

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des
Matériaux

Elaboration du composé thermoélectrique Mg_2Si par métallurgie des
poudres

Zakaria AYAD

Bilal BENALI

Sous la direction de Mr. A. DAIMELLAH et Mr. C. BOUHAFS

Présenté et soutenue le (23/09/2020)

Composition du Jury :

- | | | | |
|--------------------------|------------------|------------|-----|
| • Président | Mr. M. CHITROUB, | Professeur | ENP |
| • Rapporteur/ Promoteur | Mr. A. DAIMELLAH | Docteur | ENP |
| • Rapporteur / Promoteur | Mr. C. BOUHAFS | Docteur | ENP |
| • Examineur | Mr. A. KASSER, | Professeur | ENP |
| • Examineur | Mr. L. DJEGHLAL | Professeur | ENP |

ENP 2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des
Matériaux

Elaboration du composé thermoélectrique Mg_2Si par métallurgie des
poudres

Zakaria AYAD

Bilal BENALI

Sous la direction de Mr. A. DAIMELLAH et Mr. C. BOUHAFS

Présenté et soutenue le (23/09/2020)

Composition du Jury :

- | | | | |
|--------------------------|------------------|------------|-----|
| • Président | Mr. M. CHITROUB, | Professeur | ENP |
| • Rapporteur/ Promoteur | Mr. A. DAIMELLAH | Docteur | ENP |
| • Rapporteur / Promoteur | Mr. C. BOUHAFS | Docteur | ENP |
| • Examineur | Mr.A. KASSER | Professeur | ENP |
| • Examineur | Mr. L. DJEGHLAL | Professeur | ENP |

ENP 2020

Remerciements

Nous remercions en première lieu nos promoteurs Mr. A. DAIMELLAH et Mr. C. BOUHAFS, pour le sujet très passionnant qui nous ont proposé, et de nous avoir fait confiance et laissé toute la liberté de gérer et d'organiser ce travail tout en y gardant un œil critique

Nous remercions Mr. A. KASSER pour avoir présidé notre jury, ainsi que pour les connaissances qu'il nous a données à propos de la métallurgie des poudres, qui nous ont beaucoup aidés dans notre projet.

Nous remercions également Mr. M. CHITROUB notre chef de département de Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique, pour nous avoir honorés par sa participation aux membres de jury, et pour avoir mis à notre disposition le laboratoire département ainsi que tout le matériel nécessaire pour accomplir notre travail.

Nous exprimons nos vifs remerciements envers Mr. L. DJEGHLAL pour sa participation au jury, et pour les connaissances qu'il nous a transmises tout au long de notre cursus d'ingénieur qui nous ont été très utiles lors de la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents qui m'ont encouragé et motivé
tout au long de mes études*

Mes frères

Ma sœur

Mes tantes et mes oncles

Tous mes amis et tous mes collègues

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de
loin.*

Zakaria AYAD.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents, pour leur soutien indéfectible et leurs innombrables sacrifices,

A mon frère et mes sœurs qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études,

Mes amis, qui se sont battus avec moi jusqu'à la réalisation de ce chapitre,

Sans oublier mon binôme pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Bilal BENALI

الهدف من هذا العمل هو إعداد المركب الكهروحراري Mg_2Si عن طريق ميتالورجيا المساحيق. بدأنا بتوصيف متوسط حجم مساحيق السليكون و المغنيسيوم، بعدها قمنا بتحضير الخليط بعد تحويل النسب الذرية إلى نسب كتلة، ثم قمنا بتحليل الخليط عن طريق الأشعة السينية للتأكد من أننا حصلنا فعلاً على المركب Mg_2Si . قمنا بتقسيم الخليط المتحصل عليه إلى عدة كميات، هذه الكميات قمنا بضغطها دون حرارة تحت ضغوط مختلفة، بعد ذلك قمنا بتليدها حرارياً تحت فراغ حيث قمنا في كل مرة بتغيير درجة الحرارة و مدة التليد. لقد تم في هذا العمل رسم و دراسة تأثير قيمة الضغط إضافة إلى درجة حرارة و مدة التليد على الكثافة النهائية و المقاومة الكهربائية، حيث أن الكثافة القصوى التي حصلنا عليها هي 86,514 % بعد تليد تم في درجة حرارة 600 ° لمدة 4 ساعات ل مركب مضغوط بقيمة 55Mpa، فيما يخص المقاومة الكهربائية فقد حصلنا على احسن قيمة و هي 1.008 mΩ.cm و ذلك بعد تليد تم في درجة حرارة 600 ° لمدة ساعتين ل مركب مضغوط بقيمة 45 MPa.

الكلمات المفتاحية : الكهروحرارية , Mg_2Si , ميتالورجيا المساحيق، الكثافة، المقاومة الكهربائي.

Abstract

The aim of this work is to elaborate the thermoelectric compound Mg_2Si by powder metallurgy. We started with the characterization of the average sizes of silicon and magnesium powders, then we prepared the mixture after converting the atomic percentages into mass percentages, the mixture obtained is then analyzed by X-ray diffraction to ensure the presence of the Mg_2Si phase. We divided the prepared mixture into several quantities which were cold compacted at different pressures and then sintered in the solid phase under vacuum at different temperatures and sintering times. The influence of compaction pressure, time and temperature on the density and electrical resistivity of our material was plotted and interpreted. A sintered density of 86.514% was achieved at 600°C after 4 hours of sintering at a compaction pressure of 55MPa, while the best resistivity value obtained was 1.008 mΩ.cm after 2 hours of sintering at 600°C at a compaction pressure of 55MPa.

Keywords: thermoelectricity, Mg_2Si , powder metallurgy, sintered density, electrical resistivity.

Résumé

Le but de ce travail est d'élaborer le composé thermoélectrique Mg_2Si par la métallurgie des poudres. Nous avons commencé par la caractérisation des tailles moyennes des poudres de Silicium et de magnésium, puis nous avons préparé le mélange après avoir converti les pourcentages atomique en pourcentages massiques, le mélange obtenu est ensuite analysé par diffraction des rayons x afin de s'assurer de la présence de la phase Mg_2Si . Nous avons divisé le mélange préparé en plusieurs quantités qui ont été compacté à froid et à différentes pression puis fritté en phase solide sous vide à différents temperature et durées de frittage. L'influence de la pression de compactage, de la durée et de la température sur la densité et la résistivité électrique de notre matériau a été tracée et interprété. Une densité frittée de 86,514 % a été atteinte à 600°C après 4h de frittage pour une pression de compactage de 55MPa, quant à la résistivité la meilleur valeur obtenue été de 1,008 mΩ.cm après 2h de frittage à 600°C pour une pression de compactage de 55MPa.

Mots-clés : thermoélectricité, Mg_2Si , métallurgie des poudres, densité frittée, résistivité électrique.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	13
Chapitre 1. Généralités sur la thermoélectricité	16
1.1. Introduction	17
1.2. Historique	17
1.3. Effets thermoélectriques.....	18
1.3.1. Effet Seebeck	18
1.3.2. Effet Peltier	19
1.3.3. Effet Thomson	20
1.4. Coefficients thermoélectriques	20
1.4.1. Coefficient de Seebeck	21
1.4.2. Conductivité électrique	22
1.4.3. Conductivité thermique	22
1.4.4. Facteur de mérite.....	23
1.5. Critères d'optimisation des propriétés thermoélectrique	24
1.5.1. Optimisation du facteur de puissance.....	24
1.5.2. Diminution de la conductivité thermique	25
1.6 Applications des effets thermoélectriques.....	26
1.6.1. Production de l'énergie thermoélectrique.....	27
1.6.2. Refroidissement thermoélectrique	29
1.7. Matériaux thermoélectriques	30
1.7.1. Matériaux conventionnels.....	31
1.7.2. Matériaux nano structurés	32
1.7.3. Nouveaux matériaux	33
Chapitre 2. Présentation du composé Mg ₂ Si	36
2.1. Introduction	37
2.2. Présentation des éléments constituant le composé Mg ₂ Si.....	37
2.3. Structure cristalline du composé Mg ₂ Si	39
2.4. Le composé Mg ₂ Si dans le diagramme de phase Mg-Si.....	40
2.5. Propriétés physico-chimiques du composé Mg ₂ Si.....	41
2.6. Méthodes d'élaboration du composé Mg ₂ Si.....	42
Chapitre 3. Métallurgie des poudres	43
3.1. Introduction	44

3.2. Elaboration des poudres	44
3.2.1. Elaboration par les méthodes mécaniques	44
3.2.1.1. Le broyage.....	45
3.2.1.1.1. Les broyeurs attriteurs.....	45
3.2.1.1.2. Les broyeurs vibrants	46
3.2.1.1.3. Les broyeurs à tambour	46
3.2.1.2. La mécanosynthèse	47
3.2.2. Elaboration par les méthodes chimiques	47
3.2.2.1. Elaboration par réduction.....	47
3.2.2.2. Elaboration par électrolyse	47
3.2.3. Elaboration par les techniques d'atomisation	48
3.2.3.1. Atomisation par gaz.....	49
3.2.3.2. Atomisation à l'eau.....	50
3.3. Caractérisation des poudres.....	50
3.3.1. Détermination des caractéristiques physiques	51
3.3.1.1. La surface spécifique	51
3.3.1.2. La densité	51
3.3.1.2.1. La densité théorique.....	51
3.3.1.2.2. La densité des particules	51
3.3.1.2.3. La densité apparente	52
3.3.1.3. La coulabilité.....	52
3.3.2. Caractérisation de la taille	52
3.3.2.1. Le tamisage	53
3.3.2.2. La sédimentation	54
3.3.2.3. L'analyse par microscopie	54
3.3.3. Caractérisation de la morphologie	55
3.4. Techniques de compactage à froid des poudres	55
3.4.1. Compactage en matrice fermé	56
3.4.2. Compactage isostatique	57
3.4.3. Moulage par injection.....	57
3.4.4. Laminage	58
3.5. Frittage des poudres	58
3.5.1. Frittage en phase solide	58
3.5.1.1. Mécanismes du frittage en phase solide	60
3.5.1.1.1. Mécanismes sans retrait	61
3.5.1.1.2. Mécanismes avec retrait	61
3.5.1.2. Les étapes de densification du frittage en phase solide	62

3.5.1.3. Paramètres de frittage en phase solide.....	63
3.5.2. Frittage en phase liquide.....	64
Chapitre 4. Procédure expérimentale	66
4.1. Introduction	67
4.2. Matière première.....	67
4.3. Caractérisation de la taille des poudres	67
4.3.1. Matériels utilisées.....	67
4.3.2. Procédure expérimentale	68
4.4. Préparation des poudres	69
4.4.1. Echantillonnage.....	69
4.4.2. Mélange	71
4.5. Analyse par diffraction des rayons x (DRX).....	72
4.5.1. Principe de DRX	72
4.5.2. Le diffractogramme de DRX	73
4.6. Compactage	73
4.6.1. Matériels utilisées	73
4.6.2. Procédure expérimentale	75
4.7. Caractérisation à vert	76
4.8. Frittage	78
4.8.1. Matériels utilisées.....	78
4.8.2. Procédure expérimentale	79
4.8.3. Choix des paramètres de frittage.....	79
4.9. Caractérisation après frittage	80
4.9.1. Densité	80
4.9.2. Résistivité électrique	81
3.9.2.1. Procédure expérimentale.....	81
3.9.2.1. Matériels utilisées.....	81
Chapitre 5. Résultats et interprétation	83
5.1. Introduction	84
5.2. Caractérisation de la taille de poudres	84
5.2.1. Poudres de Magnésium (Mg).....	84
5.2.2. Poudres de Silicium (Si)	85
5.3. Analyse par DRX.....	86
5.4. Caractérisation à vert	87
5.5. Densité fritté	88
5.5.1. Influence de la pression de compactage sur la densité fritté	88
5.5.2. Influence de temps de frittage sur la densité fritté	89

5.5.3. Influence de la température de frittage sur la densité fritté.....	90
5.6. Résistivité électrique.....	92
Conclusion générale.....	95
Références bibliographiques.....	98

Table des figures

1.1. Schéma montrant le principe de l'effet Seebeck	19
1.2. Schéma montrant le principe de l'effet Peltier	19
1.3. Schéma montrant l'effet Thomson dans un matériau traversé par un courant.....	20
1.4. Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charges à la température ambiante.....	25
1.5. Composition d'un module thermoélectrique	26
1.6. Dispositif thermoélectrique en mode générateur électrique au contact de deux plaques métalliques reliées électriquement à un petit moteur sur lequel est installée une hélice	28
1.7. Evolution de coefficient de rendement en fonction de ZT d'un dispositif thermoélectrique en mode générateur.....	29
1.8. Dispositif thermoélectrique en mode réfrigérateur relié électriquement aux bornes d'une pile.	29
1.9. Evolution de coefficient de performance en fonction de ZT d'un dispositif thermoélectrique en mode réfrigérateur.....	30
1.10. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels.....	31
1.11. Impact de la nano structuration sur la variation du facteur ZT en fonction de la température	32
1.12. Dépendance en température du facteur ZT des nouveaux matériaux.....	34
2.1. Poudre de magnésium de 99% de pureté	37
2.2. Poudre de Silicium de 99% de pureté.....	38
2.3. Structure cristalline du composé Mg ₂ Si.	40
2.4. Diagramme de phase du système Mg-Si.....	40
3.1. Schéma de principe d'un broyeur mécanique attriteur	46
3.2. Schéma de principe d'un broyeur à tambour tournant.....	46
3.3. Différentes étapes d'élaboration par électrolyse	48
3.4. Schéma de principe d'élaboration de poudres par atomisation par gaz en mode vertical .	49
3.5. Schéma de principe d'élaboration de poudres par atomisation par l'eau	50
3.6. Entonnoir pour mesurer l'écoulement de la poudre	52
3.7. Différents formes de poudres métalliques observées par microscope électronique	55
3.8. Cycle de compactage en matrice fermé de poudres	56
3.9. Schéma d'un système de compaction isostatique	57
3.10. Représentation schématique de deux particules voisines au début de frittage.....	59
3.11. Augmentation de la surface solide/solide et diminutions de la surface solide/liquide lors de l'opération de frittage	59
3.12. Les trois stades composants le frittage en phase solide	63

3.13. Représentation schématique des contributions des trois grandes étapes de frittage en phase liquide	64
4.1. Tamiseuse à vibration mécanique de marque ORTO ALERSA	68
4.2. Balance électronique de marque OHAUS	68
4.3. Broyeur mécanique de marque RETSH	71
4.4. Schéma de la loi de BRAGG	73
4.5. Presse hydraulique de marque JONNESWAY	74
4.6. Composants de la matrice de compactage	75
4.7. Forme des échantillons après compactage	77
4.8. Pied à coulisse digitale.....	77
4.9. Four de marque CARBOLITE ENGINEERING SERVICES	78
4.10. Pompe à vide de marque BEAUDOUIN MD1404	79
4.11. Dispositif de frittage	80
4.12. Montage utilisée pour mesurer la résistivité électrique	81
4.13. Générateur de courant continu TDK-LAMBDA.....	82
4.14. Multimètre de marque BK PRECISION	82
5.1. Courbe de distribution des tailles de la poudre de Magnésium (Mg)	85
5.2. Courbe de distribution des tailles de la poudre de Silicium (Si)	86
5.3. Diffractogramme X d'un échantillon de poudre de Mg ₂ Si	86
5.4. Influence de la pression de compactage sur la densité à vert.	87
5.5. Influence de la pression de compactage sur la densité fritté.....	89
5.6. Influence de temps de frittage sur la densité fritté.....	90
5.7. Influence de la température de frittage sur la densité fritté.....	91
5.8. Influence de la température de frittage sur la résistivité électrique.....	93

Liste des tableaux

1.1. Sélection de métaux et de semi-conducteurs avec leurs valeurs respectives de coefficient de Seebeck mesuré par rapport à une électrode en platine	21
1.2. Valeurs moyennes des paramètres thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K	24
2.1. Propriétés physique et atomique de l'élément Mg	38
2.2. Propriétés physique et atomique de l'élément Si	39
2.3. Propriétés thermoélectrique du composé Mg ₂ Si à différents température	41
3.1. Principales méthodes utilisées dans chacune des étapes intervenant lors du procédé d'atomisation	48
3.2. Différentes méthodes d'analyse granulométrique selon la taille des particules.....	53
3.3. Différents mécanismes du frittage en phase selon le chemin de diffusion et la source de la matière	60
4.1. Spécifications techniques des poudres fournie par le fabriquant	67
4.2. Ratios massiques de Magnésium et de Silicium dans la phase Mg ₂ Si.....	69
4.3. Masses de Silicium et de Magnésium nécessaire pour un échantillon	70
4.4. Nombre d'échantillons compactés selon les pressions exercés	76
5.1. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Magnésium (Mg).....	84
5.2. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Silicium (Si)	85
5.3. Variation de la densité à vert en fonction de la pression de compactage	87
5.4. Densité fritté en fonction de pression de compactage pour un frittage à 500 °C pendant 3h	88
5.5. Densité fritté en fonction de pression de compactage pour un frittage à 550°C pendant 5h	88
5.6. Densité fritté en fonction de temps de frittage pour des échantillons compactés à 45MPa et fritté à 525°C	89
5.7. Densité fritté en fonction de temps de frittage pour des échantillons compactés à 55MPa et fritté à 575°C	90
5.8. Densité fritté en fonction de température de frittage pour des échantillons compactés 45MPa et fritté pendant 2h.....	91
5.9. Densité fritté en fonction de température de frittage pour des échantillons compactés 55MPa et fritté pendant 4h.....	91
5.10. Résistivité électrique en fonction de température de frittage pour des échantillons compacté à 45MPa et fritté pendant 2h	92
5.11. Résistivité électrique en fonction de température de frittage pour des échantillons compacté à 55MPa et fritté pendant 4h	92

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

L'humanité est actuellement confrontée à un double défi de nature énergétique, d'une part les ressources conventionnelles arrivent ou vont rapidement arriver à niveau d'exploitation tel que leur pérennité ne puisse être durablement assurée pour les générations à venir, et d'autre part la pollution atmosphérique engendrée par la surconsommation actuelle de ces énergies essentiellement fossiles. La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes et renouvelables est donc devenue un enjeu majeur pour nos sociétés. En effet, de nombreuses pistes sont étudiées ou en voie de développement notamment l'énergie solaire, éolienne, marémotrice et géothermique.

Parmi ces nouvelles manières de production de l'énergie nous trouvons la thermoélectricité, Son principe est de transformer l'énergie thermique en énergie électrique (effet Seebeck) mais aussi, inversement, l'électricité en chaleur (effet Peltier). Les générateurs thermoélectriques constituent ainsi un outil de choix pour répondre aux enjeux écologiques mondiaux en valorisant les innombrables sources de perte thermique (industries, transports routières, chaleur du corps humain...). Les dispositifs thermoélectriques présentent en outre de nombreux avantages, ils sont fiables, ils n'utilisent pas de systèmes mécaniques complexes et leur fonctionnement ne requiert aucune pièce mobile, elles sont non-polluantes et ont une durée de vie presque illimitée. Bien que les performances des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles, ils sont irremplaçables pour certaines applications comme la production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines (utilisation de modules thermoélectriques). Dans la perspective d'applications à plus grande échelle, ils sont intéressants pour la climatisation ou la réfrigération.

De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle (sous leur forme solide). Les travaux se sont donc orientés tout naturellement vers l'étude de nouveaux matériaux afin d'avoir de meilleures propriétés. Des résultats notables ont été obtenus dans des matériaux nano-structurés et des matériaux de structure complexe tels que les skutterudites, les clathrates et les composés à base de magnésium de type Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge} \dots$).

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation du composé thermoélectrique Mg_2Si . Pour l'élaboration de ce composé nous avons choisi la métallurgie des poudres, définie comme étant les différents procédés thermomécaniques qui permettant la réalisation de pièces finies à partir des poudres métalliques, céramiques ou composites. Ce travail est effectué au laboratoire de génie des matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique,

Les différents chapitres de ce mémoire comportent, respectivement, une partie théorique sur les trois thèmes abordés (La thermoélectricité, Le composé Mg_2Si , La métallurgie des poudres) suivie d'une partie expérimentale consacrée à l'explication des procédures

expérimentales utilisées ainsi qu'à la présentation des résultats obtenus suivi des discussions et interprétions.

Dans le premier chapitre nous commençons par un bref historique sur la thermoélectricité, nous décrivons les principaux effets thermoélectriques : Seebeck, Peltier et Thomson. Ensuite nous allons présenter les différents coefficients thermoélectriques ainsi que les différents critères qui permettent d'optimiser les propriétés des matériaux thermoélectriques, puis nous allons voir les différentes applications des effets thermoélectriques. Nous finirons ce chapitre par une présentation des principaux matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels ainsi que ceux dévoilant des propriétés attrayantes pour l'avenir.

Dans le second chapitre nous ferons une étude bibliographique sur le composé thermoélectrique Mg_2Si , dans un premier temps nous verrons les différentes propriétés des éléments qui constituent le composé (Si, Mg), ensuite nous allons présenter sa structure cristalline, ses propriétés physique, ainsi que le diagramme de phase Mg-Si. Puis nous allons nous intéresser aux méthodes d'élaborations adéquates pour obtenir ce composé. Nous finirons ce chapitre par exposition de différentes applications thermoélectriques du Mg_2Si .

Dans le troisième chapitre nous présenterons en détail les différentes étapes de l'élaboration des matériaux par la métallurgie des poudres, de la fabrication des poudres jusqu'à l'étape de frittage, en passant par les techniques de caractérisations des poudres et les procédés de compactage.

Nous consacrerons le quatrième chapitre à l'exposition des techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons les différents protocoles expérimentaux et les étapes à suivre pour obtenir des comprimés consolidés de Mg_2Si à partir de poudres de magnésium et de silicium. Puis nous décrivons les méthodes de caractérisation à savoir les mesures de la résistivité électrique et de la densité des comprimés.

Le cinquième et dernier chapitre se rapporte à la présentation des résultats expérimentaux sous formes de tableaux et de graphes. Les résultats seront suivis par des discussions rigoureuses ainsi que des interprétations en se basant sur la bibliographie et les connaissances acquises durant notre cursus.

Nous achèverons ce travail par une conclusion générale, ou les principaux résultats et interprétations sont passés en revue et quelques perspectives sont dégagées.

Chapitre 1

Généralités sur la thermoélectricité

1.1. Introduction :

Dans ce chapitre introductif, les bases de la thermoélectricité sont posées en exposant tout d'abord l'historique des phénomènes thermoélectriques, on mettra ensuite l'accent sur la description physique de ses effets, puis on verra les caractéristiques essentielles que doit avoir un matériau candidat à une application thermoélectrique ainsi que les pistes d'optimisation qui peuvent être suivies en vue d'une amélioration.

Ensuite on introduira les principes de base de la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. On montre que le rendement de ce type de conversion d'énergie est déterminé par les caractéristiques intrinsèques du matériau thermoélectrique mise en œuvre, lesquelles sont rassemblées dans l'expression qu'on va appeler facteur de mérite. On finira ce chapitre par une présentation des matériaux les plus utilisés dans les dispositifs thermoélectrique actuels, ainsi que les voies de recherche suivies pour l'augmentation de leurs performances. On les tendances actuelles se dirigent vers des matériaux nano structurés et les matériaux de structures cristallines complexes.

1.2. Historique :

Le livre « Storia della Fisica » publié par le scientifique Mario Gozzi en 1796 mentionne pour la première fois, la mise en évidence d'un effet thermoélectrique en 1794 par le physicien italien Alessandro Volta (1745-1827), ou il met en évidence le tressaillement d'une grenouille lorsque ses pattes sont plongées dans deux récipients remplies d'eau froide, et que ce circuit est fermé en reliant les deux récipients par un arc de fer dont une extrémité a été préalablement chauffée par immersion dans de l'eau bouillante. [1]

Cependant, l'histoire n'a pas retenu cette expérience mais plutôt celle de physicien Allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831), en 1821 ou lors d'une expérience il remarque le mouvement d'une aiguille, placée entre deux matériaux conducteurs de nature distincts le cuivre et le fer lorsque ceux-ci sont soudés par leurs extrémités et dont les jonctions sont portées à des températures différentes. A l'époque, il conclut erronément que le phénomène est d'origine magnétique, et il essaye d'expliquer le magnétisme terrestre à partir de la différence de température entre les pôles et la région équatoriale. Ce n'est que plus tard que l'on démontrait que ce phénomène s'expliquait par l'apparition d'un courant électrique entre les jonctions froides et chaudes. Thomas Seebeck a classé de nombreux matériaux sur lesquels il travaille selon l'ordre de produit de la conductivité électrique et d'un facteur qui sera ensuite nommé coefficient de Seebeck [2]

Quelques années plus tard, le physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) découvre en 1834 le phénomène réciproque de l'effet Seebeck, qui portera son nom : l'effet Peltier. Il met en évidence un dégagement ou une absorption de chaleur aux jonctions de deux matériaux de nature différents parcourus par un courant électrique. Cet effet n'est pourtant correctement expliqué qu'en 1838 par Heinrich Friedrich Emil Lenz (1804-1865), où il conclut que le dégagement ou l'absorption de chaleur dans une jonction dépend du sens de courant, Cette démonstration fut effectuée à l'aide du couple thermoélectrique Bismuth-Antimoine. La jonction de ces deux fils métalliques est placée dans une goutte d'eau, quand le

courant passe dans un sens la goutte d'eau gèle, quand le courant passe dans l'autre sens, la glace fond. [3]

Vers 1851, le physicien britannique William Thomson (1824-1907), mieux connu sous le nom de Lord Kelvin établit une relation entre les effets Seebeck et Peltier, où il démontre qu'un matériau, soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Inversement un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. [4] En 1865 Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) et Joseph Stefan (1835-1893) montrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck avec un rendement très élevé par rapport à ceux obtenus avec les métaux. [5]

Dans le début des années mille neuf cent , précisément en 1909 le scientifique allemands Edmund Altenkrich (1880-1953) effectue un calcul satisfaisant des propriétés des circuits thermoélectrique, et expose en 1911 une théorie sur la génération et la réfrigération thermoélectrique et montre que les propriétés thermoélectriques des matériaux dépendent essentiellement du coefficient de Seebeck ainsi que des conductivités thermiques et électriques .Toutes ces caractéristiques sont alors regroupées dans un terme appelé facteur de mérite ZT. [3] En 1950 Abraham Loffe (1880-1960) découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique beaucoup plus élevé que les autres matériaux. [6] En 1990 L.D. Hicks et Mildred Dresselhaus montrent que les très petites dimensions de la matière permettant d'améliorer d'une manière considérable le facteur de mérite des matériaux ce qui permettra d'augmenter l'efficacité énergétique des générateurs thermoélectriques. [7]

1.3. Effets thermoélectriques :

La thermoélectricité représente la conversion directe de la chaleur en électricité ou vice versa et repose sur trois principes physique de base, l'effet Seebeck, L'effet Peltier et l'effet Thomson. [4]

1.3.1. Effet Seebeck :

Seebeck a montré que si deux matériaux conducteurs de nature différents A et B sont soudés et que les jonctions entre eux sont maintenues à des températures différentes T et T + ΔT avec ΔT > 0. Sous l'effet d'un gradient thermique, les porteurs de charges (électrons q = -e⁻ ou trous q = +e⁻) ont tendances de diffuser du coté chaud T + ΔT vers le coté froid T, et une force électromotrice F = qE apparaît pour rétablir l'équilibre. (Figure 1.1). Le champ électrique et la différence de potentiel (la tension) ΔV crée étant relié par E=- ΔV. Le rapport de la différence de potentiel sur le gradient de température est une propriété intrinsèque du matériau, et il est appelé coefficient Seebeck S et défini pour le couple A et B par l'équation (1.1) :

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{V_C - V_F}{T_C - T_F} \quad (1.1)$$

Où :V_C, T_C, V_F et T_F sont les potentiels et les températures respectives des parties chaude et froide, et S_A et S_B sont les coefficients de Seebeck des matériaux A et B, respectivement.

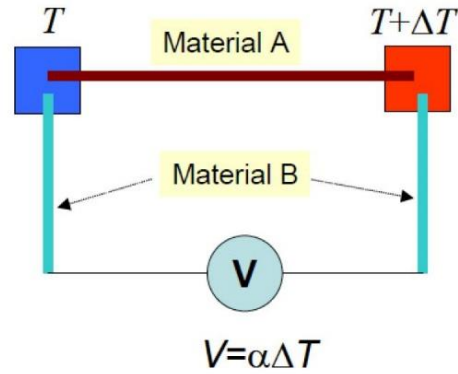


Figure 1.1. Schéma montrant le principe de l'effet Seebeck. [8]

La tension thermoélectrique V générée est donnée donc par l'équation (1.2) :

$$V = (S_A - S_B)\Delta T \quad (1.2)$$

En exploitant ce phénomène on voit bien qu'il est possible de générer de l'électricité à partir d'une source de chaleur.

1.3.2. Effet Peltier :

L'effet Peltier est un autre principe important du phénomène thermoélectrique. Cet effet explique que si un courant électrique passe à travers la jonction de deux matériaux conducteurs de nature différents A et B, de la chaleur sera générée ou absorbée, selon la direction du courant. (Figure 1.2). Cet effet est dû à la différence des énergies de Fermi des deux matériaux. La chaleur de Peltier, Q absorbée ou rejetée par la jonction est donnée par l'équation (1.3),

$$Q = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (1.3)$$

Où Π_A et Π_B sont appelés le coefficient de Peltier des matériaux A et B, respectivement, et I est le courant traversant les matériaux. Le coefficient de Peltier représente donc la quantité de chaleur absorbée par le matériau lorsqu'un courant électrique le traverse.

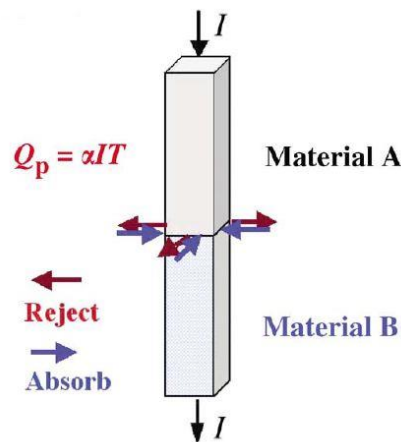


Figure 1.2. Schéma montrant le principe de l'effet Peltier. [8]

Cet effet est généralement exploité pour produire du froid à partir d'une source électrique.

1.3.3. Effet Thomson :

William Thomson, a mis en relation les effets de Seebeck et de Peltier en introduisant le coefficient de Thomson τ défini pour un matériau seul. Il postule qu'un matériau conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur va générer un courant électrique en son sein (effet Seebeck), Réciproquement, un matériau parcouru par un courant électrique est soumis à une différence de potentiel va échanger de la chaleur avec l'extérieur (effet Peltier). (Figure 1.3). L'application de ce coefficient se trouve au travers de l'équation du flux de chaleur du à l'effet Thomson :

$$\frac{dQ}{dx} = -I\tau \frac{dT}{dx} \quad (1.4)$$

Où Q est la quantité de chaleur échangée entre le matériau et le milieu extérieur, I l'intensité du courant électrique traversant le matériau, τ le coefficient de Thomson du matériau et dT/dx le gradient de température de la section du matériau considéré de longueur dx . [9]

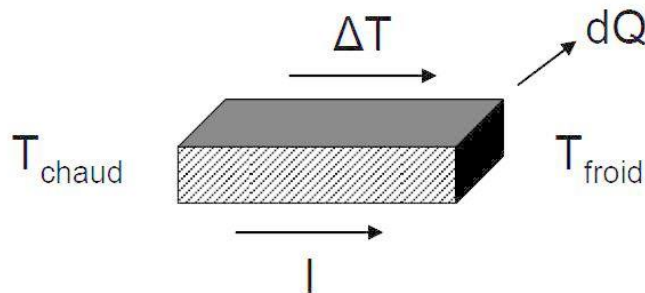


Figure 1.3. Schéma montrant l'effet Thomson dans matériau traversé par un courant. [10]

Thomson a relié les coefficients de Seebeck et de Peltier grâce à deux équations connus sous le nom de la première et deuxième équation de Kelvin :

$$\pi = ST \quad (1.5)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.6)$$

1.4. Coefficients thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres

- Le coefficient Seebeck S (V/K)
- La conductivité électrique σ (Ω/m)
- La conductivité thermique λ (W/mK)

Ses trois paramètres sont regroupés dans un terme sans dimension appelé facteur de mérite ZT . [11]

1.4.1. Coefficient de Seebeck :

Le coefficient Seebeck ou la puissance thermique du matériau est le rapport de la tension thermoélectrique induite à la différence de température à travers le matériau. Il est défini donc par l'équation (1.7) [8] :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.7)$$

Le coefficient Seebeck d'un bon matériau thermoélectrique (semi-conducteur dégénéré et fortement dopé) est généralement entre 150 jusqu'à 230 $\mu\text{V/K}$. [10]. Des valeurs de coefficient de Seebeck pour différents matériaux sont présentées dans le tableau ci-dessous. (Tableau 1.1).

Tableau 1.1. Sélection de métaux et de semi-conducteurs avec leurs valeurs respectives de coefficient de Seebeck mesuré par rapport à une électrode en platine. [12]

Métaux	Semi-conducteurs	Coefficient de Seebeck par rapport à une électrode en platine ($\mu\text{V/K}$)
	Ge	300
	Si	440
	Se (polymérique)	900
	Te	500
	Bi_2Te_3 de type n	-230
	$\text{Bi}_{2x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ de type p	300
	Sb_2Te_3 de type p	185
	PbTe	-180
Sb		47
NiCr		25
Mo		10
Cd		7.5
W		7.5
Au		6.5
Ag		6.5
Cu		6.5
Rh		6
Ta		4.5
Pb		4
Al		3.5

On remarque que les valeurs de coefficient de Seebeck des semi-conducteurs sont beaucoup plus grandes que celles des métaux.

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type des principaux porteurs de charge dans le matériau : $S < 0$ ou $S > 0$ si les principaux porteurs de charge sont respectivement les électrons (i.e. matériau du type n) ou les trous (i.e. matériau du type p). [10]

1.4.2. Conductivité électrique :

La conductivité électrique σ est un paramètre de matériau très important dans le domaine de la thermoélectricité. Elle détermine la propriété inhérente au matériau de conduire le courant électrique, et est donc directement liée au transport des charges. On peut exprimer la conductivité électrique sous forme :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E} \quad (1.8)$$

Dans un matériau homogène, la densité de courant J est exprimée par la relation suivante :

$$J = q\mu E \quad (1.9)$$

Où μ est la mobilité des porteurs de charges.

Donc :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.10)$$

Dans les semi-conducteurs, la densité résultante de courant (d'électrons et de trous) est donnée par la relation suivante :

$$J = J_n + J_p = q(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (1.11)$$

Où μ_n et μ_p sont respectivement les mobilités des électrons et des trous, mesurées en $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, et n et p sont les concentrations de porteurs de charge, respectivement électrons et trous.

Donc :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (1.12)$$

La mobilité électrique est un paramètre clé dans la caractérisation du transport des charges ainsi que des performances de dispositifs. Elle détermine l'aisance avec laquelle les charges électriques migrent au sein du matériau. La mobilité a une dépendance inverse au nombre de collisions des charges avec le réseau atomique thermiquement activé ou avec des impuretés. [13]. La conductivité électrique d'un bon matériau thermoélectrique est de l'ordre de $10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. [10]

1.4.3. Conductivité thermique :

Un autre paramètre important qui intervient dans les processus de transferts de chaleur par conduction est la conductivité thermique, qui définit la capacité du matériau à transférer la chaleur sous l'effet du gradient de température à travers ses points. Voir l'équation (1.13) :

$$Q = -\lambda \nabla T \quad (1.13)$$

La conductivité thermique est liée au transfert de chaleur soit par l'électron, soit par les vibrations du réseau, appelées phonons. La conductivité thermique peut être exprimée comme suit :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (1.14)$$

Où λ_e et λ_L sont les conductivités thermiques dues aux électrons et aux phonons, respectivement. La conductivité thermique due uniquement aux électrons est définie par l'équation (1.15) :

$$\lambda_e = \frac{\pi^2 n K_B^2 T \tau}{m} = \frac{\pi^2 n^2 K_B^2 T \mu}{e} \quad (1.15)$$

La conductivité thermique due au phonon est donnée par l'équation (1.16) :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} C v l \quad (1.16)$$

Où C est la capacité thermique des phonons par unité de volume, v est la vitesse moyenne des phonons et l est le libre parcours moyen des phonons. Puisque le libre parcours moyen est inversement proportionnel au nombre de phonons excités, on peut dire que la conductivité thermique due aux phonons augmente à mesure que la température diminue. La conductivité thermique et la conductivité électrique sont liées par la loi de Wiedemann Franz :

$$\lambda_e = L_0 \sigma T \quad (1.17)$$

L_0 Est une constante appelée nombre de Lorentz. L'équation (1.15) montre que λ_e est directement proportionnel à la mobilité et au carré de la concentration des porteurs de charge. Par conséquent, l'effet de la mobilité des porteurs sur la conductivité thermique n'est pas aussi important. La conductivité thermique due aux électrons peut être négligée à des températures plus basses car sa contribution à la conductivité thermique totale devient faible. La conductivité thermique λ est de 1.5 à 3,2 W/mK pour un bon matériau thermoélectrique. [8]

1.4.4. Facteur de mérite :

Le facteur de mérite ZT est un paramètre d'estimation de la qualité du matériau de point de vue de l'efficacité thermoélectrique pour une température donnée, il combine la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck dans une seule expression :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T \quad (1.18)$$

ZT est un nombre scalaire sans dimensions. Seuls les propriétés des matériaux interviennent dans l'expression de ZT, le facteur de mérite est donc un terme qui exprime l'efficacité du matériau dans la conversion chaleur-électricité (et vice-versa). Le facteur de mérite est la référence dans la classification des matériaux thermoélectriques. Plus le ZT est grand, plus le matériau est efficace pour la conversion thermoélectrique.

Un autre paramètre d'évaluation de matériaux thermoélectriques, le facteur de puissance (PF, power factor), est parfois utilisé lorsque la conductivité thermique λ est ignoré (comme par exemple, dans les études où λ ne varie pas, ou dans les cas où λ très petite comme dans les matériaux organiques ou on s'intéresse principalement aux performances électriques). [13] PF est définie en considérant uniquement le numérateur de ZT :

$$PF = S^2 \sigma T \quad (1.19)$$

Le tableau 1.2 compare les propriétés thermoélectriques des métaux, des semi-conducteurs et des isolants.

Tableau 1.2. Valeurs moyennes des paramètres thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K.

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
S (μVK^{-1})	~ 5	~ 200	~ 1000
σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
Z (K^{-1})	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-17}$

D'après ce tableau, on peut observer que les métaux ont une conductivité électrique élevée, mais ils ont un coefficient Seebeck relativement faible. Cela conduit à un faible chiffre de mérite. Par conséquent, les métaux ne sont pas considérés comme les meilleurs matériaux pour les applications thermoélectriques. En revanche, les isolateurs ont un coefficient Seebeck élevé, mais ils ont une conductivité électrique très faible. Cela se traduit également par un petit chiffre de mérite, ce qui les rend inadaptés aux applications thermoélectriques. Contrairement aux métaux et aux isolants, les semi-conducteurs ont un indice de mérite élevé, car ils ont une conductivité électrique élevée et un coefficient Seebeck relativement élevé. Les semi-conducteurs sont donc les plus adaptés aux applications thermoélectriques. [8]

1.5. Critères d'optimisation des propriétés thermoélectriques :

Précédemment nous avons vu que le rendement thermoélectrique dépendait essentiellement du facteur de mérite des matériaux utilisés. Ce facteur dépendant lui-même de la conductivité thermique ainsi qu'électrique et du coefficient de Seebeck. Un matériau à ZT élève est donc un matériau possédant à la fois un fort facteur de puissance (c'est-à-dire un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevée), et une conductivité thermique faible. Cela revient donc à chercher un matériau possédant la conductivité thermique du verre alliée à la conductivité électrique d'un bon conducteur. [14]

1.5.1. Optimisation du facteur de puissance :

Le facteur de puissance dépend de 2 paramètres : le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique. Paradoxalement ces deux grandeurs varient de manière opposée. Le pouvoir thermoélectrique est élevé pour les matériaux présentant une faible concentration de porteurs de charges tandis que pour les éléments de forte conductivité électrique les matériaux présentent une forte concentration de porteurs de charges. [14] Les meilleurs matériaux seront donc des semis conducteurs fortement dopés. (Figure 1.4)

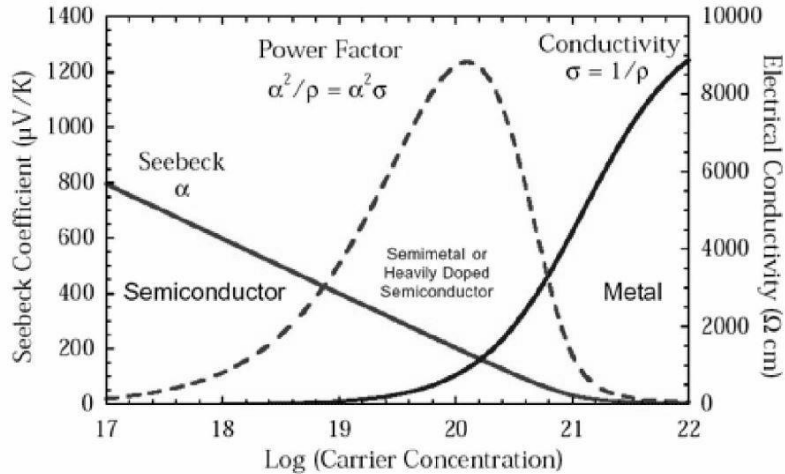


Figure 1.4. Variation schématique des propriétés thermoélectrique des solides en fonction de la concentration en porteurs de charges à la température ambiante. [15]

1.5.2. Diminution de la conductivité thermique :

Une élévation de la conductivité thermique s'oppose à la création d'un gradient thermique. Il faut donc diminuer la conductivité thermique mais sans toucher à la conductivité électrique. Comme on a vu précédemment λ_e dépend des porteurs de charges il n'est donc pas judicieux de la réduire ce qui affecterait les propriétés électriques des matériaux (la conductivité électrique) par contre λ_L elle dépend de la vibration du réseau et de la propagation des phonons. Elle peut donc être modifiée. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques. La diminution de λ_L passe donc par la minimisation de la contribution de ces phonons à la conductivité thermique mais aussi par l'augmentation de la diffusion des phonons autres qu'acoustiques. Plusieurs processus permettent à un cristal de s'approcher de la conductivité thermique du verre, en voici les principaux :

Une structure cristalline complexe : L'intérêt d'une telle structure est qu'un matériau possédant N atomes par maille aura 3 modes acoustiques, et $3(N-1)$ modes optiques. Nous avons une augmentation des phonons optiques au détriment des acoustiques et donc une plus faible conductivité thermique (la chaleur est principalement transportée par les phonons acoustiques).

L'insertion d'atomes lourds dans des cages de structures cristallines : Ces atomes peuvent vibrer indépendamment du réseau ce qui entraîne la diffusion de nouveaux phonons. Leurs masses doivent être supérieures à 3% de la masse de la structure.

L'élaboration de solutions solides entre différent matériaux de mêmes types : Cela crée une Augmentation du désordre, impliquant un accroissement de la propagation des phonons due à une variation de masse sur un site cristallographique.

Des impuretés ou défauts ponctuels dans le matériau afin d'augmenter sa diffusion de Phonons : Ce qui nous oriente vers des matériaux composites à base d'un bon matériau thermoélectrique et d'un matériau neutre d'un point de vue thermoélectrique.

La réduction du libre parcours des phonons : Ceci induit d'étudier les matériaux nanocristallins.

Sur la base de ces différentes propriétés plusieurs matériaux ont ainsi été créés ou améliorés. [14]

1.6. Applications des effets thermoélectriques :

Comme expliqué aux paragraphes précédents, les effets thermoélectriques peuvent convertir l'énergie électrique pour produire du « chaud » ou du froid, ou convertir de la chaleur en électricité utile, ceci sans polluer l'environnement. L'application de cet effet de refroidissement ou de chauffage est restée minime jusqu'à la découverte de Loffe en 1950 ou il a démontré que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique très élevé.

Il offre ainsi une voie alternative pour la production de l'électricité et la réfrigération. Par conséquent, au moins deux types distincts de dispositifs existent : le réfrigérateur et le générateur thermoélectrique. Ces convertisseurs d'énergie présentent une architecture similaire dont la plus répandue consiste en l'assemblage de thermocouple c'est-à-dire de matériaux semi-conducteurs de type p (transport électrique majoritairement dû à des trous) et n (transport électrique majoritairement dû aux électrons) reliés entre eux par des connections métalliques conducteurs ayant un pouvoir thermoélectrique nulle pour former un module thermoélectrique. (Figure 1.5). Ces dispositifs sont montés électriquement en série et thermiquement en parallèle. [16]

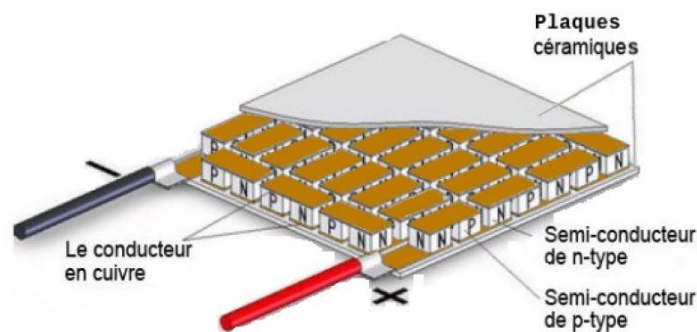


Figure 1.5. Composition d'un module thermoélectrique. [17]

Les convertisseurs d'énergie basés sur la technologie thermoélectrique présentent en effet de nombreux avantages tels que :

- L'absence de parties mobiles et de fluide, par conséquent très peu de maintenance est requise
- Les dispositifs restent silencieux

- Une grande fiabilité et une longue durée de vie
- L'avantage d'être propre pour l'environnement
- Un contrôle précis de la température peut être obtenu
- La possibilité d'utiliser ces dispositifs en milieux hostiles

En raison de tous ces avantages, les dispositifs thermoélectriques sont utilisables dans de nombreux domaines d'applications : militaire, aérospatiale, automobile, informatique, capteurs, produits industriels ou commerciaux. Les réfrigérateurs et les générateurs thermoélectriques possèdent néanmoins quelques inconvénients :

- Un cout élevé de production
- Des performances relativement faibles en comparaison avec d'autre énergie renouvelables.

Ce dernier inconvénient a donc limité le développement industriel et économique de cette technologie à grande échelle. Les études se poursuivent donc pour découvrir de nouveaux matériaux thermoélectriques ou pour optimiser davantage leurs propriétés de transports afin d'augmenter leur performance en terme de conversion d'énergie. Ceci pourrait contribuer à diminuer l'utilisation des énergies fossiles et à réduire les émissions de gaz à effet de serre. [16]

Le facteur de mérite des dispositifs de conversion d'énergie thermoélectrique est donné par l'équation suivante :

$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{((\rho_n \lambda_n)^{1/2} (\rho_p \lambda_p)^{1/2})^2} \quad (1.20)$$

Où : S_p , ρ_p et λ_p sont respectivement le coefficient de Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique du matériau de type p, et S_n , ρ_n et λ_n sont respectivement le coefficient de Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique du matériau de type n.

1.6.1. Production de l'énergie thermoélectrique :

L'effet Seebeck est utilisé dans la production d'électricité en convertissant l'énergie thermique perdue des installations industrielles, des véhicules, des chaudières, des poêles ou de tout système émettant de la chaleur en énergie utile. Il peut également être utilisé pour récupérer la chaleur perdue des cellules solaires, alimenter les montres bracelets et faire fonctionner des sondes spatiales. [8] La figure 1.6 montre comment l'effet Seebeck peut être utilisé dans la production d'électricité. Si on applique une différence de température aux bornes du dispositif thermoélectrique à l'aide d'une source chaude (eau chaude par exemple) et d'un puits thermique (eau froide), un courant électrique circule dans le circuit suite aux deux forces électromotrices qui ont pris naissance dans les branches p et n sous l'effet du gradient de température. Ainsi une partie de chaleur fournie par la source chaude va pouvoir être convertie en puissance électrique utile au niveau de la résistance de charge, et l'autre partie sera restituée à l'extérieur du dispositif. Dans le dispositif présenté dans la figure 1.6. La puissance générée permet d'alimenter un petit moteur électrique qui actionne une hélice.

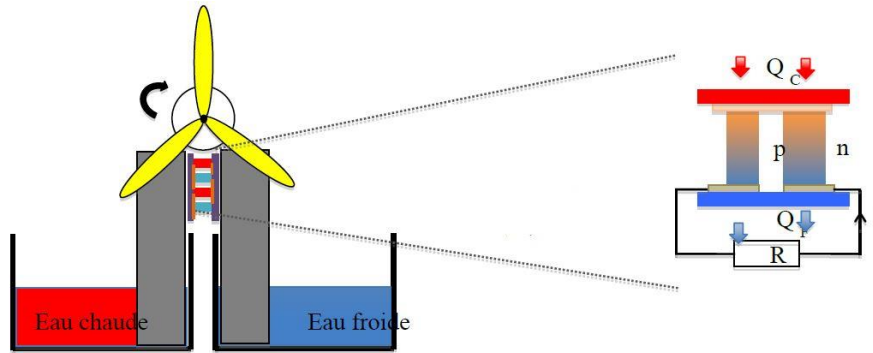


Figure 1.6. Dispositif thermoélectrique en mode générateur électrique au contact de deux plaques métalliques reliées électriquement à un petit moteur sur lequel est installée une hélice. [16]

L'efficacité ou le rendement en mode de génération d'énergie du couple thermoélectrique est donnée par l'entrée de puissance (P) sur le débit thermique net Q_H et est donné par la formule ci-dessous : [18]

$$\eta = \frac{P}{Q_c} = \frac{I((S_p - S_n)\Delta T - IR)}{(S_p - S_n)IT_c + \lambda\Delta T - \frac{1}{2}RI^2} \quad (1.21)$$

Le rendement maximum d'un dispositif thermoélectrique en mode générateur est donné par l'équation suivante [19] :

$$\eta_{\max} = \left(\frac{T_c - T_f}{T_c} \right) \left(\frac{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_f}{T_c}} \right) \quad (1.22)$$

Où : η_c est le rendement de Carnot caractéristique aux machines thermiques :

$$\eta_c = \left(\frac{T_c - T_f}{T_c} \right) \quad (1.23)$$

Où P est la puissance générée, Q_c est la chaleur absorbée par la source de chaleur et T_M est la température moyenne. L'efficacité est proportionnelle à $(1 + ZT_M)^{1/2}$, et elle atteint l'efficacité de Carnot si Z devrait atteindre l'infini. L'efficacité des générateurs thermoélectriques est bien inférieure à celle du générateur mécanique. Par conséquent, un grand effort est dirigé vers la recherche des matériaux appropriés pour augmenter son efficacité.

On voit bien que l'efficacité du dispositif est directement liée à la figure du mérite, comme l'explique théoriquement Loffe. [8]. (Figure 1.7).

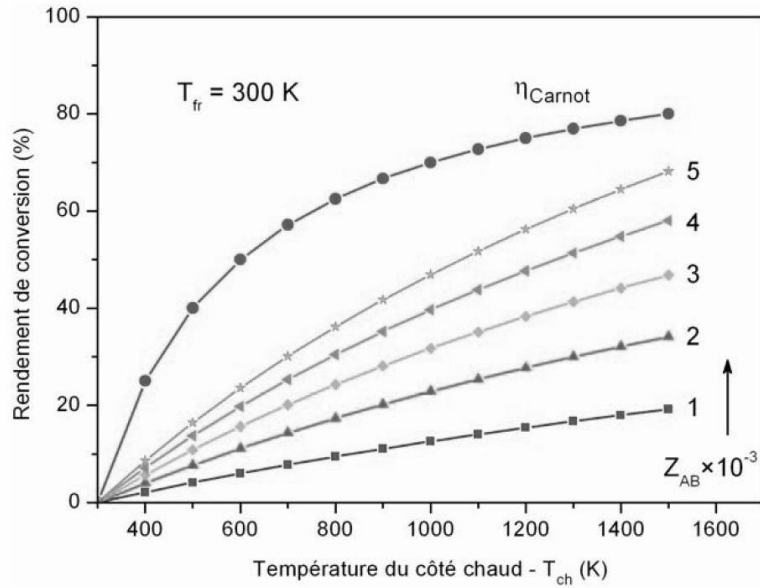


Figure 1.7. Evolution de coefficient de rendement en fonction de ZT d'un dispositif thermoélectrique en mode générateur. [10]

1.6.2. Refroidissement thermoélectrique :

L'effet Peltier est utilisé pour la réfrigération, le refroidissement des composants électriques, les refroidisseurs portables, les caméras, les vestes à température contrôlée, les vaisseaux spatiaux, les satellites et autres. La figure 4 montre l'application de l'effet Peltier en mode refroidissement. Lorsqu'un un courant électrique est imposé la jonction inférieure, les porteurs libres (électrons et trous) se déplacent de la jonction supérieure vers le bas, créant un gradient de température amenant la chaleur de la jonction supérieure vers le bas. [8] La face qui se refroidit peut être mise en contact avec un système pour abaisser sa température. Les parties qui s'échauffent sont accolées à un radiateur pour évacuer les calories et maintenir une température proche de la température ambiante. [20]

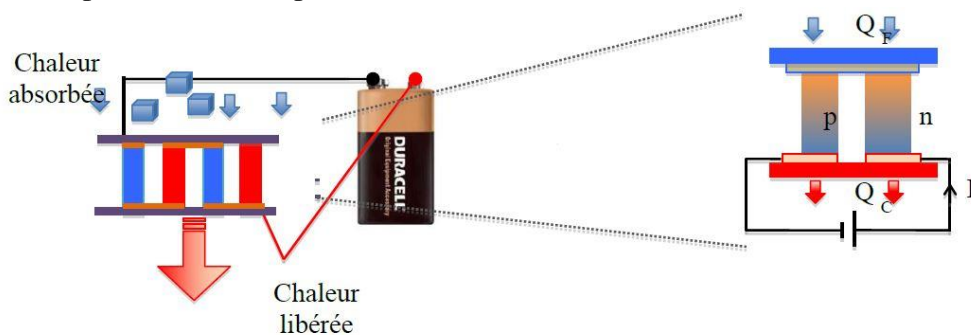


Figure 1.8. Dispositif thermoélectrique en mode réfrigérateur relié électriquement aux bornes d'une pile. [16]

Le coefficient de performance ou le rendement de réfrigération du couple thermoélectrique, est déterminé par la puissance de refroidissement (ou le taux net de pompage) Q_c sur la puissance absorbée P et est donné par la formule ci-dessous :

$$\varphi = \frac{Q_f}{P} = \frac{(S_p - S_n)IT_f - \lambda\Delta T - \frac{1}{2}I^2R}{I((S_p - S_n)\Delta T + IR)} \quad (1.24)$$

Où Q_f est le taux de refroidissement, P est la puissance consommée, $T_f(T_c)$ est la température côté froid (côté chaud). $\Delta T = T_c - T_f$ I est le courant et R est la résistance totale. [18]

Le coefficient de performance maximum d'un dispositif thermoélectrique en mode réfrigérateur est donné par l'équation suivante [19] :

$$\varphi = \left(\frac{T_f}{T_c - T_f} \right) \left(\frac{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} \frac{T_c}{T_f}}{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + 1} \right) \quad (1.25)$$

Où : φ_c est le coefficient de performance de Carnot :

$$\varphi_c = \left(\frac{T_f}{T_c - T_f} \right) \quad (1.26)$$

On voit bien que le coefficient de performance du dispositif est directement lié au facteur du mérite. [8] voir la figure 1.8.

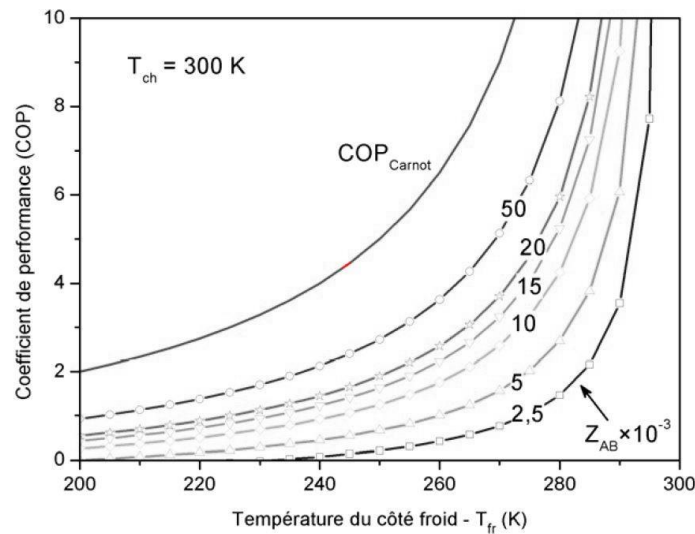


Figure 1.9. Evolution de coefficient de performance en fonction de ZT d'un dispositif thermoélectrique en mode réfrigérateur. [10]

1.7. Matériaux thermoélectriques :

Depuis les années 1950, la thermoélectricité a connu des périodes fastes où des avancées majeures en termes de facteur de mérite ZT ont été réalisées et des périodes de stagnation où les augmentations n'ont été que ponctuelles. Ainsi, nombreux sont les matériaux thermoélectriques massifs découverts entre les années 1950 et 1975 qui ont pu atteindre un développement industriel. Certains sont, par ailleurs, encore aujourd'hui, implémentés dans les modules commerciaux. Cependant, les performances limitées de la plupart de ces composés « dits conventionnels » ont rapidement freiné la croissance du secteur, peu d'entre eux atteignant un ZT supérieur à l'unité. L'engouement reprendra à partir des années 1990,

avec l'introduction de nouveaux concepts et la découverte de nouvelles familles de matériaux mais aussi grâce aux progrès technologiques élargissant le domaine d'investigation aux structures de basses dimensions (plots quantiques, nano fils, couches minces...). Des avancées notables en termes de ZT ont été observées dans ces systèmes et dans des matériaux à structure cristalline complexe grâce à l'obtention de faibles conductivités thermiques. Plus récemment, une activité intense autour des matériaux massifs nano structurés et nano composites a vu le jour. Dans ce qui suit, on va présenter une synthèse des résultats les plus marquants pour les différentes catégories de matériaux. [20]

1.7.1. Matériaux conventionnels :

Les matériaux dits conventionnels regroupent principalement les matériaux précurseurs de la thermoélectricité à savoir les alliages bismuth-antimoine, les composés dérivés du tellure de bismuth et de plomb ainsi que les alliages à base de silicium-germanium. La plus part de ces matériaux furent développés bien avant les années 1990. Même si leur facteur ZT maximal ne culmine qu'à des valeurs proches de l'unité. Ils constituent pourtant le cœur des dispositifs de conversion actuelle. La figure 1.10 présente l'évolution en température du facteur ZT des matériaux conventionnels de type n et p les plus performants.

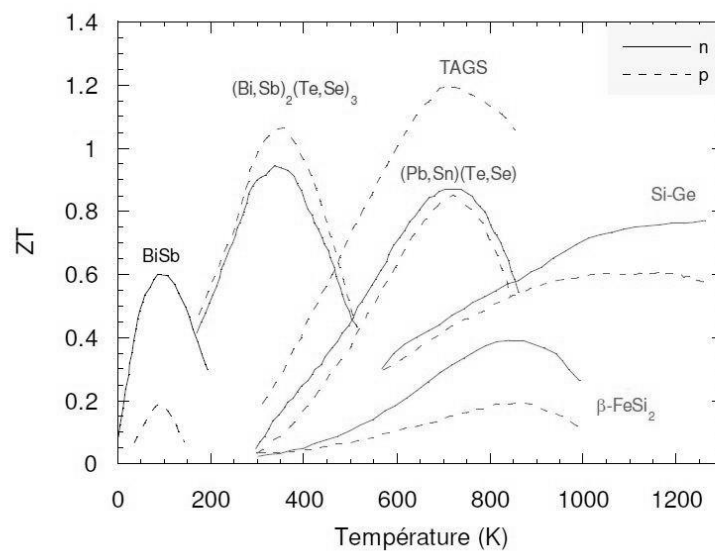


Figure 1.10. Dépendance en température du facteur ZT des matériaux conventionnels.

Tous ces matériaux sont des semi-conducteurs possédant un faible gap E_{gap} (eV) entre 0 et 1. Plusieurs gammes de température se distinguent sur la figure 1.10. Ainsi, au voisinage de la température de l'azote liquide, les solutions solides Bi-Sb de type n possèdent les propriétés adéquates pour une implantation dans un module. Pour des applications autour de la température ambiante, les matériaux les plus adaptés sont les alliages de tellure et de bismuth (Bi_2Te_3) et leurs isomorphes à base de sélénium et d'antimoine (Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3). S'ils font partie des premiers matériaux à avoir été découverts, leur fort potentiel les positionnent encore aujourd'hui comme incontournables dans la fabrication de dispositifs pour la réfrigération et la génération d'électricité.

Au-delà de 450 K, le problème de la stabilité chimique des composés à base de Bi_2Te_3 se pose et impose de se tourner vers les composés à base de PbTe de type n et p une famille très intéressante dans la gamme 450 – 800 K. Dans la même gamme de température que PbTe , on trouve les composés TAGS. Ces matériaux de type p ont été développés pour pallier aux problèmes de stabilité chimique et de brasage révélés dans les matériaux PbTe de type p. Très récemment, le PbTe de type p est revenu sur le devant de la scène en affichant un ZT de 1,5 à 750 K. Toujours dans la même gamme de température que PbTe , on trouve la phase β du disiliciure de fer ($\beta - \text{FeSi}_2$). Bien que ses propriétés thermoélectriques demeurent modestes au regard de ses concurrents, ce matériau offre l'avantage d'être inerte face à l'oxydation, stable thermiquement et peu coûteux.

A plus hautes températures, les matériaux les plus performants sont les alliages Si-Ge. Dopés au bore (type p) ou au phosphore (type n), ils peuvent fonctionner jusqu'à 1300 K sans dégradation notable. Finalement, nous pouvons remarquer que sur une gamme de température étendue sur 1000 K, le ZT moyen de tous les matériaux conventionnels est inférieur à l'unité. Si ce résultat est acceptable pour certaines applications, il demeure néanmoins trop faible pour concurrencer les systèmes traditionnels de refroidissement ou de génération d'électricité. [20]

1.7.2. Matériaux nano structurés :

L'idée d'exploiter les effets thermoélectriques à l'échelle nanométrique a été introduite en 1993 par Hicks et Dresselhaus. Ces auteurs ont montré de manière théorique qu'en utilisant des matériaux thermoélectriques conventionnels préparés sous forme 2D (puits quantiques), 1D (fils quantiques) voire même 0D (plots quantiques), il était possible d'obtenir des valeurs du facteur ZT nettement supérieures à celles des massifs 3D. La dimensionnalité joue donc un rôle important dans l'amélioration des propriétés thermoélectriques. Ces prédictions théoriques ont été vérifiées par la suite dans de nombreuses structures artificielles où des résultats sans précédent ont été trouvés. (Figure 1.11)

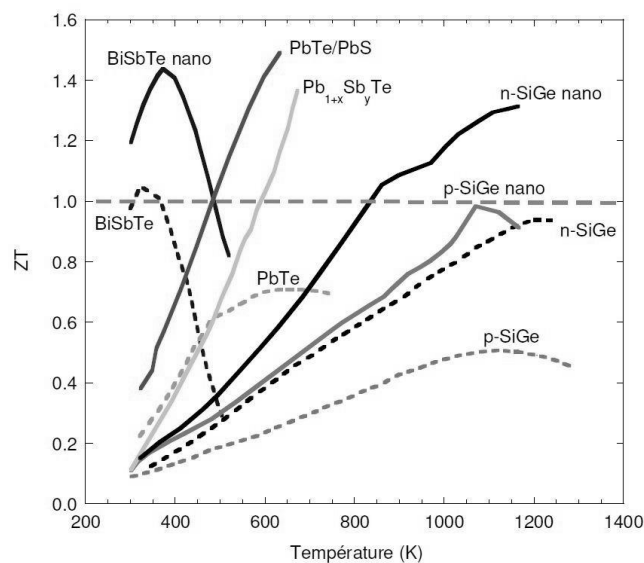


Figure 1.11. Impact de la nano structuration sur la variation du facteur ZT en fonction de la température. [20]

Parmi les résultats les plus marquants, on peut citer par exemple les travaux sur des super-réseaux de plots quantiques de type n et p à base de PbSeTe/PbTe. Pour le type n, il a été obtenu un ZT extrêmement élevé entre 300 et 570 K (évolution allant de 1,5 à 3). Outre l'impact bénéfique du confinement quantique, ce type de structure peut aussi mener à une diminution significative de la conductivité thermique de réseau grâce à une diffusion accrue des phonons aux interfaces. Cette réduction a été confirmée dans une étude sur des super-réseaux de Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ où une valeur de ZT égale à 2,4 à l'ambiante a été rapportée pour le type p. Une baisse marquée de la conductivité thermique a également été observée dans deux études récentes sur des nano fils de silicium. Le silicium massif n'est pas considéré comme un matériau thermoélectrique prometteur en raison d'une trop grande conductivité thermique ($k = 150 \text{ W / m.K}$ à 300K). Par contre, préparé sous forme de fils rend possible de réduire sa conductivité thermique par un facteur 100 lorsque le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres. Il en résulte une amélioration spectaculaire du facteur ZT qui avoisine l'unité à 200 K 38 et 0,6 à 300 K.

L'ensemble de ces travaux a permis de mettre en évidence le rôle positif de la nano structuration pour diminuer efficacement la conductivité thermique de réseau grâce à la diffusion des phonons aux nombreuses interfaces. Ces structures pourtant très prometteuses se heurtent néanmoins à plusieurs obstacles de taille pour un développement industriel. Le premier d'entre eux est le coût de fabrication élevé. En effet, les techniques mises en œuvre dans les laboratoires pour la synthèse de super-réseaux sont complexes et les vitesses de croissance sont lentes. Par ailleurs, les problèmes d'intégration dans des dispositifs miniaturisés sont loin d'être résolus car à ces petites échelles les résistances de contact électrique jouent un rôle clé et doivent être maîtrisées. Pour autant, de nombreux efforts de recherche sont réalisés pour tenter de surmonter toutes ces difficultés. Plusieurs secteurs sont fortement intéressés par ces travaux comme le secteur de la microélectronique ou de l'électrooptique. [20]

1.7.3. Nouveaux matériaux :

En parallèle des travaux orientés vers la nano-structuration, un second axe de recherche a émergé, impliquant de nouveaux composés massifs. Des travaux ont porté sur des matériaux à structure cristalline ouverte et/ou complexe. Une vue d'ensemble des matériaux n et p les plus prometteurs identifiés depuis 1990 est donnée dans la figure 1.12. La plupart des études sur les nouveaux matériaux ont été motivées par le concept PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) énoncé par Slack en 1995. L'idée consiste à fabriquer un solide dans lequel seraient favorisées simultanément la diffusion des phonons pour avoir une faible conductivité thermique de réseau et la mobilité des porteurs de charges pour avoir une faible résistivité électrique. En d'autres termes, il s'agit de combiner les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un métal.

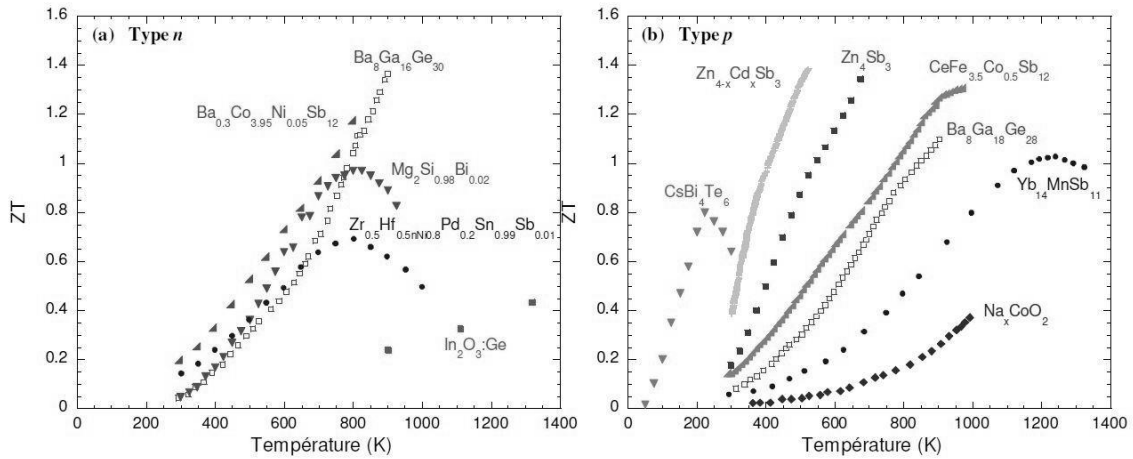


Figure 1.12. Dépendance en température du facteur ZT des nouveaux matériaux.

Parmi les matériaux pressentis pour répondre au principe PGEC, les matériaux à structure cristalline ouverte ont reçu une attention particulière. Ces matériaux ont la particularité de posséder une structure cristallographique contenant des polyèdres complexes (aussi appelés « cages ») susceptibles d'accueillir des atomes hôtes ou contenant déjà des atomes hôtes. La taille de ces polyèdres est telle que les atomes hébergés sont faiblement liés à leurs proches voisins. La faiblesse des liaisons atomiques conduit à un mouvement incohérent des atomes hôtes (que l'on peut considérer comme des oscillateurs d'Einstein) par rapport aux mouvements cohérents des atomes du reste du réseau. Les phonons sont ainsi fortement diffusés par les atomes localisés ce qui contribue à diminuer significativement la conductivité thermique de réseau. Les « cages » confèrent également à ces familles de matériaux une chimie extrêmement riche puisque leurs structures ont la capacité d'accueillir une grande variété d'atomes. Ainsi, il est possible de moduler les propriétés électriques et thermiques en jouant sur la nature des éléments remplisseurs ou les substitutions.

Dans ce contexte, les clathrates de type I à base de $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ et les skutterudites dérivées de Co_4Sb_{12} ont été particulièrement étudiés. Ces matériaux présentent des performances thermoélectriques intéressantes au voisinage de 800 K comme le montre la figure 1.10 et les deux types de conduction (n et p) sont possibles. Dans la même gamme de température, se trouvent les alliages semi-Heusler de type n à base de $MNiSn$ (où $M = Zr, Hf$ ou Ti), qui possèdent un facteur de puissance élevé grâce à l'association d'une résistivité électrique relativement faible et d'un pouvoir thermoélectrique élevé mais ils ont, par contre, une forte conductivité thermique. De nombreuses études se sont attachées à augmenter le désordre dans ces structures à partir de substitutions atomiques pour essayer de diminuer λ . Ainsi un ZT de 0,7 à 800 K a pu être obtenu dans un alliage $Zr_{0,5}Hf_{0,1}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$. Ajoutons le résultat spectaculaire de 1,5 à 700 K pour le composé $Ti_{0,5}(Zr_{0,5}Hf_{0,5})_{0,5}NiSn_{0,998}Sb_{0,002}$. D'excellentes performances thermoélectriques ont aussi été observées pour la phase β de l'antimoniure de zinc, Zn_4Sb_3 avec un $ZT=1,3$ à 675 K.

Pour des applications à plus hautes températures, les phases de Zintl à base de $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ se positionnent parmi les meilleurs candidats opérant au-dessus de 1000 K. Ces poly cristaux ternaires sont de type p et possèdent une structure cristalline complexe qui, comme les clathrates, leur confèrent une conductivité thermique basse et une souplesse de composition chimique. Le potentiel de ces matériaux a été montré à plusieurs reprises avec des ZT surpassant l'unité ($ZT = 1,3$ à 1223K). Les oxydes métalliques constituent également une part importante des recherches en thermoélectricité dans cette gamme de température. Auquel ils possèdent une grande stabilité chimique. Et offrent l'indiscutable avantage d'être composés d'éléments abondants ce qui rend leur fabrication peu coûteuse. Cependant, ils sont souvent fortement résistifs, conséquence du caractère ionique prononcé de leurs liaisons qui localisent les porteurs de charges et engendre de faibles mobilités. Dans ce contexte, des résultats prometteurs ont été rapportés dans des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ et $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ avec des $ZT=1$ à 1000 K. Ces résultats, au demeurant très prometteurs, doivent être cependant nuancés car ils ont été obtenus sur des cristaux de petite taille en forme d'aiguilles, ce qui limite leur développement dans des applications industrielles. Pour contourner cet obstacle, des études se sont orientées vers l'élaboration de matériaux polycristallins denses et parfaitement texturés. Malgré des efforts importants, les performances thermoélectriques actuelles sont moindres par rapport à celles des monocristaux avec un maximum de $\sim 0,8$ pour NaCo_2O_4 et $0,3$ pour $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9$. De nombreux efforts ont également été fournis pour développer des matériaux de type n aux performances équivalentes. Les conducteurs transparents à base de ZnO et In_2O_3 se sont révélés comme les meilleurs oxydes de ce type avec $ZT = 0,3$ à 1273 K pour ZnO dopé avec de l'aluminium, $ZT = 0,65$ à 1247 K pour un système $(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Ga})\text{O}$, ou encore $ZT = 0,45$ à 1273 K pour $\text{In}_{1,2}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_{3,61}$.

Enfin, dans le domaine des basses températures, des performances exceptionnelles ($ZT = 0,8$ à 225 K 62,63) surpassant les valeurs des types p connus ont été obtenues sur des cristaux de CsBi_4Te_6 et méritent également d'être cités. Ces chalcogènes complexes tiennent leurs propriétés d'une conductivité thermique extrêmement faible, fruit de leur structure cristalline complexe composée d'éléments lourds. [20]

Chapitre 2

Présentation du composé Mg₂Si

2.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description complète des propriétés structurales et physiques du matériau Mg₂Si que nous avons collecté et résumé de la littérature. On commence par voir les différentes propriétés des éléments constituant le composé (Silicium et Magnésium), puis nous allons présenter sa structure cristalline, ses propriétés ainsi que le diagramme de phase Mg-Si, ensuite nous allons nous intéresser aux méthodes d'élaboration de ce composé. On finira ce travail par une exposition de quelques domaines d'application thermoélectrique du silicide de magnésium.

2.2. Présentation des éléments constituant le composé Mg₂Si :

Le Magnésium : c'est un élément chimique métallique blanc (Figure 2.1) de symbole Mg et de numéro atomique 12. Le magnésium appartient au groupe IIA du tableau périodique. Il fut découvert en 1755 par le chimiste et physicien britannique Joseph Black. Il est le neuvième élément le plus abondant dans la croûte terrestre et existe combiné à d'autres éléments, en particulier dans les minéraux tels que la magnésite (MgCO₃) ainsi que dans de nombreux silicates. Le magnésium est un élément stable, non toxique et non corrosif. [21]



Figure 2.1. Poudre de magnésium de 99% de pureté

La configuration électronique du magnésium est donnée par la forme condensée suivante : Mg: (1s²) (2s²) (2p⁶) ou Mg:[Ne] (3s²). La distribution des électrons obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.

Les propriétés physiques et atomiques du magnésium sont résumées dans le tableau ci-dessous

Tableau 2.1. Propriétés physique et atomique de l'élément Mg. [22]

Caractéristiques générales	
Nom	Magnésium
Symbole	Mg
Numéro atomique	12
Série chimique	Métaux alcalins
Propriétés physiques	
Etat	Solide
Densité	1.738 g/cm ³
Point de fusion	923 K (650 C, 1202 F)
Point d'ébullition	1363 K (1090 C, 1994 F)
Propriétés atomiques	
Masse atomique	24.3050 g/ mol
Structure cristalline	Hexagonal
Electronégativité	1.31
Le rayon atomique	150 pico mètre

Le Silicium : est un élément chimique de la famille des cristallogènes de symbole Si et de numéro atomique 14. Sous forme cristalline le Silicium pur est de couleur gris (Figure 2.2), Il appartient à la colonne 14 du tableau périodique, c'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il existe dans la nature sous forme de dioxyde de silicium SiO₂. Le Silicium est peu déformable et très cassant, il s'oxyde très vite à l'air pour former une couche de Silice surface qui isole de l'oxygène. [22]



Figure 2.2. Poudre de magnésium de 99% de pureté

La configuration électronique du silicium est donnée par la forme condensée suivante : Si : (1s²) (2s²) (2p⁶) (3s²) (3p²) ou Si : [Ne] (3s²) (3p²). La distribution des électrons sur les orbitales atomiques obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.

Les propriétés physiques et atomiques du Silicium sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.2. Propriétés physiques et atomiques de l'élément Si. [22]

Caractéristiques générales	
Nom	Silicium
Symbole	Si
Numéro atomique	14
Série chimique	Métaux semi-conducteur
Propriétés physiques	
Etat	Solide
Densité	2.3290 g/cm ³
Point de fusion	1687 K (650 C, 1202 F)
Point d'ébullition	3587 K (1090 C, 1994 F)
Propriétés atomiques	
Masse atomique	28.0855 g/ mol
Structure cristalline	Structure diamant
Electronégativité	1.90
Le rayon atomique	111 pico mètre

2.3. Structure cristalline du composé Mg₂Si :

D'après les travaux les plus récents réalisés par diffraction des rayons X sur un monocristal, Mg₂Si se cristallise dans la structure cubique qui se constitue de deux structures cubiques (CFC) et (CS) cette dernière se trouve au centre de la première décalée d'un quart de la diagonale, (Figure 2.1). C'est une structure de type CaF₂, sauf que la position des anions et cations sont inversés, c'est-à-dire les cations Mg²⁺ occupent les sites de F⁻ et les anions Si⁻ occupent les sites de Ca²⁺. Ayant le groupe ponctuel de symétrie Fm3m(225). Présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes de Silicium sont situés sur les sites CFC en : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0), et les atomes du type Mg sur les sites tétraédriques : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4). Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier. [23]

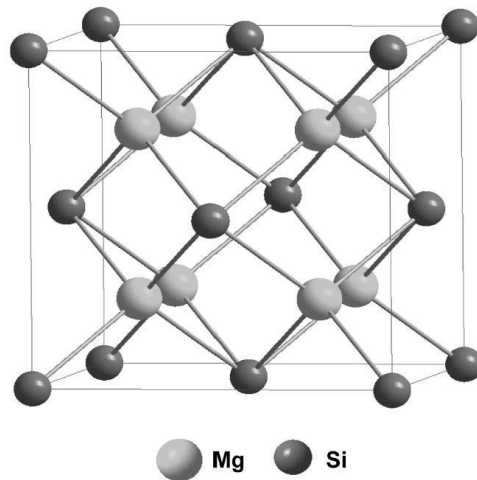


Figure.2.3. Structure cristalline du composé Mg₂Si. [23]

Les valeurs rapportées pour le paramètre de maille varient entre 6.34 et 6.39 Å. Cette structure cristalline hautement symétrique indique une isotropie parfaite des composés à base de Mg₂Si. [23]

2.4. Le composé Mg₂Si dans le diagramme de phase Mg-Si :

La figure 2.2 représente le diagramme, composition x température T du système Mg-Si. Il montre l'existence d'un composé intermétallique Mg₂Si, le pourcentage atomique de Silicium pour ce composé est de 33,33 %, quant au pourcentage massique il est de 36,6 %. Le point de fusion maximum du composé apparaît à 1085 °C

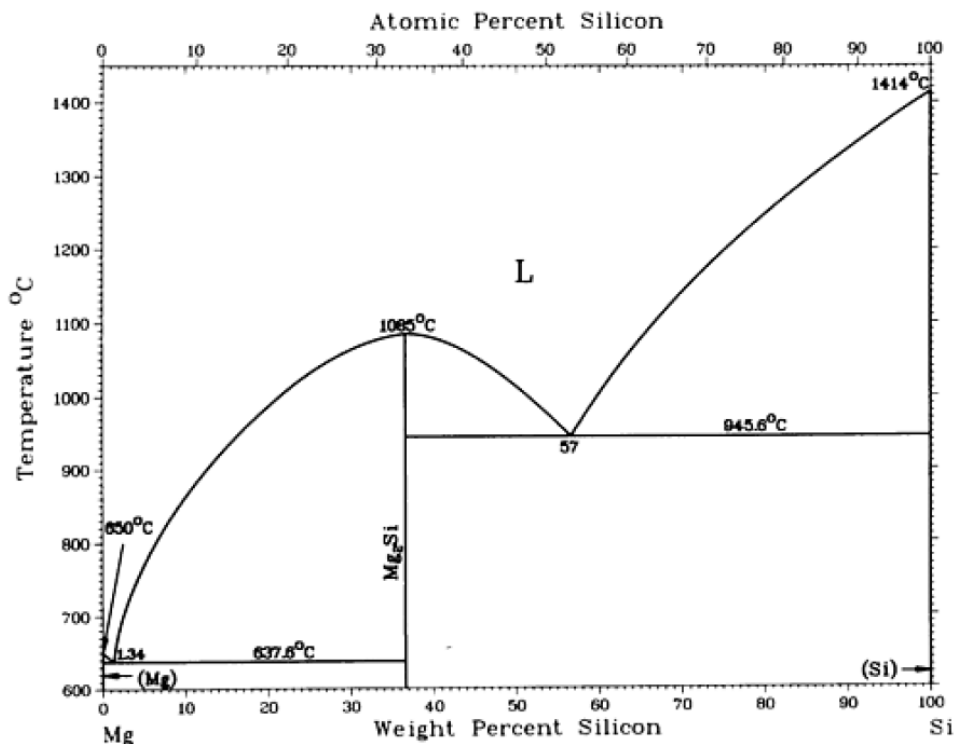


Figure.2.4. Diagramme de phase du système Mg-Si. [24]

2.5. Propriétés physico-chimique du composé Mg₂Si :

Le siliciure de magnésium possède comme avantages que les éléments qui le constituent sont abondants sur la planète, peu chers et non toxiques. Et du fait de la présence majoritaire de Mg, le composé Mg₂Si léger a une densité massique de 1,88 g.cm⁻³ dans les conditions standards de température et de pression. [25] En ce qui concerne les propriétés électriques, Mg₂Si est un semi-conducteur de type n avec une valeur de gap de l'ordre de 0,71 eV, sa structure de bandes et ainsi que ses propriétés électriques sont relativement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe IV, à savoir Si et Ge. [26]

En termes de thermoélectricité, le composé Mg₂si à de très bonnes propriétés thermoélectriques dans la gamme de température entre 300 et 900 K. Très adapté à la transformation de chaleur en énergie électrique il est actuellement beaucoup utilisé pour la fabrication des dispositifs de récupération de chaleur résiduelle sur les sites industriels, ou dans le secteur automobile. Nous allons présenter dans le tableau ci-dessous les résultats les plus promoteurs que les chercheurs ont trouvés ces dernières années.

Tableau 2.3. Propriétés thermoélectriques du composé Mg₂Si à différentes températures.

Propriétés	Températures	Méthodes d'élaboration	Références
S= -2,71. 10 ² μVK ⁻¹	640 K	Compactage à chaud	[27] Zhang (2008)
S= 1,50 . 10 ² μVK ⁻¹	300 K	Compactage à froid suivi d'un frittage par plasma (SPS)	[28] Kubouchi (2014)
S= -2,05 . 10 ² μVK ⁻¹	863 K	Compactage à chaud	[29] Tani (2005)
S= -5,67.10 ² μVK ⁻¹	315 K	Compactage à froid suivi d'un frittage par plasma (SPS)	[30] Luo (2009)
S= -5,84. 10 ² μVK ⁻¹	305 K	Compactage à chaud	[29] Tani (2005)
ZT= 1,2.10 ⁻²	305 K	Compactage à chaud	[29] Tani (2005)
S= 6,51.10 ² μVK ⁻¹	470 K	Compactage à chaud suivi d'un frittage par plasma (SPS)	[29] Tani (2008)
ZT= 1.10 ⁻²	315 K	Compactage à froid suivi d'un frittage par plasma (SPS)	[30] Luo (2009)
ZT= 0,41	660 K	Compactage à chaud	[27] Zhang (2008)
S= -7,40.10 ² μVK ⁻¹	325 K	Compactage à chaud	[31] Song (2005)
ZT= 5,4.10 ⁻²	862 K	Compactage à chaud suivi d'un frittage par plasma (SPS)	[29] Tani (2008)
S=-2,3.10 ² μVK ⁻¹	200 K	Compactage à chaud	[32] Nolas (2007)
S= -10 μVK ⁻¹	10 K	Compactage à chaud	[32] Nolas (2007)

$S = -1,1 \cdot 10^2 \mu\text{VK}^{-1}$	315 K	Compactage à chaud	[27] Zhang (2008)
$S = -6,5 \cdot 10^2 \mu\text{VK}^{-1}$	478 K	Compactage à chaud	[29] Tani (2005)
$ZT = 5,7 \cdot 10^{-2}$	863 K	Compactage à chaud	[29] Tani (2005)

2.6. Méthodes d'élaboration du composé Mg₂Si :

Les processus menant à l'élaboration du siliciure de magnésium doivent faire face à plusieurs obstacles. Tout d'abord, le Mg₂Si est extrêmement réactif avec l'oxygène. De plus, les températures de fusion du Mg₂Si (1358 K) et d'ébullition du magnésium (1363 K) sont extrêmement proches. Ces deux aspects engendrent une forte probabilité de présence d'oxyde de magnésium ou de silicium si le processus de fabrication n'est pas maîtrisé. On peut donc faire la distinction entre les méthodes issues de la métallurgie des poudres et celles de solidification traditionnelle, ces dernières sont rarement utilisées à cause des obstacles qu'on vient de présenter.

Dans le cas de la métallurgie des poudres, la première étape consiste généralement en l'obtention d'une poudre de Mg₂Si par des procédés comme la réaction en phase liquide ou solide, l'atomisation, ou tout simplement par broyage mécanique. Pour la consolidation plusieurs méthodes peuvent être utilisées, mais deux sont actuellement majoritaires dans la littérature et rapportent les valeurs de figure de mérite les plus élevées. La première c'est la méthode verticale de Bridgman consiste à insérer la poudre dans une ampoule scellée qui va être soumise à un gradient de température vertical. La portion de matériau située le plus haut est portée à haute température et se trouve sous forme liquide, tandis que celle située le plus bas est à une température plus faible et se trouve sous forme solide. L'ampoule va ensuite être déplacée verticalement de haut en bas afin de refroidir le matériau et le faire cristalliser. La deuxième méthode s'appelle le frittage flash (Spark Plasma Sintering ou SPS) et consiste à comprimer et chauffer grâce à un fort courant électrique la poudre dans un faible espace afin de forcer le frittage des grains et obtenir un matériau homogène. Des recherches ont montré qu'une température comprise entre 800 et 900°C est souhaitée pour obtenir de bonnes propriétés électriques dans le cadre d'un frittage SPS.

Si ces deux méthodes permettent d'obtenir des matériaux extrêmement prometteurs de par leur densité et leur homogénéité, le défaut principal est la faible quantité de matériau produite (de l'ordre du cm³) par rapport à l'énergie mise dans leur synthèse les rendant actuellement non applicables pour des procédés industriels. [33] Le procédé d'élaboration utilisé lors de cette maîtrise est le compactage à froid suivie d'un frittage, qui au contraire est parfaitement adapté à l'optique d'un développement à l'échelle industrielle.

Chapitre 3

Métallurgie des poudres

3.1. Introduction :

La production massive des métaux et alliages, est généralement réalisée à travers les procédés classiques de la métallurgie, qui se caractérisant par la fusion, la coulée et la solidification, ces procédés se sont avérés moins appropriés à la fabrication de quelques produits répondant à certaines exigences telles que la densité la dureté et la texture requise, d'où la nécessité parfois de requérir à d'autre méthodes d'élaboration, parmi les plus prometteuses et les plus utilisés actuellement on trouve la métallurgie des poudre.

La métallurgie des poudres rassemble les différents procédés thermomécaniques qui permettant la réalisation de composants finis de formes prédéterminées, à partir des poudres (métalliques, céramiques ou composites) dont la granulométrie et la constitution sont maîtrisées. L'élaboration des poudres fait appel à de différents procédés mécaniques, physique ou chimiques, qui permettent d'obtenir, avec un minimum d'étapes, des poudres avec un cout de production réduit ou des propriétés spécifiques ne pouvant pas être acquises par d'autres procédés. Les principaux processus pour transformer les poudres en pièces et composants finis sont le compactage et le frittage. Le compactage a pour objectif de déformer la poudre à l'aide d'une pression externe et d'imprimer la forme de la pièce. Le frittage consiste à chauffer le comprimé obtenu pour un objectif final de tenue mécanique et d'une densité élevé.

Dans ce chapitre on va présenter du point de vue technologique, mécanique et physico-chimique la différente opération mises en œuvre en métallurgie des poudres pour passer des matériaux de base aux pièces finales : l'élaboration des poudres et leur caractérisation, la mise en forme par compactage et le frittage.

3.2. Elaboration des poudres :

Les méthodes de fabrication des poudres peuvent se classer en méthodes mécaniques, physiques et chimiques, et influencent la taille, la répartition, la forme, la microstructure, la chimie et le cout des poudres obtenues. La diversité et la souplesse de ces méthodes permettent généralement de choisir parmi elles celle qui conduira, par un strict contrôle des paramètres de fabrication, à la poudre la mieux appropriée pour une application visée. Le développement et l'innovation technique des procédés de fabrication sont constamment en progrès afin de satisfaire aux exigences de performance, qualité et cout des applications existant ou émergentes. [34].

3.2.1. Elaboration par les méthodes mécaniques :

Les méthodes mécaniques sont des techniques basées sur la fragmentation des particules par choc, afin d'obtenir des poudres de morphologie et de tailles variées. De point de vue industriel et économique les techniques couramment utilisées sont celles du broyage et la mécanosynthèse. [35]

3.2.1.1. Le broyage :

Le broyage mécanique a une grande importance dans l'industrie des poudres, c'est en fait la principale technique pour la fabrication de poudres de matériaux naturellement durs et fragiles, ou fragilisés chimiquement par un traitement à l'azote liquide ou à l'hydrogène. Le broyage ne se limite pas à la réduction de la taille des particules. En fonction des paramètres de broyage et des matériaux, il peut également permettre d'augmenter la taille des particules de modifier leur morphologie ou de provoquer leur agglomération. Il peut être utilisé pour modifier les propriétés d'un matériau tel que la densité ou la coulabilité. Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux, le mélange à une échelle très fine ou même la constitution d'alliages à l'état solide en réalisant un broyage très énergétique (mécanosynthèse).

Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation, et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage. Pour les matériaux durs et fragiles, le phénomène prépondérant est la fracturation avec un peu de déformation des particules et peu d'agglomération par soudage. Pour les matériaux ductiles (durs ou mous), les trois phénomènes sont présents simultanément. Par conséquent, les poudres obtenues par broyage peuvent présenter des morphologies et des granulométries variées. Bien que les poudres broyées soient généralement inférieures à 150 μm , des particules beaucoup plus grossières peuvent être produites.

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyant généralement des billes d'acier ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration. Il existe plusieurs types de broyeurs en fonction de mouvement des éléments broyants et de la charge de poudre, et de l'importance relative de l'impact, du cisaillement, de l'attrition et de la compression appliqués sur les particules de poudres. Parmi les broyeurs les plus utilisés on a : Les broyeurs attriteurs, les broyeurs vibrants et les broyeurs à tambours. [35]

3.2.1.1.1. Les broyeurs attriteurs :

Ces broyeurs sont constitués d'une cuve cylindrique munie d'un arbre tournant vertical sur lequel sont fixés des bras horizontaux entraînant les billes dans leur mouvement. (Figure 3.1) Dans ce type de broyeur le broyage s'effectue par impact et par cisaillement. Les attriteurs utilisent des billes de quelques millimètres et des vitesses de rotation de 60 à 400 tr/min, ils sont très efficaces pour les matériaux durs (céramiques, carbures ou métaux durs), ils permettent d'obtenir rapidement une poudre très fine (<1 μm). [35]

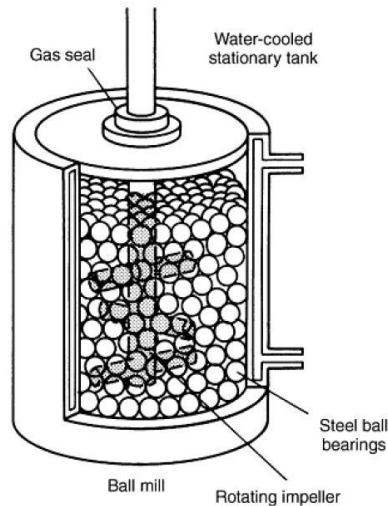


Figure.3.1. Schéma de principe d'un broyeur mécanique attriteur. [36]

3.2.1.1.2. Les broyeurs vibrants :

Ils se présentent le plus souvent sous la forme d'un cylindre à axe horizontal animé d'un mouvement vibratoire, les billes utilisées sont généralement un peu plus grandes que dans un broyeur attriteur. Ces broyeurs très énergétiques sont très efficaces pour produire des alliages à l'état solide et des métaux renforcés par dispersion d'oxydes. [35]

3.2.1.1.3. Les broyeurs à tambour :

Ces broyeurs ont une forme cylindrique et tournent sur leur axe horizontalement. (Figure 3.1) Le mouvement des billes à l'intérieur de l'enceinte dépend de la vitesse de rotation (généralement de quelques dizaines de tr/min). Les billes ont généralement un diamètre de 6 à 25 mm pour un diamètre de broyeur compris entre 1,2 et 1,8 m. Les durées de broyage sont plus longues que dans un attriteur ou un broyeur vibrant, mais la productivité est nettement supérieure. Ces broyeurs sont habituellement utilisés pour broyer des métaux, en utilisant un adjuvant destiné à empêcher l'agglomération par soudage et limiter l'oxydation. [34]

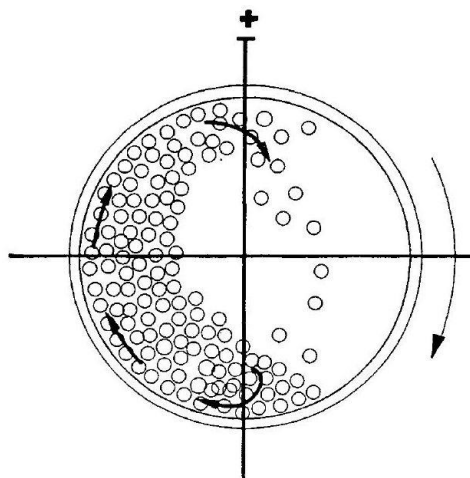


Figure.3.2. Schéma de principe d'un broyeur à tambour tournant. [37]

3.2.1.2. La mécanosynthèse :

La mécanosynthèse a été développée par John Benjamin de INCO International dans les années 60 pour produire des superalliages à base de nickel renforcé par dispersion d'oxydes. C'est une technique qui consiste en un broyage très énergétiques de poudres métalliques additionnés éventuellement de poudres céramique dans le but de produire des alliages homogènes ou des composite. Les différents types de broyeurs décrits précédemment peuvent être utilisés pour la mécanosynthèse (broyeurs attriteurs, broyeurs vibrants, broyeur à tambour). Lors de la mécanosynthèse, les particules de poudres sont fortement déformées et fracturé, ce qui mène à la génération d'une variété de défaut cristallins tels que les dislocations, les postes vacants et défaut d'empilement, et à l'augmentation de la taille des joints de grains. La présence de ces défauts structurale améliore la diffusivité des éléments de soluté dans la matrice ce qui va favoriser le soudage des grains entre eux lors des chocs ultérieurs. Ceci entraîne l'apparition d'une structure très particulière constitué des lamelles successives des différents éléments de départ. Avec l'avancement et le développement de ce procédé, il a été réalisé au milieu des années 80 que la mécanosynthèse peut être également utilisé pour produire des phases métastables, des phases intermétalliques et quasi-cristallines, des alliages amorphes, et des grains métallurgique qui ont une taille de l'ordre nanométrique. [38]

3.2.2. Elaboration par les méthodes chimiques :

De par leur diversité et leur souplesse, les méthodes chimiques permettent d'élaborer des poudres de n'importe quel élément ou composé, avec des tailles moyennes de grains pouvant varier de quelques dixièmes à plusieurs dizaines, voire centaines, de microns, ce qui nécessite évidemment que la thermodynamique et la cinétique des réactions mises en jeu soient favorables et que l'on connaisse en outre les mécanismes de nucléation. Nous appelons réactant l'espèce chimique de départ contenant l'élément chimique à produire ou contenu dans le produit désiré. Nous appelons réactif l'espèce chimique capable de réagir sur le réactant pour en libérer l'élément chimique à produire ou le transformer en produit désiré. Réactant et réactif peuvent être solides, liquide ou gazeux. [34]

3.2.2.1. Elaboration par réduction :

La réduction est la méthode de production chimique la plus employée. Elle englobe toutes les réactions de réduction des oxydes ou des chlorures métalliques par un agent chimique qui peut être liquide, solide ou gazeux. Par exemple, les oxydes de Tungstène peuvent être réduits en poudre de Tungstène, les oxydes de cuivres en poudre de cuivre à l'aide de l'hydrogène, ou alors les oxydes de fer en poudre de fer à l'aide du monoxyde de carbone. Une solution de sulfate de Nickel peut être réduite par l'hydrogène en poudre de Nickel. [39]

3.2.2.2. Elaboration par électrolyse :

La production de la poudre par électrolyse est une réduction dans laquelle un ion métallique contenu dans une solution liquide du sel ou dans sel fondu (électrolyse ignée) du métal désiré, est neutralisé par le courant cathodique. Le dépôt cathodique très poreux est

ensuite raclé, broyé, lavé, et séché. Les différentes étapes de la fabrication de la poudre par électrolyse sont présentées ci-dessous. [39]

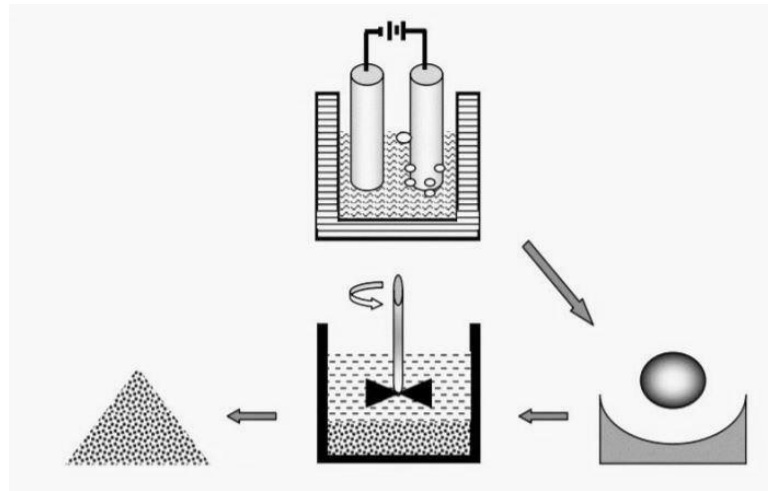


Figure.3.3. Différentes étapes d’élaboration par électrolyse

3.2.3. Elaboration par les techniques d’atomisation :

L’atomisation est la principale méthode de fabrication des poudres métallique, aujourd’hui les poudres atomisées représentent plus de 60% en poids de toutes les poudres métalliques produites. L’atomisation est une méthode physique qui consiste à mettre en fusion le métal ou l’alliage métallique et de le pulvériser en fines gouttelettes. Ces gouttelettes, en se refroidissant et se solidifiant, donnent naissance aux particules de la poudre. [40]. En générale les poudres atomisées ont une taille inférieure à 150µm. [34]. Trois principales étapes composent le procédé d’atomisation : la mise en fusion du métal, la pulvérisation du métal fondu et la solidification des gouttelettes. Pour chaque étape, différents méthodes peuvent être employées, induisant une multitude de variantes du procédé d’atomisation, dont les principales sont listées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Principales méthodes utilisées dans chacune des étapes intervenant lors du procédé d’atomisation. [40]

Mise en fusion du métal		Pulvérisation du métal fondu		Solidification/ Refroidissement
Moule	Nature de la chauffe	Acheminement du métal fondu	Source dispersante	Nature du transfert thermique
-Avec -Sans	-Induction -Arc électrique -Plasma	-Jet -Film	-Jet d’un fluide liquide ou gazeux -Forces centrifuges -Ultrasons -Forces mécaniques hydrostatique	-Convection -Radiation -Conduction

Parmi les variétés de procédés d'atomisation, on va s'intéresser dans notre étude bibliographique, à celle par un fluide (par gaz ou par l'eau) qui est la plus employée et représente 95% de la production mondiale de poudres atomisées. [40]

3.2.3.1. Atomisation par gaz :

L'atomisation gazeuse peut être de configuration horizontale ou verticale. Son appareillage se résume en une tour d'atomisation, schématisée dans la Figure 3.5 pour une configuration verticale. En haut de la tour se situe le bain de métal fondu. Le métal liquide est acheminé dans la chambre d'atomisation par le biais d'un conduit. A l'extrémité basse de ce conduit est installée une buse, par laquelle un jet gazeux de haute énergie est émis. Placé de la sorte, ce jet vient impacter et disperser le métal fondu sortant du conduit sous forme de fines gouttelettes. Pendant leur chute dans la chambre d'atomisation, ces gouttelettes se refroidissent et se solidifient, donnant naissance aux particules de poudre, qui sont collectées à l'extrémité basse de la chambre. Certaines tours d'atomisation sont équipées d'un séparateur cyclonique, qui a pour fonction de récolter les particules les plus fines, qui sont également les plus légères.

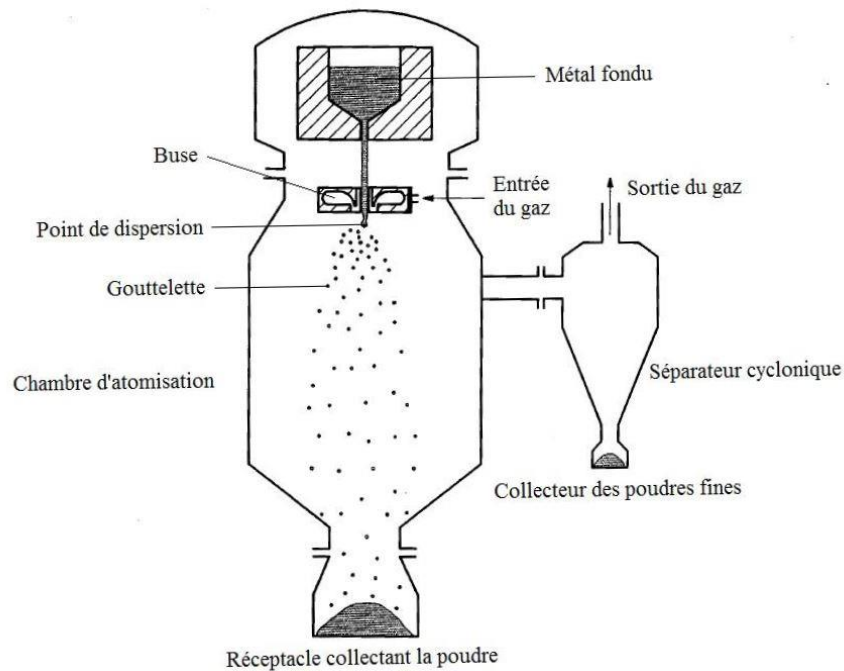


Figure.3.4. Schéma de principe d'élaboration de poudres par atomisation par gaz en mode vertical.

Les particules obtenues par atomisation gazeuse sont généralement de formes parfaitement sphériques. Cette forme est acquise progressivement par les gouttelettes de métal liquide après leur pulvérisation. Ces particules présentent une distribution de tailles logarithmique normale avec une taille moyenne située entre 10 μm et 300 μm . Cette taille dépend fortement des propriétés thermodynamiques du métal (liquidus, solidus, conductivité thermique, densité...) et du gaz choisi. Pour un couple métal/gaz donné, la taille des particules peut être toutefois ajustée au moyen de paramètres tels que la température du gaz et du métal liquide, ainsi que leur ratio volumique. Les paramètres relatifs à la buse, notamment sa géométrie et la pression

du gaz, impactent également la taille des particules. Une courte distance entre la sortie du gaz et le métal fondu, conjuguée à une pression de gaz élevée, favorise l'obtention de poudres fines. [40]

3.2.3.2. Atomisation à l'eau :

Dans ce procédé le matériau de départ est fondu et traité métallurgiquement dans un four séparé, puis introduit dans un panier de coulée. Le panier de coulée fournit un flux du fondu vertical qui s'écoule uniformément et qui est désintégré en gouttelettes dans la zone focale d'un arrangement de plusieurs jets d'eau voire la figure 3.5.

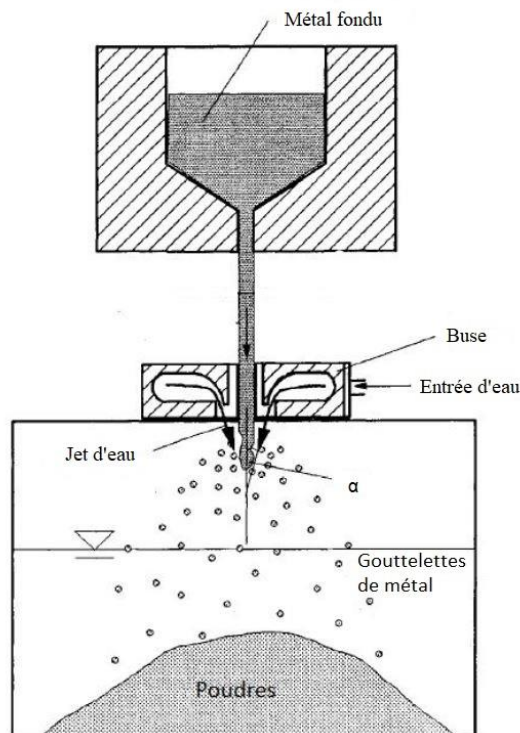


Figure.3.5. Schéma de principe d'élaboration de poudres par atomisation à l'eau.

Pendant l'atomisation à l'eau, vu le pouvoir d'absorption de chaleur élevé de ce liquide, la vitesse de solidification est supérieure à la vitesse de sphéroïdisation, d'où les particules n'ont pas le temps de sphéroïdiser et sont figées dans la forme irrégulière. Quant à la taille des particules produite par atomisation à l'eau elle dépend généralement de la pression de jet d'eau, plus elle est grande plus la taille des particules est petite [41]

3.3. Caractérisation des poudres :

Les caractéristiques de la poudre jouent un rôle très important dans le processus de fabrication des pièces solide par métallurgie de poudres et déterminent en partie leurs propriétés finales. La forme, la taille, la coulabilité, la densité apparente, la surface spécifique, sont des propriétés de la poudre à l'issue de son élaboration.

3.3.1. Détermination des caractéristiques physiques :

Parmi les caractéristiques physiques des poudres les plus importantes on a : la surface spécifique, la densité (masse volumique) et la coulabilité.

3.3.1.1. La surface spécifique :

La surface spécifique S_s d'un poudre correspond à la surface S en (m^2) développée par unité de masse M en (g) ($S_s = S/M$). La surface de la porosité fermée n'étant cependant pas prise en compte. Plus la surface spécifique d'une poudre est élevée, plus sa réactivité est importante. Les différentes méthodes permettant de mesurer la surface spécifique peuvent se classer en trois catégories : Les méthodes d'absorption de gaz (mesure du nombre de molécules de gaz adsorbées en une ou plusieurs couches sur le solide), les méthodes d'absorption en phase liquide (acides gras, colorants...etc), et les méthodes physiques (rayon x, radioactivité, chaleur d'absorption...etc.).

Parmi ces méthodes d'analyses, la détermination par adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom de « méthode ou technique BET », est de loin la plus importante et la plus répandue. Précise et bien reproductible, elle consiste à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche mono-moléculaire autour de l'échantillon solide. La section des molécules étant une caractéristique propre pour chaque gaz, il est alors possible de déterminer la surface totale du solide. [42]

3.3.1.2. La densité :

La densité des particules et de la poudre est une propriété physique aussi importante que la taille des particules. Bien que la densité soit définie comme le rapport de la masse au volume, la densité des particules ne correspond pas nécessairement à celle du matériau des particules, car une particule comporte parfois des pores. [43]

3.3.1.2.1. La densité théorique :

Cette densité est définie comme le rapport entre la masse de la particule et son volume réel à l'exclusion des pores intérieurs. La densité théorique ρ_{th} est exprimée par la relation suivante :

$$\rho_{th} = \frac{m}{V_{th}} \quad (3.1)$$

Ou : m est la masse de la particule, V_r est le volume réel de la particule.

La masse de la particule peut être mesurée avec précision à l'aide d'une balance électronique. Quant au volume réel, il est déterminé par des calculs théoriques de volume de l'ensemble des atomes constituant la particule (le volume des vides et des espaces entre les atomes n'est pas pris en considération). [43]

3.3.1.2.2. La densité des particules :

La densité de particule ρ_p est définie comme la masse des particules divisée par le volume des particules V_p , y compris les pores fermés à l'intérieur. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\rho_p = \frac{m}{V_p} \quad (3.2)$$

Le volume d'une particule est déterminé à partir de l'augmentation du volume du liquide lors de l'ajout de la particule à un liquide, ou dans le cas d'un milieu gazeux, il est déterminé à partir de l'augmentation du volume ou de la pression. [43]

3.3.1.2.3. La densité apparente :

La densité apparente est définie pour les mélanges de poudre ou de particules. Elle est donnée comme le rapport entre la masse du mélange de poudre dans un récipient et le volume du mélange V_r , y compris les vides parmi les particules primaires. [43] Elle est mesurée par l'équation (3.4).

$$\rho_a = \frac{m}{V_r} \quad (3.4)$$

3.3.1.3. La coulabilité :

Pour arriver à mieux connaître une poudre il n'est pas suffisant de connaître les caractéristiques des particules comme celles décrites plus haut, on doit aussi avoir des informations sur le comportement collectif des particules. En production industrielle il faut remplir la matrice le plus rapidement possible, ce qui nécessite une poudre qui s'écoule facilement. On parle de « coulabilité ». Cette propriété est mesurée par le temps d'écoulement d'une quantité de poudre donnée dans un entonnoir standard, qui est montré sur la figure 1.6. Le temps d'écoulement décroît quand le rayon r du trou en bas de l'entonnoir augmente, suivant l'équation :

$$t = \frac{1}{r^n} \quad (3.5)$$

Où n étant de l'ordre de 2,5 pour la plupart des poudres métalliques. La coulabilité est réduite quand la taille des particules diminue.

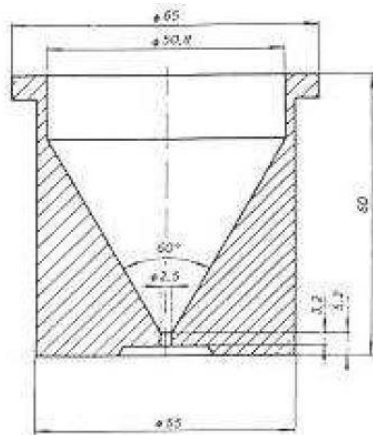


Figure.3.6. Entonnoir pour mesurer l'écoulement de la poudre. [44]

3.3.2. Caractérisation de la taille :

La taille des particules d'une poudre est la première caractéristique que l'on cherche à déterminer car un grand nombre d'autres paramètres y sont rattachés. Pour cela il existe

plusieurs méthodes d'analyse dans le but de séparer les poudres selon les tailles, dans cette recherche bibliographiques on va présenter 3 méthodes parmi les plus utilisées actuellement : le tamisage, la sédimentation et l'analyse par microscopie (optique ou électronique). [45]

On présente dans le tableau ci-dessous les quatre méthodes de caractérisation des poudres les plus utilisées, selon la taille des particules

Tableau.3.2. Différentes méthodes d'analyse granulométrique selon la taille des particules.

Méthode de séparation	Taille des particules
Tamisage	5-300 µm
Sédimentation	1-60µm
Microscope optique	0,5-100 µm
Microscope électronique	5-1000 µm

3.3.2.1. Le tamisage :

Le tamisage est la méthode d'analyse de la taille des particules des poudres la plus ancienne et aussi la plus connue. Le principe est le tri des particules par des tamis calibrés et superposés par ordre décroissante de la taille des mailles du plus haut au plus bas de la colonne. Les tamis les plus courants sont fabriqués par tissage de fils métallique et existent dans la gamme 20µm 125mm. La forme des trous est soit carrée soit circulaire. Il existe également des micros tamis fabriqués par photogravure et électroformage qui peuvent avoir des ouvertures d'une taille allant jusqu'à 5µm. [46].

L'opération de tamisage consiste à verser la poudre dans le tamis situé en haut d'une colonne dont la pile de tamis est serrée par des boulons. Une fois que tout est mis en place, l'opération de tamisage est lancée en sélectionnant le mode de vibration, sa fréquence et sa durée. Les particules de poudre se séparent et les plus fines traversent tous les tamis et tombent dans un plateau placé sous la colonne. Les particules relativement plus grosses sont arrêtées au niveau de chacun des tamis en fonction de leurs tailles. Cette technique permet de calculer les fractions massiques relatives à chaque intervalle de granulométrie entre deux tamis voisins. Ceci nous permet d'accéder à la répartition granulométrique de la poudre analysée. [47]

En pesant les différents refus, et sachant la masse initiale de la poudre tamisée, on peut calculer le pourcentage relatif de chaque refus, ce qui permet d'en déduire la taille moyenne de la masse de poudre tamisée en utilisant la formule suivante :

$$\varnothing_{\text{moy}} = \varnothing_1 X_1 + \frac{\varnothing_1 + \varnothing_2}{2} X_2 + \frac{\varnothing_2 + \varnothing_3}{2} X_3 \dots \dots \dots + \frac{\varnothing_n}{2} X_a \quad (3.6)$$

Où : \varnothing_{moy} , est le diamètre moyen (taille moyenne) des particules de la poudre tamisée, $\varnothing_1, \varnothing_2, \varnothing_3 \dots \varnothing_n$ sont les ouvertures des tamis utilisés, $X_1, X_2, X_3 \dots$, sont les pourcentages relatifs des refus correspondants et X_a est le pourcentage relatif de la poudre retenue par le plateau.

3.3.2.2. La sédimentation :

Dans les procédures de sédimentation, la taille des particules est déterminée sur la vitesse de chute dans un environnement calme, le plus souvent dans un liquide. À l'état de particules sphériques et dans le cadre de la loi de Stokes, c'est-à-dire au nombre de Reynolds $Re < 0,25$. La taille des particules D , peut être déterminée à partir du taux de chute :

$$D^2 = \frac{18}{g} \frac{\eta \cdot V}{(\rho_s - \rho_l)} \quad (3.7)$$

Où : η est la viscosité du liquide utilisé (exprimée en Poiseuilles), g est l'accélération de pesanteur, V est la vitesse de chute (précipitation) des particules dans le fluide, ρ_s et ρ_l sont respectivement la densité du matériau des particules et la densité du liquide utilisé.

La vitesse de chute est exprimé par :

$$V = \frac{H}{t} \quad (3.8)$$

Où H est et t sont respectivement la hauteur et le temps de chute dans l'environnement de l'essai.

Pour les particules irrégulières, D , est un diamètre d'une sphère équivalente qui a le même taux de chute sous forme de particules. Les procédures de sédimentation ne sont applicables que pour les particules dont la taille est comprise entre 1 à 60 μm . La précision de l'analyse de la sédimentation dépend du milieu de sédimentation utilisé qui ne doit pas réagir avec les particules et doit empêcher la formation d'un agglomérat. Les liquides les plus utilisés sont l'eau, l'éthylène glycol cyclohexane, les huiles et le butanol. La concentration des particules dans le liquide ne doit pas être supérieure à 0,2 % en volume, afin que les particules qui tombent ne soient pas influencé par les contacts entre eux. [47]

3.3.2.3. L'analyse par microscopie :

La microscopie est la méthode la plus précise de l'analyse granulométrique, parce que les particules individuelles sont observées et mesurées. L'analyse microscopique consiste à faire déposer les particules de poudres sur une platine de verre, une caméra de télévision balaie la surface recouverte de poudre. La photo est alors analysée afin de déterminer la distribution de taille et la taille des particules. On mesure ainsi la taille et la distribution de taille par enregistrement du nombre de particules interceptées par le spot en utilisant la technique de l'intersection linéaire moyenne et le diamètre moyen sera calculé par l'équation suivante :

$$D = \frac{L \cdot 10^3}{N \cdot G} X_V \quad (3.9)$$

Où :

D : Est la taille moyenne des particules ;

L : La longueur du segment moyen en mm ;

N : Le nombre d'intersection entre les particules et le segment test ;

G : Le Grossissement ;

X_V : La fraction surfacique occupée par les particules du métal dans l'échantillon circulaire. [48]

3.3.3. Caractérisation de la morphologie :

La morphologie des particules d'une poudre est l'aspect extérieur des grains, le comportement générale des poudre est très influencer par cette caractéristique, par exemple, on sait très bien par expérience que des poudres de formes irrégulières donnent par compactage des agglomérés. Plus denses et plus résistants mécaniquement que ceux qui sont obtenus à partir de poudres sphériques. La morphologie des particules est intimement liée au procédé d'élaboration des poudres, elle est normalement observée par microscopie. Selon la taille des particules (micronique, submicronique, nanométrique, etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant ; les plus utilisés sont le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). Actuellement, avec la microtomographie aux rayons X, il est possible de déterminer la morphologie d'une particule (de quelques microns) plus précisément et avec une information tridimensionnelle. Néanmoins la résolution spatiale du TEM est la meilleure pour des particules de taille nanométriques. Les formes schématiques de particule les plus fréquentes sont montrées dans la figure 3.7. [44]

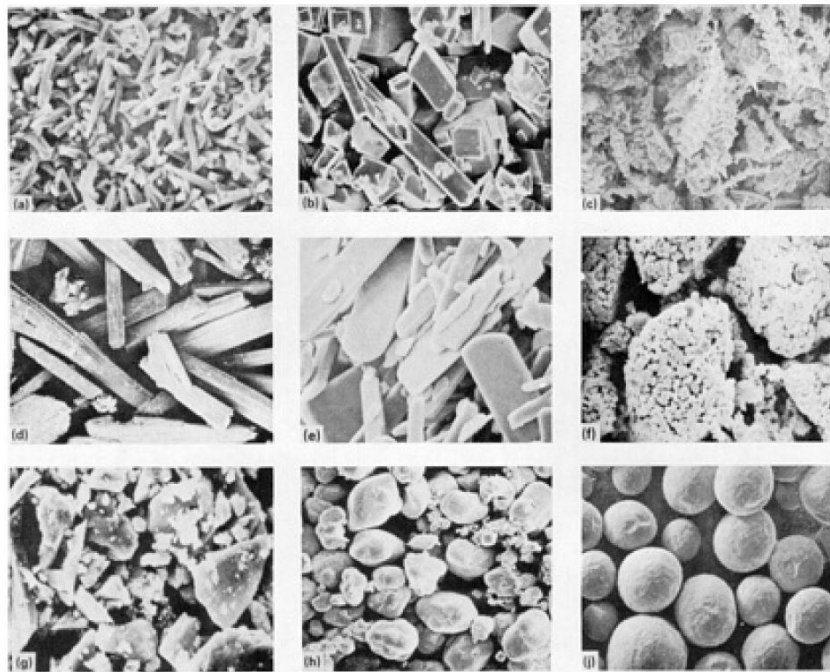


Figure.3.7. Différents formes de poudres métalliques observées par microscope électronique.

(a) aciculaire, (b) angulaire, (c) dendritique, (d) fibreuse, (e) floconné, (f) granulaire, (g) irrégulière, (h) nodulaire, (i) sphérique. [36]

3.4. Techniques de compactage à froid de des poudres :

La mise en forme des poudres sert à créer un compact de résistance suffisante pour qu'il soit manipulable (on parle de résistance à vert), de forme proche de la forme finale (sachant que le frittage entraîne en général des variations dimensionnelles) et avec une porosité réduite par rapport à l'empilement de particules (permettant une diminution de temps de frittage pour

parvenir à une densité proche de la densité théorique). La mise en forme est le plus souvent réalisée par compactage de la poudre dans une matrice, de géométrie homothétique de la pièce finale. La densification durant le compactage est produite par différents phénomènes. A basse contrainte (inférieure à quelques dizaines de MPa), le réarrangement de particules est responsable de la densification. Les particules bougent, ce qui réduit les plus grosses porosités. Une distribution de taille de particules large et une forme sphérique permettent d'avoir un meilleur réarrangement. Lorsque les contraintes appliquées deviennent suffisamment importantes, les particules qui sont bloquées les unes par les autres commencent à subir des déformations plastiques, si elles sont ductiles, ou se fragmentent si elles sont fragiles. La déformation plastique permet le rapprochement entre les particules, l'augmentation du nombre de contacts et des surfaces de contact et donc le remplissage des porosités inter particulaires. On peut théoriquement parvenir à une densité relative de 1. La fragmentation entraîne une nouvelle phase de réarrangement et donc un surcroît de densification, qui ne permet cependant pas en général d'atteindre des densités relatives supérieures à 0,7.

La compaction de poudres à froid peut être effectuée en matrice fermée ou en condition isostatique. D'autres méthodes utilisées plus marginalement sont le moulage par injection et le laminage. [44]

3.4.1. Compactage en matrice fermé :

La forme d'une pièce fabriquée par compression en matrice fermée est déterminée par les outils (parois de la matrice ou poinçons) et la densification s'obtient par une force axiale, qui génère des contraintes radiales, assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales des outils. Le procédé de compaction est constitué de plusieurs étapes : remplissage, fermeture de l'outil, application de la force, décharge et finalement l'éjection de l'échantillon comme on montre dans la figure 3.8.

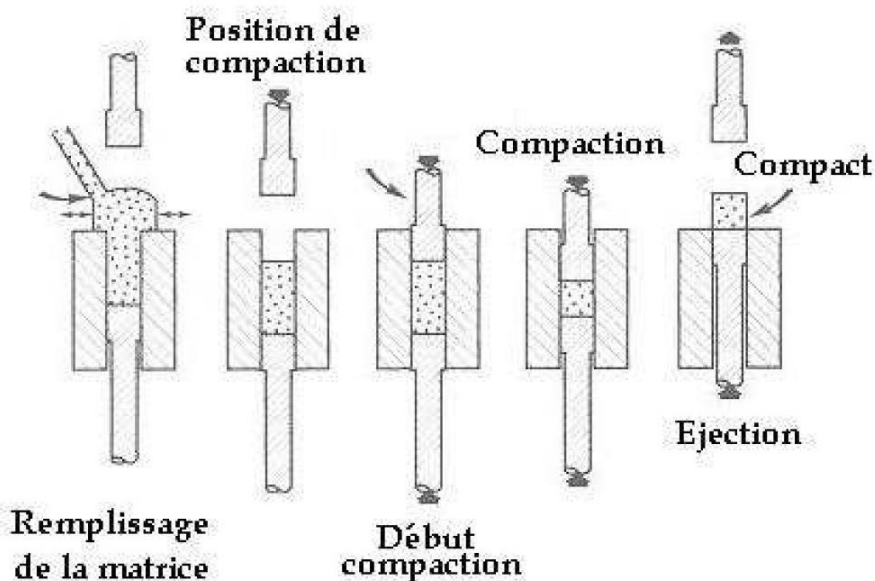


Figure.3.8. Cycle de compactage en matrice fermé.

Un des plus grands problèmes pour une compaction uniaxial concerne la distribution de contraintes à l'intérieur du comprimé. Les contraintes générées par la compression deviennent plus faibles quand on s'éloigne du poinçon qui applique la charge, à cause du frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Cette différence de contraintes produit une différence dans la densité à l'intérieur du compact : la densité est plus élevée près des outils et plus faible au centre de l'échantillon. Ceci crée des propriétés hétérogènes dans le compact. Finalement l'éjection du comprimé par déplacement du piston inférieur est une étape délicate à cause du relâchement localisé des contraintes et du frottement avec les parois de la matrice. Ces efforts peuvent causer la fissuration du comprimé. [44]

3.4.2. Compactage isostatique :

Comme on l'a mentionné précédemment, les principaux désavantages de la compaction en matrice fermée sont la distribution non-uniforme de densité et l'anisotropie des comprimés. La compression isostatique permet de pallier ces inconvénients. Le résultat est une résistance plus élevée et une densité à vert plus homogène et plus élevée en comparaison avec celle obtenue par compaction en matrice. Par exemple la résistance à vert pour une poudre d'acier pressée de façon isostatique peut être 50% plus élevée que celle obtenue en matrice à la même pression. Dans cette méthode, la poudre est introduite à l'intérieur d'un moule élastique (généralement du polyuréthane). Ensuite le moule avec la poudre est placé dans une enceinte haute pression en acier et la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide, souvent de l'huile. Le schéma de l'installation est montré sur la figure 3.9. Cette technique est souvent employée pour la fabrication de grandes pièces cylindriques. Ses désavantages sont les faibles cadences de production, la précision dimensionnelle et l'état de surface médiocres.

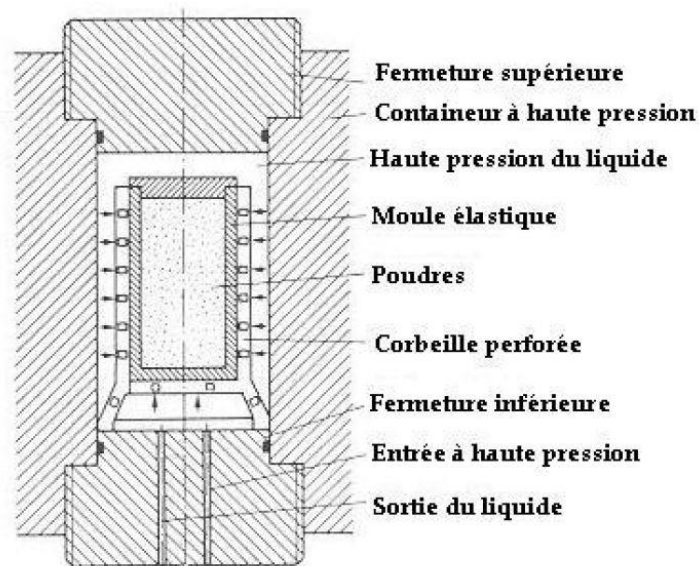


Figure.3.9. Schéma d'un système de compactage isostatique. [44]

3.4.3. Moulage par injection :

Dans cette technique la poudre est mélangée avec une grande quantité de liant organique (jusqu'à 50%) pour former une pâte. Celle-ci est injectée sous pression dans un moule avec la

forme de la pièce à élaborer, qui peut être très complexe. La pièce est alors démoulée, déliantée et frittée. Les pièces fabriquées ainsi ont des densités qui peuvent aller jusqu'à 95%. Le problème le plus sensible est l'élimination du liant, qui peut générer des fissures dans les pièces. [44]

3.4.4. Laminage :

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de plaques métalliques. La méthode consiste à comprimer les poudres entre deux rouleaux en rotation, ce qui permet d'avoir une production en continu. La densité du produit comprimé dépend de la morphologie de la poudre mais c'est surtout le frottement entre la poudre et les rouleaux et la géométrie de la zone de compression qui sont les facteurs dominants du procédé. [44]

3.5. Frittage des poudres :

Le frittage des poudres est l'opération de traitement thermique qui permet, à partir de poudres métalliques préalablement agglomérées par compactage ou seulement disposées dans un moule, d'obtenir un matériau homogène et cohérent, par chauffage, généralement à l'abri de l'air, sous atmosphère de protection.[49] .La consolidation s'effectue grâce à la formation de liaisons entre les grains, accompagné d'une élimination de la porosité de l'ensemble, ce qui a pour effet de densifier le matériau et de rehausser ses propriétés mécaniques.[50]

Le frittage est estimé grâce à la porosité p ou encore à la densité relative d_r (appelé aussi densité fritté) :

$$p = \frac{V_p}{V} \quad (3.10)$$

$$d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p \quad (3.11)$$

Où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale. [51]

Le procédé de frittage peut se dérouler à l'état solide (frittage en phase solide) ou mettre en jeu la formation de liquide, stable ou transitoire à la température de frittage (frittage avec phase liquide). Après frittage, si on obtient un matériau ayant la même composition chimique que la poudre initiale alors il s'agit d'un frittage non réactif et si la composition diffère alors c'est un frittage réactif. [50]

3.5.1. Frittage en phase solide :

Utilisé pour les matériaux à haut point de fusion, ce type de frittage est caractérisé par un passage d'un compact pulvérulent vers un matériau cohérent et cela nécessite une énergie d'activation élevée. Le frittage en phase solide s'effectue à une température inférieure à la température de fusion des deux constituants avec un certain temps de maintien à cette température.

Thermodynamiquement, sous l'effet d'un traitement thermique approprié, un système constitué de particules évolue vers un état plus stable (plus proche de l'état d'équilibre). Cette évolution peut conduire à un état dit fritté lorsque après traitement, on constate certaines évolutions telles que : création d'une cohésion entre particules par formation des ponts de raccordement (figure.3.10.), augmentation de la densité du système par élimination plus ou moins importante des pores. [50]

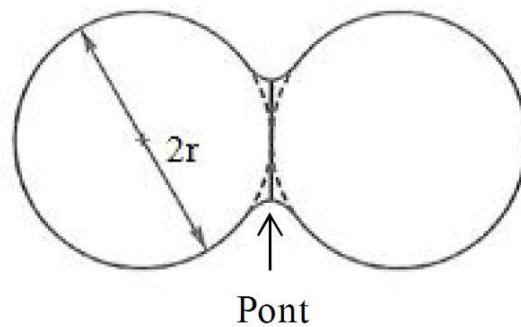


Figure.3.10. Représentation schématique de deux particules voisines au début de frittage. [51]

On convient donc de considérer trois types d'énergies motrices :

- Energie de surface.
- Energie des défauts structuraux.
- Energie de contrainte. [50]

L'énergie de surface : cette dernière diminue par réduction la surface globale. Comme on voit sur la figure 3.11, à l'état initial les aires des interfaces solide/solide sont très faibles alors que les surfaces solide/vapeur sont considérables. La taille des interfaces solide/solide augmente et les surfaces solide/vapeur diminuent. La diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces solide/vapeur étant plus importante que l'augmentation de l'énergie solide/solide, donc l'énergie de surface totale diminue.

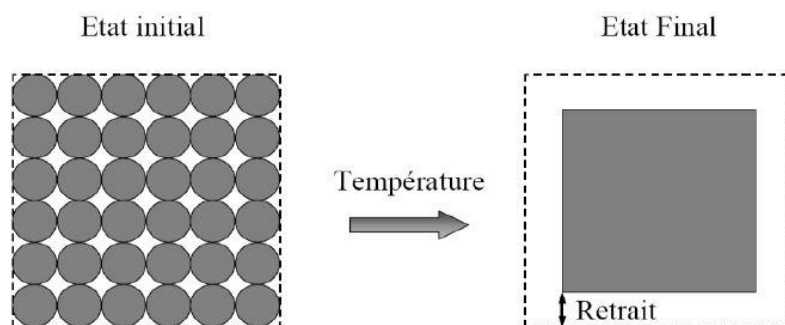


Figure.3.11. Augmentation de la surface solide/solide et diminutions de la surface solide/liquide lors de l'opération de frittage.

L'énergie de surface E s'exprime comme suit :

$$E = \gamma_{sv}S_{sv} + \gamma_{ss}S_{ss} \quad (3.12)$$

Ou γ_{sv} est la tension de surface solide/vapeur γ_{ss} est la tension de surface solide/solide, S_{sv} et S_{ss} sont leurs aires respectives. [52]

L'énergie des défauts structuraux : des défauts structuraux tels que des lacunes existent en forte densité dans les grains de poudre. Ces lacunes en excès sont dues à l'existence de courbures de surfaces.

L'énergie de contrainte : généralement, les poudres de base présentent des parties saillantes où les contraintes mécaniques engendrent des dislocations. Ces dislocations sont provoquées en partie par le procédé de fabrications de ces poudres et aussi suite à l'opération de mise en forme (compactage).

Les trois principaux types d'énergies motrices que nous venons de citer, nous permettent d'aborder les différents mécanismes de transport de matière et de croissance des grains mises en jeu lors du frittage en phase solide. [50]

3.5.1.1. Mécanismes du frittage en phase solide :

Lors de frittage d'un matériau en phase solide et à partir d'un modèle qui suppose que les particules de poudres soient de forme sphérique de rayon (r) uniforme, Plusieurs mécanismes contribuent à la croissance des ponts de raccordement (cous) puis à la densification ou non entre les grains. Ces mécanismes sont définis suivant d'une part leur chemin de diffusion, et d'autres part leur point de départ et peuvent être classés en deux catégories : ceux qui entraînent une simple consolidation entre les grains (mécanismes sans retrait), et ceux qui conduisent à une densification de l'empilement granulaire (mécanismes avec retrait). Ces différents mécanismes sont présentés dans le tableau 3.3. [53]

Tableau.3.3. différents mécanismes du frittage en phase selon le chemin de diffusion et la source de la matière. [53]

Mécanisme sans retrait	
Chemin de diffusion	Point de départ (source de la matière)
Diffusion de surface	Surface
Diffusion en volume	Surface
Evaporation-Condensation	Surface
Mécanisme avec retrait	
Chemin de diffusion	Point de départ (source de la matière)
Diffusion le long des joints de grains	Joints de grains
Diffusion en volume	Joints de grains
Diffusion en volume	Volume (Défauts, comme les dislocations)

3.5.1.1.1. Mécanismes sans retrait :

Les mécanismes de transport dont la matière est transférée à partir de la surface des grains n'entraînent pas le rapprochement des particules mais uniquement une croissance des cous. La diffusion superficielle et l'évaporation-condensation sont les mécanismes les plus importants dans le cas du frittage contrôlé par les mécanismes de transport superficiel. [53]

Mécanisme de diffusion superficielle : Ce mécanisme est prépondérant pour le frittage à basse température de la plupart des matériaux. Il provient des déplacements des défauts surfaciques des solides cristallins. Son énergie d'activation est généralement plus faible que celle des autres mécanismes de transport. La diffusion en surface ralentit quand les défauts surfaciques du solide sont annihilés ou après la diminution de la surface spécifique. [50] La diffusion superficielle s'opère dans une couche d'épaisseur (δ_s) de l'ordre du diamètre des atomes constituant les sphères. La relation générale qui régit s'écrit :

$$\frac{x^7}{r^2} = \frac{56\delta_s D_s \gamma_{ss} \Omega t}{RT} \quad (3.13)$$

Où : x est le rayon du pont, r le rayon des particules de poudre, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits, t le temps, Ω le volume molaire, γ_{ss} la tension superficielle solide-solide et D_s le coefficient de diffusion en surface. [50]

Mécanisme d'évaporation-condensation : intervient plus dans le frittage des matériaux peu stables thermiquement, dans la plupart des cas, elle est négligeable. Elle commence par une évaporation d'atomes à la surface des grains, puis un transport de ces atomes à travers les pores suivit d'une condensation à la surface des cous. [53] La relation générale qui régit ce mécanisme s'écrit :

$$\frac{x^3}{r} = \frac{\pi \gamma_{sv} \Omega^2 P_0 t}{2MR^3 T^3} \quad (3.14)$$

Où : γ_{sv} est la tension superficielle solide-vapeur, M la masse molaire et P_0 est la pression de vapeur au voisinage d'une surface plane du matériau. [50]

3.5.1.1.2. Mécanismes avec retrait :

Les mécanismes de transport dont la matière provient de l'intérieur des grains aboutissent non seulement à la croissance des cous entre les grains mais aussi au rapprochement des centres des particules. Ces mécanismes interviennent généralement à hautes températures.

L'écoulement visqueux : correspond aux déplacements des dislocations, interagissant avec les lacunes pour améliorer les transports de matière au cours du frittage. Ces déplacements de dislocations sont favorisés par l'annihilation des lacunes. [53] La croissance d'un pont est donnée par la loi suivante :

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3\gamma_{ss}}{\eta t} \quad (3.15)$$

Où : η est le coefficient de viscosité. [50]

Mécanisme de diffusion aux joints de grains : Ce mécanisme est très important pour la densification de la plupart des matériaux. Le flux de matière responsable de cette diffusion provient des joints de grains et se dépose aux points triples (lignes triples en 3D) formés entre les particules et le gaz. Le transport de matière par diffusion aux joints de grains se réalise avec une énergie d'activation se situant généralement entre celles de la diffusion en surface et de la diffusion en volume. Son impact dépend néanmoins de la taille des grains ou de la densité de joints de grains [53]. La diffusion s'effectue à travers un disque d'épaisseur δ_j et de rayon (x). La loi de croissance du pont s'écrit :

$$\frac{x^2}{r^2} = \frac{48\pi\delta_j D_j \Omega \gamma_{sv} t}{RT} \quad (3.16)$$

Où D_j est le coefficient de diffusion dans le joint de grains. [50]

Mécanisme de diffusion en volume : implique le transport de matière à travers les particules, cette matière se déposant ensuite dans le cou formé par ces particules. La température, la composition chimique et la pression sont des facteurs dominants qui influencent ce mécanisme de diffusion. [53] Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement. Dans ce cas $x/r = f(t)$ s'écrit : [50]

$$\frac{x^4}{r} = \frac{16\Omega\pi D \gamma_{sv} t}{RT} \quad (3.17)$$

3.5.1.2. Les étapes de densification du frittage en phase solide :

Après avoir connus les différents mécanismes de transport de matière, nous pouvons nous intéresser aux différents stades qui conduisent à la densification par frittage en phase solide.

Stade initiale : Formation et croissance de ponts entre particules

Le premier stade correspond dans un premier temps à une légère réorganisation de l'empilement des grains par glissement puis principalement à la mise en contact des particules par la formation de ponts de raccordement. Les pores forment un réseau interconnecté à l'extérieur d'un squelette solide, la porosité est dite ouverte et la densité relative reste inférieure à 65% de la densité théorique.

Stade intermédiaire : Elimination de la porosité ouverte

Ce stade constitue l'étape principale de la densification du matériau. Au cours de l'élévation de de température la porosité ouverte décroît fortement pour finalement s'annuler complètement lorsque la densité relative atteint une valeur proche de 92%. On ne parle plus alors que de porosité fermé. Le matériau se présente ainsi sous forme squelette solide de tenue mécanique acceptable.

Stade final : Elimination de la porosité fermée

Ce stade consiste en l'élimination partielle ou totale de cette porosité fermée. Un grossissement des grains (normal ou exagéré) peut également s'opérer en cas de prolongement marqué du temps de traitement thermique. [54]

Le différent stade qu'on vient d'aborder sont schématisé dans la figure 3.12.

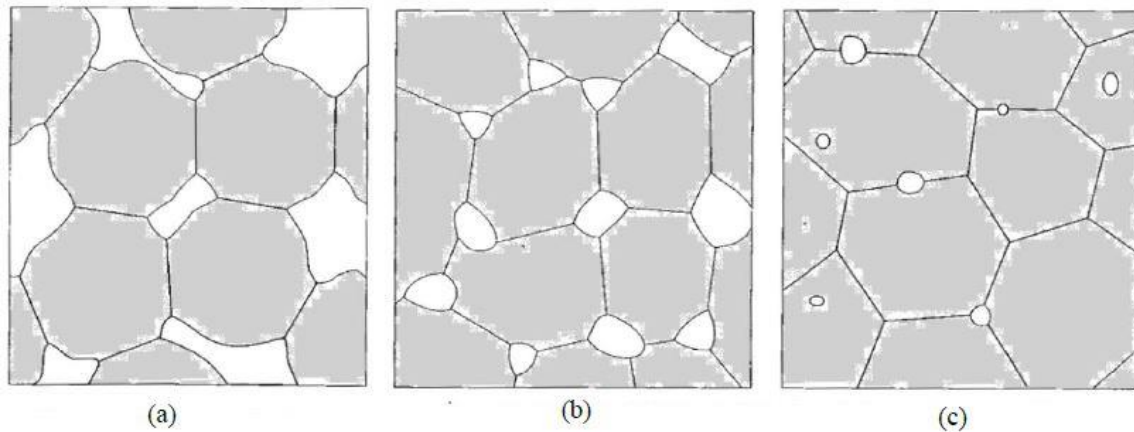


Figure.3.12. Les trois stades composants le frittage en phase solide : (a) formation et croissance des ponts entre particules, (b) élimination de la porosité ouverte, (c) élimination de la porosité fermé. [40]

3.5.1.3. Paramètres de frittage en phase solide :

Le frittage en phase solide est un phénomène très complexe car les facteurs qui interviennent sont nombreux

- Facteurs dépendant des conditions de l'opération : température, durée, compression
- Facteurs dépendant de la nature de l'atmosphère dans laquelle est effectué le frittage : vide, atmosphère réductrice, oxydante, ...
- Facteurs dépendant du matériau : morphologie, granulométrie, pureté.

La température : elle est choisie en principe dans un intervalle limité par les deux tiers (2/3) et les trois quart (3/4) de la température de fusion du matériau principal. Le frittage d'une poudre contenant plusieurs constituants peut s'effectuer, soit à une température telle que l'ensemble des constituants reste en phase solide.

Durée de frittage : le frittage doit être effectué avec des durées assez courtes afin d'éviter le grossissement exagéré des grains. Ces durées peuvent être plus courtes plus la température de frittage s'approche de la température de fusion du matériau à fritter.

Compression : la densité et la dureté du produit finis sont fonction de la pression de compression. Alors, il ne faut pas oublier qu'il y a une pression optimale pour chaque mélange et que le fait de dépasser cette pression n'améliore pas notablement les qualités du produit fini après le frittage. [45]

Atmosphère de frittage : Le frittage peut être effectué sous différentes atmosphères et chacune d'elle influe sur la qualité du produit final. Les pièces frittées sous air sont exposées à l'oxygène et à la vapeur d'eau ce qui altère considérablement les propriétés physicochimiques des produits frittés par l'inclusion des oxydes qui sont souvent fragiles et modifient ainsi les propriétés mécaniques. Par contre une atmosphère neutre ou contrôlée (à titre d'exemple

l'azote ou l'argon) protège la composition d'une corrosion à haute température durant le frittage mais les oxydes existant avant le frittage restent. [41]

Grosseurs des grains : La nature et la grosseur des grains influent sur les propriétés mécaniques des pièces obtenues par frittage, telles que la déformation, la dureté Brinell et les propriétés physiques telles que la densité, la porosité, plus les grains sont fins plus on a les meilleurs propriétés. [45]

3.5.2. Frittage en phase liquide :

Dans ce cas la température de frittage est supérieure au point de fusion d'un des constituants du mélange. Toutefois, on signale que la proportion de la phase liquide ne peut dépasser 25 à 30 % en volume en raison de risque d'affaissement de produit. Un grand nombre de phénomènes peuvent avoir lieu, on parle de : Diffusion en phase liquide, moulage de la poudre solide, remplissage des ports par la phase liquide, et frittage entre particules solides,

Cette technique est utilisée pour améliorer la densité des systèmes à base de poudre présentant des points de fusion très élevée (tungstène, carbure de tungstène) très difficiles à fritter à des températures raisonnables. [45]

Lors du frittage en phase liquide, trois stades sont observés (figure 3.13).

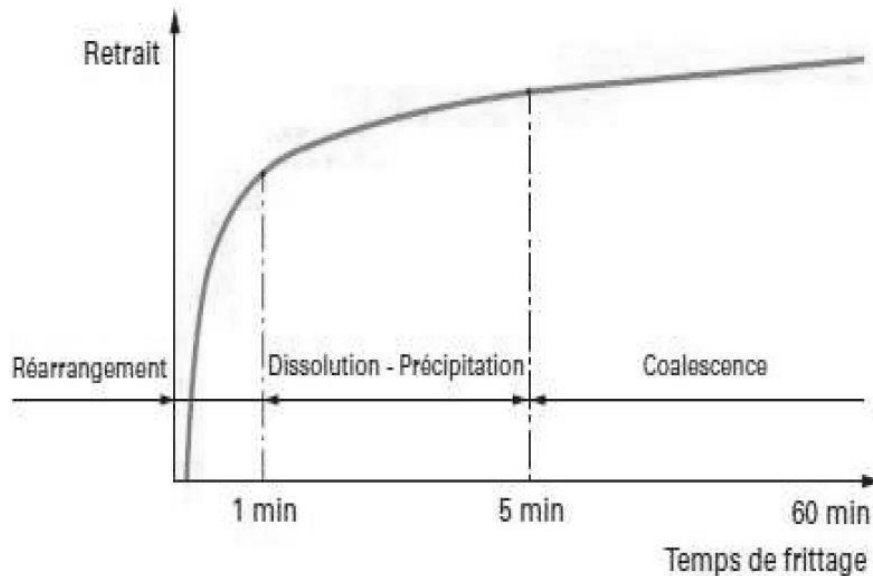


Figure.3.13. Représentation schématique des contributions des trois grandes étapes de frittage en phase liquide.

Stade initiale : réarrangement des particules

Une augmentation très rapide de la densité apparente du matériau est remarquable dès la fusion du liant. La phase liquide joue le rôle d'un lubrifiant permettant ainsi le glissement des particules l'une sur l'autre et leur rapprochement sous l'action des pressions hydrostatiques du liquide et des forces capillaires. La durée de ce phénomène est très courte.

Stade intermédiaire : Dissolution-précipitation

A la fin du réarrangement, les particules forment un empilement de grains liés entre eux par un film de fluide. Le système ainsi formé ne peut évoluer par simple réarrangement. La densification se fait alors par les phénomènes de dissolution-précipitation. Les forces de pression créées par la capillarité augmentent la contrainte au sein des particules. Les parties en contact sont dissoutes, diffusent dans le liquide et précipitent sur les surfaces libres. Après réarrangement, l'évolution de la densification est conditionnée par les phénomènes physiques et chimiques.

Stade finale : Grossissement des grains

Cette étape appelée aussi « évolution microstructurale » est plus lente que les deux précédentes, elle est caractérisée par : La naissance de grains plus gros par rapprochement des petits grains au niveau des interfaces, la croissance des grains par dissolution-précipitation (les petites particules dissoutes se précipitent sur les grandes particules et contribuent à leur grossissement) et enfin l'élimination de la porosité restante par diffusion vers la surface. [41]

Chapitre 4

Procédures Expérimentales

4.1. Introduction :

L'objectif principal de notre travail est l'élaboration par métallurgie des poudres du composé thermoélectrique Mg_2Si . Tout d'abord on va caractériser la taille des poudres de Magnésium et de Silicium afin de s'assurer qu'ils seront adéquats pour notre élaboration. Ces derniers seront mélangés stoechiométriquement, ensuite analyser par diffraction des rayons X. Le mélange obtenu subira un compactage uniaxial à froid à différentes pressions et un frittage à différentes températures et durées.

Afin de pouvoir investiguer l'influence de la pression de compactage ainsi que de la température et la durée de frittage sur les propriétés de notre matériau, des mesures de la densité et de la résistivité électrique seront faites tout au long de ce travail.

4.2. Matière première :

Pour la réalisation de notre composé thermoélectrique Mg_2Si , on a à notre disposition une poudre de magnésium (Mg) et une poudre de Silicium (Si) qui sont déjà élaborées. Les spécifications techniques fournies par le fabricant sont présentées dans le tableau ci-dessus (tableau 4.1)

Tableau.4.1. Spécifications techniques des poudres fournies par le fabricant.

Matériau	Pureté (%)	Diamètre moyen des particules (μm)
Magnésium (Mg)	99,5	<150
Silicium (Si)	99,4	<140

Qualitativement, d'après l'observation microscopique qu'on a faite, les poudres de Magnésium (Mg) et de Silicium (Si) à notre disposition sont de forme irrégulière.

4.3. Caractérisation de la taille des poudres :

Afin de déterminer la taille moyenne des particules de notre poudre ainsi que leur distribution massique nous allons utiliser la technique de tamisage.

4.3.1. Matériels utilisés :

Pour réaliser l'opération de tamisage on dispose d'une tamiseuse à vibration mécanique de marque « ORTO ALERSA », d'une série de tamis de 25 à 250 μm (250, 200, 140, 112, 75, 56, 40, 25) d'une assiette et d'un couvercle, d'une balance de précision électronique de marque « OHAUS », d'un bécher en verre et d'un pinceau.



Figure 4.1. Tamiseuse à vibration mécanique de marque ORTO ALERSA



Figure 4.2. Balance électronique de marque OHAUS

4.3.2. Procédure expérimentale

Tout d'abord on prend une quantité des poudres de magnésium (Mg) et de Silicium (Si) à l'aide de pinceau et on mesure leur masse avec la balance électronique. On a enregistré une masse de $M=30\text{g}$ pour le magnésium et $M=20\text{g}$ pour le silicium. On place la quantité de poudre mesurée de chaque matériau dans le tamis supérieur de la série de tamis, la série est

ensuite placée sur le vibreur de telle manière qu'elle soit prise entre un système de deux anneaux. Un anneau inférieur qui supporte la série de tamis et un anneau supérieur pour la fixer au corps du vibreur. De cette manière les vibrations générées par le vibreur sont entièrement transmises à la série de tamis. Le vibreur est mis en fonctionnement pendant une durée d'environ 15 min, puis nous éteignons la tamiseuse et on pèse la quantité de refus présente sur chaque tamis.

Lors de la pesée de la masse des refus et des masses initiales, et afin d'avoir des résultats précis il est primordial de respecter les règles suivantes :

- S'assurer que la capacité de pesée de la balance soit supérieure à la somme de la masse de support (bêcher) et de l'échantillon (la poudre).
- Mettre l'appareil au niveau en jouant sur les quatre appuis de la balance jusqu'à avoir une surface horizontale de la palette (dans notre cas il faut placer la bulle d'air circulaire à l'intérieur d'un grand cercle)
- Débarrasser la balance de tout contaminant avant d'effectuer la pesée pour que les résultats obtenus ensuite ne soient pas faux.
- Centrer au maximum la poudre à peser sur le plateau de balance.
- Effectuer la tare de la balance avant chaque pesée.

Après avoir effectué la pesée de la masse des refus et des masses initiales, on pourra déterminer la distribution massique ainsi que la taille moyenne des particules de la poudre en basant sur l'équation (3.6) déjà présentée dans la partie théorique :

$$\varnothing_{\text{moy}} = \varnothing_1 X_1 + \frac{\varnothing_1 + \varnothing_2}{2} X_2 + \frac{\varnothing_2 + \varnothing_3}{2} X_3 \dots \dots \dots + \frac{\varnothing_n}{2} X_a \quad (3.6)$$

4.4. Préparation des poudres :

La préparation de la poudre de Mg₂Si se fait en deux étapes, l'échantillonnage et le mélange.

4.4.1. Echantillonnage :

L'échantillonnage est une étape nécessaire avant de commencer le compactage, elle consiste à déterminer les fractions massiques de Silicium et de magnésium nécessaire à mélanger pour obtenir des échantillons de Mg₂Si. Pour cela on doit d'abord déterminer les taux en masse et en atomes du Magnésium et de Silicium dans la phase Mg₂Si. En connaissant le rapport stœchiométrique et en utilisant le diagramme d'équilibre Mg-Si présenté dans la partie théorique (figure 2.3), on a trouvé les valeurs qui sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau. 4.2. Ratios massiques de Magnésium et de Silicium dans la phase Mg₂Si

	Mg	Si
Masse atomique (g/mol)	24,3050	28,0855
Pourcentage atomique pour la phase Mg ₂ Si (%)	66,67	33,33
Pourcentage massique pour la phase Mg ₂ Si (%)	63,38	36,62

Après avoir déterminé les pourcentages massiques de la phase Mg₂Si, le but maintenant est de réaliser des échantillons d'un volume qui va nous permettre d'économiser au maximum la quantité de Magnésium et de Silicium à notre disposition.

Sachant que la matrice de compactage dont nous disposons et de forme cylindrique de diamètre d= 1 cm on va choisir une épaisseur de 5 mm, et le volume de notre échantillon est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$V_{\text{comprimé}} = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot e \quad (4.1)$$

$$V_{\text{comprimé}} = \pi \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot 0,5 = 0,393\text{cm}^3$$

La masse de comprimé peut donc être calculée par la formule suivante :

$$m_{\text{comprimé}} = V_{\text{comprimé}} \cdot \rho_{th} \quad (4.2)$$

Ou : ρ_{th} la densité théorique de composé Mg₂Si

$$m_{\text{comprimé}} = 0,393 \cdot 1,88 = 0,73884\text{g}$$

En utilisant les pourcentages massiques trouvés précédemment (tableau 4.2), On pourra donc déterminer les masses de magnésium et de silicium nécessaires pour réaliser un comprimé d'un volume de 0,393cm³ qui pèse 0,73884 g :

$$m_{Mg} = X_{Mg} \cdot m_{\text{comprimé}}$$

$$m_{Mg} = 0,6338 \cdot 0,73884 = 0,46827$$

$$m_{Si} = X_{Si} \cdot m_{\text{comprimé}}$$

$$m_{Si} = 0,3662 \cdot 0,73884 = 0,2705\text{g}$$

On résume les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.3. Masses de Silicium et de Magnésium nécessaire pour chaque échantillon

Hauteur du comprimé (cm)	0,5	
Volume du comprimé (cm ³)	0,393	
Masse de comprimé (g)	0,73884	
Masse respectives (g)	Mg	Si
	0,464827	0,2705

Pour réaliser notre travail on a besoin de fabriquer en tout de 28 échantillons, ce qui est équivalent à 13,0151 g de Mg et 7,574g de Si. Donc la quantité de magnésium et de silicium à notre disposition est largement suffisante.

4.4.2. Mélange :

Après avoir déterminé les quantités de Silicium et de Magnésium nécessaires pour les fabrications des échantillons, on passe à l'étape la plus importante qui est la réalisation d'un mélange homogène pour obtenir le composé Mg_2Si . Pour cela on va procéder à un mélange à l'aide d'un broyeur.

Pour cette manipulation on utilise un broyeur planétaire à billes PM 100 de marque <<RETSCH>> (Figure 4.3). Parmi ces caractéristiques, on peut citer :

- La PM100 garantit un fonctionnement calme et sure avec une compensation maximale de vibrations.
- Son domaine d'application est très varié : broyage, mélange, homogénéisation, mécanosynthèse.
- La matière chargée peut être tendre, dure, cassant, fibreux, sec ou humide.
- La granulométrie initiale maximale est de 10 mm.
- Vitesse de rotation de la roue solaire entre 100 et 650 tr/min.
- Tailles des bols de broyage 12, 25, 50, 80, 125, 150 cm^3



Figure 4.3. Broyeur mécanique de marque RETSH

Pour réussir la manipulation et avoir un mélange homogène, on utilise un bol de broyage d'une taille de $25cm^3$, on choisit une vitesse de rotation de 300 tr/min pour une durée de 30 min.

4.5. Analyse par diffraction des rayons x (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) représente la technique traditionnelle et longuement éprouvée d'identification des matériaux. Le diffractomètre de rayon X est utilisé dans des domaines très variés comme la chimie, la physique, la métallurgie.... Etc. Parmi ces applications les plus importants on cite :

- La détermination très précise des structures cristallines à partir de la diffraction grammes : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de 10⁻³ nm.
- La détermination des constituants d'un matériau, la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.
- Le suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique,...), lorsque ces traitements influent sur la structure. [55]

Dans notre cas l'analyse de notre mélange de poudre par DRX est une étape primordiale avant de commencer le compactage, car elle nous permet de déterminer la composition de notre mélange et de s'assurer de la présence de la phase intermétallique Mg₂Si. Dans cette partie nous allons expliquer le principe physique de DRX ainsi que le type de diagramme à obtenir, quant au matériel utilisé il ne sera pas présenté car l'analyse n'a pas été effectuée au sein du laboratoire de notre Ecole.

4.5.1. Principe de DRX :

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

Loi de Bragg : Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance inter réticulaire »), alors les interférences sont constructives si $2 d \sin \theta = n \cdot \lambda$.

Ou :

θ : est la moitié de la déviation,

n : est un nombre entier « ordre de diffraction »,

λ est la longueur d'onde des rayons X.

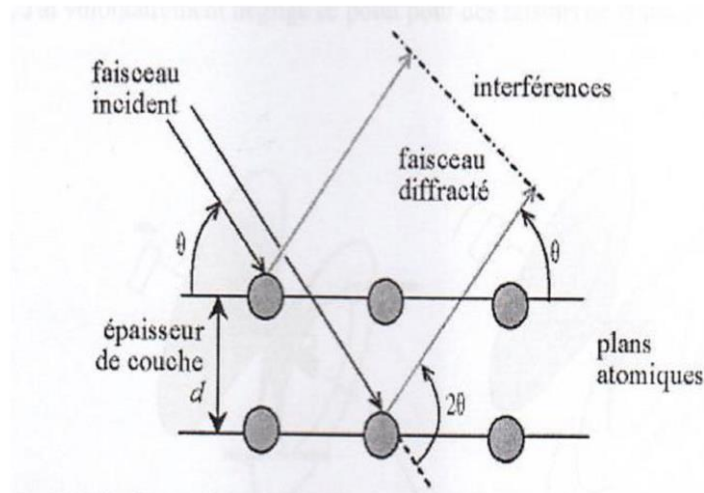


Figure 4.5. Schéma de la loi de BRAGG

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de BRAGG BRENTANO , Le faisceau de rayons X émis par le tube est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité . Le détecteur effectue un déplacement 2θ tandis que celui de l'échantillon est θ , les rayons collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $i=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse. [55]

4.5.2. Le diffractogramme de DRX :

L'analyse par DRX donne une courbe $i=f(2\theta)$ qui va nous permettre de déterminer les natures de phases présentes dans le matériau ainsi que leur teneur .Le diffractogramme diffère d'une phase à l'autre. Il s'agit donc d'une véritable signature de la phase. Pour chaque phase pure, on peut ainsi constituer une fiche, une liste de pic ($2\theta, i$) On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatisée à toutes les fiches de la base de données pour pouvoir déterminer la composition. La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Powder diffraction file (PDF) de l'ICDD, avec plus de 26 150 000 fiches. [55]

4.6. Compactage :

Le compactage est l'étape de l'élaboration qui consiste en l'application d'une pression à l'aide d'un poinçon sur la poudre afin d'obtenir un comprimé solide de meilleure densification possible. Dans ce qui suit nous allons présenter le matériel à utiliser pour réaliser cette manipulation, puis nous expliquerons la procédure expérimentale à suivre pour avoir des résultats satisfaisants.

4.6.1. Matériels utilisés :

Presse hydraulique :

Dans cette manipulation nous avons utilisé une presse hydraulique de la marque «JONNESWAY» (figure.4.6). Cette presse fonctionne avec le principe de pascal, c'est-à-

dire un système constitué de deux pistons, un avec une petite surface et un avec une grande surface qui permet d'accroître la force, par exemple si la grande surface est dix fois supérieure à la petite surface, une force appliquée sur la petite surface va provoquer une force dix fois supérieure sur la grande surface mais le petit piston doit se déplacer d'une distance dix fois supérieure à la distance de déplacement de grand piston. La presse hydraulique Jonnesway est caractérisée par : un système hydraulique qui fonctionne au 'Jack Oil', la charge maximale qu'elle peut atteindre est de 30 tonnes et elle dispose d'un cadran qui exprime la pression de système. Pour fonctionner cette presse il suffit de fermer la vanne de dépression et d'actionner son levier pour que le poinçon (de grande surface) commence à descendre jusqu'à ce qu'il rencontre une résistance (dans notre cas la matrice) pour qu'il puisse exercer une pression.

Les différents composants de la presse hydraulique que nous allons utiliser sont présentés dans la figure ci-dessous.



Figure 4.6. Presse hydraulique de marque JONNESWAY

- (1) Levier de pression qui permet d'injecter la pression dans le système lorsqu'il est animé d'un mouvement verticale.
- (2) Réservoir contenant le fluide de pression
- (3) Vanne de dépression
- (4) Cadran indicateur de pression en Pa
- (5) Tuyau transportant le fluide 'Jack Hose'
- (6) Poinçon de la presse
- (7) Support métallique pour pose la matrice

Matrice de compactage

La matrice de compactage c'est le moule qui va contenir la poudre dans lequel elle sera comprimée, elle est fabriquée en acier par usinage mécanique. Les différentes composantes de la matrice de compactage sont présentées dans la figure ci-dessous.

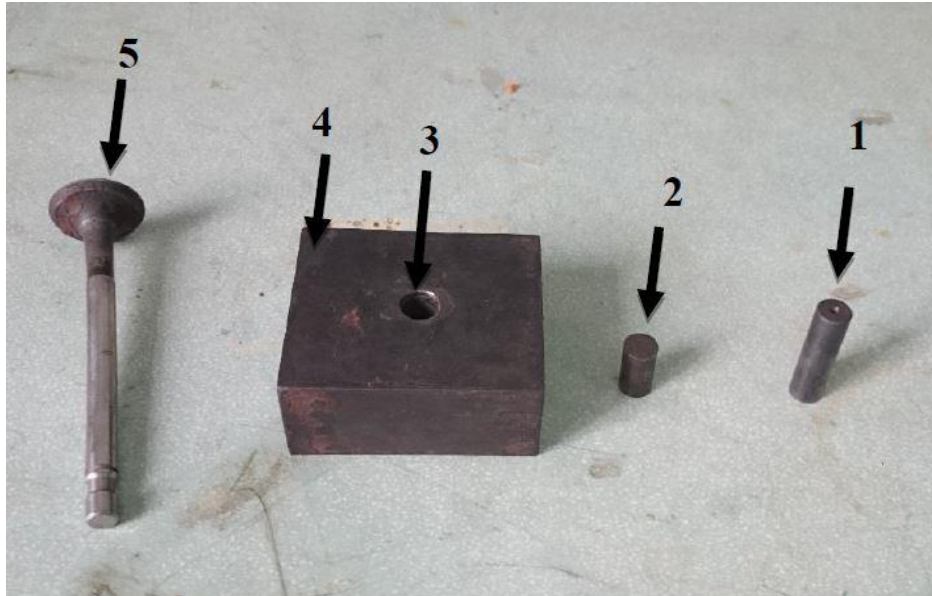


Figure 4.7. Composants de la matrice de compactage.

- (1) poinçon supérieur de compactage de diamètre 1 cm
- (2) poinçon inférieur de compactage de diamètre 1 cm
- (3) Trou d'introduction de la poudre de diamètre 1cm (un écart de 1mm a été ajouter pour faciliter l'introduction des Poinçons lors de compactage)
- (4) Matrice de compactage de dimensions 8×7×5 cm
- (5) Poinçon d'éjection

4.6.2. Procédure expérimentale :

Pour réaliser correctement l'opération de compactage, on commence par introduire le poinçon inférieur dans la matrice puis on verse la poudre le trou qui sera fermé par le poinçon supérieur, ensuite nous poserons le tout sur le support métallique d'une façon à ce qu'il soit uniaxial avec le levier de pression de la presse hydraulique. Après avoir vérifié que la vanne de dépression est bien fermée, on pourra donc commencer le compactage en animant le levier de la presse par un mouvement vertical, et par conséquent le poinçon de la presse va descendre jusqu'à son contact avec le poinçon supérieur de la matrice. Nous continuons le compactage jusqu'à atteindre la pression désirée, puis on ouvre la vanne de dépression pour relâcher la pression, on répète la même manipulation en inversant la matrice afin de réaliser un compactage double action qui va augmenter d'une façon remarquable la densité de notre comprimé. Pour finir on retire notre comprimé de la matrice à l'aide de poinçon d'éjection, on enduit ce dernier avec de la graisse qui sert comme lubrifiant qui facilite l'éjection de comprimé.

Concernant la pression de compactage, il faut noter que la pression affichée par la presse P_{sys} est différente de celle réellement exercé sur l'échantillon P_{ech} , en effet la pression affichée est celle du fluide circulant dans le système hydraulique de la presse, donc il est nécessaire d'effectuer une conversion pour trouver la pression réelle appliquée sur l'échantillon. La conversion est très simple, Comme le fluide dans la presse circule à travers un tuyau de section S_{sys} , en connaissant le diamètre $\varnothing_T = 0,635cm$ de tuyau et celui du comprimé $\varnothing_{ech} = 1cm$ on peut déterminer facilement la pression réelle appliquée sur l'échantillon en appliquant seulement la loi suivante :

$$P_{ech} \cdot S_{ech} = P_{sys} \cdot S_{sys} \quad (4.3)$$

$$P_{ech} = \frac{P_{sys} \cdot S_{sys}}{S_{ech}} = P_{sys} \frac{\varnothing_T}{\varnothing_{ech}} = 0,635 \cdot P_{sys}$$

Les pressions de compactage choisies pour l'élaboration de notre matériau sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.4. Nombre d'échantillons compactés selon les pressions exercés

Nombre d'échantillons	Pression de compactage (système) MPa	Pression de compactage (échantillon) MPa
2	40	25,4
11	45	28,575
2	50	31,75
11	55	34,925
2	60	38,2

Il est à noter que le choix des pressions de compactage a été fait d'une façon à ce que les échantillons compactés aux plus basse pressions (40MPa) ne soient pas friables et ne risquent pas de s'effriter au cours des manipulations suivantes, et que ceux compactés aux plus hautes pressions ne se brisent pas lors de leur éjection. Quant au nombre d'échantillons pour chaque pression, il a été choisi selon une logique qui nous permettra d'étudier l'influence de la pression de compactage et des différents paramètres de frittage sur la densité et la résistivité électrique de notre matériau.

4.7. Caractérisation à vert :

La caractérisation à vert consiste à calculer le taux de densification de notre matériau après l'étape de compactage. Il est calculé par la formule suivante :

$$d(\%) = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Où : ρ_{th} est la masse volumique théorique du composé Mg_2Si , elle est de $1,88 \text{ g.cm}^{-3}$ dans les conditions standards de température et de pression, ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale de notre échantillon, on peut la calculer en deux simples étapes : pesée de la

masse de l'échantillon à l'aide d'une balance de précision électronique, et calcule de volume par mesure des dimensions de notre comprimé, ensuite on divise la masse par le volume.

Sachant que nos échantillons ont une forme parfaitement cylindrique, il suffit d'utiliser un pied à coulisse électronique pour mesurer le diamètre D et l'épaisseur e de chaque échantillon pour trouver son volume.

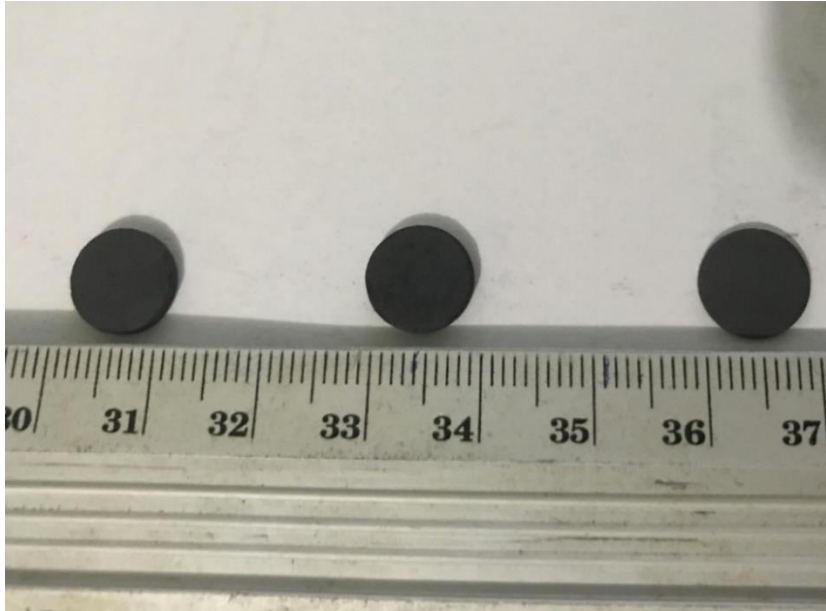


Figure. 4.8. Forme des échantillons après compactage

$$V = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 e \quad (4.5)$$

Puis on obtient :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{v} = \frac{4m}{\pi D^2 e} \quad (4.6)$$

Le pied à coulisse utilisé dans cette manipulation est de type digital de marque «STAINLESS HARDENED», sa précision de l'ordre de centième de millimètre. Il est très facile à utiliser, il suffit seulement de fixer ses dents sur la dimension à mesurer et regarder l'afficheur électronique pour obtenir la valeur en centimètre. Pour plus de précision après chaque mesure nous avons effectué un tarage au zéro absolue.



Figure.4.9. Pied à coulisse digitale

4.8. Frittage :

Comme on a vu dans le chapitre 2, l'opération de frittage est la dernière et la plus importante étape de la phase de l'élaboration par métallurgie des poudres, cette étape consiste en l'apport d'une quantité de chaleur donnée durant un laps de temps afin d'obtenir un matériau avec une densité relative la plus grande possible, c'est-à-dire de rapprocher au maximum à la masse volumique théorique. Dans cette partie on va présenter le matériel utilisé ainsi que la procédure expérimentale suivie pour réaliser correctement l'opération de frittage.

4.8.1. Matériels utilisés :

- **Four électrique métallurgique :**

Le four utilisé est un four à résistance électrique de marque « CARBOLITE ENGINEERING SERVICES » (figure 4.9), la taille de sa chambre est de : 170mm×170mm×270mm. Ce four peut atteindre une température maximale de 1200°, sa puissance maximale est de 8 kW. Il est équipé d'un voyant d'alimentation qui s'allume lorsque le four est sous tension, et d'un interrupteur qui permet de couper l'alimentation vers le circuit de contrôle .Un interrupteur de chauffage peut également être utilisé pour débrancher l'alimentation des éléments chauffants.



Figure 4.10. Four de marque CARBOLITE ENGINEERING SERVICES

- **Pompe à vide :**

La pompe à vide utilisée est de marque << BEAUDOUIN MD1404 >> (figure 4.10). Nous avons utilisé sa fonction de génération de vide primaire. Elle est équipée d'un système d'anti-retour d'air breveté. Cette pompe nous permettra un vide primaire dans le four durant le frittage ceci pour éviter l'oxydation de notre composé.



Figure 4.11. Pompe à vide de marque BEAUDOUIN MD1404

4.8.2. Procédure expérimentale :

Pour réaliser l'opération de frittage, on commence par remplir une partie du tube en cuivre par une quantité de sable avant de placer le comprimé à fritter, on place un tuyau extensible en polymère à la pompe en utilisant un collier circonflexe métallique et une colle forte afin de maintenir l'étanchéité, puis on complète le remplissage de sable dans le tuyau en cuivre et on lie ce dernier avec le tuyau en polymère afin de former le circuit de pompage. Nous mettons en fonctionnement le four et le la pompe à vide, après environ 60 min (le temps pour établir un vide primaire) et après avoir assuré que le four a atteint la souhaité on introduit la partie du tuyau en cuivre qui contient l'échantillon dans le four. Lorsque le temps de frittage nécessaire est atteint nous éteignons le four et on attend que notre comprimé soit en température ambiante puis nous éteignons la pompe à vide et on récupère notre échantillon fritté. Le dispositif de frittage utilisé est présenté dans la figure ci-dessous.



Figure 4.12. Dispositif de frittage

- (1) Section du tube en cuivre introduite au four
- (2) Tube en cuivre
- (3) Tuyau de liaison en polymère
- (4) Pompe électrique
- (5) Four électrique

4.8.3. Choix des paramètres de frittage :

Pour la température de frittage elle doit être inférieure à la température de fusion des deux éléments constituant le composé ainsi que celle de composé Mg_2Si , et vu que le magnésium a la plus basse température de fusion qui est de $650^{\circ}C$, donc la température de frittage doit obligatoirement être inférieure à $650^{\circ}C$ on choisit $600^{\circ}C$ comme température maximale, quant à la durée max de 6h a été choisie ou d'importantes pertes en masse sont constatées à cause de grossissement important des grains, Pour la température et la durée minimales elles ont été sélectionnées suite aux résultats des expériences déjà réalisées sur l'élaboration du composé Mg_2Si .

4.9. Caractérisation après frittage :

Dans cette partie on va réaliser des mesures de la densité et de la résistivité électriques après frittage sur des échantillons élaborés à différents pressions de compactages et temperature et durés de frittage.

4.9.2. Densité :

Pour mesurer la densité (la masse volumique expérimentale) après frittage, on a besoin simplement d'une balance de précision et d'un pied à coulisse, la procédure de cette étape a été déjà définie dans la section 7 de ce même chapitre, donc il est inutile d'en reparler ici.

Cependant nous devons faire la remarque qu'après le frittage, la forme des échantillons a été légèrement modifiée, et elle ne devient plus parfaitement cylindrique, malgré ça la méthode reste efficace pour étudier l'influence des paramètres de frittage sur la densité.

4.9.3. Résistivité électrique :

La détermination de la résistivité électrique est une mesure très importante pour avoir des renseignements sur l'efficacité thermoélectrique de notre matériau. Pour réaliser cette mesure nous avons utilisé la méthode des quatre points. Nous allons décrire la procédure expérimentale ainsi que le matériel utilisé dans ce qui suit.

4.9.3.1. Procédure expérimentale :

La méthode des quatre points consiste à brancher l'échantillon étudié en série avec un générateur de courant continu, fixer l'intensité du courant traversant l'échantillon et puis calculer la tension à ses bords en utilisant un multimètre.

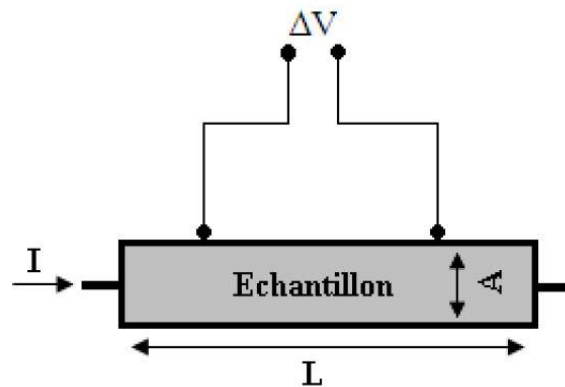


Figure 4.13. Montage utilisée pour mesurer la résistivité électrique.

Après avoir effectué cette manipulation on peut calculer la résistivité électrique de notre matériau en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad (4.7)$$

Ou :

- ρ : La résistivité électrique
- U : La tension aux bords de l'échantillon
- I : L'intensité du courant
- A : La section de l'échantillon
- L : L'épaisseur de l'échantillon

4.9.3.2. Matériels utilisés :

- **Générateur de courant**

Nous avons utilisé un générateur de courant continu de marque « TDK-LAMBDA » (figure 9.14), parmi ces caractéristiques, on peut citer :

- Génération de courant continu et de tension continue

- Tension maximale de 8 volts
- Courant maximum de 4 ampères
- Mémoire des derniers réglages effectués
- Cadran d'affichage digital
- Microprocesseur de contrôle embarqué



Figure 4.14. Générateur de courant continu TDK-LAMBDA

- **Multimètre**

Le multimètre utilisé est de marque « BK PRECISION 2831E » (figure 4.15), c'est un multimètre de haute précision, il permet d'effectuer des mesures stables et rapides, parmi ces caractéristiques, on peut citer :

- Cadence de mesure maximum de 25 mesures par secondes
- Précision en tension de 0.03%
- Tension continu de 10 à 1000 Volts
- Tension alternative efficace de 10 à 750 Volts, crête de 1000 Volts
- Courant continu de 100 nA à 20 A
- Courant alternative efficace de 100 nA à 20 A
- Résistance de 10 à 20 Ohm
- Fréquence de 5Hz à 1MHz



Figure 4.15. Multimètre de marque BK PRECISION

Chapitre 5

Résultats et Interprétation

5.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus lors de la caractérisation de la taille des poudres, ainsi que ceux concernant la caractérisation des comprimés avant et après frittage (densité et résistivité électriques). Ces résultats seront exposés sous formes de tableaux et de graphes afin de faciliter l'étude de leurs variations. Les résultats seront suivis par des interprétations et des discussions rigoureuses en se basant sur la bibliographie et les connaissances acquises durant notre cursus.

5.2. Caractérisation de la taille de poudres :

Les résultats obtenus lors de la caractérisation de la taille des poudres par tamisage sont résumés dans les tableaux ci-dessus (tableau 5.1, tableau 5.2)

5.2.1. Poudre de Magnésium (Mg) :

Tableau.5.1. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Magnésium (Mg)

Ouverture de tamis (μm)	Masse de refus (g)	Fraction massique (%)
250	0,236	0,7866
200	1,0231	3,4104
140	9,5663	31,8888
112	10,478	34,9279
75	3,7963	12,6547
56	2,0136	6,7122
40	1,1236	3,7454
25	1,0863	3,6211
Assiette	0,6757	2,2524
Totale	29,9989	100

Le diamètre moyen des particules calculé par l'équation (3.6) est :

$$d_{moy1} = 127,3448 \mu\text{m}$$

A partir du tableau (5.1) on trace la courbe de distribution des tailles :

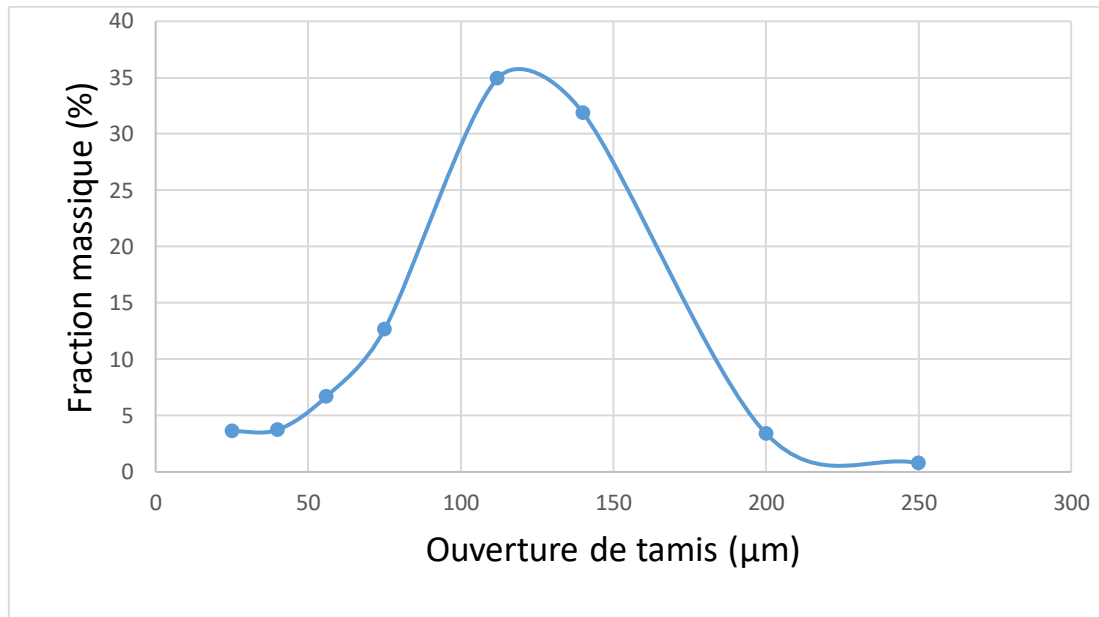


Figure.5.1. Courbe de distribution des tailles de la poudre de Magnésium (Mg)

A partir de la figure (5.1) on remarque que le graphe de distribution de la taille des poudres de magnésium est en forme de cloche, en plus le diamètre moyen calculé inférieur à 150μm, donc on peut conclure que la poudre de magnésium à notre disposition est adéquate pour la fabrication du composé Mg₂Si par compactage.

5.2.2. Poudre de Silicium (Si) :

Tableau.5.2. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Silicium (Si)

Ouverture de tamis (μm)	Masse de refus (g)	Fraction massique (%)
250	0,9822	4,9136
200	1,1546	5,776
140	2,974	14,8778
112	4,8133	24,0792
75	5,9431	29,7312
56	3,1796	15,9064
40	0,5317	2,6599
25	0,2961	1,4812
Assiette	0,1148	0,5743
Totale	19,9894	100

Le diamètre moyen des particules calculé par l'équation (3.6) est :

$$d_{moyz} = 120,9368\mu\text{m}$$

A partir du tableau (5.2) on trace la courbe de de distribution des tailles :

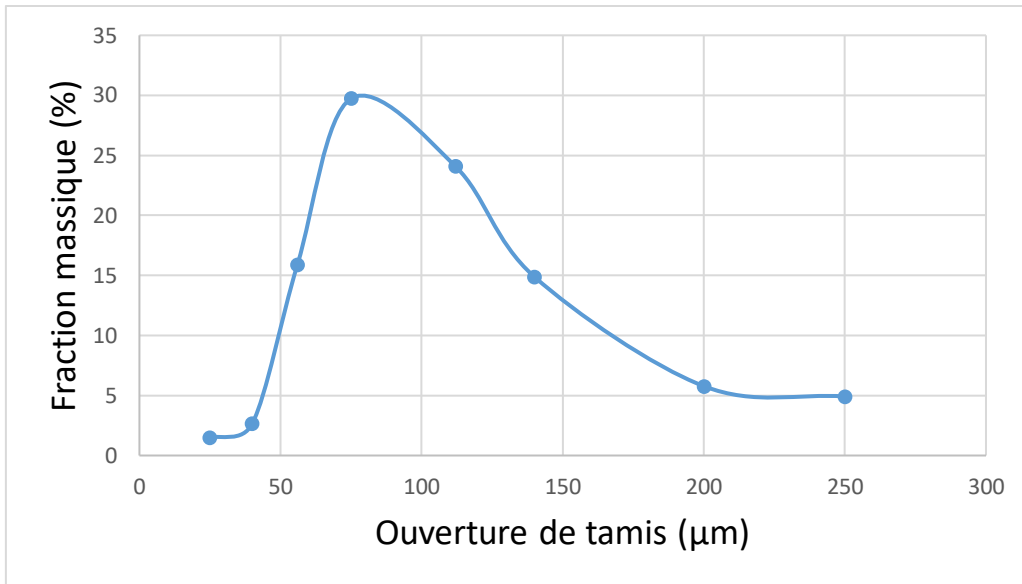


Figure.5.2. Courbe de distribution des tailles de la poudre de Silicium (Si)

A partir de la figure (5.2) on remarque que le graphe de distribution de la taille des poudres d est en forme Silicium est en forme de cloche, en plus le diamètre moyen calculé inférieur à 140µm, donc on peut conclure que la poudre de magnésium à notre disposition est adéquate pour la fabrication du composé Mg2Si par compactage.

5.3. Analyse par DRX :

Le diffractogramme X obtenue lors de l’analyse de notre mélange de poudre de Mg2Si est présenté dans la figure ci-dessous.

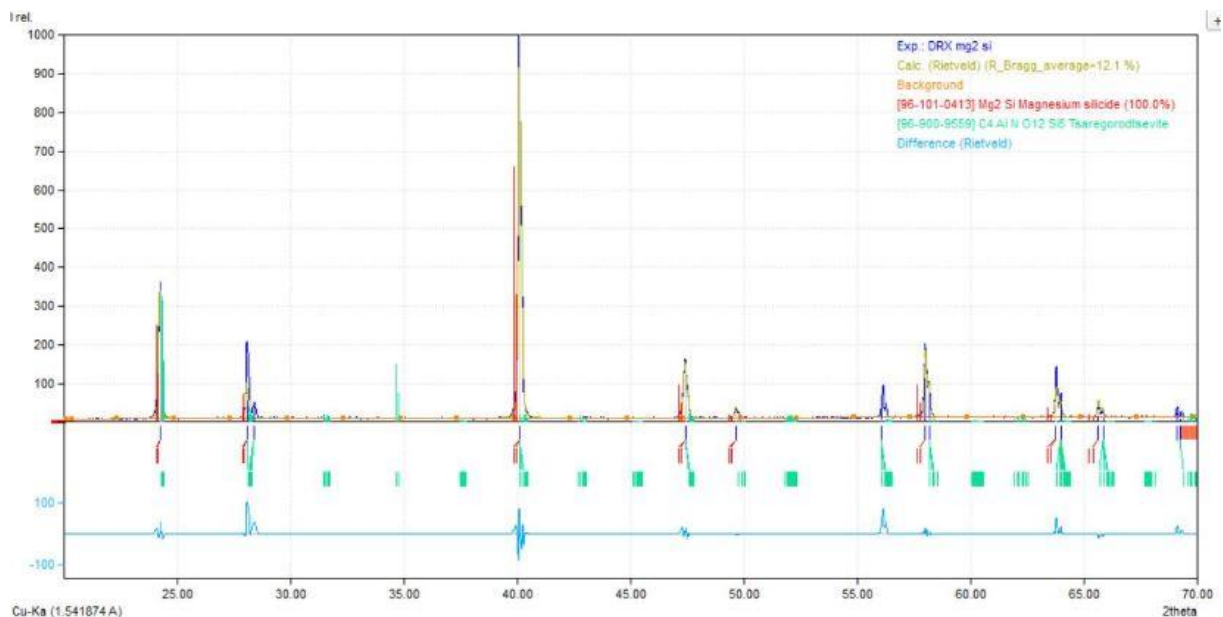


Figure 5.3. Diffractogramme X d’un échantillon de poudre de Mg2Si.

En utilisant le Logiciel MATCH on a conclu que les pics présents dans le diagramme qu'on a obtenu correspondent bien à ceux du composé Mg₂Si.

5.4. Caractérisation à vert :

Les résultats obtenus lors de la caractérisation à vert sont résumés dans le tableau ci-dessous

Tableau.5.3. Variation de la densité à vert en fonction de la pression de compactage.

Pression de compactage (MPa)	40	45	50	55	60
Masse de comprimé (gr)	0,533	0,532	0,540	0,551	0,558
Epaisseur de comprimé (mm)	4,98	4,97	4,98	4,97	4,97
Diamètre de comprimé (mm)	9,98	9,96	9,97	9,97	9,96
Volume de comprimé (cm ³)	0,389	0,387	0,388	0,388	0,387
Densité expérimentale (g/cm ³)	1,370	1,376	1,393	1,422	1,444
Taux de densification (%)	72,872	73,191	74,095	75,638	76,808

A partir de tableau ci-dessus on trace la courbe d'influence de la pression de compactage sur la densité à vert.

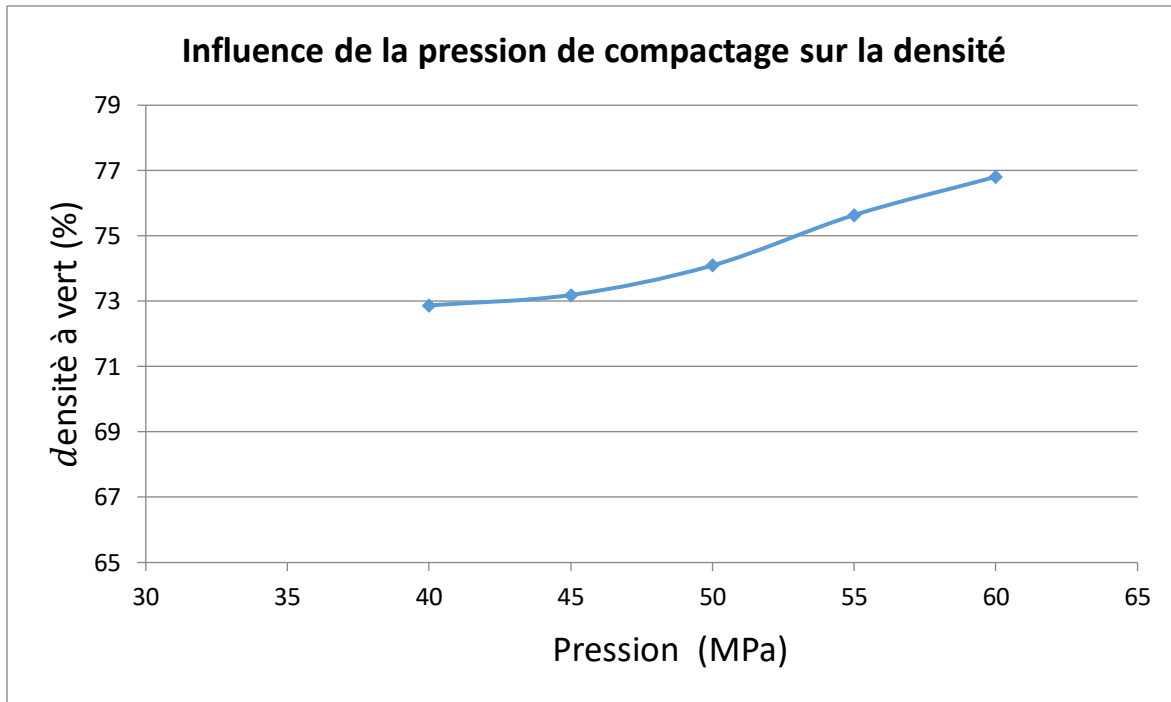


Figure.5.4. Influence de la pression de compactage sur la densité à vert.

A partir de graphe ci-dessus nous remarquons que plus la pression de compactage est grande plus on a une augmentation de la densité à vert, ce qui est tout à fait en accord avec la théorie, car si on augmente les contraintes appliquées les particules qui sont bloquées les une par les autres vont subir des déformations plastiques encore plus grandes ce qui va provoquer un rapprochement entre eux et une augmentation de nombres de surface de contact, et donc un remplissage des porosités ce qui implique une meilleure densification de la matière.

5.5. Densité frittée :

Les résultats obtenus lors de la mesure des densités sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

5.5.1. Influence de la pression de compactage sur la densité fritté :

Pour un temps de frittage $t_1 = 3h$ et une température $T_1 = 500\text{ °C}$

Tableau 5.4. Densité fritté en fonction de pression de compactage pour un frittage à 500 °C pendant 3h

Pression (MPa)	$d_{\text{Frittée}} (\%)$
40	77,482
45	78,813
50	79,625

55	81,988
60	83,459

Pour un temps de frittage $t_2=5h$ et une température $T_2=550\text{ °C}$

Tableau 5.5. Densité frittée en fonction de pression de compactage pour un frittage à 550 °C pendant 5h

Pression (MPa)	$d_{\text{Frittée}} (\%)$
40	78,879
45	79,456
50	82,144
55	83,697
60	86,152

A partir des tableaux ci- dessus on peut tracer les courbes de variation de la densité frittée en fonction de la pression de compactage.

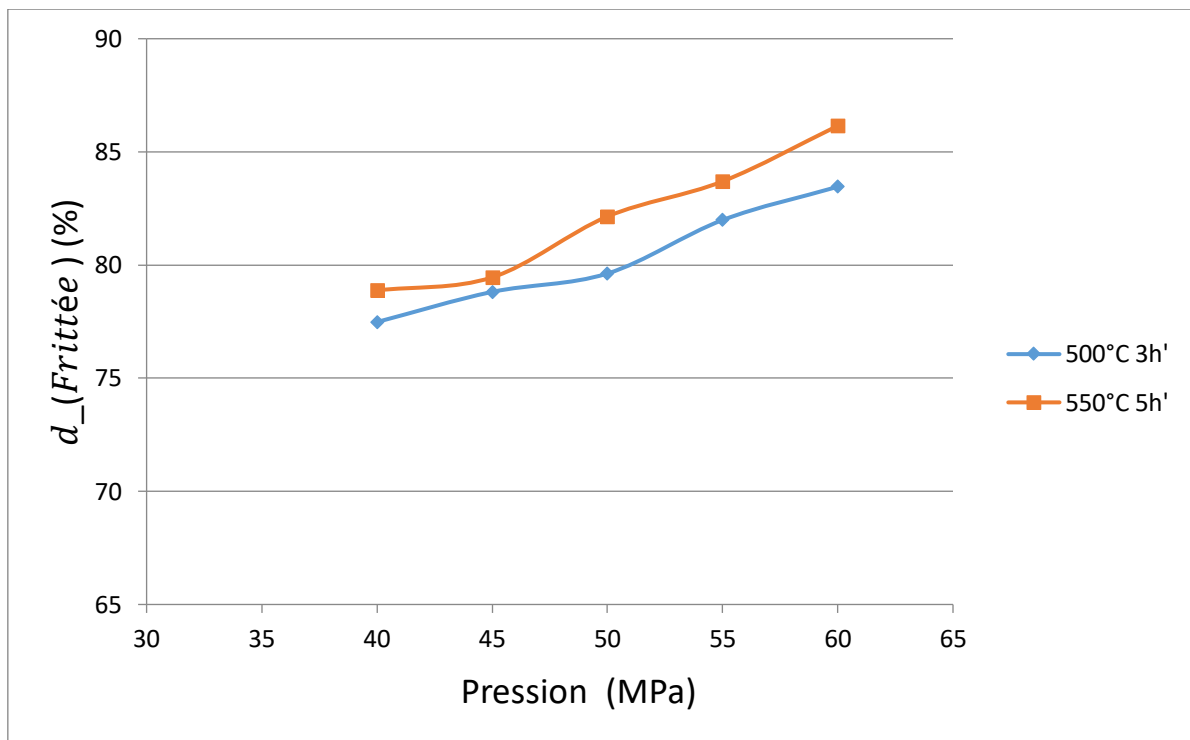


Figure 5.5. Influence de la pression de compactage sur la densité frittée.

A partir des courbes ci-dessous, on remarque que plus la pression de compactage est grande plus notre composé fritté est dense, ceci est tout à fait en accord avec la théorie, car comme on a déjà vu dans la partie (5.3), plus la pression de compactage est grande plus les particules subissent de grandes déformations plastiques (dislocations), ces dislocations

permettent aux particules d'emmagasiner une plus grande énergie, cette dernière va provoquer une meilleure diffusion lors du frittage est donc une meilleure densification de notre matériau.

5.5.2. Influence de temps de frittage sur la densité fritté :

Pour une pression de compactage $P_1=45\text{MPa}$ et une température $T_1=525^\circ\text{C}$

Tableau 5.6. Densité fritté en fonction de temps de frittage pour des échantillons compactés à 45MPa et fritté à 525°C

Temps de frittage (h)	$d_{\text{Frittée}} (\%)$
1h	79,494
2h	79,914
3h	80,106
4h	80,639
5h	79,632

Pour une pression de compactage $P_2=55\text{MPa}$ et une température $T_2=575^\circ\text{C}$

Tableau 5.7. Densité frittée en fonction de temps de frittage pour des échantillons compactés à 55MPa et fritté à 575°C

Temps de frittage (h)	$d_{\text{Frittée}} (\%)$
1h	81,561
2h	82,362
3h	82,941
4h	85,915
5h	84,317

A partir des tableaux ci- dessus on peut tracer les courbes de variation de la densité fritté en fonction de temps de frittage.

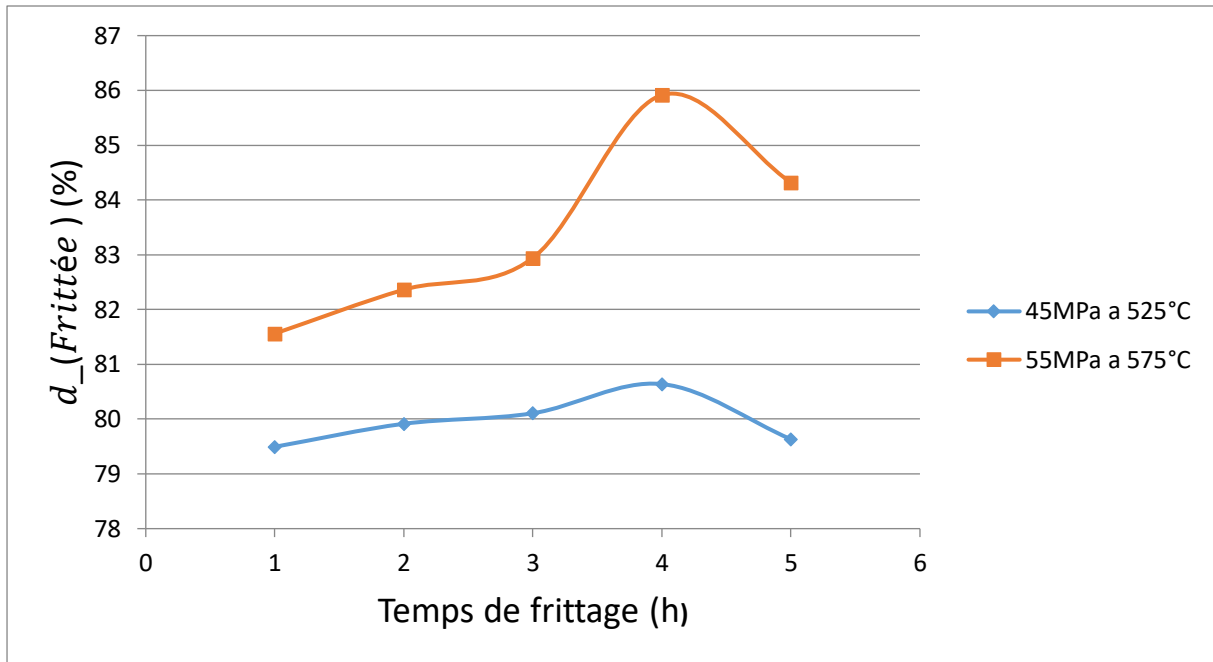


Figure 5.6. Influence de temps de frittage sur la densité fritté.

D'après la courbe de la figure (5.6) entre 1h et 4h de frittage on remarque que la densité frittée augmente avec la durée de frittage, ceci est toute a fait en accord avec la théorie, Comme on vu dans le chapitre trois le frittage en phase solide se fait en plusieurs étapes, la première étape qui correspond à la formation et la croissance des ponts, ensuite vient l'étape ou l'élimination des porosités et la densification commence, c'est ça ou le temps de frittage joue un rôle très importants car plus en avance dans le temps plus la densification est meilleur ce qui justifier les résultats obtenus. A partir de 4h de frittage on remarque qu'il y a une diminution de la densité fritté, ceci est expliquer par le grossissement exagérés grains qui provoque une dèdensification de matériau

5.5.3. Influence de la température de frittage sur la densité fritté :

Pour une pression de compactage $P_1=45\text{MPa}$ et un temps de frittage $t_1=2\text{h}$

Tableau 5.8. Densité fritté en fonction de température de frittage pour des échantillons compactés 45MPa et fritté pendant 2h.

Température de frittage (°C)	$d_{\text{Frittée}}$ (%)
500	77,136
525	79,914
550	80,544
575	81,459
600	82,696

Pour une pression de compactage $P_2=55\text{MPa}$ et un temps de frittage $t_2=4\text{h}$

Tableau 5.9. Densité frittée en fonction de température de frittage pour des échantillons compactés 55MPa et fritté pendant 4h.

Température de frittage (°C)	$d_{\text{Frittée}}$ (%)
500	79,123
525	80,639
550	82,144
575	85,915
600	86,514

A partir des tableaux ci- dessus on peut tracer les courbes de variation de la densité frittée en fonction de température de frittage.

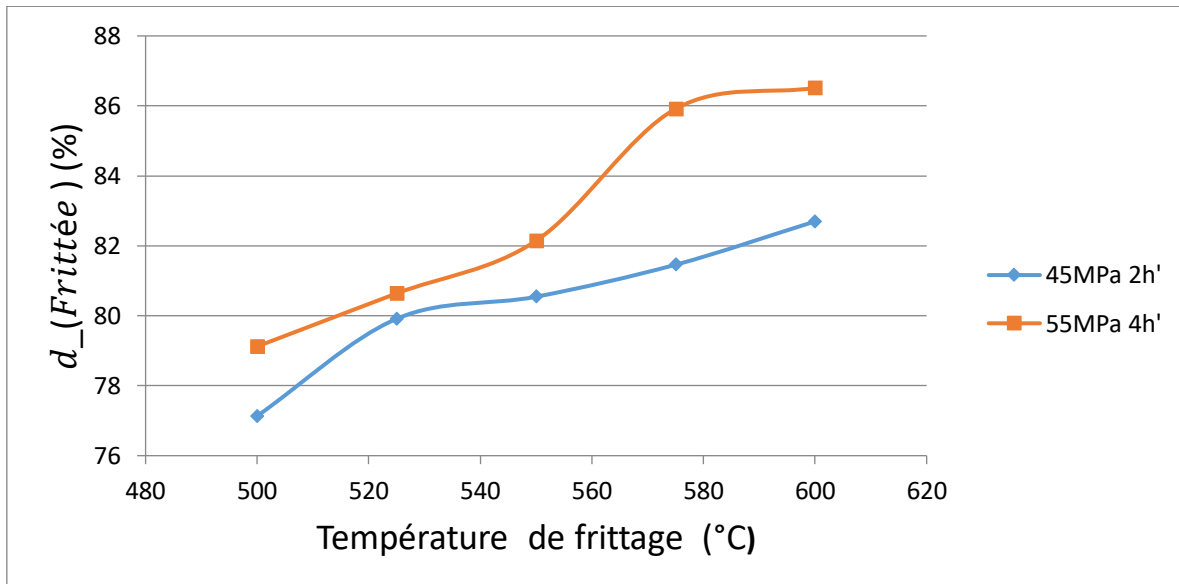


Figure 5.7. Influence de température de frittage sur la densité frittée

A partir des courbes de la figure (5.7) on remarque que la densité frittée augmente d'une façon considérable avec l'augmentation de la température frittage, cela est en accord avec la théorie car comme on a déjà vu dans la partie théorique, la température c'est le paramètre le plus important pour déclencher les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume, ces mécanismes étant ceux qui assurent la densification du matériau. Ainsi plus on augmente la température de frittage, plus la diffusion sera importante et la densification de notre matériau sera meilleur.

5.6. Résistivité électrique :

Dans cette partie on va étudier l'influence de la température de frittage sur la résistivité électrique :

Pour une pression de compactage $P_1=45\text{MPa}$ et un temps de frittage $t_1=2\text{h}$

Tableau 5.10. Résistivité électrique en fonction de température de frittage pour des échantillons compactés à 45MPa et frittés pendant 2h

Température de frittage (°C)	ρ (m Ω .cm)
500	2,783
525	2,123
550	1,878
575	1,369
600	1,008

Pour une pression de compactage P2=55MPa et un temps de frittage t2=4h

Tableau 5.11. Résistivité électrique en fonction de température de frittage pour des échantillons compactés à 55MPa et frittés pendant 4h

Température de frittage (°C)	ρ (m Ω .cm)
500	2,893
525	2,381
550	2,099
575	1,531
600	1,115

A partir des tableaux ci- dessus on peut tracer les courbes de variation de la résistivité électrique en fonction de température de frittage

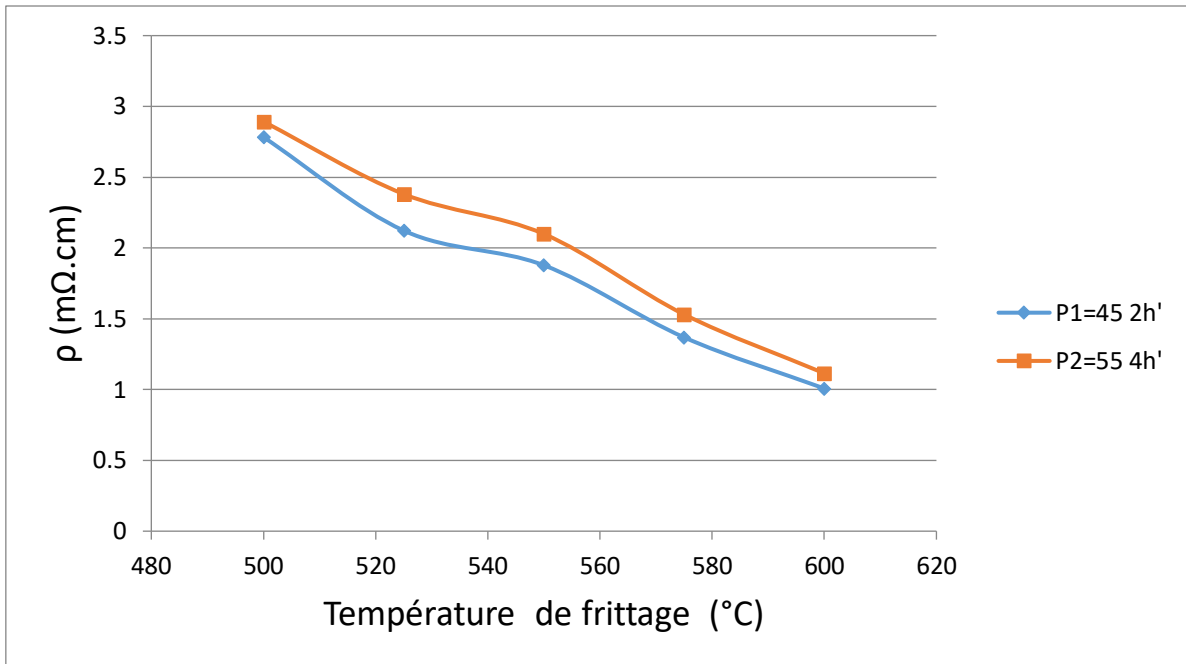


Figure 5.8. Influence de la température de frittage sur la résistivité électrique

A partir des courbes de la figure (5.8), on constate une diminution de la résistivité électrique en fonction de la température. En basant sur notre recherche bibliographique on peut justifier cela par la variation de la taille des grains en fonction de la température de l'élaboration, car plus la température de frittage est élevée plus les grains deviennent plus grands et donc le nombre de joints de grains (nocifs pour la conductivité électrique) diminue, ce qui implique une résistivité électrique plus faible.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

Dans ce travail nous avons élaboré le composé thermoélectrique Mg_2Si par la métallurgie des poudres, au début nous avons réalisé notre mélange stœchiométrique de poudre de Mg_2Si , puis nous avons procédé à un compactage à froid en matrice fermée ou nous avons varié la pression de compactage pour étudier son influence sur la densité à vert, ensuite nous avons effectué un frittage sous vide à différentes températures et durée pour étudier l'influence de ces derniers sur la densité frittée finale. En se basant sur les résultats obtenus après caractérisation de la densité et de la résistivité électrique. Nous pouvons conclure que :

- La pression de compactage joue un rôle très important pour la densification, plus la pression de compactage est grande plus la densité à vert et la densité frittée sont grandes. Cela est expliqué par l'augmentation des déformations plastiques qui vont provoquer le rapprochement entre les particules, et donc un remplissage des porosités et une meilleure densification.
- Le frittage sous vide permet d'améliorer considérablement la densité de composé Mg_2Si , les valeurs de densité obtenue pour les échantillons compactés et frittés sont très supérieures à celles des échantillons compactés non frittés.
- La densité frittée augmente considérablement avec l'augmentation de temps de frittage, mais à partir d'une certaine durée de frittage on aura une diminution de la densité qui est dû au grossissement exagéré des grains. Dans notre cas la diminution a été remarquée entre 5h et 6h de frittage.
- La température de frittage est un paramètre très important, elle permet de déclencher les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume qui vont assurer la densification du matériau, donc plus la température de frittage est grande plus on a une meilleure densification.
- La température est le paramètre de frittage le plus influent sur la résistivité électrique du composé final, plus elle est grande plus la résistivité est faible et donc la conductivité est meilleure, ceci est dû à la diminution de nombre de joints de grains nocif pour la conductivité électrique.
- La meilleure densité frittée obtenue est de 86,514 % a été atteinte après frittage à $600^{\circ}C$ pendant 4h pour un échantillon compacté à 55 MPA

- La meilleure valeur de résistivité électrique obtenue est de 1,008 m Ω .cm atteinte après 2h de frittage à 600°C d'un échantillon compacté à 55 MPa.

Pour la suite de travail et afin d'approfondir et d'enrichir les recherches sur le sujet, nous avons quelques recommandation et perspectives pour des travaux ultérieurs :

- Analyse des microstructures par des techniques avancées (DRX, microscopie électronique à balayage MEB ou à transmission MET).
- Utilisation de technique de compactage à chaud pour améliorer la densité à vert.
- Réalisation d'un frittage sous pression pour augmenter la densité frittée.
- Acquisition de matériel scientifique pour le calcul de la conductivité thermique et du coefficient de Seebeck
- Etude de la variation de la conductivité thermique et de coefficient de Seebeck en fonction de la pression de compactage et des paramètres de frittage.
- Dopage du matériau pour améliorer ses propriétés thermoélectriques.

Références bibliographiques :

- [1] M.A. Korzhuyev et I.V. Katin «Formal analysis of Galvani and Volta experiments related to thermoelectricity », Journal of Thermoelectricity, no 1, Moscow, Russia, p. 11, 2009.
- [2] D.M. Rowe « CRC Handbook of thermoelectrics » Cardiff, Wales, p.1, 1995.
- [3] L.D. Patino Lopez «Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et modélisation »Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, France, p.13, 6 février 2014.
- [4] H.J. Goldsmid « Introduction to thermoelectricity » Springer series in materials science, Australia, p.1, juin 2009.
- [5] C.B. Vining « Semiconductor are cool » Nature, pp. 577, 578, 2001.
- [6] A.F. Loffe « Semiconductor thermoelements, and thermoelectrics cooling » first ed. info-search ltd, London, United Kingdom, 1957.
- [7] J. Mao, Z. Liu and Z. Ren « Size effect in thermoelectric materials » Review article, Quantum Materials .ed, 9 décembre 2016.
- [8] I.M. Abdel-Motaleb et S.M. Qadri, « Thermoelectric devices : Principles and future trends » Department of Electrical Engineering, Northern Illinois University, DeKalb, USA, pp. 2,3.
- [9] J. YANG « Thermoelectric properties of CoSb₃ based skutterudites »Thèse de Doctorat, Boston College, Boston, USA, pp. 4, 5, Aout 2010.
- [10] H. Le-Quoc « Matériaux thermoélectriques du type Mg₂Si-Mg₂Sn élaborés en couche minces par co-pulvérisation assisté par plasma » Thèse de Doctorat. Université de Grenoble, Grenoble, France, p.8, 2011.
- [11] D. Boudemagh « Synthèse et étude des matériaux thermoélectriques du système Mg₂Si (1-x)Sn(x) » Thèse de Doctorat. Université de Grenoble, Grenoble, France, pp. 22, 24, 30 mars 2011.
- [12] A. Cook « Use of deep eutectic solvents (DESs) for the preparation of thermoelectric materials » Departement of Chemistry, University of Leicester, Leicester, p.8, December 2015.
- [13] S. Ferhat « Générateurs thermoélectriques imprimés sur substrat souples à base de matériaux hybrides pour des applications autour de la température ambiante » Thèse de Doctorat. Université de Limoges, Limoges, France, 12 juin 2018.
- [14] R.B. Jonas « La thermoélectricité » Etude bibliographique, Institut Universitaire de Technologie de Saint-Nazaire, France, pp. 15,16, 26 mai 2008.
- [15] J.R. Sootsman Yang « Synthesis and characterization of composite thermoelectric materials »Thèse de Doctorat, Northwestern University, Chicago, USA, p. 31, Décembre 2009.

- [16] Y. Bouyrie « Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraèdres pour la conversion d'énergie par effet thermoélectrique » Thèse de Doctorat. Université de Lorraine, Nancy, France, p.5.
- [17] A. Kallel « Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting » Thèse de Doctorat. Université de Grenoble, Grenoble, France, p. 13, 10 mars 2015.
- [18] T.M. Tritt « Thermoelectric materials : Principles, Properties, and applications » Encyclopedia of Materials : Science and Technology, p. 3, 2002.
- [19] B. Zouak « Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et application photovoltaïque-thermoélectricité » Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, p. 10, 24 mai 2012.
- [20] C. Chubilleau « Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites » Thèse de Doctorat. Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, p. 15, 16, 17,18, 4 novembre 2010.
- [21] C. E. Housecroft et A. G. Sharpe « Inorganic Chemistry » Prentice Hall, 3^{ème} éd, pp. 305, 306, 2008.
- [22] T. Ismail et R. Abdelkrim « Etude Ab-initio des propriétés physique des semi-conducteurs Mg₂X (X= Si, Ge et Sn) » Mémoire de fin d'étude, Université Ahmed Draia, Adrar, Algérie, pp.23, 24, 24 mai 2017.
- [23] N. Morozova, S. V. Ovsyannikov, I. V. Korobeinikov et A. Karkin « Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg₂Si under pressure » Journal of Applied Physics, juin 2014.
- [24] A. A. Nayeb-Hashemi et J. B. Clark « Asm Handbook : Alloy Phase Diagrams » 10^{ème} éd, p. 1115, 15 juillet 1992.
- [25] V. K. Zaitsev, M. I. Federov, I. S. Eremin, E. A. Gurieva « Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg₂BIV compounds (BIV= Si, Ge, Sn) » Thermoelectric handbook : macro to nano , 2006.
- [26] D. Boudemagh « Synthèse et études des matériaux thermoélectrique du système Mg₂Si_{1-x}Sn_x » Thèse de Doctorat. Université Joseph-Fourier- Grenoble 1, Grenoble, France, p .29, 2011.
- [27] Q. Zhang, X. B. Zhao, H. Yin, T. J. Zhu « Thermoelectric performance of Mg₂(2x-1)Ca(x)Si compounds » Journal of Alloys Compounds 464, p. 9-12, 2008
- [28] M. Kubouchi, K. Hayashi, Y. Miyazaki « Quantitative analysis of interstitial Mg in Mg₂si studied by single crystal X-ray diffraction » Journal of Alloys Compounds 617, pp. 389-392, 2014.

- [29] J.I. Tani, H. Kido «Thermoelectric properties of Al-doped $Mg_2Si(1-x)Sn_x$ ($x < 0,1$) » Journal of Alloys Compounds 364, pp. 335-340, 2008.
- [30] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, L. Zhang « Fabrication and thermoelectric properties of $Mg_2Si(1-x)Sn(x)$ ($0 < x < 1$) solid solutions by solid state reaction and spark plasma sintering » Mater. Sci. Eng, B157. pp. 96-100, 2009.
- [31] R. Song, Y. Liu, T. Aizawa « Solide state synthesis and thermoelectric properties of Mg-Si-Ge System » J. Mater. Sci. Technol (Shenyang) 21, pp. 618-622, 2005.
- [32] G. S. Nolas, D. Wang, M. Beekman « Transport properties of polycrystalline $Mg_2Si(1-y)Sb(y)$ ($0 < y < 0,4$) » Phys. Rev B76, pp 1-6, 2007.
- [33] P. Verdier « Caractérisation de composés thermoélectriques à base de Mg_2Si extrudés à chaud » Mémoire de fin d'étude. Université de Montréal, Montréal, Canada, p.21, 22, 23, Mai 2018.
- [34] D. Bouvard « Métallurgie de poudres » Hermès Science Publications, p. 21, 2002.
- [35] D. Bouvard « Métallurgie de poudres » Hermès Science Publications, p. 23, 24, 25, 2002.
- [36] B. H. Kaye « Asm Handbook: Powder Metal Technologies and Applications » ASM International, pp. 159, 619, 01 juillet 1998.
- [37] F. Tümmeler, R. Oberacker « Introduction to powder metallurgy » Institute of Materials, p 9, 1993
- [38] C. Suryanarayana « Mechanical Alloying of Nanocrystalline Materials and Nanocomposites » Journal of Nanotechnology and Nanoscience, Madridge PUBLISHERS, pp. 129, 131, 11 Mars 2009.
- [39] G. Z. Chen, E Gordo « Direct electrolytic preparation of chromium powder » Metallurgical and Materials Transaction, 2004.
- [40] M. Mondet « Elaboration de composites base magnésium pour des applications d'allègement de structures et de protection balistique dans le secteur des transports » Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, pp. 37, 40, 11 avril 2017.
- [41] F. Tümmeler, R. Oberacker « Introduction to powder metallurgy » Institute of Materials, pp. 20, 21, 22, 23, 1993.
- [42] C. Chlique « Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive » Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, Renne, France, pp. 68, 69, 70, 12 Mars 2012.
- [43] A. Bounoua « Compressibilité de mélanges de poudres métalliques et céramiques » Diplôme d'études approfondies, Université de Poitiers, Poitiers, France, 1992

- [44] L. Olmos « Etude de frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète » Thèse de Doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, P. 25, 26, 2009.
- [45] A. Redjehta « Etude microstructurale et mécanique des alliages Cu-Zn frittés sous pression et par électrodéposition » Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux1, Bordeaux, France, p.13, 6 février 2014.
- [46] J. Dodds, G. Baluais « Caractérisation de la taille des particules » Sciences Géologiques, Bulletin, tome 45, Minéraux finement divisés, p. 94, 15 juin 2018.
- [47] Y. Trudel « Powder metal technologies and applications » ASM Handbook Committe. 1998.
- [48] M. E. Mellakh, B. Beloucif « Elaboration par métallurgie des poudres des composés thermoélectrique du système (Co, Sb, Sn) » Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algerie. 14 juin 2016.
- [49] F. Naimi « Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l'assemblage de matériaux métalliques par SPS » Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France, p.8, 2013.
- [50] S. Barache « Elaboration et Oxydation de l'alliage (Ni-11%Al) en masse » Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algerie, pp. 4, 5, 03 mars 2011.
- [51] A. Malinge « Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres » Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, France, pp. 30, 33, 14 décembre 2011.
- [52] S. Aroussi « Elaboration et caractérisation du composé NiAl par la méthode conventionnelle, SHS et explosion thermique » Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algerie, pp.15, 16, 2014.
- [53] G. Kuschznski « Mechanism of densification during sinternig of metallic particlles » Trans. AIME, 1949.
- [54] O. Morey « Rôle de l'azote dur l'élaboration (synthèse de poudre-frittage) et les propriétés diélectrique de solutions solides spinelles de type 'MgAlON' » Thèse de Doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, p.74, 10 février 201.
- [55] R. Jenkins, R. L. Synder «Introduction to X-ray Powder Diffraction» éd. Wiley Interscience, 1996.