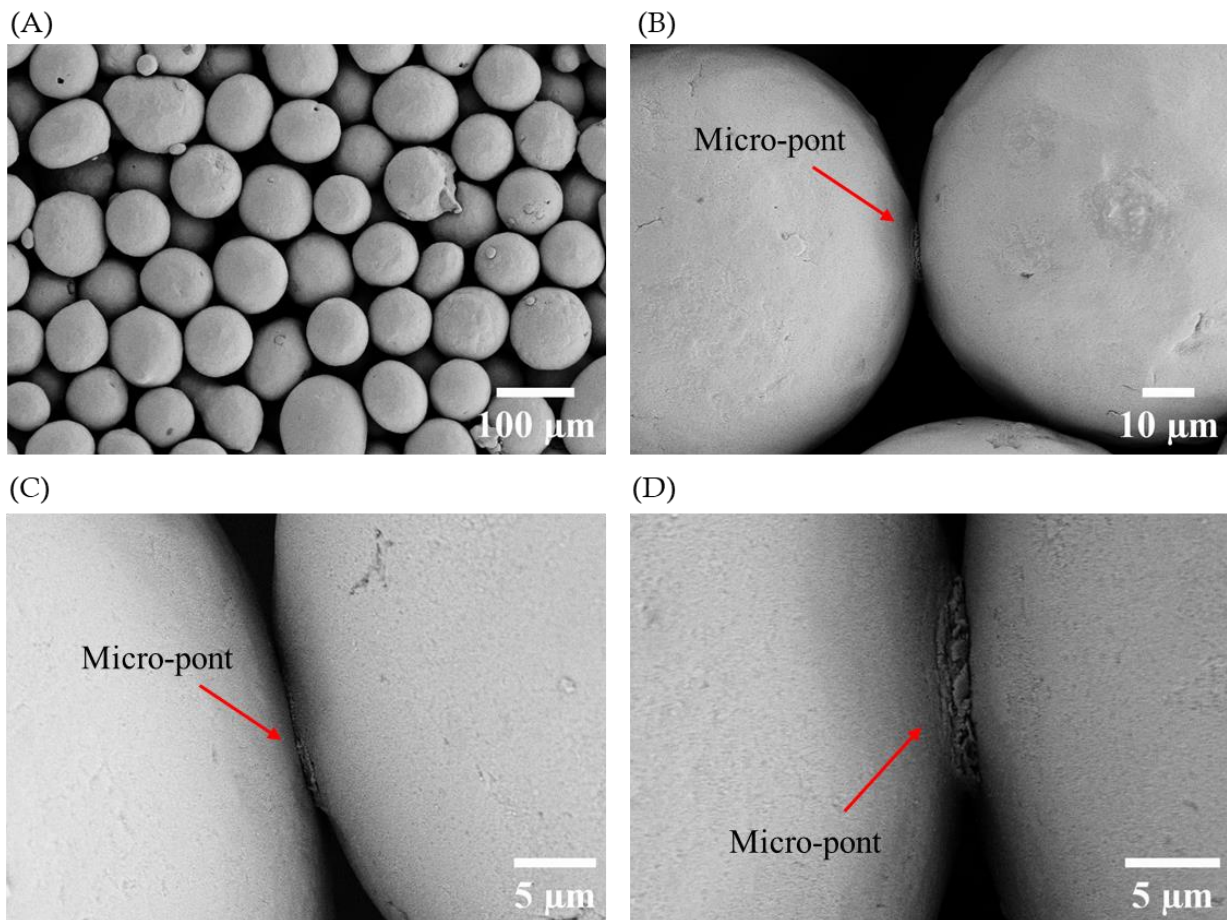


Figure 106 : Observations par MEB de la poudre de cuivre traitée par SPS à 250 °C pendant 5 min sous 2,5 MPa (matrice conductrice).

II) A contrainte élevée

Une analyse microstructurale a également été effectuée sur l'échantillon traité par SPS à 250 °C pendant 5 min sous une forte contrainte de 125 MPa (**Figure 107**). A faible grandissement (**Figure 107A**), il apparaît que le chargement mécanique appliqué a conduit à une déformation plastique des particules comme le révèle la présence de particules facettées. Les surfaces de contact sont de forme circulaire, avec un diamètre de l'ordre de 30 μm. A plus fort grandissement, des amas consolidés de particules avec la présence de cuivre fondu sont présents (**Figure 107B**). Des micro-ponts et des traces d'arrachement de diamètre de 25-30 μm sont observés (**Figure 107C**, **Figure 107D** et **Figure 107E**). Au niveau de ces traces d'arrachement, la couche d'oxyde n'est plus présente.

En dehors des zones consolidées marquées par la présence de micro-ponts et de traces d'arrachement, les particules non consolidées sont facettées sans élimination de la couche

d'oxyde aux interfaces. Au niveau des facettes de ces particules, un endommagement par microfissuration de la couche d'oxyde est constaté à la fois au cœur de la facette et en périphérie (*Figure 107F*). Cet endommagement de la couche d'oxyde provoqué par le chargement mécanique est en accord avec les observations préalablement conduites au *chapitre III* sur des pastilles compactées à fortes contraintes.

Ainsi, ces micrographies révèlent que les micro-soudures induites en SPS ne sont pas réparties de manière homogène dans l'empilement. Des particules facettées sous l'effet de la pression demeurent non consolidées, avec une couche d'oxyde toujours présente en surface.

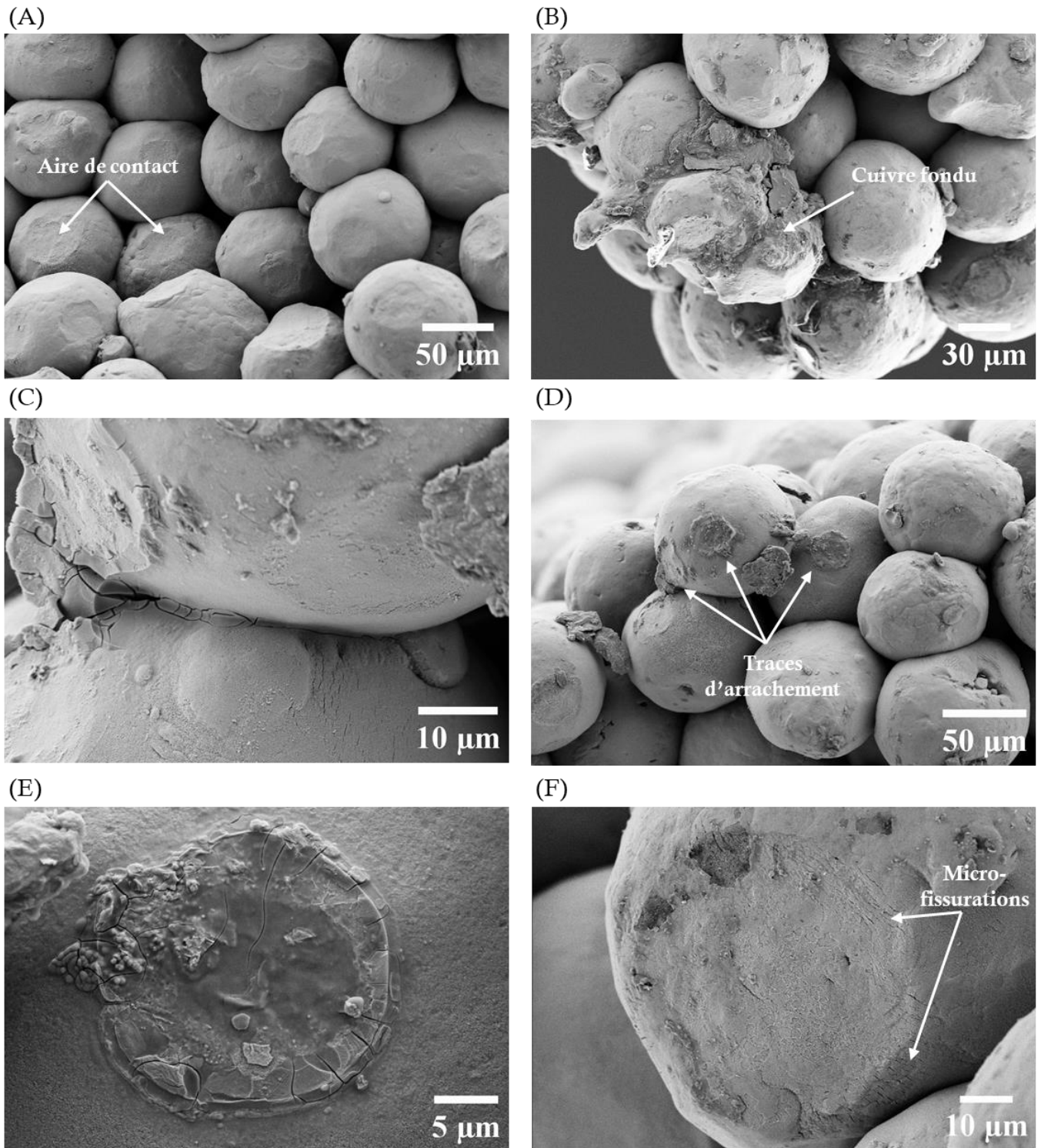


Figure 107 : Observations par MEB de la poudre de cuivre traitée par SPS à 250 °C pendant 5 min sous 125 MPa (matrice conductrice).

Le couplage entre courant pulsé et contrainte mécanique élevée en SPS favorise donc l'initiation de la transition électrique de la poudre de cuivre. Cet effet Branly s'accompagne de la formation de micro-soudures. Ces micro-soudures sont toutefois réparties de manière

hétérogène dans l'empilement. L'initiation de la transition conduit également à la présence de cuivre fondu au sein de l'empilement. Cela peut s'expliquer par les valeurs élevées de courant pulsé, circulant pour partie directement au sein de l'empilement granulaire après initiation de la transition. Ces microstructures sont en accord avec les hypothèses émises dans la littérature (Song [26] et Diouf [99]) suggérant la présence d'une surchauffe voire d'une fusion locale due aux lignes de courant concentrées au niveau des interfaces entre particules.

L'ensemble des données collectées ici seront discutées de manière plus approfondie dans la dernière section de ce chapitre.

IV.3.4. Conclusion

Le comportement de la poudre de cuivre soumise à un courant électrique pulsé à fort ampérage et à une contrainte mécanique dans l'enceinte SPS a été investigué à basse température ($T < 250$ °C). Deux types de matrice, isolante et conductrice, ont été utilisés en variant la contrainte appliquée. L'instrumentation spécifique de la machine SPS a permis de caractériser finement les pulses de courant délivrés et la réponse électrique de l'empilement granulaire.

L'utilisation de la matrice isolante force le courant pulsé à circuler à travers la poudre. Des pulses de courant sous une contrainte de 41 MPa ont été imposés pendant une durée courte de 4 s afin de limiter l'échauffement ($T < 60$ °C). Une transition électrique brutale d'un état isolant à un état conducteur est générée quasi-instantanément (au bout de 2 s). La comparaison de cet essai SPS à ceux menés avec le démonstrateur à courant pulsé montre que l'augmentation de la fréquence et de la contrainte en SPS accélèrent l'obtention de l'effet Branly. Les observations microstructurales après application du courant pulsé révèlent une fusion importante dans l'échantillon et une consolidation plus forte comparé aux essais dans le cohéreur de Branly et le démonstrateur à courant pulsé. Les micro-soudures formées entre les particules sont plus nombreuses et de tailles plus importantes (taille des micro-ponts de 40 à 50 μm). Les particules sont facettées du fait de la contrainte appliquée de 41 MPa combinée à l'échauffement local intense généré par le passage du courant pulsé ($I_{\text{efficace}} \approx 90$ A au maximum). Cette microstructure révèle l'initiation du processus de densification. Cette densification est produite rapidement, en 4 s, du fait de la circulation forcée du courant pulsé de fort ampérage dans la poudre de cuivre.

L'utilisation de la matrice conductrice en graphite (configuration standard en SPS) et la variation de la contrainte appliquée ont permis de mettre en évidence l'importance du couplage électro-magnéto-thermo-mécanique sur l'initiation des processus de consolidation et densification par procédé SPS. A faible contrainte (2,5 MPa) et une température de palier basse de 250 °C, même si la poudre demeure pulvérulente après traitement, l'analyse microstructurale fine a révélé la présence localisée de micro-ponts de 10 µm de diamètre. Ceci suggère l'initiation partielle de la transition électrique à faible contrainte et basse température. A forte contrainte de 125 MPa ($T_{\text{palier}} = 250 \text{ °C}$), l'empilement granulaire est consolidé, et est devenu conducteur (effet Branly induit lors du traitement SPS). La comparaison à un échantillon compacté à froid sous la même contrainte uniaxiale montre qu'au-delà de la consolidation, le processus de densification est initié dans ces conditions. La microstructure est hétérogène et caractérisée par la présence de : i) particules facettées du fait de la contrainte appliquée pour lesquelles la couche d'oxyde en surface est toujours présente et micro-fissurée ; ii) micro-soudures de 30 µm de diamètre réparties de manière hétérogène dans l'empilement (avec élimination de la couche d'oxyde aux interfaces) ; iii) matière fondue au niveau de certaines zones consolidées.

Ces résultats montrent qu'en SPS, le couplage entre courant pulsé et contrainte mécanique favorise la densification en deux étapes successives. Tout d'abord, l'augmentation des surfaces de contacts inter-particulaires et la microfissuration de la couche d'oxyde favorise la transition électrique et la consolidation faible de l'empilement. Après transition, la circulation partielle du courant pulsé au sein de la poudre génère une surchauffe voire une fusion locale aux interfaces inter-particulaires qui permet d'initier le processus de densification à basse température.

IV.4. Discussion et analyse des résultats

IV.4.1. Courants et forces magnétiques générés par des ondes électromagnétiques

Une première partie de ces travaux a porté sur le comportement d'empilements granulaires à base de cuivre soumis à des excitations électromagnétiques (générées à proximité par des décharges d'étincelles à haute tension dans un espace inter-électrodes). Ces étincelles ont été combinées ou non à l'application d'un courant continu faible (jusqu'à 1 A) et à une pré-compaction mécanique.

Sous excitations électromagnétiques seules, il est montré que les ondes électromagnétiques (OEM) générées à proximité de l'empilement de cuivre sont capables de provoquer une transition d'un état isolant vers un état conducteur (effet Branly), marquée par une diminution monotone de la résistance électrique du milieu granulaire en fonction du nombre d'étincelles générées. Grâce à des traitements de réduction-oxydation contrôlés de la poudre de cuivre, les essais réalisés montrent également comment la composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface des particules de cuivre affectent la résistivité électrique du milieu granulaire, et par conséquent le nombre d'étincelles nécessaire pour obtenir la transition électrique. L'initiation de la transition dans ces conditions s'explique par le fait que les OEM appliquées conduisent à une variation du champ magnétique extérieur traversant l'empilement granulaire de cuivre. Ce flux de champ magnétique variable induit l'apparition d'une force électromotrice qui engendre des courants de Foucault au sein de l'empilement. La répartition et l'intensité de ces courants induits dépendent des caractéristiques du champ magnétique appliqué (*i.e.* son intensité et sa fréquence), mais aussi de la géométrie des particules et de leurs propriétés physiques (*i.e.* conductivité électrique et perméabilité magnétique) [174]. Ces courants induits provoquent l'échauffement par effet Joule du milieu granulaire, intensifié au niveau des contacts inter-particulaires par constriction géométrique. A l'échelle de la microstructure, cet échauffement local intense au niveau des microcontacts entre les particules adjacentes conduit à la destruction de la couche d'oxyde isolante. Des micro-soudures se forment, créant ainsi des chemins électriques conducteurs. L'initiation de la transition électrique s'accompagne d'une consolidation faible de l'empilement granulaire de cuivre.

En appliquant des étincelles sur des empilements préalablement compactés par chargement mécanique, l'effet Branly induit par l'excitation électromagnétique est fortement affecté. En effet, le nombre d'étincelles nécessaire pour obtenir la transition électrique diminue.

Cette réduction est corrélée aux modifications microstructurales, en particulier l'augmentation de la densité relative et des surfaces de contact entre particules adjacentes. Ce résultat montre l'effet bénéfique d'un couplage entre le champ magnétique induit par les OEM et le champ de déformation associé au chargement mécanique.

En couplant les champs magnétique et électrique *via* l'application d'étincelles lors d'un cycle de courant continu faible (jusqu'à 1 A), la microstructure obtenue est marquée par des projections de gouttelettes de cuivre liquide à la surface de certaines particules. Ces projections de cuivre liquide semblent s'expliquer par la combinaison de deux phénomènes. D'une part, un échauffement local intense est généré par la constriction géométrique des lignes de courant aux interfaces entre les particules en contact. Le courant induit par les OEM s'ajoute au courant continu appliqué, ce qui conduit au chauffage par effet Joule voire à la fusion locale du cuivre. D'autre part, le champ magnétique généré par les étincelles conduit à l'apparition de forces de Lorentz répulsives au niveau des microcontacts inter-particulaires. Récemment, Deng *et al.* [172] ont simulé numériquement, par éléments finis, les couplages électro-magnéto-thermiques induits lors d'une décharge électrique (durée de 50 ms) sous une densité de courant de 60 kA/cm² à travers des particules sphériques de cuivre avec un diamètre de 100 μm (**Figure 108**). La géométrie considérée par Deng *et al.* est donc similaire à celle de la poudre de cuivre étudiée ici. L'effet de la croissance du cou entre les particules a été investigué en considérant des surfaces de contact de 154 et 754 μm², soit des diamètres de contact de 14 et 31 μm respectivement. Cette modélisation montre clairement l'intensification de la densité de courant (**Figure 108A-B**) et de la température (**Figure 108C-D**) au niveau du contact inter-particulaire, en particulier au début de la consolidation. L'analyse de la distribution du champ magnétique (**Figure 108E-F**) confirme des effets magnétiques importants à l'interface. La force de Lorentz résultante comprend une composante de compression radiale et une composante répulsive d'axe vertical Z (**Figure 108G-H**), qui ont tendance à repousser les particules les unes des autres. La composante répulsive de la force de Lorentz est probablement la source d'éjection de cuivre en fusion. Ce résultat suggère que les forces magnétiques produites par les décharges électriques (étincelles) sont suffisantes pour affecter la forme des particules et induire la projection de gouttelettes liquides sur la surface des particules. Ces projections participent au transport de matière et à la consolidation du milieu granulaire.

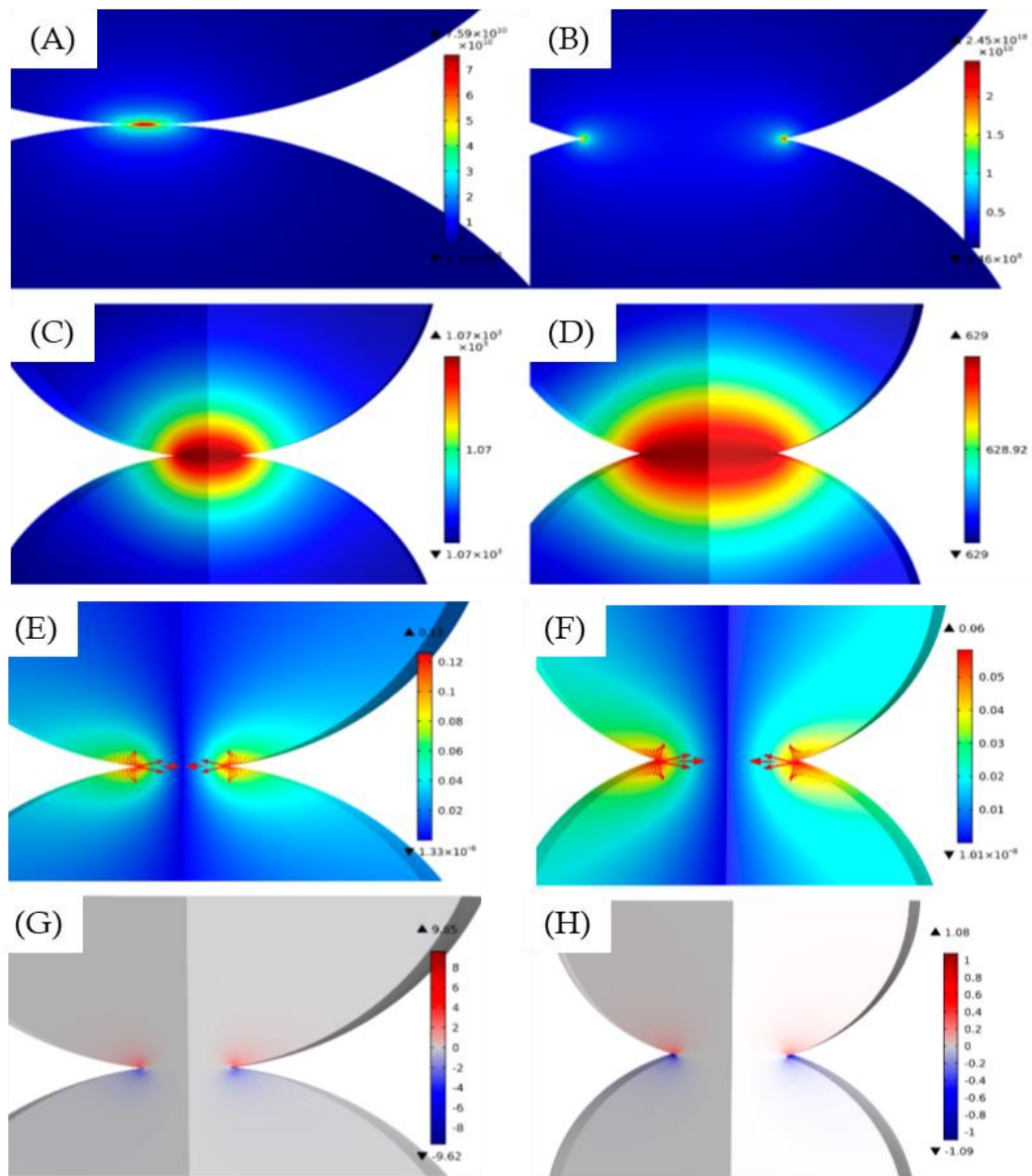


Figure 108 : Simulations numériques d'après Deng et al. [172] des effets électro-thermo-magnétiques pour des particules de cuivre (diamètre de $100\ \mu\text{m}$) sous une densité de courant de $60\ \text{kA/cm}^2$, avec des diamètres de contact de 14 et $31\ \mu\text{m}$ (colonnes de gauche et droite respectivement) : distributions de la densité de courant (A-B), de la température (C-D), du champ magnétique (E-F) et de la composante d'axe vertical Z de la force de Lorentz (G-H).

IV.4.2. Courant induit par le caractère pulsé du courant

Le couplage entre champs électrique et magnétique a été investigué en se rapprochant davantage des conditions rencontrées lors de traitements SPS. L'empilement granulaire de cuivre a ainsi été soumis à des courants pulsés de forts ampérages en variant la fréquence des

pulses. Il a été mis en évidence que la fréquence des pulses a un effet majeur sur l'initiation de la transition électrique. Le temps critique mesuré pour l'obtention de la transition électrique est réduit d'une décennie en augmentant la fréquence des pulses de 6 à 40 Hz. Ce résultat montre clairement que les fronts de tension et de courant (plusieurs dizaines voire centaines d'ampères en quelques centièmes de secondes) associés au caractère pulsé génèrent des effets électromagnétiques non négligeables. L'augmentation de la fréquence des pulses accélère la transition, probablement par amplification du courant induit au sein de l'empilement. Une fois la transition électrique obtenue, la circulation du courant au sein de l'empilement ($I_{\text{efficace}} \approx 55\text{A}$ après transition, soit une densité de courant de 70 A/cm^2) conduit à une consolidation forte comparé aux essais sous excitations électromagnétiques seules.

IV.4.3. Renforcement de l'effet Branly en SPS par couplage entre courant pulsé et contrainte mécanique

Le rôle de l'effet bénéfique du courant pulsé en SPS est l'objet de controverses dans la littérature. Comme évoqué au *Chapitre I*, de nombreux auteurs [26], [61], [62], [96], [99] ont constaté, sur la base d'observations par MEB et MET, un phénomène de nettoyage de surface et d'élimination précoce de la couche d'oxyde aux interfaces entre particules. Ils attribuent ce nettoyage des microcontacts interparticulaires à la circulation du courant pulsé qui provoquerait des processus allant de la surchauffe locale au claquage diélectrique. Ce phénomène de nettoyage des interfaces favoriserait la formation des cous inter-particulaires lors des premiers stades de densification.

Collet *et al.* [63], [100] remettent en cause le fait que ce phénomène de nettoyage des interfaces soit induit par le courant pulsé. Ces derniers [63] ont comparé la microstructure de particules de cuivre (diamètre moyen de $25\text{ }\mu\text{m}$) traitées par procédés SPS et HP en appliquant les mêmes conditions, *i.e.* frittage à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous 4 MPa (*cf. Chapitre I, Figure 17*). D'après leurs examens en fracture, aucune différence significative n'a été observée entre les échantillons SPS et HP. Selon eux, l'oxyde serait expulsé des contacts interparticulaires avec la formation de « bourrelets » en périphérie des interfaces. Ce nettoyage des interfaces est accompagné, en SPS comme en HP, de la projection de cuivre liquide aux interfaces. Ils expliquent cette projection par la pression et la température élevée de $900\text{ }^\circ\text{C}$, proche de la température de fusion du cuivre de $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Le cuivre serait expulsé à travers les fissures de la couche d'oxyde sous pression mécanique ou sous l'effet d'une croissance gazeuse. En augmentant la contrainte

appliquée à 28 MPa en SPS, ils ont observé un abaissement de la température à partir de laquelle l'oxyde est « refoulé » des interfaces, celle-ci intervenant entre 500 et 700 °C en fonction de l'épaisseur et de la composition de la couche d'oxyde native. Sur la base de ces résultats, ils ont conclu qu'il n'y a pas d'effet de nettoyage de la surface des particules de cuivre résultant d'une étincelle ou d'une décharge électrique lors de leurs expériences. Selon Collet et al., la couche d'oxyde est repoussée des microcontacts par la pression mécanique appliquée et la température, sans effet du courant électrique pulsé.

Dans la présente étude, le comportement électrique de la poudre de cuivre et les mécanismes de consolidation initiés lors des premiers stades de traitements SPS ont été étudiés dans une enceinte SPS instrumentée. Des essais à contraintes variables, avec une matrice isolante ou conductrice, ont été conduits pour investiguer les couplages électro-magnéto-thermo-mécaniques. Le traitement SPS de la poudre de cuivre à très basse température de 250 °C sous une contrainte élevée de 125 MPa (en matrice conductrice) a conduit à l'obtention d'un empilement granulaire consolidée et conducteur. La microstructure est alors marquée par : des particules facettées (surfaces de contact de 30 µm de diamètre) avec une microfissuration de la couche d'oxyde à l'intérieur et en périphérie de ces facettes ; la présence de micro-soudures (25 à 30 µm de diamètre) réparties de manière non homogène dans l'empilement ; au niveau de ces micro-soudures, l'élimination de la couche d'oxyde ; la présence de cuivre fondu dans quelques zones. En accord avec les résultats de Collet *et al.* [63], l'augmentation de la contrainte conduit à une nette diminution de la température de début de consolidation (500-700 °C sous 28 MPa d'après [63] vs. 250 °C sous 125 MPa ici). Toutefois, la présence de cuivre fondu pour une température macroscopique de l'échantillon de l'ordre de 250 °C suggère l'existence d'un phénomène de surchauffe locale au sein de l'empilement, induit par le passage du courant pulsé. Egalement, l'hypothèse de Collet *et al.* sur le refoulement de l'oxyde aux interfaces par un effet thermomécanique semble peu compatible avec la faible température macroscopique imposée ici. Par ailleurs, la couche d'oxyde demeure au niveau des facettes formées, et est éliminée uniquement au niveau des quelques micro-soudures observées. En outre, la présence de micro-soudures réparties de manière non homogène suggère la circulation du courant suivant certains chemins discrets à travers le milieu granulaire. L'existence de chemins discrets de conduction électrique au sein des milieux granulaires métalliques a été mise en évidence par Creyssels *et al.* [72] lors de la cartographie expérimentale des chemins de conduction dans un empilement en 2D de billes en acier inoxydable soumis à une compression isotrope. Enfin, comme montré au **chapitre III** lors de l'application de courant continu sous contrainte élevée (supérieure à 40 MPa), l'effet Branly et l'élimination associée de la couche d'oxyde aux interfaces sont favorisés

par le chargement mécanique (diminution d'un facteur 3 du champ électrique de claquage) du fait de l'augmentation des surfaces de contact interparticulaires et également de l'endommagement par microfissuration de la couche d'oxyde (constatée ici).

En conclusion, les essais sous courant continu (*cf. Chapitre III*) et pulsé (*cf. Chapitre IV*) menés ici ont permis de mieux comprendre les mécanismes de conduction électrique au sein de milieux granulaires de cuivre. Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance du couplage entre courant et contrainte mécanique sur l'initiation de l'effet Branly. Les paramètres affectant l'initiation de l'effet Branly en SPS sont : i) le courant imposé générant un échauffement local intense au niveau de quelques chemins discrets de conduction du courant (ces chemins de conduction s'amplifient et se ramifient avec l'augmentation du courant et de la contrainte [72]) ; ii) la fréquence et l'amplitude des pulses qui génèrent des effets électromagnétiques (le courant induit s'ajoutant au courant imposé, ou encore les forces magnétiques aux interfaces se superposant aux efforts appliqués) ; iii) la contrainte mécanique qui augmente les surfaces de contacts interparticulaires et provoque l'endommagement de la couche d'oxyde isolante. L'effet Branly mis en évidence ici génère la formation de micro-soudures entre les particules et participe ainsi à l'initiation de la consolidation de l'empilement granulaire en SPS.

IV.4.4. Effet du courant sur l'échauffement de la poudre de cuivre en SPS

Dans une autre étude menée par Collet *et al.* [100], la densification d'une poudre de cuivre a été étudiée dans trois configurations permettant d'obtenir différents trajets du courant électrique en SPS : i) courant traversant à la fois la poudre et la matrice en graphite (configuration standard, St) ; ii) courant forcé dans la poudre (FC) ; et iii) aucun courant autorisé dans la poudre (NC). Des simulations par éléments finis à l'échelle macroscopique ont été conduites pour calculer, au sein de la colonne SPS (échantillon + outillage), les cartographies de densité de courant, de puissance dissipée par effet Joule et de température. En parallèle, des mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur des échantillons frittés à des températures comprises entre 300 et 1000 °C (sous 4 MPa). Les échantillons étant devenus parfaitement conducteurs à ces températures de frittage (avec des conductivités électriques supérieures à celle du graphite), les simulations suggèrent que : i) une fraction élevée du courant traverse l'empilement granulaire de cuivre dans la configuration standard (28 %) ; ii) la dissipation de chaleur par effet Joule est supérieure au niveau des pistons en graphite, et est

négligeable dans l'échantillon dans toutes les configurations. Sur la base de ces résultats, Collet *et al.* ont conclu que l'empilement granulaire de cuivre est principalement chauffé par conduction thermique depuis les pistons en graphite. Ils notent toutefois que l'absence de courant dans l'échantillon NC a conduit à une diminution de la densification. Ce constat est attribué à un effet du courant car les températures seraient similaires dans les trois configurations.

Ces travaux de Collet *et al.* [100] suggèreraient donc que, bien que la circulation du courant amplifie la densification (comparaison échantillon NC vs. échantillons St et FC), l'échauffement de la poudre de cuivre se fasse par conduction thermique depuis les pistons en graphite. Cette conclusion est à modérer par le fait que ces simulations par éléments finis à l'échelle macroscopique sont d'autant plus robustes que le milieu considéré se rapproche d'un milieu continu. Ainsi, cette approche numérique à l'échelle macroscopique ne permet pas de prendre en compte le caractère discontinu du matériau à l'échelle granulaire en début de densification. Les températures simulées par Collet *et al.* sont ainsi incompatibles avec la présence de cuivre fondu observé ici au niveau de zones localisées dans l'échantillon fritté par SPS à 250 °C sous 125 MPa (matrice conductrice). La présence de ces zones fondues peut s'expliquer par la circulation préférentielle du courant de forts ampérages suivant quelques chemins discrets [72] après consolidation par effet Brantly. Comme simulé à l'échelle granulaire par Trzaska *et al.* [175] lors du traitement SPS d'une poudre métallique de TiAl, la constriction géométrique aux interfaces interparticulaires conduit à des densités de courant localement élevées. Toutefois, la forte diffusivité thermique des métaux conduit à une surchauffe non localisée aux interfaces considérées mais se propageant dans le volume des particules en contact. Ainsi, cela explique que l'on observe ici des zones fondues englobant quelques particules en début de densification. Avec l'augmentation de la taille des cous et donc de la densité relative du matériau, la circulation du courant devient plus homogène à travers l'échantillon, d'où un échauffement moins intense et mieux réparti. En fin de frittage, le modèle macroscopique devient valable, et l'échantillon de cuivre de forte conductivité électrique est alors essentiellement chauffé par les pistons en graphite.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de mieux comprendre les mécanismes de densification impliqués lors d'un traitement SPS. Plus particulièrement, il s'agissait de dissocier les phénomènes associés aux différents champs physiques intervenant au cours d'un traitement SPS : i) l'onde électromagnétique générée par le courant pulsé ; ii) le courant électrique traversant l'outillage en graphite voire la poudre (si celle-ci est conductrice) ; iii) la température (générée par effet Joule) ; iv) et la contrainte mécanique appliquée. Afin de déconvoluer ses multiples champs physiques rencontrés en SPS, trois enceintes non conventionnelles ont été utilisées dans la présente étude : i) le générateur de courant continu couplé à un chargement mécanique ; ii) le Cohéreur de Branly ; iii) le démonstrateur équipé d'un générateur de courant électrique pulsé.

Ces études ont été menées sur une poudre de cuivre « modèle » constituée de particules de forme régulière (*i.e.* sphérique) et de distribution granulométrique mono-dispersée. Le cuivre a notamment été sélectionné pour ses propriétés électriques élevées. Par ailleurs, des traitements de réduction-oxydation appropriés ont été appliqués pour contrôler l'état de pré-oxydation de ces particules de cuivre, notamment l'épaisseur (comprise ici entre 185 et 1200 nm) et la nature chimique de la couche superficielle d'oxyde.

Dans un premier temps, une étude fine de la réponse électrique sous courant continu de l'empilement granulaire constitué de particules de cuivre a été réalisée dans le but de comprendre l'effet Branly. Cet effet correspond à une transition électrique d'un état isolant à un état conducteur sous un courant croissant. Les réponses électriques mesurées ont été corrélées à des observations microstructurales. À faible courant, la réduction de la résistance est induite par la formation de spots, préférentiellement localisées le long du périmètre des zones de contact entre particules adjacentes en raison de la densité de courant plus élevée. Lorsque le courant augmente, ces spots s'agrandissent jusqu'à l'élimination de la couche d'oxyde isolante au niveau des micro-contacts entre quelques particules. La transition électrique est alors

marquée par un élargissement des micro-soudures (jusqu'à une dizaine de μm de diamètre) conduisant *in fine* à un début de consolidation du milieu granulaire. L'application d'une contrainte mécanique affecte fortement l'effet Branly DC. À faible contrainte (jusqu'à 40 MPa), la densité relative augmente et les particules de cuivre commencent à se déformer plastiquement, augmentant les surfaces de contact entre particules adjacentes. Le champ de claquage mesuré diminue rapidement, quasiment d'un facteur 3. Pour une contrainte appliquée supérieure à 40 MPa, des fissures au niveau de la couche d'oxyde sont observées. Elles induisent une transition électrique discontinue, marquée par des chutes successives du champ électrique. Par conséquent, il est montré que l'effet Branly et la formation associée de ponts locaux métal-métal sont favorisés à des charges élevées.

Les particules de cuivre ont été ensuite soumises à une excitation électromagnétique dans un montage spécifique de type « Cohéreur de Branly ». Cette étape a permis d'étudier les effets associés à la composante électromagnétique générée par le caractère pulsé du courant électrique appliqué lors d'un traitement SPS. Cette étude a montré que les ondes électromagnétiques générées à proximité de l'échantillon sont susceptibles de provoquer une transition d'un état d'isolant vers un état de conducteur. Cette transition électrique est marquée par une diminution monotone de la résistance électrique du milieu granulaire en fonction du nombre d'étincelles générées. Après transition complète, l'observation de la microstructure a révélé la formation de micro-soudures entre les particules de cuivre et la perforation de la couche d'oxyde résultant d'une forte élévation de la température au niveau des contacts inter-particulaires. La formation de ces microsoudures entre les particules suggère que l'effet Branly serait un effet spécifique induit au cours des premiers instants du traitement SPS. Ce phénomène permettrait *in fine* le passage du courant au sein de la poudre par rupture diélectrique de la couche d'oxyde. De plus, le couplage entre les champs magnétique et électrique, *via* l'application d'étincelles lors d'un cycle de courant continu faible, a conduit à la projection de gouttelettes de cuivre liquide à la surface de quelques particules. Ce phénomène serait lié à l'action des forces de Lorentz répulsives, intenses au niveau des interfaces inter-particulaires. Ces projections participent au transport de matière et à la consolidation des particules. Cette étude a montré que des phénomènes précurseurs de type électromagnétique sont susceptibles d'apparaître dans les premiers stades du procédé SPS.

Par ailleurs, le comportement de la poudre de cuivre soumise à un courant électrique pulsé à fort ampérage avec des fréquences variées a été investigué afin de se rapprocher davantage des conditions rencontrées lors de traitements SPS. Une transition électrique brutale d'un état isolant à un état conducteur est observée dans le milieu granulaire. L'augmentation de

la fréquence des pulses conduit à réduire le temps pour l'obtention de la transition électrique. Les observations microstructurales après application du courant pulsé révèlent une consolidation plus forte comparé aux essais sous excitation électromagnétique. Cette étude a mis en évidence que la fréquence des pulses à un effet majeur sur l'initiation de la transition électrique.

Enfin, des essais SPS ont été menés afin d'étudier le comportement électrique de la poudre de cuivre lors d'essais à contraintes variables afin de comprendre les mécanismes de consolidation initiés lors des premiers stades du traitement SPS. Sous faible contrainte et à basse température de palier (250 °C), l'analyse microstructurale a révélé la présence localisée de micro-ponts de 10 µm de diamètre. Ceci suggère l'initiation partielle de la transition électrique dans ces conditions. Sous une contrainte uniaxiale de 125 MPa et à basse température (250 °C), l'empilement granulaire est consolidé et est devenu conducteur. Cette observation amène à faire le constat que l'effet Branly est induit au cours du traitement SPS. L'analyse microstructurale a révélé la présence de cuivre fondu, de particules facettées dues à la charge appliquée pendant l'essai SPS. De plus, on relève une microfissuration de la couche d'oxyde proche des interfaces entre particules. En outre, aucune projection de cuivre n'a été observée sur la surface des particules après le frittage à 250 °C. Cela suggère que le champ électromagnétique induit par le courant pulsé est faible comparé à celui produit dans le cohéreur de Branly. Par ailleurs, le couplage entre courant pulsé et contrainte mécanique favorise la densification par l'augmentation des surfaces de contacts inter-particulaires et la microfissuration de la couche d'oxyde. Cette combinaison permet de générer une surchauffe (voire une fusion locale) aux interfaces inter-particulaires permettant d'initier la densification.

Ces travaux ont donc conduit à l'identification des mécanismes « SPS » tel que l'effet Branly et la surchauffe locale. Ces phénomènes se produisent dans les premiers stades du traitement SPS, soit avant le début de la densification. Ils s'accompagnent de la destruction de la couche d'oxyde isolante au niveau des micro-contacts par un phénomène de claquage diélectrique. Des micro-soudures se forment, créant ainsi des chemins privilégiés pour le courant pulsé. Ces constats permettent de déduire que les mécanismes de frittage sont significativement modifiés par le passage du courant.

Les travaux présentés dans le présent manuscrit de thèse ouvrent diverses perspectives, notamment :

- Il serait intéressant d'étudier le comportement électrique sous courant continu ou excitations électromagnétiques de milieux granulaires à base d'autres métaux tel que le

titane, voire de matériaux céramiques comme le carbure de zirconium (faiblement conducteur). Cela permettrait une comparaison avec les mécanismes de consolidation relevés ici pour le cuivre (qui est un très bon conducteur).

- Egalement, le développement et le design de sondes radiofréquences adaptées permettant de mesurer *in situ* le courant électrique traversant le lit de poudre au cours d'un traitement SPS permettrait d'approfondir la compréhension des mécanismes induits.

Références bibliographiques

- [1] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, et G. Cao, « Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 63, n° 4, p. 127-287, 2009.
- [2] A. G. Bloxam, « Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof », *GB Pat.*, vol. 27, n° 002, 1906.
- [3] G. F. Taylor, « Apparatus for making hard metal compositions », *U. S. Pat. No.*, p. 1,896,854, 1933.
- [4] I. Kiyoshi, US Patent nb. 3241956, 1966.
- [5] Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, F.-C. Wang, Y.-F. Zhang, et S.-L. Li, « A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications », *Mater. Des.*, vol. 191, p. 108662, 2020.
- [6] P. Cavaliere, B. Sadeghi, et A. Shabani, « Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals », in *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications*, P. Cavaliere, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 3-20.
- [7] Z. H. Zhang, F. C. Wang, S. K. Lee, Y. Liu, J. W. Cheng, et Y. Liang, « Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 523, n° 1, p. 134-138, 2009.
- [8] B. Huang, L. D. Chen, et S. Q. Bai, « Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering », *Scr. Mater.*, vol. 54, n° 3, p. 441-445, 2006.
- [9] J. Zhao, T. Holland, C. Unuvar, et Z. A. Munir, « Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, n° 1, p. 130-139, 2009.
- [10] K. Sairam *et al.*, « Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 42, p. 185-192, 2014.
- [11] B. M. Moshtaghioun, F. L. Cumbreira, A. L. Ortiz, M. Castillo-Rodríguez, et D. Gómez-García, « Additive-free superhard B4C with ultrafine-grained dense microstructures », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n° 3, p. 841-848, 2014.
- [12] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, et Z. Huang, « Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 3, p. 4359-4366, 2014.
- [13] Y. Zhao et M. Wang, « Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n° 1, p. 355-359, 2009.
- [14] J. Wan, R.-G. Duan, et A. K. Mukherjee, « Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts », *Scr. Mater.*, vol. 53, n° 6, p. 663-667, 2005.
- [15] L. A. Stanciu, V. Y. Kodash, et J. R. Groza, « Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, n° 10, p. 2633-2638, 2001.

- [16] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, et S. Kanzaki, « Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 12, p. 3465-3470, 2004.
- [17] G. Antou, P. Guyot, N. Pradeilles, M. Vandenhende, et A. Maitre, « Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina | SpringerLink », *Journal of Materials Science volume*, p. 2327-2336, 2015.
- [18] N. Murayama et W. Shin, « Effect of Rapid Heating on Densification and Grain Growth in Hot Pressed Alumina », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 108, n° 1261, p. 799-802, 2000.
- [19] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, et H. Yoshida, « Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 2, p. 323-327, 2009.
- [20] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, et Z. A. Munir, « Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, n° 1, p. 139-148, 2005.
- [21] A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, et J. R. Groza, « Temperature evolution during field activated sintering », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 379, n° 1, p. 218-228, 2004.
- [22] T. Voisin *et al.*, « Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 213, n° 2, p. 269-278, févr. 2013.
- [23] J. Diatta, G. Antou, N. Pradeilles, et A. Maître, « Numerical modeling of spark plasma sintering—Discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, n° 15, p. 4849-4860, 2017.
- [24] E. A. Olevsky et L. Froyen, « Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° s1, p. S122-S132, 2009.
- [25] G. Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo, et S. Launois, « The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering », *Intermetallics*, vol. 15, n° 2, p. 108-118, 2007.
- [26] X. Song, X. Liu, et J. Zhang, « Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 2, p. 494-500, 2006.
- [27] M. Tokita, « Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering », *Mater. Sci. Forum*, vol. 308-311, p. 83-88, 1999.
- [28] D. M. Hulbert *et al.*, « The absence of plasma in “spark plasma sintering” », *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n° 3, p. 033305, 2008.
- [29] G. Maizza, G. D. Mastrorillo, S. Grasso, H. Ning, et M. J. Reece, « Peltier effect during spark plasma sintering (SPS) of thermoelectric materials », *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 17, p. 10341-10352, sept. 2017.
- [30] G. Guélou *et al.*, « Issues and opportunities from Peltier effect in functionally-graded colusites: From SPS temperature modeling to enhanced thermoelectric performances », *Appl. Mater. Today*, vol. 22, p. 100948, 2021.
- [31] Y. Kim, C. Shin, T. Kim, et S.-W. Kang, « Inhomogeneity in thermoelectrics caused by Peltier effect-induced temperature gradient during spark plasma sintering », *Scr. Mater.*, vol. 158, p. 46-49, 2019.

- [32] A. Becker *et al.*, « The effect of Peltier heat during current activated densification », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 1, p. 013113, 2012.
- [33] J. Diatta, E. Torresani, A. Maximenko, C. Haines, D. Martin, et E. Olevsky, « Peltier effect during spark plasma sintering of boron carbide », *Results Phys.*, vol. 29, p. 104719, 2021.
- [34] J. M. Frei, U. Anselmi-Tamburini, et Z. A. Munir, « Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 11, p. 114914, 2007.
- [35] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, et M. Komatsu, « Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 350, n° 1, p. 184-189, 2003.
- [36] Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu, X.-B. Shen, F.-C. Wang, et Y.-D. Wang, « The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge », *Scr. Mater.*, vol. 81, p. 56-59, 2014.
- [37] J. R. Friedman, J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, et Z. A. Munir, « Modified interfacial reactions in Ag–Zn multilayers under the influence of high DC currents », *Intermetallics*, vol. 12, n° 6, p. 589-597, juin 2004.
- [38] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, et M. Ohyanagi, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 3, p. 763-777, févr. 2006.
- [39] Z. Trzaska et J.-P. Monchoux, « Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver–zinc system », *J. Alloys Compd.*, vol. 635, p. 142-149, 2015.
- [40] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, et Z. A. Munir, « Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, n° 1, p. 132-138, 2005.
- [41] J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, et Z. A. Munir, « Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni–Ti system by current effects », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 15, p. 4487-4495, 2003.
- [42] T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodaera, M. Ohyanagi, et Z. A. Munir, « Influence of pulsed DC current and electric field on growth of carbide ceramics during spark plasma sintering », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 116, n° 1359, p. 1187-1192, 2008.
- [43] S. Deng *et al.*, « Influence of electric current on interdiffusion kinetics of W-Ti system during spark plasma sintering », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 75, p. 184-190, 2018.
- [44] T. Kataoka, L. Colombo, et J. C. M. Li, « Direct measurements of dislocation charges in Ca²⁺-doped KCl by using large electric fields », *Philos. Mag. A*, vol. 49, n° 3, p. 395-407, 1984.
- [45] H. Conrad, « Electroplasticity in metals and ceramics », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, n° 2, p. 276-287, 2000.
- [46] H. Conrad, « Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current », *Mater Sci Eng A*, vol. 322, p. 100-107, 2002.
- [47] O. A. Troitskii, « Electromechanical Effect in Metals », *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, vol. 10, p. 18, 1969.

- [48] H. Conrad, A. F. Sprecher, W. D. Cao, et X. P. Lu, « Electroplasticity—the effect of electricity on the mechanical properties of metals », *JOM*, vol. 42, n° 9, p. 28-33, 1990.
- [49] H. Conrad, « Effects of electric current on solid state phase transformations in metals », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, n° 2, p. 227-237, 2000.
- [50] H. Conrad, N. Karam, S. Mannan, et A. F. Sprecher, « Effect of electric current pulses on the recrystallization kinetics of copper », *Scr. Metall.*, vol. 22, n° 2, p. 235-238, 1988.
- [51] Y. H. Zhu, S. To, W. B. Lee, X. M. Liu, Y. B. Jiang, et G. Y. Tang, « Effects of dynamic electropulsing on microstructure and elongation of a Zn–Al alloy », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 501, n° 1, p. 125-132, févr. 2009.
- [52] D. Yang et H. Conrad, « Effect of an electric field on the plastic deformation and fracture of polycrystalline NaCl », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 225, n° 1, p. 173-183, 1997.
- [53] H. Conrad, « Some effects of an electric field on the plastic deformation of metals and ceramics », *Mater. Res. Innov.*, vol. 2, n° 1, p. 1-8, 1998.
- [54] H. Conrad et D. Yang, « Influence of an electric field on the plastic deformation of fine-grained MgO at high homologous temperatures », *Acta Mater.*, vol. 48, n° 16, p. 4045-4052, 2000.
- [55] D. Yang et H. Conrad, « Plastic deformation of fine-grained Al₂O₃ in the presence of an electric field », *Scripta Materialia*, p. 397-401, 1999.
- [56] S. Deng, R. Li, T. Yuan, et P. Cao, « Effect of electric current on crystal orientation and its contribution to densification during spark plasma sintering », *Mater. Lett.*, vol. 229, p. 126-129, 2018.
- [57] B. Liu, Y. Tian, C. Wang, R. An, et C. Wang, « Ultrafast formation of unidirectional and reliable Cu₃Sn-based intermetallic joints assisted by electric current », *Intermetallics*, vol. 80, p. 26-32, 2017.
- [58] K. R. Anderson, J. R. Groza, M. Fendorf, et C. J. Echer, « Surface oxide debonding in field assisted powder sintering », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 270, n° 2, p. 278-282, 1999.
- [59] J. R. Groza et A. Zavaliangos, « Sintering activation by external electrical field », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 287, n° 2, p. 171-177, 2000.
- [60] G. Xie *et al.*, « Effect of Interface Behavior between Particles on Properties of Pure Al Powder Compacts by Spark Plasma Sintering », *Mater. Trans.*, vol. 42, n° 9, p. 1846-1849, 2001.
- [61] M. Wu, Y. Yang, G. Yang, K. Huang, et D. Yin, « Direct evidence for surface cleaning mechanism during field-activated sintering », *J. Alloys Compd.*, vol. 784, p. 975-979, 2019.
- [62] C. S. Bonifacio, T. B. Holland, et K. van Benthem, « Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering », *Scr. Mater.*, vol. 69, n° 11, p. 769-772, déc. 2013.
- [63] C. Romaric *et al.*, « Effect of current on the sintering of pre-oxidized copper powders by SPS », *J. Alloys Compd.*, vol. 692, p. 478-484, 2017.
- [64] E. Branly, *Variations de conductibilité sous diverses influences électriques*. Paris: C.R. Acad. Sci, 1890.
- [65] E. Falcon et B. Castaing, *Electrical properties of granular matter: From « Branly effect » to intermittency*. 2005, p. 327.

- [66] S. Dorbolo, M. Ausloos, et N. Vandewalle, « Limit current density in 2D metallic granular packings », *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 34, n° 2, p. 201-204, 2003.
- [67] S. Dorbolo et N. Vandewalle, « The Branly Effect and Contacting Grains in a Packing », *Traffic Granul. Flow '03*, p. 521-524, 2005.
- [68] S. Dorbolo, M. Ausloos, N. Vandewalle, et M. Houssa, « Aging process of electrical contacts in granular matter », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 12, p. 7835, 2003.
- [69] S. Dorbolo, M. Ausloos, et N. Vandewalle, « Hysteretic behavior in metallic granular matter », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 5, p. 936-938, 2002.
- [70] E. Falcon et B. Castaing, « Electrical conductivity in granular media and Branly's coherer: A simple experiment », *Am. J. Phys.*, vol. 73, p. 302, 2005.
- [71] E. Falcon, B. Castaing, et M. Creyssels, « Nonlinear electrical conductivity in a 1D granular medium », *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 38, n° 3, p. 475-483, 2004.
- [72] M. Creyssels, S. Dorbolo, A. Merlen, C. Laroche, B. Castaing, et E. Falcon, « Some aspects of electrical conduction in granular systems of various dimensions », *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, vol. 23, n° 3, p. 255-264, 2007.
- [73] E. Falcon, B. Castaing, et C. Laroche, « "Turbulent" electrical transport in Copper powders », *EPL - Europhys. Lett.*, vol. 65, p. 186, 2004.
- [74] M. Creyssels, E. Falcon, et B. Castaing, « Bruit et intermittence du transport électrique dans les milieux granulaires », in *Conference: 8ème Rencontre du Non-Linéaire*, Orsay, 2005, p. 55-60.
- [75] P. Béquin et V. Tournat, « Electrical conduction and Joule effect in one-dimensional chains of metallic beads: hysteresis under cycling DC currents and influence of electromagnetic pulses », *Granul. Matter*, vol. 12, n° 4, p. 375-385, 2010.
- [76] K. Bourbatache, M. Guessasma, E. Bellenger, V. Bourny, et A. Tekaya, « Discrete modelling of electrical transfer in multi-contact systems », *Granul. Matter*, vol. 14, n° 1, p. 1-10, 2012.
- [77] A. Tekaya, R. Bouzerar, et V. Bourny, « Influence of surface topology on the electrical response of many bead assemblies », *AIP Adv.*, vol. 2, n° 3, p. 032108, sept. 2012.
- [78] B. Jonckheere, R. Bouzerar, S. Ait Mohamed, et T. Bausseron, « Electrical arc transfer in a multi-contact interface », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 335, p. 113215, 2022.
- [79] C. Zhai, D. Hanaor, G. Proust, L. Brassart, et Y. Gan, « Interfacial electro-mechanical behaviour at rough surfaces », *Extreme Mech. Lett.*, vol. 9, p. 422-429, 2016.
- [80] C. Zhai, D. Hanaor, G. Proust, et Y. Gan, « Stress-Dependent Electrical Contact Resistance at Fractal Rough Surfaces », *J. Eng. Mech.*, vol. 143, n° 3, p. B4015001, 2017.
- [81] Z. M. Jakšić, M. Cvetković, J. R. Šćepanović, I. Lončarević, L. Budinski-Petković, et S. B. Vrhovac, « The electrical conductance growth of a metallic granular packing », *Eur. Phys. J. B*, vol. 90, n° 6, p. 108, 2017.
- [82] S. Dorbolo, M. Ausloos, et N. Vandewalle, « Reexamination of the Branly effect », *Phys. Rev. E*, vol. 67, n° 4, p. 040302, 2003.

- [83] S. Dorbolo, A. Merlen, M. Creyssels, N. Vandewalle, B. Castaing, et E. Falcon, « Effects of electromagnetic waves on the electrical properties of contacts between grains », *Europhys. Lett. EPL*, vol. 79, n° 5, p. 54001, 2007.
- [84] P. Guyot, V. Rat, J. F. Coudert, F. Jay, A. Maître, et N. Pradeilles, « Does the Branly effect occur in spark plasma sintering? », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 9, p. 092001, 2012.
- [85] M. Abedi, A. Asadi, S. Vorotilo, et A. S. Mukasyan, « A critical review on spark plasma sintering of copper and its alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 56, n° 36, p. 19739-19766, 2021.
- [86] J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*. ASM International, 2001.
- [87] A. E. Rakhshani, « Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review », *Solid-State Electron.*, vol. 29, n° 1, p. 7-17, 1986.
- [88] M. Lenglet *et al.*, « Low temperature oxidation of copper: The formation of CuO », *Mater. Res. Bull.*, vol. 30, n° 4, p. 393-403, 1995.
- [89] D. L. Cocke *et al.*, « The low-temperature thermal oxidation of copper, Cu₃O₂, and its influence on past and future studies », *Vacuum*, vol. 79, n° 1, p. 71-83, 2005.
- [90] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, et P. Krüger, « Electronic structure, lattice dynamics and thermodynamic stability of paramelaconite Cu₄O₃ », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, n° 1, p. 293-298, 2014.
- [91] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, et A. Billard, « Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 210, n° 3, p. 359-367, avr. 2003.
- [92] L. Olmos, « Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète », These de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [93] S. A. McDonald, C. Holzner, E. M. Lauridsen, P. Reischig, A. P. Merkle, et P. J. Withers, « Microstructural evolution during sintering of copper particles studied by laboratory diffraction contrast tomography (LabDCT) », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, 2017.
- [94] Z. A. Munir, « Surface Oxides and Sintering of Metals », *Powder Metall.*, vol. 24, n° 4, p. 177-180, 1981.
- [95] H. E. Exner et E. Arzt, « Sintering Processes », in *Sintering Key Papers*, S. Sōmiya et Y. Moriyoshi, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, p. 157-184.
- [96] P. Guyot, « Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique », These de doctorat, Limoges, 2013.
- [97] R. Collet, S. le Gallet, F. Charlot, S. Lay, J. M. Chaix, et F. Bernard, « Oxide reduction effects in SPS processing of Cu atomized powder containing oxide inclusions », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 173, p. 498-507, 2016.
- [98] Y. Aman, V. Garnier, et E. Djurado, « Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina », *J. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 15, p. 5766-5773, 2012.
- [99] S. Diouf, A. Fedrizzi, et A. Molinari, « A fractographic and microstructural analysis of the neck regions of coarse copper particles consolidated by spark plasma sintering », *Mater. Lett.*, vol. 111, p. 17-19, 2013.

- [100] R. Collet, S. Le Gallet, F. Charlot, S. Lay, J.-M. Chaix, et F. Bernard, « Effect of Electric Current on SPS Densification of Spherical Copper Powder », *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 5, n° 4, Art. n° 4, 2021.
- [101] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, et C. Stampfl, « Oxygen adsorption and stability of surface oxides on Cu (111): A first-principles investigation », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 16, p. 165424, 2006.
- [102] X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J.-Y. Kim, et J. A. Rodriguez, « Time-resolved Studies for the Mechanism of Reduction of Copper Oxides with Carbon Monoxide: Complex Behavior of Lattice Oxygen and the Formation of Suboxides », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 36, p. 13667-13673, 2004.
- [103] J. Reydellet, M. Balkanski, et D. Trivich, « Light Scattering and Infrared Absorption in Cuprous Oxide », *Phys. Status Solidi B*, vol. 52, n° 1, p. 175-185, 1972.
- [104] H. Solache-Carranco, G. Juarez-Diaz, M. Galvan-Arellano, J. Martinez-Juarez, G. Romero-Paredes R., et R. Pena-Sierra, « Raman scattering and photoluminescence studies on Cu₂O », in *2008 5th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control*, 2008, p. 421-424.
- [105] Y. Mao *et al.*, « Electrochemical synthesis of hierarchical Cu₂O stars with enhanced photoelectrochemical properties », *Electrochimica Acta*, vol. 62, p. 1-7, 2012.
- [106] A. Sanson, « A first-principles study of vibrational modes in Cu₂O and Ag₂O crystals », *Solid State Commun.*, vol. 151, n° 20, p. 1452-1454, 2011.
- [107] J. Kaur, A. Khanna, R. Kumar, et R. Chandra, « Growth and characterization of Cu₂O and CuO thin films », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 33, n° 20, p. 16154-16166, 2022.
- [108] T. Sander, C. T. Reindl, et P. J. Klar, « Breaking of Raman selection rules in Cu₂O by intrinsic point defects », p. 81-86, 2014.
- [109] G. Kliche et Z. V. Popovic, « Far-infrared spectroscopic investigations on CuO », *Phys. Rev. B*, vol. 42, n° 16, p. 10060-10066, 1990.
- [110] P. Keil, R. Frahm, et D. Lützenkirchen-Hecht, « Native oxidation of sputter deposited polycrystalline copper thin films during short and long exposure times: Comparative investigation by specular and non-specular grazing incidence X-ray absorption spectroscopy », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 4, p. 1305-1316, 2010.
- [111] L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, et P. Krüger, « Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 18, p. 10232-10237, 2012.
- [112] F. A. Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, et R. Turan, « Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, n° 3, p. 987-995, 2014.
- [113] A. Sahai, N. Goswami, S. D. Kaushik, et S. Tripathi, « Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 390, p. 974-983, 2016.
- [114] S.-J. Cho, K.-W. Paik, et Y.-G. Kim, « The effect of the oxidation of Cu-base leadframe on the interface adhesion between Cu metal and epoxy molding compound », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part B*, vol. 20, n° 2, p. 167-175, 1997.

- [115] D. C. Frost, A. Ishitani, et C. A. McDowell, « X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds », *Mol. Phys.*, vol. 24, n° 4, p. 861-877, 1972.
- [116] S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone, et M. Bowker, « Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES », *Surf. Interface Anal.*, vol. 24, n° 12, p. 811-820, 1996.
- [117] T. A. Ramanarayanan et J. Alonzo, « Oxidation of copper and reduction of Cu₂O in an environmental scanning electron microscope at 800°C », *Oxid. Met.*, vol. 24, n° 1, p. 17-27, 1985.
- [118] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, et P. L. Lee, « Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 35, p. 10684-10692, 2003.
- [119] Y. Unutulmazsoy, C. Cancellieri, L. Lin, et L. P. H. Jeurgens, « Reduction of thermally grown single-phase CuO and Cu₂O thin films by in-situ time-resolved XRD », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 588, p. 152896, 2022.
- [120] M. H. Yamukyan, Kh. V. Manukyan, et S. L. Kharatyan, « Copper oxide reduction by hydrogen under the self-propagation reaction mode », *J. Alloys Compd.*, vol. 473, n° 1, p. 546-549, 2009.
- [121] T. Belmonte, J. M. Thiébaud, H. Michel, R. P. Cardoso, et A. Maliska, « Reduction of metallic oxides by late Ar–H₂–N₂ postdischarges. I. Application to copper oxides », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 20, n° 4, p. 1347-1352, 2002.
- [122] J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, M. Pérez, et A. I. Frenkel, « Reduction of CuO in H₂: In Situ Time-Resolved XRD Studies », *Catal. Lett.*, vol. 85, n° 3, p. 247-254, 2003.
- [123] J. Pike, S.-W. Chan, F. Zhang, X. Wang, et J. Hanson, « Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 303, n° 2, p. 273-277, 2006.
- [124] J. Li, J. W. Mayer, et K. N. Tu, « Nucleation and growth of Cu₂O in the reduction of CuO thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 10, p. 5683-5686, 1992.
- [125] H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry And Catalysis*, vol. 45. 1989.
- [126] Y. Champion, F. Bernard, N. Guigue-Millot, et P. Perriat, « Sintering of copper nanopowders under hydrogen: an in situ X-ray diffraction analysis », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 360, n° 1, p. 258-263, 2003.
- [127] T. G. Nieh et W. D. Nix, « Embrittlement of copper due to segregation of oxygen to grain boundaries », *Metall. Trans. A*, vol. 12, n° 5, p. 893-901, 1981.
- [128] A. Papillon, S. Roure, H. Schellekens, J.-M. Missiaen, J.-M. Chaix, et E. Rigal, « Investigation on the chemical reactions affecting the sinterability and oxide content of Cu–Cr composites during the solid state sintering process », *Mater. Des.*, vol. 113, p. 353-360, 2017.
- [129] D. G. Butomo, N. I. Zedin, et O. S. Mnushkin, « Effect of oxygen on the susceptibility of copper to “hydrogen sickness” », *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 10, n° 3, p. 184-185, 1968.
- [130] Y.-J. Lin et K.-S. Hwang, « Swelling of Copper Powders during Sintering of Heat Pipes in Hydrogen-Containing Atmospheres », *Mater. Trans.*, vol. 51, n° 12, p. 2251-2258, 2010.

- [131] C. Ledford, C. Rock, P. Carriere, P. Frigola, D. Gamzina, et T. Horn, « Characteristics and Processing of Hydrogen-Treated Copper Powders for EB-PBF Additive Manufacturing », *Appl. Sci.*, vol. 9, n° 19, Art. n° 19, 2019.
- [132] B.-S. Kim, J. Lee, H.-S. Yoon, et S.-K. Kim, « Reduction of SnO₂ with Hydrogen », *Mater. Trans.*, vol. 52, n° 9, p. 1814-1817, 2011.
- [133] S. L. Harmer, W. M. Skinner, A. N. Buckley, et L.-J. Fan, « Species formed at cuprite fracture surfaces; observation of O 1s surface core level shift », *Surf. Sci.*, vol. 603, n° 3, p. 537-545, 2009.
- [134] L. M. Wong, S. Y. Chiam, J. Q. Huang, S. J. Wang, J. S. Pan, et W. K. Chim, « Growth of Cu₂O on Ga-doped ZnO and their interface energy alignment for thin film solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 3, p. 033702, 2010.
- [135] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, et M. Sánchez, « Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells », *Thin Solid Films*, vol. 474, n° 1, p. 133-140, 2005.
- [136] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J. W. Mayer, et K. N. Tu, « Oxidation and reduction of copper oxide thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 69, n° 2, p. 1020-1029, 1991.
- [137] K. Lahtonen, M. Hirsimäki, M. Lampimäki, et M. Valden, « Oxygen adsorption-induced nanostructures and island formation on Cu {100}: Bridging the gap between the formation of surface confined oxygen chemisorption layer and oxide formation », *J. Chem. Phys.*, vol. 129, n° 12, p. 124703, 2008.
- [138] C. Gattinoni et A. Michaelides, « Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, n° 3, p. 424-447, 2015.
- [139] L. De Los Santos Valladares *et al.*, « Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 20, p. 6368-6374, 2012.
- [140] V. Figueiredo *et al.*, « Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 13, p. 3949-3954, 2008.
- [141] L. H. Dubois, « Oxygen chemisorption and cuprous oxide formation on Cu(111): A high resolution EELS study », *Surf. Sci.*, vol. 119, n° 2, p. 399-410, 1982.
- [142] F. Besenbacher et J. K. Nørskov, « Oxygen chemisorption on metal surfaces: General trends for Cu, Ni and Ag », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 44, n° 1, p. 5-66, 1993.
- [143] J. Rocchi, « Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide : cas de l'usure de contacts de géométrie conforme », Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 2005.
- [144] M. T. Greiner *et al.*, « The oxidation of copper catalysts during ethylene epoxidation », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 38, p. 25073-25089, 2015.
- [145] A. Moumen, G. C. W. Kumaraige, et E. Comini, « P-Type Metal Oxide Semiconductor Thin Films: Synthesis and Chemical Sensor Applications », *Sensors*, vol. 22, n° 4, Art. n° 4, 2022.
- [146] D. Cakir, « Enhanced Raman signatures on copper based-materials », thèse, Université Montpellier, 2017.

- [147] F. J. Wilkins, E. K. Rideal, et T. M. Lowry, « The kinetics of the oxidation of copper. Part I. -The initial oxidation of copper at low pressures », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 128, n° 808, p. 394-406, 1930.
- [148] Y. Unutulmazsoy, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Siol, L. Lin, et L. P. H. Jeurgens, « In situ oxidation studies of Cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution », *J. Appl. Phys.*, vol. 127, n° 6, p. 065101, 2020.
- [149] K. Chen, S. Song, et D. Xue, « Vapor-phase crystallization route to oxidized Cu foils in air as anode materials for lithium-ion batteries », *CrystEngComm*, vol. 15, n° 1, p. 144-151, 2013.
- [150] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, et T. Jimbo, « Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 1, p. 62-66, 2010.
- [151] Y. Zhu, K. Mimura, et M. Isshiki, « Oxidation Mechanism of Copper at 623-1073 K », *Mater. Trans.*, vol. 43, n° 9, p. 2173-2176, 2002.
- [152] V. V. Prisedsky et V. M. Vinogradov, « Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n° 11, p. 4258-4268, 2004.
- [153] K. Khojier, H. Savaloni, et Z. Sadeghi, « A comparative investigation on growth, nanostructure and electrical properties of copper oxide thin films as a function of annealing conditions », *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, n° 1, p. 116, 2014.
- [154] M. Ramirez, L. Henneken, et S. Virtanen, « Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 15, p. 6481-6488, 2011.
- [155] Y. S. Gong, C. Lee, et C. K. Yang, « Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 10, p. 5422-5425, mai 1995.
- [156] N. A. M. Shanid et M. A. Khadar, « Evolution of nanostructure, phase transition and band gap tailoring in oxidized Cu thin films », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 18, p. 6245-6252, 2008.
- [157] T. N. R. Jr, « Low Temperature Oxidation of Copper. I. Physical Mechanism », *ACS Publications*, p. 5102-5106, 1950.
- [158] J.-H. Park et K. Natesan, « Oxidation of copper and electronic transport in copper oxides », *Oxid. Met.*, vol. 39, n° 5, p. 411-435, 1993.
- [159] K. Mimura, J.-W. Lim, M. Isshiki, Y. Zhu, et Q. Jiang, « Brief review of oxidation kinetics of copper at 350 °C to 1050 °C », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, n° 4, p. 1231-1237, 2006.
- [160] A. Yabuki et S. Tanaka, « Oxidation behavior of copper nanoparticles at low temperature », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n° 12, p. 2323-2327, 2011.
- [161] R. Holm, *Electric Contacts: Theory and Application*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [162] S. Choudhary *et al.*, « Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase », *AIP Adv.*, vol. 8, n° 5, p. 055114, 2018.

- [163] P. G. Slade, *Electrical Contacts: Principles and Applications, Second Edition*. CRC Press, 2013.
- [164] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, et F. P. Bowden, « Electrical conduction in solids II. Theory of temperature-dependent conductors », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 246, n° 1244, p. 13-31, 1958.
- [165] Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17E-17F-41C, « Cuprous oxide (Cu₂O) Debye temperature, density, melting point », in *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, vol. 41C, O. Madelung, U. Rössler, et M. Schulz, Éd. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, p. 1-2.
- [166] M. Creyssels, E. Falcon, et B. Castaing, « Scaling of ac electrical conductivity of powders under compression », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 7, p. 075135, févr. 2008.
- [167] M. Creyssels, C. Laroche, E. Falcon, et B. Castaing, « Pressure dependence of the electrical transport in granular materials », *Eur. Phys. J. E*, vol. 40, n° 5, p. 56, mai 2017.
- [168] Y. Zhu, E. Dong, Y. Wang, L. Zhang, et R. Chen, « Research on the variation of resistance of granular system with different sizes under compressive stress », *J. Appl. Phys.*, vol. 129, n° 2, p. 025102, 2021.
- [169] D. Berman, M. J. Walker, C. D. Nordquist, et J. Krim, « Impact of adsorbed organic monolayers on vacuum electron tunneling contributions to electrical resistance at an asperity contact », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 11, p. 114307, 2011.
- [170] E. Jerby *et al.*, « Nanoparticle plasma ejected directly from solid copper by localized microwaves », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 19, p. 191501, 2009.
- [171] J. J. Lowke, « Physical basis for the transition from globular to spray modes in gas metal arc welding », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 13, p. 135204, juin 2009.
- [172] H. Deng, J. Dong, F. Boi, T. Saunders, C. Hu, et S. Grasso, « Magnetic Field Generated during Electric Current-Assisted Sintering: From Health and Safety Issues to Lorentz Force Effects », *Metals*, vol. 10, n° 12, Art. n° 12, 2020.
- [173] J. Diatta, G. Antou, F. Courreges, M. Georges, N. Pradeilles, et A. Maître, « Effect of the current pulse pattern during heating in a spark plasma sintering device: Experimental and numerical modeling approaches », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 246, p. 93-101, 2017.
- [174] L. Hock, S. Matitsine, et G. Yeow Beng, *Electromagnetic Materials-Proceedings Of The Symposium R*. World Scientific, 2005.
- [175] Z. Trzaska *et al.*, « Spark plasma sintering microscopic mechanisms of metallic systems: Experiments and simulations », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, n° 2, p. 654-661, 2019.

Annexe 1. Techniques de caractérisation

Afin de caractériser les différents matériaux issus de ce travail de thèse, plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques ont été utilisées, notamment l'observation par microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), les analyses Raman et XPS... Cette annexe résume toutes les techniques de caractérisations utilisées avec les méthodes de préparation associées.

1) Techniques de caractérisation des poudres

Les caractéristiques des poudres ont été investiguées, telles que la taille et la distribution des particules, la surface spécifique et la masse volumique.

La distribution de la taille des particules a été déterminée par granulométrie laser en voie liquide en utilisant un granulomètre Horiba LA950 (Kyoto, Japon), Cette technique repose sur le principe de la diffusion de la lumière. En effet, les particules en suspension dans l'eau circulent dans un circuit fermé pour passer devant un laser. Lors de ce passage, la lumière du faisceau est diffusée selon un angle qui dépend de la taille de la particule analysée. Cette technique permet de déterminer la distribution de la taille des particules en volume (diamètre volumique équivalent) ou en nombre (distribution en taille des particules élémentaires).

Pour réaliser les expérimentations, une masse de 2 g de poudre est dispersée préalablement dans de l'eau distillée (15 mL) dont l'indice de réfraction est de 1,33. Puis une désagglomération est assurée par ultrasons pendant deux cycles successifs de 5 minutes. Trois mesures ont été réalisées par échantillon afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats (avec un taux de transmission compris entre 80 et 90 %). Les particules considérées ici ayant une taille supérieure à 50 μm , leur taille a été calculée selon la théorie de Fraunhofer. Cette théorie suppose que les particules sont sphériques, que l'ensemble est homogène et ne nécessite pas de connaître les propriétés optiques de l'échantillon.

La masse volumique apparente des poudres a été déterminé à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Accupyc 1340, Micromeritics Ltd, Norcross, Géorgie, USA). Cette analyse consiste à déterminer le volume occupé par un échantillon de masse définie, en mesurant le volume d'hélium détendu dans la cellule de mesure. Pour cela, une petite quantité de poudre (3,5 g) est

placée dans une cellule de 1 cm³ à température ambiante. L'hélium est ensuite introduit dans la cellule pour compléter le volume non occupé par la poudre. Le volume de la poudre est obtenu par simple différence. Connaissant la masse introduite, la masse volumique apparente est ainsi déterminée. Cinq mesures par échantillon ont été effectuées. Chaque valeur correspond à la moyenne de ces cinq mesures.

2) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (ou MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Dans le cadre de ce travail, le MEB a été utilisé afin de déterminer la morphologie et l'aspect de surface des particules.

Pour préparer les observations, les échantillons ont été placés sur un support adéquat *via* un adhésif graphité de carbone afin d'optimiser le contact électrique. Ensuite, ils ont été métallisés avec du platine (épaisseur de 15 nm) afin de les rendre conducteurs et pour faciliter l'écoulement des charges à leur surface. La morphologie des poudres a été observée *via* un microscope électronique du type LEO 1530 (ZEISS, Oberkochen, Allemagne) équipé d'un filament de tungstène et avec une résolution de 0,1 nm. De manière à réaliser les observations morphologiques, la quasi-totalité des images ont été réalisées avec un rayonnement d'électrons secondaires (SE).

Un second type d'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX, Oxford) a été réalisé sur les échantillons observés au MEB. Cette technique permet l'analyse chimique élémentaire dans des zones définies sur la surface des échantillons. Ces analyses ont été réalisées à une tension d'accélération de 15 kV.

3) Microscopie électronique double faisceau (FIB)

De manière à observer le cœur des particules, des analyses ont été conduites en utilisant un microscope à balayage à double colonne ionique et électronique (MEB-FIB, de type ZEISS Crossbeam 550, Oberkochen, Allemagne).

Les découpes ont été réalisées à l'aide d'un faisceau d'ion de gallium (Ga). Les ions Ga, dirigés et focalisés par des lentilles électromagnétiques, percutent la surface de la particule à très haute vitesse permettant ainsi d'arracher de la matière dans la zone visée. Ensuite, la

microstructure interne des poudres a été observée sous une tension d'accélération de 10 kV. Ce microscope est équipé de canons à émission de champ, permettant d'obtenir une taille de sonde plus fine et donc une meilleure résolution spatiale.

4) Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (ou MET) est basée sur le même principe physique que la microscopie à balayage (MEB). Cette technique permet d'observer des échantillons à des résolutions de quelques angströms. Dans cette étude, les observations ont été réalisées avec un microscope 2100F JEOL (Kyoto, Japon) avec une tension de travail de 200 kV et une résolution en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) de 0,2 nm. Une analyse chimique (EDX) est également couplée à l'observation.

La préparation des échantillons a consisté à découper et amincir la particule choisie par FIB afin d'obtenir une lame mince de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

5) Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée ici pour identifier les phases cristallisées présentes au sein des poudres. Les diagrammes de diffraction ont été obtenus à température ambiante à partir d'un diffractomètre Brüker D8 Advance Da Vinci (Brüker, Karlsruhe, Allemagne). Le montage est de type Bragg-Brentano (θ - θ) : l'échantillon est horizontal et fixe, alors que le détecteur et la source de RX sont placés sur un cercle de focalisation tournant autour de l'échantillon avec un angle θ chacun.

Les acquisitions ont été effectuées dans un domaine angulaire en 2θ allant de 20° à 100° . Le pas de mesure est de $0,02^\circ$ avec un temps total d'acquisition de 60 min. La longueur d'onde des radiations $K\alpha$ du cuivre utilisée est $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$. Un filtre en nickel placé en position arrière permet d'éliminer par absorption sélective les radiations parasites (raies $K\beta$ et fluorescence) tout en limitant les pertes d'intensités. Enfin, l'identification des phases détectées a été réalisée à l'aide du logiciel EVA par comparaison avec la base de données Powder Diffraction Files (PDF-4).

6) Techniques spectroscopiques

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse chimique non destructive permettant de déterminer les liaisons moléculaires et la structure externe d'un matériau avec une très bonne résolution spatiale. Cette analyse est très sensible à la polarisabilité des liaisons moléculaires, ce qui permet d'identifier les phases présentes même sous forme amorphe. Cette technique est basée sur la diffusion de la lumière et s'appuie sur les vibrations moléculaires excitées par une puissante source lumineuse monochromatique.

Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un appareil Invia Reflex Renishaw (Wotton-under-Edge, UK) équipé de deux lasers à diode comme source d'excitation (avec des longueurs d'onde de 532 nm et 785 nm et en réglant la puissance à 10 mW). Les spectres ont été obtenus dans la gamme spectrale 75-1000 cm^{-1} en utilisant un diamètre de sonde de 2,0 μm et une résolution spectrale de 2,0 cm^{-1} avec un temps d'exposition de 10 s. Le traitement des résultats a été effectué à l'aide du logiciel Wire (Renishaw).

L'analyse XPS (spectroscopie des photoélectrons par rayons X) est une technique de caractérisation sensible de surface, non destructive, qui fournit des informations sur la nature chimique et l'état des éléments détectés à l'extrême surface d'un échantillon (la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm). Cette technique repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887. En irradiant un matériau par un faisceau de rayons X monochromatique d'énergie E_0 , les électrons de cœur excités peuvent être éjectés de l'atome. La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déduire l'énergie de liaison de l'électron avant la photoémission. Cette énergie est caractéristique des niveaux d'énergie des couches électroniques des éléments. Cette technique est donc complémentaire aux analyses DRX et de spectroscopie Raman. La nature chimique et le degré d'oxydation des couches d'oxydes en surface des particules de cuivre ont été étudiés par cette technique.

Les spectres XPS ont été obtenus avec un spectromètre (du type Axis Ultra DLD Kratos, Manchester, UK) calibré selon le standard international ISO 15472. La source de rayons X utilisée est une source monochromatique Al $K\alpha$ (1486,6 eV) avec une puissance de 180 W (12mA - 15 kV). L'analyseur concentrique hémisphérique est couplé à un détecteur de type MCP, offrant une résolution d'au moins 0,5 eV et les résultats ont été déconvolués par le logiciel XPS Spectra. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue à environ $\sim 10^{-9}$ mbar.

7) Analyse chimique élémentaire

La teneur en oxygène dans les poudres de cuivre est déterminée sur la base de la méthode « Instrumental Gas Analysis (IGA) ». Cette analyse permet de déterminer les teneurs en éléments présents dans les matériaux solides, dans des ordres de grandeur allant du ppm jusqu'à quelques pourcents massiques (wt%). Les manipulations ont été réalisées dans un analyseur de gaz de la marque HORIBA (modèle EMGA-830). Le chauffage est réalisé par le passage d'un fort courant électrique, augmentant la température dans le creuset au-delà de 2000 °C. Tous les gaz générés dans le four (CO, CO₂, N₂, H₂ ou H₂O) sont libérés dans un flux de gaz inerte en écoulement, qui est dirigé vers le détecteur approprié, Afin de favoriser la combustion complète de la poudre, des creusets à base de nickel ont été utilisés pour l'analyse.

Avant chaque analyse, un blanc est réalisé pour tenir compte de l'air résiduel. Ensuite, une quantité de 10 mg de poudre est prélevée sous argon, enfermée puis compactée dans une nacelle en nickel pour éviter toute perte de poudre. Cinq mesures ont été réalisées pour chaque échantillon.

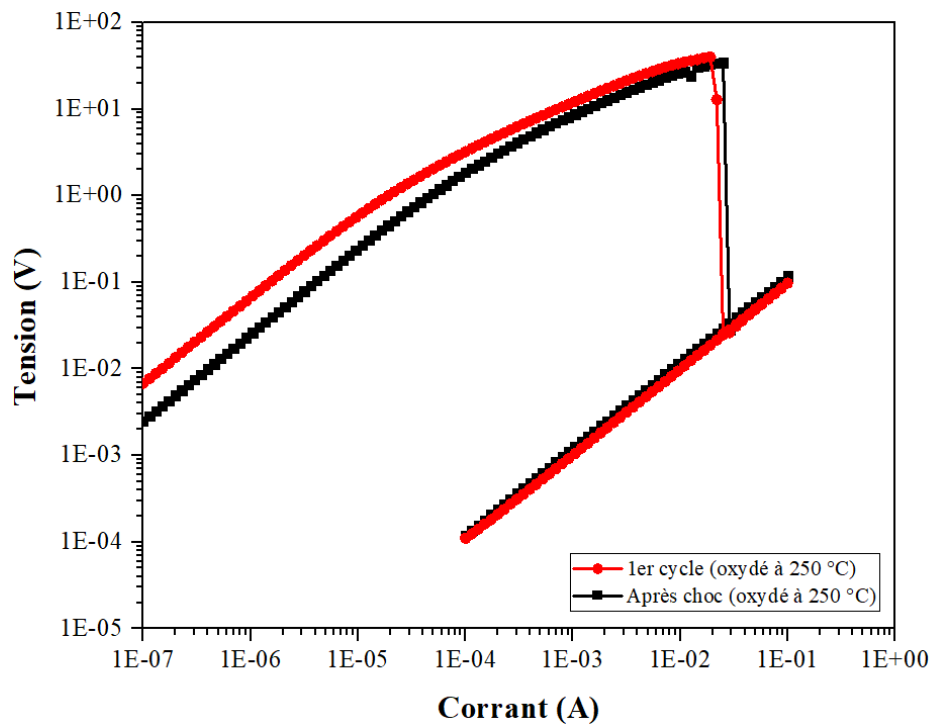
8) Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse (MS)

L'analyse gravimétrique thermique (ATG) est une technique d'analyse thermique dans laquelle la masse d'un échantillon est mesurée au cours d'un cycle thermique imposé. Ce suivi permet d'obtenir des informations physico-chimiques telles que les transitions de phases, ou les décompositions thermiques induites en température.

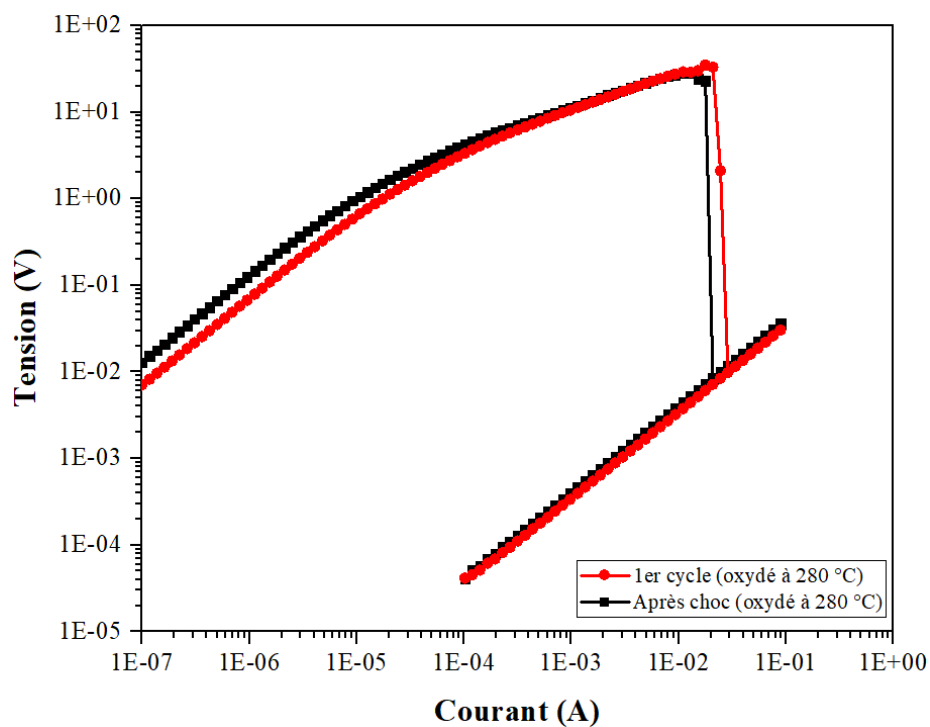
Les analyses ATG des poudres ont été réalisées à l'aide d'un dispositif du type SETARAM LABSYS (Caluire, France) qui peut monter jusqu'à 1600 °C. Ce système dispose d'une balance sensible (0,5 µg), conçue spécifiquement pour la thermogravimétrie.

Avant toute analyse, un blanc a été effectué avec un creuset vide en alumine dans le but de soustraire sa contribution aux résultats obtenus. Lors de cette manipulation, une quantité de poudre proche de 40 mg a été déposée dans un creuset en alumine (d = 1 cm, H = 1 cm). Les essais ont été réalisés sous un flux de mélange de gaz 20 % O₂+ 80 % N₂ (air sec) avec un débit de 20 mL/min. La température est augmentée jusqu'à 800 °C avec une rampe de 10 °C/ min.

Annexe 2.



Caractéristiques U-I typiques mesurées lors de cycles de courant jusqu'à 0,1 A pour la poudre de Cu oxydée à 250 °C avant et après choc mécanique.

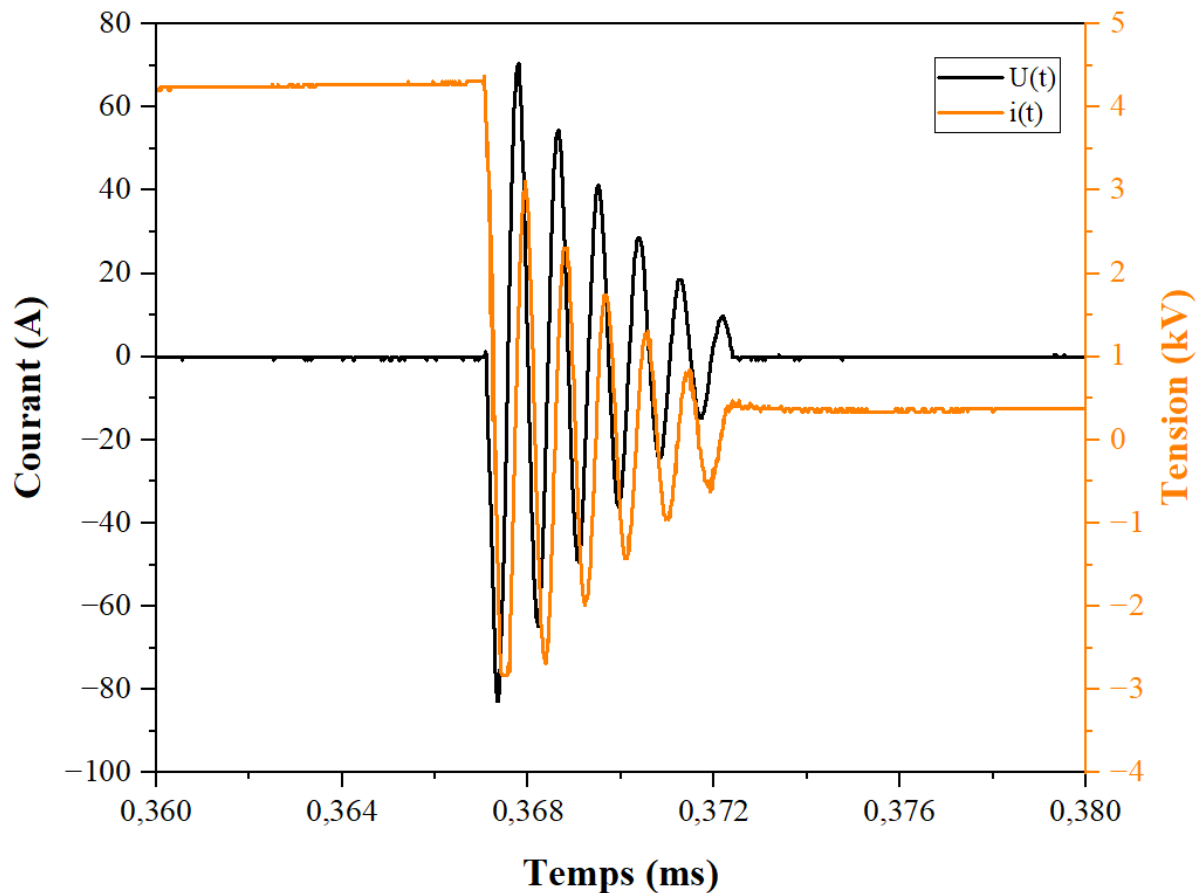


Caractéristiques U-I typiques mesurées lors de cycles de courant jusqu'à 0,1 A pour la poudre de Cu oxydée à 280°C avant et après choc mécanique.

Annexe 3.

On zoomant sur la **Figure 78B**, on observe que le régime de la décharge amortie caractéristique d'une décharge dans un circuit RLC (régime pseudo-périodique).

De plus, à l'instant initial de la décharge ($t=0$), $i(0)=0$ et $v(t) = U_c$ (tension de claquage).



Zoom sur l'acquisition de la tension imposée de 5 kV et de la tension mesurée par la sonde de tension d'un pulse resserré pour une seule étincelle

Charge :

Le condensateur (c) est chargé par E_0 , la tension U_c aux borne de condensateur obéit à l'équation différentielle : $E_0 = R_1 C \frac{dU_c}{dt} + U_c$ où t est le temps

$$\text{On a } U_c(t) = E_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right)$$

$$\text{Où } \tau_1 = R_1 C \text{ et } U_c(0) = 0$$

$$\text{Si } t \ll \tau_1, U_c(t) \approx \frac{E_0 t}{\tau_1}$$

$U_c(t)$ à une variation linéaire avec le temps

Décharge :

On suppose que le condensateur se décharge dans l'espace inter-électrode (h) avec une induction L

U_c obéit à l'équation différentielle

$$\frac{d^2 U_c}{dt^2} + \frac{\Omega_0}{L} \frac{dU_c}{dt} + \frac{U_c}{LC} = 0$$

La solution générale est de la forme : (régime pseudo-périodique)

$$U_c(t) = \beta e^{-\lambda t} \cos(\omega t - \varphi) \quad (\text{I})$$

$$\text{Avec } \lambda = \frac{\Omega_0}{2L}, \quad \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \text{ et } \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2} \quad (\text{II})$$

β et φ sont des constantes qui dépendent des conditions initiales :

$$(\alpha) U_c(t=0) = U_c \text{ où } U_c \text{ est la tension de claquage}$$

$$(\beta) i(t=0) = 0 \text{ où } i \text{ est le courant de décharge}$$

$$\begin{aligned} (\alpha) : U_c(t=0) &= \beta e^{-\lambda \cdot 0} \cos(\omega \cdot 0 - \varphi) \\ &= \beta \cos(-\varphi) = \beta \cos \varphi \\ &= U_c \\ \beta &= \frac{U_c}{\cos \varphi} \quad (\text{III}) \end{aligned}$$

Le courant est donné par la définition :

$$i(t) = C \frac{dU_c}{dt}$$

$$\begin{aligned} i(t) &= C \frac{d}{dt} (\beta e^{-\lambda t} \cos(\omega t - \varphi)) \\ &= -\beta e^{-\lambda t} (\lambda \cos(\omega t - \varphi) + \omega \sin(\omega t - \varphi)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\beta) : i(t=0) &= -\beta C (\lambda \cos(-\varphi) + \omega \sin(-\varphi)) \\ &= -\beta C (\lambda \cos \varphi - \omega \sin \varphi) = 0 \end{aligned}$$

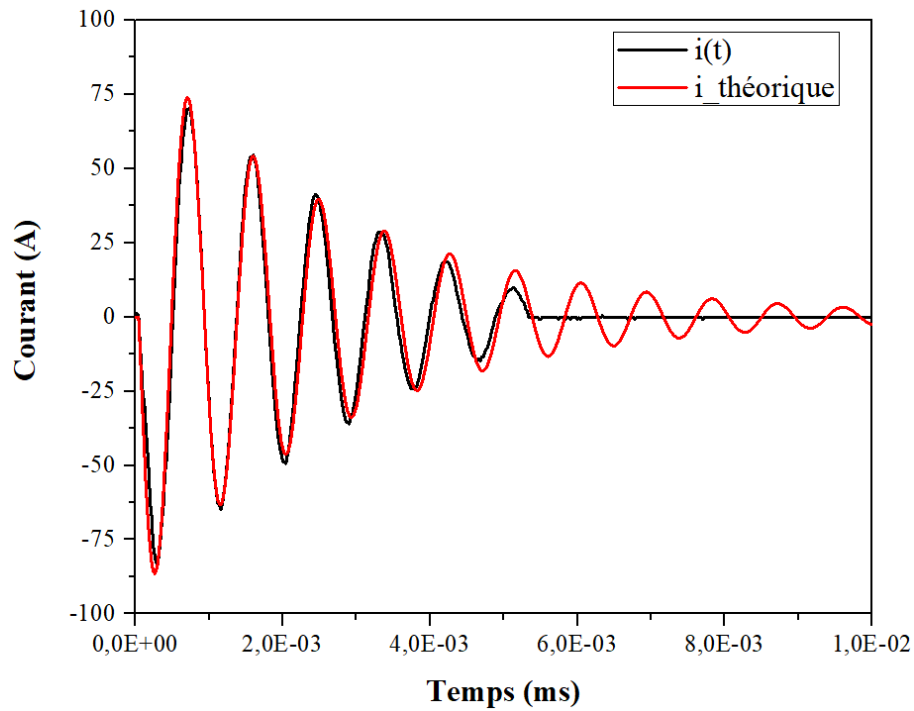
$$\tan \varphi = \frac{\lambda}{\omega}$$

$$\rightarrow \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{\lambda}{\omega}\right) \quad (\text{IV})$$

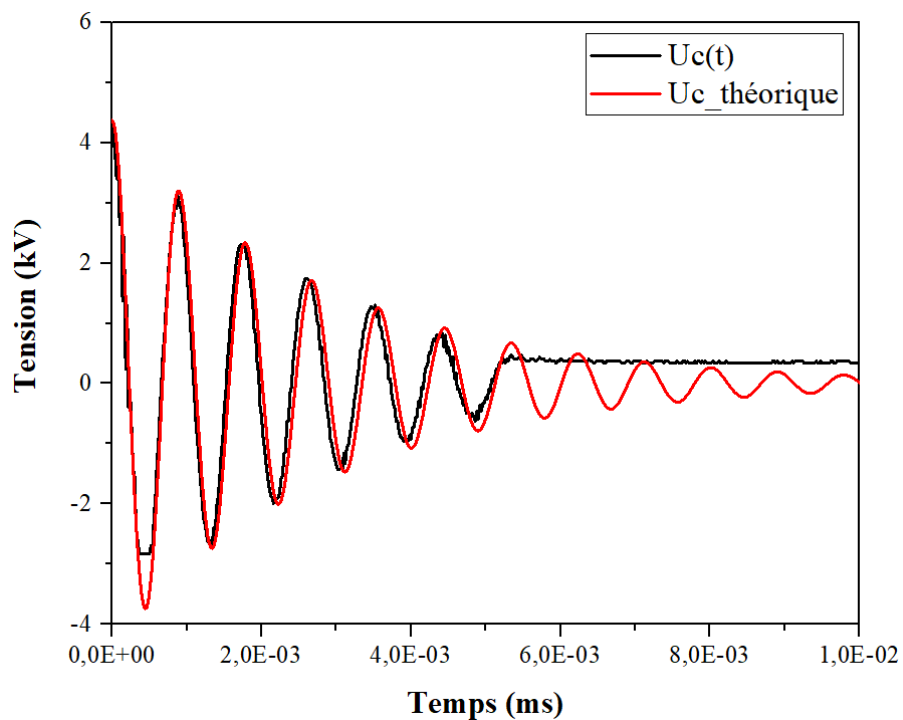
La décharge est complètement caractérisée grâce aux relations I, II, III et IV si L, C et Ω_0 sont connues.

Dans cette étude, $C = 3\mu\text{F}$ est connu mais pas Ω_0 et L

On va simuler $U_c(t)$ et $i(t)$, les comparer aux mêmes et ajuster les valeurs de Ω_0 et L



Cycle de courant mesurée et simulée



Cycle de tension mesurée et simulée

On obtient les simulations ci-dessous pour
 $C = 3 \mu\text{F}$ $L = 6,67 \text{ nF}$ et $\Omega = 4,67 \times 10^{-3} \Omega$

On remarque que la tension de claquage est de 4,37 kV pour les conditions expérimentales (pression et distance inter-électrodes). Expérimentalement, $U_c \neq 0$ à la fin de la décharge. Cela signifie que le condensateur ne s'est pas complètement déchargé lorsque l'étincelle se coupe, ce que le modèle ne prend pas en compte.

Résumé

Le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage non conventionnelle et prometteuse car permettant d'élaborer des matériaux denses tout en limitant le phénomène de croissance granulaire. Cette technique repose sur l'application simultanée d'une contrainte uniaxiale et d'une vitesse de chauffage élevée induite par le passage d'un courant électrique pulsé au sein de l'outillage en graphite, voire dans le milieu granulaire (si celui-ci est conducteur). Cependant, les phénomènes physiques générés par le passage du courant pulsé demeurent mal compris et sujets à controverse. Ainsi, le rôle du courant pulsé et/ou du champ électromagnétique induit par le traitement SPS sur les mécanismes de densification et de consolidation ont fait l'objet d'une investigation particulière.

Dans le but de dissocier les différents champs physiques intervenant lors du procédé SPS, trois enceintes originales ont été mises en place et utilisées : i) le générateur de courant continu couplé à un chargement mécanique ; ii) le Cohéreur de Branly ; iii) le démonstrateur équipé d'un générateur de courant électrique pulsé. Quelque soit le dispositif utilisé, la réponse électrique d'un empilement granulaire « modèle » (i.e. constitué de particules de cuivre sphériques (87 μm) et pré-oxydées), sollicité soit par l'application d'un courant continu/pulsé soit par la génération d'ondes électromagnétiques à leur proximité, est finement caractérisée.

Le comportement électrique du milieu granulaire est marqué par une transition d'un état isolant à un état conducteur. Cette transition, connue sous le nom d'effet Branly, est marquée par la chute apparente de la résistance électrique de l'empilement granulaire de plusieurs ordres de grandeur. Ces investigations expérimentales ont permis d'identifier des mécanismes spécifiques au procédé « SPS » tels que l'effet Branly et la surchauffe locale. Ces phénomènes se produisent dans les premiers stades du traitement, soit avant le début de la densification. Ils s'accompagnent de la destruction de la couche d'oxyde isolante présente au niveau des micro-contacts par un phénomène de claquage diélectrique. Des micro-soudures se forment entre les particules, créant ainsi des chemins privilégiés pour le passage du courant pulsé.

Mots-clés :

Spark Plasma Sintering, Milieu granulaire, Effet Branly, Claquage diélectrique, Micro-soudures.



Abstract

Spark Plasma Sintering (SPS) process is an unconventional and promising sintering method for producing dense materials while limiting the granular growth phenomenon. This technique is based on the simultaneous application of a uniaxial stress and a high heating rate induced by the flow of a pulsed electric current within the graphite tooling, or even in the granular medium (if it is conductive). However, the physical phenomena generated by the flow of the pulsed current are not fully understood and subject to controversy. Thus, the role of the pulsed current and/or the electromagnetic field induced by the SPS treatment on the mechanisms of densification and consolidation have been the subject of a particular investigation.

In order to dissociate the different physical fields involved during the SPS process, three original chambers were set up and used: i) the DC generator coupled to a mechanical loading; ii) the Branly Coherer; iii) the demonstrator equipped with a pulsed electric current generator. Whatever the device used, the electrical response of a "model" granular stack (i.e. consisting of spherical (87 μm) and pre-oxidized copper particles), submitted either by the application of a direct/pulsed current or by the generation of electromagnetic waves in their proximity, is finely characterized.

The electrical behavior of the granular medium is marked by a transition from an insulating to a conducting state. This transition, known as the Branly effect, is characterized by an apparent drop in the electrical resistance of the granular stack by several orders of magnitude. These experimental investigations have allowed the identification of mechanisms specific to the "SPS" process such as the Branly effect and local overheating. These phenomena occur in the early stages of the treatment, i.e. before the beginning of the densification. They are accompanied by the destruction of the insulating oxide layer present at the level of the micro-contacts by a phenomenon of dielectric breakdown. Micro-welds are formed between the particles, creating privileged paths for the flow of the pulsed current.

Keywords :

Spark Plasma Sintering, Granular medium, Branly effect, Dielectric breakdown, Micro-welding.

