

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

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 par métallurgie des poudres des composés
thermoélectriques du système (Co, Sb, Sn)

Bilal BELOUCIF

Mohammed Elamine MELLAKH

Sous la direction de Mr. A. DAIMELLAH

Présenté et soutenu publiquement le (14/06/2016)

Composition du Jury :

- | | | | |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|-----------|
| • Président | Mr. M. CHITROUB, | Professeur | ENP Alger |
| • Rapporteur/ Promoteur | Mr. A. DAIMELLAH, | Docteur | ENP Alger |
| • Examineur | Mr. M. KASSER, | Maitre de conférences A | ENP Alger |
| • Examineur | Mme. N. KECHOUD, | Maitre de conférences B | ENP Alger |

ENP (2016)

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

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 par métallurgie des poudres des composés
thermoélectriques du système (Co, Sb, Sn)

Bilal BELOUCIF

Mohammed Elamine MELLAKH

Sous la direction de Mr. A. DAIMELLAH

Présenté et soutenu publiquement le (14/06/2016)

Composition du Jury :

- | | | | |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|-----------|
| • Président | Mr. M. CHITROUB, | Professeur | ENP Alger |
| • Rapporteur/ Promoteur | Mr. A. DAIMELLAH, | Docteur | ENP Alger |
| • Examineur | Mr. M. KASSER, | Maitre de conférences A | ENP Alger |
| • Examineur | Mme. N. KECHOUD, | Maitre de conférences B | ENP Alger |

ENP (2016)

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu notre promoteur Mr. A. DAIMELLAH pour nous avoir fait confiance, nous avoir laissé toute la liberté de gérer et d'organiser ce travail et aussi pour ses conseils judicieux et son aide précieuse.

Nous remercions aussi Mr. M. CHITROUB notre président de jury et chef de département de Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir mis à notre disposition le laboratoire de physique des matériaux ainsi que tout le matériel nécessaire pour accomplir notre travail, ses suggestions et conseils nous ont beaucoup aidés.

Que Mr. A. KASSER, notre enseignant qui nous a initié à la métallurgie des poudres, trouve ici nos vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail, celui qui nous a inspiré par son esprit de recherche et sa patience pour la science. Sans ses connaissances en matière de MDP et ses directives nous n'aurons pas pu achever notre projet.

Nous tenons à remercier également Mme. N. KECHOUD pour nous avoir honoré par sa participation aux membres de notre jury, ainsi que les connaissances qu'elle nous a donnée à propos des matériaux non métalliques et propriétés physiques des matériaux qui nous ont beaucoup aidé lors de l'interprétation des résultats.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Ma grand-mère

Mes frères et mes sœurs

Mes tantes et mes oncles

Tous mes amis et tous mes collègues

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

Mohammed Elamine MELLAKH

Je dédie ce travail à mes parents, pour leurs sacrifices et encouragements tout au long de ma carrière, sans leurs efforts et soutiens je ne serai pas l'homme que je suis aujourd'hui. A toutes ma famille, mes frères Hakim & Aghiles et mon adorable petite sœur Amina, mon oncle Abdeslam.

A mes amies d'enfance Bilal et Amiroche que je n'oublierai jamais.

A tous mes camarades de département de GENIE DES MATERIAUX promotion 2013-2016 que j'ai partagé les bons moments de ma vie (Karim, Amine, Fadi, Mounaïm,...).

A mon binôme Lamine pour sa patience avec moi durant la réalisation de ce travail ainsi que son soutien dans mes moments de faiblesse.

Bilal BELOUCIF

الهدف من هذا العمل هو إعداد المادة الكهروحرارية CoSb_3 المنشطة بالقصدير Sn على شكل مركب $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$ (حيث $x=0.05; 0.1; \dots; 0.3$) بواسطة ميتالورجيا المساحيق. في البداية قمنا بتوصيف متوسط حجم المساحيق، ثم تم إعداد الخلائط بعد تحويل النسب الذرية إلى نسب كتلية، بعد ذلك قمنا بضغط المساحيق باردا بضغط متماثل قيمته 28 MPa من أجل تصليب المادة، ومن ثم قمنا بتلييد حراري حيث غيرنا العوامل لمعرفة تأثيرها على الكثافة النهائية. الكثافة القصوى التي حصلنا عليها هي 81% بعد تلييد تم في درجة حرارة 450°C ومدة قدرها 9سا، ولكن عند درجة حرارة 500°C وبعد 3سا من التلييد لوحظ تمدد في العينات نتيجة تطاير الأنتيمون وتأثير كركندل. المقاومة الكهربائية المتحصل عليها تغيرت من 4.698×10^{-3} أوم.سم من أجل $x=0$ إلى قيمة مثلى قدرت بـ 1.164×10^{-3} أوم.سم من أجل $x=0.2$.
الكلمات المفتاحية: الكهروحرارية، ميتالورجيا المساحيق، CoSb_3 ، التنشيط، الكثافة، المقاومة الكهربائية، القيمة المثلى.

Abstract

The aim of this work is to develop a thermoelectric material CoSb_3 alloyed with Sn, as a $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$ compound ($x=0.05; 0.1; \dots; 0.3$) by powder metallurgy. We started with a characterization of the average size of powders, then the mixtures were prepared after converting the atomic percentages to percentages by weight and cold compacted with a uniform pressure of 28 MPa to agglomerate the material, consolidation was made by a sintering treatment where parameters were changed to see their influence on the final density. A maximum density of 81% was reached at 450°C after 9 hours, but dedensification was observed at 500°C and 3 hours sintering caused by volatilization of Sb and the manifestation of the Kirkendall effect. The electrical resistivity went from $4.698 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ at the intrinsic state until an optimal value of $1.164 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ for $x = 0.2$.

Key words: thermoelectric, powder metallurgy; CoSb_3 , alloying, density, electrical resistivity, optimal value.

Résumé

Le but de ce travail est d'élaborer un matériau thermoélectrique CoSb_3 allié avec Sn, sous forme de composés $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.05; 0.1; \dots; 0.3$), par la métallurgie des poudres. Nous avons commencé par une caractérisation de la taille moyenne des poudres, ensuite les mélanges ont été préparés après avoir converti les pourcentages atomiques en pourcentages massiques puis compactés à froid à une pression uniforme de 28 MPa pour agglomérer le matériau, et la consolidation a été faite par un traitement de frittage où nous avons varié les paramètres pour voir leur influence sur la densité finale. Une densité maximale de 81% a été atteinte à 450°C après 9 heures, mais une dédensification a été observé à 500°C à partir de 3 heures de frittage causée par la volatilisation de Sb et la manifestation de l'effet Kirkendall. La résistivité électrique passe de $4.698 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ à l'état intrinsèque jusqu'à atteindre une valeur optimale de $1.164 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ pour $x=0.2$.

Mots-clés : thermoélectricité, métallurgie des poudres, CoSb_3 , alliage, densité, résistivité électrique, valeur optimale.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	16
Chapitre 1	19
1.1 Introduction	20
1.2 Historique	20
1.3 Effets thermoélectriques	22
1.3.1 L'effet Seebeck	22
1.3.2 L'effet Peltier	22
1.3.3 L'effet Thomson	23
1.4 Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	24
1.4.1 Modules à effet Peltier	26
1.4.2 Thermogénérateurs	27
1.4.3 Rendement de conversion	29
1.4.4 Facteur de mérite	31
1.5 L'univers des matériaux thermoélectriques et le choix de CoSb_3	32
1.5.1 Les matériaux conventionnels	33
1.5.2 Matériaux utilisés dans les dispositifs actuels	33
1.5.3 Nouveaux matériaux et voies de recherche	34
1.5.3.1 Structures de basses dimensionnalités	35
1.5.3.2 Identification et optimisation de nouveaux matériaux	35
1.5.3.3 Les skutterudites binaires MX_3	36
Chapitre 2	42
2.1 Introduction	43
2.2 Elaboration des poudres	43
2.2.1 Techniques mécaniques	43
2.2.1.1 Broyage	43
2.2.1.2 Mécanosynthèse	44
2.2.2 Techniques physiques	46

2.2.2.1	Atomisation par un fluide	46
2.2.2.2	Atomisation par électrode rotative	47
2.2.3	Technique chimique	48
2.2.4	Technique électrolytique	49
2.3	Caractérisation des poudres.....	50
2.3.1	Caractérisation quantitative	50
2.3.1.1	Technique de tamisage	50
2.3.1.2	Technique de sédimentation	51
2.3.1.3	Technique de microscopie	52
2.3.2	Caractérisation qualitative	52
2.3.2.1	Caractérisation de la forme des poudres.....	52
2.3.3	Coulabilité des poudres	53
2.3.4	Densité.....	53
2.4	Compactage des poudres	54
2.4.1	Mécanismes de compactage	54
2.4.2	Techniques de compactage.....	55
2.4.2.1	Compactage axial à simple et à double action.....	55
2.4.2.2	Compactage isostatique à froid (CIF).....	56
2.4.2.3	Compactage isostatique à chaud (CIC)	57
2.4.2.4	Rubber Isostatic Pressing (RIP).....	58
2.5	Frittage des poudres	59
2.5.1	Frittage en phase solide	59
2.5.1.1	Aspect thermodynamique de frittage.....	60
2.5.1.2	Aspect cinétique de frittage	61
2.5.1.3	Les stades du frittage	62
2.5.1.4	Les mécanismes de transport de matière	64
2.5.1.5	Paramètres influençant le frittage	65
2.5.2	Frittage en phase liquide.....	67
2.5.2.1	Les paramètres du frittage en phase liquide	67
2.5.2.2	Les étapes du frittage en phase liquide.....	68
	Chapitre 3	70
3.1	Introduction	71
3.2	But de travail	71

3.3	Matériaux utilisés	71
3.4	Caractérisation des poudres	73
3.4.1	Tamissage	73
3.5	Préparation des mélanges	74
3.6	Compactage	77
3.6.1	Matériels utilisés	77
3.6.2	Description de l'opération de compactage	79
3.7	Caractérisation à vert	80
3.8	Frittage	82
3.8.1	Matériels utilisés	82
3.8.2	Description de l'opération	84
3.8.3	Choix des températures et durées de frittage	85
3.9	Caractérisations après frittage	87
3.9.1	Observation métallographique des échantillons	87
3.9.2	Mesure de la résistivité	88
3.9.2.1	Principe de la méthode	89
3.9.2.2	Matériels utilisés	89
3.9.2.3	Montage et procédure de l'expérience	91
	Chapitre 4	92
4.1	Introduction	93
4.2	Caractérisation de la taille des poudres	93
4.2.1	Poudre d'Antimoine (Sb)	93
4.2.2	Poudre de Cobalt (Co)	94
4.2.4	Poudre d'Etain (Sn)	96
4.3	Caractérisation à vert	96
4.4	Densité après frittage	98
4.4.1	Influence de la quantité de Sn ajoutée (x)	98
4.4.2	Influence de la durée de frittage	100
4.4.3	Influence de la température	104
4.5	Résistivité électrique	107
4.6	Observation métallographique	109
4.6.1	Structure des comprimés intrinsèque (CoSb ₃ pure, x=0)	109
4.6.2	Structure des comprimés (x ≤ 0.25)	111

4.6.3 Structure des comprimés ($x \geq 0.25$).....	112
Conclusion générale	114
Références	117
Annexes	122

Table des figures

Figure 1.1. Schéma de l'expérience réalisée par Seebeck	21
Figure 1.2. Schéma de principe de l'effet Seebeck	22
Figure 1.3. Schéma de principe de l'effet Peltier	23
Figure 1.4. Schéma de principe de l'effet Thomson pour $\tau < 0$ (a) et $\tau > 0$ (b)	24
Figure 1.5. Thermocouple n et p configuré en mode génération d'énergie (a) et en mode réfrigération (b)	25
Figure 1.6. Représentation schématique d'un module thermoélectrique	25
Figure 1.7. Microprocesseur et glacière de camping équipés de modules à effet Peltier.	26
Figure 1.8. Représentation et description d'un RTG.....	27
Figure 1.9. Représentations de générateurs thermoélectriques équipant des prototypes de véhicule.	28
Figure 1.10. Montre et appareil médical (oxymètre à pouls) alimentés par des dispositifs thermoélectriques.	28
Figure 1.11. Evolution du rendement de conversion en fonction de la température de la jonction chaude et du facteur de mérite (la température du côté froid est considéré comme égale à 300K).....	30
Figure 1.12. Coefficient de performance en fonction du rapport de la température à différentes valeurs de $Z_{pn}T$	31
Figure 1.13. Coefficient Seebeck S , conductivité électrique σ et facteur de puissance $S\sigma^2$ en fonction de la densité de porteur n en échelle logarithmique (en haut) et conductivité thermique (notée ici κ) décomposée en un terme électronique κ_{el} et un terme associé aux phonons κ_{ph} en fonction de la densité de porteur n en échelle logarithmique (en bas)	32
Figure 1.14. Structure cristalline du composé Bi_2Te_3	33
Figure 1.15. Maille de la structure skutterudite.....	37
Figure 1.16. Structure perovskite	37
Figure 1.17. Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal et à la symétrie	38
Figure 2.1. Schéma de principe d'une unité de broyage à haute énergie	45
Figure 2.2. Schéma de principe d'incorporation de particules par mécanosynthèse, ou alternance de déformations plastiques, fractures, collages	45
Figure 2.3. Schémas de principe d'élaboration de poudres métallique (a) atomisation par jet d'eau, (b) atomisation par jet de gaz	46
Figure 2.4. Schéma du procédé d'atomisation par électrode rotative.....	47
Figure 2.5. Morphologie typique d'une poudre de titane obtenue par atomisation par électrode rotative.....	48
Figure 2.6. Représentation des différentes étapes du procédé sol-gel.....	49
Figure 2.7. Quelques modèles commerciaux de tamiseuses à vibration mécanique.	51

Figure 2.8. Principales formes des particules observées issu des différents procédés d'élaboration.....	53
Figure 2.9. Influence de la pression sur la densité des comprimés	55
Figure 2.10. (a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action.....	56
Figure 2.11. Principe de compression isostatique à froid (CIF).....	57
Figure 2.12. Les étapes de compactage isostatique à chaud (CIC)	58
Figure 2.13. Principe de procédé RIP.....	58
Figure 2.14. Evolutions métallographiques possibles liées à la minimisation de l'énergie de surface au cours du frittage d'un milieu granulaire.....	61
Figure 2.15. Aspect géométrique lors du frittage	62
Figure 2.16. Evolution de la porosité au cours des différents stades du frittage en phase solide	63
Figure 2.17. Microstructures schématisées au niveau des différents stades du frittage : (a) étape zéro, formation des cous aux points de contact entre les grains de poudre ; (b) 1 ^{er} stade, croissance des ponts entre les particules ; (c) 2 ^{ème} stade, grain de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) 3 ^{ème} stade, fermeture de la porosité et grossissement des grains.....	64
Figure 2.18. Mécanismes de transport de matière.....	65
Figure 2.19. Evolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température pour des mécanismes de diffusion superficielle et volumique	67
Figure 2.20. Equilibre entre les énergies interfaciales dans un système solide-liquide-gaz. La valeur de θ caractérise la mouillabilité : (a) $\theta < 90^\circ$ système mouillant, (b) $\theta > 90^\circ$ système non-mouillant	68
Figure 2.21. Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres	69
Figure 3.1. Diagramme d'équilibre Cobalt-Antimoine.....	75
Figure 3.2. Principe de fonctionnement d'une presse hydraulique.....	77
Figure 3.3. Presse Hydraulique "JONNSEWAY".....	78
Figure 3.4. Les différentes composantes de la matrice de compactage.	79
Figure 3.5. Forme des comprimés après le compactage.....	80
Figure 3.6. Pied à coulisse digital.....	81
Figure 3.7. Four "CARBOLITE ENGINEERING SERVICES".	83
Figure 3.8. Pompe à vide "BEAUDOUIN MD1404".	84
Figure 3.9. Dispositif de frittage.	85
Figure 3.10. Microscope Optique OPTIKA M-789.	88
Figure 3.11. Configuration utilisé pour mesurer la résistivité.....	89
Figure 3.12. Générateur de courant continu « TDK-LAMBDA ».	90
Figure 3.13. Panneau avant de multimètre.	91
Figure 3.14. Montages des cordons sur le multimètre et l'échantillon.	91
Figure 4.1. La courbe de la distribution des tailles de la poudres d'Antimoine.	94
Figure 4.2. La courbe de la distribution des tailles de la poudres de Cobalt.....	95
Figure 4.3. La courbe de la distribution des tailles de la poudres d'Etain.	96
Figure 4.4. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité à vert.	97

Figure 4.5. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour un traitement de frittage à 450°C pendant 3h.....	99
Figure 4.6. Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 450°C.	101
Figure 4.7. Variation de taux de densification en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée à une température de frittage à 450°C.....	102
Figure 4.8. Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 500°C.	103
Figure 4.9. Variation de taux de densification en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un température de frittage à 500°C.	104
Figure 4.10. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour une température de frittage de 450 et 500°C pendant 3h.	105
Figure 4.11. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour une température de frittage de 450 et 500°C pendant 9h.	106
Figure 4.12. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la résistivité électrique.	108
Figure 4.13. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement ×500.	110
Figure 4.14. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0.15) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement ×500.	111
Figure 4.15. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0.2) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement ×500.	112
Figure 4.16. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0.3) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement ×500.	113

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Paramètres de maille, principales distances interatomiques et angles de l'octaèdre CoSb_6	39
Tableau 1.2 Mobilité électronique μ , concentration de porteurs [p], résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires CoSb_3	40
Tableau 2.1. Valeurs des exposants m et n de la loi de croissance des grains	66
Tableau 3.1. Spécifications techniques selon le fabricant.....	72
Tableau 3.2. Quelques caractéristiques des matériaux utilisés.	72
Tableau 3.3. Différentes fractions atomique et massique des éléments de la phase CoSb_3	75
Tableau 3.4. Différentes fractions atomique et massique des éléments de la phase $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$	76
Tableau 3.5. Masse de chaque élément présent dans le mélange.....	76
Tableau 4.1. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Sb.....	93
Tableau 4.2. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Co.	95
Tableau 4.3. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Sn.....	96
Tableau 4.4. Variation de la densité à vert en fonction de x (quantité Sn présente dans le mélange) pour une pression de 28 MPa.	97
Tableau 4.5. Variation de la densité frittée en fonction de la quantité de Sn ajoutée pour une pression de compactage de 28MPa et un traitement de frittage à 450°C pendant 3h.	98
Tableau 4.6. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée dans le traitement de frittage à 450°C.....	100
Tableau 4.7. Variation de taux de densification (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage à 450°C.....	102
Tableau 4.8. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage à 500°C.	103
Tableau 4.9. Variation de taux de densification (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée dans le traitement de frittage à 500°C.	104
Tableau 4.10. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la température de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage pendant 3h.	105
Tableau 4.11. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la température de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage pendant 9h.	106
Tableau 4.12. Variation de la résistivité électrique en fonction de la quantité de Sn ajoutée.	108
Tableau 4.13. Description de la structure métallugraphique d'un échantillon de $x=0$	110

INTRODUCTION GENERALE

Les problématiques de production d'énergie et de protection de l'environnement se révèlent parmi les enjeux majeurs de ce début de XXI^e siècle. La production d'énergie actuelle se base principalement sur l'exploitation des énergies fossiles qui sont polluantes, émettrices de gaz à effet de serre et dont les ressources s'épuiseront dans quelques décennies. Parmi les autres sources d'énergies possibles, la filière nucléaire, qui semblerait être la seule à pouvoir permettre de répondre à une demande massive en énergie, voit actuellement son essor mondial fortement limité suite aux accidents nucléaires vécus ces dernières années.

L'avenir énergétique passe probablement par une diminution nécessaire de l'énergie mondiale consommée et par le développement et l'utilisation de plus en plus importante de sources d'énergie multiples et renouvelables (solaire, éolien, hydrolien,) en appoint aux sources d'énergie actuellement exploitées. Parmi ces différentes sources d'énergie, la thermoélectricité s'affirme actuellement comme une source d'énergie alternative prometteuse pour le futur, les matériaux thermoélectriques ayant en effet la particularité de convertir directement un flux de chaleur en énergie électrique (effet Seebeck) et, inversement, un courant électrique en flux thermique (effet Peltier). L'utilisation de la thermoélectricité semble particulièrement judicieuse en « offrant l'opportunité » de recycler l'énergie perdue sous forme de chaleur (notamment produite par l'industrie ou les transports routiers en particulier) en électricité. Ces dispositifs sont en outre particulièrement fiables, silencieux et ne génèrent pas de vibrations car leur fonctionnement ne requiert aucune pièce mobile.

Ce travail s'est focalisé sur l'étude des matériaux de structure skutterudite (CoSb_3), qui possèdent des propriétés intéressantes d'un point de vue thermoélectrique et figure parmi les matériaux prometteurs dans le domaine à l'heure actuelle. Or les skutterudites binaires dans leur état intrinsèque ne sont pas utilisables directement à cause de leur résistivité électrique et conductivité thermique assez élevée, cependant un dopage adéquat doit se faire afin d'améliorer les propriétés de transport électrique par génération d'un excès de charges.

L'objectif de notre travail porte sur la synthèse et la caractérisation d'un matériau thermoélectrique système (Co, Sb, Sn) sous forme de composés $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.05, 0.1, \dots, 0.3$), l'étain vient dans ce cas pour substituer les atomes d'antimoine dans la maille CoSb_3 engendrant un excès de charges dans le matériau. Ce travail vient dans la continuité des travaux antérieurs effectués au laboratoire de Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique, porté sur l'élaboration des matériaux thermoélectriques CoSb_3 intrinsèques.

Nous avons choisi la métallurgie des poudres (MDP), définie comme étant le domaine de la métallurgie traitant de la production des poudres de métaux ou d'alliages ainsi que la fabrication des pièces métalliques à partir de ces poudres, comme voie de synthèse vue les bonnes performances des matériaux élaborés par cette technique considéré comme produits de haute gamme.

Les différents chapitres de ce manuscrit comportent, respectivement, une étude bibliographique des différents thèmes abordés puis une partie expérimentale dédiée aux procédures expérimentales utilisées ainsi que les résultats obtenus suivis des discussions et interprétations.

Dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités sur la thermoélectricité, son historique et les principaux effets thermoélectriques ainsi que l'évolution de ces applications à travers le temps soit en mode génération ou refroidissement. Bien évidemment, nous donnerons un aperçu sur l'univers des matériaux thermoélectrique tout en se focalisant sur les skutterudites où nous citons leurs propriétés et structure cristallographique.

Dans le second chapitre seront présentées les différentes étapes du processus de fabrication de pièces par la technique de la métallurgie des poudres, de la caractérisation des poudres jusqu'à l'étape de consolidation finale par frittage en passant par le compactage. Nous insisterons évidemment sur l'étape de frittage et détaillerons ces mécanismes dans ces deux phases, solide et liquide.

Dans le troisième chapitre, nous mettrons en œuvre les outils expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de notre matériau thermoélectrique. Nous expliquerons la technique suivie pour la préparation des mélanges ainsi que les étapes à suivre pour aboutir à des comprimés agglomérés et bien consolidés. Dans chaque étape nous présentons le protocole de l'expérience ainsi que le matériel utilisé et les précautions à prendre pour avoir des meilleurs résultats.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'illustration des résultats sous formes de tableaux et des graphes pour qu'on puisse les comparer. Une discussion rigoureuse suit toujours les résultats, ainsi qu'une interprétation selon la littérature et nos connaissances sur le sujet acquises durant notre formation.

Nous achèverons ce travail par des conclusions tirées des discussions et interprétations des résultats, et des perspectives et recommandations pour des travaux ultérieurs afin de booster la recherche et d'approfondir les connaissances sur le sujet.

Chapitre 1

GENERALITES SUR LA THERMOELECTRICITE

1.1 Introduction

Ce chapitre introductif a pour objectif d'aborder les différents principes et concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes thermoélectriques. L'histoire de la thermoélectricité a débuté à l'aube du XIX^e siècle avec les découvertes des effets Seebeck, Peltier et Thomson. Son développement, nous le verrons dans la partie historique dans ce chapitre. Ce qui amènera ensuite à présenter ces principaux effets. Ensuite seront exposées les différentes applications, actuelles et futures, exploitant les systèmes de conversion thermoélectriques, production de courant électrique à partir d'une source de chaleur et vice-versa.

Comme nous le montrerons plus loin, le facteur qui permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique s'appelle le facteur de mérite adimensionnel ZT . Cette grandeur est dérivée des performances des dispositifs thermoélectriques (réfrigérateur et générateur). Le facteur ZT dépend des propriétés de transport du matériau comme sa résistivité électrique, sa conductivité thermique et son pouvoir thermoélectrique. En fin, ce chapitre se terminera par une revue sur les matériaux thermoélectriques en évoquant également l'orientation suivie par le monde de la recherche sur les nouveaux matériaux.

1.2 Historique

Les effets Seebeck, Peltier et Thomson sont les trois manifestations des phénomènes de conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Ceux-ci ont été découverts au début du XIX^{ème} siècle mais le physicien italien Alessandro Volta (1745-1827) semble être le premier à avoir mis en évidence un phénomène thermoélectrique. En effet, dans la section « effets thermoélectriques » du livre de Mario Glozzi « Storia della Fisica » de 1796, l'auteur y rapporte qu'en 1794, A. Volta avait constaté qu'une patte de grenouille se trouvait excitée sous l'effet d'un courant électrique produit par un matériau conducteur plongé à son extrémité dans de l'eau bouillante [1].

En 1821, le physicien allemand Thomas Johan Seebeck (1770-1831) découvrit l'effet thermoélectrique portant son nom et qui correspond à la première manifestation de la thermoélectricité. Celui-ci réalisa un circuit fermé composé de deux morceaux de métal différents (fer et cuivre) soudés ensemble et dans lequel était disposée une aiguille de boussole (figure 1.1). En chauffant l'une des jonctions entre les deux métaux, T. J. Seebeck remarqua que l'aiguille s'orientait dans un certain sens. Il pensa tout d'abord que ce phénomène était dû à l'apparition d'un champ magnétique engendré par une différence de température et crût ainsi avoir trouvé l'explication du champ magnétique terrestre. Il découvrit rapidement la véritable nature du phénomène : une différence de température appliquée aux jonctions de deux conducteurs de nature différente génère un courant électrique, l'aiguille s'orientant en fait dans le sens du courant électrique produit [2].

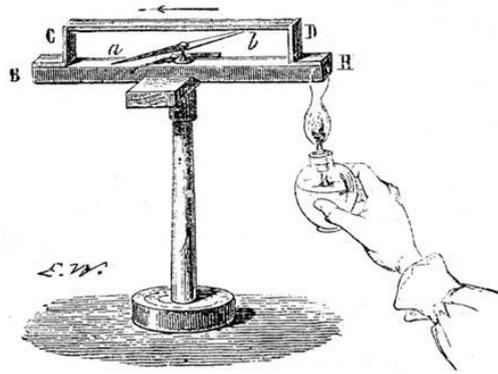


Fig. 188.

Figure 1.1. Schéma de l'expérience réalisée par Seebeck [3].

Vers 1834, le scientifique français Jean-Charles Peltier (1785-1845) démontre le phénomène inverse : pour un courant appliqué à travers un solide, il y a déplacement de la chaleur d'une face à l'autre. Mais les explications de Peltier concernant le phénomène découvert sont incorrectes [4]. En 1838, le physicien allemand Heinrich Lenz explique la nature de l'effet Peltier : lorsqu'un courant électrique traverse un matériau en contact avec un deuxième matériau, il se produit un dégagement et réciproquement une absorption de chaleur à ses extrémités. Il a par ailleurs démontré cet effet en plaçant une jonction de deux fils métalliques faits de bismuth et d'antimoine dans une goutte d'eau. Quand un courant électrique passe dans un sens, l'eau gèle et quand le courant passe dans l'autre sens, la glace fond [5].

La description de la relation entre un courant électrique et un flux de chaleur dans un matériau conducteur fut décrite en 1851 par le physicien britannique William Thomson (1824-1907). Ses travaux sur la description thermodynamique de la relation entre les effets Seebeck et Peltier lui ont permis également de prédire un troisième effet thermoélectrique, l'« effet Thomson » [5]. Ce phénomène décrit un échange de chaleur entre un matériau et le milieu extérieur lorsque ce dernier est traversé par un courant électrique et est soumis à un gradient de température.

La détermination du rendement de conversion d'un dispositif thermoélectrique a été effectuée d'une manière satisfaisante, pour la première fois, par le scientifique allemand Edmund Altenkirch (1880-1953) en 1909. Il établit ainsi les caractéristiques nécessaires d'un bon matériau thermoélectrique : un coefficient Seebeck S important et une conductivité électrique σ élevée pour augmenter la puissance électrique ainsi qu'une conductivité thermique λ faible pour maximiser le gradient thermique aux bornes du dispositif [2]. Toutes ces propriétés sont alors regroupées dans un terme appelé facteur de mérite ZT (T correspondant à la température appliquée au composé, en K) caractérisant la performance d'un matériau thermoélectrique et permettant ainsi la comparaison des propriétés thermoélectriques de différents matériaux :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda}$$

Enfin, un peu plus tard, dans les années 1950, la thermoélectricité progresse quand le physicien russe Abraham Ioffe (1880-1960) découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux [6].

1.3 Effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement [7].

1.3.1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck, qui fut découvert le premier, est le plus simple à représenter. Considérons un circuit composé de deux semi-conducteurs présentant des valeurs de pouvoir thermoélectrique différentes, soudés en deux points 1 et 2 (Figure 1.2). Les deux jonctions sont portées à des températures différentes $T_1 > T_2$, on constate alors une différence de potentiel $\Delta V > 0$. Celle-ci est fonction de la différence de température $\Delta T = T_1 - T_2$.

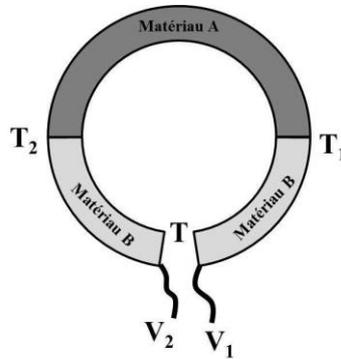


Figure 1.2. Schéma de principe de l'effet Seebeck [8].

Le coefficient Seebeck S , exprimé en $[V.K^{-1}]$ et aussi appelé « pouvoir thermoélectrique » est alors défini par:

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

1.3.2 L'effet Peltier

Réciproquement, dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique I est imposé par un générateur extérieur, dans le circuit constitué de deux matériaux, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Le flux de chaleur

ainsi absorbé est proportionnel à la valeur du courant électrique I dans le circuit. Le coefficient de proportionnalité est appelé le **coefficient de Peltier** Π_{AB} caractéristique du couple de matériaux, est alors défini par :

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (1.2)$$

Le coefficient de Peltier peut-être négatif ou positif.

Dans le cas d'un circuit constitué de deux conducteurs (Figure 1.3) A (de coefficient Peltier Π_A) et B (Π_B) dans lequel circule un courant I , une discontinuité du flux de chaleur va apparaître au niveau de la jonction des deux matériaux. Lorsque le courant circule du conducteur B vers le conducteur A (en supposant $\Pi_B > \Pi_A$) un dégagement de chaleur se produit au niveau de la jonction. Dans le cas contraire ($\Pi_A < \Pi_B$), une absorption de chaleur sera observée. Si le sens du courant est inversé (de A vers B), les observations seront inversées.

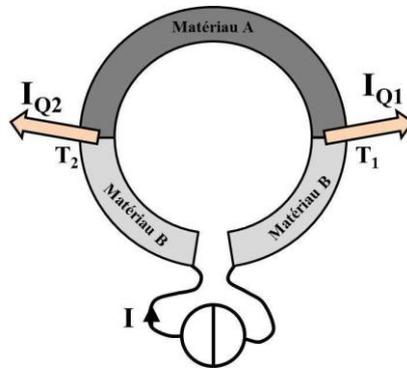


Figure 1.3. Schéma de principe de l'effet Peltier [8].

1.3.3 L'effet Thomson

Ce troisième effet thermoélectrique lie l'échange de chaleur entre un matériau conducteur avec son environnement lorsque le matériau est soumis à un gradient de température et traversé par un courant électrique I . En considérant x la coordonnée spatiale et τ le coefficient Thomson du matériau, le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, l'effet Thomson peut être appliqué à un seul matériau. La figure 1.4 illustre le cas d'un matériau avec $\tau < 0$ en (a) et $\tau > 0$ en (b).

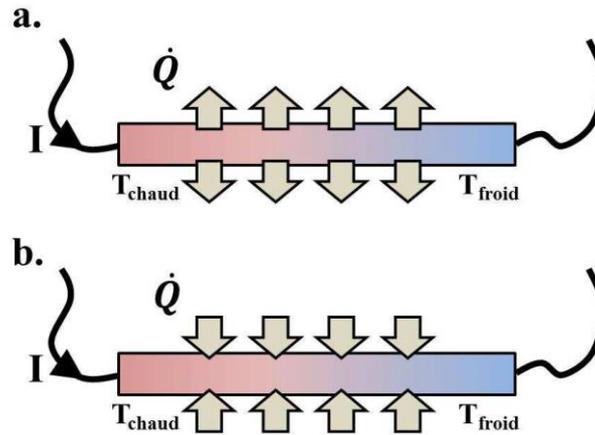


Figure 1.4. Schéma de principe de l'effet Thomson pour $\tau < 0$ (a) et $\tau > 0$ (b) [8].

W. Thomson démontra également que les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson étaient reliés ensemble par les deux relations suivantes :

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad (1.4)$$

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (1.5)$$

1.4 Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

La thermoélectricité permet de convertir directement de la chaleur en électricité en exploitant l'effet Seebeck et inversement, grâce à l'effet Peltier, de transformer de l'énergie électrique pour produire du froid ou du chaud, comme illustré dans la figure 1.5. La plus petite structure qui permet cette conversion d'énergie est un couple de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type n et l'autre de type p, reliés entre eux par une connexion métallique. Lorsque la partie supérieure est mise par exemple au contact d'une source chaude, on observe l'apparition d'une tension aux bornes du couple qui est proportionnelle à la différence de température appliquée ainsi qu'au pouvoir thermoélectrique S (ou coefficient Seebeck) du couple. On a donc un générateur qui va pouvoir débiter un courant si le circuit est fermé sur une résistance de charge (Figure 1.5.a). Si par contre on connecte le couple à une source de courant extérieure, les porteurs de charge vont se déplacer dans chaque branche selon le sens indiqué à la figure 1.5.b. En quittant la jonction métallique supérieure ils pompent de l'énergie au réseau alors qu'ils en cèdent à la jonction inférieure. Ainsi, la jonction supérieure va se refroidir et la jonction inférieure s'échauffe. En mettant en contact un système extérieur soit avec la partie supérieure ou la partie inférieure, on pourra ainsi abaisser ou augmenter sa température, respectivement.

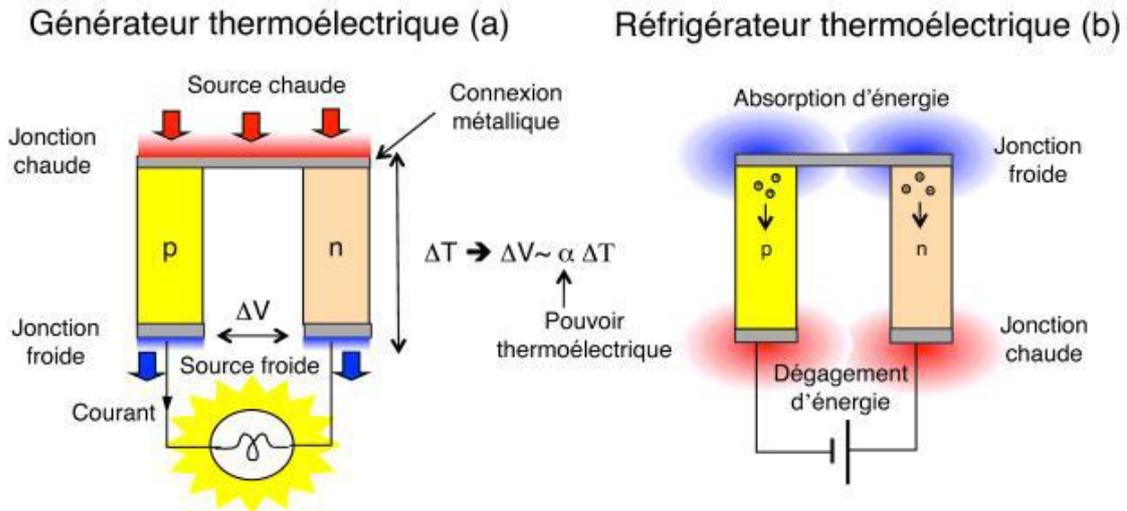


Figure 1.5. Thermocouple n et p configuré en mode génération d'énergie (a) et en mode réfrigération (b) [9].

Les dispositifs thermoélectriques, appelés également « modules », sont constitués d'un assemblage de semi-conducteurs de type p et n connectés entre eux électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure 1.6), cet assemblage étant disposé généralement entre deux plaques céramiques. De par leur mode d'utilisation, les modules sont extrêmement fiables car ils ne possèdent aucune pièce mobile. Ces dispositifs sont totalement silencieux car leur fonctionnement n'entraîne aucune vibration, ce qui leur confère fiabilité et absence de maintenance.

Ils sont également compacts (faible taille) et peuvent fonctionner dans n'importe quelle position. D'un point de vue environnemental, ils ne dégagent aucun gaz nocif et peuvent permettre de récupérer une partie des énormes quantités de chaleur perdue (chaleur humaine, gaz d'échappement des véhicules, ...) pour la transformer en énergie électrique utile.

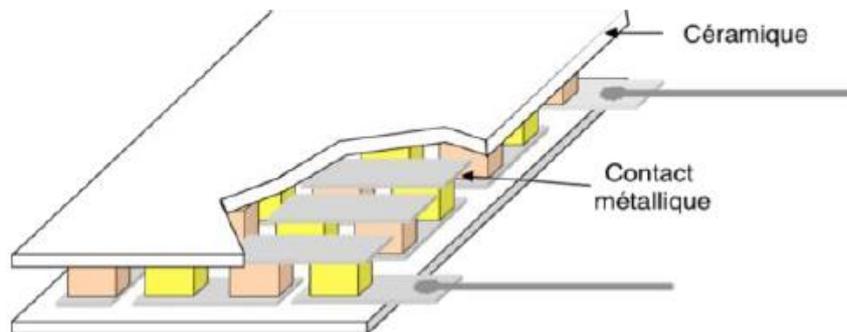


Figure 1.6. Représentation schématique d'un module thermoélectrique [9].

De nos jours, il est devenu facile de se procurer des dispositifs thermoélectriques, en particulier comme systèmes de refroidissement (modules à effet Peltier). Par ailleurs, de nombreux projets portent sur le développement de nouveaux thermogénérateurs pour la production d'électricité à partir de chaleur perdue (notamment produite par les moteurs

thermiques). Jusqu'à récemment l'application courante de ce phénomène a été le thermocouple pour la mesure de la température.

1.4.1 Modules à effet Peltier

Les performances actuelles des dispositifs thermoélectriques sont bien adaptées à leur utilisation en réfrigération (réfrigérateurs alimentaires (Figure 1.7), conteneurs utilisés pour le transport d'organes, ...). Les modules à effet Peltier disponibles dans le commerce sont très utilisés pour le refroidissement de composants et systèmes électroniques (microprocesseurs sur-cadencés (Figure 1.7), LED, ...) afin de limiter l'échauffement des composants et ainsi augmenter leurs performances et durée de vie.

Les industriels travaillent actuellement à l'utilisation de l'effet Peltier pour créer des systèmes de climatisations. Dans le secteur automobile, cette technologie particulièrement fiable conduirait à la réalisation de systèmes climatiseurs réversibles plus performants que ceux actuellement utilisés. De plus, ces systèmes thermoélectriques sont plus compacts et plus simples à fabriquer que les systèmes actuels. Enfin, ceux-ci n'utilisent aucun gaz réfrigérant (impact sur l'effet de serre) [10]. Dans ce domaine, la société Amerigon commercialise depuis 1999 un modèle de siège automobile chauffant ou refroidissant basé sur l'utilisation de dispositifs thermoélectriques.

D'autres groupes de recherche travaillent également à l'intégration de microdispositifs à effet Peltier à des fibres textiles, voire à la fabrication de textiles thermoélectriques, afin de réaliser des vêtements intelligents, capables de réchauffer (ou refroidir) la peau [11]. Ces recherches intéressent beaucoup les militaires afin d'équiper de systèmes de climatisation portables de faible masse les soldats intervenant dans des milieux désertiques ou polaires. Ces vêtements intelligents pourraient être également utilisés par des personnes travaillant dans des zones de fortes températures (pompiers mais également ouvriers sidérurgistes, artisans verriers, ...).

Enfin, les modules offrant un contrôle très précis de la température (thermostabilisation), ils sont donc utilisés dans certains appareils de mesure où la température doit être parfaitement ajustée et stabilisée (polarimètre par exemple) [12].



Figure 1.7. Microprocesseur et glacière de camping équipés de modules à effet Peltier.

1.4.2 Thermogénérateurs

Les thermogénérateurs les plus connus sont les Radioisotopes Thermoelectric Generators (RTG) [13]. Ces dispositifs utilisent le rayonnement naturel de la décomposition d'un élément radioactif (^{238}Pu , ^{210}Po ou ^{90}Sr par exemple) comme source de chaleur (1000°C). Ces systèmes ont été développés pour l'alimentation électrique d'équipements requérant une source d'énergie stable et fiable, sur plusieurs années et sans maintenance. Ces générateurs sont utilisés, par exemple, pour l'alimentation électrique de systèmes placés dans des environnements isolés ou inaccessibles (phares et balises de navigation, stations météo, ou encore, de manière surprenante, dans certains pacemakers). L'utilisation la plus connue des RTG concerne les sondes spatiales [13] (Figure 1.8).

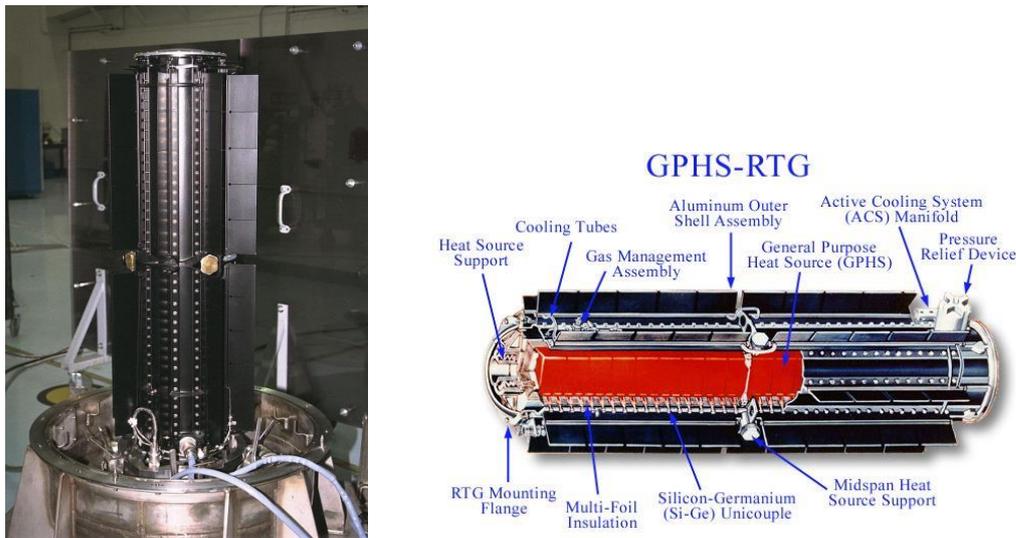


Figure 1.8. Représentation et description d'un RTG [14].

Actuellement, l'utilisation la plus prometteuse de thermogénérateurs concerne le recyclage de chaleur perdue en énergie électrique, notamment en utilisant les énormes quantités de chaleur produites par l'industrie et le secteur automobile. Concernant l'automobile, 70% de l'énergie produite par un moteur thermique lors de la combustion du carburant est perdue sous forme de chaleur [10] [15]. L'utilisation de thermogénérateurs placés sur la ligne d'échappement permettrait la transformation de cette chaleur en énergie électrique et pourrait alimenter les différents dispositifs électroniques de la voiture (Figure 1.9). L'énergie produite par ces thermogénérateurs permettrait de réduire l'utilisation d'un alternateur, entraînant ainsi une diminution de la consommation en carburant. Des prototypes équipés de ces dispositifs (BMW, GM) roulent actuellement et les tests ont montré qu'à 125 Km/h le dispositif génère suffisamment d'électricité pour se passer d'un alternateur, entraînant ainsi une économie de carburant d'environ 5%. Les thermogénérateurs permettront donc de diminuer la consommation en carburant et donc de réduire les émissions de gaz à effet de serre [16].



Figure 1.9. Représentations de générateurs thermoélectriques équipant des prototypes de véhicule.

En utilisant la différence de chaleur entre le corps humain et l'air ambiant il devient possible de réaliser des appareils autoalimentés en énergie. L'exemple le plus connu est la montre Thermique de Seiko (Figure 1.10) [17]. Le gradient de température entre le poignet et l'air ambiant est de 1 K. Des modules implantés dans la montre délivrent au maximum $22 \mu\text{W}$ sous 300mV et un amplificateur de tension est donc utilisé pour augmenter la tension à 1,5 V. De cette manière, il devient possible d'alimenter la batterie de la montre. L'utilisation de thermogénérateurs est également expérimentée pour l'alimentation électrique d'appareils médicaux qui sont utilisés pour le suivi de certains patients (Figure 1.10). Cela évite ainsi aux patients les fréquents passages nécessaires dans les centres médicaux liés au changement de la batterie équipant l'appareil d'analyse. L'autonomie fortement accrue de ces appareils médicaux permet ainsi un suivi à distance du patient et une amélioration de son confort de vie [18].



Figure 1.10. Montre et appareil médical (oxymètre à pouls) alimentés par des dispositifs thermoélectriques.

Différents travaux portent également sur la réalisation de textiles thermoélectriques [18]. Pour les militaires, la possibilité d'équiper les soldats du futur de « vêtements thermoélectriques » permettrait d'alimenter l'ensemble de l'équipement tactique de combat porté par les soldats (GPS, système de transmission d'informations, ...). En utilisant ces textiles, un gain de poids (jusqu'à 30%) est espéré car l'utilisation de ces thermogénérateurs permettrait de se passer des batteries habituellement utilisées pour l'équipement tactique. Dans le domaine civil, l'utilisation de ces textiles permettrait la création de « vêtements intelligents » permettant le rechargement d'un téléphone portable par exemple.

1.4.3 Rendement de conversion

Générateur thermoélectrique : Lorsque l'on applique un gradient de température des deux côtés d'un couple thermoélectrique élémentaire, une tension électrique est créée et un courant électrique s'établit quand les matériaux n et p sont connectés à une charge extérieure pour fermer le circuit (Figure 1.5a) [9].

Le rendement du générateur thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique (P) générée par le module thermoélectrique sur la puissance thermique (Q_c) cédée par la source chaude. En considérant que le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique sont indépendants de la température, et si la résistance thermique de contact au niveau des côtés chaudes et froides est négligeable, le rendement de conversion (η) est défini par la relation [19] :

$$\eta = \frac{P}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn}T + T_f/T_c}} \quad (1.6)$$

où $T = (T_c + T_f)/2$, T_c et T_f les températures du côté chaud et du côté froid, respectivement.

Z_{pn} , appelé le facteur de mérite du couple p-n, est déterminé par l'équation suivante :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\rho_p \lambda_p} + \sqrt{\rho_n \lambda_n})^2} \quad (1.7)$$

Où S, ρ et λ le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique du matériau (p ou n), respectivement.

L'équation 1.6 permet de déterminer le rendement de la conversion maximale en fonction de la température et le facteur de mérite. Comme tout moteur thermique, le générateur thermoélectrique est limité par l'efficacité Carnot, $\eta_c = (T_c - T_f)/T_c$. Pour maximiser η, un grand écart de température et un grand Z sont nécessaires.

La figure 1.11 souligne l'importance d'un fort ZT pour obtenir le meilleur rendement possible. Elle présente le rendement de conversion en fonction de la différence de température et pour différentes valeurs de facteurs de mérite.

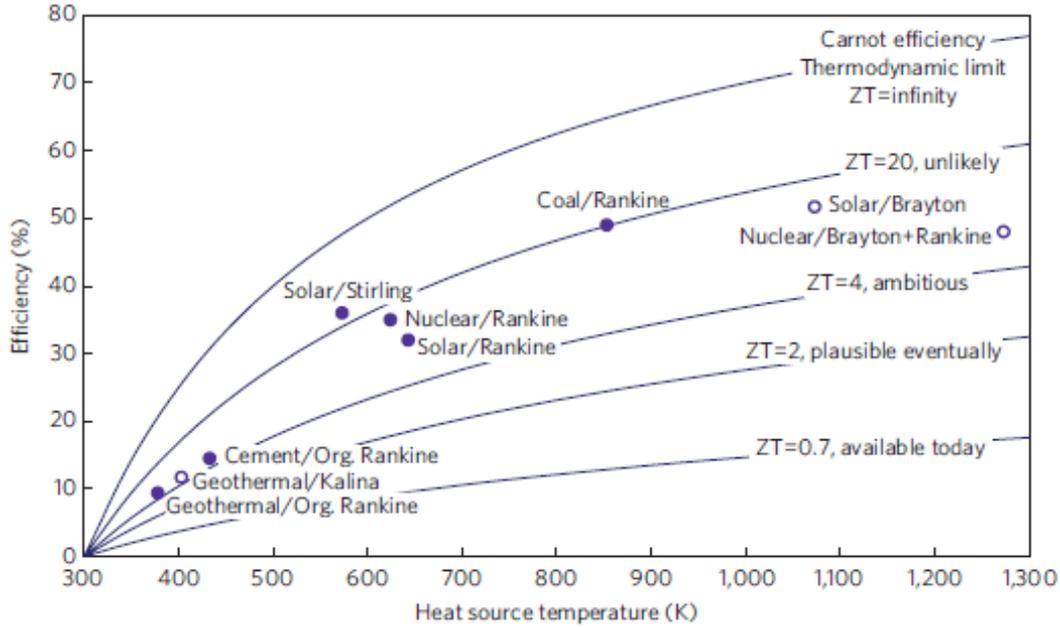


Figure 1.11. Evolution du rendement de conversion en fonction de la température de la jonction chaude et du facteur de mérite (la température du côté froid est considéré comme égale à 300K) [8].

Réfrigérateur thermoélectrique : Dans le cas du réfrigérateur, on applique un courant électrique à partir d'une source extérieure. Par effet Peltier, le courant électrique dans le circuit établit un gradient de température entre les deux côtés du couple thermoélectrique élémentaire (Figure 1.5b) [9]. Si la perte de chaleur est considérée comme négligeable, le rendement du réfrigérateur thermoélectrique (ou le coefficient de performance COP) est donné selon la relation suivante [19]:

$$COP = \frac{Q_f}{P} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T} - T_c/T_f}{\sqrt{1 + Z_{pn}T} + 1} \quad (1.8)$$

Où P la puissance électrique fournie au module thermoélectrique et Q_f la puissance thermique émise du côté froid.

$$COP_C = \frac{T_f}{T_c - T_f} \text{ le coefficient de performance Carnot.}$$

La figure 1.12 présente l'évolution du COP en fonction du rapport T_f/T_c pour plusieurs valeurs du facteur adimensionnel $Z_{pn}T$. On constate que pour avoir une différence de température importante avec un COP élevé, il est intéressant de disposer de matériaux possédant de fort $Z_{pn}T$.

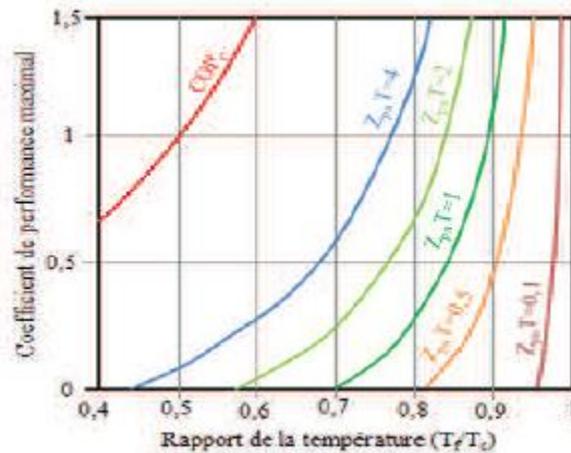


Figure 1.12. Coefficient de performance en fonction du rapport de la température à différentes valeurs de $Z_{pn}T$ [19].

1.4.4 Facteur de mérite

Nous avons vu précédemment que pour optimiser le rendement de conversion maximal, le facteur de mérite doit être le plus élevé possible. Selon l'équation 1.7, le facteur de mérite $Z_{pn}T$ dépend des propriétés de transport des deux matériaux du couple thermoélectrique élémentaire. Cependant, ce n'est pas facile pour optimiser simultanément les deux matériaux. Dans la pratique, on s'intéresse uniquement à une seule branche (un seul matériau) du couple thermoélectrique élémentaire. Le facteur de mérite d'un seul matériau est :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\lambda} T \quad (1.9)$$

Pour quoi est-il difficile d'augmenter le facteur de mérite ?

D'après l'expression du facteur de mérite adimensionnel ZT (équation 1.9), il apparaît immédiatement que l'on peut définir le matériau thermoélectrique idéal comme étant celui qui posséderait à la fois un coefficient Seebeck S élevé, une résistivité électrique ρ et une conductivité thermique λ faibles :

- plus S est élevé, plus la conversion thermoélectrique sera importante,
- une faible résistivité ρ améliore les propriétés de transport des porteurs de charge et réduit les pertes par effet Joule,
- une faible conductivité λ permet de maintenir le gradient de température aux extrémités du dispositif.

Malheureusement pour l'optimisation des performances, ces trois paramètres sont liés. Par exemple, dans le cas des métaux, nous avons une résistivité électrique faible, qui est une propriété désirable ici, ils possèdent un coefficient Seebeck S très faible. A l'inverse, pour les semi-conducteurs non dégénérés, le coefficient S est important mais, puisque la densité de porteurs est faible dans ce type de matériau, la résistivité est assez élevée (figure 1.13). Un

autre problème qui apparaît naturellement est le lien fort entre la conduction thermique et la conduction électrique associées aux porteurs de charge ; pour les métaux, ce lien se traduit par la loi de Wiedemann-Franz ($\lambda_e = L_0 T \sigma$).

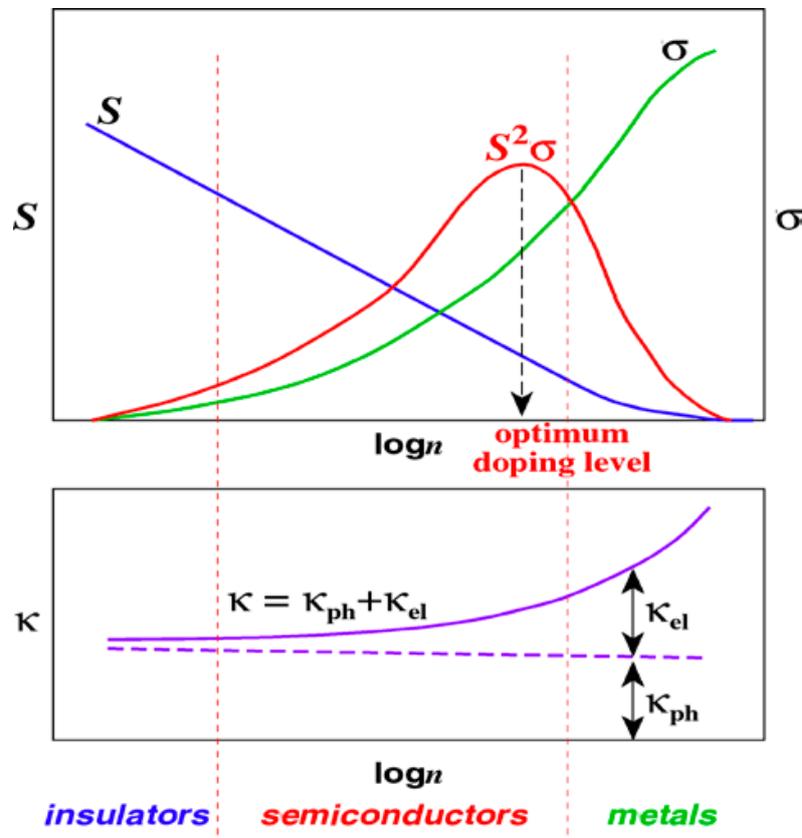


Figure 1.13. Coefficient Seebeck S , conductivité électrique σ et facteur de puissance $S^2 \sigma$ en fonction de la densité de porteur n en échelle logarithmique (en haut) et conductivité thermique (notée ici κ) décomposée en un terme électronique κ_{el} et un terme associé aux phonons κ_{ph} en fonction de la densité de porteur n en échelle logarithmique (en bas) [20].

1.5 L'univers des matériaux thermoélectriques et le choix de CoSb_3

En 1952, Ioffe découvre que la vitesse du son dans certains semi-conducteurs est d'autant plus faible que la masse atomique moyenne est élevée. Cette découverte est en effet intéressante puisque le transport de chaleur par les vibrations du réseau est directement proportionnel à la vitesse de propagation du son. Ainsi, des faibles vitesses mènent à une conductivité thermique de réseau plus faible et donc potentiellement à un facteur de mérite ZT augmenté [21].

Goldsmid et al. ont confirmé les résultats obtenus par Ioffe et ont formulé une des premières règles pour la sélection des matériaux thermoélectriques : les matériaux doivent avoir un grand coefficient Seebeck et une masse atomique moyenne élevée [22].

1.5.1 Les matériaux conventionnels

La même année, cette même équipe découvre le composé Bi_2Te_3 en appliquant cette règle de sélection. Ce composé anisotrope, représenté à la figure 1.14, cristallise dans une structure hexagonale avec des liaisons iono-covalentes le long des plans cristallins et avec des liaisons de Van der Waals dans la direction perpendiculaire à ces plans. Cette caractéristique implique que la conductivité thermique de réseau est réduite d'un facteur 2 dans la direction perpendiculaire. En effet, le caractère faible de cette liaison mène à une vitesse du son réduite dans cette direction. C'est pour cette raison qu'il est intéressant de faire croître des monocristaux de Bi_2Te_3 dans la direction perpendiculaire au plan cristallin pour améliorer ses propriétés thermoélectriques [22].

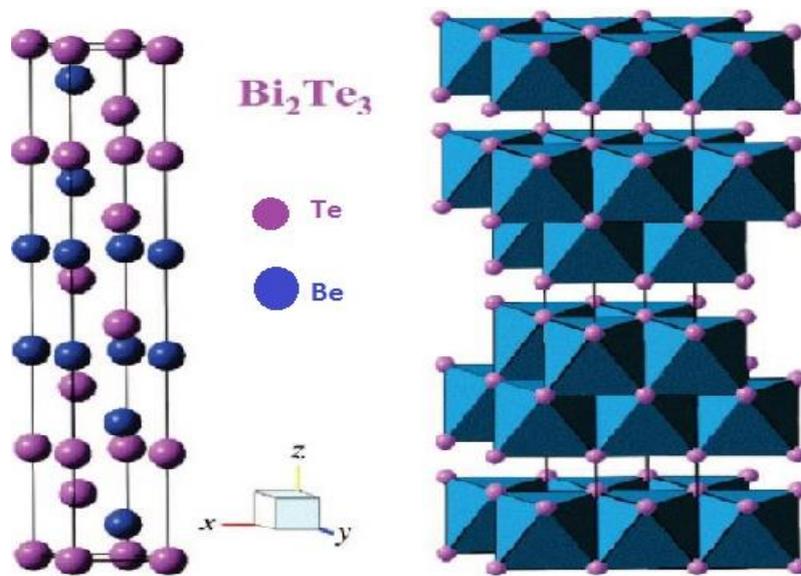


Figure 1.14. Structure cristalline du composé Bi_2Te_3 [23].

En 1956, Ioffe et al. [24] Suggèrent l'idée d'effectuer des solutions solides entre composés isomorphes pour réduire la conductivité thermique de réseau. Ceux-ci doivent être de masses les plus différentes possibles afin de créer des fluctuations de masse locales ayant pour but de diffuser les phonons. Ainsi, en réduisant la conductivité thermique de réseau, le facteur de mérite ZT est augmenté.

1.5.2 Matériaux utilisés dans les dispositifs actuels

Le matériau le plus étudié à l'heure actuelle est Bi_2Te_3 . Il est utilisé dans tous les dispositifs fonctionnant au voisinage de la température ambiante, ce qui inclut la plupart des dispositifs de réfrigération thermoélectrique. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est allié à Sb_2Te_3 qui possède la même structure cristalline. Des échantillons de type p comme de type n peuvent être obtenus par de petites variations de composition au voisinage de la stœchiométrie. Dans les deux cas, des valeurs du facteur de mérite ZT proches de 1 sont obtenues au voisinage de la température ambiante [25].

Pour une utilisation à moyenne température (550K-750K), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb PbTe et ses alliages (PbSn)Te. Les deux composés PbTe et SnTe peuvent former une solution solide complète ce qui permet d'optimiser le gap à la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des facteurs de mérite proche de l'unité autour de 700K. Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n, PbTe ne peut donc pas à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermoélément. La branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (pour Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui quant à lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700K uniquement en type p [26].

Il apparaît donc crucial de développer un nouveau matériau qui puisse être utilisé à la fois en type p et en type n dans cette gamme de température (et qui permettrait de plus d'éliminer le tellure fortement toxique). Les alliages à base de silicium et germanium possèdent de bonnes caractéristiques thermoélectriques aux hautes températures (au-dessus de 1000K) et sont notamment utilisés pour la génération d'électricité dans le domaine spatial [27]. Enfin le dernier matériau thermoélectrique « classique », optimal aux basses températures (150K-200K), est formé sur la base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ et ne présente malheureusement de bonnes propriétés qu'en type n. Curieusement, alors que ses propriétés sont relativement moyennes ($ZT \sim 0,6$), l'application d'un champ magnétique permet de doubler le facteur de mérite qui dépasse alors l'unité. Ce matériau est donc généralement utilisé en association avec un aimant permanent. Ainsi, bien qu'aucune théorie ne limite le facteur de puissance des calculs théoriques utilisant des paramètres « raisonnables » pour des matériaux semi-conducteurs montrent que des valeurs de l'ordre de $ZT=20$ sont possibles pour des matériaux de basse dimensionnalité, aucun de ces matériaux couramment utilisés à l'heure actuelle ne présente de ZT sensiblement supérieur à l'unité. Les rendements de conversion des modules thermoélectriques sont donc limités à des valeurs de l'ordre de 7-8% pour des unicouples et ~15% pour des couples segmentés (où plusieurs matériaux thermoélectriques sont utilisés en série, chacun dans la gamme de température où son facteur de mérite est optimal) [28].

La thermoélectricité reste donc pour l'instant confinée à des niches commerciales, où le rendement n'est pas la considération primordiale. L'amélioration des matériaux existants et le développement de nouveaux matériaux sont donc nécessaires pour permettre des utilisations « grand public » rentables économiquement.

1.5.3 Nouveaux matériaux et voies de recherche

Les recherches menées à l'heure actuelle dans le domaine des matériaux pour la thermoélectricité se partagent en deux catégories principales :

- Une mise en formes de basses dimensionnalités de matériaux connus (nanograins, nanofils, couches minces, ...).
- Identification et optimisation de nouveaux matériaux présentant généralement une complexité structurale importante, dont nous allons donner un petit aperçu, suivi de quelques exemples.

1.5.3.1 Structures de basses dimensionnalités

Les coefficients caractérisant les propriétés de transport thermoélectrique tels que nous les avons définis précédemment décrivent des matériaux massifs. Cette hypothèse n'est plus valide dans le cas où les interfaces (joints de grains...) ont une influence importante sur la propagation des phonons ou des porteurs de charge. L'étude des structures de basses dimensionnalités est devenue très importante depuis que des améliorations notables du facteur de mérite ZT y ont été prédites théoriquement puis observées expérimentalement [29].

Les deux principaux effets observés sont une forte diffusion des phonons par les joints de grains induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau, et des effets de confinement des porteurs de charge qui modifient fortement les propriétés de transport électrique. Des valeurs très élevées du facteur de mérite ZT de l'ordre de 2,5 ont ainsi été rapportées dans des structures en multicouches. Cependant, ce type de structure demeure pour l'instant principalement dédié au domaine de la recherche [29].

1.5.3.2 Identification et optimisation de nouveaux matériaux

Une approche pour l'identification de nouveaux matériaux pour la conversion d'énergie par effet thermoélectrique est donnée par le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electrons Crystals). Ces matériaux doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques.

Cahill et coll. ont énuméré les propriétés qui peuvent permettre à la conductivité thermique d'un cristal de s'approcher de celle d'un verre [30]. Ce sont :

- Une structure cristalline complexe.
- Des atomes faiblement liés au réseau, ou dont les positions ne sont pas parfaitement définies (sous-positions autour d'un même site, possibilités d'amplitudes de vibrations importantes). Ces atomes induisent un désordre important qui contribue à la diffusion des phonons. La masse de ces atomes doit représenter au moins 3% de la masse totale de la structure.

Actuellement, trois classes de matériaux sont particulièrement étudiées suivant ces recommandations. Les composés de type semi-Heusler, de formule générale XYZ avec X et Y des métaux de transition et Z un métalloïde ou un métal. Ces composés présentent des facteurs de puissance très élevés, à la fois en type p et en type n. L'une de leurs caractéristiques les plus intéressantes est la possibilité de dopage sur chacun des trois sites, ce qui tend en outre à modifier les vibrations du réseau. Cependant leurs conductivités thermiques sont trop élevées, et les meilleurs ZT obtenus à l'heure actuelle sont de l'ordre de 0,7 à 700K-800K [31].

La seconde famille de composés, qui présente un très grand nombre de variétés structurales, est celle des clathrates. Ces composés ont une structure relativement ouverte constituée, pour les composés les plus étudiés à l'heure actuelle, d'un réseau de Si, GaGe ou

GaSn formant de grandes cages dans lesquels peuvent être insérés des atomes lourds (notamment des terres-rares ou des alcalino-terreux). Ils sont très proches du concept de PGEC, puisque la conductivité thermique y est similaire à celle de la silice (l'atome inséré dans la cage diffuse fortement les phonons) alors que les propriétés électroniques qui sont principalement fonction du réseau sont bonnes. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus approchent l'unité autour de 800K [31].

La troisième famille répondant au concept de PGEC est celle des skutterudites, très étudiée depuis une dizaine d'années et qui fait l'objet de notre travail.

1.5.3.3 Les skutterudites binaires MX_3

i. Structure cristallographique et symétries

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) sont une famille dérivée du minéral CoAs_3 présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud dont elles tirent leurs nom [32].

Leur structure, définissant un nouveau type, a été établie en 1928 par Oftedal. Elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ (groupe n°204). La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les positions cristallographiques $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, les atomes X occupant les positions cristallographiques $(0, y, z)$. La maille cubique centrée contient 32 atomes (figure 1.15) [33].

Connaissant le groupe d'espace, la structure cristallographique est complètement déterminée par la connaissance des trois paramètres y, z (positions des atomes X) et a (paramètre de maille). Elle peut alors être décrite de deux manières complémentaires :

- la figure (1.15a) montre la structure skutterudite en plaçant un atome M à l'origine de la maille. Dans cette représentation, l'ensemble des positions prises par le métal de transition M constitue un réseau cubique simple. Au centre de six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100), (010) et (001). Les deux derniers cubes sont inoccupés et correspondent au site cristallographique 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons X-X.
- la figure (1.15b) montre la structure skutterudite en plaçant le site 2a (inoccupé) à l'origine de la maille. Cette représentation peut être décrite comme un réseau cubique simple de métaux de transitions, chacun étant situé au centre d'un octaèdre déformé de pnictogène. Elle met donc en évidence les liaisons M-X, et on voit alors clairement apparaître une cage volumineuse entre les huit octaèdres MX_6 , centrée en 2a.

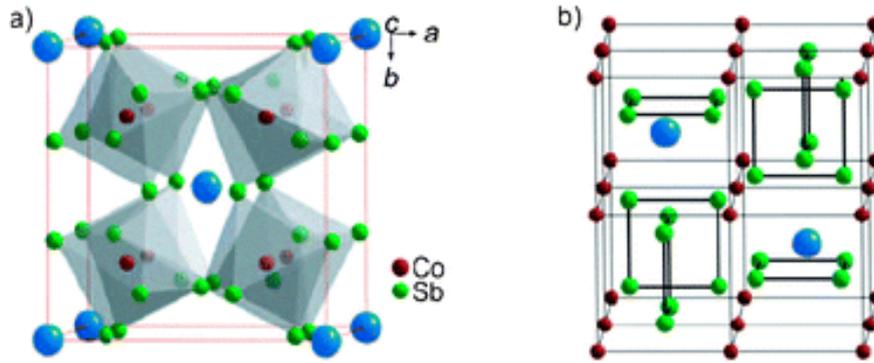


Figure 1.15. Maille de la structure skutterudite [34].

Cette seconde représentation permet d'obtenir une « généalogie » de la structure skutterudite qui peut se concevoir comme résultante d'une perte de symétrie de la structure perovskite ReO_3 (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, n°221). Celle-ci est constituée d'atomes de rhénium situés au centre d'octaèdres réguliers, deux octaèdres proches voisins partageant un sommet avec un angle Re-O-Re de 180° . Le passage de la structure cubique lacunaire ReO_3 à la structure cubique lacunaire de MX_3 se fait en tiltant les octaèdres MX_6 , avec au passage un doublement de la maille élémentaire. De la même manière que la structure perovskite, la structure skutterudite fait alors apparaître des cages volumineuses correspondant aux sites 2a de la structure cristallographique. Dans la structure perovskite, les plans X_4 sont carrés, ce qui correspond à $y + z = 1/2$ (relation dite d'Ofstedal). La déformation de la structure lors du passage à la skutterudite fait perdre ce caractère : pour les skutterudites vides (site 2a inoccupé), $y+z$ est voisin de 0,49.

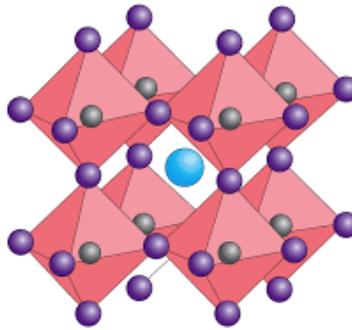


Figure 1.16. Structure perovskite [34].

Pour que l'octaèdre de pnictogène au centre duquel se trouve le métal de transition soit régulier, les coordonnées du pnictogène y et z doivent vérifier la relation :

$$8y \cdot (2z - 1) = 8z - 3 \quad (1.10)$$

Ce qui est le cas pour la structure perovskite (pour cette dernière, $y=z=1/4$) comme dans la figure 1.16. Les déviations à cette relation observées pour les skutterudites correspondent à une distorsion des octaèdres. La figure 1.17 situe quelques skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofstedal (anneaux carrés de pnictogènes) et à la condition d'obtention d'octaèdres réguliers. Les coordonnées y et z du site pnictogène dévient par rapport aux deux relations. Le

type de déformation observé est le même quel que soit l'élément pnictogène X. Le groupe ponctuel de symétrie de l'octaèdre déformé est 3.

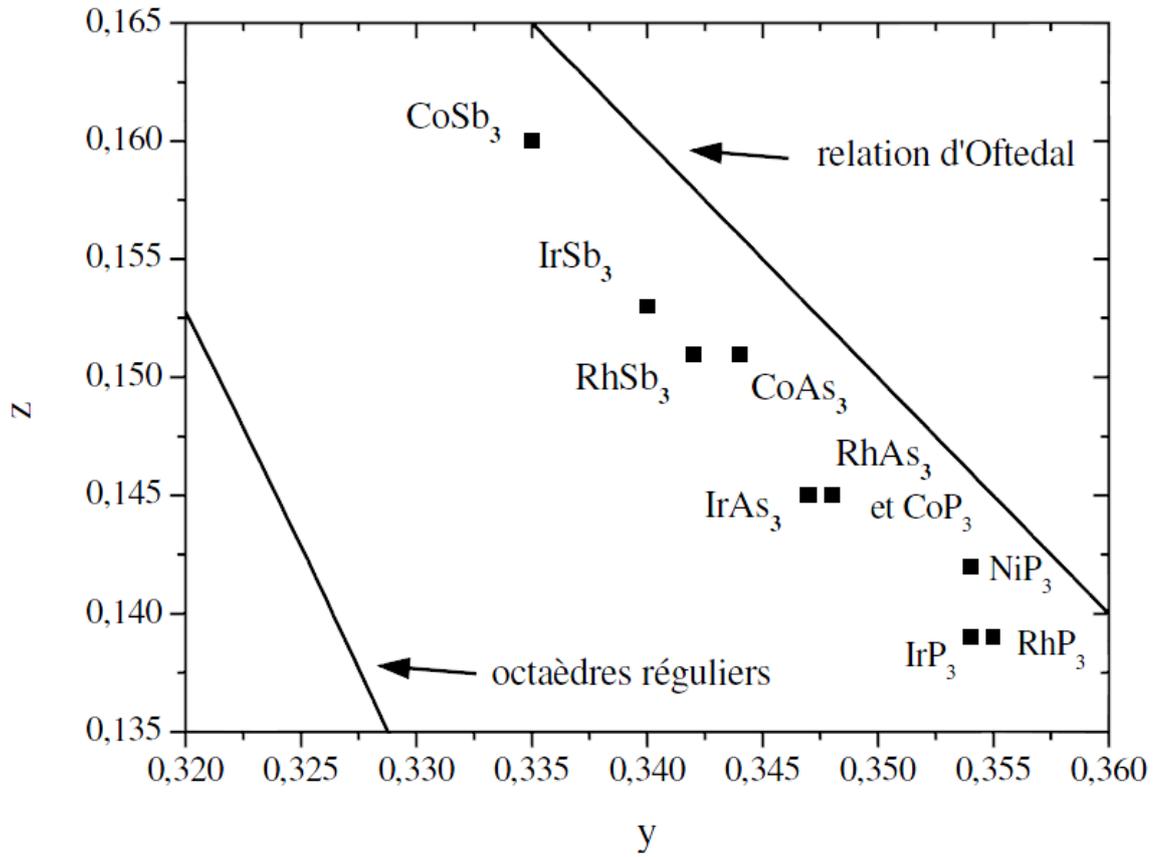


Figure 1.17. Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofstedal et à la symétrie [31]

Tableau 1.1. Paramètres de maille, principales distances interatomiques et angles de l'octaèdre CoSb₆ [31].

a (Å)	9,0347
y (Å)	0,335
z (Å)	0,160
d(M-6Sb) (Å)	2,524
d(Sb-Sb) 1 (Å)	2,855
d(Sb-Sb) 2 (Å)	3,000
Angle (Sb-Co-Sb) 1	94,17
Angle (Sb-Co-Sb) 2	85,85

Le tableau 1.1 résume les propriétés cristallographiques de la skutterudite binaire la plus étudiée CoSb₃. Il fait clairement apparaître la déformation de la structure par rapport à la structure pérovskite : les anneaux carrés de pnictogène sont devenus rectangulaires, et les octaèdres MX_6 sont déformés. Les deux représentations de la maille font apparaître deux types de liaisons prédominantes : les liaisons M-X au sein des octaèdres et les liaisons X-X à l'intérieur des anneaux rectangulaires de pnictogènes. Du fait de la très faible différence d'électronégativité entre les éléments M et X, ces deux types de liaisons ont un caractère très covalents.

ii. Décompte électronique et Propriétés de transport électrique

Les liaisons M-X et X-X ont un caractère fortement covalent.

Pour les octaèdres MX_6 , il est donc possible d'effectuer le décompte électronique suivant :

- les éléments X possèdent 5 électrons de valence (configuration électronique s^2p^3).
- Deux électrons sont engagés par élément X pour former les deux liaisons de type X-X dans les tétraèdres. Il reste donc alors $5-2=3$ électrons disponibles pour les deux liaisons de type M-X, soit $3/2$ électrons par liaison. Au sein d'un octaèdre MX_6 , il y aura donc $6 \times 3/2 = 9$ électrons apportés par les éléments X.
- l'atome métallique de configuration électronique s^2d^7 possède neuf électrons de valence, ce qui conduit à un total de 18 électrons disponibles par octaèdre MX_6 (ou 72 par maille primitive rhomboédrique, ou 144 par maille cubique centrée).

Les skutterudites binaires non dopées, en l'absence de sur-stœchiométrie ou de sous stœchiométrie en antimoine, sont des semi-conducteurs de type p. Le tableau 1.2 résume leurs principales propriétés de transport électrique à température ambiante. Il semble que les propriétés électriques des skutterudites binaires n'aient pas encore été toutes étudiées.

Tableau 1.2 Mobilité électronique μ , concentration de porteurs $[p]$, résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires $CoSb_3$ [31].

	$CoSb_3$
μ ($V.s.cm^{-2}$)	600-2000
$[p]$ (cm^{-3})	1.10^{17} - 1.10^{19}
ρ ($m\Omega.cm$)	0,1-40
S ($\mu V.cm^{-1}$)	100-250

La propriété la plus remarquable des skutterudites binaires, qui a été à l'origine de l'intérêt qui leur est porté dans le domaine de la thermoélectricité, est la valeur très élevée de la mobilité des porteurs de charges qui atteint $2000\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ dans $CoSb_3$. Ces valeurs n'ont pas été expliquées à l'heure actuelle. Ces composés possèdent des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées, en accord avec leur état semi-conducteur. Les valeurs exceptionnelles de la mobilité des trous de conduction ayant pour corollaire des valeurs raisonnables de la conductivité électrique (pour des semi-conducteurs), des facteurs de puissance $S^2\sigma$ élevés ont été rapportées dans la littérature.

Il est possible d'effectuer des dopages sur le site du métal de transition par des éléments de la colonne du fer ou du nickel, ou sur le site du pnictogène par des éléments de la colonne de l'étain ou du tellure, afin d'optimiser la concentration de porteurs de charge et d'obtenir des composés de type n comme de type p. Par exemple dans le cas de $CoSb_3$, il est possible d'obtenir un dopage de type p en substituant Co par Fe ou Cr. Le dopage de type n peut être obtenu par substitution du cobalt par Ni, Pd ou Pt ou de l'antimoine par Te ou Se. Les mobilités électroniques pour les composés de type n, de l'ordre de $100\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$, sont plus faibles que celles des composés de type p. Le dopage tend à diminuer la résistivité électrique et le coefficient Seebeck en augmentant la concentration de porteurs de charge. La dispersion des données de la littérature concernant le pouvoir thermoélectrique de $CoSb_3$ s'explique ainsi par la difficulté de préparer des échantillons parfaitement non dopés, et par les écarts à la stœchiométrie induits notamment par les procédés de mise en forme à haute température [31].

iii. Propriétés de transport thermique

Les composés de la famille des skutterudites possèdent des conductivités thermiques relativement faibles ($85\text{-}105\text{ mW.cm}^{-1}K^{-1}$ dans le cas de $CoSb_3$). Ceci est dû au grand nombre d'atomes dans la maille ainsi qu'au fait que celle-ci soit constituée en grande partie d'atomes lourds, notamment pour les skutterudites à base d'antimoine. Cependant, bien que les skutterudites binaires présentent des facteurs de puissance $S^2\sigma$ très élevées, les meilleures figures de mérite ZT ne dépassent pas 0,3 dans la gamme 600K-800K dans des échantillons

dopés de type n ou p ayant des concentrations de porteurs de charge optimales. Elles sont donc inférieures d'un facteur trois environ à celles de matériaux du type PbTe ou Zn_4Sb_3 [2]. Ceci est dû à une contribution beaucoup trop grande des vibrations du réseau à la conductivité thermique. Cette prépondérance de la partie vibrationnelle de la conductivité thermique apparaît immédiatement comme un facteur limitant. L'utilisation de matériaux de la famille des skutterudites pour la génération de courant par effet thermoélectrique nécessite donc une augmentation de la diffusion des phonons, tout en gardant intactes les bonnes propriétés de transport électrique.

Empiriquement, plusieurs voies sont possibles pour diminuer la conductivité thermique d'un matériau :

- Diminution de la taille des grains :

Les phonons ne pouvant pas avoir une longueur d'onde supérieure à la taille des grains d'un matériau, réduire cette dernière permet d'augmenter la diffusion aux joints de grains des phonons de basse fréquence et donc de diminuer la conductivité thermique. Cependant, les électrons sont également diffusés aux joints de grains ce qui réduit parallèlement la conductivité électrique. On pourrait probablement espérer une diminution nettement moins marquée de la conductivité électrique dans le cas de composés présentant des mobilités électroniques, donc des libres parcours moyens des porteurs de charge, plus faibles. L'ajout d'inclusion au cristal constitue également un moyen efficace pour réduire la contribution du réseau à la conductivité thermique, mais l'effet sur la conductivité électrique est également important [2].

- Formation de solutions solides :

La formation de solutions solides entre des composés de même type, notamment en substituant partiellement l'un des éléments par un autre élément de la même colonne, va induire une augmentation du désordre. Cette augmentation est liée aux variations de masse au sein d'un même site cristallographique et contribue à une meilleure diffusion des phonons [2].

Chapitre 2

METALLURGIE DES POUDRES

2.1 Introduction

La métallurgie des poudres est généralement définie comme le processus par lequel les poudres sont compactées puis frittées à des températures élevées pour former un corps dense, et une structure de grain cohérente bien définie. Le compactage peut se produire soit à la température ambiante ou à des températures élevées. La métallurgie des poudres utilisée pour fabriquer une variété de matériaux thermoélectriques communs, y compris les skutterudites.

Dans ce chapitre, nous commencerons par d'écrire les voies d'élaborations des poudres les plus utilisées à l'heure actuelle. Nous présenterons ensuite les techniques de caractérisation des poudres ainsi que leur impact sur la compressibilité puis nous illustreront l'opération de compactage et les différents modes utilisées dans cette opération. En fin, on terminera ce chapitre par l'étape de frittage et ces divers mécanismes.

2.2 Elaboration des poudres

L'élaboration des poudres est le premier stade dans la technologie de la métallurgie des poudres (MDP). Les pièces mécaniques d'origine MDP sont grandement influencées par la qualité des poudres produites ainsi que par la technique de leur consolidation à chaud. Cette corrélation a conduit au développement de plusieurs techniques d'élaboration, qu'on peut classer en quatre catégories principales :

- Mécanique ;
- Physique ;
- Chimique ;
- Electrolytique.

2.2.1 Techniques mécaniques

Les techniques mécaniques consistent à diviser un solide par un moyen approprié. Ces techniques sont essentiellement basées sur le choc (dont les nombreux procédés de broyage) ou sur la coupe (par exemple, l'usinage). Seuls les procédés basés sur le choc sont décrits ici.

2.2.1.1 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 métaux durs et d'oxydes. Le rebroyage de compacts obtenus à partir de poudres produites par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération très classique.

Le broyage est principalement utilisé pour la fabrication de poudres de matériaux naturellement durs et fragiles ou fragilisés chimiquement. Cependant, il est également employé pour certains métaux réactifs comme le béryllium, voire pour la production de paillettes de certains métaux ductiles.

L'intérêt pour le broyage est aujourd'hui réactivé par la demande croissante de poudres métalliques plus fines que celles produites par atomisation. Cependant, le broyage ne se limite pas à la réduction de la taille des particules. En fonction des conditions 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 (densité, coulabilité, écrouissage).

Le broyage permet également de réaliser le mélange simple de deux ou plusieurs matériaux, le mélange a une échelle très fine ou même la constitution d'alliages à l'état solide (mécanosynthèse). Il peut permettre la fabrication de phases hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides étendues ou des structures nanocristallines.

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 peu de déformation des particules et peu d'agglomération par soudage. Pour les matériaux ductiles (doux ou mous), les trois phénomènes sont présents simultanément.

Par conséquent, les poudres obtenues par broyage peuvent présenter des morphologies et des granulométries extrêmement variées. Bien que les poudres broyées soient généralement inférieures à 150 μm , des particules beaucoup plus grossières peuvent être produites [35].

2.2.1.2 Mécanosynthèse

Depuis les années 80, la mécanosynthèse, ou broyage à haute énergie, est développée pour la fabrication de nouveaux matériaux nanostructurés tels que les composites ou les intermétalliques à mémoire de forme [36]. La Figure 2.1 illustre une unité de broyage à haute énergie. Le principe du broyage à haute énergie consiste à appliquer une pression mécanique sur des particules qui subissent des forces de compression, de cisaillement, de laminage et d'usure par frottement.

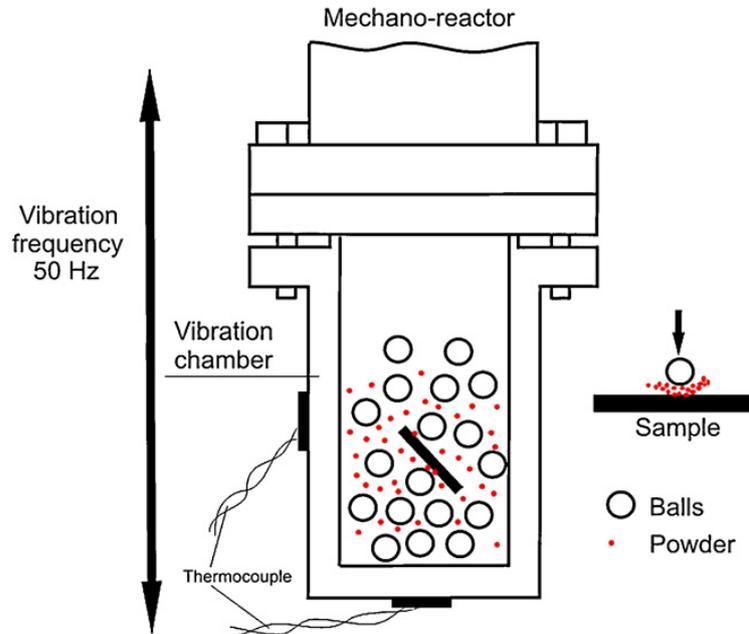


Figure 2.1. Schéma de principe d'une unité de broyage à haute énergie [37].

Le broyage à haute énergie permet aussi l'incorporation de nanoparticules de type céramique ou intermétallique par exemple dans des particules de matériaux ductiles [38]. Ce procédé permet l'enrobage partiel ou complet d'une poudre par une autre. La figure 2.2 présente un schéma de principe d'incorporation de nanoparticules par mécanosynthèse.

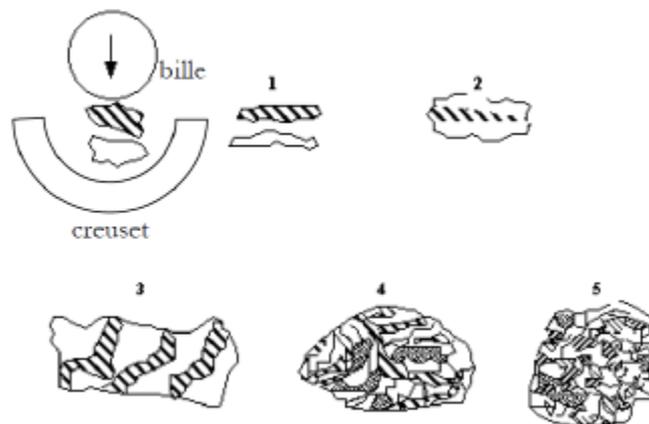


Figure 2.2. Schéma de principe d'incorporation de particules par mécanosynthèse, ou alternance de déformations plastiques, fractures, collages [38].

Dans ce cas de figure, il y a alternance de plusieurs mécanismes tels que la déformation plastique (Figure 2.2-3), les fractures (Figure 2.2-4) et enfin le collage (Figure 2.2-5). L'enrobage dépend de plusieurs paramètres liés aux caractéristiques des poudres initiales (taille, nature et morphologie), ainsi qu'aux paramètres opératoires du procédé mécanique [38].

2.2.2 Techniques physiques

Les méthodes physiques se réfèrent essentiellement aux techniques d'atomisations dont le principe est de faire couler le métal en fusion et de soumettre aux jets d'un fluide (eau, gaz, huile) dont le but est d'isoler les gouttelettes qui se cristallisent en fines particules.

2.2.2.1 Atomisation par un fluide

L'atomisation est le procédé dans lequel le métal liquide est désintégré par l'impact de jets d'un fluide (gaz, eau) sous haute pression.

La pulvérisation par l'eau, qui refroidit et solidifie très vite la gouttelette de métal liquide, donne des particules de forme irrégulière. Elle est habituellement moins coûteuse que les autres techniques d'atomisation en raison du faible coût du fluide, la faible énergie utilisée pour la pressurisation par rapport aux gaz et la très forte productivité qui peut être obtenue (jusqu'à 30 tonnes/heure).

Dans les procédés d'atomisation par gaz, le métal liquide est fracturé au moyen d'un gaz (air, azote, argon ou hélium) animé d'une grande vitesse. Les poudres obtenues sont en général parfaitement sphériques et lisses avec, dans certains cas, la présence de "satellites" qui sont de petites particules liées à des particules plus grosses [39].

La figure 2.3 présente le schéma de principe de l'atomisation par un fluide.

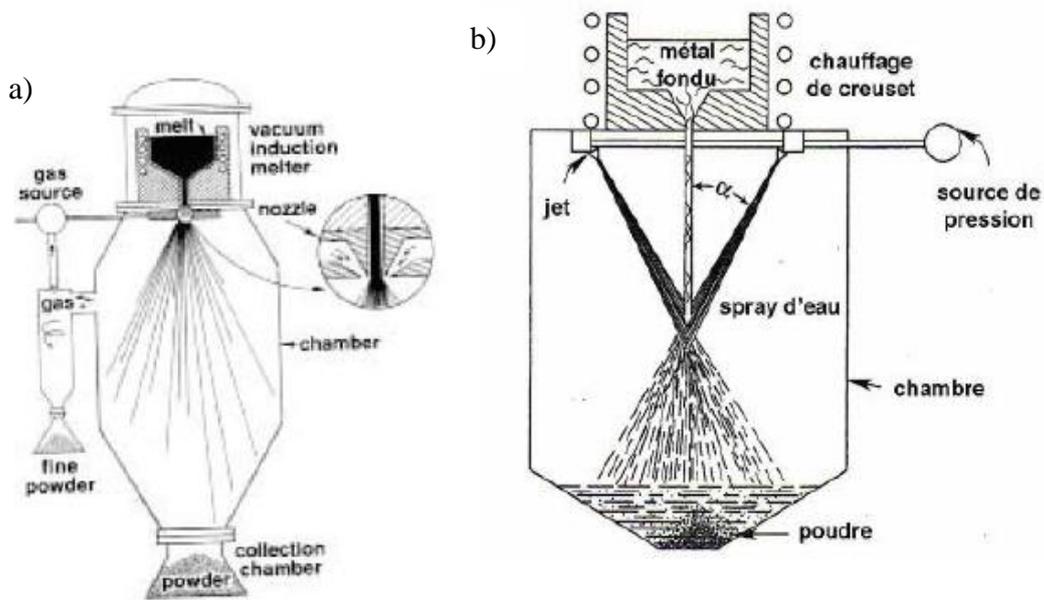


Figure 2.3. Schémas de principe d'élaboration de poudres métallique (a) atomisation par jet d'eau, (b) atomisation par jet de gaz [40].

2.2.2.2 Atomisation par électrode rotative

L'atomisation à l'eau et au gaz sont des procédés très énergivores. En effet, des estimations suggèrent que seulement 1% de l'énergie fournie par le média d'atomisation est utilisée afin de désintégrer le mince filet de métal liquide. Cependant, dans le cas de l'atomisation par électrode rotative, l'énergie fournie au système est plus faible et le rendement énergétique est amélioré [41]. Le procédé est présenté à la figure 2.4.

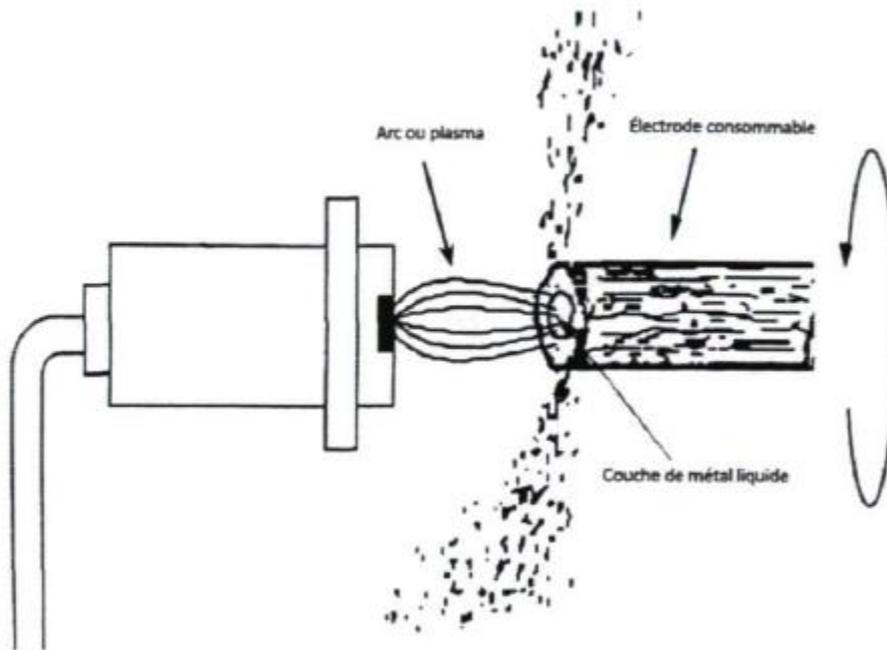


Figure 2.4. Schéma du procédé d'atomisation par électrode rotative [41].

Comme on le voit à la dernière figure, une électrode du matériau à atomiser est montée sur un support faisant tourner l'électrode sur elle-même. L'arc électrique fusionne le bout de l'électrode et les gouttelettes ainsi produites sont expulsées de la périphérie de l'électrode par la force centrifuge. L'électrode rotative est en fait l'anode et la cathode permanente est fabriquée en tungstène. Si une torche au plasma est utilisée afin de fusionner l'électrode, le procédé se nomme alors électrode rotative au plasma. La chambre doit posséder un diamètre tel que les gouttelettes du matériau atomisé auront le temps de se solidifier avant de frapper les parois de la chambre.

Ce procédé a été utilisé à ses débuts pour la production de poudres sphériques d'acier à bas carbone pour les photocopieurs [41]. De plus, des poudres de chrome-cobalt et de titane sont produites par ce procédé afin d'être frittées et utilisées dans des matériaux servant à la fabrication de prothèses ou d'implants dans l'industrie des biomatériaux [41]. Les poudres produites par atomisation par électrode rotative sont reconnues pour leur grande pureté principalement si elles sont atomisées par l'action d'une torche au plasma. Cependant, en utilisant une cathode en tungstène, une légère contamination est possible. Cette contamination est principalement nuisible au niveau des propriétés en fatigue des alliages de titane. Les poudres produites par le procédé d'atomisation par électrode rotative sont sphériques et lisses.

La dimension des poudres varie entre 50 et 400 μm avec une moyenne en masse se situant vers 200 μm . Le taux de refroidissement rencontré en atomisation par électrode rotative est plus faible que ceux rencontrés en atomisation à l'eau et au gaz. D'après des mesures d'espacement entre les bras de dendrites secondaires, le taux serait plus faible que 10^2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Toutefois, ce taux dépend du gaz dans la chambre d'atomisation et du diamètre de la poudre produite. La Figure 2.5 présente l'apparence d'une poudre de titane produite par atomisation par électrode rotative.

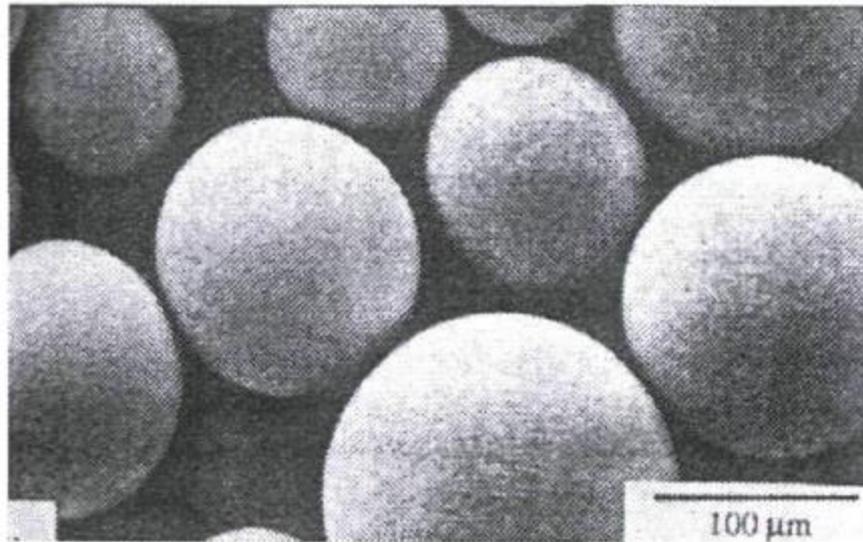


Figure 2.5. Morphologie typique d'une poudre de titane obtenue par atomisation par électrode rotative [41].

2.2.3 Technique chimique

La voie chimique reste la voie la plus efficace pour l'élaboration de poudres de propriétés et de caractéristiques spécifiques. Le principe des méthodes d'élaboration par voie chimique consiste à faire intervenir un réactant et un réactif. Le procédé sol-gel s'impose comme la méthode d'élaboration des matériaux métalliques par voie chimique. On définit un sol comme étant constitué de particules métalliques en suspension dans un solvant organique [42]. Ces particules en suspension vont subir deux transformations successives. La première étape est la solvatation (polymérisation) : les particules vont être entourées de molécules du solvant formant ainsi un gel. La stabilité du sol est conditionnée par plusieurs types d'interactions : physique (force de Van der Waals), chimique (liaison hydrogène..), et enfin électrostatique. La seconde étape, après évaporation du solvant par séchage (conventionnel) dans des conditions normales de température et de pression, génère un effondrement de la structure et on obtient une poudre (Figure 2.6) [42].

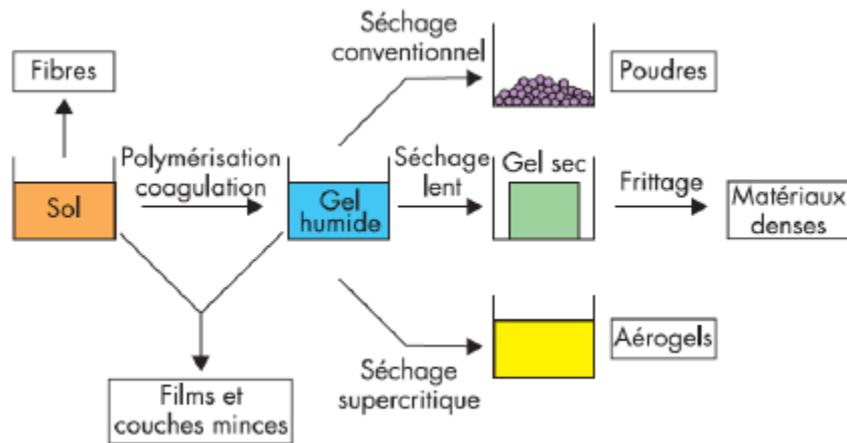


Figure 2.6. Représentation des différentes étapes du procédé sol-gel [42].

Cette technique permet l'élaboration de poudres fines, de taille nanométrique, avec une morphologie sphérique. Ce procédé d'élaboration, dit de chimie douce, possède plusieurs avantages :

- La production de matériaux, tels que les céramiques et les silicates, à des températures relativement basses ;
- La synthèse de poudres avec des composés en solution tout au long des différentes étapes du procédé. Ceci permet une homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire, voire atomique, et donc une homogénéité de la poudre produite ;
- La possibilité de synthétiser et de produire des poudres métalliques à des puretés élevées;
- Le faible coût des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés d'élaboration physiques.

En revanche, les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production en grande quantité. A titre d'exemple, un kg de verre produit par la méthode sol-gel revient au moins cent fois plus cher que la même quantité de verre produite par procédés physiques [42].

2.2.4 Technique électrolytique

L'électrodéposition par électrolyse des métaux à partir des solutions aqueuses, permet la production d'une variété de poudres métalliques qui possèdent une pureté très élevée qui est de l'ordre de 99.99 %. Ces poudres ont de meilleures propriétés chimiques, physiques et électriques, par rapport à celles produites par les autres procédés de MDP conventionnels. Cependant, l'utilisation du procédé électrolytique est limitée car celui-ci exige le contrôle de plusieurs paramètres tels que :

- La densité de courant,
- La composition chimique et la concentration de l'électrolyte,
- La température du bain,
- L'agitation de l'électrolyte,

- Les dimensions et la disposition des électrodes.

Il existe deux procédés fondamentaux pour obtenir des poudres métalliques par électrodéposition :

1. La déposition directe soit en poudres de faible adhérence, soit un dépôt spongieux qui est facile à broyer en particules fines. Par exemples, les poudres de cuivre, d'argent et de zinc sont produites par ce procédé.
2. La déposition du métal sous forme de couche dense, lisse et fragile qui est ensuite broyée en poudre fine. Les poudres de fer et de manganèse sont produites par cette façon.

La forme des poudres élaborées par le procédé électrolytique, dépend du métal déposé ainsi que des conditions opératoires. Dans le cas du cuivre déposé à partir d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) avec l'acide sulfurique comme électrolyte, la forme des particules est dendritique. Par contre, lorsque la poudre métallique est produite à partir du nitrate d'argent, la forme des particules est régulière et grossière [43].

2.3 Caractérisation des poudres

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

2.3.1 Caractérisation quantitative

La taille et la forme des particules sont des grandeurs très importantes car elles ont des influences sur les comportements d'une poudre métallique, tels que le débit, la densité apparente, compressibilité et frittabilité [44].

Il existe plusieurs techniques qui permettent la détermination de la taille moyenne et la distribution de la taille des particules d'une poudre.

2.3.1.1 Technique de tamisage

L'analyse par tamisage est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique, la plus simple, la moins couteuse et la plus utilisée pour la détermination rapide de la taille moyenne et la distribution de la taille des particules dans la masse d'une poudre [45]. L'opération consiste à placer un échantillon de poudres au-dessus d'un ensemble de tamis dont la taille des ouvertures diminue de haut en bas. Cette série des tamis soumise à une vibration mécanique, sonore ou magnétique qui permette la séparation de la poudre en un certain nombre de fraction de taille appelé refus. La figure 2.7 présente quelques types de tamiseuses à vibration mécanique. Ce dernier est calculé sous forme de pourcentage en poids par rapport à la masse totale de la poudre à caractériser. Les particules coincées dans les trous

de chaque tamis ont été retirées par une brosse fine. Ces particules ont été ajoutées à celles de groupe dimensionnel inférieur au tamis du quel proviennent [44].



Figure 2.7. Quelques modèles commerciaux de tamiseuses à vibration mécanique.

$$\Phi_{moy} = O_1 X_1 + \frac{(O_1 + O_2)}{2} X_2 + \dots + \frac{O_n}{2} X_n \quad (2.1)$$

Φ_{moy} Diamètre moyen des particules;

O_1, O_2, \dots, O_n Ouvertures des tamis;

X_1, X_2, \dots, X_n Fractions massiques.

L'équation (2.1) permet de déterminer la taille moyenne Φ des particules des poudres en fonction des pourcentages massique X_n des refus coincé dans les tamis d'ouvertures Φ_n .

2.3.1.2 Technique de sédimentation

La sédimentation est un mécanisme qui permet la détermination de la taille des particules en fonction de leur vitesse de précipitation au milieu d'un fluide. Cette mesure est basée sur la loi de Stokes de la dynamique des fluides (équation 2.2), qui stipule qu'aux faibles vitesses « V », la force de frottement sur un corps sphérique se déplaçant à travers un fluide à vitesse constante est proportionnelle au produit de la vitesse, la viscosité du fluide et le rayon de la sphère [44]. La sédimentation dans les liquides, permet de déterminer des tailles de particules allant jusqu'à $0,1 \mu\text{m}$.

$$V = \frac{g(\rho - \rho_f)}{18\eta} X^2 \quad (2.2)$$

V : Vitesse de précipitation des particules dans le fluide ;

ρ : Densité du matériau solide des particules ;

ρ_f : Densité du fluide utilisé ;

g : Accélération de la pesanteur ;
 η : Viscosité du fluide ;
 X : Diamètre des particules.

2.3.1.3 Technique de microscopie

La microscopie est la méthode la plus précise de l'analyse granulométrique, parce que les particules individuelles sont observées et mesurée [44]. 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 (2.3) :

$$D = \frac{L \cdot 10^3}{NG} X_V \quad (2.3)$$

D Taille moyenne des particules ;
 L Longueur du segment moyen en mm ;
 N Nombre d'intersection entre les particules et le segment test ;
 G Grossissement ;
 X_V Fraction surfacique occupée par les particules du métal dans l'échantillon circulaire.

2.3.2 Caractérisation qualitative

2.3.2.1 Caractérisation de la forme des poudres

La forme des particules est une caractéristique très importante et elle est reliée au mode d'élaboration et au matériau utilisé [44]. Cette propriété est d'une grande importance surtout lors de la mise en forme par compactage et par frittage. En effet, les particules de la forme irrégulière permettent une très bonne compressibilité. Cependant, la coulabilité et la densité libre sont réduites. À l'opposé, les particules de la forme sphérique donnent une très faible compressibilité. Le principal moyen utilisé pour qualifier la forme des particules de poudre est le microscope électronique à balayage (MEB). Les principales formes de particules observées sont regroupées dans la figure 2.8. La forme des particules joue un rôle très important pour la fabrication des pièces par la technique de la métallurgie des poudres (MDP).

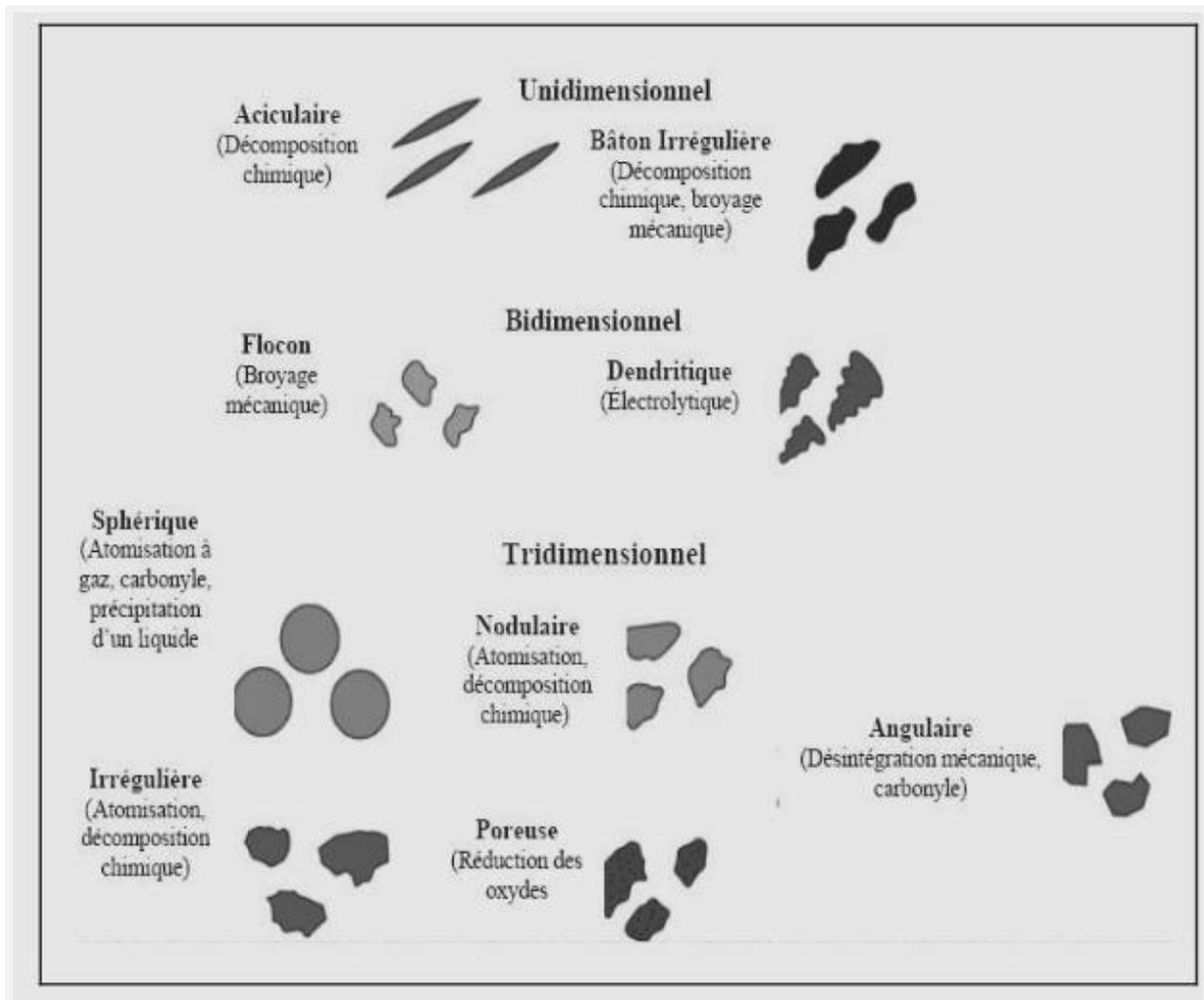


Figure 2.8. Principales formes des particules observées issu des différents procédés d'élaboration [35].

2.3.3 Coulabilité des poudres

La coulabilité d'une poudre est comme étant son aptitude à s'écouler librement de manière régulière et constante sous forme de petites particules individuelles. Elle est parmi les propriétés comportementales les plus intéressantes dans le secteur industriel vu les nombreuses étapes de procédés, les solides divisés sont manipulés, transportés ou stockés. L'aptitude à l'écoulement des poudres conditionne donc les performances et le bon fonctionnement des procédés et joue un rôle sur la qualité du produit final. Ainsi, une poudre possédant une bonne coulabilité s'écoule sans aide. À l'opposé, une poudre cohésive à une faible coulabilité, un dispositif mécanique doit être prévu pour faciliter sa mise en mouvement (agitation, vibration) [46].

2.3.4 Densité

Cette propriété nous donne une information sur la porosité interne de la poudre, à ne pas confondre avec celle du compact. La densité de la poudre est calculée par pycnométrie, en utilisant un liquide ou un gaz inerte. La méthode de Beckman consiste à faire passer du gaz à

travers une masse de poudre pesée et versée dans un pycnomètre de volume connu. On mesure le volume du gaz nécessaire pour remplir le pycnomètre et par différence de volume (volume du pycnomètre, des poudres et du gaz) on obtient la densité avec une très bonne précision (environ 0,01) [47].

2.4 Compactage des poudres

Le compactage est une opération importante dans le procédé de fabrication des pièces par la métallurgie des poudres. C'est l'étape durant laquelle la majeure partie de la densification a lieu. Le comprimé doit être suffisamment solide pour résister aux différentes manipulations sans risque de cassure. Cette résistance dépend de la pression appliquée, de la nuance, et des caractéristiques de la poudre.

2.4.1 Mécanismes de compactage

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes [35] [48] :

- Un stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice, obtenu par de faibles pressions. Les ponts inter particules sont partiellement éliminés.
- Dans le stade secondaire, les particules de poudres sont déformées élastiquement puis plastiquement sous l'effet d'une grande pression, les zones de contact deviennent aplaties et donc le soudage à froid des particules sous l'effort de cisaillement contribue à la cohésion de l'aggloméré. Pendant la déformation plastique, la poudre durcit par écrouissage ce qui diminue la poursuite de la déformation sous la contrainte et rendant difficile la compression ultérieure.
- Le troisième stade s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrouissage ce qui conduit souvent à la fissuration des comprimés durant l'éjection. Ce stade est atteint aux hautes pressions.

La figure 2.9 résume l'influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés ainsi le phénomène chaque palier de pression.

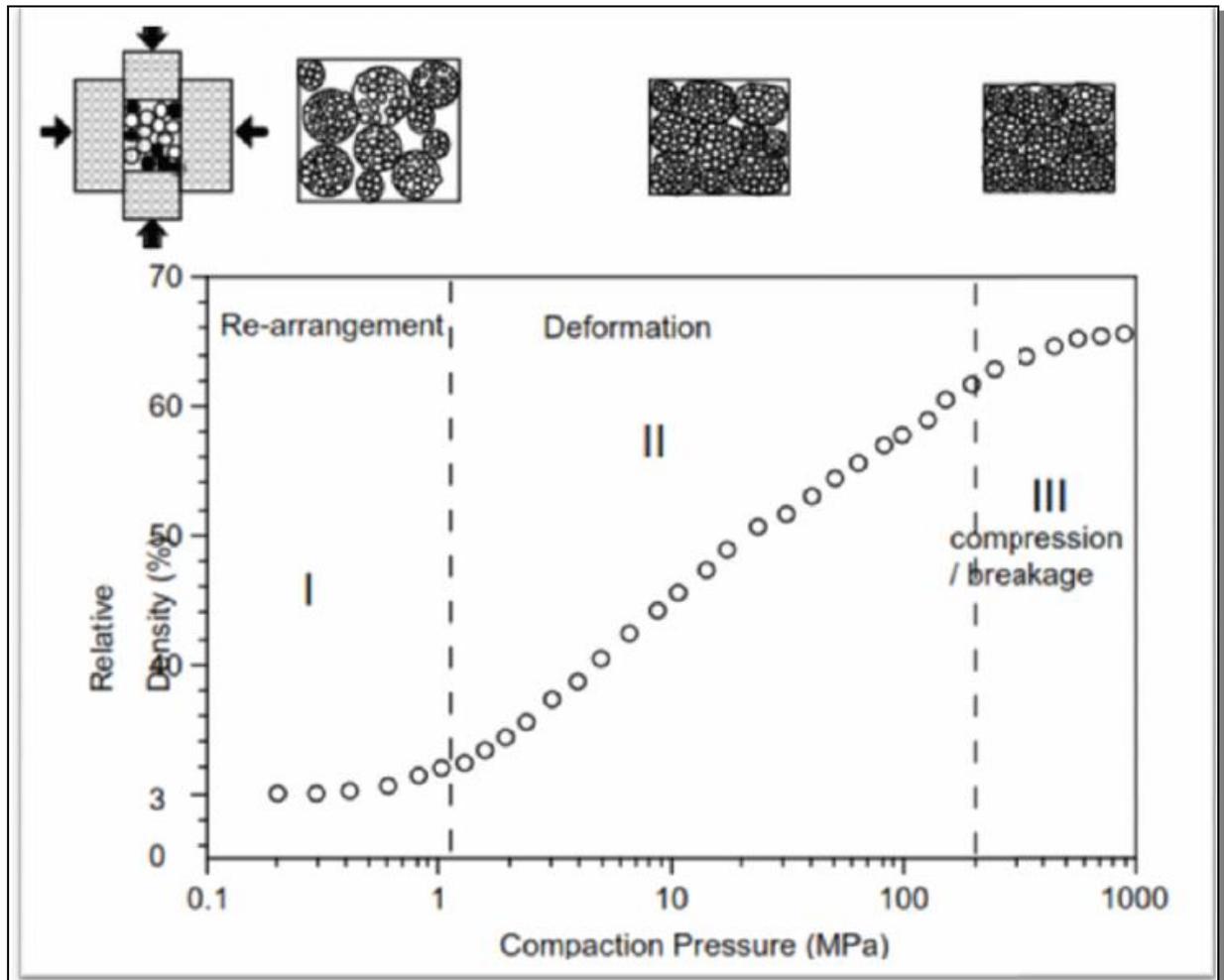


Figure 2.9. Influence de la pression sur la densité des comprimés [35].

2.4.2 Techniques de compactage

2.4.2.1 Compactage axial à simple et à double action

Cette opération consiste à appliquer une pression (1 à 8 K bar) verticale ou horizontale à la poudre à travers un ensemble de poinçons qui à leurs tours mobilisent une pression latérale perpendiculaire à l'axe de la matrice. Si l'un des poinçons est fixe, l'autre est mobile, ce compactage est appelé : compactage à simple action comme montré dans la figure (2.10.a). Si tous les poinçons sont mobiles, ce compactage est appelé : compactage à double ou multi action, figure (2.10.b).

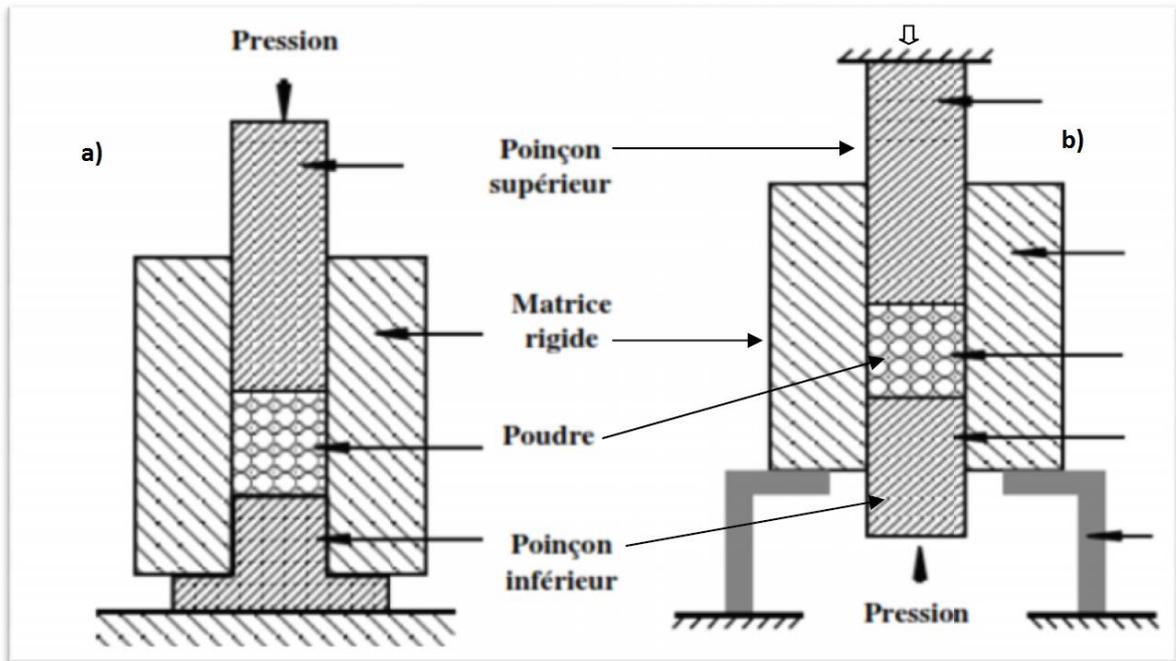


Figure 2.10. (a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action [49].

2.4.2.2 Compactage isostatique à froid (CIF)

Le principe de ce procédé, dont les sollicitations sont purement mécaniques, consiste à immerger une enveloppe flexible en caoutchouc remplie de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, sous une haute pression comme il est montré sur la figure 2.11. La poudre est alors rendue compacte à travers une pression approximativement identique dans toutes les directions (pression isostatique). Cependant cette méthode présente l'avantage de donner une meilleure uniformité de la densité et la possibilité de réaliser des pièces de formes compliquées ; toutefois on enregistre quelques inconvénients tels que la difficulté de contrôler les dimensions et des faibles vitesses de production.

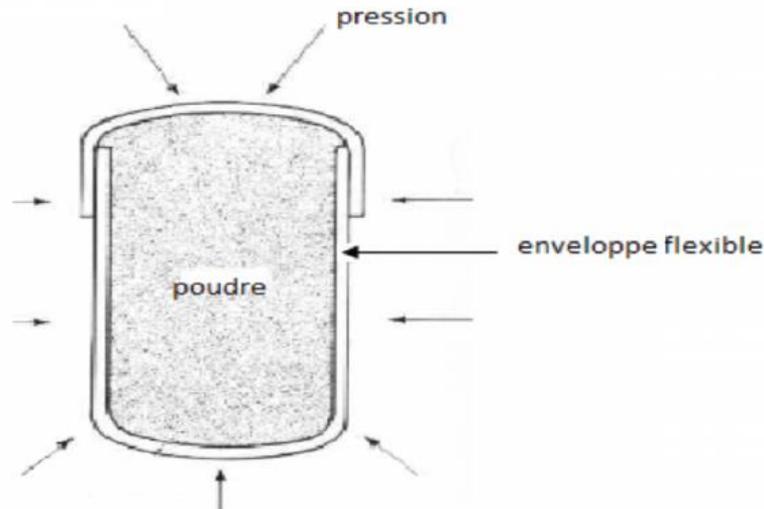


Figure 2.11. Principe de compression isostatique à froid (CIF) [50].

2.4.2.3 Compactage isostatique à chaud (CIC)

Ce procédé met en jeu une source de chaleur et il ne nécessite pas l'étape de frittage. Son principe consiste à placer de la poudre dans un conteneur sur lequel est appliquée une pression isotrope par un gaz généralement l'argon. L'installation comprend donc une enceinte haute pression contenant un four à résistance. Les caractéristiques classiques des installations sont une pression maximale de 200MPa et une température maximale de 2000°C avec un four en graphite et 1600°C avec un four en molybdène. La figure 2.12 schématise les différentes étapes du processus menant de la poudre à la pièce de forme.

La méthode est utilisée pour la consolidation de matériaux tels que les outils en acier, les superalliages à base de nickel, titane, et composites à matrice en aluminium. Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité minime, en particulier pour les pièces massives.

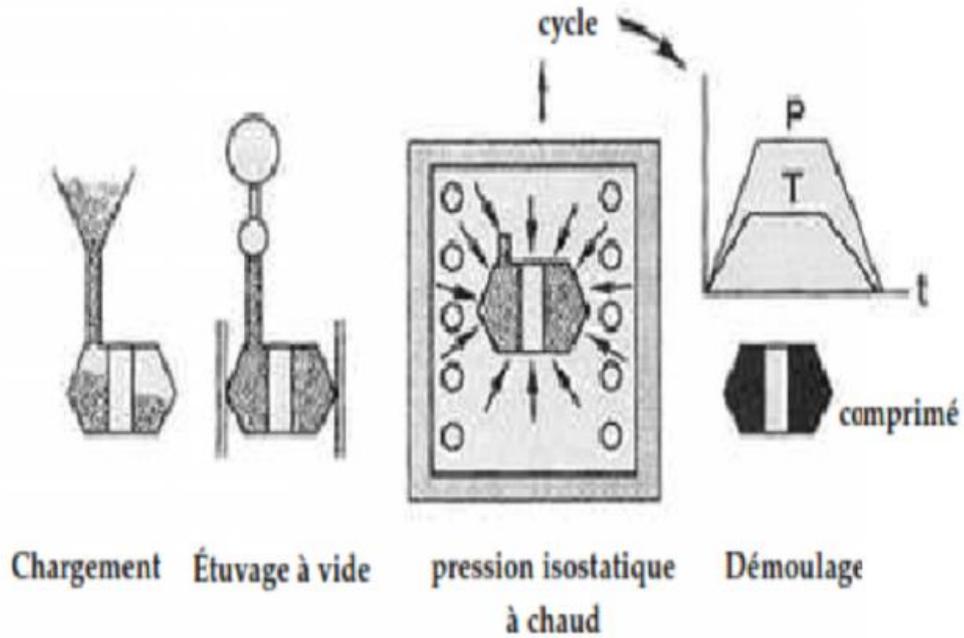


Figure 2.12. Les étapes de compactage isostatique à chaud (CIC) [35].

2.4.2.4 Rubber Isostatic Pressing (RIP)

Ce procédé reprend le principe du CIF, à la différence que la pression est créée par l'intermédiaire du mouvement unidirectionnel d'un piston. La poudre est versée dans un moule en élastomère (matériau presque incompressible). L'énergie appliquée par le piston est transmise à l'élastomère pour parvenir à des conditions similaires à la compression isostatique (Figure 2.13). La pièce extraite du moule est ensuite frittée.

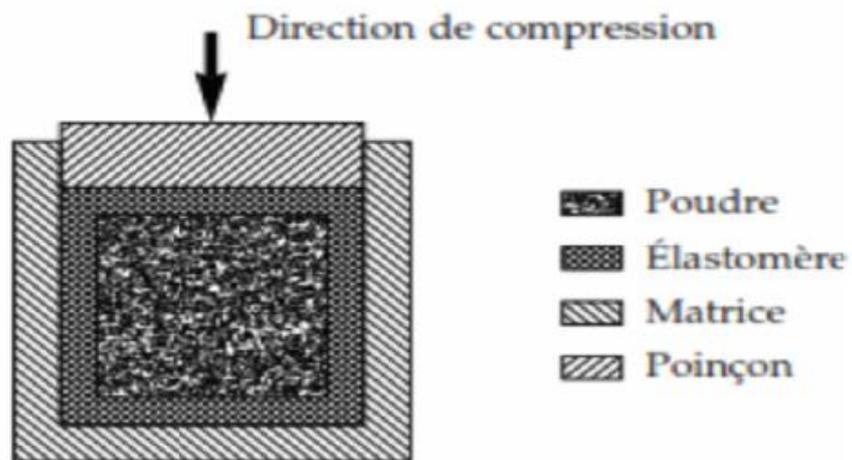


Figure 2.13. Principe de procédé RIP [50].

2.5 Frittage des poudres

Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré [51]. Le frittage est généralement décrit grâce à la porosité p ou encore la densité relative d_r (appelé aussi taux de densification) :

$$p = \frac{V_p}{V} ; d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

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.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue essentiellement deux types de frittage [52] :

- Le frittage en phase solide : tous les constituants restent solides au cours du traitement thermique. La densification est réalisée grâce à la diffusion des espèces. On peut par ailleurs ajouter des additifs qui permettent d'accélérer la densification (sans création de phase liquide). Ce frittage peut être monophasé ou polyphasé.
- Le frittage en phase liquide : Il y a création d'une phase liquide en quantité juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener au contact les uns des autres. Ce frittage est également polyphasé.

Le frittage commence généralement vers des températures de l'ordre de 2/3 à 3/4 fois la température de fusion du matériau [53].

2.5.1 Frittage en phase solide

Le frittage est un traitement thermique qui permet de passer d'un matériau à l'état de poudre ou de comprimé de poudre à un matériau solide. Le traitement se déroule à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Sa force motrice est la grande énergie interfaciale du système pulvérulent. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces les plus énergétiques comme les interfaces solide – gaz se réduisent au bénéfice des interfaces moins énergétiques de type solide – solide [47].

Deux aspects doivent être réunis pour permettre le frittage d'un matériau : (i) la faisabilité théorique se traduit d'un point de vue thermodynamique par une perte d'énergie du système

au cours du procédé et (ii) la nécessité d'une cinétique de frittage suffisante. Ces deux aspects seront présentés dans la suite de ce paragraphe.

2.5.1.1 Aspect thermodynamique de frittage

La variation d'énergie libre du système au cours du frittage sans contrainte est donnée par la relation suivante [54] :

$$\Delta G = \gamma_{SV} \cdot \Delta A_{SV} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS} \quad (2.4)$$

avec γ_{SV} , γ_{SS} les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grain). ΔA_{SV} et ΔA_{SS} sont les variations des aires des interfaces solide-gaz et solide-solide au cours du frittage.

En règle générale, les énergies d'interfaces solide-solide sont plus faibles que les énergies d'interfaces solide-gaz. Au cours du frittage, le système va donc évoluer dans le sens d'une réduction de son enthalpie libre grâce à la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz. Pour cela, deux phénomènes vont entrer en compétition [55] (figure 2.14) :

- La coalescence et croissance des grains (mûrissement d'Oswald) : le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui revient à faire croître les grains,
- La densification : les particules conservent leur taille originelle, le système tend à diminuer les interfaces solide-gaz en les remplaçant par des interfaces solide-solide (joints de grains), avec modification de forme des particules. En effet, l'énergie de surface des interfaces solide-solide est inférieure à celle des interfaces solide-gaz.

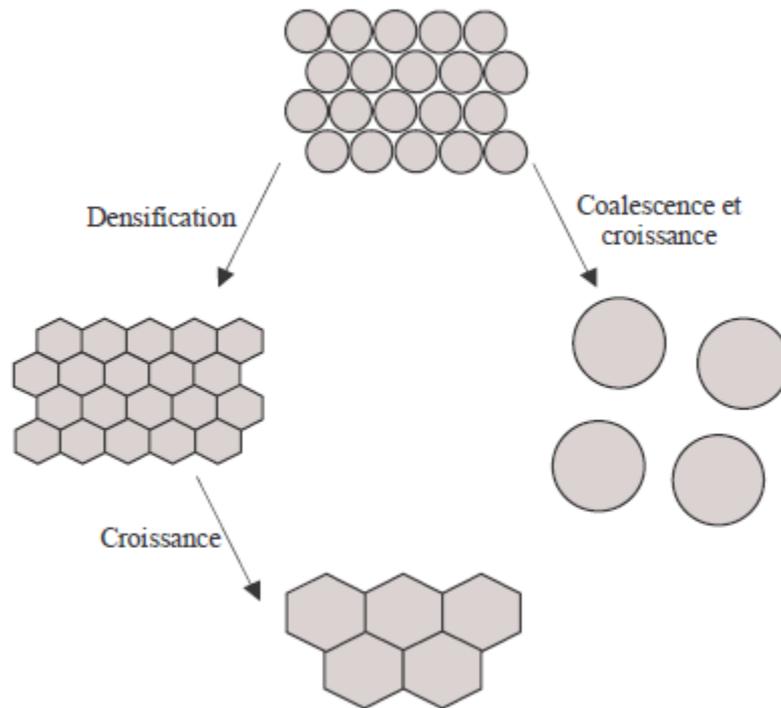


Figure 2.14. Evolutions métallographiques possibles liées à la minimisation de l'énergie de surface au cours du frittage d'un milieu granulaire [55].

Globalement, une pièce crue et poreuse constituée d'une masse m de poudre présente un excès d'énergie de surface par rapport à une pièce dense de même masse. Au cours du frittage, le système va tendre à éliminer cet excès d'énergie en favorisant le grossissement de grain et/ou en transformant les interfaces solide-gaz en joints de grain (interface solide-solide) puis en diminuant l'aire des joints de grains [56].

2.5.1.2 Aspect cinétique de frittage

Le transfert de matière lors du frittage voit son origine dans l'influence des courbures du matériau. En effet, si l'on considère une surface courbe, le potentiel chimique d'un constituant i en un point A de cette surface sera différent de celui du même constituant d'une surface plane (figure 2.15). On aura alors [57] :

$$\mu_i^A = \mu_\infty^A + \gamma V_i \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.5)$$

avec μ_i^A et μ_i^∞ les potentiels chimiques du constituant i sous une surface courbe et sous une surface plane, γ la tension interfaciale en A , V_i le volume partiel du constituant i et r_1 et r_2 les rayons de courbure principaux en A (ici $r_1 = r_2 = r$). Ces rayons sont par convention positifs si la surface est convexe et négatifs si la surface est concave.

De même, selon l'équation de Laplace, une surface incurvée est soumise à des contraintes du type [58] :

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

Lors de la formation du joint de grain, si l'on considère deux grains de forme sphérique (figure 2.15), en utilisant ces expressions, on met en évidence l'existence de gradients de potentiel chimique et de contrainte sur une faible distance, entre les sphères et le tore cylindrique liant les deux :

$$\mu_i^A > \mu_i^B > \mu_i^C$$

$$\sigma_A > \sigma_B > \sigma_C$$

Ces gradients seront à l'origine d'un transfert de matière par diffusion vers la surface du joint de grain torique en tension.

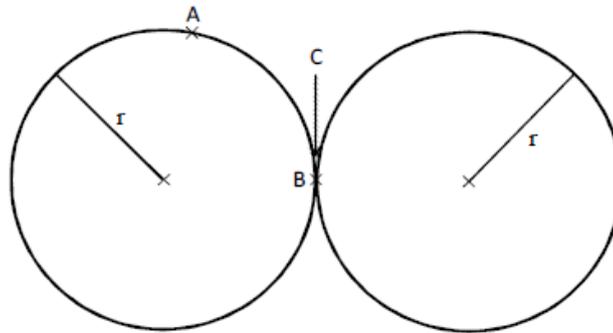


Figure 2.15. Aspect géométrique lors du frittage [57].

2.5.1.3 Les stades du frittage

Un stade de frittage représente un intervalle de temps ou de densité pour lequel la microstructure est relativement bien définie en termes de diamètre relatif des ponts et des grains, de porosité ouverte ou fermée et de taille de grains [56]. La figure 2.16 illustre par des structures géométriques schématisques les différents stades successifs du frittage.

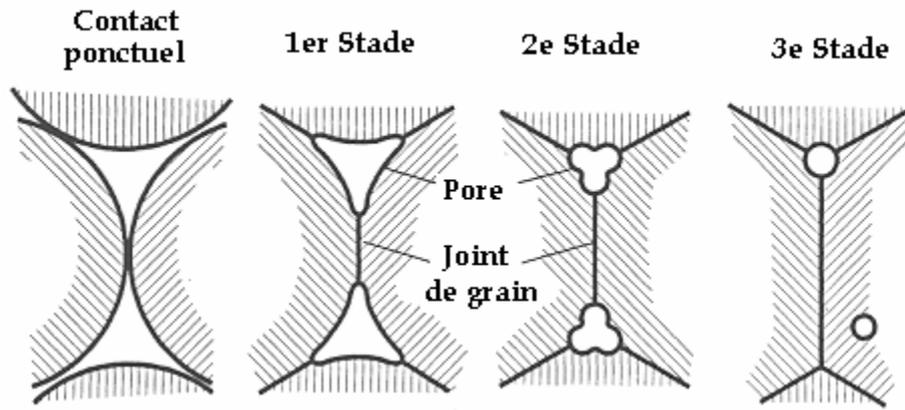


Figure 2.16. Evolution de la porosité au cours des différents stades du frittage en phase solide [47].

Le premier stade du frittage correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules. Au cours du deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade, les pores sphériques et isolés sont éliminés.

1^{er} stade du frittage

Le premier stade du frittage est normalement achevé durant la période de chauffage, avant d'atteindre la température du palier de frittage. Ce stade correspond à la croissance relativement rapide des ponts (cous) entre les particules par les phénomènes de transport de matière par diffusion. La croissance des cous interparticulaires entraîne une réduction de l'énergie interfaciale de plus de 50 % et une faible densification. La fin du premier stade se produit quand le rapport du rayon de contact au rayon de particule vaut environ 0.3 pour des particules de même taille [47].

2^{ème} stade du frittage

Au début du deuxième stade, les grains ont déjà pris une forme polyédrique (figure 2.17) et les pores leur forme d'équilibre le long des arêtes des grains. On considère généralement que la densification est intervenue par réduction de la section des canaux poreux situés le long des arêtes des grains. Vers la fin de ce stade, les pores peuvent devenir instables et se rétrécir localement pour devenir isolés. Cet effet conduit à la fermeture de la porosité. Le deuxième stade de frittage couvre ainsi la majeure partie du processus de densification [56].

3^{ème} stade du frittage

Le troisième stade du frittage commence quand les pores se ferment, approximativement à 8% de porosité. Les pores continuent à se combler par transport de matière, soit depuis les joints de grains, soit depuis le cœur des grains. Le troisième stade est relativement lent comparé aux stades précédents. Le grossissement de grains se déroule par migration de joints de grains. Durant ce stade du frittage il peut se produire un phénomène de séparation entre les pores et les joints de grains. Pendant la croissance de grains, un pore attaché à un joint de

grain peut ralentir le déplacement du joint quand il est moins mobile que le joint. Ce joint se courbe alors, jusqu'à une situation critique où le pore se sépare du joint de grain. L'élimination ultérieure de ce pore au milieu d'un grain, qui peut se faire seulement par diffusion en volume, est généralement très difficile [47].

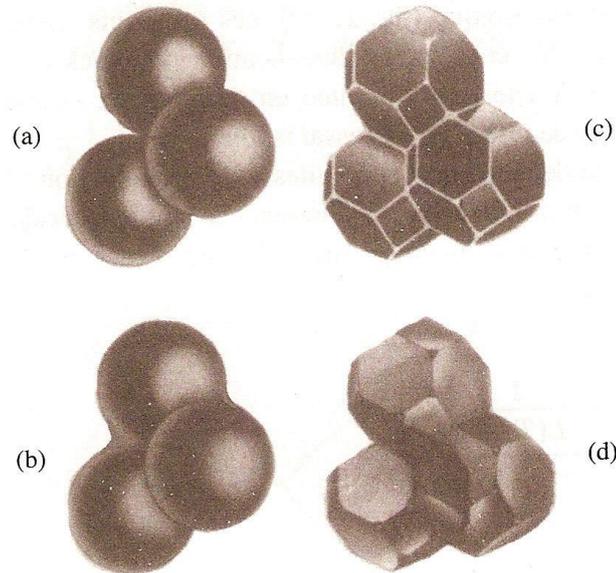


Figure 2.17. Microstructures schématisées au niveau des différents stades du frittage : (a) étape zéro, formation des cous aux points de contact entre les grains de poudre ; (b) 1^{er} stade, croissance des ponts entre les particules ; (c) 2^{ème} stade, grain de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) 3^{ème} stade, fermeture de la porosité et grossissement des grains [56].

2.5.1.4 Les mécanismes de transport de matière

Le frittage n'est possible que si la matière peut être transférée pour établir des ponts qui soudent les grains entre eux. En phase solide, le transport de matière pour établir ces ponts se fait par des mécanismes de diffusion. Deux grandes classes de mécanismes sont différenciées selon que la source de matière pour le transport de masse provient de la surface des grains (diffusion superficielle) ou des joints de grains (diffusion volumique) [59]. Les trajectoires correspondantes sont montrées sur la figure 2.18 pour deux particules en contact pendant le 1^{er} stade de frittage.

Dans le premier cas, on retrouve différents chemins de diffusion :

- Le flux de matière est réalisé à travers la phase gazeuse. On a alors sublimation de la matière au-dessus des grains, diffusion vers la surface du pont suivi de la condensation sur le pont. La cinétique de dépôt est généralement limitant, on parle alors de régime d'évaporation-condensation (chemin 1).
- La matière peut aussi passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de diffusion superficielle (chemin 2). Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains, on parle alors de diffusion en volume (chemin 3).

Dans le cas de ces mécanismes de transport à partir de la surface des grains, le matériau va subir une consolidation par la formation de ponts entre les grains. Néanmoins, le joint de grains grandit sans variation de la distance entre les grains, on observe aucun retrait et donc aucune densification.

Au contraire, les mécanismes de transport faisant intervenir une source de matière au niveau des joints de grains ou des défauts dans le volume (dislocation par exemple) impliquent la nécessité d'un retrait du matériau pour assurer la cohésion de l'ensemble (figure 2.17). On a alors à la fois consolidation de la pièce (par création des joints de grains) et densification. C'est le cas rencontré pour deux chemins de diffusion, la matière peut passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume (chemin 4). La matière peut aussi passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux joints de grains (chemin 5).

Enfin, sous l'action d'une contrainte extérieure, ou pour les matériaux amorphes, il existe un autre mécanisme : l'écoulement visqueux.

Bien souvent, le frittage d'un matériau va faire intervenir plusieurs mécanismes de diffusion parallèlement. Il conviendra alors de favoriser les chemins de diffusion appropriés suivant la microstructure et les propriétés du matériau désirées, grâce aux paramètres opératoires (taille des particules, température de frittage, ...). Certaines influences seront présentées dans la suite [59].

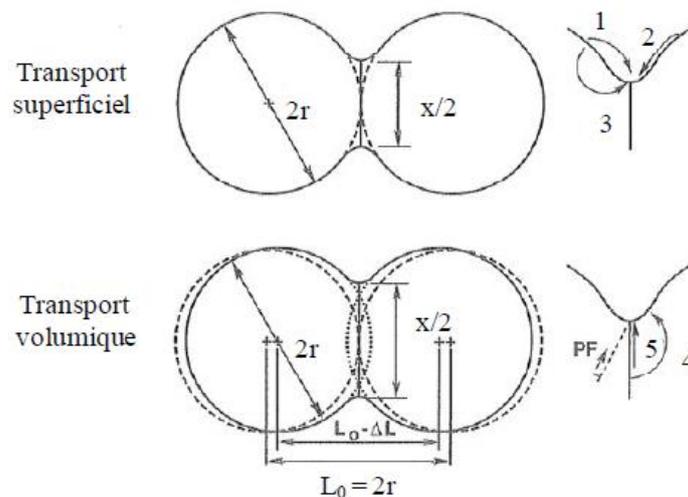


Figure 2.18. Mécanismes de transport de matière [59].

2.5.1.5 Paramètres influençant le frittage

i) Influence de la granulométrie

Les phénomènes de diffusion lors du frittage sont très sensibles à la taille des particules. Cette influence peut être traduite par la loi de croissance des ponts entre deux particules pour un phénomène de diffusion i [60] :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (2.7)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce atomique concernée selon un mécanisme i (diffusion de surface, volumique, ...), k_i est une constante cinétique, x et r sont respectivement les rayons du pont et des sphères (figure 2.18), m et n sont des constantes associées au mécanisme d'élaboration du pont (tableau 2.1).

Tableau 2.1. Valeurs des exposants m et n de la loi de croissance des grains [60].

Mécanisme	Source de matière	m	n
Evaporation- condensation	Surface des grains	2	3
Diffusion superficielle	Surface des grains	4	7
Diffusion en volume	Surface des grains	3	5
Diffusion en volume	Joint de grains	3	4
Diffusion aux joints des grains	Joint de grains	4	6

Pour un temps de frittage donné, la croissance des ponts sera ainsi d'autant plus grande que le rayon des grains sera faible. De cette loi de croissance, on peut à titre d'exemple, exprimer les temps nécessaires pour l'obtention d'un même degré d'avancement pour deux poudres de granulométries différentes R_1 et R_2 (à température égale). On obtient ainsi la loi d'échelle d'Herring [60] :

$$t_2 = t_1 \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^m \quad (2.8)$$

Si on considère un frittage dominé par la diffusion en volume dont la source de matière est les joints de grains ($m = 3$), pour $R_1 = 2 R_2$, on aura $t_1 = 8 t_2$. Le système constitué de petits grains frittera donc huit fois plus rapidement que le système à taille de grains plus importante.

Enfin, il est reconnu que les faibles granulométries favorisent les mécanismes de diffusion superficielle et de diffusion aux joints de grains, les aires de surfaces et zones de contacts étant plus importantes.

ii) Influence de la température

L'influence de la température est facilement mise en évidence. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, cette influence est directement traduite par le coefficient de diffusion des espèces considérées :

$$D_i = D_{0i} \exp(-E/RT) \quad (2.9)$$

Les coefficients D_{0i} et E_i sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du mécanisme i considéré. Une augmentation de température conduit ainsi naturellement à une augmentation des mobilités des espèces.

Par ailleurs, les énergies d'activation des diffusions superficielles (E_s) sont en général plus faibles que celles des diffusions en volume (E_v). Si l'on trace l'évolution de la vitesse des ponts en fonction de $1/T$ (équation 2.7), on obtient une évolution analogue à celle présentée sur la figure 2.19. La diffusion superficielle est ainsi favorisée aux basses températures [61].

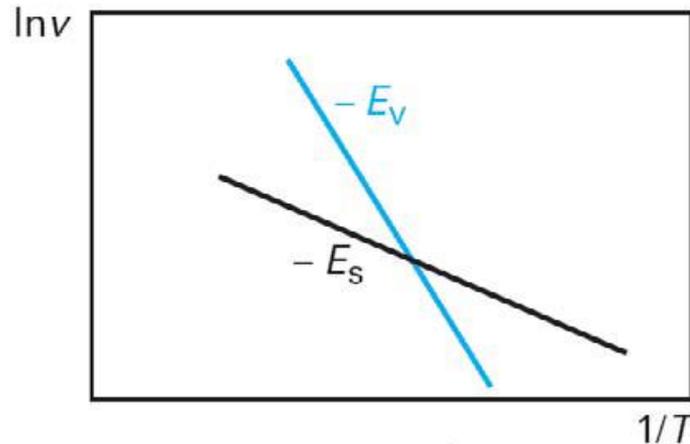


Figure 2.19. Evolution générale du logarithme de la vitesse de frittage en fonction de l'inverse de la température pour des mécanismes de diffusion superficielle et volumique [61].

2.5.2 Frittage en phase liquide

Quand un au moins des constituants est en phase liquide et un au moins reste en phase solide, on parle de frittage en phase liquide [56]. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice [47]. Cette méthode est donc utilisée couramment pour divers matériaux traditionnels et technique. La propriété de mouillage de la phase solide par la phase liquide est importante pour réaliser le frittage.

2.5.2.1 Les paramètres du frittage en phase liquide

i) La viscosité

Elle décroît rapidement quand la température de frittage augmente. La viscosité du liquide ne doit être ni trop faible pour éviter les variations dimensionnelles anisotropes de la pièce en cours de frittage sous l'effet du fluage, ni trop élevée pour faciliter le réarrangement des grains [56].

ii) La mouillabilité

Le mouillage du solide par la phase secondaire liquide constitue un des facteurs les plus importants lors du procédé. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz (figure 2.20), on a équilibre local entre les tensions de surface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz (γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} respectivement) [62] :

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (4.7)$$

avec θ : l'angle de contact entre les interfaces solide-liquide et liquide-gaz.

Le liquide est mouillant si cet angle de contact est inférieur à 90° . Une mouillabilité complète correspond à un angle de contact de zéro. Au contraire, si l'angle de contact est supérieur à 90° , le système est dit non-mouillant. L'obtention d'un liquide mouillant est favorable pour le frittage. Il favorise la répartition du liquide dans les interstices intergranulaires (i.e. le réarrangement) et tous les transports de matière par diffusion qui transitent par ce liquide.

Les caractéristiques de la mouillabilité du couple solide-liquide peuvent être fortement influencées par la solubilité du solide dans le liquide, la diffusion et la présence des impuretés, que ce soit dans la phase liquide ou à l'interface solide-liquide [56].

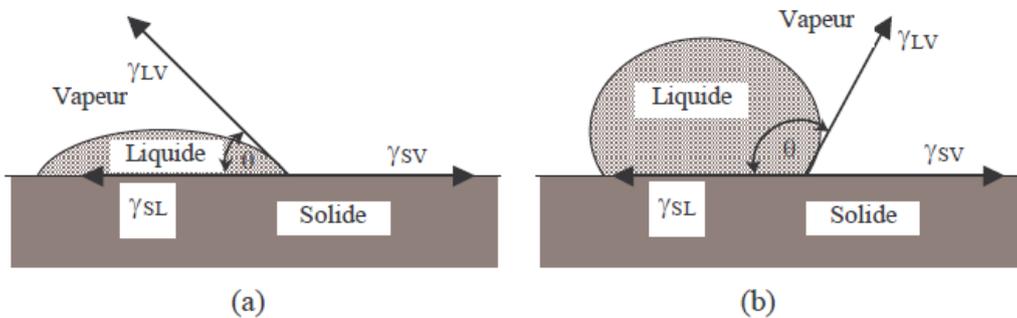


Figure 2.20. Equilibre entre les énergies interfaciales dans un système solide-liquide-gaz. La valeur de θ caractérise la mouillabilité : (a) $\theta < 90^\circ$ système mouillant, (b) $\theta > 90^\circ$ système non-mouillant [56].

2.5.2.2 Les étapes du frittage en phase liquide

La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution-reprécipitation et grossissement des grains comme on peut l'observer sur la figure 2.21.

Etape 1 : Réarrangement des grains

Dès que le liquide est formé, le processus limitant consiste en un écoulement qui permet le réarrangement des grains. Le liquide peut dissoudre les aspérités des surfaces mais aussi les petits grains. Cette étape conduit à un retrait qui peut être important et intervenir dans un temps très court (de l'ordre de la minute) si la quantité de phase liquide est grande [56].

Etape 2 : Dissolution-reprécipitation

La solubilité du solide dans le liquide augmente aux points de contact entre particules. La saturation locale du liquide est atteinte, ce qui conduit à une redistribution (i.e. transport) de la matière au sein de la phase liquide. Cette matière va alors reprécipiter dans les zones de faible énergie interfaciale liquide-solide. Ce mécanisme permet la densification. En pratique, il est limité par des phénomènes chimiques et diffusionnels qui conduisent à une vitesse de densification beaucoup plus faible qu'à l'étape de réarrangement [56].

Etape 3 : Grossissement de grains

La phase liquide peut, soit subsister sous forme d'une phase vitreuse aux joints de grains, soit disparaître par cristallisation ou formation de solutions solides. Ceci tend à rejoindre le cas du frittage en phase solide. D'un point de vue phénoménologique, l'étape finale d'élimination de la porosité est donc similaire à celle observée pour le frittage en phase solide. A ce titre, elle se caractérise par une croissance granulaire importante et un taux de densification faible [56].

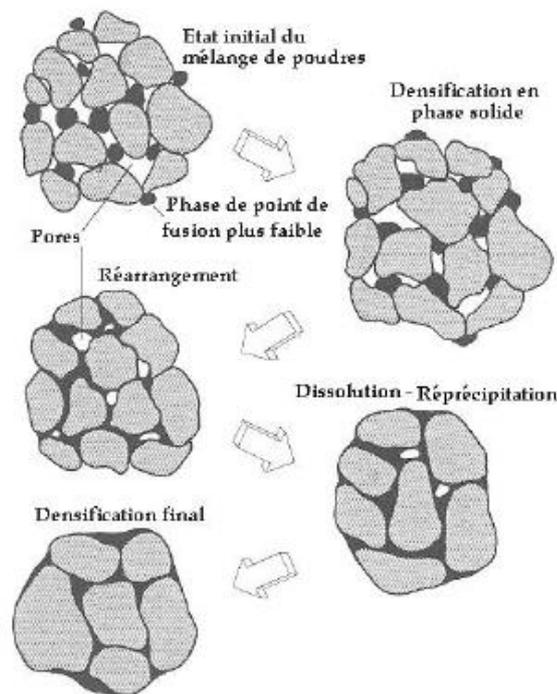


Figure 2.21. Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [47].

Chapitre 3

PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

Depuis la découverte que les skutterudites peuvent satisfaire le concept PGEC (phonon glass and electron crystal), plusieurs études ont été faites afin d'améliorer leurs propriétés thermoélectriques. Or les skutterudites binaires CoSb_3 intrinsèques ne présentent pas les conditions nécessaires qui permettent leur utilisation dans des applications thermoélectriques à cause de leurs résistivité électrique et conductivité thermique moyennement élevée, d'où la nécessité de procéder à un dopage par un matériau pour générer un excès de charges (trous ou électrons selon le type de dopage), qui affecte d'une façon remarquable les propriétés du transport électrique et thermique. Le type d'élaboration aussi joue un rôle important sur les qualités du produit final.

Dans ce chapitre nous allons présenter la technique suivie pour l'élaboration de notre matériau ainsi que le matériel utilisé, et ensuite les différentes méthodes de caractérisation appliqués (densité et résistivité).

3.2 But de travail

Le but de ce travail de recherche est d'élaborer un matériau thermoélectrique système (Co,Sb), allié par des quantités différentes d'étain (Sn). L'élaboration est effectuée en partant de poudres fines dont on a caractérisé les tailles moyennes et formes, et tout en suivant les étapes de la métallurgie des poudres, on a abouti à des comprimés sous forme de pastilles cylindriques avec des proportions différentes d'étain (Sn). Afin de pouvoir investiguer l'influence de la température et la durée de frittage sur la densité finale de notre matériau et à son tour sur ses propriétés électriques, nous avons proposé différents traitements de frittage en variant la température et le temps nécessaire à cette opération.

3.3 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés pour réaliser notre thermoélectrique sont principalement les poudres de cobalt et antimoine et celle de l'étain. Les spécifications techniques fournies par le fabricant sont résumées dans le tableau ci-dessous (tableau 3.1).

Tableau 3.1. Spécifications techniques selon le fabricant.

	Cobalt (Co)	Antimoine (Sb)	Etain (Sn)
Société fabricante	SIGMA ALDRICH chemistry	SIGMA ALDRICH chemistry	PRS Panreac
Pureté (%)	99.9	99.5	99.5
Masse atomique (g/mol)	-	-	118.69
Diamètre moyen des particules (μm)	< 150	< 149	-

D'après l'observation sous microscope optique, les poudres d'étain apparaissent sous forme sphérique et vu le bas point de fusion de Sn, nous pouvons dire qu'elles sont élaborées par atomisation à air contrôlé (gaz inerte comme N_2 , Ar, ...), ce qui va diminuer la vitesse de solidification des particules liquides donc donnent le temps pour leur sphéroïdisation.

Mais dans le cas des poudres de cobalt et d'antimoine on a observé de fortes irrégularités au niveau de la forme ce qui nous laisse suggérer qu'elles sont élaborées par un procédé différent.

Pour mieux comprendre les phénomènes physiques nous avons vu l'utilité de citer quelques caractéristiques de chaque matériau selon la littérature, les informations sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Quelques caractéristiques des matériaux utilisés [63].

	Co	Sb	Sn
Masse atomique (g/mol)	58,94	121,760	118,710
Structure cristalline	$T < 417^\circ\text{C}$ \longrightarrow HC $T > 417^\circ\text{C}$ \longrightarrow CFC	rhomboédrique	tétragonal
Densité (g/cm^3)	8,8	6,68	7,29
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1493	630	232
Configuration électronique	[Ar] $3d^7 4s^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$
Rayon atomique (pm)	135	145	145
Nombre atomique	27	51	50

Le choix de l'étain comme élément de dopage se justifie par la configuration électronique de ce dernier, qui possède 2 électrons de valence dans sa couche superficielle (case quantique p) par contre Sb a 3 électrons de valence, donc un électron de plus que Sn et par conséquent un excès de charges dans notre matériau thermoélectrique.

3.4 Caractérisation des poudres

La taille moyenne des particules est parmi les caractéristiques les plus importantes lors de la caractérisation des poudres, la technique de tamisage nous offre la possibilité de calculer la taille moyenne des particules et leur distribution.

3.4.1 Tamisage

Pour déterminer la taille moyenne des particules, une masse de 40 gr des poudres d'antimoine et d'étain et 9 gr de cobalt sont tamisées au moyen d'une série de tamis disposée selon un ordre décroissant de haut en bas dont les tailles des ouvertures sont respectivement (200 μ m, 160 μ m, 140 μ m, 80 μ m, 50 μ m, 32 μ m). On place la quantité de poudre de chaque matériau dans le tamis supérieure de la série de tamis. La série est ensuite disposée sur un 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. Les particules se déplacent dans un mouvement aléatoire pendant 15 min, ensuite nous éteignons la tamiseuse et on pèse chaque quantité de refus présente sur les tamis à l'aide d'une balance électronique.

Les résultats obtenus sont utilisés pour la détermination de la taille moyenne des particules de la poudre et la distribution de la taille dans la masse de la poudre en basant sur l'équation suivante (équation 2.1) :

$$\phi_{moy} = O_1 X_1 + \frac{(O_1 + O_2)}{2} X_2 + \dots + \frac{O_n}{2} X_n$$

Où

ϕ_{moy} ; est le diamètre moyen des particules de la poudre tamisée

$O_1 ; O_2 ; \dots ; O_n$; sont les ouvertures des tamis utilisés

$X_1 ; X_2 ; \dots ; X_n$; sont les fractions massiques des refus retenus des tamis.

La balance utilisée est un appareil électronique à affichage digital. Sa capacité de pesée maximale est de 83 grammes. Sa précision est de 0.0001 grammes. Grâce à sa précision, cette balance a été utilisée systématiquement pour peser les pourcentages massiques des différents éléments constituant nos mélanges thermoélectriques. Pour une bonne précision, il est primordial de mettre l'appareil à niveau en jouant sur les quatre appuis de la balance de façon

à avoir une surface horizontale de la palette grâce à une bulle d'air circulaire qu'il faut placer à l'intérieur d'un grand cercle.

Voici quelques règles générales à respecter lorsque l'on utilise la balance :

- S'assurer tout d'abord que l'appareil que vous souhaitez utiliser a une capacité suffisante pour effectuer vos pesées (masse du support (cupule, bécher...)) et de l'échantillon).
- Ajuster toujours la balance au niveau avant de débiter les analyses.
- La balance doit être débarrassée de tout contaminant avant d'effectuer la pesée ainsi qu'après.
- Centrer autant que possible les objets à peser sur le plateau de balance.
- Effectuez la tare de l'appareil (faire le 0.0000 g). Notez qu'il est possible de soustraire automatiquement la masse d'un pesé-tare (cupule) en déposant d'abord ce dernier sur le plateau et effectuant la tare. La masse devrait alors être de 0.0000 g. Evidemment, la masse sera inférieure à zéro lorsque le plateau est enlevé.

3.5 Préparation des mélanges

Dans la préparation de nos mélanges, nous avons adopté une stratégie de telle sorte à varier la quantité de Sn en jouant sur la stœchiométrie pour former la phase CoSb_3 alliée ($\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$), pour satisfaire à cela nous avons préparé sept mélanges différents.

Le premier mélange est fait de telle façon à avoir une phase $\delta\text{-CoSb}_3$ intrinsèque ($x=0$) donc nous devons préparer un mélange purement stœchiométrique (voir figure 3.1).



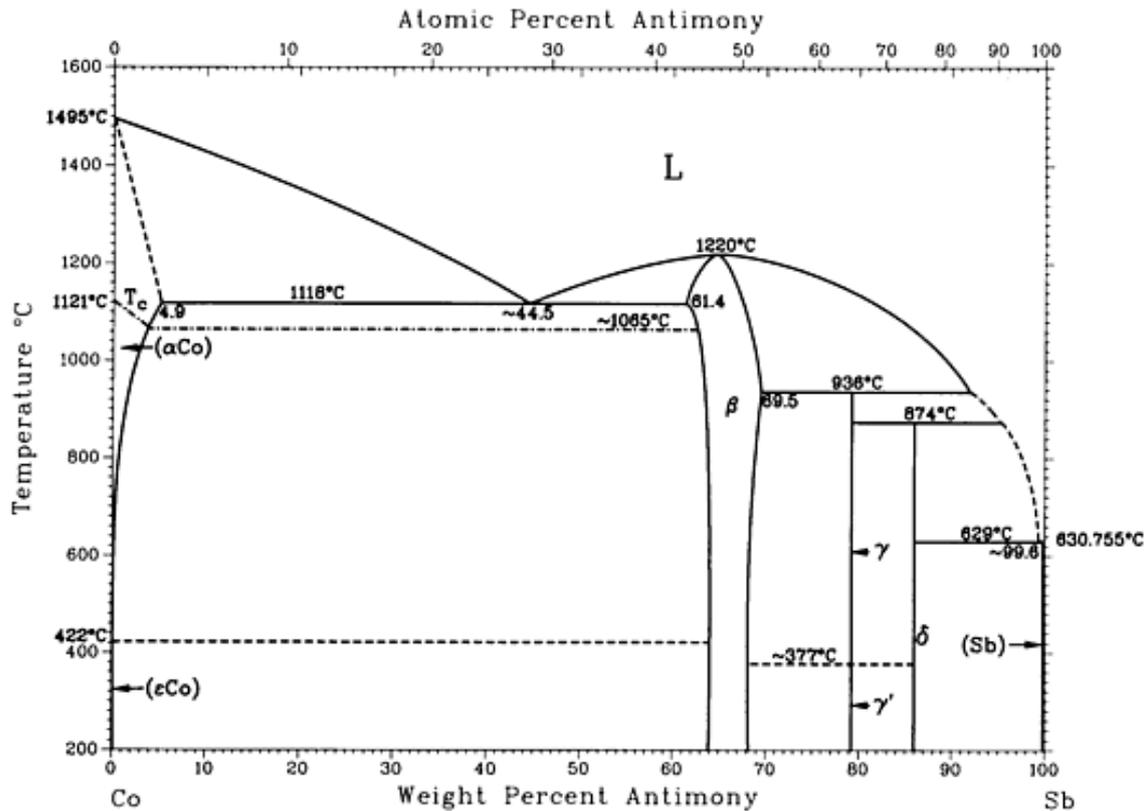


Figure 3.1. Diagramme d'équilibre Cobalt-Antimoine [63].

D'après les coefficients stœchiométriques de la réaction ci-dessus et en connaissant les masses molaires de chaque matériau, on peut passer de pourcentages atomiques aux pourcentages massiques (voir tableau 3.3).

Tableau 3.3. Différentes fractions atomique et massique des éléments de la phase CoSb_3 .

	Co	Sb
Pourcentage atomique (%)	25	75
Masse molaire (g/mol)	58.93	121.76
Pourcentage massique (%)	13.89	86.11

La même procédure est appliquée aux autres mélanges sauf que cette fois ci, nous allons substituer les atomes Sb par ceux de Sn, et à chaque fois avec un taux différent d'atomes Sn, le tableau 3.4 récapitule les différents pourcentages atomiques et massiques des éléments dans chaque mélange.

Tableau 3.4. Différentes fractions atomique et massique des éléments de la phase $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$.

		Co	Sb	Sn
x=0.05	Pourcentage atomique (%)	25	73.75	1.25
	Pourcentage massique (%)	13.90	84.70	1.40
x=0.10	Pourcentage atomique (%)	25	72.5	2.5
	Pourcentage massique (%)	13.90	83.30	2.80
x=0.15	Pourcentage atomique (%)	25	71.25	3.75
	Pourcentage massique (%)	13.91	81.89	4.20
x=0.20	Pourcentage atomique (%)	25	70	5
	Pourcentage massique (%)	13.91	80.48	5.61
x=0.25	Pourcentage atomique (%)	25	68.75	6.25
	Pourcentage massique (%)	13.92	79.07	7.01
x=0.30	Pourcentage atomique (%)	25	67.5	7.5
	Pourcentage massique (%)	13.92	77.67	8.41

Nous avons pris dans chaque mélange une quantité primaire de Co équivalente à 1g puis à l'aide des fractions massiques du tableau 3.4, nous avons pu calculer les masses correspondantes de Sb et Sn pour chaque mélange.

Dans le tableau 3.5 sont exposées les différentes masses de chaque élément présent dans le mélange.

Tableau 3.5. Masse de chaque élément présent dans le mélange.

	Masse de Co (g)	Masse de Sb (g)	Masse de Sn (g)
x=0.05	1	6.0952	0.1007
x=0.10	1	5.9919	0.2014
x=0.15	1	5.8886	0.3022
x=0.20	1	5.7853	0.4029
x=0.25	1	5.6820	0.5036
x=0.30	1	5.5787	0.6043

Pour assurer une bonne homogénéité des poudres, les mélanges ont été placés dans des tubes à essai puis agités manuellement pendant 30min, l'opération s'effectue en inclinant les tubes d'un angle de 45° puis les agiter verticalement tout en les tournant autour de leur axe.

La masse de chaque mélange est divisée en trois quantités destinées à l'étape suivante qui est le compactage que nous décrirons avec détail dans le paragraphe suivant.

3.6 Compactage

Cette opération a pour but de densifier les poudres le maximum possible, c'est là où le matériau prend 90% de sa densité finale (obtenu après frittage), dans ce qui suit nous allons décrire l'opération avec toutes ses étapes ainsi que le matériels utilisés.

3.6.1 Matériels utilisés

- *Presse hydraulique « JONNESWAY »*

La presse hydraulique repose sur le principe de Pascal. À une extrémité du système se trouve un piston avec une petite surface A_1 , de l'autre côté un piston avec une grande surface A_2 , qui permet d'accroître la force (figure 3.2). Comme pour un bras de levier avec un rapport de 1/2, d'un côté une force est doublée, mais la course est divisée par deux ; il en est de même pour le vérin avec une section double du premier (ne pas confondre section et diamètre). Autre exemple, si le rapport des sections est de 10, une force de 100 N sur le petit piston va produire une force de 1 000 N sur le grand piston, mais le petit piston doit se déplacer de 100 mm pour que le grand piston se déplace de seulement 10 mm. C'est ainsi que l'énergie, sous forme de travail dans le cas présent, est conservée et que la loi de conservation de l'énergie est satisfaite.

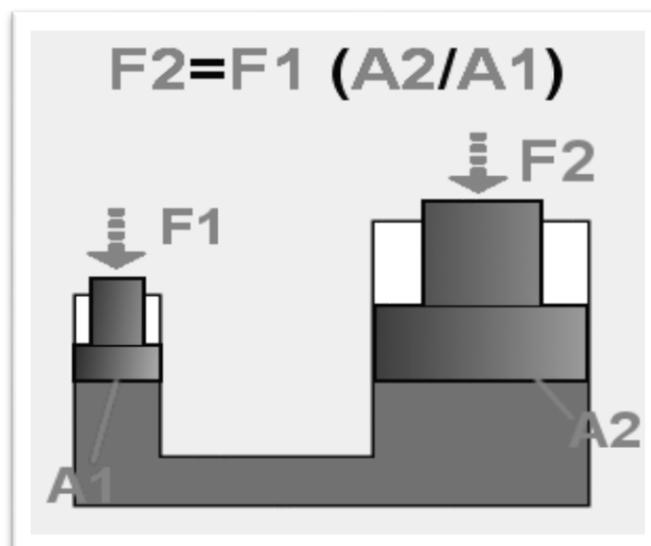


Figure 3.2. Principe de fonctionnement d'une presse hydraulique.

La presse hydraulique utilisée est de marque « JONNESWAY », elle peut atteindre une charge maximale de 30 tonnes. Son système hydraulique fonctionne au « Jack Oil » et elle dispose d'un cadran qui exprime la pression dans le système. Son fonctionnement est assez simple, il suffit de fermer la vanne de dépression et d'actionner son levier pour que le poinçon commence à descendre jusqu'à ce qu'il rencontre une résistance (dans notre cas la matrice) pour qu'il puisse exercer une pression. La figure 3.3 présente l'ensemble de la presse que nous avons utilisé lors de compactage ainsi que ses composants qu'on a cité les noms et leur fonction.



Figure 3.3. Presse Hydraulique "JONNESWAY".

- (1) Levier de Pression ; il permet d'injecter la pression dans le système lorsque il est animé d'un mouvement vertical.
- (2) Réservoir contenant le fluide de pression.
- (3) Vanne de dépression/anti-retour.
- (4) Cadran indicateur de pression en Pa ou Psi.
- (5) Tuyau transporteur de fluide.
- (6) Poinçon supérieure de la presse chargé d'appliqué la charge sur la matrice.
- (7) Supports métalliques ou la matrice est posée.

- **Matrice de compactage**

La matrice de compactage est fabriquée par usinage mécanique en partant d'une pièce brute en acier rapide de dimensions 80×70×50 mm, ensuite avec un tour mécanique un trou de diamètre 10 mm a été percé au milieu, destiné à recevoir l'ensemble poudre-poinçon, et un écart de 1mm a été ajouté pour faciliter l'introduction des poinçons lors de compactage et éviter l'endommagement des comprimés pendant l'éjection (voir figure 3.4). Avant la mise en service de la matrice, nous lui avons fait un traitement thermique pour améliorer ces caractéristiques mécaniques (limite élastique R_e , dureté, ...).

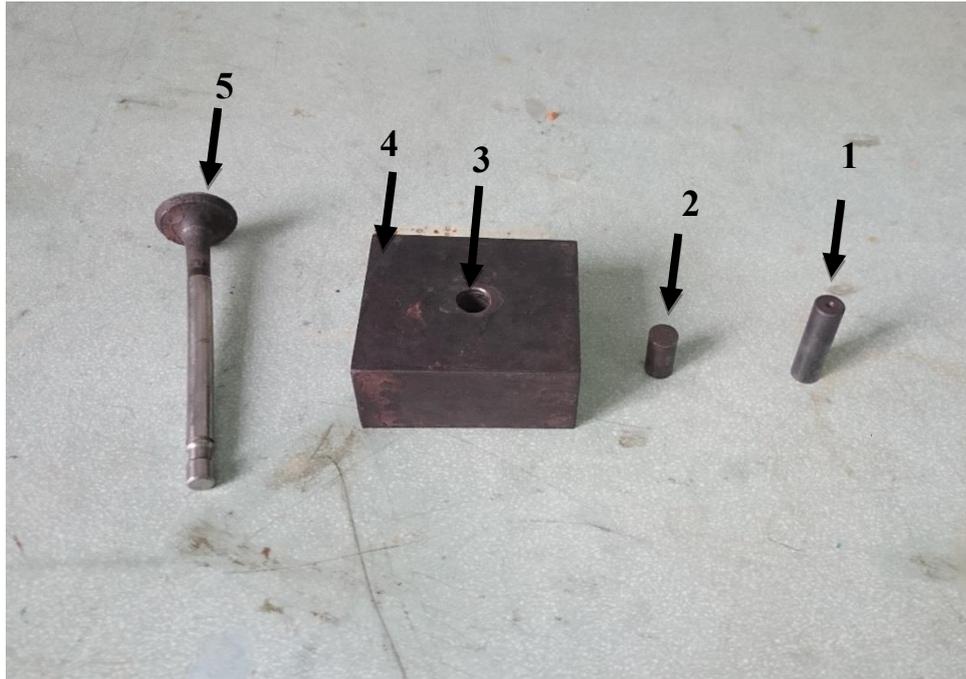


Figure 3.4. Les différentes composantes de la matrice de compactage.

- (1) Poinçon supérieur de compactage de diamètre 1cm.
- (2) Poinçon inférieur de compactage de diamètre 1cm.
- (3) Trou d'introduction de poudre de diamètre 1cm.
- (4) Matrice de compactage.
- (5) Poinçon d'éjection.

3.6.2 Description de l'opération de compactage

Tout d'abord nous devons introduire le poinçon inférieur dans la matrice, puis nous la posons (matrice) sur le support métallique afin d'assurer l'équilibre du système et d'éviter la flexion de poinçon vu la grande pression exercée, ensuite en se servant d'un entonnoir nous verserons une quantité de poudre dans la matrice et le trou sera fermé par le poinçon supérieur pour débiter le compactage. Après avoir vérifié que la vanne de dépression est bien fermée nous pouvons commencer à compacter en animant le levier de pression par un mouvement vertical et par conséquent le poinçon de la presse descendra jusqu'à son contact avec le poinçon supérieur de la matrice. Un ajustement préalable doit se faire pour garder le poinçon

supérieur tout droit avec celui de la matrice, ce qui nous permet d'obtenir un comprimé de forme régulière.

Et nous continuons à compacter jusqu'à atteindre la pression désirée (lue sur le cadran indicateur de pression), l'ouverture de la vanne de dépression est nécessaire pour relâcher la pression et les mêmes étapes se répèteront en inversant la matrice dans le but de réaliser un compactage double action qui augmentera d'une façon remarquable la densité de notre matériau. L'éjection est la dernière étape dans cette procédure, elle doit se faire avec précaution sans que le comprimé se fissure ou s'endommage en utilisant un poinçon à injection.

Remarque : Pour faciliter l'éjection nous avons enduit les poinçons avec une graisse qui sert comme lubrifiant.

L'opération de compactage s'est réalisée en utilisant la presse hydraulique du laboratoire de recherche du département génie des matériaux (Ecole Nationale Polytechnique d'Alger). Ainsi, nous avons fabriqué les échantillons en utilisant une pression de 28 MPa.

3.7 Caractérisation à vert

Les échantillons obtenus sont de forme cylindrique comme illustré dans la figure 3.5, ils sont sensibles aux chocs puisque les particules sont colmatées entre elle à cause de la déformation plastique subie lors de compactage mais elles ne sont pas soudées.



Figure 3.5. Forme des comprimés après le compactage.

La caractérisation à vert consiste à calculer la densité des échantillons avant qu'ils subissent le traitement de frittage, puis le taux de densification sera calculé par la formule suivante :

$$d(\%) = \frac{\rho_{théorique} - \rho_{échantillon}}{\rho_{théorique}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\rho_{théorique} = 7.621 \text{ g.cm}^{-3}.$$

La densité de l'échantillon est calculée en divisant sa masse par son volume, la pesée est faite sur une balance électronique et les dimensions des comprimés sont mesurer par un pied à coulisse électronique (figure 3.6). La balance doit être parfaitement horizontale pour assurer un fonctionnement fiable pour ça, la balance est pourvue d'un 'niveau à bulle' pour le contrôle, et de deux pieds réglables permettant de compenser de petites différences de hauteur et/ou d'inclinaison du plan de la balance.

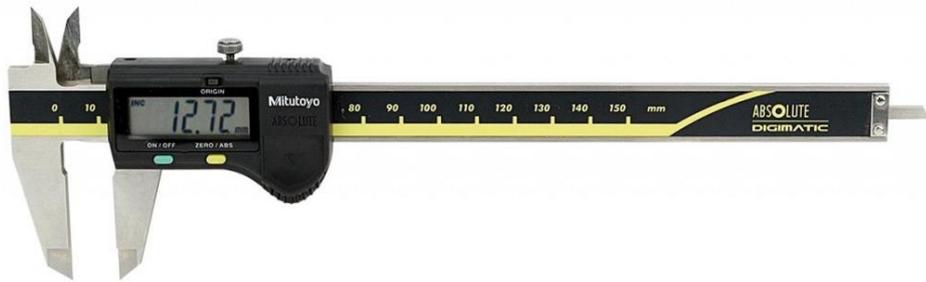


Figure 3.6. Pied à coulisse digital.

- Calcul d'incertitude sur la densité $\Delta\rho$:

En appliquant la méthode de dérivées partielles sur la formule de la densité on obtient les équations ci-dessous.

$$\rho = \frac{4m}{d^2 \cdot \pi \cdot c} = F(m, d, c)$$

$$\longrightarrow \Delta\rho = \frac{4}{\pi} \left[\left| \frac{\partial F}{\partial m} \right| \cdot \Delta m + 2 \left| \frac{\partial F}{\partial d} \right| \cdot \Delta d + \left| \frac{\partial F}{\partial c} \right| \cdot \Delta c \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{\partial F}{\partial m} \right| = \frac{1}{d^2 \cdot c} \\ \left| \frac{\partial F}{\partial c} \right| = \frac{m}{d^2 \cdot c^2} \\ \left| \frac{\partial F}{\partial d} \right| = \frac{2m}{d^3 \cdot c^3} \end{array} \right. \longrightarrow \Delta\rho = \frac{4}{\pi} \left[\frac{1}{d^2 \cdot c} \cdot \Delta m + \frac{2m}{d^2 \cdot c^2} \cdot \Delta d + \frac{2m}{d^3 \cdot c^3} \cdot \Delta c \right]$$

Où m : est la masse de l'échantillon.

Δm : l'incertitude de la balance il est équivalent à 0.001g selon la fiche technique.

d, c : le diamètre et la hauteur de l'échantillon.

Δd , Δc : l'incertitude de pied à coulisse il est équivalent 0.1mm.

3.8 Frittage

L'opération de frittage est la dernière étape de la phase de l'élaboration. C'est là où le matériau devient complètement solide et prend sa densité finale, les particules se soudent complètement et le comprimé devient complètement solide. Nous allons décrire le matériel utilisé ainsi que le déroulement de l'opération.

3.8.1 Matériels utilisés

- *Four électrique à conduction*

Le four utilisé est un four métallurgique à résistance électrique « CARBOLITE ENGINEERING SERVICES » $170 \times 170 \times 270 \text{ mm}^3$ (figure 3.7). Il peut atteindre une température maximale de 1200°C et une puissance de 8kW. Il est équipé d'un voyant d'alimentation qui s'allume lorsque le four est en tension et d'un interrupteur qui permet le contrôle de circuit d'alimentation en courant. Un interrupteur de chauffage peut également être utilisé pour débrancher l'alimentation des éléments chauffants.



Figure 3.7. Four "CARBOLITE ENGINEERING SERVICES".

- *Pompe à vide*

La pompe utilisée est une pompe à vide « BEAUDOUIN MD1404 » (figure 3.8). Nous avons utilisé sa fonction de génération de vide primaire. Elle est équipée d'un système d'anti-retour d'air breveté.

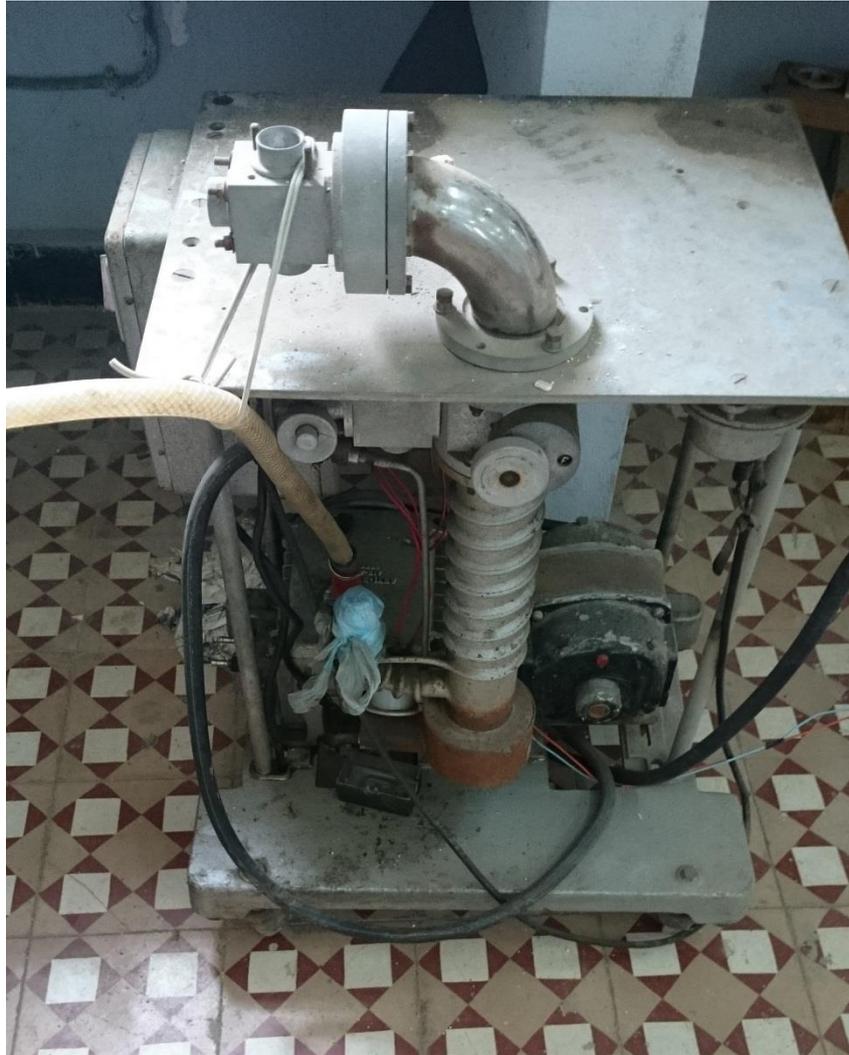


Figure 3.8. Pompe à vide "BEAUDOUIN MD1404".

3.8.2 Description de l'opération

L'opération de frittage est l'étape la plus sensible dans la phase d'élaboration ou le matériau prend ces caractéristiques physiques désirées (formation de la phase δ -CoSb₃), donc il doit être traité avec précaution pour ne pas affecter ces propriétés. D'où la nécessité d'installer un système sous vide vu les températures élevées de frittage ce qui augmente le risque d'oxydation, la figure 3.9 présente le système sous vide de travail et juste après une énumération de ces différents composants ainsi qu'une explication à propos de son installation et son mode de fonctionnement.

En premier temps, un tuyau extensible en polymère a été placé à la pompe (la liaison est assuré par des colliers circonflexes métalliques et une colle forte pour maintenir l'étanchéité), ensuite nous allons remplir une partie de tuyau en cuivre par une quantité de sable avant de placer les comprimés issus du compactage et de compléter le remplissage en sable juste après. Ensuite, nous lions le tuyau en cuivre par celui en polymère pour fermer le circuit de pompage avant de mettre en marche la pompe à vide. Après 60 min de pompage (le temps estimé pour établir un vide primaire dans le circuit), la partie du tuyau en cuivre où se

trouvent les comprimés est introduite dans le four après avoir vérifié qu'il a atteint la température voulu.

Enfin, lorsque le temps de frittage nécessaire est atteint nous éteignons le four mais la pompe n'est éteinte que si la température des comprimés est de l'ordre de l'ambiante, le système sera débranché et nous récupérons notre matériau sous forme de pastilles frittées.

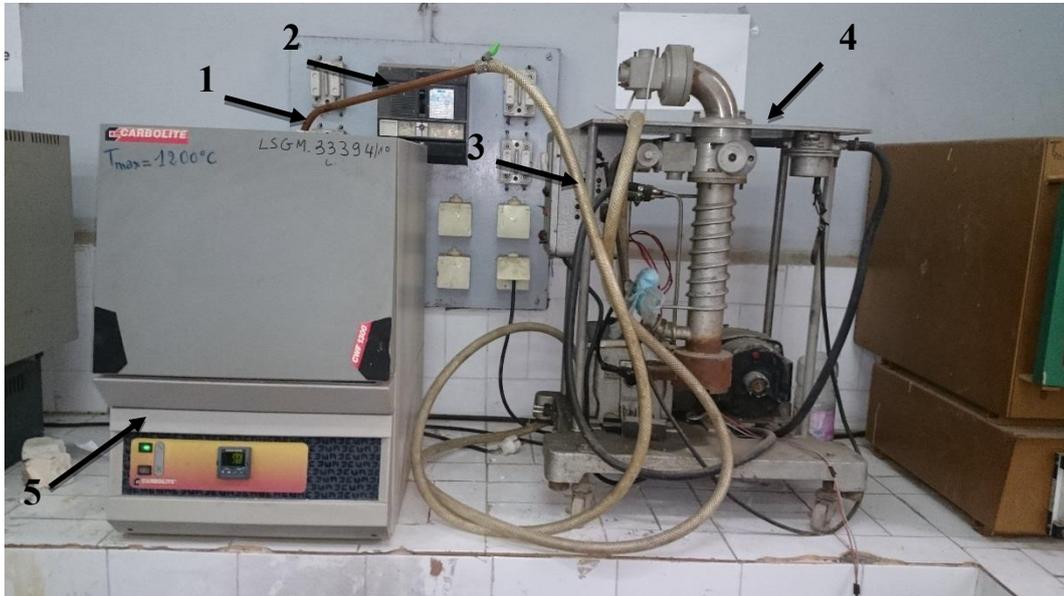


Figure 3.9. Dispositif de frittage.

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

3.8.3 Choix des températures et durées de frittage

Le choix des températures et durées de frittage est fait d'une façon qui nous permet de suivre l'évolution des caractéristiques de notre matériau thermoélectrique en fonction des différents paramètres (Température - temps) pour chaque mélange contenant une quantité différente d'élément de dopage (Sn).

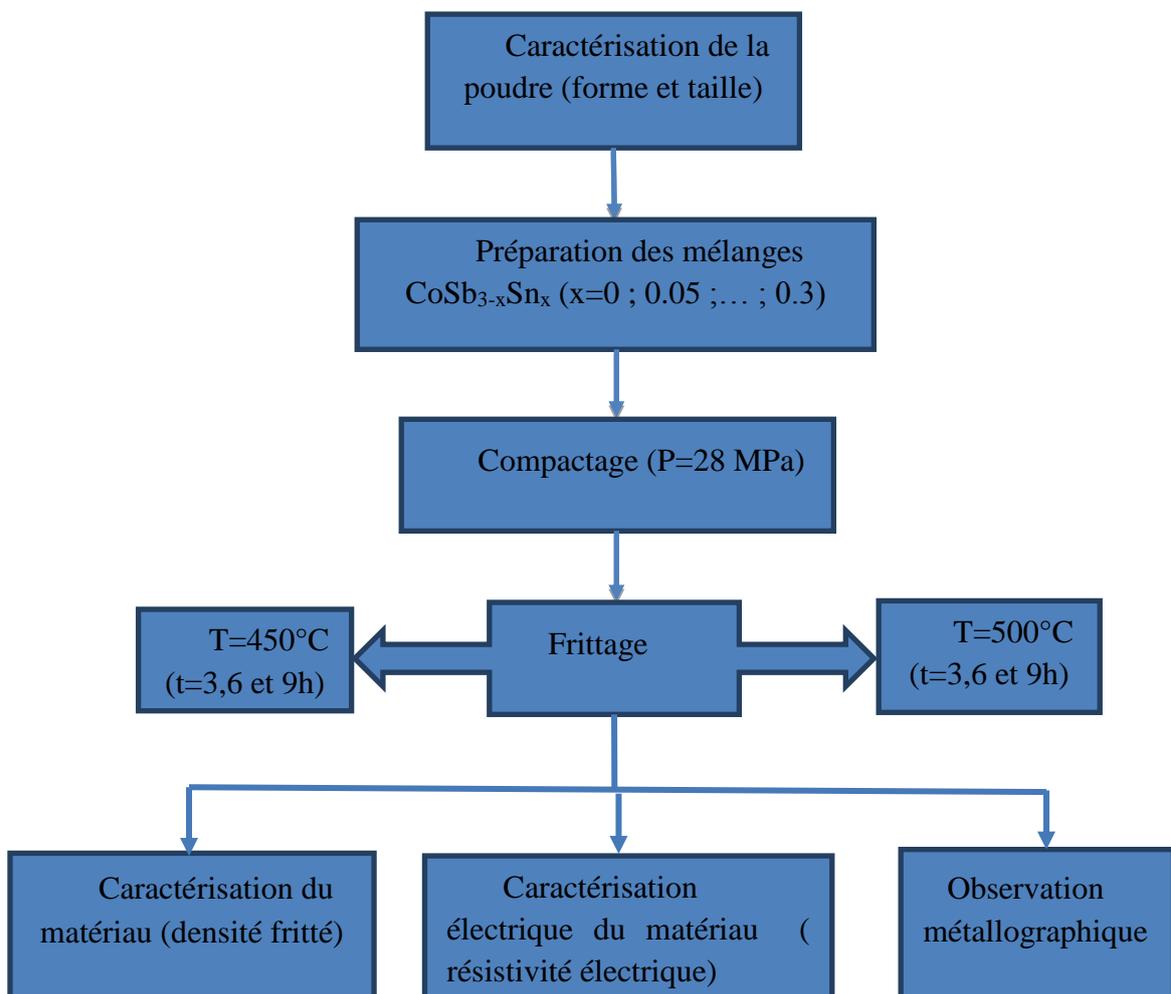
La stratégie suivie consiste à étudier le comportement des comprimés pendant le traitement de frittage pour cela, nous avons choisi deux traitements :

- Frittage sous vide à 450 °C pendant 3h, 6h, 9h.
- Frittage sous vide à 500°C pendant 3h, 6h, 9h.

Nous avons sélectionné les deux températures suite aux résultats des expériences déjà réalisé sur l'élaboration des thermoélectriques (Skutterudites binaires CoSb_3 intrinsèque) par métallurgie des poudres, où d'excellents taux de densification sont atteints entre ces deux températures [64], et vu la température de fusion de l'antimoine qui est de 630 °C et aussi sa

tendance à se volatiliser même à de faibles pressions qui sont des paramètres à prendre en compte pour des meilleures performances. Et les durées quant à elles, sont choisies d'une manière à investiguer l'évolution de la formation de la phase δ -CoSb₃, qui attribue au matériau ces propriétés thermoélectriques, la durée la plus basse 3h a été choisie en tenant compte des dimensions de nos comprimés qui sont moyennement petits (diamètre ~ 10mm et hauteur ~ 4mm). La durée max qui est 9h a été choisie où d'importantes pertes en masse sont constatées pour les longues durées, à cause de la forte volatilité de l'antimoine (dédensification de matériau et par conséquent perte de ses propriétés thermoélectriques) et aussi pour éviter le grossissement des grains.

L'organigramme suivant montre le plan adopté lors de l'élaboration :



3.9 Caractérisations après frittage

Après l'obtention de nos comprimés frittés et bien densifiés, nous devons les caractériser par un calcul de densité (appelé densité frittée) et une investigation sur la microstructure pour voir son évolution et les différentes phases présentes, des mesures de résistivité sont aussi réalisées afin d'étudier le comportement électrique de notre matériau pendant les multiples traitements de frittage.

3.9.1 Observation métallographique des échantillons

Tout échantillon doit être préparé avant de passer à l'observation métallographique, dans ce qui suit nous allons citer les principales étapes à suivre lors de la préparation métallographique.

- **Enrobage à chaud**

L'enrobage à chaud est effectué à l'aide d'une presse d'enrobage où l'échantillon est placé à l'intérieur du cylindre de la presse avec une quantité de résine adéquate. Le tout est fermé par un couvercle de serrage et porté à une température atteignant les 150°C et une force de 50 KN. Les enrobages obtenus doivent toujours être refroidis sous pression pour garantir une bonne adhésion entre la résine et l'échantillon, le moyen le plus rapide est le refroidissement à l'eau.

- **Polissage**

Réalisé à l'aide d'une polisseuse, il a comme but principal l'obtention d'une surface plane de rugosité minimale, mais également l'élimination de la couche superficielle de l'échantillon dont la microstructure pourrait être non-représentative du matériau (couches d'oxydes ou impuretés ...). Nous l'avons effectué par des papiers abrasifs allant de 800 jusqu'à 2000 pour ne pas trop abîmer la surface fragile (arrachement de matière), la lubrification est assurée par le circuit d'eau.

- **Attaque chimique**

L'attaque chimique consiste à soumettre la surface de l'échantillon à l'épreuve du réactif chimique pour déterminer les différentes parties présentes dans la structure donnée, nous avons choisi le réactif de composition suivante :

- Trois grammes de KCl.
- Trois grammes de CuCl_2 .
- Un millilitre de HCl.
- Cent millilitre de H_2O .

La durée doit être minutieusement calculée pour ne pas trop oxyder l'échantillon, elle est estimée à 10sec.

- ***Métallographie optique***

La métallographie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures, telles que les pores, la dimension des grains et les différentes phases présentes...

Nous avons utilisé le microscope optique OPTIKA M-789 (figure 3.10) avec des grossissements qui varie de 50 à 500. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un micro-ordinateur avec utilisation du logiciel d'analyse d'image « Optikaview2 » qui permet de lire et de sauvegarder les images. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.



Figure 3.10. Microscope Optique OPTIKA M-789.

3.9.2 Mesure de la résistivité

La mesure de la résistivité électrique est parmi les mesures les plus importantes pour la caractérisation de notre matériau thermoélectrique, puisque elle nous renseigne sur le taux d'efficacité de notre alliage qui à son tour, nous donne une idée sur la performance de notre matériau thermoélectrique (facteur de mérite ZT). Pour une meilleure précision, nous avons choisi la méthode des quatre points dont nous allons décrire le principe de la technique ainsi que le montage et le matériel utilisés.

3.9.2.1 Principe de la méthode

La méthode des quatre points s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur e est petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon (voir la figure 3.11). En appliquant un courant entre deux points consécutifs (I_{+1} , I_{-2}) et en mesurant une tension entre les deux autres points (V_{+3} , V_{-4}) on obtient une résistance $R_1 = V_{34}/I_{12}$. A fin d'obtenir une valeur précise de la résistivité de l'échantillon nous mesurons aussi, par une simple rotation cyclique, les résistances $R_2 = V_{41}/I_{23}$, $R_3 = V_{12}/I_{34}$ et $R_4 = V_{23}/I_{41}$. La résistivité est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \bar{R} \cdot \frac{S}{e} \quad (\Omega.cm) \quad (3.3)$$

Avec : $\bar{R} = \frac{(R_1 + R_2 + R_3 + R_4)}{4}$ et $S = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi$

Où : ρ est la résistivité électrique en $\Omega.cm$

\bar{R} : La résistance équivalente

S, e : section et épaisseur des comprimés

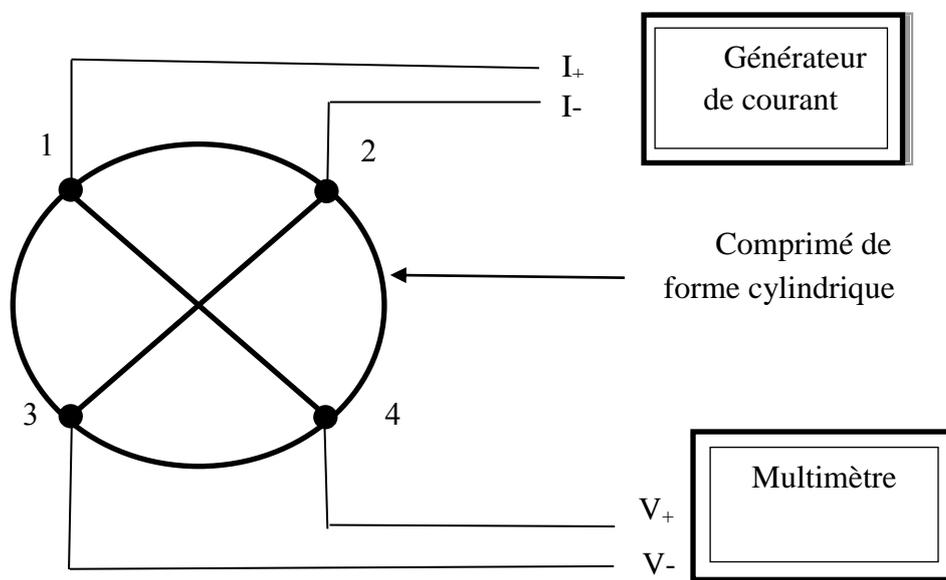


Figure 3.11. Configuration utilisé pour mesurer la résistivité.

3.9.2.2 Matériels utilisés

- Générateur de courant

Pour avoir un courant nous avons utilisé un générateur de courant continu de marque « TDK-LAMBDA » (figure 3.12).

Parmi ses caractéristiques, on peut citer :

- Génération de Courant Continu et de Tension Continue.
- Mémoire des derniers réglages effectués.
- Cadran d’affichage digital.
- Microprocesseur de contrôle embarqué.
- Tension maximale : 8V.
- Courant maximum : 4A.



Figure 3.12. Générateur de courant continu « TDK-LAMBDA ».

- **Multimètre**

Le multimètre utilisé est de marque « BEKA PRECISION » BK2831E (20 000 points) il permet d’effectuer des mesures stables, rapides et de haute précision. Il permet d’obtenir une cadence de mesure maximum de 25 mesures/seconde et une précision en tension DC 0.03%. La gamme de mesure des multimètres est étendue :

- Tension DC de 10 μ V à 1000 V.
- Tension AC (efficace) de 10 μ V à 750 V, crête de 1000 V.
- Courant DC de 100 nA à 20 A.
- Courant AC (efficace) de 100n A à 20 A.
- Résistance (deux fils) de 10 m Ω à 20 M Ω .
- Fréquence de 5 Hz à 1 MHz.

La figure 3.13 présente le panneau avant du multimètre ainsi que toutes ses fonctionnalités.

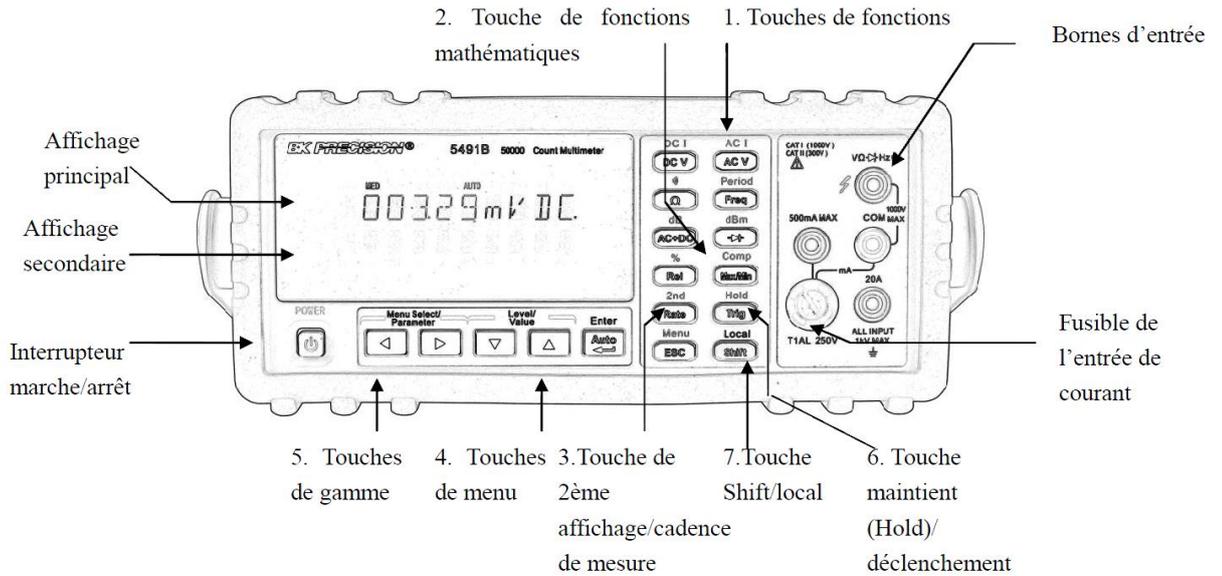


Figure 3.13. Panneau avant de multimètre.

3.9.2.3 Montage et procédure de l'expérience

Premièrement nous branchons les deux fils conducteurs dans les deux sorties de générateur (I_+ , I_-), nous avons travaillé avec différentes valeurs de courant 0.5, 1, 1.5 et 2 A et puis comparer les résultats obtenus pour chaque valeur du courant imposé. Ensuite, les deux cordons de mesures du multimètre sont branchés en suivant les instructions suivantes :

- Branchez les cordons de test à $V \Omega \rightarrow$ et aux bornes COM (choisir l'entrée de 20A) comme dans la figure 3.14.
- Sélectionnez la mesure de tension DC.
- Appuyez sur la touche **Auto** pour passer du mode auto à manuel. L'annonceur AUTO s'affiche en mode auto. Pour passer au mode manuel, utilisez les touches \blacktriangle et \blacktriangledown pour sélectionner une gamme de mesure en accord avec la tension attendue (choisir celle en mV).

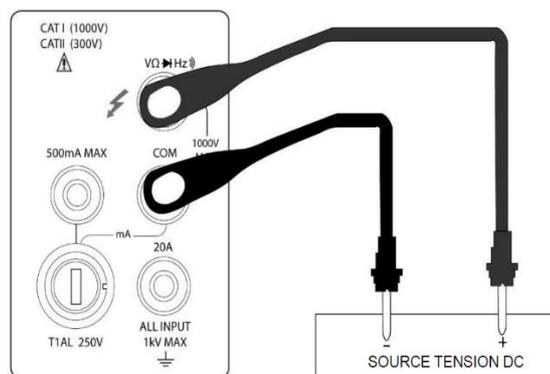


Figure 3.14. Montages des cordons sur le multimètre et l'échantillon.

Chapitre 4

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus après la caractérisation des poudres (taille moyenne), et ceux issus de la caractérisation des comprimés en exposant la variation de la densité après élaboration en fonction des paramètres de frittage (temps et température) de chaque matériau allié d'une quantité différente d'étain. Une étude sur l'influence de ces variables sur la résistivité électrique sera faite afin de pouvoir déterminer la quantité idéale de Sn à ajouter pour avoir de meilleure performance (une résistivité la plus basse possible).

Chaque résultat sera suivi d'une discussion et une interprétation d'après les théories et explications physiques déjà citées dans la partie bibliographique.

4.2 Caractérisation de la taille des poudres

La caractérisation de la taille moyenne des poudres de Sb, Co et Sn est faite par la technique de tamisage, les résultats de la pesée de masse de refus dans chaque tamis sont organisés dans les tableaux ci-dessous et ci-après le tracé des graphes (ouvertures des tamis en fonction des fractions massiques), et pour chaque type de poudres nous avons calculé la taille moyenne des particules.

4.2.1 Poudre d'Antimoine (Sb)

Tableau 4.1. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Sb.

Ouverture de tamis	Masse de refus (g)	Fraction massique
200	1.0479	2.61%
160	14.9826	37.36%
140	15.3951	38.39%
80	3.5329	8.81%
50	2.1539	5.37%
32	1.9829	4.94%
Assiette	1.0039	2.50%

D'après le graphe de la figure 4.1, nous remarquons la forme en cloche qui est une des caractéristiques des poudres.

La taille moyenne des particules calculées par formule (2.1) est :

$$d_{\text{moy}} = 145.28 \mu\text{m}$$

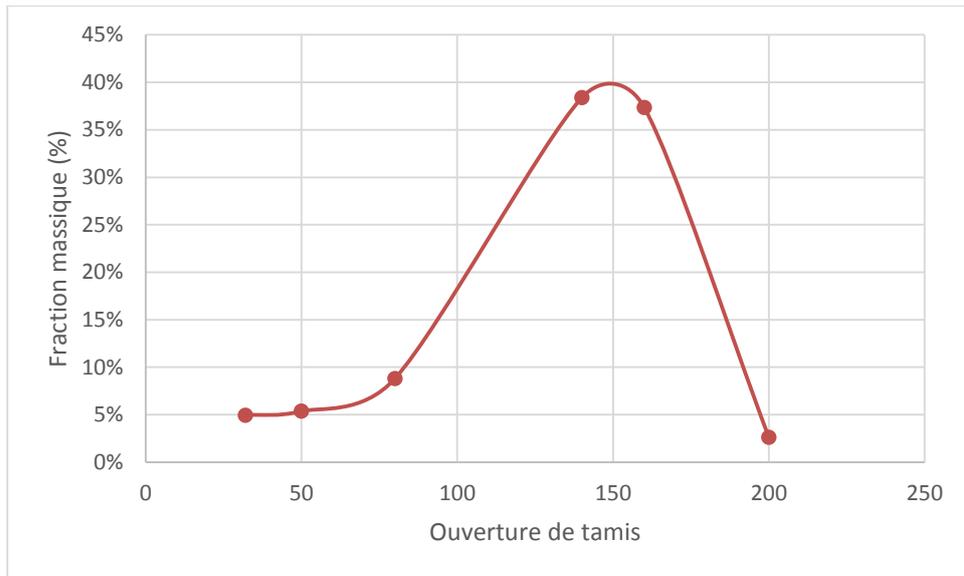


Figure 4.1. La courbe de la distribution des tailles de la poudres d'Antimoine.

4.2.2 Poudre de Cobalt (Co)

Comme celle de l'antimoine, la courbe de caractérisation de cobalt (figure 4.2) a la forme d'une cloche mais avec des valeurs différentes de la taille moyenne des particules.

Le diamètre moyen est :

$$d_{\text{moy}} = 104.84 \mu\text{m}$$

Il est inférieur à celui de l'antimoine.

Tableau 4.2. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Co.

Ouverture de tamis	Masse de refus (g)	Fraction massique
200	0.0204	0.21%
160	0.7029	7.14%
140	1.7229	17.50%
80	3.8922	39.54%
50	2.9937	30.41%
32	0.4918	5.00%
Assiette	0.0194	0.20%

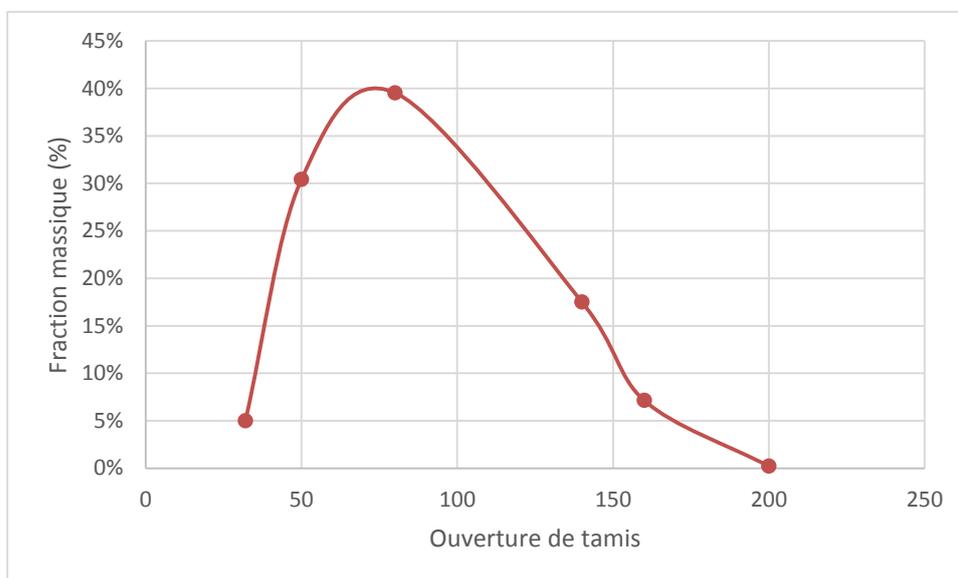


Figure 4.2. La courbe de la distribution des tailles de la poudres de Cobalt.

4.2.4 Poudre d'Etain (Sn)

Tableau 4.3. Résultats de la caractérisation de la taille des poudres de Sn.

Ouverture de tamis	Masse de refus (g)	Fraction massique
200	0.1436	0.36%
160	3.606	8.98%
140	6.9975	17.43%
80	11.4869	28.62%
50	7.685	19.15%
32	5.5045	13.71%
Assiette	4.7121	11.74%

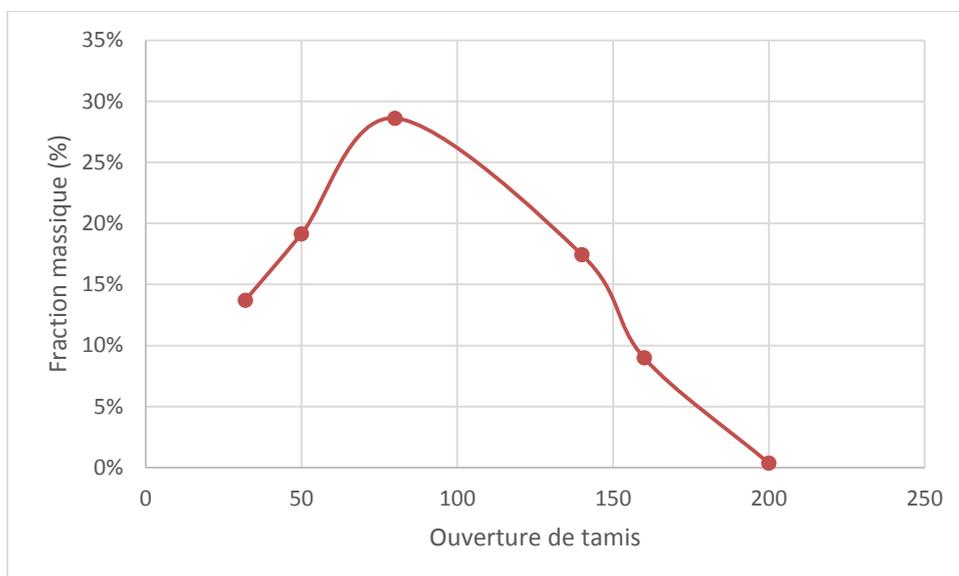


Figure 4.3. La courbe de la distribution des tailles de la poudres d'Etain.

Les poudres d'étain sont plus fines que celle de l'antimoine et de cobalt, la forme de la courbe de caractérisation est sous forme d'une cloche mais différente de celle de Co et Sb.

Le diamètre moyen est :

$$d_{\text{moy}} = 92.59 \mu\text{m}$$

4.3 Caractérisation à vert

Après avoir compacté nos échantillons à une pression uniforme de 28 MPa, nous avons calculé la densité à vert pour qu'on puisse voir l'influence de la concentration en étain dans les mélanges ($\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$) sur la compressibilité des poudres.

Le tableau 4.4 présente les résultats obtenus de la densité à vert ainsi que l'incertitude pour les différents taux d'étain ($x=0 ; 0.05 ; \dots ; 0.3$).

Tableau 4.4. Variation de la densité à vert en fonction de x (quantité Sn présente dans le mélange) pour une pression de 28 MPa.

x	Densité à vert (%)	Incertainitude (%)
0	72.9151	± 0.064
0.05	72.5579	± 0.115
0.1	72.8032	± 0.086
0.15	72.4885	± 0.090
0.2	72.5695	± 0.087
0.25	72.4296	± 0.090
0.3	72.7136	± 0.085

La courbe de la figure 4.4 présente la variation de la densité à vert en fonction de taux de Sn ajoutée.

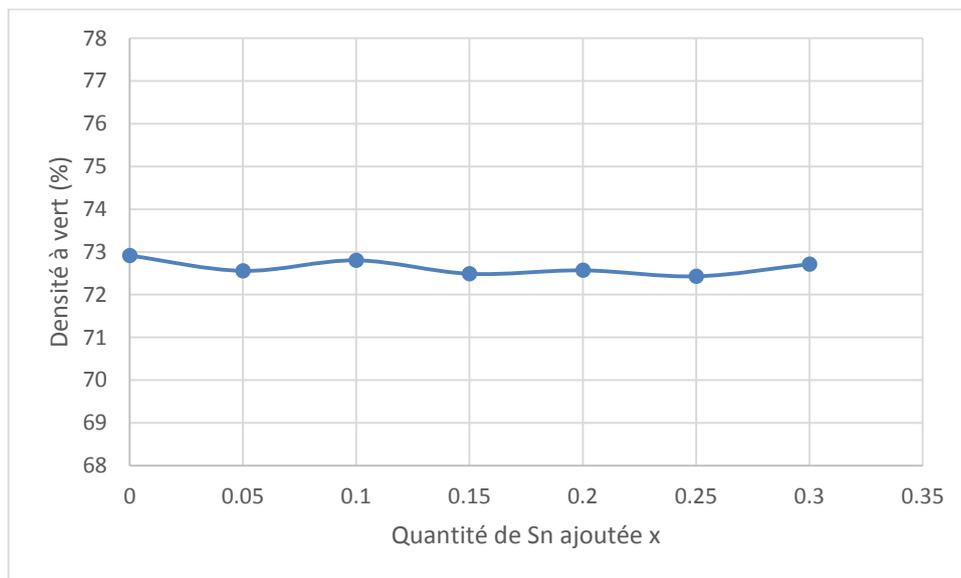


Figure 4.4. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité à vert.

D'après le graphique de la figure 4.4, nous constatons qu'il n'y a pas un grand changement dans le taux de densification pour les différentes quantités de Sn présentes dans les mélanges ($\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$), vu la pression uniforme de travail qui est de 28 MPa.

Nous pouvons conclure que l'étain n'a pas de grande influence sur la densité à vert des comprimés vu les petites quantités ajoutées et l'élasticité de ce dernier qui est considéré comme matériau doux. Donc l'étain n'intervient pas pour freiner le compactage des poudres d'antimoine et de cobalt lors de ces différents stades, qui commence par le réarrangement des particules par glissement pour former des empilements denses (augmentation de la surface de contact) en premier lieu, suivi d'une déformation élastique puis plastique sous l'effort des grandes pressions exercées, les zones de contact deviennent aplaties ce qui contribue au soudage à froid des particules sous les force de cisaillement. Et l'opération se termine par la fragmentation des particules par écrouissage.

4.4 Densité après frittage

Pour étudier le comportement de notre matériau thermoélectrique durant le frittage, nous avons varié les différents paramètres (temps et température de frittage) pour chaque mélange contenant une proportion différente d'étain, et ensuite calculer la densité frittée après chaque traitement de frittage.

Nous avons effectué les traitements suivant :

- Frittage à 450°C pendant : 3h ; 6h ; 9h.
- Frittage à 500°C pendant : 3h ; 6h ; 9h.

4.4.1 Influence de la quantité de Sn ajoutée (x)

Afin de d'étudier l'influence de la proportion d'étain sur la densité frittée, nous avons fixé les paramètres de frittage ($T = 450^{\circ}\text{C}$ et $t = 3\text{h}$) et nous avons calculé la densité de chaque comprimé (voir tableau 4.5).

Tableau 4.5. Variation de la densité frittée en fonction de la quantité de Sn ajoutée pour une pression de compactage de 28MPa et un traitement de frittage à 450°C pendant 3h.

x	Densité frittée (%)	Incertitude (%)
0	72.1173	± 0.0639
0.05	72.9591	± 0.1201
0.1	74.9145	± 0.0914
0.15	75.1957	± 0.0959
0.2	75.3231	± 0.0925
0.25	75.7309	± 0.0972
0.3	75.9434	± 0.0922

Le graphe de la figure 4.5 présente la variation de la densité frittée en fonction de taux de Sn ajouté pour $T = 450^{\circ}\text{C}$ pendant 3h.

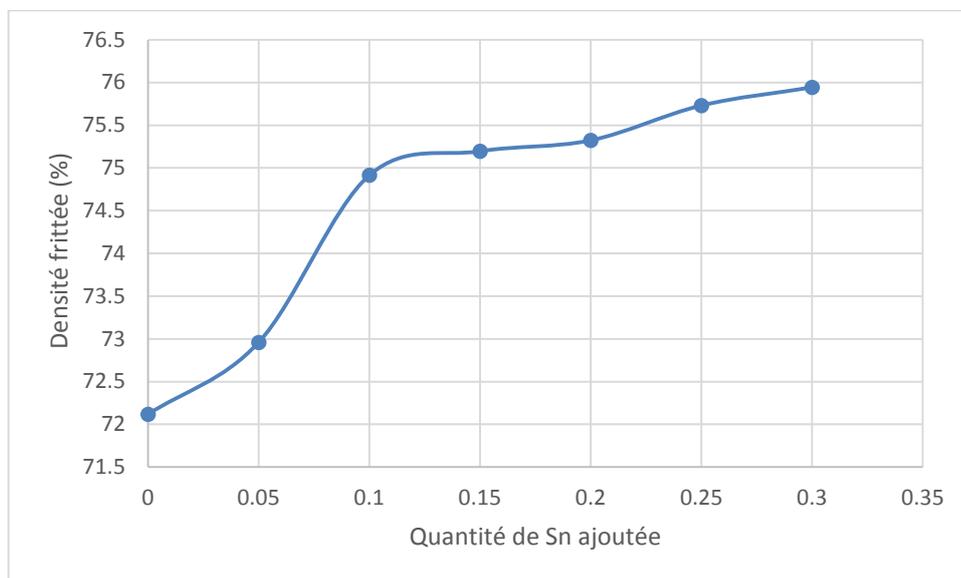


Figure 4.5. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour un traitement de frittage à 450°C pendant 3h.

D'après le graphe de la figure 4.5, nous remarquons que la densité frittée augmente avec l'augmentation de taux d'étain ajouté, elle passe de 72.1172% à $x=0$ jusqu'à 75.9433% à $x=0.3$ en passant par un palier où la densité reste légèrement constante pour $x=0.1$; 0.15 ; 0.2 puis continue sa croissance jusqu'à $x=0.3$.

Lors de frittage de notre matériau intrinsèque ($x=0$), le frittage est en phase solide puisque la température de travail est de $450^{\circ}\text{C} < 630^{\circ}\text{C}$ (température de fusion de l'antimoine) et encore inférieure à 1493°C (température de fusion de cobalt), donc tous les constituants sont en phase solide. La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière, sa force motrice est la grande énergie interfaciale emmagasinée pendant le compactage. Comme le système tend à évoluer vers un état de moindre énergie, les interfaces les plus énergétiques comme les pores se réduisent au bénéfice des interfaces de type solide-solide.

Le premier stade correspond à la formation et la croissance des cous entre les particules, au cours de deuxième stade il existe un réseau de pores interconnectés de forme à peu près cylindrique dont le volume se réduit progressivement. Finalement, durant le troisième stade les pores sphériques et isolés sont éliminés.

Pour le frittage des comprimés ajouté Sn ($x=0.05$; 0.1 ; ... ; 0.3), et sachant que $450^{\circ}\text{C} > 232^{\circ}\text{C}$ (température de fusion d'étain) donc l'un des constituants est en phase liquide ce qui nous permet de dire que le frittage se déroule en phase liquide. Dans ce type de frittage et comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice.

La densification en phase liquide se déroule en trois stades, le premier consiste en un écoulement qui permet le réarrangement des grains cette étape conduit à un retrait qui peut être important si la quantité de phase liquide est grande. Le deuxième stade conduit à une dissolution puis une re-précipitation dans les zones de faibles énergies interfaciales liquides-solides. Et finalement l'opération s'achève par un grossissement des grains qui permet d'éliminer les porosités restantes (similaire à celui de frittage en phase solide).

D'après ces explications, nous pouvons justifier l'augmentation de la densité frittée en augmentant le taux d'étain allié par le type de déroulement de frittage, qui est un frittage en phase solide dans le matériau intrinsèque mais lors de l'addition de l'étain passe en phase liquide qui donne une meilleure densification. Et en augmentant le taux de Sn la fraction de la phase liquide pendant le frittage augmente ce qui conduit à un retrait qui contribue à l'augmentation de la densité finale.

4.4.2 Influence de la durée de frittage

La durée de frittage joue un rôle important dans le processus de densification, pour avoir une idée sur l'influence de ce paramètre nous avons calculé la densité après chaque durée de frittage pour les deux traitements choisis précédemment.

Le tableau 4.6 présente les résultats issus de calcul de la densité pour chaque proportion d'étain ajouté, pendant des temps différents de frittage à $T=450^{\circ}\text{C}$.

Tableau 4.6. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée dans le traitement de frittage à 450°C .

x t (h)	0.1	0.15	0.2	0.25
3	74.9150	75.1957	75.3231	75.7310
6	76.4473	76.8122	76.9891	77.0360
9	79.2234	80.1918	80.1969	80.7775

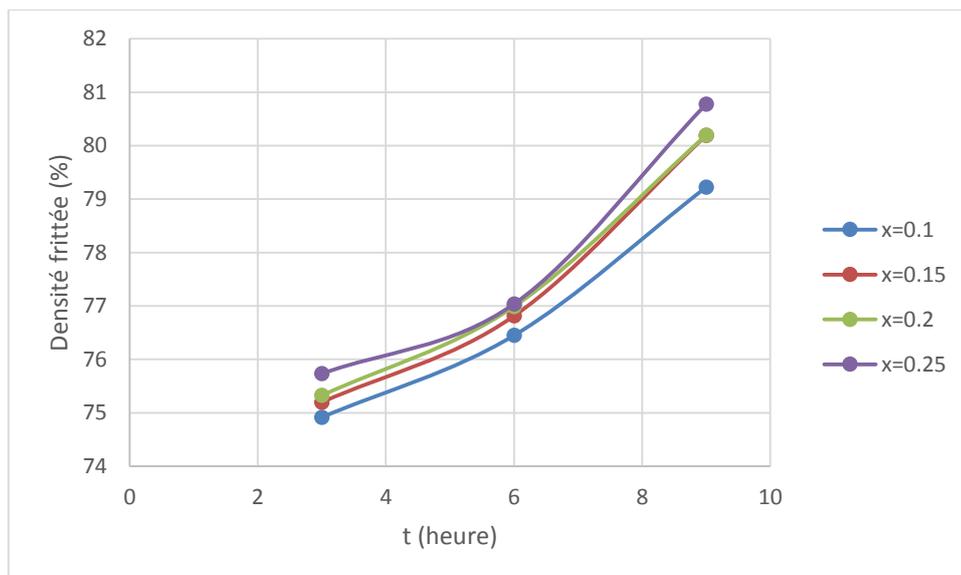


Figure 4.6. Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 450°C.

D'après le graphe de la figure 4.6, nous constatons que la densité croît avec l'augmentation de temps de frittage dans les quatre proportions d'étain choisies. Dans les comprimés frittés pendant trois heures, la densité augmente en augmentant le taux de l'étain dans les mélanges mais lorsque nous prolongeons le temps, les comprimés se densifient différemment. Le plus grand taux de densification a été observé pour $x=0.25$, l'allure des courbes pour $x=0.15$ et $x=0.2$ sont presque identiques avec des taux de densification proches, tandis que pour $x=0.1$ nous avons enregistré le plus faible taux de densification.

L'augmentation de la densité en fonction de taux d'alliage Sn est justifiée par l'augmentation de la fraction de la phase liquide dans les comprimés qui contribue à la densification par le mécanisme déjà montré dans la section « Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée ».

Le changement de l'allure des courbes en fonction de temps de frittage est dû à la cinétique de densification, qui passe par plusieurs stades, en premier lieu la consolidation où la densification peut se produire par plusieurs mécanismes tels que l'écoulement plastique et la diffusion intergranulaire. Puis en augmentant le temps les autres mécanismes interviennent à l'évolution de l'élimination des porosités.

Pour bien comprendre l'influence de la durée de frittage sur la densité, nous avons calculé le taux de densification $\Delta d = d_{\text{fritté}} - d_{\text{à vert}}$ pour chaque proportion d'étain présente dans chaque comprimé. Le tableau 4.7 résume les résultats obtenus.

Tableau 4.7. Variation de taux de densification (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage à 450°C.

$x \backslash t$ (h)	0.1	0.15	0.2	0.25
3	2.1113	2.7073	2.7536	3.3012
6	3.0357	3.0525	3.1694	3.2323
9	5.9857	7.0775	6.9230	8.4060

La figure 4.7 présente la variation de taux de densification en fonction du temps de frittage sous forme d'histogrammes, après trois heures de frittage les comprimés se densifient différemment en fonction de la quantité d'étain présente qui correspond au début des premiers stades de frittage. A six heures les taux de densifications sont identiques dans tous les comprimés ce qui signifie que le processus de densification est ralenti à cette étape, et se déclenche à nouveau pour atteindre ses valeurs maximales après neuf heures de frittage.

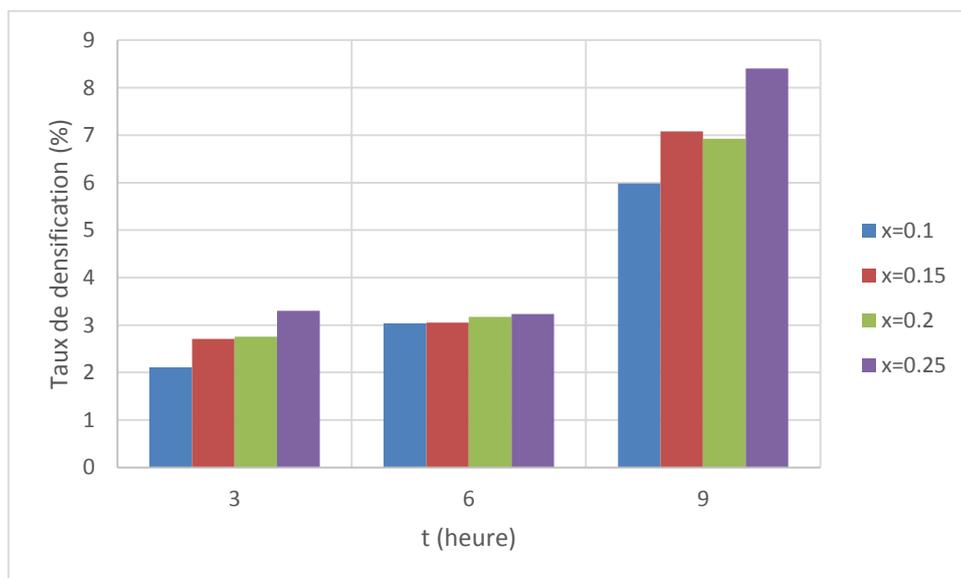


Figure 4.7. Variation de taux de densification en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée à une température de frittage à 450°C.

Le tableau 4.8 présente les valeurs de densité en fonction du temps de frittage pour les différentes proportions d'étain ajoutés durant le second traitement à T=500°C.

Tableau 4.8. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage à 500°C.

$x \backslash t$ (h)	0.1	0.15	0.2	0.25
3	75.7487	76.1006	76.4988	76.8229
6	74.9731	75.1021	75.6020	75.8904
9	74.7261	75.0465	75.3080	75.5015

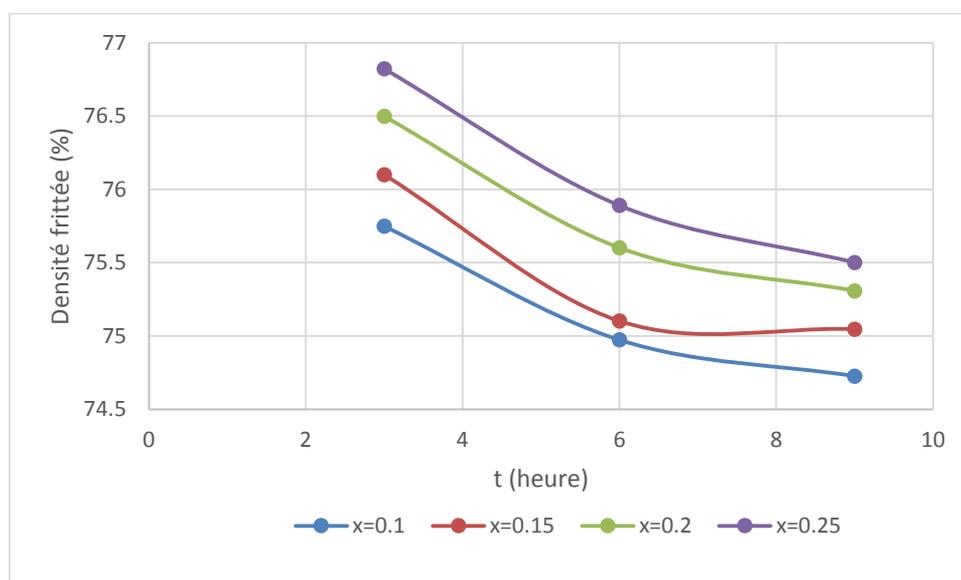


Figure 4.8. Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 500°C.

D'après les graphes de la figure 4.8, nous remarquons que la densité après le second traitement à 500°C décroît en augmentant le temps de frittage contrairement au premier traitement. Ceci est causé par la forte volatilité de l'antimoine aux hautes températures qui entraîne des porosités dans la structure comme nous le verrons dans la partie « Observation métallographique », et il peut être aussi la conséquence de grossissement des grains qui croît avec le prolongement du temps de frittage ou même la coalescence de ces derniers.

Comme dans le cas précédent, nous avons étudié le taux de densification après chaque durée de frittage, les résultats sont présentés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9. Variation de taux de densification (en %) en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée dans le traitement de frittage à 500°C.

$x \backslash t$ (h)	0.1	0.15	0.2	0.25
3	3.2077	3.4484	3.7377	3.8105
6	1.2693	2.7495	3.3140	3.4922
9	1.1714	1.1830	2.9109	3.1940

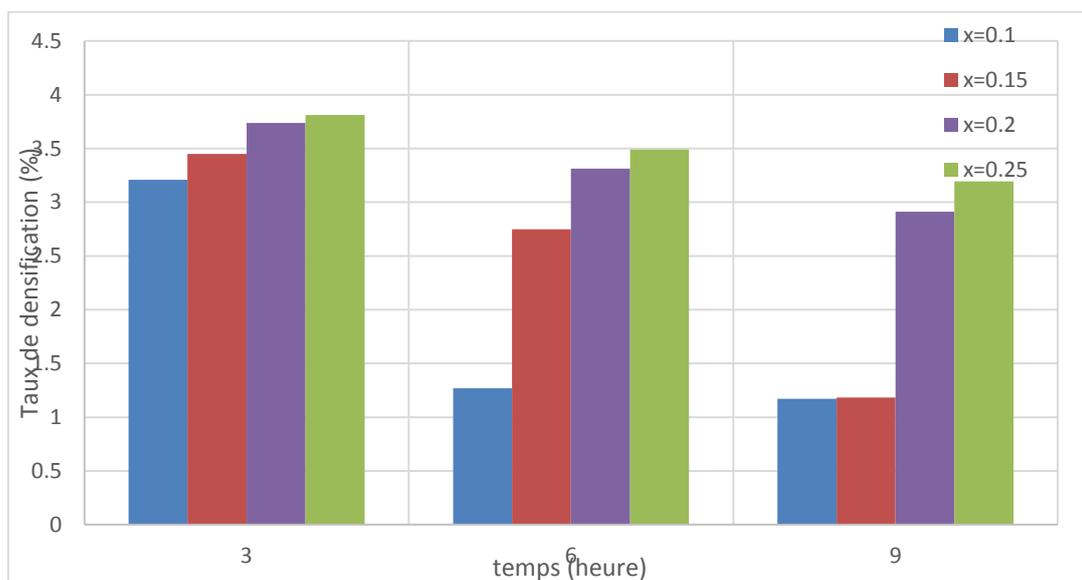


Figure 4.9. Variation de taux de densification en fonction de la durée de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un température de frittage à 500°C.

Dans ce cas de traitement, les plus grands taux de densification sont observé après 3 heures puis les comprimés commence à se dédensifier jusqu'à atteindre des valeurs minimales de taux de densification à 9 heures.

4.4.3 Influence de la température

La température constitue le mécanisme activateur de frittage, elle apporte de l'énergie nécessaire au déclenchement de l'opération mais pour voir son influence sur la densification de notre matériau, nous avons calculé la densité dans les deux traitements ($T=450^{\circ}\text{C}$ et 500°C) après 3 heures et 9 heures. Le tableau 4.10 présente les résultats de la densité en fonction de la température après trois heures de frittage.

Tableau 4.10. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la température de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage pendant 3h.

x \ T (°C)	450	500
0	72.1173	74.2528
0.05	72.9591	74.8431
0.1	74.9145	75.7487
0.15	75.1957	76.1006
0.2	75.3231	76.4988
0.25	75.7308	76.8230
0.3	75.9434	77.1944

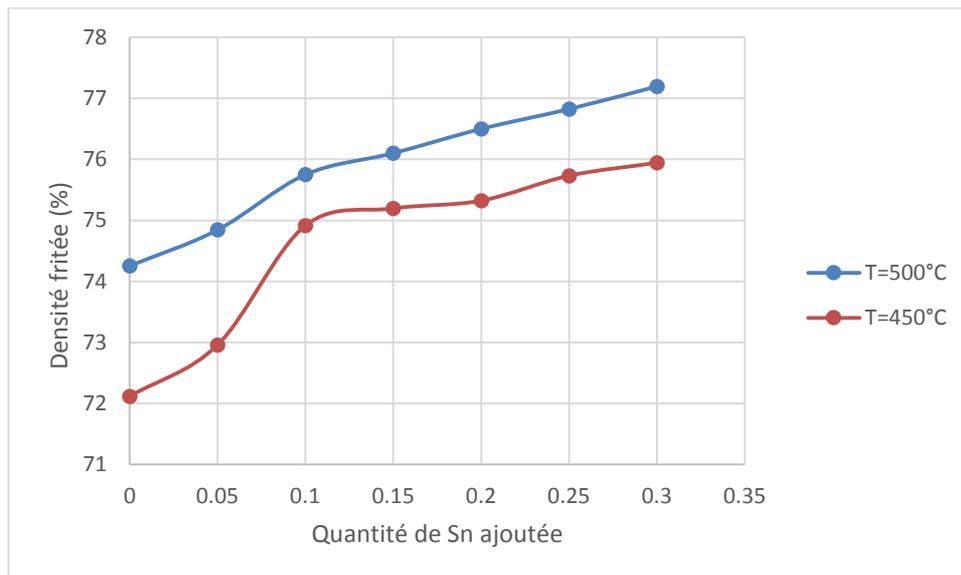


Figure 4.10. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour une température de frittage de 450 et 500°C pendant 3h.

La figure 4.10 montre le comportement des comprimés pendant 3 heures de frittage à 450°C et 500°C, le matériau se densifie au fur et à mesure avec l'augmentation de taux de l'étain. Les plus grandes densités sont observées dans le deuxième traitement (T=500°C). Ceci est expliqué par le phénomène de diffusion, qui est régi par la température qui est une condition nécessaire pour déclencher les mouvements atomiques à travers les particules de poudre, et ainsi active le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains. Par conséquent l'élévation de la température de frittage facilite de plus en plus la libération de l'énergie libre globale du système imposée par la déformation pendant la phase de

compactage. Cette dernière (énergie libre) doit diminuer pour que le système puisse évoluer vers un état plus stable.

Avec l'élévation de la température, la mobilité des atomes augmente ce qui facilite le déplacement des atomes, le mouvement des dislocations et leur réarrangement ainsi que les défauts ponctuels. Ceci explique l'augmentation de la cinétique de densification avec l'augmentation de la température du fait que le coefficient de diffusion dépend de la température (voir équation 2.9). D'après cette équation nous remarquons bien que lorsque la température augmente, le coefficient de diffusion augmente aussi et les différents mécanismes de transport de matière deviennent plus actifs.

Les résultats de la densité frittée après 9 heures à 450°C et 500°C sont résumés dans le tableau 4.11

Tableau 4.11. Variation de la densité frittée (en %) en fonction de la température de frittage pour les différentes quantités de Sn ajoutée et un traitement de frittage pendant 9h.

x \ T (°C)	450	500
0	78.9172	73.4904
0.1	79.2234	74.7261
0.15	80.1918	75.0465
0.2	80.1970	75.3080
0.25	80.7775	75.5015
0.3	80.8010	75.5812

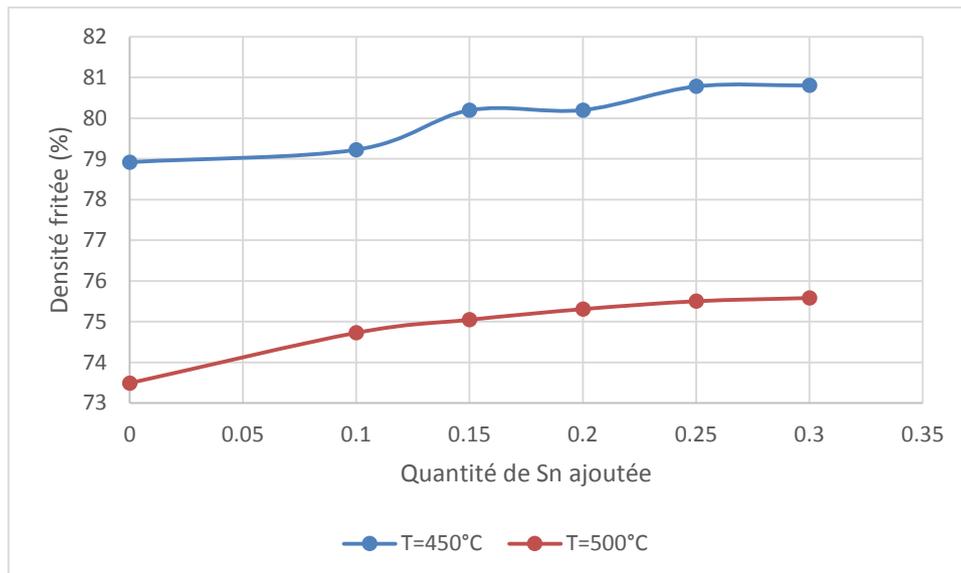


Figure 4.11. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour une température de frittage de 450 et 500°C pendant 9h.

Nous remarquons bien que dans ce cas, la température joue un rôle dédensifiant puisque les plus grandes densités sont atteintes dans le premier traitement à 450°C, mais dans le second cas un écart important dans les densités est observé par rapport au premier.

Nous pouvons justifier cette dédensification par le fait que l'antimoine tend à se volatiliser aux grandes températures vu l'absence d'une pression externe pour le maintenir dans les comprimés (frittage sous pression), ceci entraîne des porosités dans la structure qui diminuent d'une façon remarquable la densité. Le phénomène de Kirkendall se manifeste aussi à cette température pour des durées de temps prolongées ou d'importantes porosités sont formées, donc la dédensification est favorisée au détriment de la densification qui se traduit par un gonflement observé à l'échelle macroscopique.

En conclusion, la température a deux effets différents sur la densité de frittage, elle joue le rôle d'un densifiant à 450°C, et la densité augmente en prolongeant la durée (jusqu'à atteindre la densité maximale qu'on a pu obtenir à $x=0.30$ qui est de 80.80%) ce qui est bien en accord avec la littérature du frittage. Mais dans le cas de $T=500^\circ\text{C}$, elle contribue à la densification pour des courtes durées (inférieure à 3 heures) où la densité atteint ses valeurs maximales dans les différentes proportions de Sn, mais lorsque nous augmentons le temps, les comprimés subissent une dédensification.

4.5 Résistivité électrique

Le calcul de la résistivité électrique est parmi les mesures les plus intéressantes lors de la caractérisation des matériaux thermoélectriques, elle permet de mettre en évidence l'influence de l'addition sur les propriétés électriques.

Nous avons imposé un courant électrique continu entre deux points puis on a mesuré la tension entre les deux autres pour chaque intensité de courant. Les résultats obtenus montrent des valeurs proches de résistivité calculée par la formule de l'équation 3.3 pour des intensités de courant différentes.

Cette mesure nécessite cependant quelques précautions à prendre, car le passage d'un courant dans le matériau entraîne l'établissement d'une différence de température aux bornes de l'échantillon en raison de l'effet Peltier : ceci donne lieu à une tension additionnelle d'origine thermoélectrique. Pour s'affranchir de cette tension thermoélectrique, nous avons utilisé des courants continus de faibles intensités et la mesure de la tension électrique s'effectue de manière quasi instantanée après l'injection du courant.

Le tableau 4.12 regroupe les résultats de la tension moyenne obtenue après la rotation des points de contact (voir le paragraphe 3.9.2) pour le courant imposé choisi 1A, ainsi que les dimensions des comprimés sélectionnés et les valeurs de résistivité exprimé en $\Omega\cdot\text{cm}$.

Les mesures ont été prises pour les comprimés frittés à 450°C pendant 9 heures à cause des densités élevées enregistrés à cette température et régularité de la forme de ces échantillons (une irrégularité de la forme peut affecter d'une façon remarquable les mesures de résistivité électrique et conduit à des valeurs erronées).

Tableau 4.12. Variation de la résistivité électrique en fonction de la quantité de Sn ajoutée.

x	I (A)	V (V)	R (Ω)	h (cm)	A (cm^2)	$\rho \cdot 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	1	0.002505	0.002505	0.438	0.821525	4.698
0.05	1	0.00073	0.00073	0.215	0.837665	2.844
0.1	1	0.00052	0.00052	0.301	0.813514	1.405
0.15	1	0.00045	0.00045	0.289	0.829575	1.292
0.2	1	0.000433	0.000433	0.3	0.807134	1.164
0.25	1	0.000455	0.000455	0.286	0.816714	1.299
0.3	1	0.00065	0.00065	0.303	0.802365	1.721

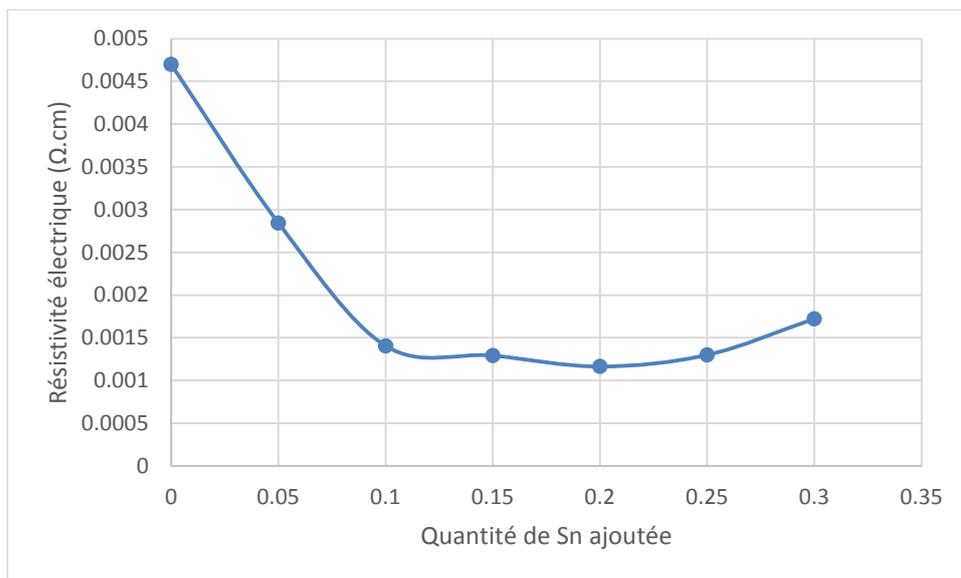


Figure 4.12. Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la résistivité électrique.

La courbe de la figure 4.12 montre que la résistivité diminue d'environ 40% à $x=0.05$ par rapport à la valeur initiale de matériau intrinsèque (non allié) et de 70% à $x=0.1$ puis commence à se stabiliser jusqu'à atteindre une valeur minimale de $1.164 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour $x=0.2$. A partir de $x=0.25$ un début d'augmentation de la résistivité est observé.

La diminution de la résistivité électrique ρ en ajoutant une proportion de l'étain comme élément de substitution des atomes d'antimoine est due aux porteurs de charge, qui sont les trous dans notre cas. Puisque Sn possède 2 électrons libres, il va donc former deux liaisons avec le cobalt qui a 3 électrons libres ce qui provoque un trou dans la structure (liaison non

formées) qui correspond parfaitement au dopage de type p (excès de trous), la concentration des porteurs de charges croît au fur et à mesure avec l'augmentation des liaisons non formées causée par la substitution des atomes d'antimoine par ceux de Sn. On peut dire que la décroissance de la résistivité électrique est la résultante de l'augmentation dans la concentration des porteurs de charge p selon l'équation suivante :

$$\rho = \frac{1}{ep\mu} \quad (4.1)$$

Avec e : charge élémentaire d'électron ($e=1.602 \times 10^{-19}$ C)

μ : mobilité des porteurs de charge.

La stabilité de la résistivité entre $x=0.1$ et $x=0.25$ malgré l'augmentation de la concentration des porteurs de charges nous laisse penser à l'existence d'un équilibre entre la concentration des porteurs de charges p et leur mobilité μ qui diminue à cause des interactions entre les porteurs de charge où le libre parcours moyen des trous devient petit.

L'augmentation observée dans la résistivité à partir de $x=0.25$ a peut-être comme origine la précipitation de nouvelles phases intermétalliques entre l'étain et le cobalt (phase γ -Co (Sb, Sn)₂), dans ce cas l'étain devient un élément de constitution et non pas un élément de dopage. D'après des travaux déjà réalisés sur le dopage d'étain dans les skutterudites (CoSb₃) [65], la limite de solubilité de l'étain dans le cobalt ≤ 0.3 . Dans notre cas on peut conclure que la limite de solubilité de l'étain dans le cobalt est situé entre $x=0.25$ et $x=0.3$.

4.6 Observation métallographique

L'observation métallographique est une étape nécessaire dans chaque travail de caractérisation des matériaux, elle nous renseigne comme dans notre cas sur le taux d'homogénéité de la structure, le nombre de phases et de précipités présents ; ainsi nous pouvons tirer des conclusions sur le taux de densification apparent dans la structure.

4.6.1 Structure des comprimés intrinsèque (CoSb₃ pure, $x=0$)

La figure 4.13 présente une structure métallographique obtenue par microscopie optique d'un échantillon fritté à 450°C après 9 heures.

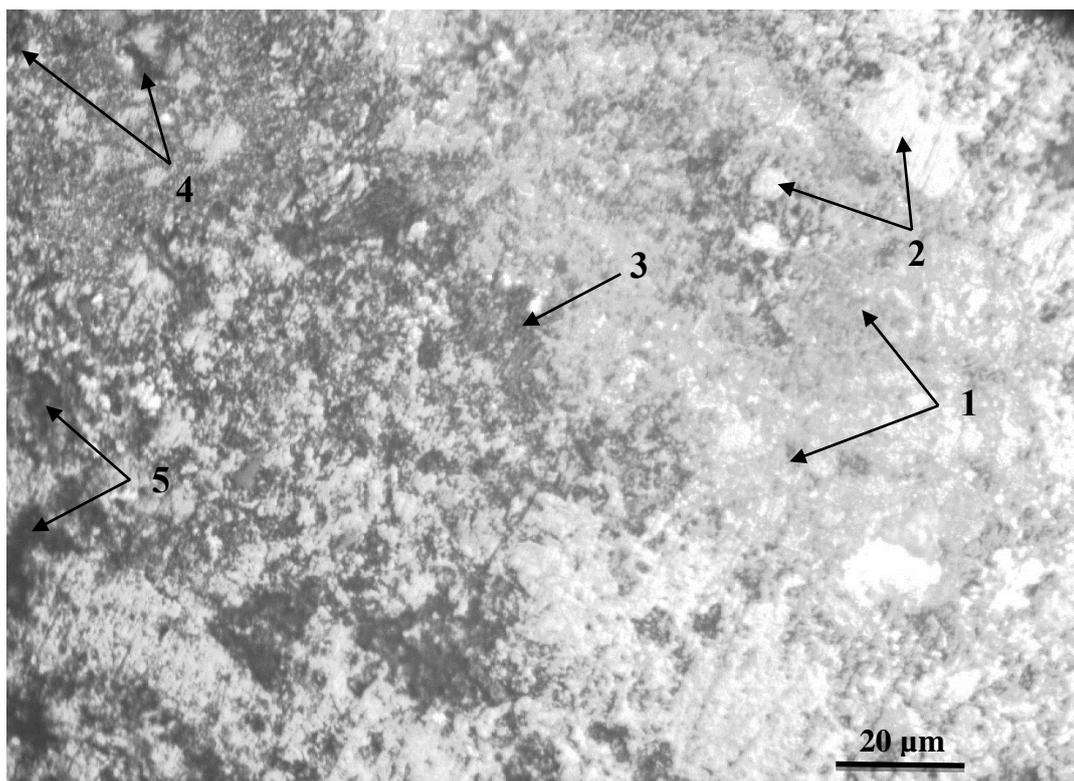


Figure 4.13. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ($x=0$) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement $\times 500$.

Tableau 4.13. Description de la structure métallographique d'un échantillon de $x=0$.

Numéro	Entité
1	La phase CoSb_3
2	Zones riches en Co (Co)
3	Zones riches en Sb (Sb, CoSb_2 , SbO_2)
4	Pores
5	Arrachement de matières

La structure de l'échantillon intrinsèque ($x=0$) d'après la figure 4.13 comporte plusieurs phases, la plus dominante est celle de CoSb_3 avec sa couleur en gris clair distribuée aléatoirement sur la structure. Nous observons aussi des zones sombres riches en antimoine comme il peut y avoir des traces des oxydes d'antimoine SbO_2 et de Sb qui n'a pas été réagi. Les zones les plus sombres sont les porosités entraînées par la volatilisation d'antimoine durant le frittage, un arrachement de matière engendrant des gros pores est aussi observé pendant le polissage lors de la préparation métallographique.

4.6.2 Structure des comprimés ($x \leq 0.25$)

La figure 4.14 présente la structure métallographique d'un échantillon allié ($x=0.15$) fritté à 450°C après 9 heures.

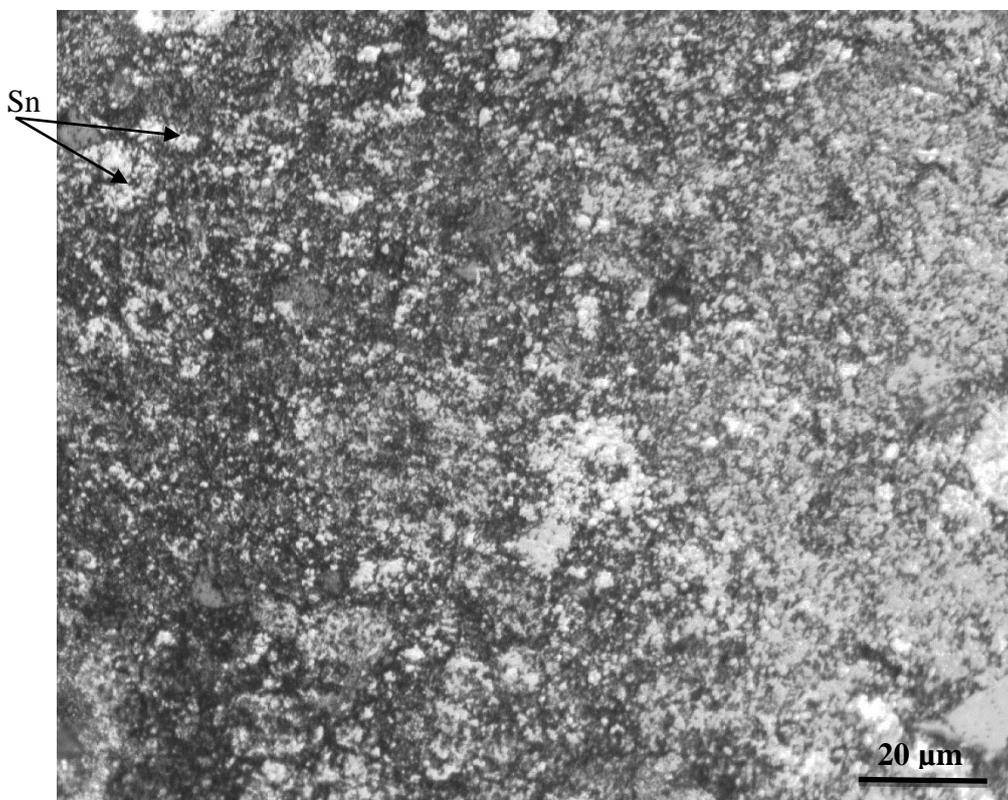


Figure 4.14. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ($x=0.15$) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement $\times 500$.

La structure apparaît plus homogène que celle des comprimés non alliés, ceci peut être favorisé par l'intervention de frittage en phase liquide qui densifie le matériau plus que dans l'état de frittage en phase solide seule. En inspectant attentivement la structure nous remarquons des zones très brillantes qui sont les résidus d'étain qui n'ont pas été diffusés dans la phase CoSb_3 et qui se sont précipités.

Pour voir la distribution des grains dans la structure nous avons réalisé une attaque chimique à l'acide nitrique concentré HNO_3 , la figure 4.15 illustre la structure obtenue après attaque.

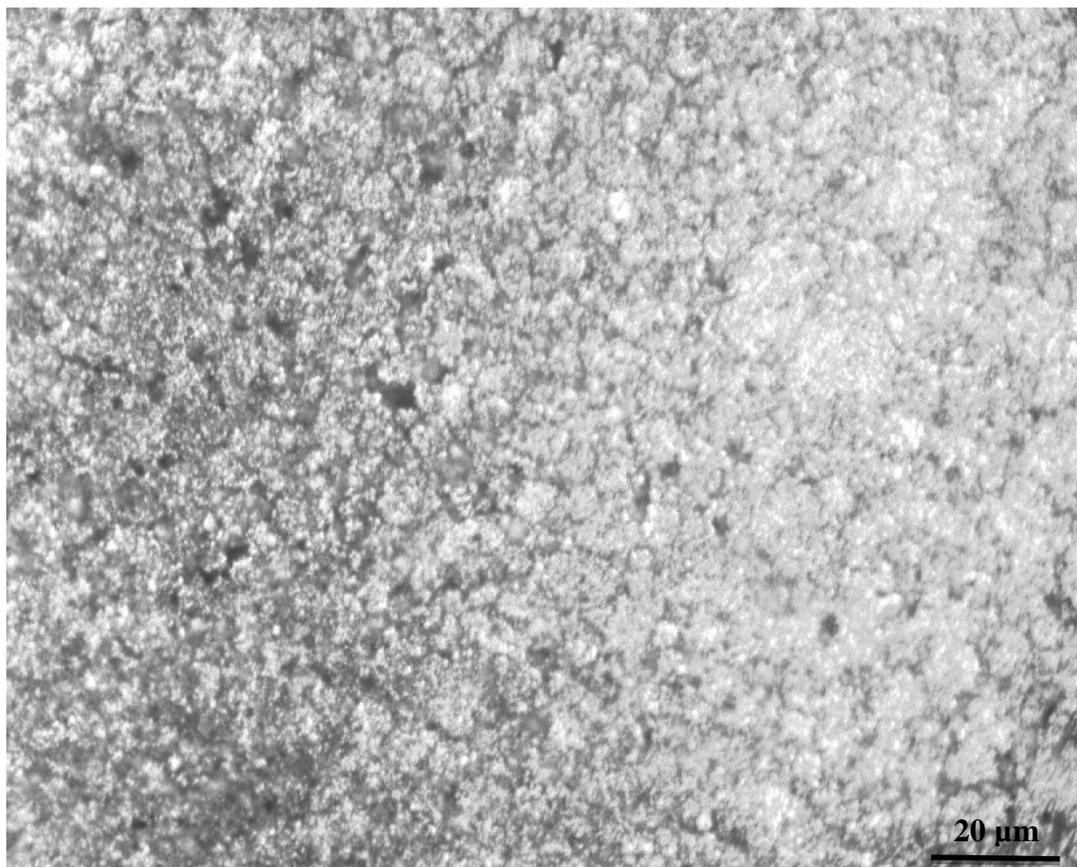


Figure 4.15. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ($x=0.2$) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement $\times 500$.

La structure de la figure 4.15 nous montre une structure fine avec des grains de taille proche distribuée sur toute la matrice.

4.6.3 Structure des comprimés ($x \geq 0.25$)

Afin de voir l'influence de l'étain sur la microstructure lorsque $x \geq 0.25$, nous avons choisi d'étudier la structure d'un comprimé fritté à 450°C pendant 9 heures pour qu'on puisse la comparer avec les autres déjà discuté ci-dessus.

La figure 4.16 montre la structure du comprimé choisi.

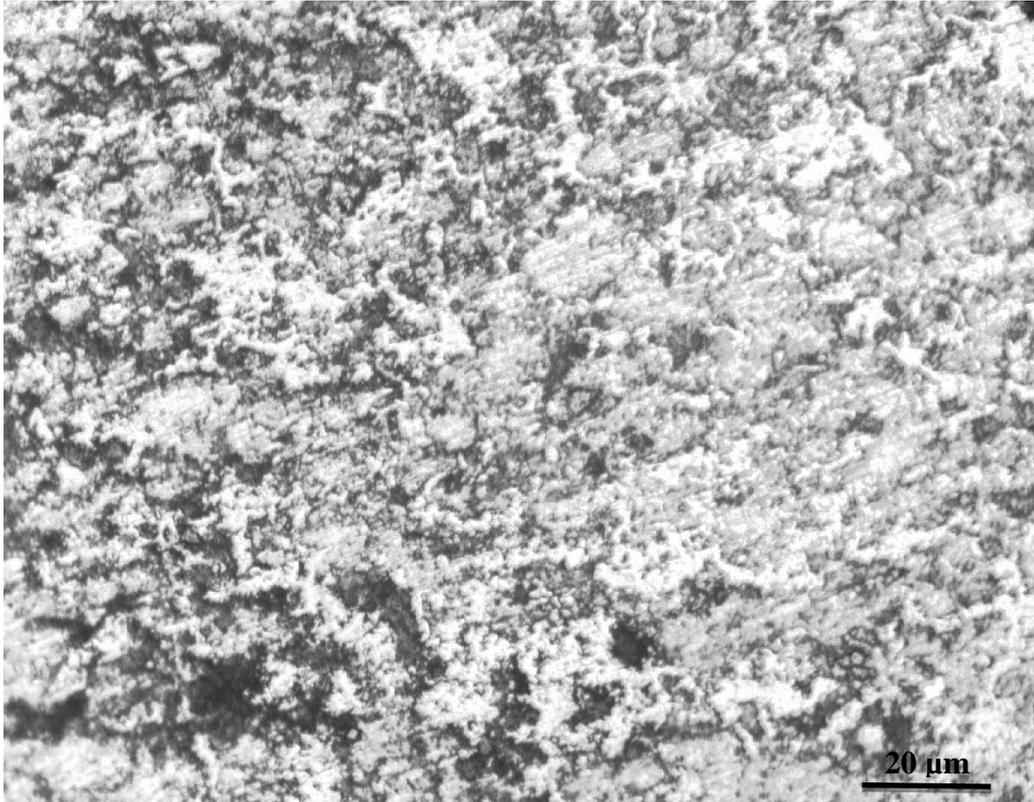


Figure 4.16. Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ($x=0.3$) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement $\times 500$.

Nous remarquons des zones claires riches en étain précipité entre les phases de CoSb_3 formé, avec toujours présence des impuretés sous forme d'antimoine ou d'oxyde SbO_2 dans les zones sombres. Comme il peut y avoir des phases inter métalliques entre le cobalt et l'étain ($\gamma\text{-CoSn}_2$) formées, difficile à distinguer par microscope optique, cependant des analyses par rayons x effectué sur ces types de composés ont confirmé sa présence à partir de $x > 0.25$ [65] [66].

L'évaporation de Sb est l'origine des pores malgré le système sous vide de travail, d'où la nécessité d'établir un vide secondaire pour éviter toute contamination des échantillons.

En conclusion, les microstructures obtenues par microscope optique révèlent une forte présence d'hétérogénéité dans les échantillons à cause des multiples phases formés en parallèle avec la phase ciblée CoSb_3 , la présence de ces phases considérées comme des impuretés est justifié par la cinétique de précipitation de CoSb_3 qui est assez lente par rapport aux autres phases ce qui influe sur la densité finale calculé par rapport à la densité théorique. Les pores observés ne sont pas forcément présents dans la structure réelle de matériau, la plupart d'entre eux sont causés par l'arrachement de matière lors de la préparation métallographique (polissage), par contre une partie s'est formée par la vaporisation de Sb pendant l'élaboration.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons élaboré un matériau thermoélectrique CoSb_3 ajouté Sn, sous formes de composés $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.05, 0.1, \dots, 0.3$) par la métallurgie des poudres où nous avons varié les paramètres de frittage afin d'étudier leurs influences sur la densité ainsi que la structure métallographique de matériau, une caractérisation par la mesure de la résistivité électrique est aussi effectuée. A la lumière des résultats obtenus et discussions et interprétations faites précédemment nous pouvons conclure que :

- L'étain ajouté comme élément de dopage favorise la densification de matériau pendant le frittage.
- La durée de frittage joue un rôle de densifiant dans le traitement à 450°C , en la prolongeant nous obtenons de meilleurs résultats de densité (éviter les longues durées supérieures à 9 heures où il peut y avoir un grossissement des grains).
- En revanche une dédensification apparaît dans le deuxième traitement à 500°C à partir de 3 heures de frittage qui est une conséquence de la vaporisation de Sb et la forte manifestation de l'effet Kirkendall.
- Diminution de la résistivité électrique en fonction de Sn ajouté engendré par l'augmentation des porteurs de charges (trous dans notre cas qui correspond au dopage de type p).
- La stabilité de la résistivité électrique entre $x=0.1$ et $x=0.25$ malgré l'augmentation des quantités d'étain ajoutées est due à l'établissement d'un équilibre entre la concentration des charges croissante et leurs mobilités décroissantes à la température ambiante où les mesures ont été faites.
- Limite de solubilité de Sn dans la phase $\delta\text{-CoSb}_3$ estimée à $x=0.25$ vu le début d'augmentation de la résistivité à ce point et les multiples phases observées sous microscope.
- Des hétérogénéités observées dans les microstructures à cause des phases intermétalliques formées simultanément avec la phase CoSb_3 vue la cinétique de précipitation de cette dernière qui est assez lente.

Pour la continuité des travaux et dans le but d'approfondir et d'enrichir les recherches sur le sujet, nous proposons quelques perspectives et recommandations pour des travaux ultérieures :

- Analyse des phases par diffraction des rayons x
- Analyse par microscope électronique à balayage MEB ou à transmission MET.
- Réalisation de frittage sous un vide secondaire ou atmosphère contrôlée (Ar, He,...) pour éviter toute contamination des échantillons par O₂.
- Etude de l'effet HALL sur les échantillons dopés pour déterminer la concentration des charges ainsi que leurs mobilités.
- Etudier la variation de la résistivité électrique en fonction de la température de l'environnement pour déterminer les températures de travail idéales où le rendement de matériau thermoélectrique sera maximal.
- Mesure de la variation de la tension aux bornes de l'échantillon en fonction de gradient de température imposé pour calculer le coefficient Seebeck de matériau.
- Acquisition de dispositif permettant la mesure de la conductivité thermique de matériau.
- Effectuer un dopage de type n par substitution des atomes de cobalt par ceux de fer par exemple.
- Réalisation d'un frittage sous pression ou compactage à chaud pour augmenter la densité et d'éviter la volatilisation de Sb.

Références

- [1] J. Stockholm, «Energie potable: autonomie et intégration dans l'environnement humain,» Journées Electrotechniques du Club EEA, Cachan, France, 2002.
- [2] H. Goldsmid., «Introduction to Thermoelectricity,» Berlin Heidelberg, Springer Verlag, 2010, pp. 1,2.
- [3] A. Ganot, «Traité élémentaire de physique,» Paris, Chez l'auteur éditeur, 1868, p. 784.
- [4] D. M. Rowe, Introduction to Thermoelectric, New York: CRC Press LLC, 1995.
- [5] B. Bhushan, «Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 3,» Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, p. 486.
- [6] G. Savelli, «Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces,» Thèse de Doctorat. École Doctorale EEATS Grenoble, 2007.
- [7] D. Boudemegh, «Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système Mg₂Si_{1-x}Sn_x,» Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier Grenoble, 2010.
- [8] Y. Aprtet, «Réflexions sur l'optimisation thermodynamique des générateurs thermoélectriques,» Thèse de Doctorat. École Doctorale STITS Paris-Sud, 2013.
- [9] B. Lenoir et A. Dauscher, «Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : un regard sur les matériaux du passé et du présent,» Institut Jean Lamour, UMR 7198, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy 54042 Nancy Cedex, Nancy.
- [10] J. Yang et F. Stabler, «Automotive Applications of Thermoelectric Materials,» *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, vol. 38, n° 17, 2009.
- [11] S. Chatterjee, «Thermoelectrically heated/cooled wheeled stretcher,» 6th European Conference on Thermoelectrics, Paris, France, 2008.
- [12] L. Ershova et G. Gromov, «Optimal Thermoelectric Cooling in Laser Diode Sub-Assemblies,» 6th European Conference on Thermoelectrics, Paris, France, 2008.
- [R. O'Brien, R. Ambrosi, N. Bannister, S. Howe et H. Atkinson, «Safe radioisotopes thermoelectric generators and heat sources for space applications,» *Journal of Nuclear*

- 13] *Materials*, vol. 377, 2008.
- [G. Bennett et J. Lombardo, «Mission of Daring: The General-Purpose Heat Source
14] Radioisotope Thermoelectric,» 4th International Energy Conversion Engineering
Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California, 2006.
- [N. Espinosa, M. Lazard, L. Aixala et H. Scherrer, «Modeling a Thermoelectric
15] Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery,» *Journal of ELECTRONIC
MATERIALS*, vol. 39, n° 19, 2010.
- [K. Favier, «Etude de matériaux composites à base de nanosiliciures de métaux de
16] transition pour la thermoélectricité,» Thèse de Doctorat. Université de Montpellier 2,
Montpellier, France, 2006.
- [M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai et S.
17] Yamamoto, «Micro-Thermoelectric Modules and Their Application to Wristwatches as
an Energy Source,» 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999.
- [V. Leonov, «Human Machine and Thermoelectric Energy Scavenging for Wearable
18] Devices,» International Scholarly Research Network. ISRN Renewable Energy, 2011.
- [V. Da Ros, «Transport dans les composés thermoélectriques skitterudites de type
19] $RxCo_{4-y}NiySb_{12}$ (R=Nd, Yb et In),» Thèse Doctorat Institut National Polytechnique,
Lorraine, 2008.
- [M. Ohtaki, «Oxide Thermoelectric Materials for Heat-to-Electricity Direct Energy
20] Conversion,» *Micro Review*, vol. Special Issue.
- [Naitk, I. A, Dokl et Akad, *USSR*, pp. 87, 369, 1952.
21]
- [H. J. Goldsmid et R. Douglas, *British Journal of Applied Physics*, 1954.
22]
- [T. Tritt et M. Subramanian, *MRS Bulletin*, p. 386, 2006.
23]
- [A. Ioffe, S. Airepetyants, N. Kolomoets, L. Stil'bans, Dokl, Akad et Naitk, *USSR*, p.
24] 981, 1956.
- [H. Goldsmid, Thermoelectric refrigeration, 1964.
25]
- [Z. H. Dughaish, «Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power
26] generation,» *Physica B*, vol. 322, p. 205, 2002.

- [27] B. Abeles, D. Beers et G. Cody, «Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures,» *Physical Review*, vol. 125, p. 44, 1962.
- [28] H. J. Goldsmid, *Solid-State and Vacuum Thermoelements*, La Grande Motte, France, 2003.
- [29] L. D. Dresselhaus et Hicks, «Effect of quantum well structures on the thermoelectric figure of merit,» *Physical Review*, vol. 47, 1993.
- [30] D. Cahill, S. Watson et R. Pohl, «Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals,» *Physical Review B*, vol. 46, 1992.
- [31] D. Bérardan, «Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM₄Sb₁₂,» *HAL archives ouvertes*, 2004.
- [32] A. Rakke et T. Kjekshus, «Compounds with the skutterudite type crystal structure,» *Acta Chemica Scandinavia*, vol. 28, n° 199, 1974.
- [33] I. Z. Oftung, «Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit,» *Zeitschrift fuer Kristallographie*, vol. 66, p. 517, 1928.
- [34] M. Green, A. Ho-Baillie et H. Snaith, «The emergence of perovskite solar cells,» *Nature Photonics*, vol. 8, 2014.
- [35] D. Bouvard, *Métallurgie des poudres*, Paris: Hermès Science Publications, 2002, pp. 23, 24.
- [36] S. Kleiner, F. Bertocco, F. Khalid et O. Beffort, «Decomposition of Process Control Agent During Mechanical Milling and its Influence on Displacement Reactions in an Al-TiO₂ System,» *Journal Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, 2005.
- [37] S. Romankov, S. D. Kaloshkin, Y. Hayasaka, N. Hayashi, E. Kasai et S. Komarov, «Effect of process parameters on the formation of Ti–Al coatings fabricated by mechanical milling,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, 2009.
- [38] E. Gaffet, F. Bernard, G. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. Guichard, P. Delacroix, A. Mocellin et O. Tillement, «Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, 1999.
- [39] H. Chatri et C. Alouane, «Elaboration d'un biomatériau (Co, Cr, W) par la métallurgie des poudres,» *Mémoire de Projet Fin d'Etude ENP*, Alger, 2012.
- [40] M. Randall, «*Powder Metallurgy Science*,» 2nd Ed Princeton: MPIF, p. 472.
- [N. Giguère, «Développement de nouvelles formulations de poudres métallurgiques

- 41] pour la fabrication de composantes de haute performance,» Thèse de Philosophiæ Doctor (Ph.D.). Université Laval, 2010.
- [J. Livage, «les procédés sol-gel,» Institut du verre, France, 2000.
- 42]
- [P. Taubenblat, «Powder Metal Technologies and Applications,» ASM Handbook
- 43] Committee, 1998, pp. 171, 172.
- [Y. Trudel, «Powder Metal Technologies and Applications,» ASM Handbook
- 44] Committee, 1998, p. 83.
- [M. Natouri, «Optimisation des paramètres d'atomisation des alliages métalliques,»
- 45] Ecole Militaire Polytechnique, Alger, 2009.
- [K. Saleh et P. Guigon, «Caractérisation et analyse des poudres – Propriétés
- 46] comportementales des solides divisés,» Technique de l'ingénieur, 2009.
- [L. Olmos Navarrete, «Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et
- 47] modélisation discrète,» Thèse de Doctorat. Institut polytechnique, Grenoble, 2009.
- [S. Ingrachen, «Elaboration d un biomatériau (Co, Cr, W) par métallurgie des poudres
- 48] et traitement de surface par plasma ionique,» Mémoire de Magistère ENP, Alger, 2007.
- [F. Lenel, Powder metallurgy : principales and applications, 1980.
- 49]
- [G. Upadhyaya, Powder Metallurgy Technology, Cambridge Int Science Publishing,
- 50] 2002.
- [G. Cizeron, «Le frittage sous son aspect physico-chimique,» Extrait de l'industrie
- 51] céramique, 1968.
- [G. Fantozzi, J. Nièpce et G. Bonnefont, «Les céramiques industrielles,» Paris,
- 52] Dunod, 2013, p. 5.
- [S. Bareche, «Elaboration et oxydation de l'alliage (Ni-11% Al) en masse,» Mémoire
- 53] de Magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2011.
- [A. Searcy, «Driving Force for Sintering of Particles with Anisotropic Surface
- 54] Energies,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68 , n° 110, 1985.
- [D. Bernache-Assollant, «Chimie-physique du frittage,» Paris, Hermès, 1993, p. 348.
- 55]
- [W. Zhang, «Synthèse de nanoparticules calcite-silice à structure core-shell

- 56] Application comme dopant au frittage d'alumines mise en forme par coulage-coagulation pour applications orthopédiques,» Thèse de Doctorat. Université de Limoges, 2007.
- [V. Levy et M. Regnier, «Mesure des énergies de surface,» *Journal de Physique*
57] *Colloques*, n° %131, 1971.
- [B. J.P et D. Bernache-Assollant, «Frittage : Aspects physico-chimiques – Partie 1 :
58] frittage en phase solide,» *Technique de l'ingénieur*, 2005.
- [R. German, *Sintering theory and practice*, New York: John Wiley and sons, 1996.
59]
- [G. Fantozzi, J. Nièpce, Bonnefont et G, *Science & technologies céramiques*, EDP
60] Sciences, 2009.
- [A. Malinge, «Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille
61] nanométrique. Application à l'élaboration de fibres,» Thèse de Doctorat. Université de
Bordeaux 1, 2011.
- [R. German, P. Suri et S. Park, «Review: liquid phase sintering,» *Journal of Materials*
62] *Science*, vol. 44, n° %11, 2009.
- [H. Okamoto, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1992.
63]
- [A. Benouhiba et F. Benmati, «Elaboration par la métallurgie des poudres du système
64] thermoélectrique (Co-Sb),» *Projet de Fin d'Etudes Ecole Nationale Polytechnique*, Alger,
2015.
- [K.-H. Park, S.-C. Ur, I.-H. Kim, S.-K. Choi et W.-S. Seo, «Transport Properties of
65] Sn-doped CoSb₃ Skutterudites,» *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 57,
n° %14, pp. 1000-1004, 2010.
- [M. Ikeda, S. Populih, A. Weidenkaff et S. Paschen, «Multiband Transport in CoSb₃
66] Prepared by Rapid Solidification,» *Zeitschrift fur anorganische chemie*, 2013.

ANNEXES

temps(h)	x	Après compactage					Après frittage					Δd
		h(mm)	d(mm)	m(g)	d à vert	% compactage	h(mm)	d(mm)	m(g)	d frittée(%)	% frittage	
3	0	4.44	10.24	2.0319	5.556861	72.91512152	4.38	10.23	1.983	5.508172	72.11725	-0.79787
	0.05	2.24	10.34	1.0401	5.529631	72.55780858	2.15	10.33	1.0041	5.572473	72.95914	0.401331
	0.1	3.13	10.24	1.4302	5.548335	72.80323539	3.01	10.18	1.4018	5.721819	74.91449	2.111257
	0.15	2.95	10.27	1.35	5.524347	72.48848486	2.86	10.2	1.3422	5.743293	75.19565	2.707161
	0.2	3.07	10.21	1.3901	5.530524	72.56953507	2.99	10.14	1.3891	5.753029	75.32311	2.753576
	0.25	2.94	10.25	1.3391	5.51986	72.42960318	2.84	10.2	1.3423	5.78417	75.73083	3.301231
	0.3	3.14	10.16	1.4107	5.541505	72.71361885	3.03	10.1	1.4081	5.800404	75.94339	3.229768
6	0.1	4.75	10.13	2.1418	5.594697	73.41157994	4.62	10.08	2.1527	5.838894	76.44733	3.035748
	0.15	4.69	10.18	2.1458	5.621225	73.75967581	4.55	10.11	2.1429	5.86676	76.81217	3.052494
	0.2	5.15	10.21	2.3721	5.625801	73.81972743	4.91	10.19	2.3546	5.880272	76.98908	3.16935
	0.25	5.57	10.11	2.515	5.624587	73.80378585	5.49	10.01	2.5421	5.883859	77.03604	3.232257
9	0	3.25	10.13	1.456	5.558649	72.93857601	3.11	10.06	1.49	6.027539	78.91722	5.97864
	0.1	6.06	10.14	2.7314	5.581448	73.23773894	5.69	10.09	2.753	6.050924	79.22339	5.985656
	0.15	2.34	10.11	1.0467	5.572039	73.11428084	2.26	10.03	1.0937	6.124886	80.19176	7.077479
	0.2	3.46	10.1	1.548	5.584216	73.27406189	3.25	10.03	1.5729	6.125281	80.19693	6.922864
	0.25	5.06	10.14	2.2537	5.515435	72.37154346	4.75	10.07	2.334	6.16962	80.77745	8.405906
	0.3	3.91	10.15	1.7489	5.527977	72.53611527	3.51	10.1	1.7355	6.171417	80.80097	8.264858

Tableau des calculs de densité à vert, densité frittée et taux de densification pour une température de frittage de 450°C.

Tableau des calculs de densité à vert, densité frittée, taux de densification pour une température de frittage de 500°C

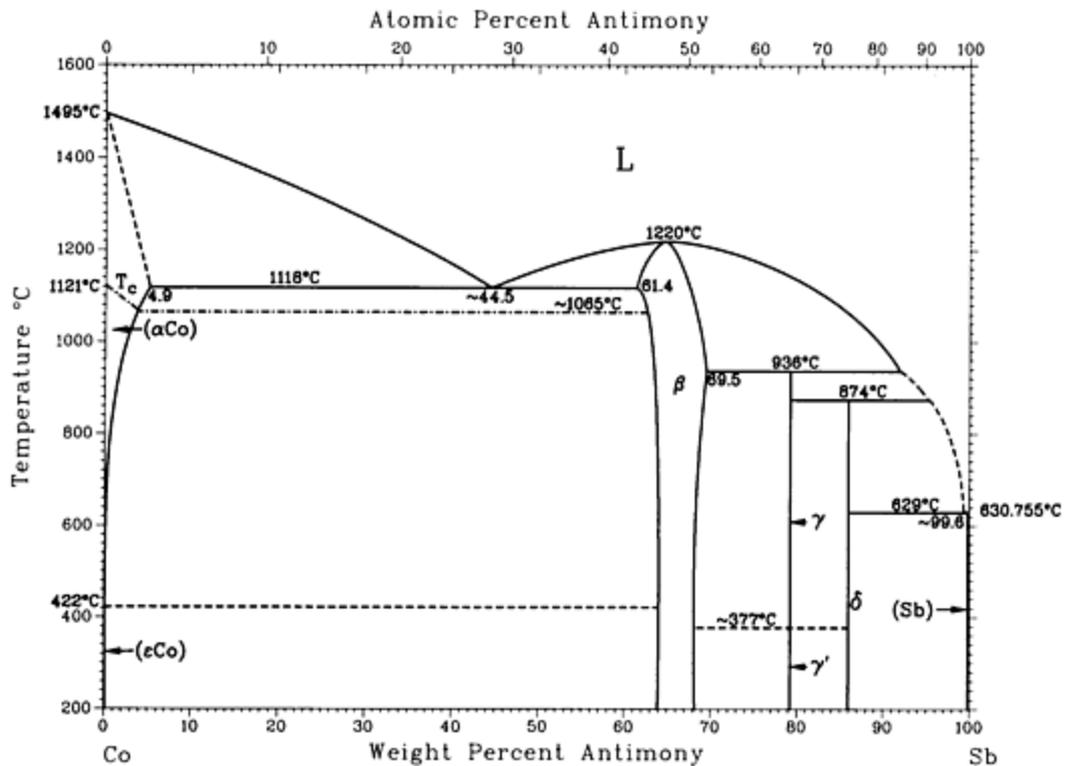
temps (h)	x	Après compactage					Après frittage					Δd(%)
		h(mm)	d(mm)	m(g)	d à vert	% compactage	h(mm)	d(mm)	m(g)	d fritté(%)	% frittage	
3	0	4.86	10.12	2.1762	5.56687706	73.0465432	4.73	10.06	2.1322	5.67127825	74.2527724	1.20622914
	0.05	3.77	10.3	1.7378	5.5321521	72.5908949	3.67	10.19	1.7109	5.71636975	74.8431453	2.25225046
	0.1	2.59	10.09	1.1449	5.5283506	72.541013	2.47	10.03	1.1291	5.78553742	75.748742	3.20772905
	0.15	5.35	10.22	2.43	5.53682527	72.6522146	5.21	10.1	2.4262	5.81241007	76.1005796	3.44836497
	0.2	4.91	10.19	2.2204	5.54512674	72.7611435	4.74	10.08	2.2101	5.84282175	76.4987529	3.73760946
	0.25	3.54	10.15	1.5938	5.56427511	73.0124014	3.45	9.96	1.5772	5.86758129	76.822924	3.81052258
	0.3	3.21	10.11	1.4331	5.56133775	72.9738584	3.08	10.01	1.4291	5.89595101	77.1943624	4.22050404
6	0	4.24	10.15	1.9044	5.55098879	72.8380631	4.17	10.1	1.8843	5.64002935	73.8436376	1.00557448
	0.05	3.77	10.1	1.6623	5.50345508	72.2143429	3.66	10.05	1.6501	5.68338627	74.4113	2.19695708
	0.1	5.19	10.15	2.3588	5.616966	73.7037922	5.11	10.08	2.3351	5.72629395	74.9730806	1.2692884
	0.15	5.25	10.12	2.3285	5.51399074	72.3525881	5.13	10.02	2.3204	5.73614561	75.1020662	2.74947806
	0.2	3.61	10.19	1.6219	5.50907421	72.2880752	3.52	10.07	1.6188	5.77433146	75.6020249	3.31394975
	0.25	4.89	10.22	2.2133	5.5174671	72.3982036	4.77	10.08	2.2064	5.79635431	75.8903651	3.49216151
9	0	2.99	10.09	1.3177	5.51154229	72.3204604	2.86	10.06	1.276	5.61304855	73.490384	1.16992359
	0.05	4.04	10.2	1.8304	5.54465358	72.7549347	3.96	10.16	1.8244	5.68260646	74.40109	1.64615531
	0.1	5.26	10.22	2.4188	5.60560566	73.5547259	5.09	10.09	2.3229	5.707429	74.7260861	1.17136022
	0.15	3.41	10.12	1.544	5.62913949	73.8635283	3.35	10.04	1.5202	5.73190012	75.0464809	1.18295266
	0.2	2.71	10.08	1.1932	5.51738142	72.3970794	2.62	10.03	1.1907	5.75187335	75.307986	2.91090654
	0.25	2.74	10.11	1.2121	5.5105595	72.3075646	2.62	10.07	1.2033	5.76665278	75.5014898	3.19392516
	0.3	4.1	10.13	1.8532	5.60827967	73.5898133	4.02	10.05	1.8409	5.77274189	75.581213	1.99139974

Tableau de calcul la résistivité électrique

x	I(A)	V ₁ (mV)	V ₂ (mV)	V ₃ (mV)	V ₄ (mV)	V _{moy} (V)	R(Ω)	h(cm)	d(cm)	A(cm ²)	ρ(Ω.cm)
0	1	2.65	2.46	2.41	2.5	0.002505	0.002505	0.438	1.023	0.821525	0.004698
0.05	1	0.71	0.77	0.74	0.7	0.00073	0.00073	0.215	1.033	0.837665	0.002844
0.1	1	0.62	0.45	0.46	0.55	0.00052	0.00052	0.301	1.018	0.813514	0.001405
0.15	1	0.55	0.4	0.45	0.4	0.00045	0.00045	0.289	1.028	0.829575	0.001292
0.2	1	0.4	0.42	0.45	0.46	0.000433	0.000433	0.3	1.014	0.807134	0.001164
0.25	1	0.43	0.45	0.46	0.48	0.000455	0.000455	0.286	1.02	0.816714	0.001299
0.3	1	0.73	0.53	0.66	0.68	0.00065	0.00065	0.303	1.011	0.802365	0.001721
0	2	4.88	4.93	4.81	4.87	0.004873	0.002436	0.438	1.023	0.821525	0.004569
0.05	2	1.47	1.42	1.48	1.43	0.00145	0.000725	0.215	1.033	0.837665	0.002825
0.1	2	1.13	0.92	0.99	1.09	0.001033	0.000516	0.301	1.018	0.813514	0.001395
0.15	2	0.99	0.91	0.94	0.85	0.000923	0.000461	0.289	1.028	0.829575	0.001324
0.2	2	0.87	0.86	0.93	0.81	0.000868	0.000434	0.3	1.014	0.807134	0.001167
0.25	2	0.88	1.01	0.95	0.91	0.000938	0.000469	0.286	1.02	0.816714	0.001339
0.3	2	1.35	1.31	1.29	1.45	0.00135	0.000675	0.303	1.011	0.802365	0.001787

Diagrammes d'équilibre

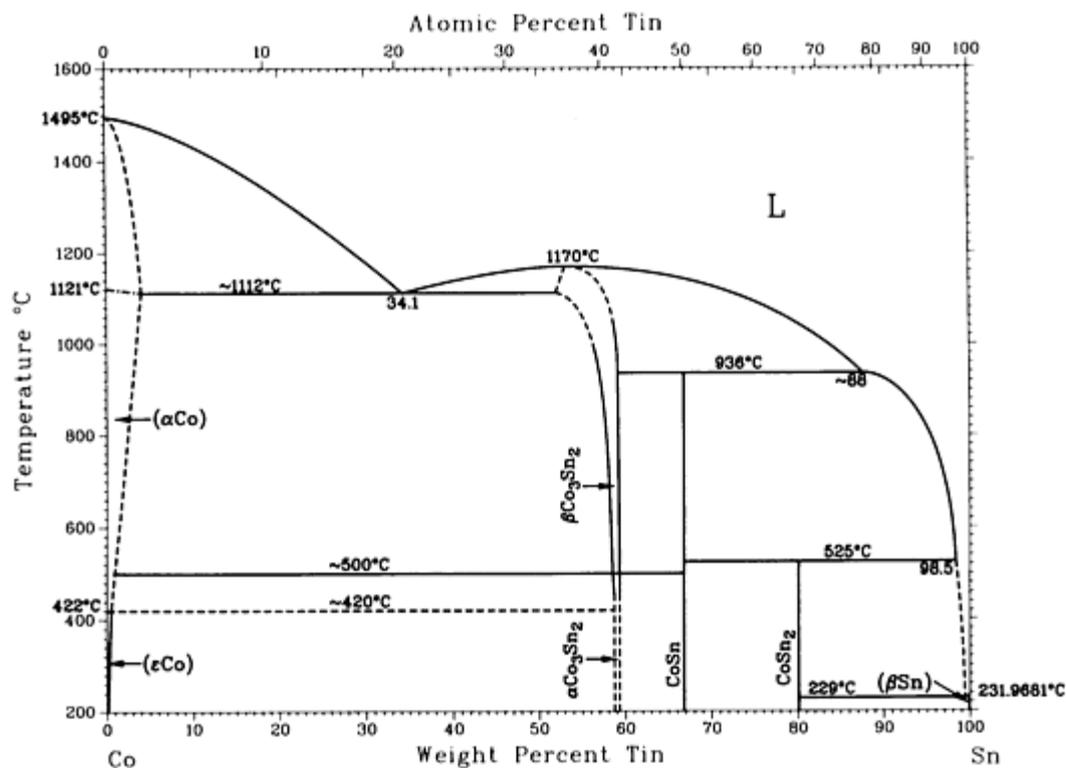
- Co-Sb (Cobalt-Antimoine)



Données cristallographique

Phase	Composition wt% Sb	Symbole de Pearson	Groupe spatial
(α Co)	0 ~ 5.0	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
(ε Co)	0	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>
β	61.4 ~ 69	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>
γ	79	<i>oP6</i>	<i>Pnmm</i>
γ'	79	<i>mP12</i>	<i>P2₁/c</i>
δ	~ 86	<i>cI32</i>	<i>Im$\bar{3}$</i>
(Sb)	~ 100	<i>hR2</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>

- Co-Sn (Cobalt-Etain)



Données cristallographique

Phase	Composition wt% Sb	Symbole de Pearson	Groupe spatial
(α Co)	0 ~ 4	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
(ϵ Co)	0 ~ 0.4	<i>hP2</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>
β Co ₃ Sn ₂	~ 52 ~ 59	<i>hP4</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>
α Co ₃ Sn ₂	~ 58 ~ 59	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>
CoSn	66.8	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>
CoSn ₂	80.1	<i>tI12</i>	<i>I4/m</i>
(β Sn)	~ 100	<i>tI4</i>	<i>I4$_1$/amd</i>

Métastable phases	Composition wt% Sb	Symbole de Pearson	Groupe spatial
(ϵ' Co)	3.0 ~ 15.1	...	<i>R$\bar{3}m$</i>
Co ₃ Sn	40.2	<i>cI2</i> <i>cP2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i> <i>Pm$\bar{3}m$</i>