

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

**Ecole Nationale Polytechnique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

**Mémoire de Master**

En vue de l'obtention du diplôme de master Génie des  
Matériaux

Etude comparative entre le frittage en phase solide et liquide lors  
de l'élaboration par métallurgie des poudres des composés  
thermoélectriques du système (Co, Sb, Sn)

Bilal BELOUCIF

Sous la direction de Mr. A. DAIMELLAH

Présenté et soutenu publiquement le (11/10/2016)

**Composition du Jury :**

- |                         |                   |            |           |
|-------------------------|-------------------|------------|-----------|
| • Président             | Mr. M. CHITROUB,  | Professeur | ENP Alger |
| • Rapporteur/ Promoteur | Mr. A. DAIMELLAH, | Docteur    | ENP Alger |
| • Examineur             | Mr. F. HELLAL,    | Professeur | ENP Alger |

ENP 2016

# Remercîments

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.

Nous tenons à remercier également Mr. F.HELLAL pour nous avoir honoré par sa participation aux membres de notre jury, ainsi que les connaissances qu'il nous a donnée à propos des matériaux qui nous ont beaucoup aidé tout au long de notre formation.

## Dédicaces

*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 (lamin, Karim, Amine, Fadi, Mounaïm,...).*

*Bilal BELOUCIF*

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد المادة الكهروحرارية  $\text{CoSb}_3$  المنشّطة 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 تحصلنا عليها هي 81% بعد تلييد تم في درجة حرارة  $450^\circ\text{C}$  ومدة قدرها 9سا، ولكن عند درجة حرارة  $500^\circ\text{C}$  وبعد 3سا من التلييد لوحظ تمدد في العينات نتيجة تطاير الأنتيمون وتأثير كركندل.

الكلمات المفتاحية: الكهروحرارية، ميتالورجيا المساحيق،  $\text{CoSb}_3$ ، التنشيط، الكثافة، القيمة المثلى.

## Abstract

The aim of this work is to develop a thermoelectric material  $\text{CoSb}_3$  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  $450^\circ\text{C}$  after 9 hours, but dedensification was observed at  $500^\circ\text{C}$  and 3 hours sintering caused by volatilization of Sb and the manifestation of the Kirkendall effect.

Key words: thermoelectric, powder metallurgy;  $\text{CoSb}_3$ , alloying, density, optimal value.

## Résumé

Le but de ce travail est d'élaborer un matériau thermoélectrique  $\text{CoSb}_3$  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 en phase solide et liquide où nous avons varié les paramètres pour voir leur influence sur la densité finale. Une densité maximale de 81% a été atteinte à  $450^\circ\text{C}$  après 9 heures, mais une dédensification a été observé à  $500^\circ\text{C}$  à partir de 3 heures de frittage causée par la volatilisation de Sb et la manifestation de l'effet Kirkendall.

Mots-clés : thermoélectricité, métallurgie des poudres,  $\text{CoSb}_3$ , alliage, densité, valeur optimale.

# Table des matières

Table des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	10
Chapitre 1. Généralités sur la métallurgie des poudres.....	13
1.1. Introduction.....	14
1.2. Elaboration des poudres .....	14
1.2.1. Techniques mécaniques .....	14
1.2.2. Techniques physiques .....	16
1.2.3. Technique chimique .....	17
1.2.4. Technique électrolytique .....	18
1.3. Compactage des poudres.....	18
1.3.1. Mécanismes de compactage .....	19
1.3.2. Techniques de compactage .....	19
1.4. Frittage des poudres .....	21
1.4.1. Frittage en phase solide .....	22
1.4.2. Frittage en phase liquide.....	26
Chapitre 2. Les principaux effets thermoélectriques .....	29
2.1. Introduction.....	30
2.2. Effets thermoélectriques .....	30
2.2.1. L'effet Seebeck.....	30
2.2.2. L'effet Peltier.....	31
2.2.3. L'effet Thomson .....	31
2.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique .....	32
Chapitre 3. Procédures expérimentales.....	34
3.1. Introduction.....	35
3.2. Matériaux utilisés.....	35
3.3. Préparation des mélanges.....	36
3.4. Compactage.....	39
3.4.1. Matériels utilisés.....	39
3.5. Caractérisation à vert .....	40
3.6. Frittage .....	41
3.6.1. Matériels utilisés.....	41

3.6.2. Choix de la voie de frittage ainsi que les durées correspondantes	.42
3.7. Caractérisation après frittage	43
3.7.1. Observation métallographique des échantillons	43
Chapitre 4. Résultats et interprétations	45
4.1. Introduction	46
4.2. Caractérisation à vert	46
4.3. Caractérisation après frittage	47
4.3.1. Frittage en phase solide	47
4.3.2. Frittage en phase liquide :	51
4.4. Observation métallographique	55
Conclusion générale	58
Références	61

## Table des figures

<b>Figure 1-1</b> Schéma de principe d'une unité de broyage à haute énergie. ....	15
<b>Figure 1-2.</b> Schéma de principe d'incorporation de particules par mécanosynthèse, ou alternance de déformations plastiques, fractures, collages. ....	15
<b>Figure 1-3.</b> Schémas de principe d'élaboration de poudres métallique (a) atomisation par jet d'eau, (b) atomisation par jet de gaz . ....	16
<b>Figure 1-4.</b> Schéma du procédé d'atomisation par électrode rotative. ....	17
<b>Figure 1-5.</b> Représentation des différentes étapes du procédé sol-gel. ....	18
<b>Figure 1-6.</b> (a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action [8]. .....	19
<b>Figure 1-7.</b> Principe de compression isostatique à froid (CIF) . ....	20
<b>Figure 1-8.</b> Les étapes de compactage isostatique à chaud (CIC) . ....	21
<b>Figure 1-9.</b> Aspect géométrique lors du frittage. ....	23
<b>Figure 1-10.</b> Evolution de la porosité au cours des différents stades du frittage en phase solide. ....	23
<b>Figure 1-11.</b> 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) 1er stade, croissance des ponts entre les particules ; (c) 2ème stade, grain de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) 3 <sup>ème</sup> stade, fermeture de la porosité et grossissement des grains . ....	24
<b>Figure 1-12.</b> 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. ....	26
<b>Figure 1-13.</b> Equilibre entre les énergies interfaciales dans un système solide-liquide-gaz. La valeur de $\theta$ caractérise la mouillabilité : (a) $\theta < 90^\circ$ système mouillant, (b) $\theta > 90^\circ$ système non-mouillant . ....	27
<b>Figure 1-14.</b> Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres. ....	28
<b>Figure 2-1.</b> Schéma de principe de l'effet Seebeck . ....	30
<b>Figure 2-2.</b> Schéma de principe de l'effet Peltier. ....	31
<b>Figure 2-3.</b> Schéma de principe de l'effet Thomson pour $\tau < 0$ (a) et $\tau > 0$ (b) ...	32
<b>Figure 2-4.</b> Thermocouple n et p configuré en mode génération d'énergie (a) et en mode réfrigération (b) . ....	33
<b>Figure 2-5.</b> Représentation schématique d'un module thermoélectrique . ....	33
<b>Figure 3-1.</b> Diagramme d'équilibre Cobalt-Antimoine . ....	37
<b>Figure 3-2.</b> Presse Hydraulique "JONNSEWAY". ....	39
Figure 3-3. Les différentes composantes de la matrice de compactage. ....	40
<b>Figure 3-4.</b> Forme des comprimés après le compactage. ....	41
<b>Figure 3-5.</b> Dispositif de frittage. ....	42
<b>Figure 3-6.</b> Microscope Optique OPTIKA M-789. ....	44
<b>Figure 4-1.</b> Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité à vert. ....	47

<b>Figure 4-2.</b> Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour un traitement de frittage à 180°C pendant 6h. ....	48
<b>Figure 4-3.</b> variation de la densité en fonction de temps de frittage à T=180°C. .	49
<b>Figure 4-4.</b> Variation de la densité frittée en fonction de la durée pour T=180°C et T=220°C.....	50
<b>Figure 4-5.</b> Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour un traitement de frittage à 450°C pendant 3h. ....	52
<b>Figure 4-6.</b> Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 450°C. ....	53
<b>Figure 4-7.</b> Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 500°C. ....	55
<b>Figure 4-8.</b> Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement ×500. ....	55
<b>Figure 4-9.</b> 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. ....	56
<b>Figure 4-10.</b> Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0.2) compacté à 28 MPa et fritté à 220°C pendant 12h, grossissement ×500. ....	56
<b>Figure 4-11.</b> Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon (x=0.3) compacté à 28 MPa et fritté à 500°C pendant 3h, grossissement ×500. ....	57

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1-1.</b> Valeurs des exposants m et n de la loi de croissance des grains ....	25
<b>Tableau 3-1.</b> Spécifications techniques selon le fabricant.....	35
<b>Tableau 3-2.</b> Quelques caractéristiques des matériaux utilisés .....	36
<b>Tableau 3-3.</b> Différentes fractions atomique et massique des éléments de la phase CoSb <sub>3</sub> .....	37
<b>Tableau 3-4.</b> Différentes fractions atomique et massique des éléments de la phase CoSb <sub>3-x</sub> Sn <sub>x</sub> .....	38
<b>Tableau 3-5.</b> Masse de chaque élément présent dans le mélange.....	38
<b>Tableau 4-1.</b> Variation de la densité à vert en fonction de x (quantité Sn présente dans le mélange) pour une pression de 28 MPa.....	46
<b>Tableau 4-2.</b> 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 180°C pendant 4h.....	48
<b>Tableau 4-3.</b> 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 180°C....	49
<b>Tableau 4-4.</b> Variation de la densité frittée en fonction de la durée pour T=180°C et T=220°C.....	50
<b>Tableau 4-5.</b> 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.....	51
<b>Tableau 4-6.</b> 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....	53
<b>Tableau 4-7.</b> 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. ....	54

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Dans ce dernier siècle la technologie a connu un développement rapide et remarquable parallèlement avec la science. Ce développement s'est réalisé en particulier avec la science des matériaux, surtout dans la partie qui étudie la structure des matériaux. Par ailleurs, vu les méthodes archaïques d'élaboration utilisées par la métallurgie conventionnelles, les propriétés de produit ne sont pas toujours à la hauteur des exigences des industrielles.

Pour remédier à toutes ces insuffisances, l'apparition et l'utilisation de nouvelles méthodes d'élaboration des matériaux dites méthodes modernes, a été un saut qualitatif important dans la mise au point de nouveaux matériaux avec de hautes propriétés. Grâce à un meilleur contrôle de la structure, ces méthodes permettent d'atteindre des propriétés impossibles d'être obtenues par la métallurgie conventionnelles de fusion et solidification. Parmi ces méthodes modernes on cite la métallurgie des poudres (MDP) qui a connu grande progression pendant les clinquantes dernières années.

La métallurgie des poudres est l'ensemble des techniques d'élaboration des métaux sous forme de poudres. La mise en forme de ces dernières par compactage à hautes pression dans un moule ayant la forme de la pièce désirée, et suivie d'un frittage à haute température pour conférer à la pièce élaboré les propriétés voulu.

L'objectif de notre travail porte sur la réalisation d'une étude comparative entre le frittage en phase solide et liquide lors de l'élaboration des matériaux thermoélectriques du système (Co, Sb, Sn) sous forme de composés  $\text{CoSb}_3\text{-xSn}_x$  ( $x=0, 0.05, \dots, 0.3$ ). Nous avons choisi MDP comme voie de synthèse vue les bonnes performances des matériaux élaborés par cette technique considérée 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 suivi des discussions et interprétations.

Dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités et les différentes étapes du processus de fabrication de pièces par la technique de la métallurgie des poudres, de la production 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 second chapitre seront présentées des généralités sur la thermoélectricité et les principaux effets thermoélectriques ainsi que l'évolution de ces applications à travers le temps soit en mode génération ou refroidissement

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 terminerons 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 METALLURGIE DES POUDRES**

---

## 1.1. 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.

Dans ce chapitre, nous commencerons par d'écrire les voies d'élaborations des poudres les plus utilisées à l'heure actuelle. Ensuite nous illustreront l'opération de compactage et les différents modes utilisés dans cette opération. En fin, on terminera ce chapitre par l'étape de frittage et ces divers mécanismes dans ces deux voies solide et liquide.

## 1.2. Elaboration des poudres

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

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

### 1.2.1. 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 dans ce paragraphe.

#### 1.2.1.1. Broyage

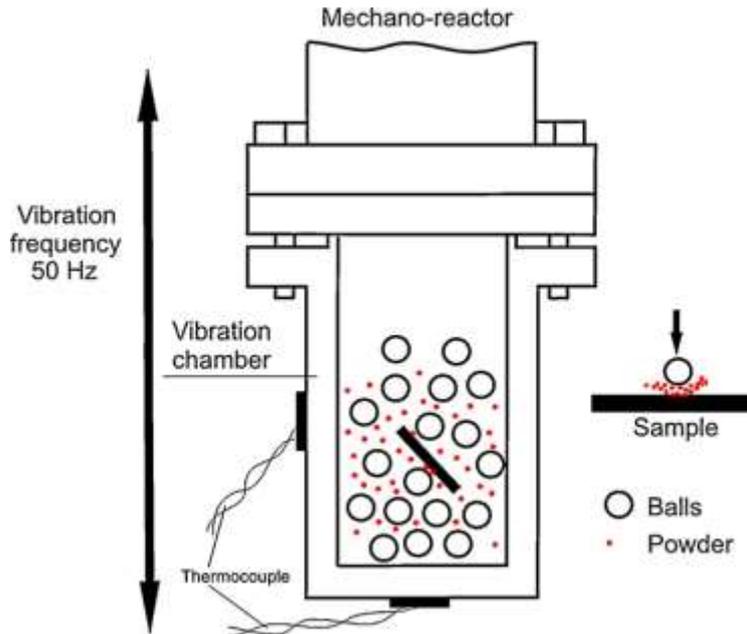
Le broyage mécanique a une grande importance dans l'industrie des poudres. C'est en fait la principale technique pour la fabrication de poudres de métaux durs et d'oxydes. Le rebroyage de compacts obtenus à partir de poudres produites par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération 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.

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  $\mu\text{m}$ , des particules beaucoup plus grossières peuvent être produites [1].

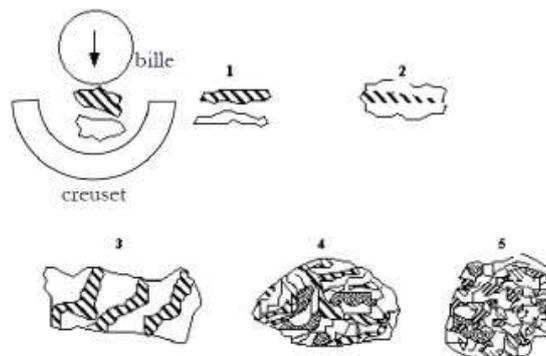
### 1.2.1.2. Mécanosynthèse

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 [2]. La Figure 1.1 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 1-1** Schéma de principe d'une unité de broyage à haute énergie [3].

Le broyage à haute énergie permet aussi l'incorporation de nanoparticules de type céramique ou intermétallique par exemple dans des particules de matériaux ductiles [3]. Ce procédé permet l'enrobage partiel ou complet d'une poudre par une autre. La figure 1.2 présente un schéma de principe d'incorporation de nanoparticules par mécanosynthèse.



**Figure 1-2.** Schéma de principe d'incorporation de particules par mécanosynthèse, ou alternance de déformations plastiques, fractures, collages [3].

Dans ce cas de figure, il y a alternance de plusieurs mécanismes tels que la déformation plastique (Figure 1.2-3), les fractures (Figure 1.2-4) et enfin le collage (Figure 1.2-5). L'enrobage dépend de plusieurs paramètres liés aux caractéristiques des poudres initiales (taille, nature et morphologie), ainsi qu'aux paramètres opératoires du procédé mécanique [3].

### 1.2.2. 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.

#### 1.2.2.1. 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 [4].

La figure 1.3 présente le schéma de principe de l'atomisation par un fluide.

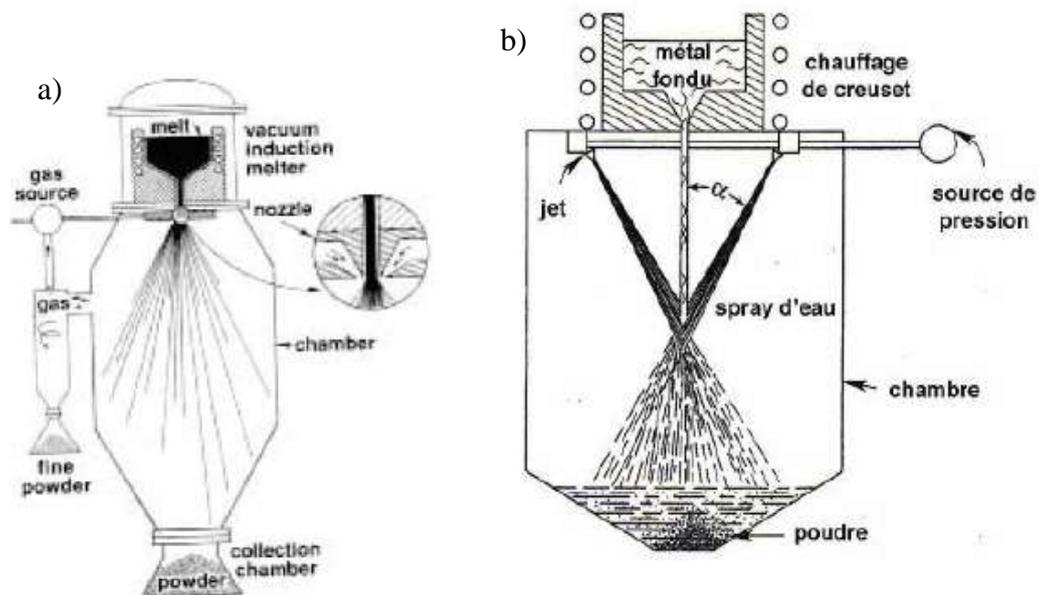
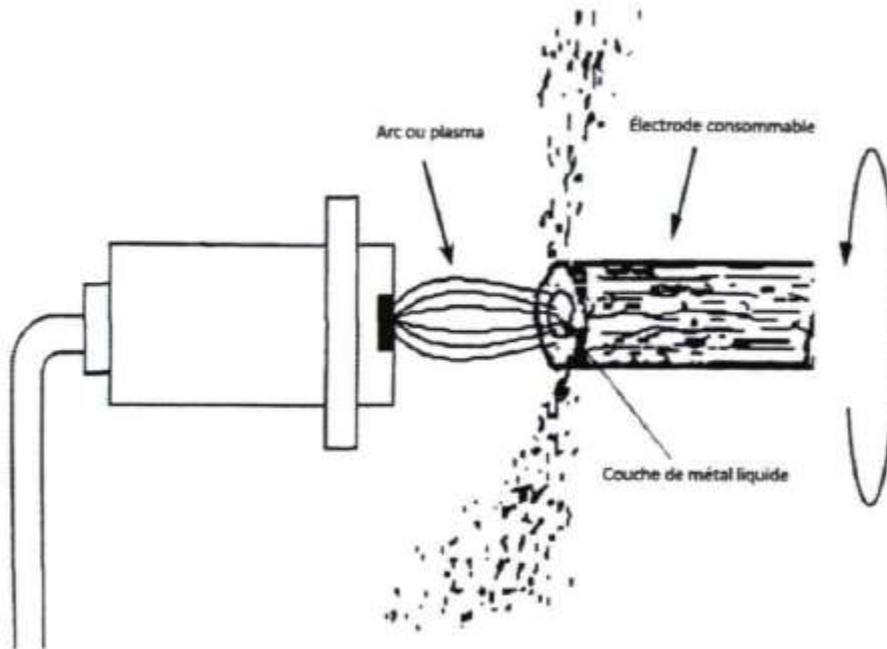


Figure 1-3. Schémas de principe d'élaboration de poudres métallique (a) atomisation par jet d'eau, (b) atomisation par jet de gaz [4].

### 1.2.2.2. Atomisation par électrode rotative

L'atomisation à l'eau ou à 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 [5]. Le procédé est présenté à la figure 1.4.

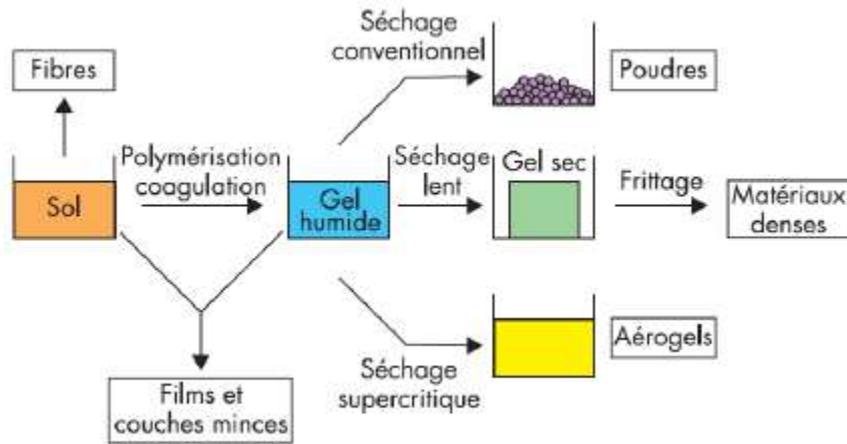


**Figure 1-4.** Schéma du procédé d'atomisation par électrode rotative [5].

Ce procédé a été utilisé à ses débuts pour la production de poudres sphériques d'acier à bas carbone pour les photocopieurs [5].

### 1.2.3. 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.



**Figure 1-5.** Représentation des différentes étapes du procédé sol-gel [6].

Cette technique permet l'élaboration de poudres fines, de taille nanométrique, avec une morphologie sphérique. 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 [6].

#### 1.2.4. 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.

La forme des poudres élaborées par le procédé électrolytique, dépend du métal déposé ainsi que des conditions opératoires.

### 1.3. 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.

### 1.3.1. Mécanismes de compactage

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes [1] [7] :

- Un stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice, obtenu par de faibles pressions. Les ponts interparticules 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.

### 1.3.2. Techniques de compactage

#### 1.3.2.1. 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 (1.6.a). Si tous les poinçons sont mobiles, ce compactage est appelé : compactage à double ou multi action, figure (1.6.b).

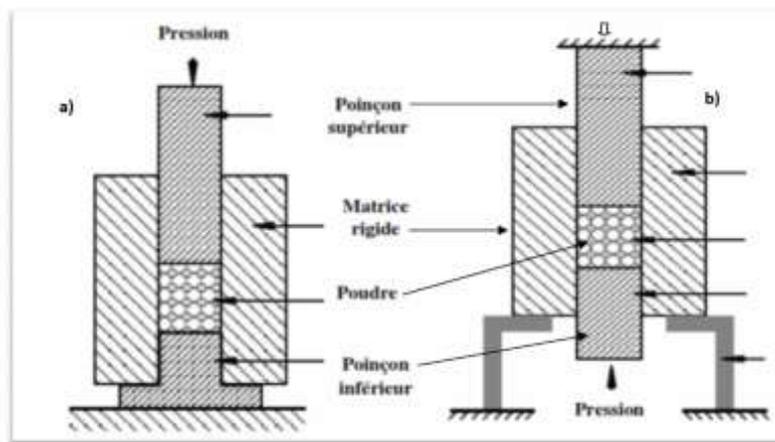


Figure 1-6. (a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action [8].

### 1.3.2.2. 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 1.7. 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.

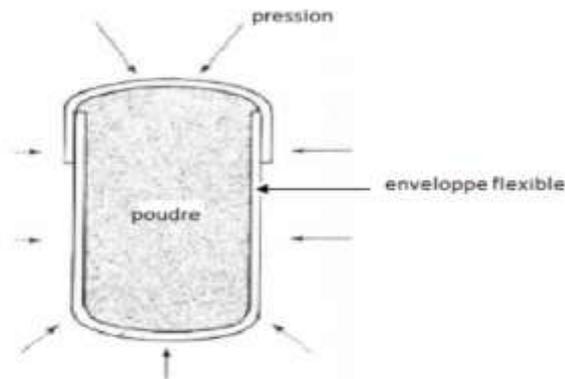


Figure 1-7. Principe de compression isostatique à froid (CIF) [9].

### 1.3.2.3. 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 1.8 schématise les différentes étapes du processus menant de la poudre à la pièce de forme.

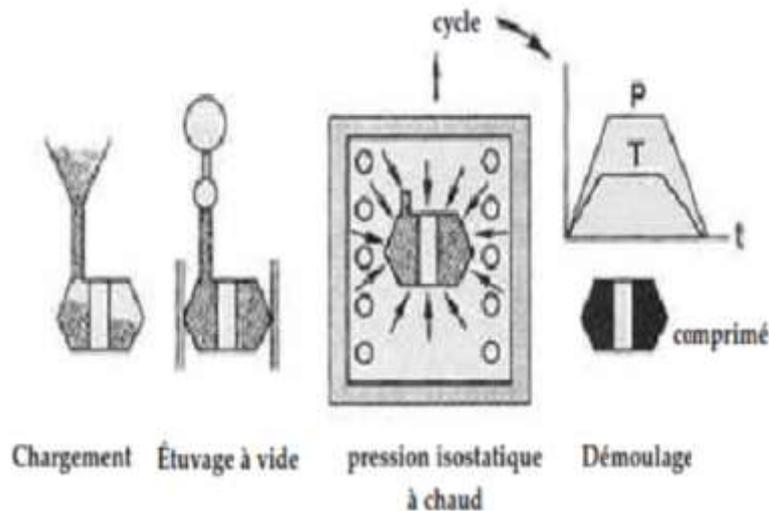


Figure 1-8. Les étapes de compactage isostatique à chaud (CIC) [6].

## 1.4. 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 [8]. 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 [9] :

- 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 [10].

#### 1.4.1. Frittage en phase 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.

##### 1.4.1.1. Aspect thermodynamique de frittage

La variation d'énergie libre du système au cours du frittage sans contrainte est donnée par la relation suivante [11] :

$$\Delta G = \gamma_{SV} \cdot \Delta A_{SV} + \gamma_{SS} \cdot \Delta A_{SS} \quad (1.1)$$

avec  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SS}$  les énergies superficielles des interfaces solide-gaz (pores) et solide-solide (joints de grain).  $\Delta A_{SV}$  et  $\Delta A_{SS}$  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 [12] :

- 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.

##### 1.4.1.2. 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. On aura alors [13] :

$$\mu_i^A = \mu_\infty^A + \gamma V_i \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.2)$$

avec  $\mu_i^A$  et  $\mu_\infty^A$  les potentiels chimiques du constituant  $i$  sous une surface courbe et sous une surface plane,  $\gamma$  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 [14] :

$$\sigma = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.3)$$

Lors de la formation du joint de grain, si l'on considère deux grains de forme sphérique (figure 1.9), 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.

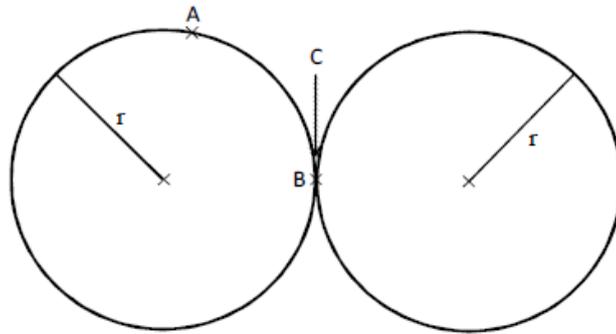


Figure 1-9. Aspect géométrique lors du frittage [14].

#### 1.4.1.3. Les stades de frittages

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 [15]. La figure 1.10 illustre par des structures géométriques schématiques les différents stades successifs du frittage.

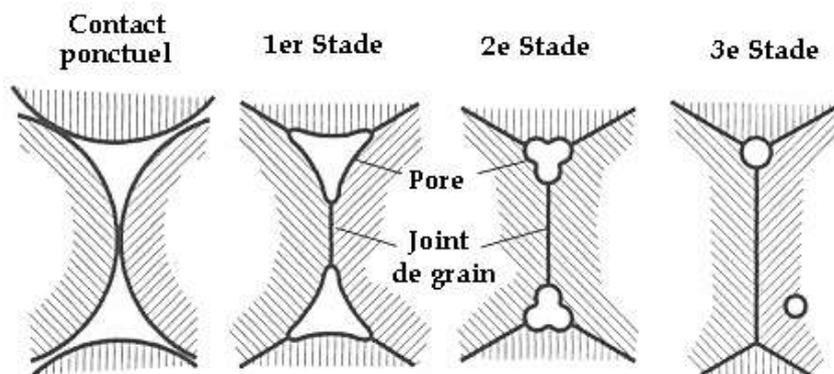
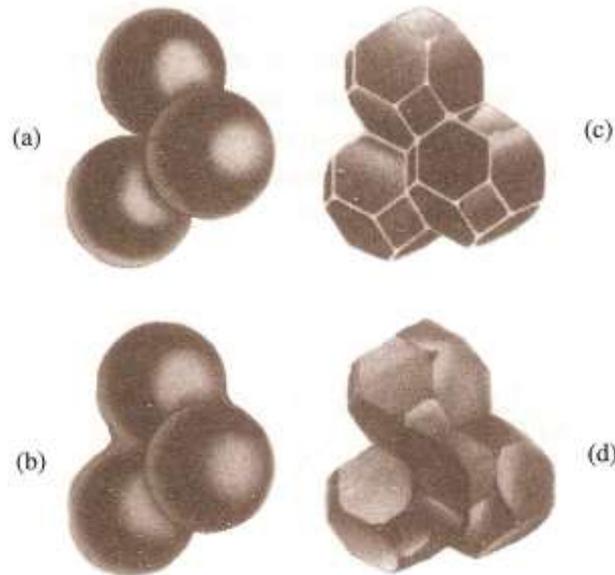


Figure 1-10. Evolution de la porosité au cours des différents stades du frittage en phase solide [15].

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.



**Figure 1-11.** 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) 1er stade, croissance des ponts entre les particules ; (c) 2ème stade, grain de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) 3<sup>ème</sup> stade, fermeture de la porosité et grossissement des grains [15].

#### 1.4.1.4. 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  $i$  [16] :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (1.4)$$

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 1.1).

**Tableau 1-1.** Valeurs des exposants m et n de la loi de croissance des grains [17].

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 [16] :

$$t_2 = t_1 \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^m \quad (1.5)$$

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

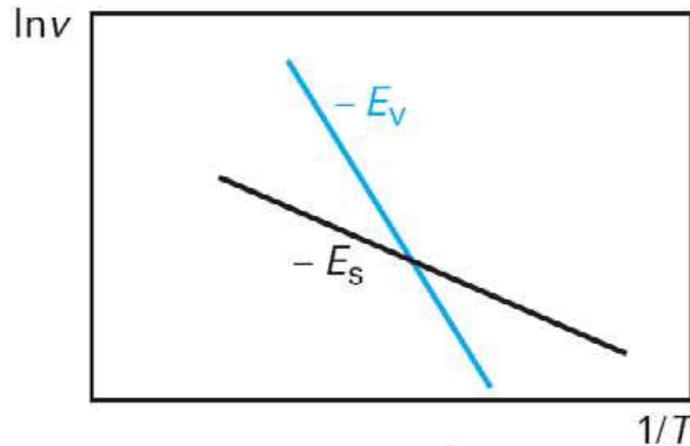
L'influence de la température est facilement mise en évidence. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, cette influence est directement traduite par le coefficient de diffusion des espèces considérées :

$$D_i = D_{0i} \exp(-E_i/RT) \quad (1.6)$$

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 1.6), on obtient une évolution

analogue à celle présentée sur la figure 1.12. La diffusion superficielle est ainsi favorisée aux basses températures [17].



**Figure 1-12.** 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 [18].

#### 1.4.2. 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 [15]. Comme dans le frittage en phase solide la réduction de l'énergie interfaciale est la force motrice [18]. 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.

##### 1.4.2.1. 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 [15].

###### ii) La mouillabilité

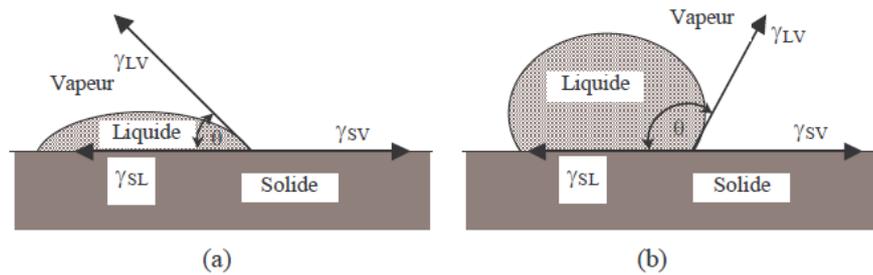
Le mouillage du solide par la phase secondaire liquide constitue un des facteurs les plus importants lors du procédé. Au point de contact entre le solide, le liquide et le gaz (figure 1.13), on a équilibre local entre les tensions de surface solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz ( $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LG}$  respectivement) [19] :

$$\gamma_{LG} \cos\theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1.7)$$

Avec  $\theta$  : l'angle de contact entre les interfaces solide-liquide et liquide-gaz.

Le liquide est mouillant si cet angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ . Une mouillabilité complète correspond à un angle de contact de zéro. Au contraire, si l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , 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.

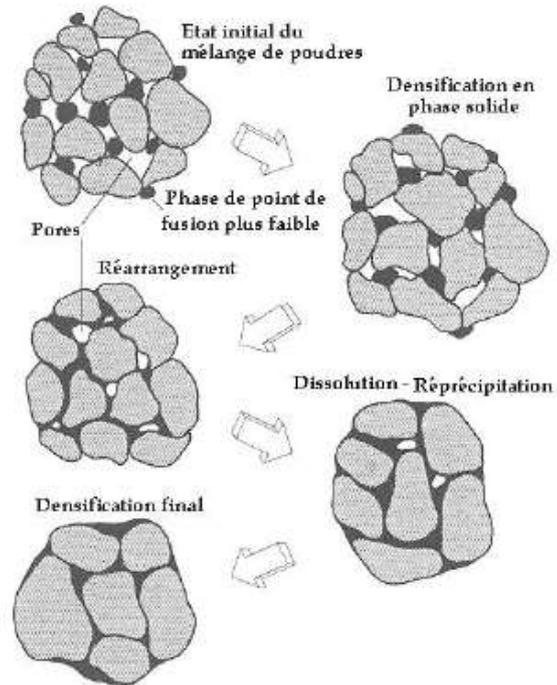
Les caractéristiques de la mouillabilité du couple solide-liquide peuvent être fortement influencées par la solubilité du solide dans le liquide, la diffusion et la présence des impuretés, que ce soit dans la phase liquide ou à l'interface solide-liquide [15].



**Figure 1-13.** Equilibre entre les énergies interfaciales dans un système solide-liquide-gaz. La valeur de  $\theta$  caractérise la mouillabilité : (a)  $\theta < 90^\circ$  système mouillant, (b)  $\theta > 90^\circ$  système non-mouillant [15].

#### 1.4.2.2. 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 1.14.



**Figure 1-14.** Etapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [15].

## **Chapitre 2**

---

# **LES PRINCIPAUX EFFETS THERMOELECTRIQUES**

---

## 2.1. 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<sup>e</sup> siècle avec les découvertes des effets Seebeck, Peltier et Thomson.

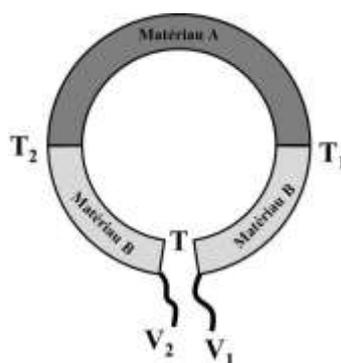
Comme nous le montrerons plus loin, le facteur qui permet d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique s'appelle le facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ . Cette grandeur est dérivée des performances des dispositifs thermoélectriques (réfrigérateur et générateur). Le facteur  $ZT$  dépend des propriétés de transport du matériau comme sa résistivité électrique, sa conductivité thermique et son pouvoir thermoélectrique.

## 2.2. 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 [20].

### 2.2.1. 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 2.1). 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 2-1.** Schéma de principe de l'effet Seebeck [20].

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

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

### 2.2.2. 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**  $\Pi_{AB}$  caractéristique du couple de matériaux, est alors défini par :

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (2.2)$$

Le coefficient de Peltier peut-être négatif ou positif.

Dans le cas d'un circuit constitué de deux conducteurs (Figure 2.2) A (de coefficient Peltier  $\Pi_A$ ) et B ( $\Pi_B$ ) 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.

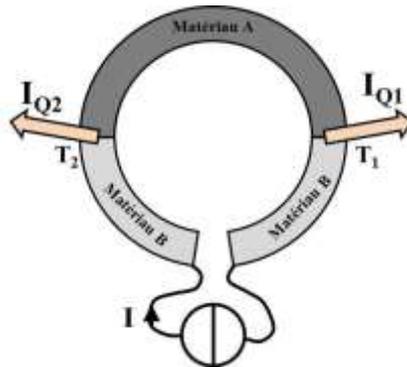


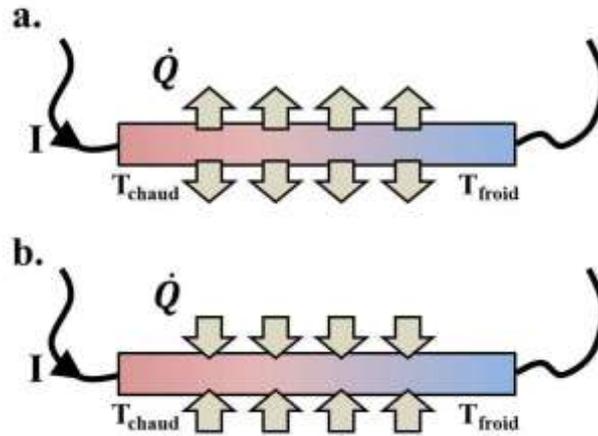
Figure 2-2. Schéma de principe de l'effet Peltier [20].

### 2.2.3. 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  $\tau$  le coefficient Thomson du matériau, le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, l'effet Thomson peut être appliqué à un seul matériau. La figure 2.3 illustre le cas d'un matériau avec  $\tau < 0$  en (a) et  $\tau > 0$  en (b).



**Figure 2-3.** Schéma de principe de l'effet Thomson pour  $\tau < 0$  (a) et  $\tau > 0$  (b) [20].

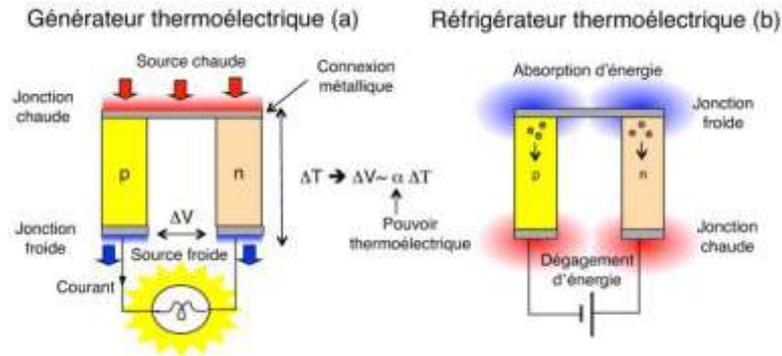
W. Thomson démontra également que les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson étaient reliés ensemble par les deux relations suivantes :

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T \quad (2.4)$$

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (2.5)$$

### 2.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

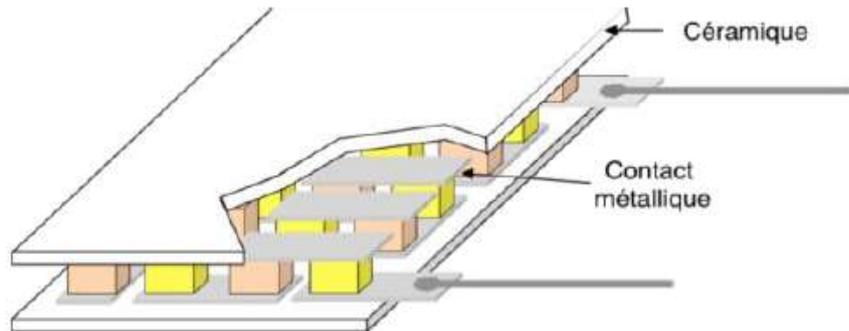
La thermoélectricité permet de convertir directement de la chaleur en électricité en exploitant l'effet Seebeck et inversement, grâce à l'effet Peltier, de transformer de l'énergie électrique pour produire du froid ou du chaud, comme illustré dans la figure 2.4. La plus petite structure qui permet cette 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 2.4.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 2.4.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 2-4.** Thermocouple n et p configuré en mode génération d'énergie (a) et en mode réfrigération (b) [21].

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 2.5), 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 2-5.** Représentation schématique d'un module thermoélectrique [21].

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.

## **Chapitre 3**

---

# **PROCEDURES EXPERIMENTALES**

---

### 3.1. Introduction

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 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 voie de frittage choisie ainsi que la durée de frittage sur la densité finale de notre matériau, nous avons proposé différents traitements de frittage en variant la température et le temps nécessaire à cette opération.

### 3.2. 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<sub>2</sub>, 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 [21].

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

### 3.3. 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<sub>3</sub> alliée (CoSb<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>), pour satisfaire à cela nous avons préparé sept mélanges différents.

Le premier mélange est fait de telle façon à avoir une phase δ-CoSb<sub>3</sub> intrinsèque (x=0) donc nous devons préparer un mélange purement stœchiométrique (voir figure 3.1).



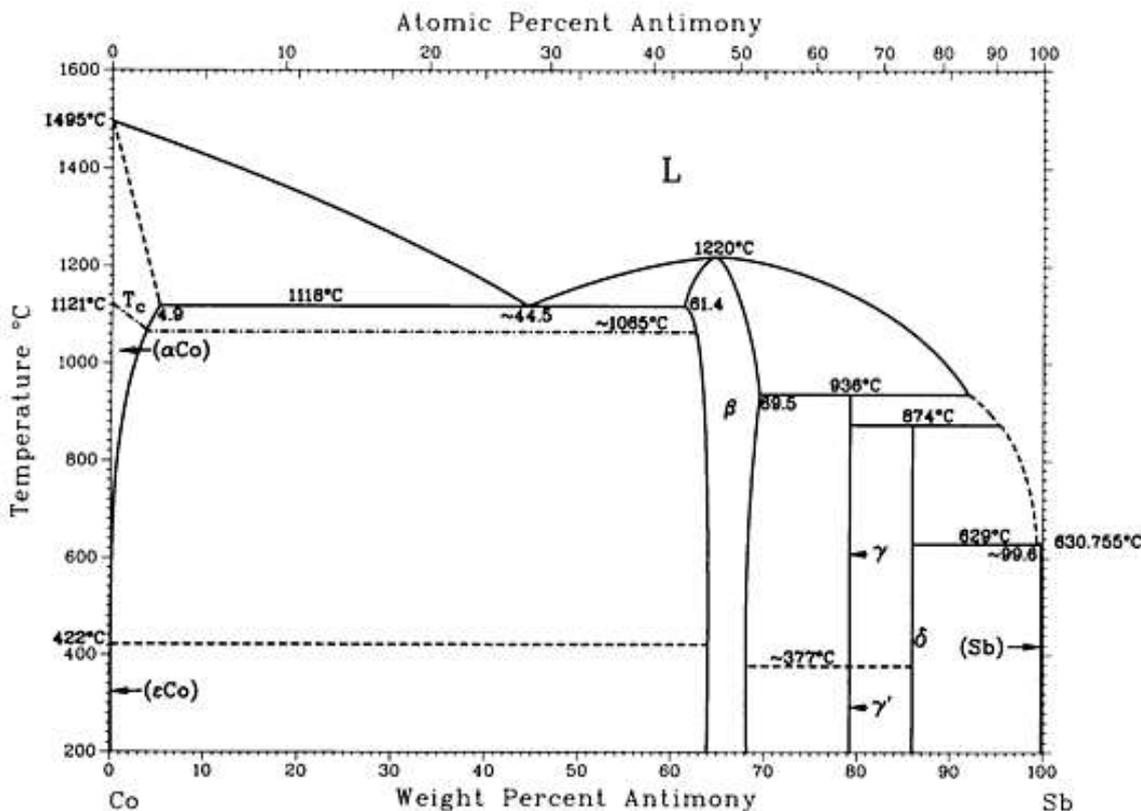


Figure 3-1. Diagramme d'équilibre Cobalt-Antimoine [21].

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  $\text{CoSb}_3$ .

	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.

### 3.4. Compactage

#### 3.4.1. Matériels utilisés

- Presse hydraulique « JONNESWAY »

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.

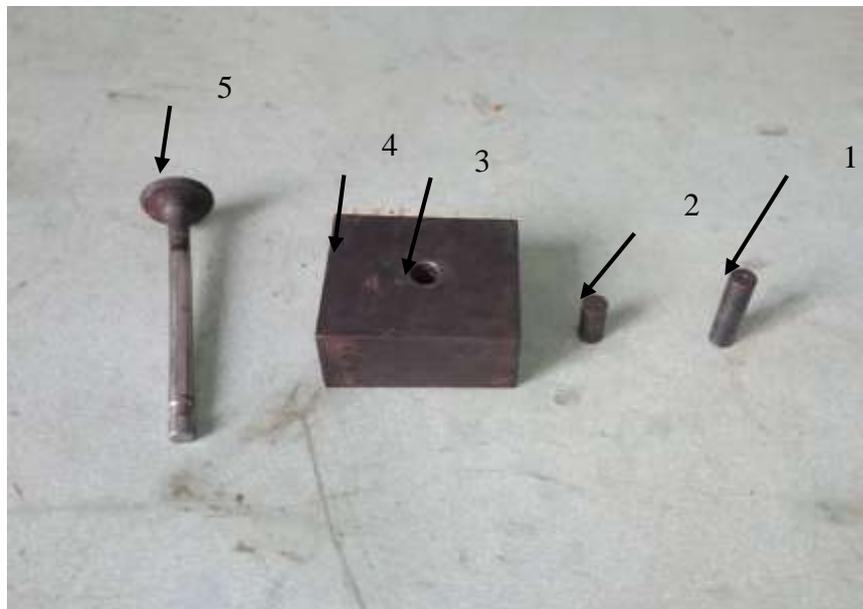


Figure 3-2. Presse Hydraulique "JONNSEWAY".

- 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 3-3.** 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.

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.

### 3.5. 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 3-4.** 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 mesurées par un pied à coulisse électronique. 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.

### 3.6. 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.

#### 3.6.1. Matériels utilisés

L'opération de frittage est l'étape la plus sensible dans la phase d'élaboration où le matériau prend ces caractéristiques physiques désirées (formation de la phase  $\delta\text{-CoSb}_3$ ), 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 3.5 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 assurée 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 récupérerons notre matériau sous forme de pastilles frittées.

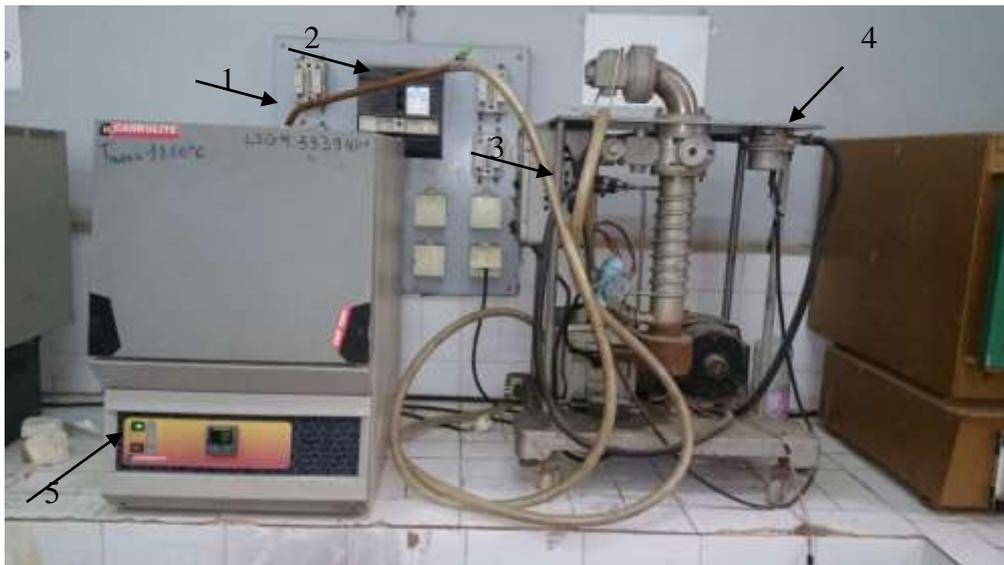


Figure 3-5. Dispositif de frittage.

- (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.

### 3.6.2. Choix de la voie de frittage ainsi que les durées correspondantes

Comme le but de notre travail est de faire une comparaison entre le frittage en phase solide et en phase liquide lors de l'élaboration des matériaux thermoélectrique système (Co, Sb, Sn). Nous devons donc jouer sur les températures de frittage.

Dans le cas de notre alliage l'étain (Sn) est l'élément qui a la plus basse température de fusion qui est  $T_f=231^{\circ}\text{C}$ , et comme par définition le frittage est considéré en phase solide si seulement si tous les constituants sont en phase solide donc  $T < T_f$ .

Dans cette vois de frittage nous avons choisi les 2 traitements suivant :

$T_1=180^{\circ}\text{C}$  pendant 6h, 8h, 12h

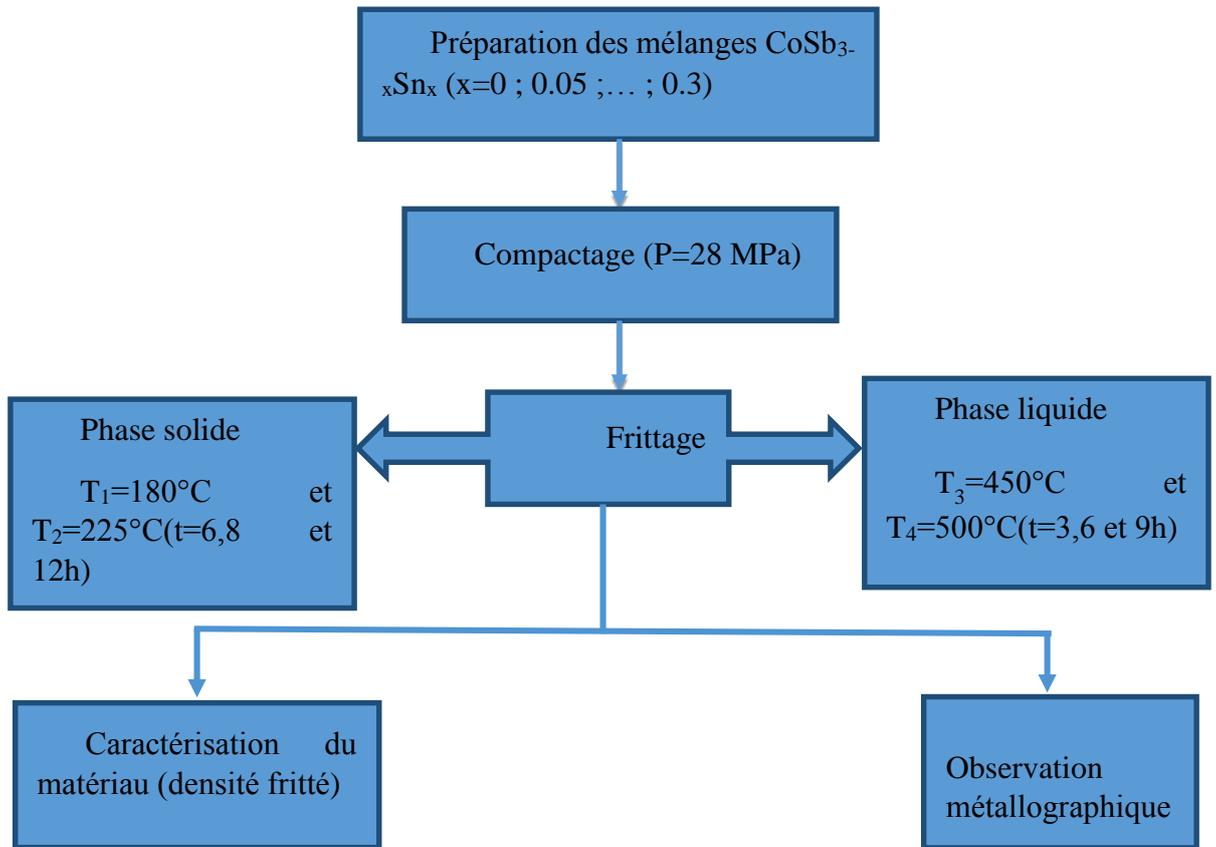
$T_2=225^{\circ}\text{C}$  pendant 6h, 8h, 12h.

Dans la seconde voie, le frittage se fait en phase liquide donc à une température  $T > T_f$  de l'étain et proche de la température de fusion de l'antimoine Sb (nous avons choisi les températures à  $\frac{3}{4}$  de  $T_f$  de Sb). Nous proposons les 2 traitements suivant :

T3=450°C pendant 3h ,6h, 9h

T4=500°C pendant 3h ,6h, 9h.

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



### 3.7. Caractérisation 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 pendant les multiples traitements de frittage en phase solide et liquide.

#### 3.7.1. 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.

- Polissage

Réalisé à l'aide d'une polisseuse, il a comme but principal l'obtention d'une surface plane de rugosité minimale.

- 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  $\text{CuCl}_2$ .
- Un millilitre de HCl.
- Cent millilitre de  $\text{H}_2\text{O}$ .

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 3.6) avec des grossissements qui varie de 50 à 500.



**Figure 3-6.** Microscope Optique OPTIKA M-789.

## **Chapitre 4**

---

# **RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

---

## 4.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus après 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 ainsi que la voie de frittage choisi sera faite pour déterminer les paramètres idéals pour atteindre des densités finales acceptables.

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 à vert

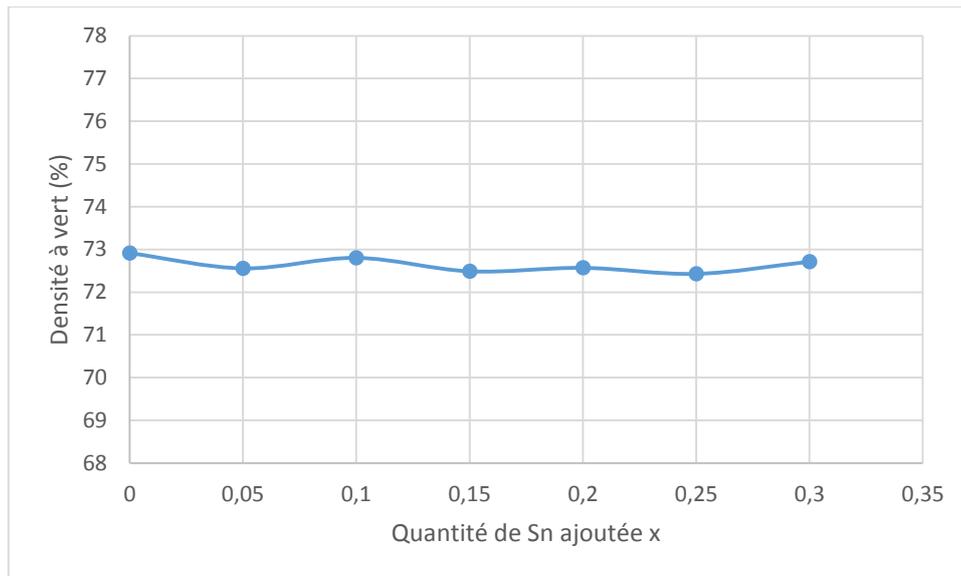
Après avoir compacté nos échantillons à une pression uniforme de 28 MPa, nous avons calculé la densité à vert pour qu'on puisse voir l'influence de la concentration en étain dans les mélanges ( $\text{CoSb}_{3-x}\text{Sn}_x$ ) sur la compressibilité des poudres.

Le tableau 4.1 présente les résultats obtenus de la densité à vert pour les différents taux d'étain ( $x=0 ; 0.05 ; \dots ; 0.3$ ).

**Tableau 4-1.** 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 (%)
0	72.9151
0.05	72.5579
0.1	72.8032
0.15	72.4885
0.2	72.5695
0.25	72.4296
0.3	72.7136

La courbe de la figure 4.1 présente la variation de la densité à vert en fonction de taux de Sn ajoutée.



**Figure 4-1.** Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité à vert.

D'après le graphe de la figure 4.1, nous constatons qu'il 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 forces de cisaillement. Et l'opération se termine par la fragmentation des particules par écrouissage.

### 4.3. Caractérisation après frittage

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

#### 4.3.1. Frittage en phase solide

Comme nous l'avons mentionné dans la partie précédente nous avons choisi deux traitements :

$T_1=180^\circ\text{C}$  pendant 6h, 8h, 12h

$T_2=225^\circ\text{C}$  pendant 6h, 8h, 12h.

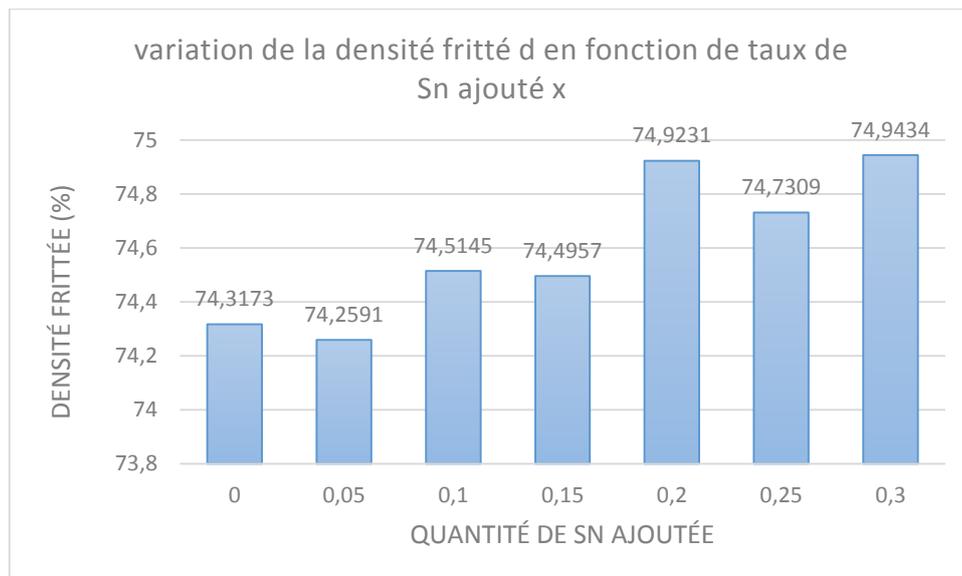
**4.3.1.1. Influence de la quantité de Sn ajoutée (x)**

Afin d'étudier l'influence de la proportion d'étain sur la densité frittée, nous avons fixé les paramètres de frittage ( $T = 180^{\circ}\text{C}$  et  $t = 6\text{h}$ ) et nous avons calculé la densité de chaque comprimé (voir tableau 4.2).

**Tableau 4-2.** 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  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 4h.

x	Densité frittée (%)
0	74.3173
0.05	74.2591
0.1	74.5145
0.15	74.4957
0.2	74.9231
0.25	74.7309
0.3	74.9434

Le graphe de la figure 4.2 présente la variation de la densité frittée en fonction de taux de Sn ajouté pour  $T = 180^{\circ}\text{C}$  pendant 4h.



**Figure 4-2.** Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée pour un traitement de frittage à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 6h.

D'après les résultats obtenus nous pouvons constater que les densités frittées varient légèrement avec le taux de Sn ajouté à notre alliage, ce qui nous conduit à conclure que l'étain n'a pas d'influence sur la densification de matériau.

#### 4.3.1.2. 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.

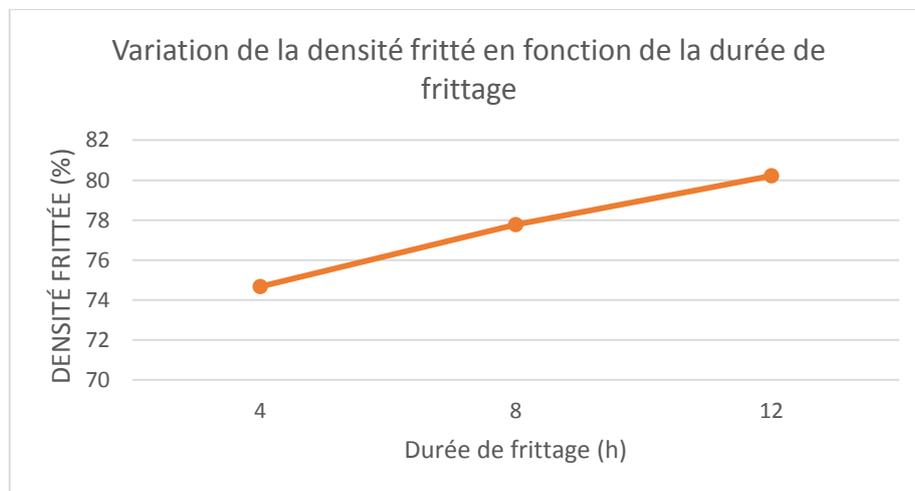
Le tableau 4.3 présente les résultats issus de calcul de la densité pour chaque proportion d'étain ajouté, pendant des temps différents de frittage à  $T=180^{\circ}\text{C}$ .

**Tableau 4-3.** 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  $180^{\circ}\text{C}$ .

$\begin{matrix} x \\ t \text{ (h)} \end{matrix}$	0.1	0.15	0.2	0.25
6	74.5145	74.4957	74.9231	74.7309
8	77.4473	77.8122	77.9891	77.8360
12	80.2234	80.1918	80.1969	80.2775

Comme la densité pour les différents taux d'étain  $x$  présent dans l'alliage est presque identique dans la même température et durée de frittage en phase solide nous allons étudier l'influence du temps de maintien sur la densité finale.

La figure 4.3 présente la variation de la densité en fonction de temps de frittage à  $T=180^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 4-3.** variation de la densité en fonction de temps de frittage à  $T=180^{\circ}\text{C}$ .

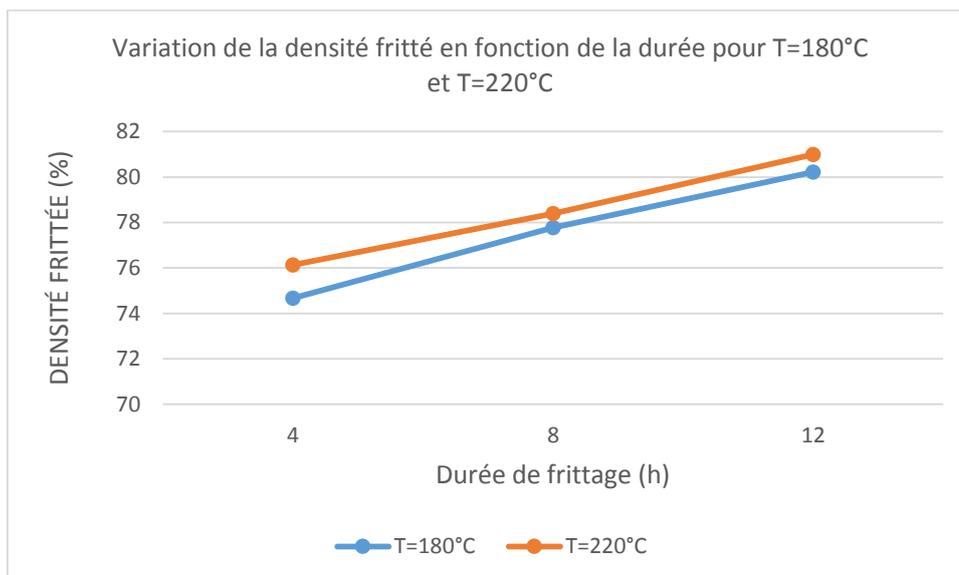
D'après la figure précédente nous constatons qu'il y'a un important taux de densification dans le temps, la densité passe de 74.66% après 6 heures de frittage à 80.22% à 12 heures de frittage. En effet nous savons que le frittage est un phénomène thermiquement activé, mais il dépend du temps. Le facteur temps influe sur la quantité de matière transporté pour fermer les pores, le frittage n'est pas un phénomène physiquement instantané, car les mécanismes de transport de matière se déroulent dans le temps.

#### 4.3.1.3. 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=180°C et 220°C) après 6 heures et 8 et 12 heures. Le tableau 4.4 présente les résultats de la densité en fonction de la température après trois heures de frittage.

**Tableau 4-4.** Variation de la densité fritté en fonction de la durée pour T=180°C et T=220°C.

Température / Durée (h)	T=180°C	T=220°C
6	74,66605	76,1293
8	77,77115	78,3891
12	80,2224	80,9871



**Figure 4-4.** Variation de la densité fritté en fonction de la durée pour T=180°C et T=220°C.

### 4.3.2. Frittage en phase liquide :

Dans cette partie nous allons étudier le comportement de notre matériau durant les deux traitements suivants :

$T_1=450^\circ\text{C}$  pendant 3h, 6h, 9h

$T_2=500^\circ\text{C}$  pendant 3h, 6h, 9h.

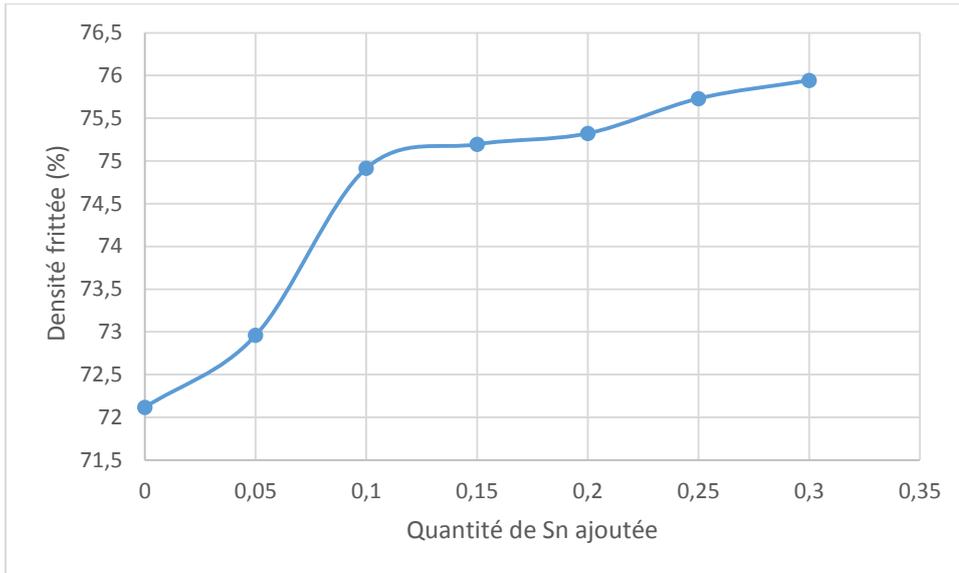
#### 4.3.2.1. Influence de la quantité de Sn ajoutée (x)

Afin 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  $450^\circ\text{C}$  pendant 3h.

x	Densité frittée (%)
0	72.1173
0.05	72.9591
0.1	74.9145
0.15	75.1957
0.2	75.3231
0.25	75.7309
0.3	75.9434

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°C < 630°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 allié avec Sn ( $x=0.05$  ;  $0.1$  ; ... ;  $0.3$ ), et sachant que 450°C > 232°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 reprécipitation 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).

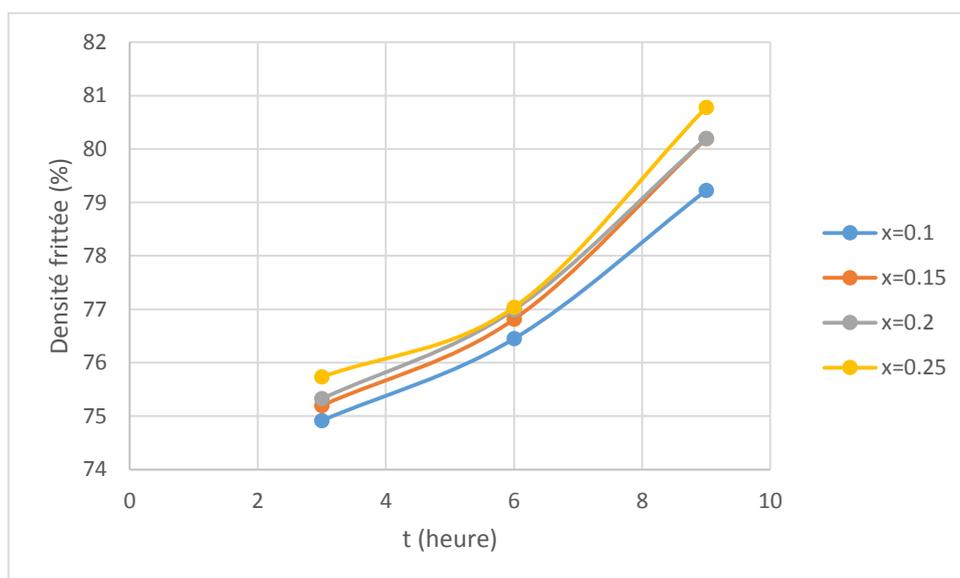
D'après ces explications, nous pouvons justifier l'augmentation de la densité frittée en augmentant le taux d'étain allié par le type de déroulement de frittage, qui est un frittage en phase solide dans le matériau intrinsèque mais lors de l'addition de l'étain passe en phase liquide qui donne une meilleure 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.

#### 4.3.2.2. Influence de la durée de frittage

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  $450^{\circ}\text{C}$ .

$x$ 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  $450^{\circ}\text{C}$ .

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.

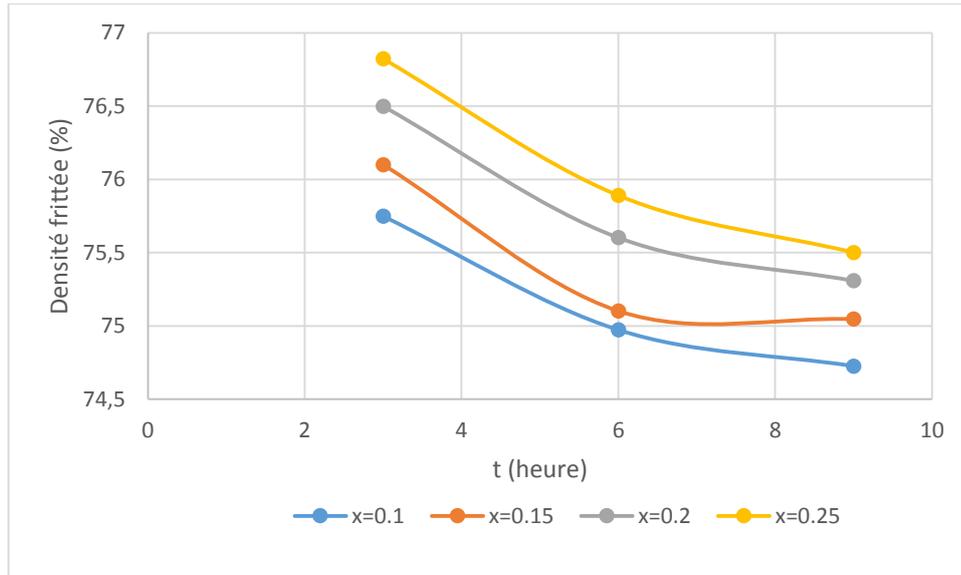
L'augmentation de la densité en fonction de taux d'alliage Sn est justifiée par l'augmentation de la fraction de la phase liquide dans les comprimés qui contribue à la densification par le mécanisme déjà montré dans la section « Influence de la quantité de Sn ajoutée sur la densité frittée ».

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.

Le tableau 4.7 présente les valeurs de densité en fonction du temps de frittage pour les différentes proportions d'étain ajoutés durant le second traitement à  $T=500^{\circ}\text{C}$ .

**Tableau 4-7.** 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  $500^{\circ}\text{C}$ .

$\begin{matrix} x \\ t \text{ (h)} \end{matrix}$	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

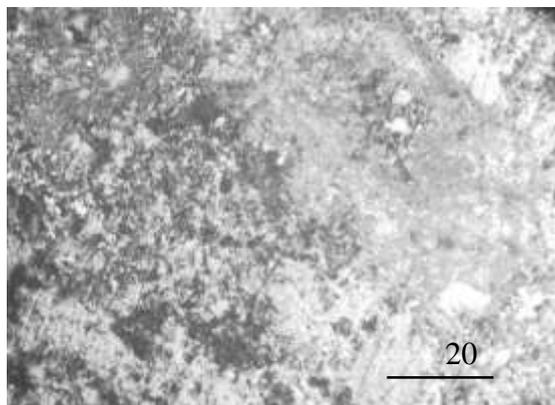


**Figure 4-7.** Influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour une température de frittage de 500°C.

D'après les graphes de la figure 4.7, 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.

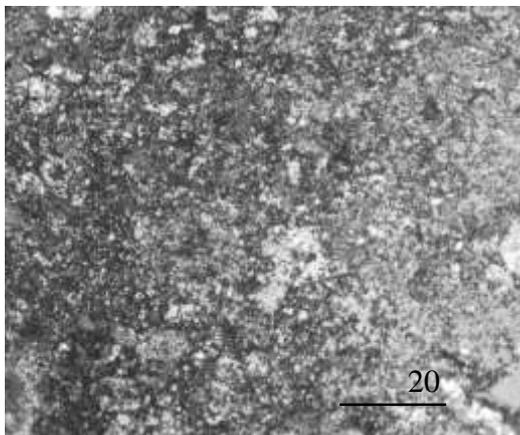
#### 4.4. Observation métallographique

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.



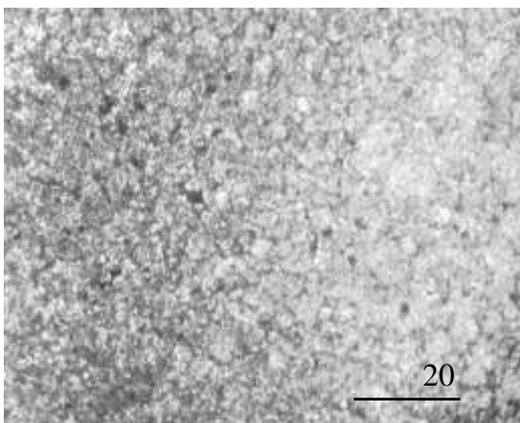
**Figure 4-8.** Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ( $x=0$ ) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement  $\times 500$ .

La structure de l'échantillon intrinsèque ( $x=0$ ) d'après la figure 4.8 comporte plusieurs phases, la plus dominante est celle de  $\text{CoSb}_3$  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  $\text{SbO}_2$  et de Sb qui n'a pas été réagi.

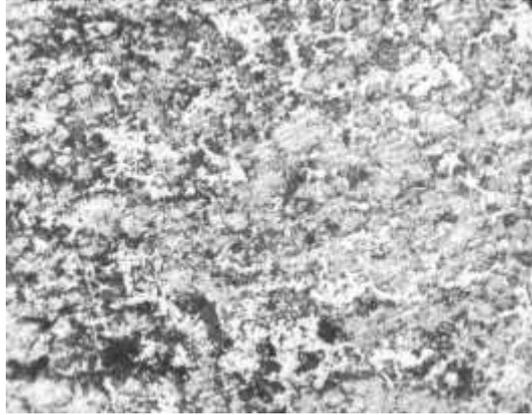


**Figure 0-9.** Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ( $x=0.15$ ) compacté à 28 MPa et fritté à 450°C pendant 9h, grossissement  $\times 500$ .

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 diffusé dans la phase  $\text{CoSb}_3$  et qui se sont précipité.



**Figure 4-10.** Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ( $x=0.2$ ) compacté à 28 MPa et fritté à 220°C pendant 12h, grossissement  $\times 500$ .



**Figure 4-11.** Structure métallographique obtenue par microscope optique d'un échantillon ( $x=0.3$ ) compacté à 28 MPa et fritté à 500°C pendant 3h, grossissement  $\times 500$ .

---

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans ce travail nous avons élaboré un matériau thermoélectrique  $\text{CoSb}_3$  allié avec 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 par deux voies différentes de frittage (solide et liquide) où nous avons varié les paramètres afin d'étudier leurs influences sur la densité fritté de matériau. A la lumière des résultats obtenus et discussions et interprétations faites précédemment nous pouvons conclure que :

- L'étain ajouté comme élément d'alliage favorise la densification de matériau pendant le frittage en phase liquide tandis qu'il n'a aucune influence sur la densité dans le cas de frittage en phase solide.
- La durée de frittage joue un rôle de densifiant dans le cas de frittage en phase solide dans les deux traitements étudié. En revanche dans le frittage en phase liquide la durée de maintien contribue à la densification dans le traitement à  $450^\circ\text{C}$ , 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).
- Une dédensification apparaît dans le deuxième traitement de frittage en phase liquide à  $500^\circ\text{C}$  à partir de 3 heures de frittage qui est une conséquence de la vaporisation de Sb et la forte manifestation de l'effet Kirkendall.
- Le phénomène de densification nécessite de longues durées de maintien pour atteindre des densités importantes dans le frittage en phase solide.
- Des hétérogénéités observées dans les microstructures à cause des phases intermétalliques formées simultanément avec la phase  $\text{CoSb}_3$  vue la cinétique de précipitation de cette dernière qui est assez lente.

## REFERENCES

## Références

- [1] D. Bouvard, *Métallurgie des poudres*, Paris: Hermès Science Publications, 2002, pp. 23, 24.
- [2] 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-TiO<sub>2</sub> System,» *Journal Materials Chemistry and Physics*, vol. 89, 2005.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] N. Giguère, «Développement de nouvelles formulations de poudres métallurgiques pour la fabrication de composantes de haute performance,» Thèse de Philosophiæ Doctor (Ph.D.). Université Laval, 2010.
- [6] J. Livage, «les procédés sol-gel,» Institut du verre, France, 2000.
- [7] S. Ingrachen, «Elaboration d un biomatériau (Co, Cr, W) par métallurgie des poudres et traitement de surface par plasma ionique,» Mémoire de Magistère ENP, Alger, 2007.
- [8] G. Cizeron, «Le frittage sous son aspect physico-chimique,» Extrait de l'industrie céramique, 1968.
- [9] G. Fantozzi, J. Nièpce et G. Bonnefont, «Les céramiques industrielles,» Paris, Dunod, 2013, p. 5.
- [10] S. Bareche, «Elaboration et oxydation de l'alliage (Ni-11% Al) en masse,» Mémoire de Magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2011.
- [11] A. Searcy, «Driving Force for Sintering of Particles with Anisotropic Surface Energies,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68 , 1985.
- [12] D. Bernache-Assollant, «Chimie-physique du frittage,» Paris, Hermès, 1993, p. 348.
- [13] V. Levy et M. Regnier, «Mesure des énergies de surface,» *Journal de Physique Colloques*, 1971.

- [14] B. J.P et D. Bernache-Assollant, «Frittage : Aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide,» Technique de l'ingénieur, 2005.
- [15] W. Zhang, «Synthèse de nanoparticules calcite-silice à structure core-shell Application comme dopant au frittage d'alumines mise en forme par coulage-coagulation pour applications orthopédiques,» Thèse de Doctorat. Université de Limoges, 2007.
- [16] G. Fantozzi, J. Nièpce, Bonnefont et G, Science & technologies céramiques, EDP Sciences, 2009.
- [17] A. Malinge, «Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres,» Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1, 2011.
- [18] L. Olmos Navarrete, «Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète,» Thèse de Doctorat. Institut polytechnique, Grenoble, 2009.
- [19] R. German, P. Suri et S. Park, «Review: liquid phase sintering,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, n° 11, 2009.
- [20] D. Boudemegh, «Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système  $Mg_2Si_1-XSnX$ ,» Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier Grenoble, 2010.
- [21] H. Okamoto, Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1992.
- [22] 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.
- [23] M. Randall, «Powder Metallurgy Science,» 2nd Ed Princeton: MPIF, p. 472.
- [24] P. Taubenblat, «Powder Metal Technologies and Applications,» ASM Handbook Committee, 1998, pp. 171, 172.
- [25] F. Lenel, Powder metallurgy : principales and applications, 1980.
- [26] G. Upadhyaya, Powder Metallurgy Technology, Cambridge Int Science Publishing, 2002.
- [27] Y. Aprtet, «Réflexions sur l'optimisation thermodynamique des générateurs thermoélectriques,» Thèse de Doctorat. École Doctorale STITS Paris-Sud, 2013.
- [28] 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.