
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département De Métallurgie

Projet de fin d'étude

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

Thème :

**Élaboration par la métallurgie des poudres
du système thermoélectrique (Co-Sb)**

Réaliser par :

Mr : Farouk BENMATI

Mr : Amine BENOUHIBA

Encadré par :

Dr : A.DAIMELLAH

Promotion 2015

Je dédie ce travail à :
Mes chers parents,
Mon frère,
Ma chère sœur,
Ma famille,
Farouk, Tous mes amis sans exception....
Toute l'équipe de Méta. et boura.pour leurs soutiens et encouragements

Amine BENOUHIBA

Je dédie ce modeste travail à :
Mes parents, pour leur soutien indéfectible et leurs innombrables sacrifices,
Mes frères, pour leur humour et leur flegme,
Ma famille, pour tous leurs encouragements,
Amine, camarade, en bonne et mauvaise fortune,
Mes amis, qui se sont battus avec moi jusqu'à la toute fin de chapitre.

Farouk BENMATI

REMERCIEMENTS

Grâce à dieu,

Nous remercions Mr. A.DAIMELLAH, notre encadreur, pour le sujet qu'il nous a proposé et qui nous a passionné, celui qui a su nous laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de notre tâche, tout en y gardant un œil critique.

Nous remercions Mr. M.CHITROUB pour avoir présidé notre jury et pour avoir su nous aiguiller dans notre travail.

Nous tenons également à remercier Mr. A.KASSER, pour sa participation au jury ainsi que son aide précieuse, son expertise et son ingéniosité.

Nous exprimons nos vifs remerciements envers Mme. N.KECHOUD pour sa participation au jury, elle qui nous irradie chaque jour de sa détermination de feu.

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تحقيق النظام الكهروحرري (كوبلت - أنتيمون) عن طريق ميتالورجيا المساحيق. لد تم تصميم تأثير قوة الضغط، مدة و درجة حرارة عملية التسخين لدمج الحبيبات على كثافة المادة و مقاومته الكهربائية. لذلك، ضغطت المساحيق بارداً و صلبت تحت فراغ ثم وصفت بدراسة الكثافة، المقاومة الكهربائية و بتحقيق حول التصوير المجهرى. و قد تم الوصول إلى قيمة 90% بالنسبة للكثافة و 0,236 ميلي أوم سم للمقاومية الكهربائية. لوحظ تأثير كركندل قوي انطلاقاً من 450°C كما عدم إنسجام في البنية المجهرية للمادة.

الكلمات المفتاحية : ميتالورجيا المساحيق، الكهروحرارية، الكثافة، المقاومة الكهربائية، النظام (كوبلت - أنتيمون)، سكوتروديت، تأثير كركندل، المادة الانتقالية.

résumé :

Le but de ce travail est d'élaborer le système thermoélectrique ($Co - Sb$) par la métallurgie des poudres. L'influence de la pression de compactage, de la durée et de la température de frittage sur la densité frittée et la résistivité électrique du matériau a été tracée. Pour ce faire, les poudres ont été compactées à froid puis frittées en phase solide sous vide et enfin caractérisées par l'étude de la densité frittée, de la résistivité électrique et l'investigation de la micrographie. Une densité frittée de 90% a été atteinte ainsi qu'une résistivité électrique de 0,236 $m\Omega.cm$. Un fort effet de Kirkendall a été observé à partir de 450°C tout comme une grande hétérogénéité dans la structure micrographique du matériau.

Mots-clés : métallurgie des poudres, thermoélectricité, densité frittée, résistivité électrique, système ($Co - Sb$), Skutterudite, effet Kirkendall, phases intermédiaires.

abstract :

The aim of this work is the preparation of the thermoelectric system ($Co - Sb$) through powder metallurgy. Thus, the effect of the compaction pressure, the duration and the temperature of sintering was determined. To do this, powders of Antimony and Cobalt were cold pressed and solid phase under vacuum sintered then characterized by the study of the sintered density, the electric resistivity and the investigation of the microstructure. The sintered density reached 90% and the electrical resistivity 0,236 $m\Omega.cm$. An important Kirkendall effect was observed around 475°C, also as an extended heterogeneity in the microstructure of the material.

Key-words : powder metallurgy, thermoelectricity, sintered density, electric resistivity, ($Co - Sb$) system, Skutterudite, Kirkendall effect, intermediary phases.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	v
Table des figures	viii
Liste des tableaux	xi
Introduction générale	1
1 Métallurgie des poudres	3
1.1 Introduction	3
1.2 L'élaboration des poudres	4
1.2.1 Techniques mécaniques	4
1.2.2 Techniques d'Atomisation	5
1.2.2.1 Atomisation à l'eau	5
1.2.2.2 Atomisation à l'électrode rotative	8
1.3 Caractérisation des poudres	11
1.3.1 Introduction	11
1.3.2 Diamètres et distributions	11
1.3.3 Taille des particules	12
1.3.4 Distributions et diamètres moyens	13
1.4 Le compactage à froid des poudres	15
1.5 Le frittage des poudres	18
1.5.1 Définition	18
1.5.2 Mécanismes du frittage	19
1.5.3 Les paramètres influençant le frittage	22
1.5.3.1 Influence de la granulométrie	22
1.5.3.2 Influence de la température	22
1.5.3.3 Influence de la durée	23
1.5.3.4 Influence de l'atmosphère	23

1.5.3.5	« Dédensification » par effet Kirkendall	23
1.5.4	Le frittage en phase liquide	24
1.5.5	Le frittage en phase solide	25
1.5.5.1	Mécanisme de frittage sans retrait	25
1.5.5.2	Mécanisme de frittage avec retrait	26
1.5.5.3	Les différentes étapes de densification	28
1.6	Avantages et limitations de la métallurgie des poudres	29
2	Thermoélectricité	31
2.1	Introduction et Historique	31
2.2	Les Effets Thermoélectriques	33
2.2.1	L'Effet Seebeck	33
2.2.2	L'Effet Peltier	34
2.2.3	L'Effet Thomson	36
2.3	Rendement des Systèmes Thermoélectriques	36
2.3.1	Application en Mode Génération de Courant	38
2.3.2	Application en Mode Réfrigération	39
2.4	La Facteur de Mérite des Matériaux Thermoélectriques	40
2.5	Mesure des Paramètres Thermoélectriques	42
2.5.1	Conductivité Thermique	42
2.5.2	Coefficient de Seebeck α	44
2.5.3	Résistivité Electrique ρ	45
3	Skutterudites binaires	48
3.1	Introduction et Historique	48
3.2	Structure cristalline et liaisons	48
3.3	Propriétés de transport électrique	53
3.4	Propriétés de transport thermique	54
3.5	La méthode la plus utilisée pour l'élaboration du composé $CoSb_3$	54
4	Dispositif Expérimental	56
4.1	Introduction	56
4.2	Matériau Etudié	58
4.3	Préparation des poudres	58
4.3.1	Echantillonnage	58
4.3.2	Mélange	61
4.4	Compactage	61

4.5	Caractérisation à vert	65
4.6	Frittage	66
4.7	Caractérisation après frittage	71
4.7.1	Métallographie	72
4.7.1.1	Préparation Métallographique	72
4.7.1.2	Observation Métallographique	73
4.7.2	Densité	73
4.7.3	Résistivité Electrique	74
5	Résultats et Discussions	76
5.1	Caractérisation à vert	76
5.2	Caractérisation après frittage	77
5.2.1	Densité après frittage	77
5.2.1.1	Influence de la pression de compactage	77
5.2.1.2	Influence de la durée de frittage	80
5.2.1.3	Influence de la température de frittage	83
5.2.2	Métallographie	88
5.2.2.1	Structure générale	88
5.2.2.2	Grains	89
5.2.2.3	Interface $Co/CoSb_3$	91
5.2.3	Résistivité électrique	93
	Conclusion générale	97
	References	99
	ANNEXE A Tableaux des calculs de densité à vert, densité frittée, taux de densification moyen et résistivité électrique.	104

TABLE DES FIGURES

1.1	Schéma du procédé d'atomisation à l'eau	5
1.2	Illustration de la morphologie des poudres atomisées à l'eau A) et au gaz en B)	6
1.3	Influence apportée par la pression et la température sur la taille des particules	8
1.4	Illustration de la morphologie des particules atomisées à l'électrode rotative	9
1.5	En A) est schématisée une atomisation à l'électrode rotative. En B) est représenté l'écoulement du métal liquide sur l'embout de l'électrode consommable	10
1.6	Représentation d'une distribution de taille de particule en nombre et en volume	12
1.7	Exemple de (a) distribution en fréquence, (b) distribution cumulée	14
1.8	Présentation du procédé de compression en matrice	15
1.9	Courbe typique de compression	16
1.10	Clivage d'un compact de lactose après éjection	17
1.11	Courbe d'éjection d'un comprimé de poudre de cellulose microcristalline Vivapur PH 102 : Contrainte appliquée en fonction du déplacement du poinçon inférieur	18
1.12	courbe dilatométrique d'un échantillon fritté	19
1.13	Courbe de retrait isotherme d'un échantillon fritté	20
1.14	Gradients de potentiel chimique et chemins de diffusion au cours du frittage de deux sphères	21
1.15	Les différentes sources de matière et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères	21
1.16	Effet Kirkendall dans le cas du frittage du couple Ni-Cu (fil de nickel sur support en cuivre), apparition d'une porosité du côté du support de cuivre	24

1.17 Mécanismes sans retrait (sphères tangentes)	26
1.18 Mécanismes avec retrait (sphères sécantes)	27
1.19 Différents chemins de transport de matière	28
1.20 Courbe de densification isotherme	29
2.1 L'effet Seebeck : a) Dans un matériau b) Dans un couple	34
2.2 L'effet Peltier : a) Chaleur absorbée b) Chaleur dégagée	34
2.3 Bandes d'énergie pour un bloc élémentaire d'un module Peltier	35
2.4 Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : a) Réfrigération b) Génération	37
2.5 Histogramme de ZT à la température ambiante	42
2.6 Méthodes du régime permanent : a) directe b) série c) parallèle	42
2.7 Configuration de mesure du coefficient de Seebeck : a) Thermocouples sur l'échantillon b) Thermocouples sur le puit de chaleur et l'élément chauffant c) Mesure avec résolution spatiale	44
2.8 Configuration de mesure de la résistivité électrique : a) Classique b) Couches minces c) Méthode Van der Pauw	46
3.1 Structure cristalline d'une skutterudite. (a) les atomes M forment huit sous réseaux cubiques simples (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restants sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique. (b) La maille élémentaire est ici centrée sur une position 2a. Elle met en évidence les polyèdres de coordination ainsi que les sites possibles d'insertion atomique. Les atomes X formant des octaèdres tiltés, liés entre eux par leurs sommets. Les cages sont formées par des icosaèdres	49
3.2 Schéma précisant les coordonnées atomiques et les distances entre atomes $D_{(M-X)}$, $d_{1(X-X)}$, $d_{2(X-X)}$	50
3.3 Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal (équation 3.2) et à la symétrie octaédrique (équation 3.3) d'après Uher	52
3.4 Diagramme décrivant la procédure suivie pour préparer le composé $CoSb_3$	55
4.1 Organigramme des manipulations.	57
4.2 Diagramme d'équilibre Cobalt-Antimoine	59
4.3 Presse Hydraulique « JONNESWAY ».	63
4.4 Image descriptive des différentes composantes de la matrice de compactage	64

4.5	Pied à coulisse digital.	66
4.6	Dispositif de frittage.	70
4.7	Four «CARBOLITE ENGINEERING SERVICES »	71
4.8	Pompe à vide « BEAUDOUIN MD1404 ».	71
4.9	Microscope Optique OPTIKA M-789	73
4.10	Générateur de courant continu « TDK-LAMBDA »	74
4.11	Multimètre de marque « BK PRECISION »	75
5.1	Influence de la pression de compactage sur la densité à vert.	76
5.2	Influence de la pression de compactage sur la densité frittée.	78
5.3	Taux de densification en fonction pression de compactage.	80
5.4	Influence de la durée de frittage sur la densité frittée.	81
5.5	Taux de densification en fonction durée de frittage	83
5.6	Influence de la température de frittage sur la densité frittée.	84
5.7	Taux de densification en fonction température de frittage.	86
5.8	Comportement de l'Antimoine en frittage.	87
5.9	Structure générale d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 475°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x50.	88
5.10	Micrographie des grains d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 450°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x500.	90
5.11	Micrographie des grains d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 450°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x500.	91
5.12	Interface $Co/CoSb_3$ d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 500°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x500.	92
5.13	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage.	95

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Différentes définitions de diamètres de particules.	13
1.2	Quelques exemples de différents diamètres moyens et leur représentation mathématique [7]. i = classe des particules, N_i = nombre ou pourcentage des particules dans la classe i , S_{BET} = surface spécifique [m^2/g] et ρ = masse volumique de la poudre [g/cm^3].	14
1.3	Valeurs de m en fonction du mécanisme de frittage.	22
3.1	Caractéristiques cristallographiques du composé binaire CoSb3	51
3.2	Mobilités électronique μ , concentration de porteurs [P], résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires CoSb3 [34, 35], RhSb3 [36–38], IrSb3 [38, 39], CoAs3 [40, 41], RhAs3 [38, 40, 42], CoP3 [43–45] et RhP3 [43] à 300 K.	53
3.3	Conductivité thermique ($mW.cm^{-1}.K^{-1}$) à température ambiante de quelques skutterudites binaires MX_3	54
4.1	Tableau récapitulatif des ratios massique, atomique et volumique de Cobalt et d'Antimoine dans la phase δ	59
4.2	Tableau des masses de Cobalt et d'Antimoine nécessaire pour chaque échantillon.	60
4.3	Nombre d'échantillons compactés selon chaque pression exercée.	62
4.4	Nombre d'échantillons frittés selon chaque température et temps de frittage.	67
4.5	Influence de la pression de compactage à $525^\circ C$ et à $8h$ de frittage.	68
4.6	Influence de la pression de compactage à $425^\circ C$ et à $16h$ de frittage.	68
4.7	Influence de la température de frittage à $10MPa$ et à $16h$ de frittage.	68
4.8	Influence de la température de frittage à $20MPa$ et à $8h$ de frittage.	69
4.9	Influence de la durée de frittage à $425^\circ C$ et à $10MPa$ de frittage.	69
4.10	Influence de la durée de frittage à $475^\circ C$ et à $20MPa$ de frittage.	69

5.1	Variation de la densité frittée en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage de 525°C pendant 8h.	77
5.2	Variation de la densité frittée en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage de 425°C pendant 16h.	78
5.3	Variation de la différence de densités en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage à 525°C pendant 8h.	79
5.4	Variation de la différence de densités en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage à 425°C pendant 16h.	79
5.5	Variation de la densité frittée en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et un traitement de frittage à 425°C. . .	81
5.6	Variation de la densité frittée en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et un traitement de frittage à 475°C. . .	81
5.7	Variation de la différence de densités en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une température de frittage de 425°C.	82
5.8	Variation de la différence de densités en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une température de frittage de 475°C.	82
5.9	Variation de la densité frittée en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une durée de frittage de 16h. . . .	84
5.10	Variation de la densité frittée en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une durée de frittage de 8h. . . .	84
5.11	Variation de la différence de densités en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une durée de frittage de 16 h	85
5.12	Variation de la différence de densités en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une durée de frittage de 8h	85
5.13	Variation de la différence de densités moyennes en fonction de la température de frittage.	86
5.14	Description de la micrographie générale.	89
5.15	Description de la micrographie des grains.	91
5.16	Description de la micrographie de l'interface <i>Co/CoSb₃</i>	92
5.17	Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une durée de frittage 16h. . .	94

5.18 Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage
pour une pression de compactage de 20MPa et une durée de frittage 8h. . . 94

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité et le développement de matériaux à propriétés thermoélectriques se sont principalement déroulés durant deux périodes d'activité intense. Durant les trois décennies de 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Leurs possibilités d'application à la mesure de température, à la réfrigération et à la génération d'électricité ont également été reconnues. Ensuite, de la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est développée une compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique et ont été découverts et optimisés la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle. Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression-détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement, et la fin de cette période de recherche est bien résumée par le titre d'un article : « Thermoelectricity, the breakthrough that never came ».

Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre, et la volonté de développer des sources d'énergie alternatives. Les deux principaux axes de recherche suivis concernent d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnalités (puits quantiques, nanofils, nanograins, couches minces...), et d'autre part le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes. Parmi les nouveaux matériaux développés figurent les skutterudites. Celles-ci possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 600K-900K, et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. Elles sont également très étudiées pour leurs propriétés physiques et magnétiques variées.

Le travail présenté dans ce mémoire s'intéresse aux deux aspects de la recherche concernant les skutterudites, l'élaboration par la métallurgie des poudres et propriétés électriques,

notamment dans le cas de composés de formule $CoSb_3$.

La première partie de ce manuscrit (chapitres 1, 2 et 3) présente les étapes de la fabrication des pièces par la métallurgie des poudres, les bases de la thermoélectricité, les skutterudites binaires (Structure cristalline, Propriétés de transport électrique et Propriétés de transport thermique) et les l'état de l'art dans la fabrication des skutterudites $CoSb_3$. La deuxième partie (chapitre 4) décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour cette étude. La troisième partie (chapitres 5) détaille les résultats obtenus lors de ce travail. Elle discute notamment l'influence de la pression de compactage, la durée et la température de frittage sur la densité frittée et la résistivité électrique du composé $CoSb_3$. Enfin, Tous nos résultats obtenus pendant les expériences sont présentées en annexe.

MÉTALLURGIE DES POUDRES

1.1 Introduction

Le procédé de fabrication de pièces par métallurgie des poudres se divise principalement en cinq étapes :

la première étape est l'élaboration des poudres (matière première) qui s'obtient par procédé physique, chimique ou mécanique.

La deuxième étape consiste à procéder au mélange des poudres, Dans le but d'obtenir des propriétés spécifiques pour une pièce, il sera souvent nécessaire de procéder au mélange de différentes poudres. Les poudres alliées ou élémentaires sont combinées à des lubrifiants ou autres additifs pour obtenir un mélange homogène.

À la troisième étape, on procède au pressage de la poudre pour donner un comprimé ayant la géométrie désirée. Le pressage se divise en trois sous-étapes soit le remplissage, la compression et l'éjection de la pièce. D'abord, la matrice est remplie du mélange de poudres dont la quantité est fonction des dimensions de la pièce, ensuite, les poinçons supérieurs et inférieurs viennent comprimer la poudre pour lui donner sa géométrie et finalement, le comprimé est éjecté de la matrice. Ce comprimé possède une résistance suffisante pour être manipulé et transporté jusqu'au four pour la prochaine étape.

A la quatrième étape, on procède au frittage de la pièce. Le comprimé est placé sur un treillis ou un plateau qui se déplace en continu dans un four à température et à atmosphère contrôlées. La pièce est chauffée en-dessous du point de fusion du métal de base, maintenue à cette température pour un temps déterminé puis refroidie. C'est lors du frittage que les particules de poudre se fusionnent pour donner à la pièce d'excellentes propriétés mécaniques.

Enfin, à la dernière étape, la pièce, si nécessaire, peut subir des opérations secondaires comme l'usinage, l'ébavurage, l'imprégnation à l'huile, les traitements thermiques et les

traitements de surface.

1.2 L'élaboration des poudres

1.2.1 Techniques mécaniques

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 broyage de compacts obtenus à partir de poudres produites par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération très classique.

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

L'intérêt pour le broyage est aujourd'hui réactivé par la demande croissante de poudres métalliques plus fines que celles produites par atomisation. Cependant, le broyage ne se limite pas à la réduction de la taille des particules. En fonction des conditions de broyage et des matériaux, il peut également permettre d'augmenter la taille des particules, de modifier leur morphologie ou de provoquer leur agglomération. Il peut être utilisé pour modifier les propriétés d'un matériau (densité, coulabilité, écrouissage).

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

Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fraction, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physique et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage. Pour les matériaux durs et fragiles, le phénomène prépondérant est la fracturation avec peu de déformation des particules et peu d'agglomération par soudage. Pour les matériaux ductiles (durs ou mous), les trois phénomènes sont présents simultanément.

Par conséquent, les poudres obtenues par broyage peuvent présenter des morphologies et des granulométries extrêmement variées. Bien que les poudres broyées soient généralement inférieures à $150\mu\text{m}$, des particules beaucoup plus grossières peuvent être produites [1].

1.2.2 Techniques d'Atomisation

L'atomisation est un procédé avec lequel on produit de fines particules à partir de l'état liquide de la matière. En fait, l'atomisation constitue une famille de procédés physiques tout comme le broyage mécanique. Au fil des années, plusieurs techniques ont été développées afin de produire de fines particules. L'atomisation sous vide, l'atomisation électromagnétique ou l'atomisation ultrasonique en sont que quelques exemples. Cependant, les techniques les plus employées utilisent un fluide pour pulvériser le métal liquide en fines gouttelettes. On retrouve principalement dans cette catégorie l'atomisation à l'eau et l'atomisation au gaz (figure 1.1).

Une seconde branche importante de l'atomisation emploie la force centrifuge pour projeter et pulvériser la matière. Les techniques du creuset tournant, du disque tournant et de l'électrode rotative en sont quelques exemples (figure 1.5).

1.2.2.1 Atomisation à l'eau

L'atomisation à l'aide d'un fluide produit de fines particules métalliques en scindant un filet de métal liquide à l'aide de jets de fluide à haute pression (figure 1.1). Cette technique permet de produire une grande quantité de particules lors d'une seule atomisation et permet de réduire les coûts. Le principal médium d'atomisation pour les alliages ferreux est l'eau. L'avantage majeur que procure l'atomisation à l'eau par rapport à celle au gaz ou celles utilisant la force centrifuge est le faible coût de l'agent d'atomisation [2].

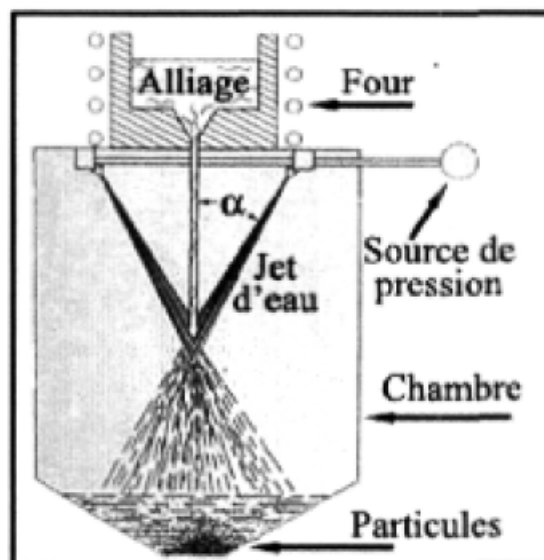


Figure 1.1 – Schéma du procédé d'atomisation à l'eau [2].

1.2 L'élaboration des poudres

Comparativement à certains autres procédés, l'eau mène à la formation d'une couche d'oxyde en surface des particules. Ceci occasionne des étapes supplémentaires au procédé afin d'obtenir la poudre finale. Le broyage et la réduction d'oxyde sont les principales étapes supplémentaires nécessaires, mais le gain économique effectué fait tout de même de l'atomisation à l'eau le procédé le plus utilisé.

De plus, le médium d'atomisation influence le taux de refroidissement des particules. Généralement, l'atomisation à l'eau génère des particules de forme irrégulière tandis que l'atomisation au gaz confère une géométrie sphérique aux particules (figure 1.2).

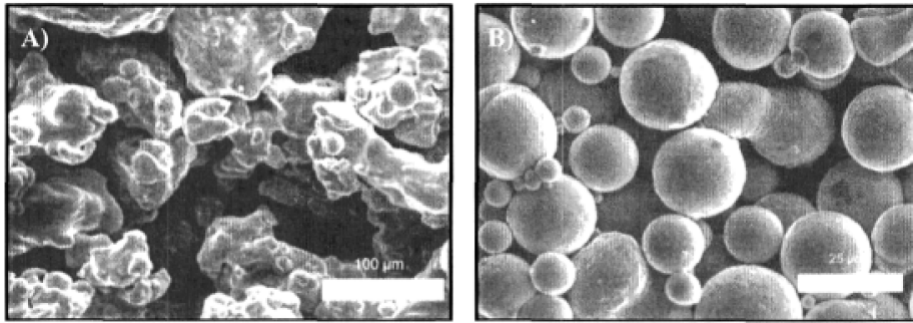


Figure 1.2 – Illustration de la morphologie des poudres atomisées à l'eau A) et au gaz en B) [3].

En fait, la morphologie est déterminée par une « bataille » entre le temps de sphéroïdisation de la gouttelette (t_{sph}) versus le temps de solidification (t_{sol}) [3]. Pour l'atomisation au gaz, ces derniers sont représentés par les équations suivantes :

$$t_{sph} = \frac{12\pi^2\mu_m}{V\gamma}(D_g^4 - d_{lig}^4) \quad (1.1)$$

$$t_{sol} = \frac{D_g^2\rho_m}{6k_gNu} \left[c_p \ln \left(\frac{T_{ml} - T_{fl}}{T_f - T_{fl}} \right) + \frac{\Delta H_f}{(T_f - T_{fl})} \right] \quad (1.2)$$

Où :

μ_m	= Viscosité du métal liquide	Nu	= Nombre de nusselt
V	= Vitesse de la gouttelette	c_p	= Chaleur spécifique
γ	= Tension de surface	T_{sol}	= Température du métal liquide
d_{lig}	= Diamètre du ligament	T_{fl}	= Température du fluide
D_g	= Diamètre de la gouttelette	T_f	= Température de fusion
k_g	= Conductivité thermique	ΔH_f	= Enthalpie de fusion
ρ_m	= Masse volumique du métal liquide		

1.2 L'élaboration des poudres

Conséquemment, par l'entremise de la morphologie, le choix du médium d'atomisation a des répercussions directes sur l'élaboration et certaines propriétés mécaniques des pièces. Premièrement, les particules de morphologie irrégulière permettent d'obtenir des propriétés mécaniques à cru (avant frittage) supérieures aux particules sphériques. En contrepartie, les particules irrégulières occasionnent un changement dimensionnel anisotrope de la pièce lors du frittage. De plus, la morphologie a une influence sur la compressibilité de la poudre. Les particules sphériques ont une compressibilité plus élevée que les particules irrégulières [3].

Deuxièmement, les particules irrégulières s'empilent moins bien que les particules sphériques. Par conséquent, ils occupent un plus grand volume pour une même masse. On nomme la masse volumique qu'occupe la poudre lorsqu'elle est lâche, la densité apparente (DA). L'utilisation de particules avec une faible densité apparente occasionne un mouvement plus important des poinçons lors de la compaction des pièces. Cela nécessite de plus grandes presses et diminue la cadence de production.

Quant à la taille des particules, elle est majoritairement dictée par la pression du médium d'atomisation (eau, gaz). Plus la pression est élevée, plus il y a d'énergie pour scinder le filet de métal liquide, ce qui a pour effet de diminuer la taille moyenne des particules (D_{50}) [3, 4]. D'autres variables jouent également un rôle important sur la distribution de la taille des particules. La viscosité du métal en fusion, le débit de métal liquide et l'angle d'attaque des jets d'eau sont les trois plus influentes. Pour ce qui est de la viscosité du métal liquide, elle est principalement dictée par la température de surfusion et par la nature et/ou la quantité d'éléments d'alliages présents. Bergquist [5] a étudié l'influence des paramètres d'atomisation sur la taille des particules et, à l'aide d'analyse statistique, il a modifié le modèle développé par Grandzol et al. [6]. Il est arrivé à une relation empirique (équation 1.3) qui permet de déterminer la taille moyenne des particules.

$$D_{50} = k \frac{\gamma_m^{0.8} v_m}{p_e^{0.8} \sin \alpha} \left(\frac{G_e}{G_m} \right)^{-0.043} \quad (1.3)$$

Où :

D_{50} = Taille moyenne des particules

k = Constance associée au procédé selon l'alliage et l'équipement utilisés

γ_m = Tension de surface de l'alliage fusionnée

v_m = Viscosité de l'alliage en fusion

p_e = Pression des jets d'eau

α = Angle d'attaque des jets d'eau

G_e = Débit massique de l'eau

G_m = Débit massique de l'alliage liquide

1.2 L'élaboration des poudres

Plus précisément, il a observé qu'une augmentation de pression de 48% a diminué la taille moyenne des particules de 39%. Pour ce qui est de la température, une augmentation de 1570°C à 1640°C a diminué la taille moyenne de 16%. Pour mieux illustrer l'effet de ces paramètres, la figure 1.3 a été conçue à partir des paramètres et des valeurs obtenues par Bergquist.

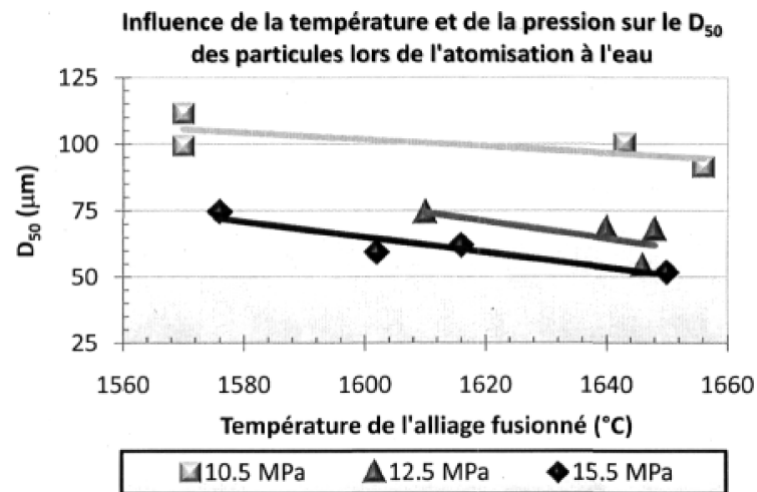


Figure 1.3 – Influence apportée par la pression et la température sur la taille des particules [5].

1.2.2.2 Atomisation à l'électrode rotative

Ce procédé d'atomisation utilise la force centrifuge pour expulser sous forme de gouttelettes le métal en fusion du sommet de l'électrode en rotation. La fusion du métal est créée à l'aide d'un arc électrique au même principe qu'une buse de soudage électrique. L'électrode joue le rôle de la cathode tandis que la buse en tungstène constitue l'anode dans ce cas-ci. Les particules fabriquées à l'aide de l'électrode rotative sont habituellement sphériques et, si le procédé est bien contrôlé, la présence de satellites peut être évitée (figure 1.4).

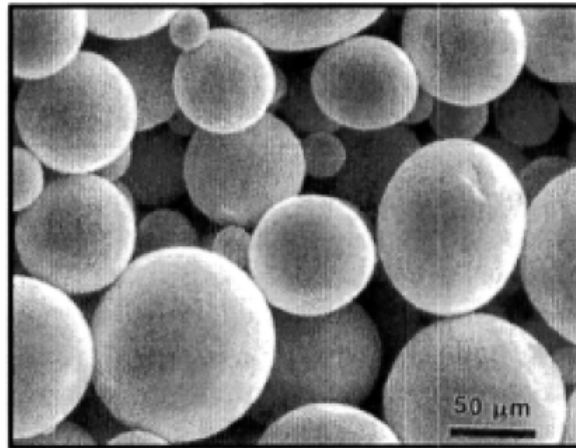


Figure 1.4 – Illustration de la morphologie des particules atomisées à l'électrode rotative [3].

Cette géométrie est expliquée par le phénomène de sphéroïdisation servant à diminuer l'énergie de surface (équation 1.1). Il survient suite à l'expulsion de l'alliage en fusion. Les taux de refroidissement relativement lents de ce procédé donnent le temps à l'alliage fusionné de prendre une forme sphérique (équation 1.2).

L'atomisation à l'électrode rotative est habituellement effectuée sous atmosphère inerte. Ce contrôle de l'atmosphère permet de concevoir des particules de très hautes puretés sans oxyde. De plus, la qualité des électrodes est importante afin d'obtenir des particules de hautes puretés [3]. L'atmosphère utilisée influencera également le temps de solidification par sa conductivité thermique.

La distribution de la taille des particules est dictée par le diamètre de l'électrode, la vitesse angulaire, la différence de potentiel, l'ampérage utilisé et l'atmosphère de la chambre. Communément, la distribution de tailles est comprise entre 100 et 400 µm [5]. La différence de potentiel et l'ampérage servent à contrôler la surfusion du métal en tête d'électrode. Le diamètre de l'électrode et la vitesse angulaire génèrent les forces d'expulsion, tandis que l'atmosphère influence le taux de transfert de chaleur. L'atomisation et l'écoulement du métal en fusion en tête d'électrode peuvent être schématisés par la figure 1.5.

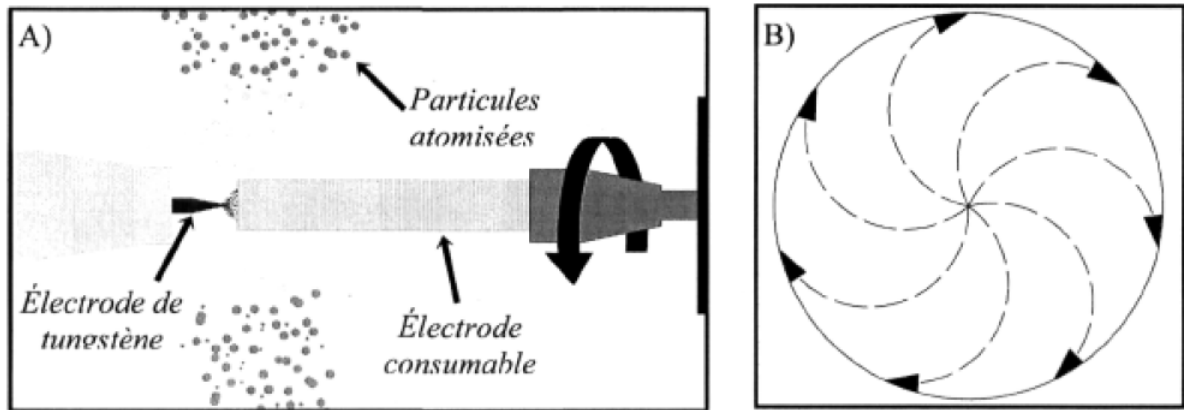


Figure 1.5 – En A) est schématisée une atomisation à l'électrode rotative. En B) est représenté l'écoulement du métal liquide sur l'embout de l'électrode consommable [3].

Concrètement, en périphérie de l'électrode, la force centripète retenant la gouttelette est équilibrée par la tension de surface. L'équation 1.4 met en évidence cet équilibre des forces à une distance (R) du centre de l'électrode. En explicitant la masse de la gouttelette sous la forme du volume et de la masse volumique (équation 1.5), il est possible de trouver le diamètre moyen des particules en fonction de la vitesse angulaire et de la tension de surface de l'alliage liquide (équation 1.6). Généralement, la vitesse de rotation varie entre 5000 et 50000 révolutions par minute (RPM).

$$m_g \omega^2 R = \pi D_p \gamma_m \quad (1.4)$$

$$\frac{\rho_m \pi D_p^3}{6} \omega^2 R = \pi D_p \gamma_m \quad (1.5)$$

$$D_p = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{6\gamma_m}{\rho_m R}} \quad (1.6)$$

Où :

- m_g = Masse de la gouttelette
- ω = Vitesse angulaire à la distance R du centre de l'électrode
- D_p = Diamètre moyen des particules
- γ_m = Tension de surface de l'alliage liquide
- ρ_m = Masse volumique de l'alliage liquide

L'atomisation à l'électrode rotative est surtout utilisée pour mettre sous forme de particules des matériaux exotiques de grande pureté. Les matériaux particulièrement sensibles

à l'oxydation peuvent être produits sans difficulté avec cette technique. Un point faible de cette technique réside dans sa production « batch » de petite quantité de poudre métallique. Le temps d'effectuer le vide dans la chambre et de la rétablir avec une atmosphère appropriée réduit la productivité. En industrie, elle est utilisée dans des cas précis, telle que la production de particules d'aluminium, de magnésium ou de titane.

1.3 Caractérisation des poudres

1.3.1 Introduction

A ce jour, nombre de matériaux, essentiellement des céramiques et des métaux, sont préparés à partir de poudres habituellement consolidées puis densifiées par traitement thermique. Ainsi, les ciments, par exemple, consistent en un mélange des poudres minérales jouant le rôle de liants hydrauliques qui, après réaction avec l'eau, engendrent des solides qui figurent parmi les matériaux les plus utilisés au monde. Les polymères également se trouvent à la base sous forme de granulés, précédant l'étape de mise en œuvre. Les caractéristiques granulométriques des matières premières influencent directement le procédé d'élaboration et souvent les propriétés du produit final. Pour les céramiques et les métaux, la granulométrie de la poudre utilisée pour la fabrication d'une pièce détermine à la fois la méthode de mise en forme possible, la microstructure de la pièce consolidée et frittée et les propriétés finales des pièces (résistance mécanique par exemple). Dans le cas des ciments, la finesse des poudres influence la réactivité tout comme l'état de dispersion détermine la rhéologie, paramètre très important lors de la mise en œuvre. La méthode d'analyse granulométrique utilisée diffère selon la taille des particules à étudier [7].

1.3.2 Diamètres et distributions

Une mesure de la distribution de taille des particules est souvent effectuée dans le but de relier cette analyse à une propriété ou un comportement particulier de la poudre. De plus, lors du choix d'une méthode de mesure de la distribution de taille des particules, l'application finale doit être toujours prise en compte. Ainsi, par exemple, il importe de savoir si la poudre sera utilisée sèche ou dispersée dans un liquide. Cependant les différentes méthodes de mesure de distribution de taille des particules ont souvent des limitations. Lorsque celles-ci sont ignorées, les corrélations avec la propriété particulière qui nous intéresse peuvent être erronées [8].

Très souvent, lorsqu'on lit la section concernant la caractérisation d'une poudre dans des publications scientifiques, on trouve des expressions telles que "la taille moyenne des

particules était de 2 microns" - ceci sans aucune référence à la méthode de mesure ou à la base de distribution. La figure 1.6. montre un exemple d'une même distribution reportée graphiquement en tant qu'une distribution basée sur le nombre ou le volume. La différence mise en évidence illustre l'importance d'une définition précise d'une valeur telle que "la taille moyenne des particules".

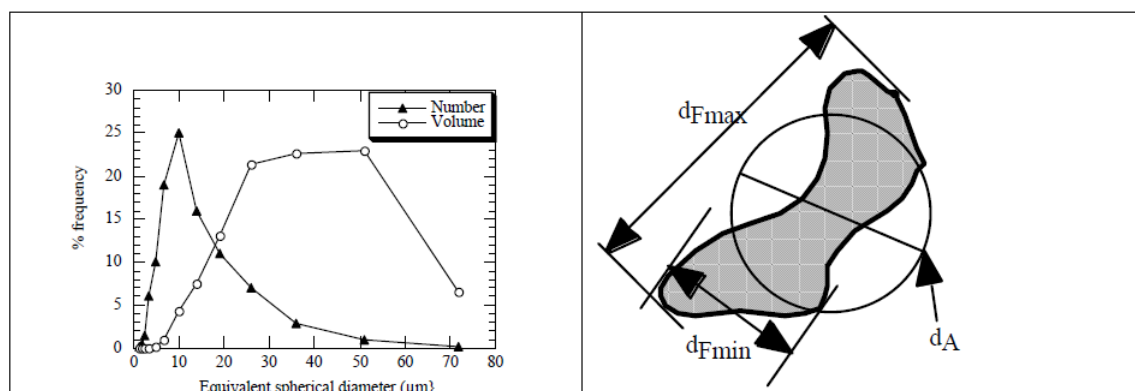


Figure 1.6 – Représentation d'une distribution de taille de particule en nombre et en volume [7].

1.3.3 Taille des particules

Il existe diverses façons pour définir la taille d'une particule (tableau 1.1). Pour une sphère il existe une définition non ambiguë de diamètre ; de même pour l'arête d'un cube. Cependant, la plupart des particules étant rarement sphériques, la connaissance de plus d'une dimension devient nécessaire pour décrire la forme d'une particule comme l'illustre la figure 1.6. Les diamètres les plus utilisés sont les diamètres de sphères équivalentes (equivalent spherical diameter ESD, en anglais) et particulièrement le diamètre en volume, d_V , qui correspond au diamètre de la sphère possédant le même volume que la particule. Chaque technique mesure donc un certain diamètre qui, pour une géométrie sphérique, devrait donner le même résultat. Pour des formes irrégulières, par contre, il y a une influence de la taille attribuée avec les différentes méthodes de mesure, ce qui devrait être pris en compte lors du choix de la méthode d'analyse.

Tableau 1.1 – Différentes définitions de diamètres de particules.

Diamètre	Symbole	Définition
Diamètre de Stokes	d_{st}	Diamètre d'une sphère chutant librement à la même vitesse que la particule dans un fluide donné.
Diamètre en volume	d_V	Diamètre d'une sphère de même volume que la particule.
Diamètre de l'air projetée	d_A	Diamètre du cercle possédant la même surface projetée que de la particule.
Diamètre de Féret	d_F	Distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule.
Diamètre de Féret maximum	d_{Fmax}	Distance maximale entre deux tangentes parallèles sur des côtés opposés de la particule
Diamètre de Féret minimum	d_{Fmin}	Distance minimale entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule.

1.3.4 Distributions et diamètres moyens

Les poudres sont rarement de taille unique ou monodisperse et les particules font partie d'une distribution de taille. La distribution peut être représentée de différentes manières, comme par exemple une distribution en fréquence (figure 1.7a), ou cumulée (figure 1.7b). Certaines techniques de mesure donnent directement une distribution basée sur le nombre (microscopie) ou sur la masse (tamisage).

La moyenne d'une distribution est une mesure de la tendance centrale. Parmi les tendances centrales les plus utilisées on trouve ainsi le mode, la médiane et la moyenne ; comme schématisées dans la figure 1.7a. Le mode est le diamètre le plus fréquent dans une distribution ; il correspond au maximum de la courbe de fréquence. La médiane représente la valeur d'où la fréquence totale des valeurs au-dessus et en-dessous est identique (autrement dit, on trouve le même nombre ou volume total de particules en-dessous de la médiane, qu'au-dessus), (figure 1.7b. La moyenne doit quant à elle être calculée et elle détermine le point où les moments de la distribution sont égaux. Pour une distribution normale, le mode, la moyenne et la médiane coïncident ; alors qu'ils diffèrent dans le cas d'une distribution non-normale (figure 1.7a).

1.3 Caractérisation des poudres

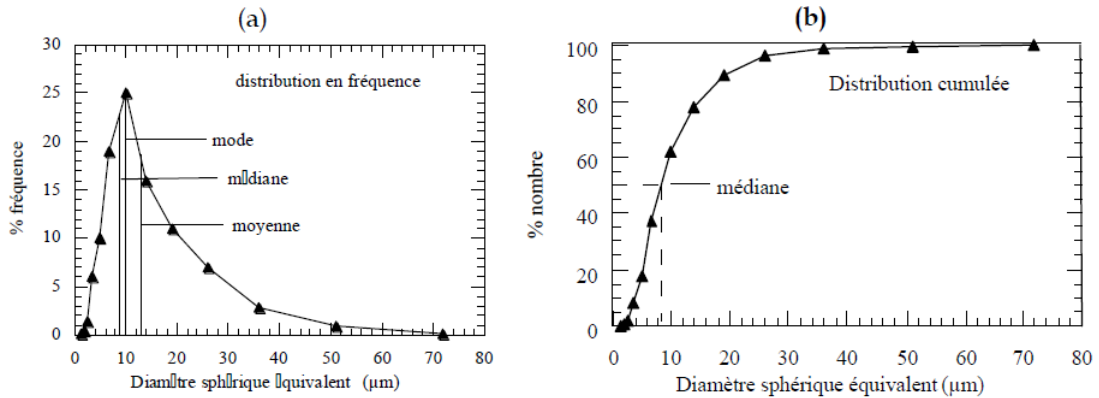


Tableau 1.2 – Quelques exemples de différents diamètres moyens et leur représentation mathématique [7]. i = classe des particules, N_i = nombre ou pourcentage des particules dans la classe i , S_{BET} = surface spécifique [m^2/g] et ρ = masse volumique de la poudre [g/cm^3].

Diamètre	Définition
Nombre - longueur	$d_{nl} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$
Nombre - volume	$d_{nv} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}}$
Volume - moment (Poids - moment)	$d_{vm} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}$
Surface spécifique	$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} (\mu m)$

La moyenne d'une distribution indique la tendance centrale, alors que l'écart-type décrit la largeur de la dispersion ou l'étalement de la distribution autour de sa moyenne. σ est l'écart quadratique moyen (la racine carrée de la variance). Chaque écart-type est calculé par rapport à la tendance centrale utilisée, qui, dans le cas de la formule de l'équation 1.7, correspond à d_v , le diamètre moyen en volume.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i f_i (d_i - d_v)^2}{V}} \quad (1.7)$$

Où :

f_i = est la fréquence des particules (en volume).

V = est le volume total pour tous les intervalles du diamètre.

Les distributions peuvent souvent être représentées par des expressions mathématiques qui décrivent l'ensemble de la distribution à partir de deux paramètres ; la tendance centrale (la moyenne) et l'écart-type.

1.4 Le compactage à froid des poudres

Les principales étapes du procédé de mise en forme par compression simple en matrice peuvent être décrites comme c'est schématisé dans la figure 1.8. Il s'agit de quatre phases : remplissage de la matrice, compression ou charge, décharge ou retrait du poinçon puis éjection.

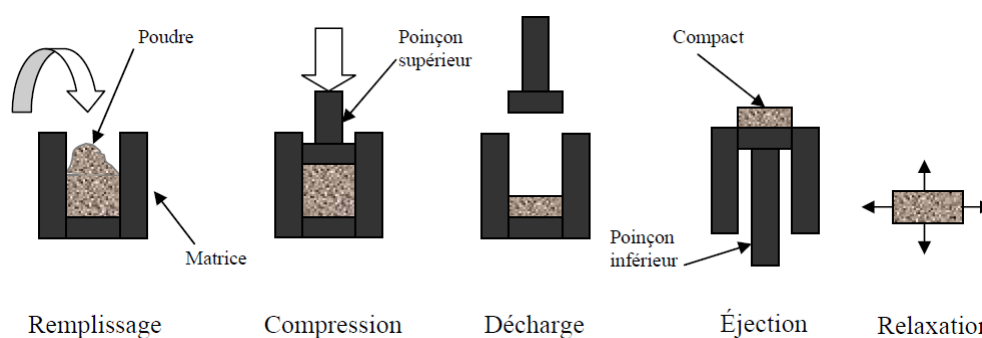


Figure 1.8 – Présentation du procédé de compression en matrice [9].

Ces étapes peuvent être définies comme suit :

Le remplissage : Le remplissage de la matrice se fait généralement d'une manière automatique dans les comprimeuses. La poudre s'écoule dans la matrice et un sabot vient araser la poudre. L'écoulement de la poudre est assuré par l'effet conjugué de la gravité et de la vibration du sabot. Il faut toutefois éviter les poudres cohésives qui s'écoulent mal (une opération de granulation est souvent utilisée dans ce cas) et veiller à ce qu'en cas de mélange de poudres, il n'y ait pas de ségrégation.

La compression : Cette étape permet de densifier la poudre et de la mettre en forme de comprimé. Le poinçon supérieur vient s'enfoncer dans la matrice. Cet enfoncement est contrôlé par une charge ou un déplacement imposé. En début de compaction, les particules se réarrangent par des glissements et des rotations pour former un empilement plus dense (figure [9]). Le lit de poudre est alors débarrassé de l'excès d'air et le nombre de points de contact entre particules augmente. À la fin de cette étape du tassement, les particules ne

1.4 Le compactage à froid des poudres

peuvent plus glisser les unes par rapport aux autres et l'on assiste à une réelle résistance de la poudre à l'enfoncement du poinçon. Les particules subissent des déformations selon leur comportement mécanique. Des particules fragiles auront tendance à se fragmenter réalisant un nouveau réarrangement et une densification locale plus importante. Au cours de la fragmentation, de nouvelles particules se forment et le processus recommence : réarrangement, déformation réversible et irréversible, enchevêtrement et fragmentation jusqu'à une taille critique minimale [10]. Des particules ductiles vont plutôt se déformer de manière irréversible.

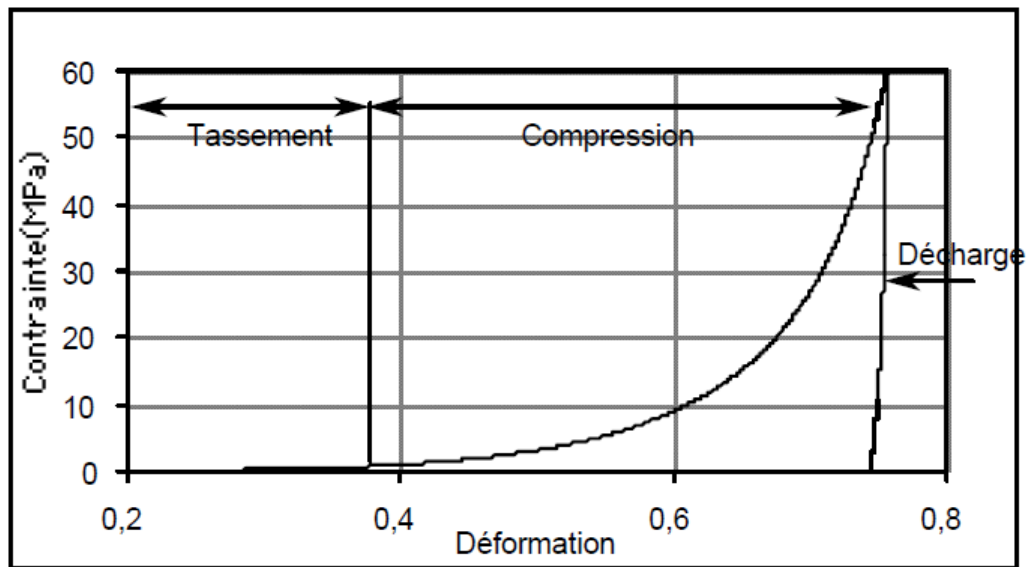


Figure 1.9 – Courbe typique de compression [10].

Ce comportement augmente la densité de la poudre. Au cours de cette étape, la poudre gagne en cohésion et la pression augmente rapidement. Une illustration des phases de la compression est représentée dans la figure 1.9.

La décharge : C'est la phase du retrait du poinçon qui réalise la compression. Au cours de la compression, le lit de poudre a gagné de l'énergie fournie par les différents mécanismes qui ont contribué à la densification. Une partie de l'énergie est stockée sous forme élastique, qui dépend du comportement de la poudre et des paramètres du processus de compaction, sera restituée lors de l'étape de décharge [11]. Cette énergie emmagasinée est la source de l'expansion du comprimé [12]. Au cours de la décharge, le comprimé pourrait subir un rebond qui entraînerait son délaminage [10, 13]. En effet, suite au retrait du poinçon, le comprimé est soumis à des contraintes en tension qui peuvent séparer les surfaces interparticulaires. Par conséquent, une détente du comprimé plus ou moins importante, selon les propriétés de la poudre et les conditions de la compression, peut entraîner le clivage

1.4 Le compactage à froid des poudres

du comprimé [10, 11]. La figure 1.10 illustre ce phénomène sur une poudre du lactose.



Figure 1.10 – Clivage d'un compact de lactose après éjection [11].

L'éjection : Cette opération est réalisée en général par remontée du poinçon inférieur ou descente de la matrice. Pendant l'éjection, le comprimé continue à se dilater et des contraintes de cisaillement s'exercent inégalement sur le comprimé [14, 15]. Ces contraintes sont dues au frottement du comprimé avec la matrice [15]. Au cours de l'éjection, des phénomènes de collage à la paroi et de clivage de comprimé peuvent apparaître. La figure 1.11 représente une courbe typique de la phase d'éjection. Au début de l'éjection, la contrainte est relativement importante pour initier le mouvement du comprimé puis décroît jusqu'à la fin de l'éjection.

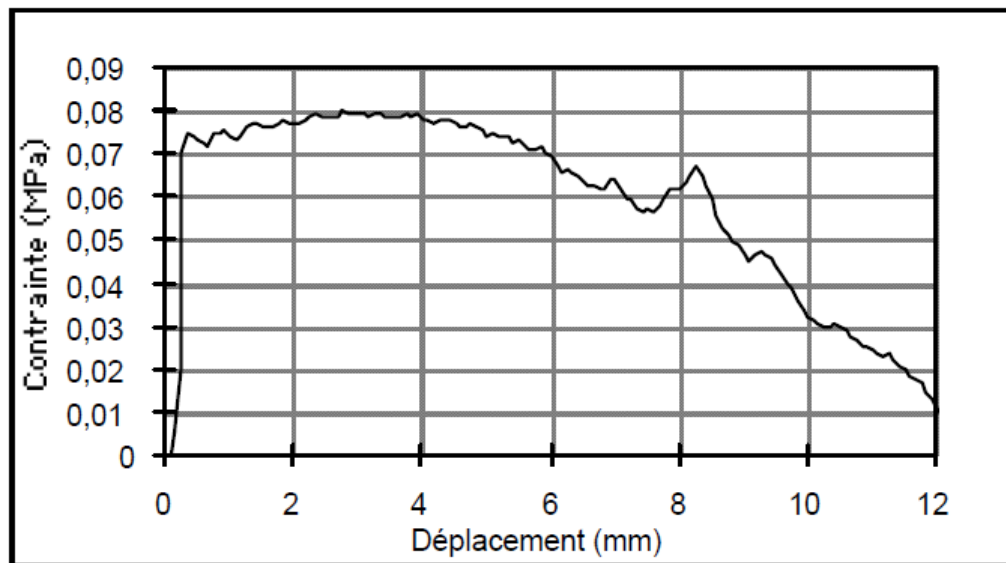


Figure 1.11 – Courbe d'éjection d'un comprimé de poudre de cellulose microcristalline Vivapur PH 102 : Contrainte appliquée en fonction du déplacement du poinçon inférieur [15].

La relaxation : Une fois le comprimé éjecté, il continue à se dilater pour atteindre au bout d'un certain temps un état d'équilibre stable, ou à se fissurer quand la poudre est sensible à l'humidité par exemple. Dans ce processus, et selon le comportement de la poudre et l'état de contrainte généré en compression ainsi que les conditions de stockage, le comprimé pourrait se fissurer.

La compréhension de la compaction de poudres est toujours limitée par le nombre et la complexité des étapes et des paramètres contrôlant le procédé de compression. En effet, les différents mécanismes, réarrangement des particules, fragmentation, déformations réversibles et irréversibles, peuvent se produire en même temps ou successivement. De plus, le comprimé contient en plus du principe actif, des excipients, des liants, des lubrifiants et des colorants qui ont des comportements différents et dont le comportement en cas de mélange est difficile à prévoir [16].

1.5 Le frittage des poudres

1.5.1 Définition

Une définition simple du frittage est la consolidation et la densification d'un ensemble pulvérulent. Le frittage permet le développement des liaisons entre les grains du milieu par

la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de la température. Cela suppose qu'il n'y ait pas de fusion totale de l'échantillon. Le frittage conduit à une simple consolidation du milieu ou bien à une consolidation accompagnée d'une densification, mise en évidence par un retrait volumique.

1.5.2 Mécanismes du frittage

Le procédé de frittage intègre plusieurs processus [17].

Dans un premier temps, la poudre est mise en forme à froid par pressage pour des géométries simples (cylindre) ou par injection pour les formes les plus complexes. L'ensemble présente entre 40 et 60% de pores. La porosité p est définie comme le rapport entre le volume des pores et le volume total de l'échantillon soit : $p = \frac{V_p}{V}$. La relation entre la porosité et la densité relative est $p = 1 - \rho$ avec $\rho = \frac{V_{théorique}}{V}$.

La deuxième étape est le chauffage du matériau en dessous de la température de fusion. Une analyse dilatométrique permet de visualiser de façon simple les étapes successives de la consolidation du matériau.

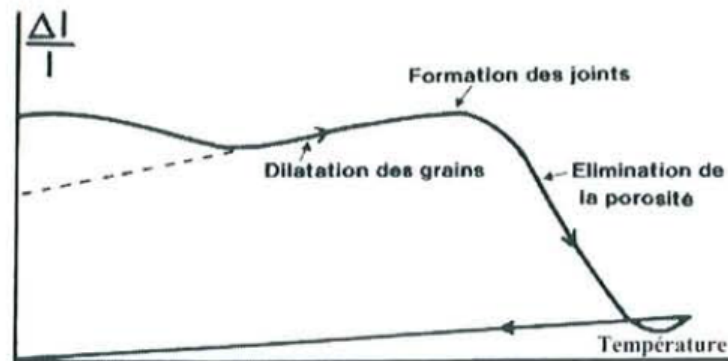


Figure 1.12 – courbe dilatométrique d'un échantillon fritté [17].

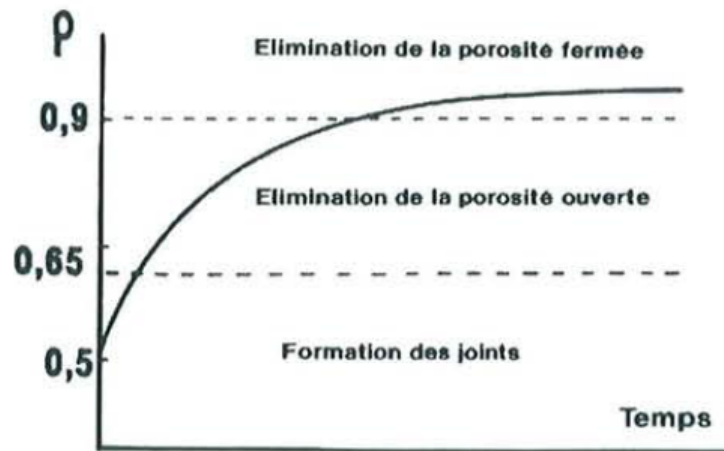


Figure 1.13 – Courbe de retrait isotherme d'un échantillon fritté [17].

On observe tout d'abord une augmentation du volume de l'échantillon due à la dilatation des grains de la poudre. Puis on assiste à un retrait de l'échantillon correspondant au frittage proprement dit. Enfin, on peut également observer une dilatation du matériau densifié (figure 1.12).

Le frittage peut se décomposer en trois étapes. Dans un premier temps, la densité de l'échantillon qui est généralement de l'ordre de 50% après compactage à froid, augmente par formation de ponts entre les grains de la poudre. Cette étape conduit à une densification atteignant environ 65%. Ensuite, les pores du matériau, ouverts sur l'extérieur, diminuent de volume pour finir par se scinder en pores fermés. Cette étape d'élimination de la porosité ouverte conduit à une densification de 90% environ. Finalement, la dernière étape correspond à la disparition de la porosité fermée et conduit à un matériau de densité proche de la valeur théorique (Figure 1.13).

L'établissement de ponts entre les grains de la poudre correspond à une diminution de l'énergie interne de la poudre, nettement supérieure à l'énergie du cristal parfait. Elle est due à l'importance de la surface spécifique du matériau et donc de sa tension superficielle. Le frittage des grains de la poudre est possible en raison de nombreux gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets de courbures. Si l'on considère le frittage de deux sphères métalliques reliées par un pont, plusieurs chemins de diffusion sont possibles (figure 1.14 et figure 1.15).

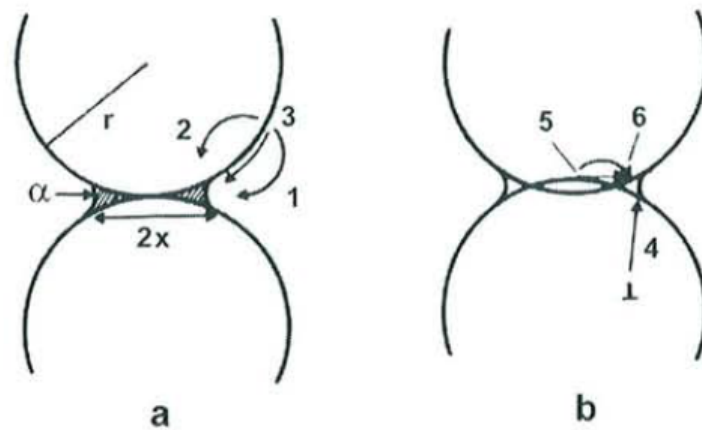


Figure 1.14 – Gradients de potentiel chimique et chemins de diffusion au cours du frittage de deux sphères [17].

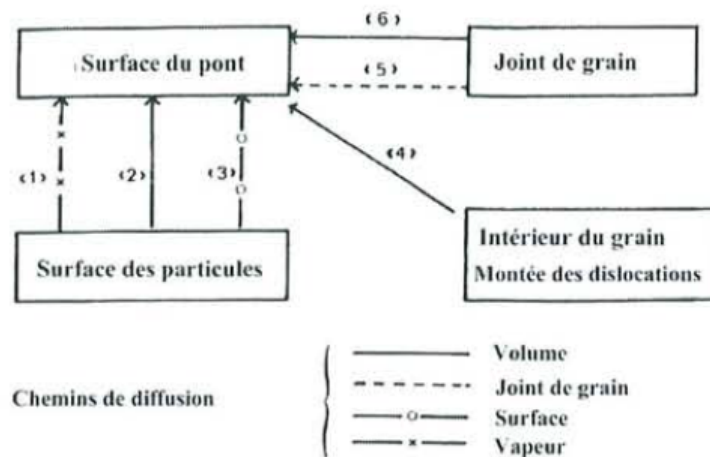


Figure 1.15 – Les différentes sources de matière et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères [17].

A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un mécanisme d'évaporation-condensation. Elle peut également diffuser à la périphérie du matériau, selon un processus de diffusion superficielle. Enfin, la matière peut passer par le grain par diffusion en volume.

La matière peut également provenir du joint de grain lui-même et diffuser soit par le joint de grain (diffusion de type Coble) soit par le grain (diffusion en volume de type Nabarro-Herring).

1.5.3 Les paramètres influençant le frittage

Lors du frittage d'un matériau, les différents mécanismes décrits précédemment se produisent simultanément. Cependant, selon les conditions appliquées, la nature des poudres utilisées ou l'état d'avancement du frittage, un mécanisme pourra être plus rapide que les autres et être le facteur déterminant de l'évolution du système.

1.5.3.1 Influence de la granulométrie

Si y est l'état d'avancement de la réaction de frittage, r_1 et r_2 les rayons des poudres et t_1 et t_2 les temps de frittages respectifs des poudres de rayons r_1 et r_2 , les durées permettant d'atteindre l'état d'avancement y pour les granulométries r_1 et r_2 sont dans la Loi de similitude de Herring suivant :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^m \quad (1.8)$$

où :

m = est une valeur entière dépendant du mécanisme qui gouverne le frittage. Les valeurs de m sont comprises entre 1 et 4 (tableau 1.3)

Tableau 1.3 – Valeurs de m en fonction du mécanisme de frittage.

Mécanisme	m
Diffusion en surface	4
Evaporation-condensation	2
Diffusion en volume	3
Diffusion aux joints de grains	4
Ecoulement visqueux	1

Cette loi de Herring illustre très clairement le fait qu'un état d'avancement donné d'une réaction de frittage est atteint d'autant plus rapidement que la granulométrie de la poudre est faible.

1.5.3.2 Influence de la température

La loi de Herring montre également que l'état d'avancement recherché est rapidement atteint lorsque le coefficient m est élevé. Par conséquent, les températures doivent être suffisamment élevées pour permettre l'initiation des mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume, ces mécanismes étant ceux qui assurent la densification du matériau.

1.5.3.3 Influence de la durée

Le degré d'avancement de la réaction est directement lié au temps de frittage. L'étape initiale du frittage correspond à la diffusion superficielle qui élabore les ponts entre les grains de poudres. Les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume interviennent ensuite et permettent la consolidation et la densification.

1.5.3.4 Influence de l'atmosphère

L'étape ultime d'une réaction de frittage est la fermeture de la porosité. La disparition des pores est facilitée s'ils ne contiennent pas de gaz pouvant induire une surpression lors du rétrécissement des pores. Cette surpression limite les mécanismes de densification et notamment l'évaporation-condensation. Un frittage sous vide est donc préférable à un frittage sous atmosphère inerte.

1.5.3.5 « Dédensification » par effet Kirkendall

Lors du frittage d'un mélange de deux métaux ayant des coefficients d'auto-diffusion différents, une « dédensification » de l'agglomérat peut être observée. Le cas le plus connu est celui du frittage de mélanges de nickel et de cuivre. Le coefficient d'autodiffusion du cuivre étant très supérieur à celui du nickel, il se forme une importante quantité de lacunes dans les particules de cuivre qui, par coalescence, conduisent à l'apparition de porosité (figure 1.16).

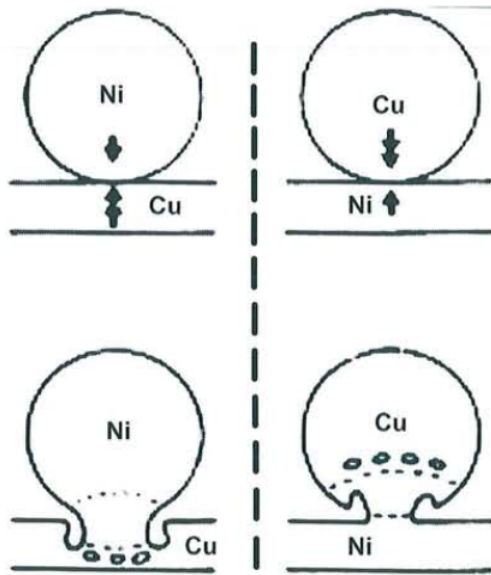


Figure 1.16 – Effet Kirkendall dans le cas du frittage du couple Ni-Cu (fil de nickel sur support en cuivre), apparition d’une porosité du côté du support de cuivre [17].

Si le mécanisme de dédensification l’emporte sur la densification, ceci se manifeste sur la courbe dilatométrique par un décalage du processus de densification vers les hautes températures.

1.5.4 Le frittage en phase liquide

Dans le cas de matériaux à haut point de fusion nécessitant des températures de frittage très élevées, il peut être intéressant d’ajouter en faible quantité un élément formant une phase liquide à la température de frittage. En migrant de manière à remplir la porosité de la poudre, cette phase liquide favorise le réarrangement des particules solides les unes par rapport aux autres, et conduit à une augmentation des contacts entre les grains.

Dans ce cas particulier, le frittage est contrôlé par des phénomènes de dissolution précipitation. La solubilité du solide dans la phase liquide est maximale près des surfaces convexes. Les atomes peuvent migrer très facilement dans la phase liquide et reprécipiter près des surfaces concaves des joints de grains où la solubilité est moindre.

Après refroidissement, le matériau est constitué de grains de la phase réfractaire, soudés par un ciment issu de la phase liquide.

1.5.5 Le frittage en phase solide

Deux mécanismes ont été proposés à partir d'un modèle qui suppose que les particules de poudres sont de forme sphérique de rayon (r) uniforme, et tangentes entre elles :

- L'un considère que les centres des sphères ne se rapprochent pas (évaporation-condensation ou diffusion superficielle) (figure 1.17).
- L'autre considère que les sphères se rapprochent (écoulement visqueux, diffusion en volume ou diffusion intergranulaire) (figure 1.18).

1.5.5.1 Mécanisme de frittage sans retrait

- Mécanisme d'évaporation-condensation

Mis en évidence par W.D. Kingery [18], lors de son étude de frittage de petites billes de chlorure de sodium. La variation de volume de pont par unité du temps est égale à la quantité de matière qui se condense à la surface de la zone de raccordement. Il a établi une relation sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2m(RT)^3}\right) \gamma_{sv} \Omega^2 p_0 \frac{t}{r^2} \quad (1.9)$$

où :

x = rayon du pont

r = rayon des particules de poudre

p_0 = pression de vapeur au voisinage d'une surface plane de ce matériau

T = Température absolue

R = constante des gaz parfaits

t = Temps

Ω = volume molaire

γ_{sv} = Tension superficielle solide-vapeur

- Mécanisme de diffusion superficielle

En supposant que les lacunes excédentaires au voisinage des cous diffusent superficiellement vers les surfaces courbes des particules avec un flux équivalent d'atomes en sens inverse, ce qui crée un accroissement des ponts cette diffusion s'opère dans une couche d'épaisseur (δ_s) de l'ordre du diamètre des atomes constituant les sphères [18]. La relation générale qui régit ce mécanisme s'écrit :

$$\left(\frac{x^7}{r^2}\right) = \left(\frac{56\delta_s D_s \gamma_s \Omega t}{RT}\right) \quad (1.10)$$

où :

D_s = Coefficient de diffusion en surface

Dans le cas d'un transport de matière au départ de la surface des grains, le matériau se consolide sans se densifier. Aucun retrait n'est observé.

En effet, dans le cas d'un mécanisme de frittage faisant appel à une diffusion en surface (figure 1.17 mécanisme 1), le transport de la matière s'effectue de la surface des particules vers le pont, sans que les centres des grains ne se rapprochent. Il en est même lorsque la matière s'évapore à la surface des grains pour se condenser ensuite au niveau des ponts (figure 1.17 mécanisme 2).

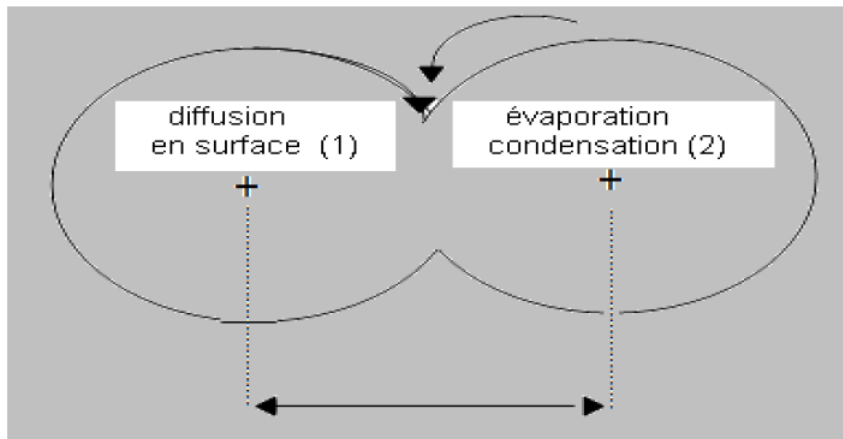


Figure 1.17 – Mécanismes sans retrait (sphères tangentes) [18].

1.5.5.2 Mécanisme de frittage avec retrait

Si la matière diffusée pour l'élargissement du pont de raccordement provient de la zone de contact entre les deux particules et de la surface globale des particules, celles-ci se rapprochent et on distingue un retrait volumique et une élimination de la porosité.

Dans ce cas, on distingue trois chemins de diffusion :

- l'écoulement visqueux

Le déplacement des atomes s'effectue sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient de vitesse, la constante de proportionnalité étant égale à la viscosité du matériau considéré (écoulement Newtonien). La croissance d'un pont est donnée par la loi :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^2 = \left(\frac{3\gamma}{2\eta r}\right)t \quad (1.11)$$

où :

η = Coefficient de viscosité

- Mécanisme de diffusion en volume

Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement.

Dans ce cas $\frac{x}{r} = f(t)$ s'écrit :

$$\left(\frac{x^4}{r}\right) = \left(\frac{16\Omega\pi D\gamma_{sv}}{RT}\right)t \quad (1.12)$$

- Mécanisme de diffusion aux joints de grains

Les lacunes vont diffuser en volume et en sens inverse et cela en présence d'un gradient de lacunes entre les ponts et les joints de grains. Le coefficient de diffusion dans le joint de grains (D_j) est plus élevé que le coefficient de diffusion en volume (D_v). La source de la matière est le centre du joint de grains et la diffusion s'effectue à travers un disque d'épaisseur (δ_j) et de rayon (x). La loi de croissance du pont s'écrit :

$$\left(\frac{x^2}{r^2}\right) = \left(\frac{48\pi D_j \delta_j \Omega \gamma_{sv}}{RT}\right)t \quad (1.13)$$

La surface (A), par laquelle le flux de matière pénètre est égale : $A = 2\pi x \delta_j$

Ces deux mécanismes par diffusion, aux joints de grains (figure 1.18 chemin 3) ou en volume ((figure 1.18 chemin 4), conduisent ainsi à une densification du matériau (figure 1.20).

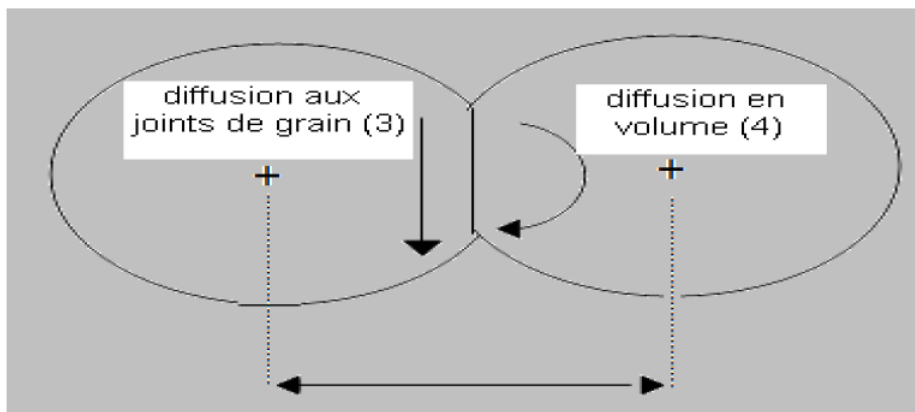
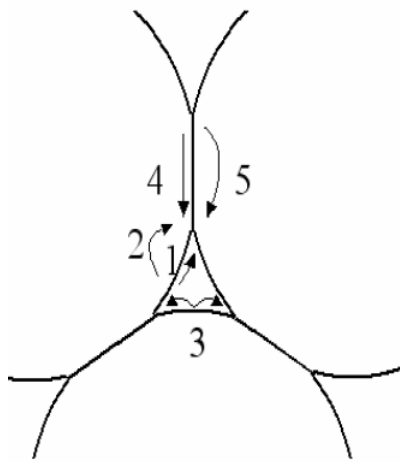


Figure 1.18 – Mécanismes avec retrait (sphères sécantes) [19].

La figure 1.19 suivante résume les différents mécanismes qui peuvent intervenir au cours du frittage :



1. diffusion en surface à partir de la surface
2. diffusion en volume à partir de la surface
3. transport en phase vapeur depuis la surface
4. diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure 1.19 – Différents chemins de transport de matière [20].

1.5.5.3 Les différentes étapes de densification

- La première étape se caractérise par la formation des ponts (cous) et soudures entre les particules qui croissent très rapidement.
- Lors de la seconde étape, la densification se poursuit et devient de plus en plus importante. Les pores ouverts deviennent des pores fermés, donc il y a élimination de la porosité ouverte entraînant une modification importante de la topologie de la porosité du fritté et un changement de la microstructure. Les pores situés aux joints de grains rétrécissent et s'éliminent plus facilement que ceux situés à l'intérieur des grains.
- Une troisième étape lente, caractérisée par des pores cylindriques qui deviennent progressivement sphériques suivi d'une importante apparition de pores sphériques isolés le long des joints de grains ainsi qu'une élimination progressive de la porosité fermée (figure 1.20).

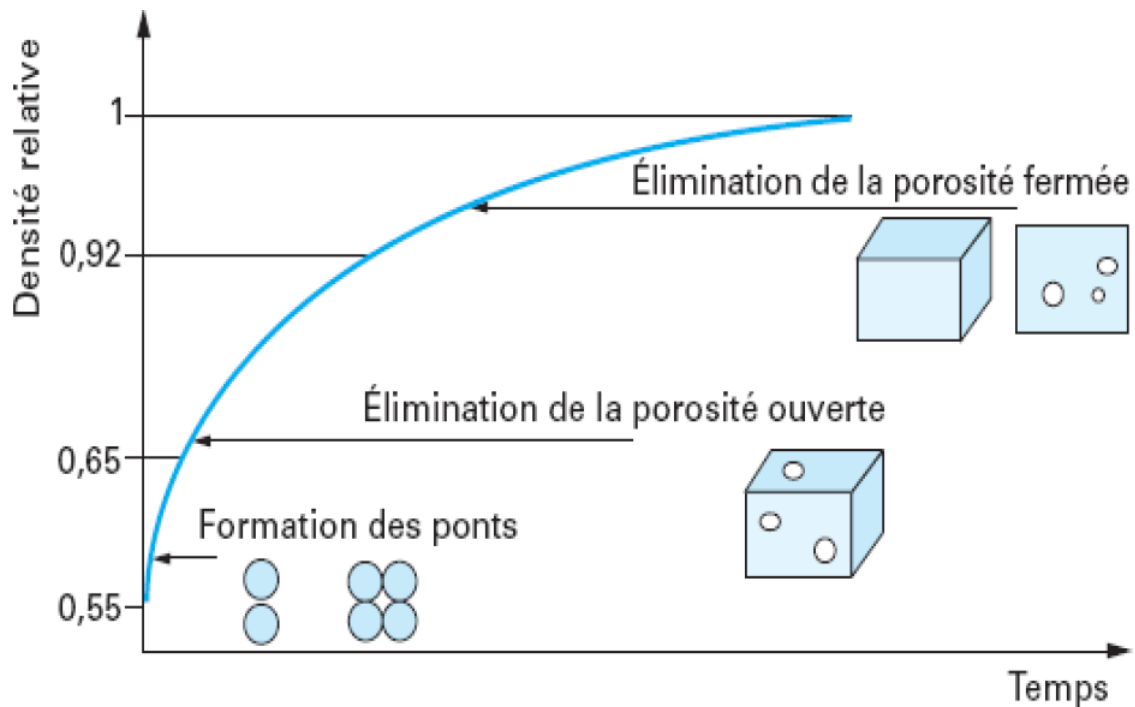


Figure 1.20 – Courbe de densification isotherme [17].

1.6 Avantages et limitations de la métallurgie des poudres

Les principaux avantages du procédé de la métallurgie des poudres par rapport aux autres technologies de mise en forme des métaux coulés sont :

- diminution des pertes de matière premières
- diminution ou élimination de l'usinage
- contrôle précis de la composition et des propriétés physiques et mécaniques
- contrôle précis des dimensions et du fini de surface
- fabrication de pièces complexes
- possibilité de combiner des matériaux qui ne sont pas solubles à l'état liquide
- fabrication de pièces autolubrifiantes

Les principales limitations que comporte le procédé se retrouvent aux niveaux de la géométrie et des propriétés mécaniques de la pièce. En effet, il n'est pas possible de former des filets ou des trous transversaux dans une pièce, car le pressage est uniaxial. Des opérations d'usinage doivent être ajoutées à la fin du procédé pour produire de telles pièces. Aussi, la force maximale que peuvent fournir les presses vient limiter la taille des pièces réalisables.

1.6 Avantages et limitations de la métallurgie des poudres

Ensuite, le fait que les pièces fabriquées en métallurgie des poudres ne soient pas denses à 100% affaiblit les propriétés mécaniques et vient restreindre les applications où les pièces sont soumises à de fortes contraintes ou à des chargements cycliques.

THERMOÉLECTRICITÉ

2.1 Introduction et Historique

De la mise en évidence de la force électromotrice thermoélectrique par Seebeck au siècle dernier à l'obtention d'un facteur de mérite de 2,4 par Vankatasubramanian en 2001, 180 ans se sont écoulés. Entre temps, la thermoélectricité a connu à plusieurs reprises des périodes d'oubli délimitées sporadiquement par des découvertes importantes [21].

La première mention relative aux effets thermoélectriques est faite dans les rapports de l'Académie des sciences de Prusse en 1822. Seebeck y note l'apparition d'un courant continu dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs de nature différente dont les jonctions sont à des températures différentes. Il explique ce phénomène par l'apparition d'un champ magnétique, et croit ainsi fournir une explication à l'existence du champ magnétique terrestre. Il classe de nombreux matériaux sur lesquels il travaille dans l'ordre de leurs produits $\alpha \times \sigma$ où α est le coefficient de Seebeck et σ la conductivité électrique. Le coefficient de Seebeck s'exprime en volts par degré Kelvin. L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide de thermocouples [22].

Plus tard, Peltier met en évidence des variations de température entre autour d'une jonction formée de deux matériaux différents lorsque celle-ci est traversée par un courant électrique. Cet effet n'est pourtant correctement expliqué par Lenz qu'en 1838 ; où il conclut que l'absorption ou le dégagement de chaleur dans une jonction dépend du sens du courant, ce qu'il démontre en gelant de l'eau autour d'une jonction de Bismuth-Antimoine, et en la décongelant en inversant le sens du courant [21]. Il semblait qu'à l'époque, les scientifiques n'avaient pas encore réalisé que les effets de Seebeck et Peltier étaient liés. Cependant, cette interprétation fut accomplie par W. Thomson, (qui devint plus tard Lord Kelvin) en 1855. En appliquant la théorie thermodynamique au phénomène, il réussit à établir une relation entre les coefficients des effets Seebeck et Peltier. Sa théorie a aussi montré qu'il devait y

2.1 Introduction et Historique

avoir un troisième effet thermoélectrique, existant dans un conducteur homogène. Cet effet, connu comme effet Thomson, consiste en la réversibilité du chauffage ou refroidissement quand il y a un flux de courant électrique et un gradient de température [23].

A l'aube du XX siècle, E. Altenkirch suggère le concept de facteur de mérite. Il démontre que les bons matériaux thermoélectriques doivent posséder un fort coefficient de Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique.

$$ZT = \alpha^2 \sigma \times \frac{T}{\lambda} \quad (2.1)$$

Où ZT est le facteur de mérite, α le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, λ la conductivité thermique et T la température.

Puis, en 1949, A. Ioffe déclare que les matériaux semi-conducteurs dopés sont les meilleurs candidats pour être des matériaux thermoélectriques [24]. Durant les années 1960-1990, la thermoélectricité se développe lentement et ne reçoit que peu d'attention. Au début des années 1990, des opportunités dans le domaine de la recherche sont promulguées dans le but d'améliorer les matériaux thermoélectriques du point de vue performances afin qu'ils puissent être plus compétitifs quant à la génération d'énergie et la réfrigération. Ceci entraîne l'apparition de deux approches différentes pour le développement des matériaux thermoélectriques pour les générations suivantes : de nouvelles familles de matériaux thermoélectriques sont découvertes et des systèmes thermoélectriques à petites dimensions sont créés.

La découverte de nouveaux matériaux nommés PGEC, c'est-à-dire « Phonon-Glass Electron-Single Crystal », par Slack au début des années 2000. Les matériaux PGEC possèdent des propriétés électroniques associés aux bons semi-conducteurs monocristallins et des propriétés thermiques associés aux matériaux amorphes. La clé de cette approche est de générer des matériaux solides qui ont une très basse conductivité thermique. Parmi ces matériaux, la gamme des Skutterudites (comme le $CoSb_3$ que nous étudions dans ce mémoire), les Clathrindicates $\beta - Zn_4Sb_3$, les composés intermétalliques demi-Heusler et les complexes Chalogénures. Le concept de matériaux thermoélectriques à petites dimensions se fonde en deux stratégies : l'utilisation d'effets quantiques pour augmenter le coefficient de Seebeck et le contrôle de la conductivité électrique de manière indépendante. Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 « superlattices » (SL) et $PbTe/PbSeTe$ quantum dot superlattices (QDSL) sont caractérisés comme étant des matériaux thermoélectriques dotés d'un excellent facteur de mérite [25].

2.2 Les 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 [26].

2.2.1 L'Effet Seebeck

Soit un matériau quelconque soumis à une différence de température sur sa longueur ($T_f - T_c$) où T_f est la température froide et T_c la température chaude (figure 2.1.a). Les porteurs de charge du côté chaud, ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid. Une f.é.m apparaît pour s'opposer à ce flux de charges, de manière à rétablir l'équilibre. La tension ainsi générée est proportionnelle au gradient de température. On peut écrire la relation de Seebeck comme il suit :

$$V_{Seebeck} = \alpha(T_f - T_c) \quad (2.2)$$

α est le coefficient Seebeck du matériau. Le coefficient s'exprime en V/K . Bien que l'effet Seebeck se manifeste dans les matériaux homogènes, il est surtout exploité en formant des couples assemblant deux matériaux différents. La figure 2.1.b décrit cette configuration, où la tension de Seebeck est proportionnelle à la différence des coefficients de Seebeck des deux matériaux :

$$V_{Seebeck} = (\alpha_n - \alpha_p)(T_f - T_c) \quad (2.3)$$

D'où l'intérêt d'associer des matériaux ayant des coefficients de signe opposés. C'est le cas du couple de Tellure de Bismuth, utilisant des semi-conducteurs dopés P et N, dont les coefficients de Seebeck sont positif et négatif respectivement. L'usage le plus connu de ce phénomène est le thermocouple. L'effet Seebeck est aussi à l'origine des applications de générations d'énergie. Il s'agit d'un phénomène réversible.

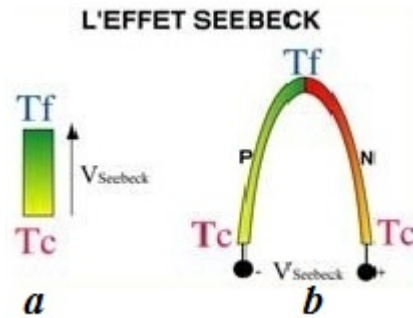


Figure 2.1 – L’effet Seebeck : a) Dans un matériau b) Dans un couple [21].

2.2.2 L’Effet Peltier

Cet effet se manifeste dans les jonctions traversées par un courant électrique. Prenons comme exemple la jonction de la figure 2.2, , associant deux semi-conducteurs dopés N et P. Lorsque le courant circule du semi-conducteur N vers le P, la jonction se refroidit. Si l’on inverse le sens du courant, la jonction se chauffe. La quantité de chaleur absorbée ou dégagée $Q_{Peltier}$ est proportionnelle au courant injecté I , pour une température de jonction fixe et uniforme ($\nabla T = 0$). On écrit la relation de Peltier :

$$Q_{Peltier} = \pi_{np}I \quad (2.4)$$

Où π_{np} est le coefficient de Peltier de la jonction.

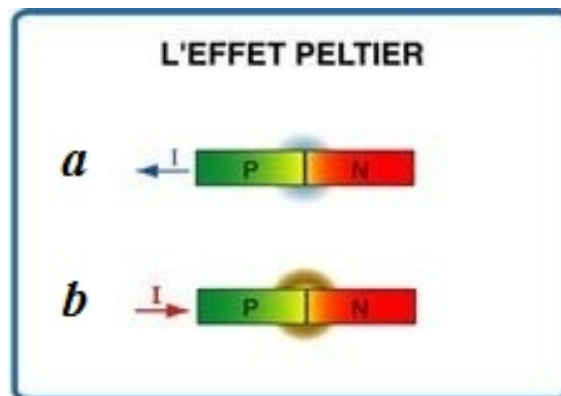


Figure 2.2 – L’effet Peltier : a) Chaleur absorbée b) Chaleur dégagée [21]

Les porteurs de charge absorbent ou dégagent de la chaleur au moment où ils traversent la jonction entre les deux matériaux. En effet, les énergies potentielles des porteurs sont

2.2 Les Effets Thermoélectriques

différentes de chaque côté de la jonction ; ceci s'explique par des différences dans les mécanismes de dispersion qui gouvernent l'équilibre entre les porteurs et le réseau cristallin.

En conséquence, quand un courant traverse la jonction, les porteurs doivent échanger de l'énergie avec le milieu afin de respecter les lois de conservation de l'énergie et de la charge. L'effet Peltier est amplement utilisé pour la réfrigération.

Il est aussi de nature réversible. Pour expliquer l'origine microscopique de l'effet Peltier, prenons une configuration réelle ; un contact semi-conducteur dopé P – Métal – semi-conducteur dopé N, à l'image d'un bloc élémentaire d'un module à effet Peltier. La figure 2.3 montre le schéma de bandes d'énergie simplifié d'un tel système pour les deux sens du courant.

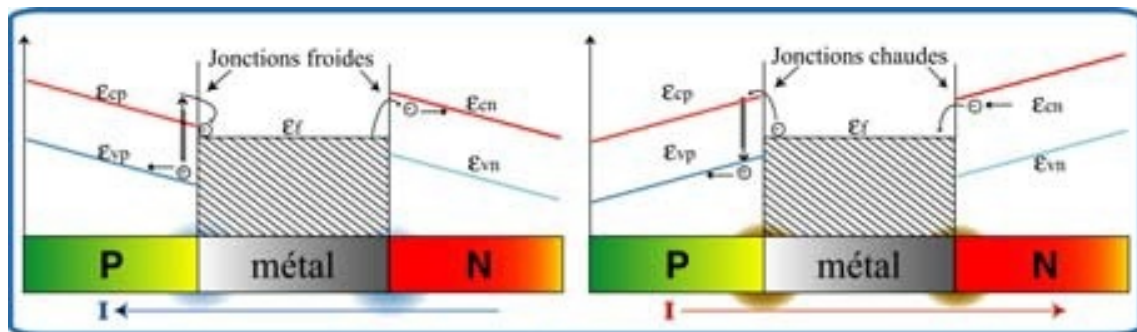


Figure 2.3 – Bandes d'énergie pour un bloc élémentaire d'un module Peltier [21].

Dans un premier cas, le courant traverse du semi-conducteur N vers P ; à la jonction N – Métal, les électrons doivent prendre au réseau une énergie de l'ordre de $(\epsilon_{cn} - \epsilon_f)$. La jonction refroidit. A la jonction Métal – P, pour assurer la continuité du flux d'électrons au voisinage de la soudure, la bande de conduction du semi-conducteur se dépeuple, ses électrons passent dans le métal. L'équilibre entre la densité de trous de la bande de valence et la densité d'électrons dans la bande de conduction est donc rompu. Pour rétablir cet équilibre, il va y avoir création spontanée de paires électron-trou. Les électrons créés passent ainsi dans le métal pour y assurer la conduction électronique, tandis que les trous créés se déplacent à travers le semi-conducteur et y produisent le courant électrique.

La création d'une paire électron-trou prélève au réseau une énergie de l'ordre de $(\epsilon_{cp} - \epsilon_{vp})$ tandis que le passage d'un électron du bas de la bande de conduction du semi-conducteur P au niveau de Fermi du métal entraîne la cession au réseau d'une énergie de l'ordre de $(\epsilon_{cp} - \epsilon_f)$. En faisant le bilan énergétique, le réseau a dû céder une énergie de l'ordre de $(\epsilon_f - \epsilon_{vp})$. La jonction refroidit aussi.

Dans un second cas, quand le courant traverse du semi-conducteur P vers le N, les électrons allant du semi-conducteur N au métal cèdent une énergie de l'ordre de $(\epsilon_{cn} - \epsilon_f)$. La

2.3 Rendement des Systèmes Thermoélectriques

jonction chauffée. A la jonction Métal – P, les électrons arrivant du métal passent dans la bande de conduction du semi-conducteur. Un déséquilibre est ainsi créé ; il en résulte une recombinaison entre ces électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence qui arrivent à la jonction du fait du courant. En faisant, comme dans le cas qui précède, le bilan énergétique de l'opération, on s'aperçoit que le réseau reçoit une énergie égale à $(\varepsilon_f - \varepsilon_{vp})$. La jonction chauffée [21].

2.2.3 L'Effet Thomson

En 1851, le physicien William Thomson montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est que ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction ; en d'autres termes, l'effet Thomson définit une chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique I traverse une région d'un matériau ayant un gradient de température [24].

Dans chaque segment dX du matériau, le gradient du flux thermique est donné par :

$$\frac{dQ}{dX} = \tau \times I \frac{dT}{dX} \quad (2.5)$$

Où X est la coordonnée spatiale et τ le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\tau_a - \tau_b = T \times \frac{d\alpha_{ab}}{dT} \quad (2.6)$$

Les trois coefficients absolus sont liés par la relation :

$$\pi = \tau \times \alpha \times T \quad (2.7)$$

2.3 Rendement des Systèmes Thermoélectriques

Le phénomène thermoélectrique est considéré réversible car il n'entraîne pas en lui-même de pertes thermodynamiques. Cependant, en pratique, il est toujours accompagné par des effets irréversibles comme la résistance électrique ou effet Joule et la conduction thermique. Aussi, il apparaît que le rendement d'un système thermoélectrique en génération ou réfrigération peut être exprimé par la différence entre les coefficients de Seebeck du couple et sa résistance électrique et thermique. Ainsi, ces effets qui entraînent des pertes thermodynamiques sont en parallèle les vecteurs directeurs du phénomène thermoélectrique, c'est

2.3 Rendement des Systèmes Thermoélectriques

pour ça que dans ce qui suit, nous avons choisi de négliger (seulement) les pertes et considérer le phénomène réversible [23].

Pour fabriquer un module thermoélectrique, deux matériaux sont nécessaires : la performance du dispositif étant d'autant plus importante que la valeur de la différence des coefficients de Seebeck de chaque matériau est grande, on utilise le plus généralement des couples semi-conducteurs. L'un des matériaux est un semi-conducteur de type p (présentant un coefficient de Seebeck positif) l'autre de type n (présentant un coefficient de Seebeck négatif).

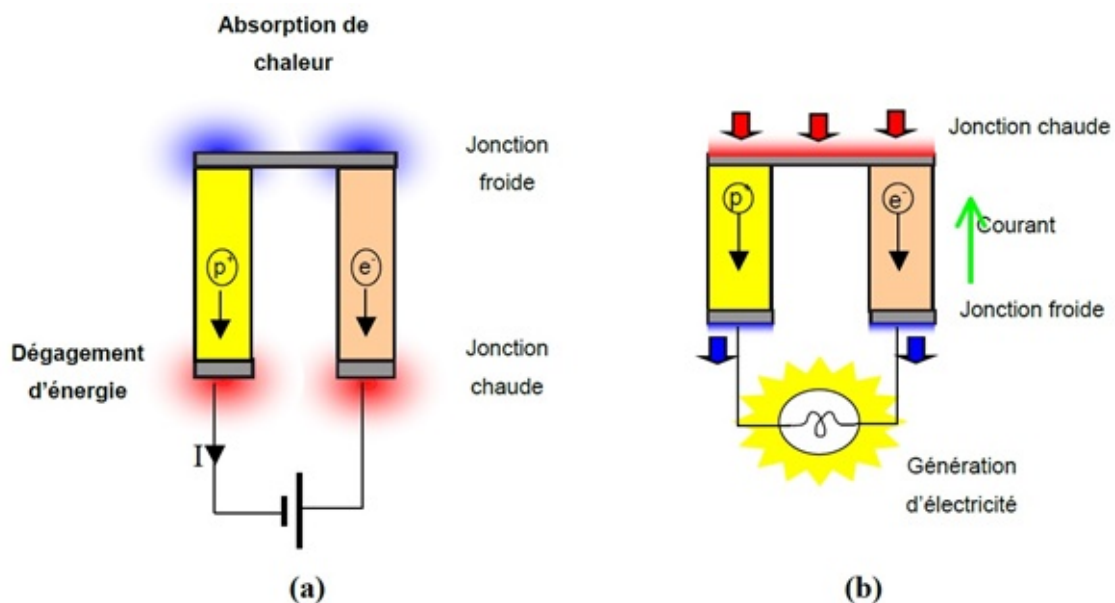


Figure 2.4 – Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : a) Réfrigération b) Génération [22].

Du fait de la réversibilité du processus, ce type de module peut être utilisé de deux manières. Si l'on considère le dispositif représenté par la figure 2.4.a : lorsqu'un courant passe à travers le couple de matériaux, la chaleur est absorbée au niveau de la jonction froide avant d'être dissipée au niveau de la jonction chaude. La capacité de refroidissement est proportionnelle au courant imposé.

Si l'on considère le dispositif représenté par la figure 2.4.b : lorsqu'un gradient de température est imposé, le module va être traversé par un flux de chaleur produisant un courant proportionnel au gradient de température appliqué entre la jonction chaude et la jonction froide.

2.3.1 Application en Mode Génération de Courant

La génération d'électricité a trouvé ses premières applications dans l'espace. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes : « Radio-isotope Thermoelectric Generators » ou RTG. Les sondes spatiales Galileo et Ulysse, par exemple, utilisent ce type de dispositif pour l'alimentation électrique de leurs instruments.

L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale. En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie : par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Cette application donne lieu, depuis plusieurs années, à de nombreuses recherches insufflées par de grands groupes automobiles [22].

Un convertisseur thermoélectrique est un moteur fonctionnant à la chaleur, et comme tous les moteurs thermiques, il obéit aux lois de la thermodynamique. Comme mentionné plus haut, en considérant le convertisseur travaillant de façon réversible (c'est-à-dire sans pertes de chaleur), son rendement (ou efficacité) est défini par le rapport de la puissance électrique produite et la chaleur absorbée à la jonction chaude. Dans le but de faciliter le calcul théorique du rendement du système, nous prendrons en compte un convertisseur constitué d'un semi-conducteur dopé n et un autre p.

Le rendement du système est donné par la relation :

$$\phi = \frac{\text{puissance électrique produite}}{\text{énergie thermique absorbée}}$$

Si l'on considère les conductivités thermique et électrique et le coefficient de Seebeck des deux semi-conducteurs constants, et la résistance aux jonctions chaude et froide négligeable devant la résistance totale due à l'effet Joule, l'expression du rendement devient :

$$\phi = \frac{I^2 R}{\alpha_{np} I T_c = \lambda (T_c - T_f) - \frac{1}{2} I^2 R} \quad (2.8)$$

Où :

α_{np} Coefficient de Seebeck du système.

T_c Température chaude, T_f température froide.

I Intensité du courant, R résistance totale du système et λ conductivité thermique du système.

Le rendement du système thermoélectrique dépend du gradient de température de tra-

vail. Bien évidemment, l'augmentation du gradient de chaleur entraîne l'augmentation de la chaleur disponible opérante dans la conversion, c'est ainsi qu'une grande différence entre T_c et T_f est souhaitable pour élever le rendement du système thermoélectrique [27].

2.3.2 Application en Mode Réfrigération

De nombreux systèmes de réfrigération portables utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques. Le principal avantage par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs.

De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement. Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts ne les rendent pas attractifs d'un point de vue commercial. Une recherche importante doit donc être envisagée afin de trouver des matériaux thermoélectriques performants capables de concurrencer les systèmes actuels .

Le rendement de n'importe quel système frigorifique est généralement exprimé par son coefficient de performance. Il est donné par le rapport entre la puissance de refroidissement produite et le taux d'énergie électrique apporté au système. La figure 4.2.a illustre un circuit thermoélectrique idéal de refroidissement simplifié, comme ce fut le cas pour la génération d'énergie. Le circuit est identique au précédent, mais dans ce cas-ci, un courant électrique traverse le thermocouple (couple de semi-conducteurs) et la chaleur est pompée depuis la jonction froide vers la jonction chaude. Si la température de la jonction chaude est supérieure à la température de la jonction froide, le système est en mode réfrigération.

Suite à l'effet Peltier, le taux de la chaleur pompée à la jonction chaude est donné par $\pi_{ab} I$. En utilisant la relation de Kelvin :

$$\alpha_{\alpha b} = \frac{\pi_{\alpha b}}{T_c} \quad (2.9)$$

Où $\alpha_{\alpha b}$ est le coefficient de Seebeck du thermocouple. Ainsi, on peut écrire que :

$$\pi_{\alpha b} I = \alpha_{\alpha b} (T_M - \Delta T/2) \times I \quad (2.10)$$

Où T_M est la température voulue, et $\Delta T = T_c - T_f$.

L'effet de refroidissement à la jonction source est contré par la chaleur dégagée par effet Joule à travers le matériau thermoélectrique et par la chaleur transportée en conduction thermique depuis la jonction chaude vers la froide. La quantité totale de la chaleur de Joule voyage vers les deux jonctions équitablement. Ainsi, en négligeant l'effet Thomson, le taux

2.4 La Facteur de Mérite des Matériaux Thermoélectriques

d'absorption de chaleur Q_{ab} depuis la jonction froide est donné par :

$$Q_{ab} = \alpha_{ab} T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - \lambda (T_c - T_f) \quad (2.11)$$

Quant à la puissance électrique P apportée au système :

$$P = \alpha_{ab} \Delta T I + I^2 R \quad (2.12)$$

R résistance électrique en série, K conductivité thermique en parallèle et I intensité du courant injecté.

On utilise la différence de potentiel appliquée au système dans le but de contrer la résistance électrique du matériau thermoélectrique et pour équilibrer la tension de Seebeck résultante de la différence de température entre les deux jonctions [27].

Le rendement d'un système thermoélectrique en mode réfrigération est calculé par son COP (Coefficient Of Performance) ou η , défini par :

$$COP = \eta = \frac{\text{chaleur absorbée}}{\text{puissance électrique injectée}} = \frac{\alpha_{ab} T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - \lambda (T_c - T_f)}{\alpha_{ab} \Delta T I + I^2 R} \quad (2.13)$$

2.4 La Facteur de Mérite des Matériaux Thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient de Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1} m^{-1}$)
- La conductivité thermique ($W/m.K$)

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

2.4 La Facteur de Mérite des Matériaux Thermoélectriques

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation :

$$ZT = T \alpha^2 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (2.14)$$

Avec T la température absolue (en Kelvin), α le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique et λ la conductivité thermique.

Le coefficient de mérite ZT est d'autant plus grand que le coefficient de Seebeck α est élevé. Il est proportionnel au rapport de la conductivité électrique σ à la conductivité thermique λ [26].

Le rendement d'un matériau en mode génération de courant et le coefficient de performance en mode réfrigération COP ou η sont directement liés à la valeur de ZT . Comme mentionné dans la section précédente, η est définie comme le rapport entre la chaleur absorbée et la puissance du courant injecté, en utilisant la définition du facteur de mérite dans cette relation, on obtient :

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \times \frac{\sqrt{(1 + ZT)} - T_c/T_f}{\sqrt{(1 + ZT)} + 1} \quad (2.15)$$

De même, puisque le rendement en mode génération de courant est défini comme étant le rapport entre la puissance électrique produite et l'énergie thermique absorbée :

$$\phi = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{(1 + ZT)} - 1}{\sqrt{(1 + ZT)} + T_f/T_c} \quad (2.16)$$

Où :

$$T = \frac{(T_c + T_f)}{2}$$

Z le facteur de mérite, T_c la température chaude et T_f la température froide [24].

La figure 2.5 montre l'évolution de ZT au cours des cinq dernières décennies. Depuis les années cinquante, l'amélioration du facteur de mérite a été au cœur des efforts dans la recherche scientifique. Malgré cela, il faudrait augmenter ZT d'un facteur $\approx 1,5$ pour que le rendement des systèmes thermoélectriques rivalise avec celui des systèmes de réfrigération à grande échelle. D'où l'importance de la caractérisation des propriétés concernées.

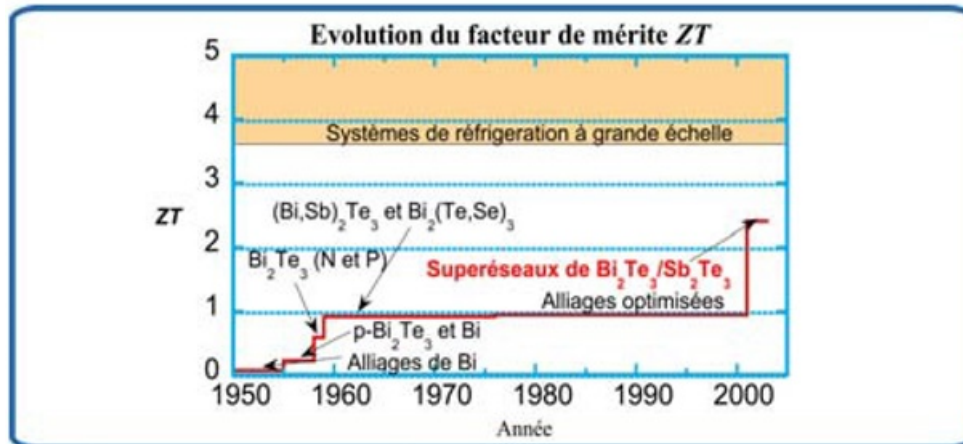


Figure 2.5 – Histogramme de ZT à la température ambiante [21].

2.5 Mesure des Paramètres Thermoélectriques

2.5.1 Conductivité Thermique

La conductivité thermique est de loin la propriété la plus difficile à mesurer correctement. λ est typiquement $< 2W/m.K$ pour un bon matériau thermoélectrique, ce qui risque de privilégier des chemins de plus haute conductivité pour un flux de chaleur autres que l'échantillon lui-même ; par exemple pertes par convection-radiation, ou fuites à travers les thermocouples. Cela peut se traduire par une incertitude importante sur le flux traversant l'échantillon.

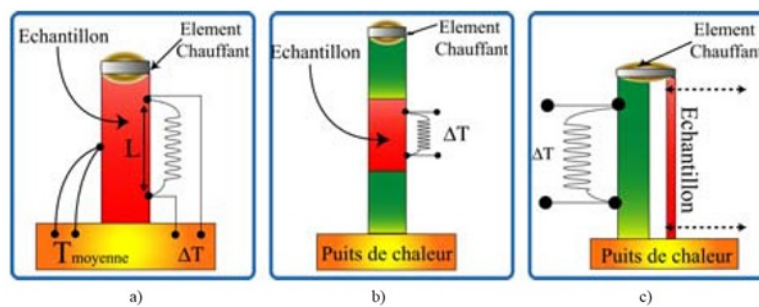


Figure 2.6 – Méthodes du régime permanent : a) directe b) série c) parallèle [21].

- Méthode Directe

La méthode la plus répandue pour la mesure de λ dans les matériaux massifs, est la méthode du régime permanent. La figure 2.6.a en montre le principe de base. Une extrémité de

2.5 Mesure des Paramètres Thermoélectriques

l'échantillon est couplée à un puit de chaleur et l'autre à un élément chauffant. Ce dernier est typiquement une résistance chauffante. La puissance dissipée sur la résistance donne naissance à un flux de chaleur qui traverse l'échantillon. Un thermocouple différentiel mesure le gradient de température induit dans l'échantillon sur une distance L . La conductivité de l'échantillon s'écrit donc :

$$\lambda_{ech} = \frac{Q_{RE} \times L_{ech}}{A_{ech} \Delta T} \quad (2.17)$$

Où Q_{RE} et A_{ech} sont le flux de chaleur en régime permanent et la section de l'échantillon. L'incertitude sur λ_{ech} est principalement liée à la détermination de Q_{RE} , due aux pertes de chaleur

- Méthodes Comparatives

Ces méthodes déterminent λ par rapport à un matériau étalon. Elles sont indiquées quand les conductivités de l'étalon et l'échantillon sont comparables. La figure 2.6.b montre le principe de la méthode en série. Le matériau à identifier est mis en série avec un matériau connu. Les gradients de température sur l'échantillon et l'étalon sont utilisés pour identifier λ . Si les sections sont identiques, la conductivité s'écrit :

$$\lambda_{ech} = \frac{\lambda_{et} (\frac{\Delta T}{\Delta x})_{et}}{(\frac{\Delta T}{\Delta x})_{ech}} \quad (2.18)$$

Où λ_{ech} et λ_{et} sont les conductivités de l'échantillon et l'étalon. $(\Delta T/\Delta x)_{ech}$ et $(\Delta T/\Delta x)_{et}$ sont les gradients de température sur l'échantillon et l'étalon.

Il existe une autre méthode comparative, la méthode parallèle explicitée dans la figure 2.6.c, où l'échantillon est mis thermiquement en parallèle avec l'étalon. Cette méthode s'avère très pratique quand les dimensions de l'échantillon sont réduites ; par exemple les fibres, nanotubes etc. Sur ce genre d'échantillons, il est difficile de fixer des thermocouples, et encore plus de déterminer le flux de chaleur provenant d'un élément chauffant. C'est pourquoi on préfère déterminer la conductance thermique du système équivalent. En effet, on relève le gradient sans ΔT_{et} et avec échantillon ΔT_{ech+et} . On en déduit la conductivité inconnue :

$$\lambda_{ech} = \frac{L_{ech}}{A_{ech} Q} (\Delta T_{ech+et} - \Delta T_{et}) \quad (2.19)$$

Où L_{ech} et A_{ech} sont la longueur et la section de l'échantillon et Q le flux provenant de l'élément chauffant. Malheureusement, les méthodes comparatives transmettent l'incertitude de la conductivité de l'étalon à celle de l'échantillon [21].

2.5.2 Coefficient de Seebeck α

Le coefficient de Seebeck est défini comme le rapport entre la tension prélevée aux bornes d'un matériau en circuit ouvert et le gradient de température imposé entre les extrémités du matériau.

Trois configurations pour la mesure du coefficient de Seebeck sont montrées dans la figure 2.7 ; les deux premières décrivent des bancs essentiellement identiques à ceux pour la mesure de la conductivité thermique avec la méthode du régime permanent. Deux thermocouples cuivre-constantan mesurent le gradient de température ; de plus, les fils en cuivre des thermocouples servent aussi à mesurer la tension thermoélectrique.

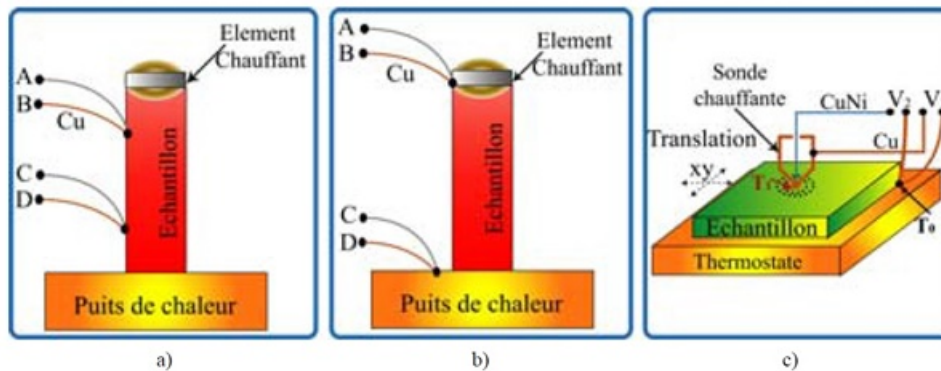


Figure 2.7 – Configuration de mesure du coefficient de Seebeck : a) Thermocouples sur l'échantillon b) Thermocouples sur le puit de chaleur et l'élément chauffant c) Mesure avec résolution spatiale [21].

C'est une pratique conseillée, faire varier le gradient de température ΔT et définir la f.é.m de Seebeck comme :

$$\alpha = \frac{dV_{BD}}{d(\Delta T)} \quad (2.20)$$

Où V_{BD} est la tension entre les bornes de cuivre des thermocouples ; ceci permet de compenser partiellement les différences entre les thermocouples. Il faut également remarquer que ces configurations donnent le coefficient de Seebeck par rapport au cuivre. Le coefficient de Seebeck du cuivre $\approx 2\mu V/K$ doit être ajouté de manière à obtenir celui de l'échantillon.

Dans la première approche, les thermocouples sont directement fixés sur l'échantillon. La température au point de contact risque d'être affectée, à cause des fuites dans les fils du thermocouple. Ceci n'est pas un désavantage en soi mais, s'il y a un gradient entre la jonction du thermocouple et la surface de l'échantillon, provoqué par une résistance thermique

2.5 Mesure des Paramètres Thermoélectriques

de contact non-négligeable entre le thermocouple et l'échantillon, ou encore par un flux important vers les thermocouples, la température estimée ne correspondra pas tout à fait à la température de surface de l'échantillon. Malheureusement, ce problème est exacerbé quand la conductivité thermique de l'échantillon est faible, ce qui est le cas pour les matériaux thermoélectriques. Pour minimiser ces sources d'erreurs, les fils des thermocouples doivent être le plus minces possible, et de préférence, le cuivre doit être remplacé par un matériau de conductivité thermique moindre.

Pour la caractérisation des matériaux thermoélectriques, il est parfois préférable d'adopter la configuration de la figure 2.7.b. Les thermocouples sont cette fois fixés sur les puits de chaleur et à l'élément chauffant, qui sont souvent en cuivre, ou en tout cas possèdent une conductivité thermique plus grande que l'échantillon. Si l'échantillon est soudé des deux côtés, on peut être certain de mesurer les bonnes différences de potentiel et température.

La figure 2.7.c présente une configuration permettant la mesure de α sur des petits volumes de matériau, tout en étant sensibles à ses inhomogénéités. Une sonde chauffante dont la pointe est un thermocouple, est en contact superficiel avec l'échantillon. Un deuxième thermocouple est fixé à l'échantillon loin de la sonde. La sonde balaye la surface de l'échantillon. En mesurant les tensions entre les thermocouples V_1 et V_2 , on peut obtenir la valeur locale de $\alpha(x, y)$, sans se soucier de la valeur du gradient de température ($T_1 - T_0$).

$$\alpha(x; y) = \frac{V_1}{V_2(x; y) - V_1} \alpha_{\frac{Cu}{CuNi}} + \alpha_{Cu} \quad (2.21)$$

Où $\alpha_{Cu/CuNi}$ est le coefficient de Seebeck du thermocouple sonde et α_{Cu} celui du cuivre [21].

2.5.3 Résistivité Electrique ρ

Bien que la mesure de la résistivité électrique soit un exercice plutôt banal de nos jours, il pose des problèmes particuliers dans le cas des matériaux thermoélectriques. En effet, le passage du courant produit de la chaleur Peltier aux interfaces, provoquant des gradients de température sur le matériau étudié. Une f.é.m Seebeck proportionnelle au gradient de température sera donc superposée à la tension résistive dans tous les cas que nous négligerons. Pour un échantillon de section S et de largeur L , dans des conditions isothermes, la résistivité électrique ρ s'écrit

$$\rho = \frac{SR}{L} \quad (2.22)$$

Où R est la résistance électrique de l'échantillon. Ceci bien entendu, si l'on considère qu'il n'y a pas de contribution due aux contacts électriques dans la valeur de la résistance.

2.5 Mesure des Paramètres Thermoélectriques

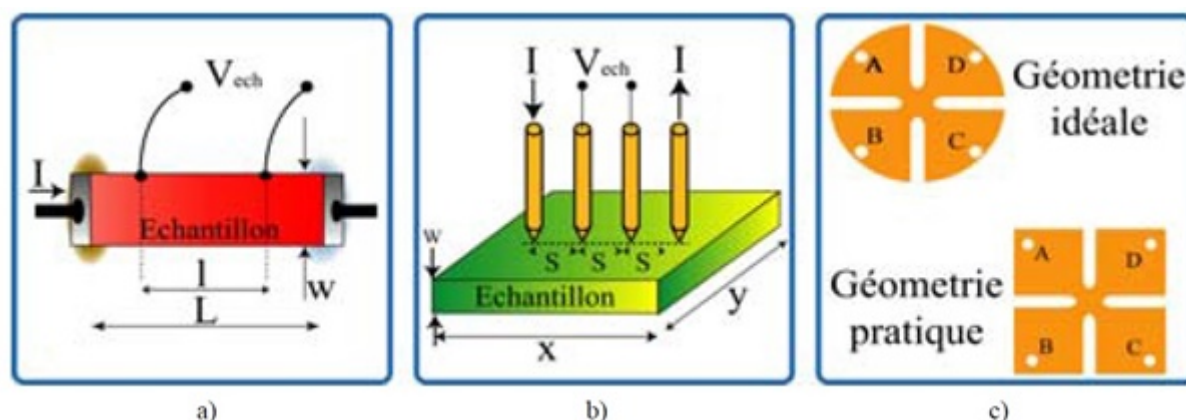


Figure 2.8 – Configuration de mesure de la résistivité électrique : a) Classique b) Couches minces c) Méthode Van der Pauw [21].

Typiquement, les échantillons de matériaux thermoélectriques possèdent une résistance de l'ordre de quelques milli-ohms. En conséquence, les contacts doivent être impérativement de bonne qualité, si on veut ignorer les effets thermoélectriques. En pratique, ce problème peut être résolu en utilisant une configuration de mesure à quatre fils comme dans la figure 2.8.a. le courant électrique est amené par des électrodes couvrant toute la surface latérale de l'échantillon. Deux électrodes fines sont directement fixées sur le corps de l'échantillon, afin d'éviter toute chute de tension due aux contacts. A moins que l'on soit sûr que les extrémités de l'échantillon sont équipotentielles, la position des électrodes doit être telle que : $(L - l) > 2w$ afin de s'assurer que les surfaces sont équipotentielles à ces endroits. La résistivité électrique est donc :

$$\rho = \frac{AV_{ech}}{II} \quad (2.23)$$

La figure 2.8.b montre une variante de la technique à quatre fils, adaptée pour la caractérisation de couches minces. Quatre électrodes sont espacées d'une distance identique « s » les unes des autres. Les dimensions caractéristiques de la couche sont x, y, et w respectivement. La résistivité électrique est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{V_{ech}w}{I} C_1(x/y) C_2(x/y) \quad (2.24)$$

Où C_1 est un facteur de correction dépendant des dimensions dans le plan, et C_2 est un facteur dépendant du rapport de l'épaisseur et de la distance entre les électrodes.

La méthode de Van der Pauw est aussi utilisée pour la caractérisation de couches minces et échantillons de taille réduite. La figure 2.8.c en montre la géométrie idéale –mais difficile

2.5 Mesure des Paramètres Thermoélectriques

à construire- et celle qui est plus souvent utilisée. L'erreur de mesure est d'autant plus petite que la surface centrale de la croix est réduite. La résistivité électrique s'écrit dans ce cas-là :

$$\rho = \frac{\pi t (R_{AB.CD} + R_{BC.DA})}{2 \ln 2} \times f \quad (2.25)$$

Où t est l'épaisseur de la couche, $R_{AB.CD}$ est définie comme :

$$R_{AB.CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.26)$$

Où V_{CD} est la tension entre les bornes C et D , quand le courant I_{AB} circule de la borne A vers la B . Par analogie :

$$f_R = \frac{R_{AB.CD}}{R_{BC.DA}} \quad (2.27)$$

Quand $R > 1$, alors :

$$\frac{f_R - 1}{f_R + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left(\frac{e^{\ln(\frac{2}{f})}}{2} \right) \quad (2.28)$$

Quand les quatre bornes sont parfaitement symétriques, $f = 1$ l'équation devient :

$$\rho = \frac{\pi t R_{AB.CD}}{\ln 2} \quad (2.29)$$

SKUTTERUDITES BINAIRES

3.1 Introduction et Historique

Les recherches intensives menées de part le monde au cours de ces dernières décennies ont abouti à de fructueuses découvertes aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs propriétés et ont contribué massivement au nouvel essor que connaît la thermoélectricité à l'heure actuelle. Parmi les composés les plus prometteurs, les skutterudites occupent une place de choix. En effet, constituée de neuf composés binaires, cette famille offre de multiples possibilités d'optimisation des performances par le biais de solutions solides mais c'est avant tout leur qualité de structure ouverte qui leur confère le principal avantage puisque de nombreuses substitutions et insertions d'éléments sont réalisables [28].

3.2 Structure cristalline et liaisons

Les skutterudites tiennent leur nom du village minier de Skutterud (Norvège) où elles furent découvertes en 1845 sous la forme des triarséniure de cobalt CoAs_3 . Leur structure cubique centrée du skutterudites fut identifiée bien plus tard par Oftedal (1928) [29]. Les composés binaires skutterudites sont au nombre de neuf. Leur formule chimique est souvent notée MX_3 où M est un métal de transition (Co , Rh ou Ir) et X est un pnictogène (P , As ou Sb). Ils cristallisent dans le groupe d'espace $Im\bar{3}$ (n° 204). La maille élémentaire comporte 32 atomes (8 atomes M en position c et 24 atomes X en position g). Elle se divise en huit sous-réseaux cubiques simples de côté $a/2$ (a étant le paramètre de maille) constitués par les atomes M où, dans six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X sous forme de complexe plan X_4 pratiquement carrés comme le montre la figure 3.1a. Deux des huit petits cubes restent donc vides donnant lieu à deux cavités ou cages (dont le centre est à la position cristallographique 2a) par maille élémentaire. Notons que la structure skutterudite est à rap-

procher de la structure pérovskite cubique ReO_3 , (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), dans laquelle les complexes O_4 forment un plan carré.

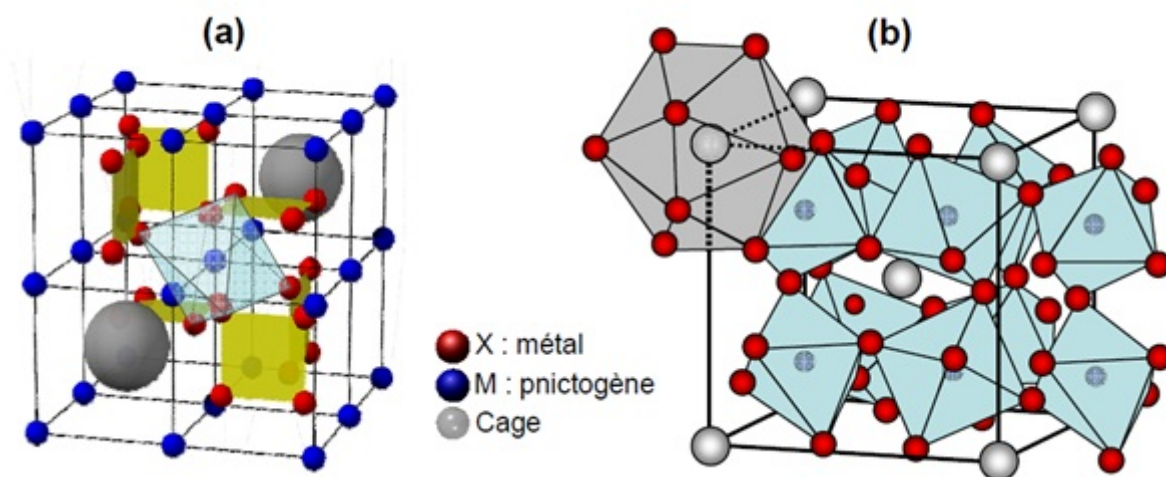


Figure 3.1 – Structure cristalline d'une skutterudite. (a) les atomes M forment huit sous réseaux cubiques simples (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restants sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique. (b) La maille élémentaire est ici centrée sur une position 2a. Elle met en évidence les polyèdres de coordination ainsi que les sites possibles d'insertion atomique. Les atomes X forment des octaèdres tiltés, liés entre eux par leurs sommets. Les cages sont formées par des icosaèdres [29]

Si l'on considère maintenant l'environnement atomique immédiat des atomes métalliques M , une autre manière de décrire la structure se dessine. En effet, leurs plus proches voisins sont 6 atomes pnictogènes X composant un octaèdre irrégulier. D'un point de vue global, la structure peut donc être visualisée comme un arrangement infini dans les trois directions de l'espace d'octaèdres MX_6 tiltés liés par leurs sommets (Figure 3.1b). Cette seconde manière de décrire la structure skutterudite permet aussi de mieux discerner les cages icosaédriques constituées par les pnictogènes X . Nous verrons plus tard qu'elles peuvent accueillir des atomes hôtes en leur centre. Ces particularités structurales sont caractéristiques des skutterudites. La maille élémentaire est donc naturellement identifiée par la formule $2M_8X_{24}$ ou $2(M_4(X_4)_3)$ où $(X_4)_3$ représente les cavités. Dans la pratique, ce composé est plus communément désigné par une demi-maille élémentaire soit M_4X_{12} .

La structure des composés binaires MX_3 peut être construite grâce aux données cristallographiques, soit, lorsque l'origine du réseau direct est centrée sur la position 2a, à partir du

3.2 Structure cristalline et liaisons

paramètre de maille, a , et des paramètres de position réduits y, z qui précisent l'emplacement des sites 24g des atomes X (Figure 3.2).

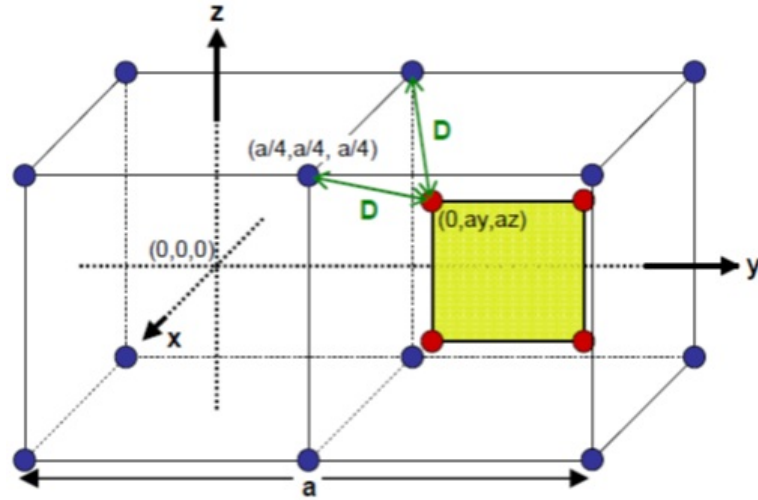


Figure 3.2 – Schéma précisant les coordonnées atomiques et les distances entre atomes $D_{(M-X)}$, $d_{1(X-X)}$, $d_{2(X-X)}$ [28].

Les atomes métalliques M sont représentés en bleu et les pnictogènes X sont en rouge. Les distances interatomiques $M-X$ et $X-X$ sont courtes et ont un caractère fortement covalent du fait de la différence d'électronégativité réduite entre les atomes. La distance $M-M$ est suffisamment grande pour que le degré de liaison soit faible

Les paramètres de position ainsi que les trois distances interatomiques minimales $D_{(M-X)}$, $d_{1(X-X)}$ et $d_{2(X-X)}$ sont indiqués sur la figure 3.2. Ces dernières sont définies par [29] :

$$D_{(M-X)} = a \left[\left(\frac{1}{4} \right)^2 + (y - \frac{1}{4})^2 + (z - \frac{1}{4})^2 \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

où :

$$d_{1(X-X)} = 2az$$

$$d_{2(X-X)} = a(1-2y)$$

$$\text{avec } \frac{1}{4} \leq y \leq \frac{1}{2} \text{ et } 0 \leq z \leq \frac{1}{4}$$

Tableau 3.1 – Caractéristiques cristallographiques du composé binaire CoSb3

Groupe d'espace		$Im\bar{3}$
Densité		7,64
paramètre de maille a (Å°)		9,036 d'après Puyet [30]
$D_{(M-X)}$ (Å°)		2,520
$d_{1(X-X)}$ (Å°)		2,891
$d_{2(X-X)}$ (Å°)		2,982
Rayon des cages (Å°)		1,892
Atome / Site cristallographie	Position	Coordination
Co : 8 c	1/4 1/4 1/4	6 octaédrique
Sb : 24 g (0, y, z)	0 0,335 0,160	4 tétraédrique

Lorsqu'il identifia la structure skutterudite, Oftedal prédit une configuration en plan carré des atomes pnictogènes X (égalité des distances d_1 et d_2) conduisant à la relation dite d'Oftedal [29] :

$$2(y + z) = 1 \quad (3.2)$$

En supposant une coordination octaédrique régulière des atomes métalliques M, les paramètres de position y et z doivent en outre vérifier :

$$y(2z - 1) = z - 3/8 \quad (3.3)$$

La résolution des deux équations précédentes conduit à $y = z = \frac{1}{4}$, condition qui signifierait que la structure bascule de la structure skutterudite à la structure pérovskite ReO_3 de plus haute symétrie décrite plus haut. Or, dans la nature, ce passage n'est jamais observé et pour cause, cette transformation serait bien trop coûteuse en énergie. Rundqvist et Ersson [31] ont apporté quelques éclaircissements sur ces points. En effet, s'éloigner de la relation d'Oftedal est défavorable à la formation des liaisons X – X et une distorsion des octaèdres parfaits MX_3 serait clairement néfaste aux liaisons M – X. Par contre, y satisfaire strictement imposerait une taille si grande aux plans carrés que les liaisons entre pnictogènes ne seraient possibles que si la distance M – X devenait extrêmement grande elle aussi. Par conséquent, plutôt que de violer une seule de ces deux relations, il est préférable énergétiquement de ne satisfaire à aucune d'entre elles. Le compromis réside alors en une légère distorsion des octaèdres. Les atomes X ainsi déplacés forment alors des plans rectangulaires plutôt que carrés. La figure 3.3 permet d'apprécier les écarts à la relation d'Oftedal et à la symétrie parfaitement octaédrique pour les composés binaires.

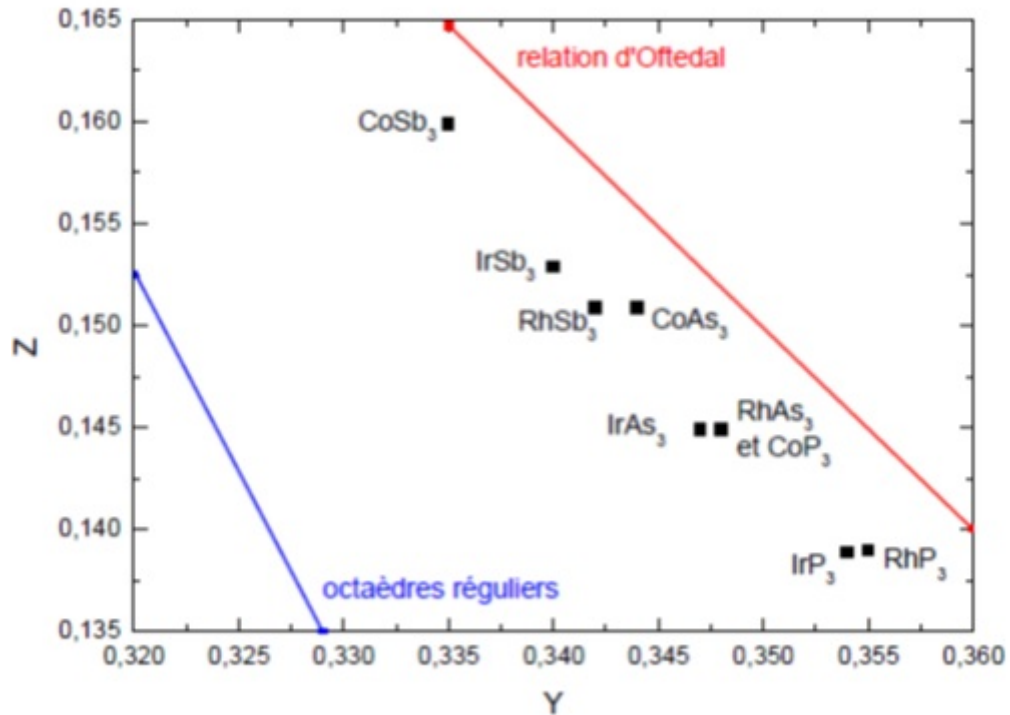


Figure 3.3 – Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d’Ofstedal (équation 3.2) et à la symétrie octaédrique (équation 3.3) d’après Uher [32]

De cette structure et du schéma de liaisons établi par Dudkin [33] s’expliquent également quelques unes des propriétés physiques des skutterudites. L’anneau de pnictogènes X est considéré se tenir grâce aux liaisons σ formées entre chaque atome pentavalent (ns^2np^3). Deux de ses électrons de valence contribuent à la liaison avec les plus proches voisins pnictogènes ($X-X$) et les 3 autres se lient aux atomes métalliques les plus proches ($M-X$). Nous l’avons vu précédemment, chaque atome M est octacoordiné avec les atomes pnictogènes. Ces derniers participent donc pour $3 \times 1/2 \times 6 = 9$ électrons au complexe octaédrique MX_3 (chaque atome X participe à deux octaèdres d’où le facteur $1/2$). Cela correspond précisément au nombre d’électrons de valence engagé par l’atome métallique M ($3d^74s^2$) pour aboutir à la configuration électronique du gaz rare à 18 électrons, laquelle est à l’origine des comportements diamagnétiques (absence de spins non appariés) et semi-conducteurs de ces composés binaires. Du point de vue du métal M , celui-ci contribue pour $1/2 \times 6 = 3$ électrons pour former les liaisons avec les six voisins pnictogènes. Il en résulte une hybridation orbitale octaédrique d^2sp^3 caractéristique des liaisons $M-X$. L’appariement des six électrons non liés de l’atome M s’opère pour adopter la configuration bas spin d^6 et lui confère un état d’oxydation +3. De ce fait, le complexe M_4X_{12} compte au total 72 électrons de valence.

3.3 Propriétés de transport électrique

Les skutterudites binaires non dopées, en l'absence de sur-stoechiométrie ou de sous-stoechiométrie en antimoine, sont des semi-conducteurs de type p. Le tableau 3.2 résume leurs principales propriétés de transport électrique à température ambiante. Il semble que les propriétés électriques des binaires n'aient pas encore été toutes étudiées.

Tableau 3.2 – Mobilités électronique μ , concentration de porteurs $[P]$, résistivité électrique ρ et pouvoir thermoélectrique S des skutterudites binaires $CoSb_3$ [34, 35], $RhSb_3$ [36–38], $IrSb_3$ [38, 39], $CoAs_3$ [40, 41], $RhAs_3$ [38, 40, 42], CoP_3 [43–45] et RhP_3 [43] à 300 K.

	$CoSb_3$	$RhSb_3$	$IrSb_3$	$CoAs_3$	$RhAs_3$	$IrAs_3$	CoP_3	RhP_3	IrP_3
μ ($V.s.cm^{-2}$)	600 – 2000	10000	1400	1316	2000	?	500 – 750	745	?
$[P]$ (cm^{-3})	$10^{17} - 10^{19}$	$3 - 5.10^{19}$	1.10^{19}	$5,7.10^{19}$?	?	$3 - 4.10^{19}$	6.10^{19}	?
ρ ($m\Omega.cm$)	0,1 – 40	0,3 – 0,4	0,4	4 – 8,4	0,3 – 4	?	0,26 – 0,9	1,4	?
S ($\mu V.cm^{-1}$)	100 – 250	90	80	26	?	?	15 – 30	32	?

La propriété la plus remarquable des skutterudites binaires, qui a été à l'origine de l'intérêt qui leur est porté dans le domaine de la thermoélectricité, est la valeur très élevée de la mobilité des porteurs de charges qui atteint $2000 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans $CoSb_3$ et même $1.10^4 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans $RhSb_3$. Ces valeurs n'ont pas été expliquées à l'heure actuelle. Ces composés possèdent des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées, en accord avec leur état semi-conducteur. Les valeurs exceptionnelles de la mobilité des trous de conduction ayant pour corollaire des valeurs raisonnables de la conductivité électrique (pour des semiconducteurs), des facteurs de puissance $S^2\sigma$ élevés ont été rapportés dans la littérature.

Il est possible d'effectuer des dopages sur le site du métal de transition par des éléments de la colonne du fer ou du nickel ou sur le site du pnictogène par des éléments de la colonne de l'étain ou du tellure afin d'optimiser la concentration de porteurs de charge et d'obtenir des composés de type n comme de type p. Par exemple dans le cas de $CoSb_3$, il est possible d'obtenir un dopage de type p en substituant Co par Fe [46] ou Cr [35]. Le dopage de type n peut être obtenu par substitution du cobalt par Ni [47], Pd ou Pt [48] ou de l'antimoine par Te [49] ou Se [50]. Les mobilités électroniques pour les composés de type n, de l'ordre de $100 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, sont plus faibles que celles des composés de type p. Le dopage tend

3.4 Propriétés de transport thermique

à diminuer la résistivité électrique et le coefficient Seebeck en augmentant la concentration de porteurs de charge. La dispersion des données de la littérature concernant le pouvoir thermoélectrique de $CoSb_3$ s'explique ainsi par la difficulté de préparer des échantillons parfaitement non dopés, et par les écarts à la stoechiométrie induits notamment par les procédés de mise en forme à haute température [51].

3.4 Propriétés de transport thermique

Les composés de la famille des skutterudites possèdent des conductivités thermiques relativement faibles (voir tableau 3.3). Ceci est dû au grand nombre d'atomes dans la maille ainsi qu'au fait que celle-ci soit constituée en grande partie d'atomes lourds, notamment pour les skutterudites à base d'antimoine.

Tableau 3.3 – Conductivité thermique ($mW.cm^{-1}.K^{-1}$) à température ambiante de quelques skutterudites binaires MX_3 .

$CoSb_3$ [46, 51, 52]	$RhSb_3$ [51]	$IrSb_3$ [53]	$CoAs_3$ [54]	CoP_3 [43]
85-105	110	180	140	185

Cependant, bien que les skutterudites binaires présentent des facteurs de puissance $S^2\sigma$ très élevées, les meilleures figures de mérite ZT ne dépassent pas 0,3 dans la gamme 600K-800K dans des échantillons dopés de type n ou p ayant des concentrations de porteurs de charge optimales [46, 47]. Elles sont donc inférieures d'un facteur trois environ à celles de matériaux du type PbTe ou Zn_4Sb_3 [55]. Ceci est dû à une contribution beaucoup trop grande des vibrations du réseau à la conductivité thermique.

Cette prépondérance de la partie vibrationnelle de la conductivité thermique apparaît immédiatement comme un facteur limitant. L'utilisation de matériaux de la famille des skutterudites pour la génération de courant par effet thermoélectrique nécessite donc une augmentation de la diffusion des phonons, tout en gardant intactes les bonnes propriétés de transport électrique.

3.5 La méthode la plus utilisée pour l'élaboration du composé $CoSb_3$

La méthode utilisée pour élaborer le composé est résumée dans la figure 3.4. Le $CoSb_3$ a été synthétisé par la réaction directe des éléments constitutifs. Les poudres de Co (Rare Co.

3.5 La méthode la plus utilisée pour l'élaboration du composé $CoSb_3$

métallisée, Ltd., Japon, pureté 99,9 % at.%) et Sb (Rare métallique Co., Ltd., Japon, pureté 99,9999% at.%) ont été mélangées dans le rapport souhaité, sous vide dans une ampoule de silice et ensuite chauffée à 1073 K pendant 24 h. Une fois la réaction terminée, l'ampoule a été ouverte et les produits ont été broyés avec un mortier et un pilon en poudres fines. Pour les grosses particules de $CoSb_3$, les poudres obtenues ont été classées par un tamis en particules ayant des diamètres entre 32 et 63 μm . Pour les petites particules de $CoSb_3$, les poudres obtenues ont été broyées mécaniquement. La poudre de $CoSb_3$ (environ 10 g) a été placée dans un pot de zirconium d'un volume d'environ $45 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ avec 10 billes de zirconium de diamètre de 10 mm. Le pot a été rempli de gaz Ar. Le broyage mécanique a duré 20 h en utilisant un broyeur à boulets planétaires. Les grosses et les petites particules obtenues ont été pesées avec les rapports massiques souhaités de grosses particules aux petites particules de 100-x : x, où x = 0, 30, 70 et 100. Les poudres pesées ont été agitées dans de l'éthanol par ultrasons pendant 10 min. Des poudres sèches mélangées ont été obtenues après l'évaporation de l'éthanol. Les poudres mélangées ont été remplies dans une matrice de graphite et pressées à chaud à 923 K pendant 1 h sous un vide de 10^{-3} Pa et une pression de 50 MPa [56].

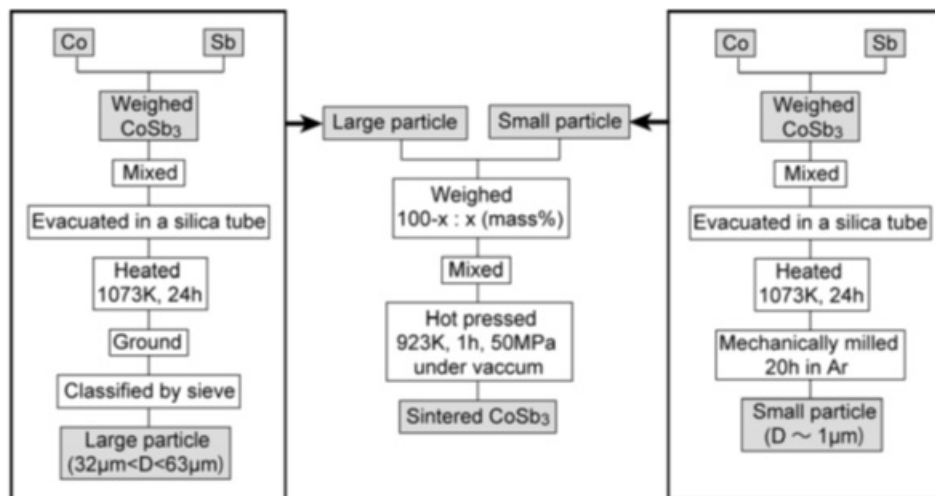


Figure 3.4 – Diagramme décrivant la procédure suivie pour préparer le composé $CoSb_3$ [56]

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

4.1 Introduction

Le but de ce travail est d'élaborer par la métallurgie des poudres le matériau thermoélectrique $CoSb_3$. Ces poudres seront échantillonnées et mélangées stœchiométriquement puis subiront un compactage à froid uniaxial à différentes pressions et un frittage en phase solide à différentes températures et durées pour l'obtention du matériau souhaité. Tout au long de l'élaboration, les poudres puis comprimés (après compactage) et enfin matériaux (après frittage) seront caractérisés selon diverses méthodes d'investigation dans le but de connaître les facteurs influençant l'élaboration d'un bon matériau thermoélectrique. La figure 4.1 montre les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation

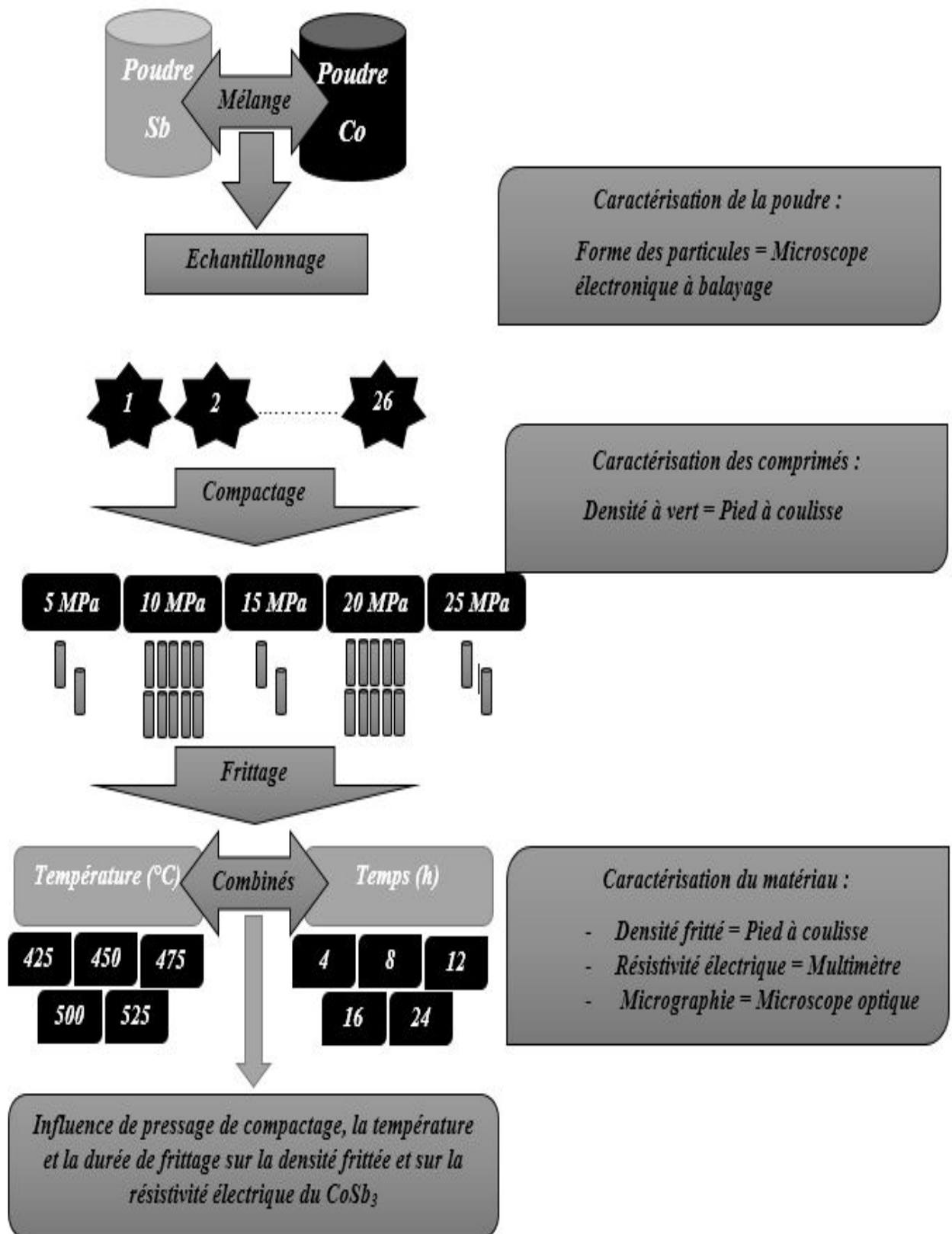


Figure 4.1 – Organigramme des manipulations.

4.2 Matériau Etudié

Les matériaux bruts dont nous disposons sont la poudre d'Antimoine et de Cobalt. Ces poudres ont été produites par l'entreprise américaine « SIGMA-ALDRICH Chemistry ».

Du point de vue quantitatif, la poudre d'Antimoine présente une pureté de 99,5% et un diamètre moyen de particule de 100 *mesh* équivalent à 149 μm . Cette poudre contient des traces de métaux ($\leq 6000.0 ppm$). Quant à la poudre de Cobalt, sa pureté est de 99,9% et son diamètre moyen de particule est inférieur à 150 μm .

Qualitativement, suite à l'investigation au Microscope Electronique à Balayage effectuée par la société américaine, les poudres de Cobalt et d'Antimoine ont apparues de forme irrégulière.

4.3 Préparation des poudres

4.3.1 Echantillonnage

Avant de commencer le compactage, il est nécessaire de préparer les échantillons, cette préparation consiste au mélange stœchiométrique des poudres de Cobalt et d'Antimoine de façon à obtenir après frittage la phase escomptée, c'est-à-dire le $CoSb_3$ ou phase δ . En raison de l'étroitesse du domaine de cette phase sur le diagramme d'équilibre binaire (Co-Sb) (comme montré dans la figure 4.2), la préparation des mélanges stœchiométriques est une étape sensible, c'est pour cela que nous décrivons précisément le dispositif et la méthode qui en ont fait le succès.

4.3 Préparation des poudres

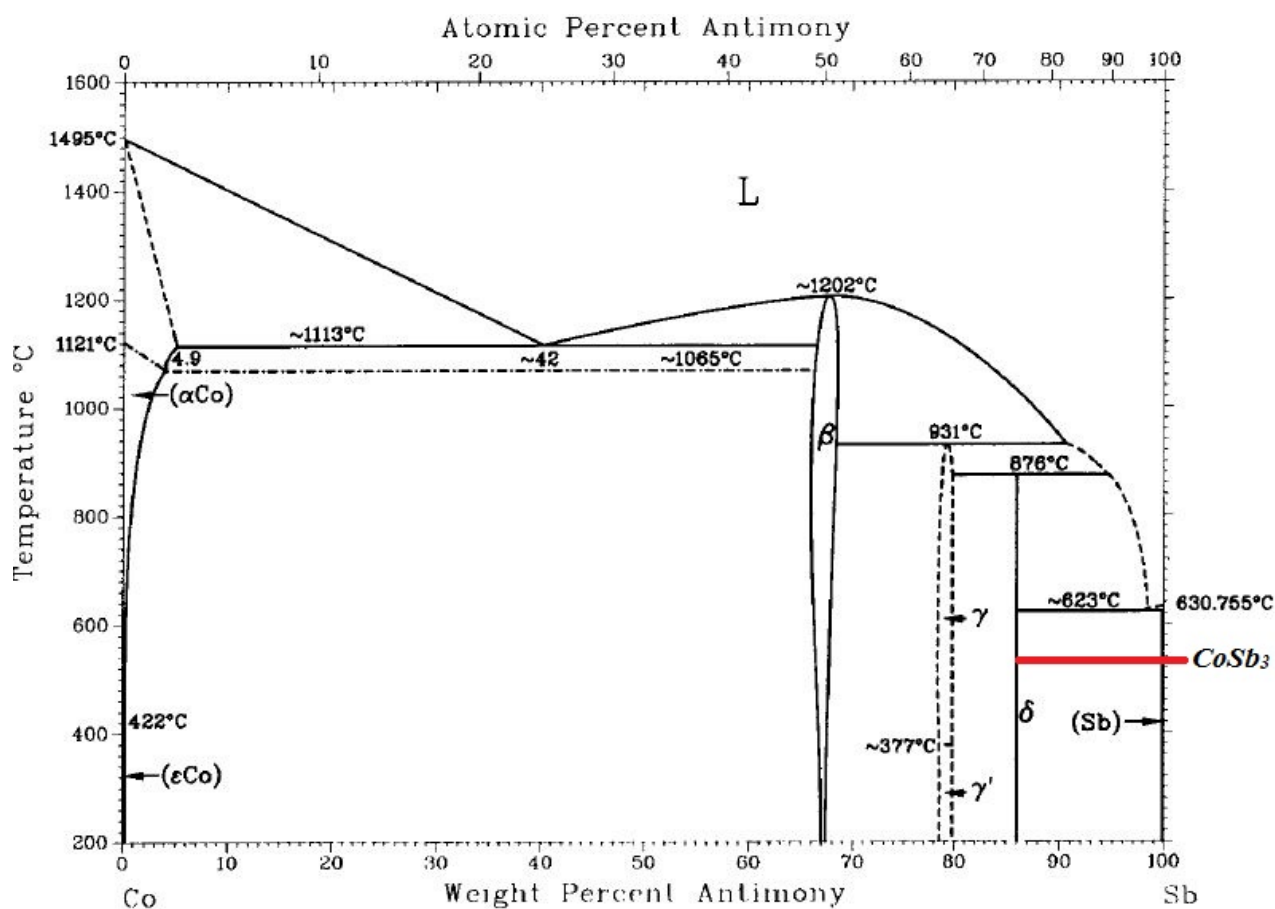


Figure 4.2 – Diagramme d'équilibre Cobalt-Antimoine [57].

D'abord, et avant de se lancer dans la pesée, nous avons déterminé les taux respectifs en masse, volume et atomes du Cobalt et de l'Antimoine dans la phase δ . En connaissant le rapport stœchiométrique de cette phase, nous avons tiré les valeurs qui sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif des ratios massique, atomique et volumique de Cobalt et d'Antimoine dans la phase δ .

	<i>Sb</i>	<i>Co</i>
Masse Atomique (<i>g/mol</i>)	121,76	58,93
Masse Volumique (<i>g/cm³</i>)	6,691	8,900
% atomique pour la phase δ	75%	25%
% massique pour la phase δ	86,11%	13,89%
% volumique pour la phase δ	89,18%	10,82%

4.3 Préparation des poudres

Après avoir pris connaissance du rapport massique dans la phase δ , nous avons déterminé les quantités exactes de masses à mélanger. Nous avons cherché à équilibrer entre le nombre d'échantillons potentiellement réalisables et leur taille (dans le souci de faciliter les manipulations), tout cela dans le but d'obtenir un échantillon exhaustif de matériaux $CoSb_3$ et d'économiser la quantité restreinte de poudre que nous avons à notre disposition. En choisissant un volume précis et en connaissant la masse volumique de la phase δ , nous avons déduit les masses respectives du Cobalt et de l'Antimoine. Le choix du volume s'est fait sur le critère de la facilité de manipulation. Puisque la matrice de compactage dont nous disposons est de forme cylindrique de diamètre $\phi = 1\text{cm}$, le seul paramètre sur lequel nous avons joué est l'épaisseur e du comprimé compacté.

En utilisant la relation suivante pour déterminer le volume de chaque comprimé :

$$V_{Comprimé} = \pi \times \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 \times e \quad (4.1)$$

Puis la relation de la masse volumique pour tirer la masse totale :

$$m_{Totale} = \rho_{Théorique} \times V_{Comprimé} \quad (4.2)$$

Et enfin, en utilisant les rapports massiques calculés précédemment, nous avons trouvé les masses respectives du Cobalt et de l'Antimoine :

$$m_{Co} = X_{m_{Co}} \times m_{Totale} = 13,89\% m_{Totale} \quad (4.3)$$

$$m_{Sb} = X_{m_{Sb}} \times m_{Totale} = 86,11\% m_{Totale} \quad (4.4)$$

C'est ainsi que nous avons pu procéder à la pesée des quantités nécessaire d'Antimoine et de Cobalt en utilisant une balance électronique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 – Tableau des masses de Cobalt et d'Antimoine nécessaire pour chaque échantillon.

	<i>Sb</i>	<i>Co</i>
Hauteur du comprimé (<i>cm</i>)	5	
Volume comprimé (<i>cm</i> ³)	0,393	
Volume respectif (<i>cm</i> ³)	0,350	0,042
Masse respective (<i>gr</i>)	2,343	0,378

En ayant choisi une épaisseur de 5cm , nous avons obtenus 26 échantillons utilisables.

4.3.2 Mélange

Dans le but de réaliser un mélange homogène de poudre de Cobalt et d'Antimoine, il est nécessaire de procéder à un mélange mécanique efficace. Le but de cette manœuvre est de mettre la poudre dans les meilleures conditions possibles avant le frittage et d'éviter de créer un matériau hétérogène.

- Polisseuse

Pour cela, nous avons utilisé la polisseuse manuelle comme dispositif de mélange. En collant une ampoule contenant une dose stœchiométrique de poudre de Cobalt et d'Antimoine sur le disque tournant, puis en enclenchant la rotation du dit disque, grâce aux vibrations et aux forces centrifuges, et en maintenant l'opération pendant 30 minutes, nous avons obtenu un mélange homogène de poudre de Cobalt et d'Antimoine.

4.4 Compactage

L'étape de compactage est la première étape de l'élaboration du système thermoélectrique $CoSb_3$ par la métallurgie des poudres. Nous allons introduire et décrire le dispositif expérimental et les méthodes utilisées durant cette étape.

Le compactage consiste en l'application d'une pression, exercée par un poinçon sur la poudre métallurgique, dans le but de la comprimer et de former un matériau solide appelé comprimé. Le paramètre du compactage est la pression de compactage. Il est important de noter que le comprimé formé est sous forme solide seulement grâce aux déformations subies par les particules des poudres, ainsi, le comprimé reste friable et n'est considéré réellement comme matériau solide qu'après l'opération de frittage où les particules se soudent entre elles.

Le compactage a été effectué au laboratoire de recherche du département de métallurgie à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Les échantillons ont subi un compactage à différentes pressions : 5, 10, 15, 20 et 25 MPa. Le choix de ces pressions a été fait de telle sorte que les échantillons compactés aux plus basses pressions (5 MPa) ne soient pas friables et ne risquent pas de s'effriter au cours des manipulations suivantes, et que ceux compactés aux plus hautes pressions ne se brisent lors de leur éjection. C'est ainsi, et de façon empirique que nous avons choisis ces cinq pressions.

Aussi, nous devons mettre en lumière un point important concernant la pression de compactage. La pression affichée par la presse (P_{Sys}) diffère de la pression réellement exercée sur l'échantillon (P_{Ech}) qui subit l'opération de compactage, en effet, la pression affichée est celle du fluide circulant dans le système hydraulique de la presse, ainsi, il est nécessaire de

faire une conversion pour connaître la pression réelle de compactage.

Cette conversion est assez simple à effectuer, comme le fluide hydraulique dans la presse circule à travers un tuyau (Jack Hose) de section circulaire (S_{Sys}), et en connaissant le diamètre de ce tuyau (Φ_{Sys}) et celui du comprimé, elle se fait de la manière suivante :

$$F_{Sys} = F_{Ech} \implies P_{Sys} \times S_{Sys} = P_{Ech} \times S_{Ech} \quad (4.5)$$

$$P_{Sys} \times \Phi_T = P_{Ech} \times \Phi_{Ech} \implies P_{Ech} = P_{Sys} \times \Phi_T / \Phi_{Ech} \quad (4.6)$$

Avec : $\Phi_T = 1/4\text{Inch} = 0,635\text{cm}$ et $\Phi_{Ech} = 1\text{cm}$

Voici un tableau récapitulant les résultats de l'étape de compactage.

Tableau 4.3 – Nombre d'échantillons compactés selon chaque pression exercée.

Nombre d'échantillons	Pression de compactage (système)	Pression de compactage (échantillon)
2	5	1,9
10	10	3,8
2	15	5,7
10	20	7,6
2	25	9,5

Il est important de noter que ces échantillons ont été répartis selon une logique qui permettra de mettre en exergue l'influence de la pression de compactage, de la température et de la durée de frittage sur les propriétés thermoélectriques du matériau. Plus loin dans ce chapitre, nous récapitulerons ces répartitions dans des tableaux.

Nous allons maintenant décrire le matériel utilisé pour la manipulation de compactage.

- Presse Hydraulique

La presse hydraulique utilisée est de marque « JONNESWAY » (figure 4.3), elle peut atteindre une charge maximale de 30 tonnes, équivalente à 15000 PSI. 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.



Figure 4.3 – Presse Hydraulique « JONNESWAY ».

- 1 : « Jack Hose » Tuyau transportant le fluide.
- 2 : Cadran indicateur de pression.
- 3 : Poinçon de la presse.
- 4 : Vanne de dépression/anti-retour.
- 5 : Levier de Pression.

- Matrice de Compactage

La matrice de compactage (figure 4.4) est le moule qui reçoit la poudre et dans lequel elle est comprimée. Cette matrice et ses différentes composantes sont la propriété du labo de métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Elles ont été fabriquées par usinage par le Dr.Kasser.



Figure 4.4 – Image descriptive des différentes composantes de la matrice de compactage

- 1 : Trou d'Introduction de poudre de diamètre 1 *cm*.
- 2 : Poinçon Supérieur de Compactage de diamètre 1 *cm*.
- 3 : Poinçon Supérieur d'Ejection de diamètre 1 *cm*.
- 4 : Trou d'Ejection du comprimé de diamètre 1 *cm*.
- 5 : Poinçon Inférieur de Compactage de diamètre 1 *cm*.
- 6 : Poinçon Secondaire d'Ejection de diamètre 1 *cm*.
- 7 : Matrice de Compactage.

- Déroulement du Compactage

L'opération de compactage se déroule en deux étapes, soit le compactage de la poudre et l'éjection du comprimé. On commence par introduire le poinçon inférieur de compactage puis la poudre et enfin le poinçon supérieur de compactage dans la matrice de compactage. Le tout est ensuite positionné uniaxialement avec le levier de pression de la presse hydraulique sur l'espace prévu à cet effet. On peut alors commencer le compactage. Le mécanisme de compactage s'effectue suite à l'action du levier de la presse sur le poinçon supérieur de compactage, ce dernier exerce une pression sur la poudre retenue dans la matrice de compactage qui se comprime au fur et à mesure de l'opération. Cependant, le poinçon inférieur de compactage empêche l'éjection prématurée de la poudre en entraînant une pression de réaction opposée à la pression de compactage. Un fois le compactage terminé, les poinçons inférieur et supérieur de compactage sont remplacés par les poinçons supérieur et secondaire d'éjection. Toutefois, dans ce cas-là, le poinçon secondaire d'éjection se place au-dessus du

comprimé. En actionnant le levier de la presse, on éjecte progressivement le comprimé par la sortie inférieure de la matrice.

4.5 Caractérisation à vert

Maintenant que nous avons accompli avec succès l'étape de compactage des poudres d'Antimoine et de Cobalt, nous allons les caractériser en investiguant leurs densité de compactage ou densité à vert. Le meilleur indicateur sur l'état d'avancement de l'élaboration d'un matériau par la métallurgie des poudres est la densité frittée.

Sachant que la densité relative d'un matériau est sa masse volumique expérimentale rapportée à sa masse volumique théorique. Ainsi, nous avons calculé la masse volumique expérimentale en deux actions simples : pesée pour l'obtention de la masse, et calcul des dimensions pour le volume.

Le comprimé à vert ayant une forme parfaitement cylindrique, il nous suffit d'utiliser un pied à coulisse électronique pour calculer le diamètre et l'épaisseur e de chaque comprimé pour tirer son volume :

$$V = \pi \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 \times e \quad (4.7)$$

Puis, on obtient la densité relative par la relation :

$$\rho_{Expérimentale} = \frac{m}{V} \quad (4.8)$$

$$d_{à\ vert} = \frac{\rho_{Expérimentale}}{\rho_{Théorique}} [\%] \quad (4.9)$$

- Pied à Coulisse

L'outil utilisé dans cette opération de caractérisation est un pied à coulisse digital de marque « STAINLESS HARDENED » (figure 4.5), sa précision est au centième de millimètre. Son utilisation est assez simple, il suffit de fixer ses dents sur la dimension à évaluer et regarder le cadran électronique pour obtenir la valeur en centimètre. Dans un souci de précision, après chaque opération, nous avons effectué un tarage au zéro absolu.



Figure 4.5 – Pied à coulisse digital.

4.6 Frittage

L'étape de frittage est la deuxième et dernière étape de l'élaboration du système thermoélectrique $CoSb_3$ par la métallurgie des poudres. Nous allons introduire et décrire le dispositif expérimental et les méthodes utilisés durant cette étape.

Le frittage consiste en l'apport d'une quantité de chaleur donnée durant un laps de temps donné de façon à ce que les particules constituantes du comprimé se soudent entre elles et que la majorité des porosités présentes à vert disparaissent. Le but du frittage est d'approcher au maximum la masse volumique théorique.

Afin d'obtenir un matériau avec une densité relative maximale, il nous faut augmenter la température de frittage jusqu'aux abords de la température de fusion d'un des deux éléments, l'Antimoine ou le Cobalt. Comme la température de fusion de l'Antimoine est la plus basse des deux ($630^{\circ}C$), et que sa tension de vaporisation est basse même à pression atmosphérique [57], il nous faut veiller à ce qu'il ne disparaisse pas complètement, que ce soit en se volatilisant ou en s'oxydant. Ainsi, pour palier au premier problème, nous avons éloigné les températures de frittage de la température de fusion de l'Antimoine, et pour le second, nous avons réalisé un vide primaire dans l'atmosphère directe du comprimé fritté.

Les températures que nous avons choisies sont : 425 , 450 , 475 , 500 et $525^{\circ}C$.

La plus basse température de frittage ($425^{\circ}C$) a été choisie en prenant en considération que le frittage de l'Antimoine commence aux abords de $400^{\circ}C$ [58], tandis que la plus haute ($525^{\circ}C$) de façon à ce que l'Antimoine ne se volatilise pas [57].

Pour le temps de frittage, nous avons les durées suivantes : 4 , 8 , 12 , 16 et $24h$.

Ces durées ont été choisies empiriquement. La plus basse durée ($4h$) est celle où l'on a remarqué un début de frittage, puis nous avons utilisé un pas régulier de $4h$. La température de $24h$ quant à elle représente le temps de frittage idéal pour une densité relative proche de

100%[58].

Dans le tableau suivant, nous récapitulerons l'échantillonnage selon ces différents paramètres :

Tableau 4.4 – Nombre d'échantillons frittés selon chaque température et temps de frittage.

Nombre d'échantillons	Température de frittage (°C)	Nombre d'échantillons	Temps de frittage (h)
10	425	2	4
2	450	10	8
6	475	2	12
2	500	10	16
6	525	2	24

Comme mentionné précédemment, ces échantillons ont été répartis selon une logique qui permettra de mettre en exergue l'influence de la pression de compactage, de la température et de la durée de frittage sur la densité frittée et les propriétés thermoélectriques du matériau. Nous allons maintenant récapituler ces choix et les expliquer.

Une bonne étude scientifique portée sur l'influence d'un paramètre quelconque, dans un phénomène quelconque, doit se faire en fixant tous les paramètres entrants en considération et en faisant varier le paramètre étudié tout en observant les résultats de l'expérience. Puisque nous avons étudié l'influence de trois paramètres (pression de compactage, température et durée de frittage) sur la densité et les propriétés thermoélectriques du matériau $CoSb_3$, et suivant cette méthodologie, à chaque fois que nous étudions un de ces trois paramètres, nous avons fixé les deux autres. Le choix s'est fait de façon arbitraire afin de couvrir tous les phénomènes susceptibles de se produire durant l'élaboration du matériau.

Dans la section suivante, afin d'éviter les répétitions, nous allons définir les acronymes suivants :

P_c : Pression de Compactage.

T_F : Température de Frittage.

t_F : Temps de Frittage.

- Influence de la pression de compactage

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la pression de compactage selon les deux traitements de frittage suivants :

Tableau 4.5 – Influence de la pression de compactage à 525°C et à 8h de frittage.

P_c (MPa)	T_F (°C)	t_F (h)
5	525	8
10	525	8
15	525	8
20	525	8
25	525	8

Tableau 4.6 – Influence de la pression de compactage à 425°C et à 16h de frittage.

P_c (MPa)	T_F (°C)	t_F (h)
5	425	16
10	425	16
15	425	16
20	425	16
25	425	16

- Influence de la température de frittage

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la température de frittage selon les deux pressions de compactage et durées de frittage suivants :

Tableau 4.7 – Influence de la température de frittage à 10MPa et à 16h de frittage.

P_c (MPa)	T_F (°C)	t_F (h)
10	425	16
10	450	16
10	470	16
10	500	16
10	525	16

Tableau 4.8 – Influence de la température de frittage à 20 MPa et à 8h de frittage.

P_c (MPa)	T_F ($^{\circ}C$)	t_F (h)
20	425	8
20	450	8
20	475	8
20	500	8
20	525	8

- Influence de la durée de frittage

Nous avons choisis d'étudier l'influence de la durée de frittage selon les deux pressions de compactage et température de frittage suivantes :

Tableau 4.9 – Influence de la durée de frittage à 425 $^{\circ}C$ et à 10 MPa de frittage.

P_c (MPa)	T_F ($^{\circ}C$)	t_F (h)
10	425	4
10	425	8
10	425	12
10	425	16
10	425	24

Tableau 4.10 – Influence de la durée de frittage à 475 $^{\circ}C$ et à 20 MPa de frittage.

P_c (MPa)	T_F ($^{\circ}C$)	t_F (h)
20	475	4
20	475	8
20	475	12
20	475	16
20	475	24

Maintenant que nous avons défini la méthode expérimentale pour l'étape de frittage, nous allons décrire le matériel scientifique utilisé durant cette étape à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Nous avons utilisé un four d'élaboration métallurgique et une pompe à vide. Le dispositif a été monté comme le montre la figure 4.6. L'échantillon à fritter est introduit dans un tube en cuivre de diamètre de quinze millimètre. Ce tube est lui relié d'un bout

(soudé) au four et d'une autre (ouvert) à la pompe électrique à l'aide d'un tuyau en caoutchouc. C'est ainsi qu'un vide primaire est créé dans l'environnement direct de l'échantillon fritté.



Figure 4.6 – 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 : Liaison du tuyau en Caoutchouc avec la pompe électrique.
- 6 : Four électrique.
- 7 : Liaison entre le tube en Cuivre et le Tuyau en Caoutchouc.

- Four métallurgique

Le four utilisé est un four à résistance électrique de marque « CARBOLITE ENGINEERING SERVICES » (figure 4.7). Ce four peut atteindre jusqu'à 1200°C. Il est équipé d'un voyant d'alimentation et d'un interrupteur. Le voyant s'allume lorsque le four est sous tension. L'interrupteur permet de couper l'alimentation vers le circuit de contrôle. Un interrupteur de chauffage peut également être utilisé pour débrancher l'alimentation des éléments chauffants.

- La taille de sa chambre est de : $170\text{mm} \times 170\text{mm} \times 270\text{mm} \simeq 7.8\text{L}$.
- Température maximale : 1200°C.
- Puissance maximale : 8 kW [59].



Figure 4.7 – Four «CARBOLITE ENGINEERING SERVICES » .

- Pompe à vide

La pompe utilisée est une pompe à vide électrique de marque « BEAUDOUIN MD1404 » (figure 4.8). Nous avons utilisé sa fonction de génération de vide primaire. Elle est équipée d'un système d'anti-retour d'air breveté.



Figure 4.8 – Pompe à vide « BEAUDOUIN MD1404 ».

4.7 Caractérisation après frittage

La caractérisation après frittage vient comme une conclusion du travail accompli, c'est son résultat et elle détermine le succès ou l'échec du projet entrepris.

Après frittage, il existe plusieurs manières de caractériser un matériau, qui plus est thermoélectrique. Comme cité précédemment, en calculant sa densité frittée, mais aussi en calculant sa résistivité électrique ou en investiguant sa microstructure. Dans notre cas, nous

avons calculé la densité frittée, la résistivité électrique et investigué la microstructure du matériau. Puisque nous n'en avons pas encore discuté, nous allons décrire brièvement les raisons qui nous ont amené à calculer la résistivité électrique et investiguer la microstructure des matériaux élaborés.

- Microstructure : étudier la microstructure d'un matériau est un excellent moyen de connaître les phases en présence et ainsi, savoir si nous avons réussi à élaborer le $CoSb_3$

- Résistivité électrique : le calcul de la résistivité électrique nous renseigne indirectement sur le taux de porosités encore présent dans notre matériau. Plus la résistivité baissera, plus le taux de porosité baissera et ainsi, cela impliquera que le frittage a été efficace. C'est aussi un paramètre direct influant sur la thermoélectricité du matériau, car un bon matériau thermoélectrique a toujours une faible résistivité électrique [26]. Il est important de noter que pour avoir une comparaison parfaite, il est nécessaire d'avoir des valeurs théoriques de la résistivité électrique après frittage.

4.7.1 Métallographie

La métallographie est une étape cruciale dans la caractérisation d'un matériau, elle est le gage de réussite ou d'échec de celle-ci. Nous avons étudié notre matériau à l'aide de la microscopie optique, cette technique nous a renseigné sur les phases en présence, les porosités et les impuretés.

4.7.1.1 Préparation Métallographique

Avant d'investiguer la structure d'un matériau, il est nécessaire de le préparer correctement afin d'avoir des résultats lisibles après microscopie optique.

La première étape consiste en l'enrobage à froid, elle consiste à piéger l'échantillon dans une résine afin d'en faciliter le polissage et les autres manipulations.

La seconde est le polissage, c'est l'étape principale de la métallographie, en effet, pour pouvoir observer les détails microscopiques de la structure, il faut éliminer les rayures et rendre la surface lisse et sans relief, c'est-à-dire qu'aucun défaut et qu'aucune rayure ne soit visible au microscope optique, les défauts résiduels ont donc une taille inférieure au micromètre. Nous avons utilisé successivement pour cela des papiers abrasifs hydratés à l'eau de plus en plus fins, puis, pour la finition, un papier feutre imbibé d'une solution contenant de l'alumine Al_2O_3 pour l'obtention d'un effet miroir sur la surface polie.

Durant la seconde étape, nous avons utilisé une polisseuse manuelle, sur laquelle nous avons posé les différents papiers abrasifs et réglé la vitesse aux alentours de $200tr/min$.

La troisième et dernière étape de la préparation métallographique est l'attaque chimique,

elle a pour but de révéler la microstructure du matériau. Dans le cas du $CoSb_3$, la solution préconisée est la suivante [60] :

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

4.7.1.2 Observation Métallographique

Cette étape est la conclusion de l'étude métallographique, nous avons utilisé le microscope optique OPTIKA M-789 (figure 4.9) du laboratoire de métallographie de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Nous avons utilisé des grossissements de 50, 100, 200 et 500. Le microscope étant relié à une caméra. Les micrographies ont été prises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'image « Optikaview2 » qui permet de lire et de sauvegarder les images.



Figure 4.9 – Microscope Optique OPTIKA M-789

4.7.2 Densité

Cette étape ayant déjà été définie dans la section 5 de ce même chapitre, il est inutile d'en reparler ici. Cependant, nous devons faire la remarque qu'après le frittage, la forme des échantillons a été légèrement modifiée, ne demeurant plus parfaitement cylindrique. Toutefois, la méthode reste utile pour nous renseigner sur l'efficacité du frittage.

4.7.3 Résistivité Electrique

La résistivité électrique est une valeur assez simple à calculer, nous avons utilisé la méthode des quatre points : il suffit de « brancher » le comprimé étudié en série avec un générateur de courant continu, fixer l'intensité du courant qui traverse le comprimé et calculer la tension à ses bords à l'aide d'un multimètre. En divisant la tension par l'intensité, nous obtenons la résistance du matériau. En utilisant en suite les caractéristiques géométriques du comprimé, nous obtenons sa résistivité électrique :

$$\rho = \frac{U}{I} \times \frac{S}{l} [\Omega.m] \quad (4.10)$$

Où :

- U = La tension entre les bornes de l'échantillon
- I = L'intensité du courant
- S = La section de l'échantillon
- l = L'épaisseur de l'échantillon

- Générateur de courant continu

Le générateur de courant continu utilisé est de marque « TDK-LAMBDA » (figure 4.10), parmi ses fonctionnalités, on peut citer [61] :

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

Durant le calcul de la résistivité, nous avons réglé l'intensité du courant sur différentes valeurs (0,2 0,4 0,6 et 0,8 A), selon le type de traitement de frittage subi par le matériau.



Figure 4.10 – Générateur de courant continu « TDK-LAMBDA » .

4.7 Caractérisation après frittage

- Multimètre

Le multimètre est de marque « BK PRECISION 2831E » (figure 4.8), il permet d'effectuer des mesures stables, rapides et de haute précision. Il permet aussi d'obtenir une cadence de mesure maximum de 25 mesures par secondes et une précision en tension de 0.03%. Sa gamme de mesure est étendue [62] :

- Tension Continue de 10V à 1000V.
- Tension Alternative efficace de 10V à 750V, crête de 1000V.
- Courant Continu de 100nA à 20A.
- Courant Alternatif efficace de 100nA à 20A.
- Résistance de 10m à 20M.
- Fréquence de 5Hz à 1Mhz.

Pendant le calcul de la résistivité, il nous a suffi de régler le multimètre sur le mode tension continue et de placer ses pinces de part et d'autres de l'échantillon étudié et de lire directement la tension au millième de milliVolt.



Figure 4.11 – Multimètre de marque « BK PRECISION » .

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Caractérisation à vert

Après l'étape de compactage et la mesure de la densité à vert, nous avons tracé la courbe représentée dans la figure 5.1 :

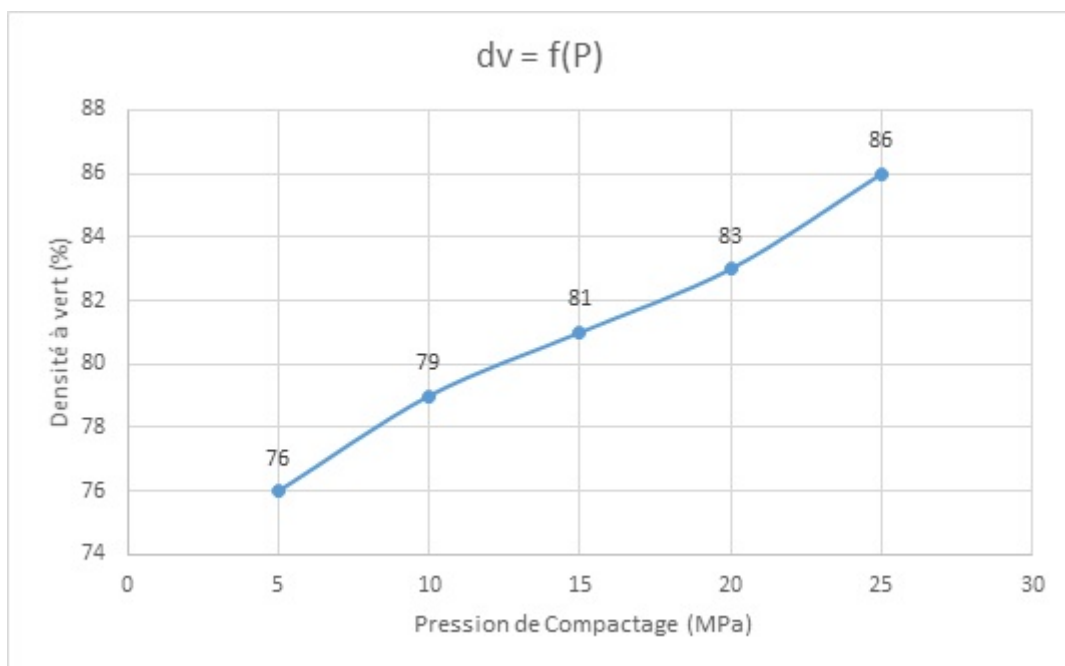


Figure 5.1 – Influence de la pression de compactage sur la densité à vert.

On remarque que plus la pression de compactage augmente, plus la densité à vert augmente. En effet, en début de compactage, les particules se réarrangent par des glissements et des rotations pour former un empilement plus dense [8], ensuite, les particules de la poudre

subissent des déformations et se fragmentent, réalisant un nouveau réarrangement et une densification locale plus importante [9].

Donc en augmentant la pression de compactage, les particules subissent de plus grandes déformations (réversibles et irréversibles) et fragmentations, ce qui entraîne une plus grande densification.

5.2 Caractérisation après frittage

Nous avons caractérisé nos échantillons frittés de trois manières : étude de la densité frittée, de la résistivité électrique et de la métallographie.

5.2.1 Densité après frittage

Première étape de la caractérisation après frittage, l'étude de la densité frittée permet de tracer l'influence de la pression de compactage, de la température et de la durée de frittage sur la densité frittée.

5.2.1.1 Influence de la pression de compactage

Nous avons étudié l'influence de la pression de compactage sur la densité frittée pour deux traitements de frittage :

- Premier traitement : 525°C pendant 8h.
- Deuxième traitement : 425°C pendant 16h.

Nous avons récapitulé les résultats obtenus dans les deux tableaux suivants :

Tableau 5.1 – Variation de la densité frittée en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage de 525°C pendant 8h.

$P(MPa)$	$T(^{\circ}C)$	$t(h)$	$d_{Frittée}(\%)$
5	525	8	74,857
10	525	8	78,104
15	525	8	77,789
20	525	8	77,284
25	525	8	80,008

5.2 Caractérisation après frittage

Tableau 5.2 – Variation de la densité frittée en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage de 425°C pendant 16h.

$P(\text{MPa})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{h})$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$
5	425	16	76,876
10	425	16	82,055
15	425	16	83,992
20	425	16	86,556
25	425	16	90,249

La figure 5.2 montre l'influence de la pression de compactage sur la densité frittée :

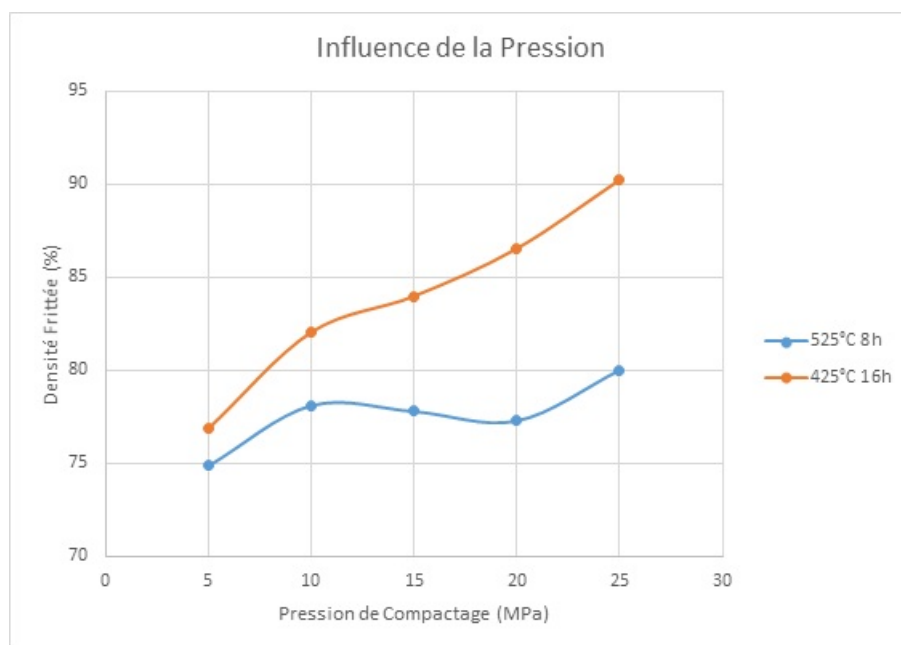


Figure 5.2 – Influence de la pression de compactage sur la densité frittée.

On remarque que pour les deux courbes, plus la pression de compactage augmente, plus la densité frittée augmente.

Comme mentionné dans la section précédente, l'augmentation de la pression de compactage entraîne de plus grandes déformations (dislocations). Les particules emmagasinent plus d'énergie, cette énergie contribuera à la diffusion (donc formation des liaisons interparticules et suppression des pores) lors du frittage et augmentera ainsi la densité du matériau.

Remarque : nous avons délibérément omis de parler de la différence entre les deux traitements étudiés dans cette section, leur question sera traitée plus loin dans ce chapitre.

5.2 Caractérisation après frittage

Pour mieux comprendre l'influence de chaque paramètre sur la densité frittée, il est intéressant d'étudier l'accroissement ou le décroissement de la densité frittée.

Tableau 5.3 – Variation de la différence de densités en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage à 525°C pendant 8h.

$P(MPa)$	$d_{\grave{a}vert}(\%)$	$d_{Frittée}(\%)$	$\Delta d(\%)$
5	76,295	74,857	-1,438
10	80,177	78,104	-2,073
15	81,252	77,789	-3,463
20	82,056	77,284	-4,772
25	85,010	80,008	-5,002

Tableau 5.4 – Variation de la différence de densités en fonction de la pression de compactage pour un traitement de frittage à 425°C pendant 16h.

$P(MPa)$	$d_{\grave{a}vert}(\%)$	$d_{Frittée}(\%)$	$\Delta d(\%)$
5	75,776	76,876	1,100
10	80,486	82,055	1,569
15	81,354	83,992	2,638
20	82,821	86,556	3,735
25	86,050	90,249	4,199

La définition du taux de densification Δd est :

$$\Delta d = d_{frittée} - d_{\grave{a}vert} \quad (5.1)$$

La figure 5.3 montre l'influence de la pression de compactage sur le taux de densification :

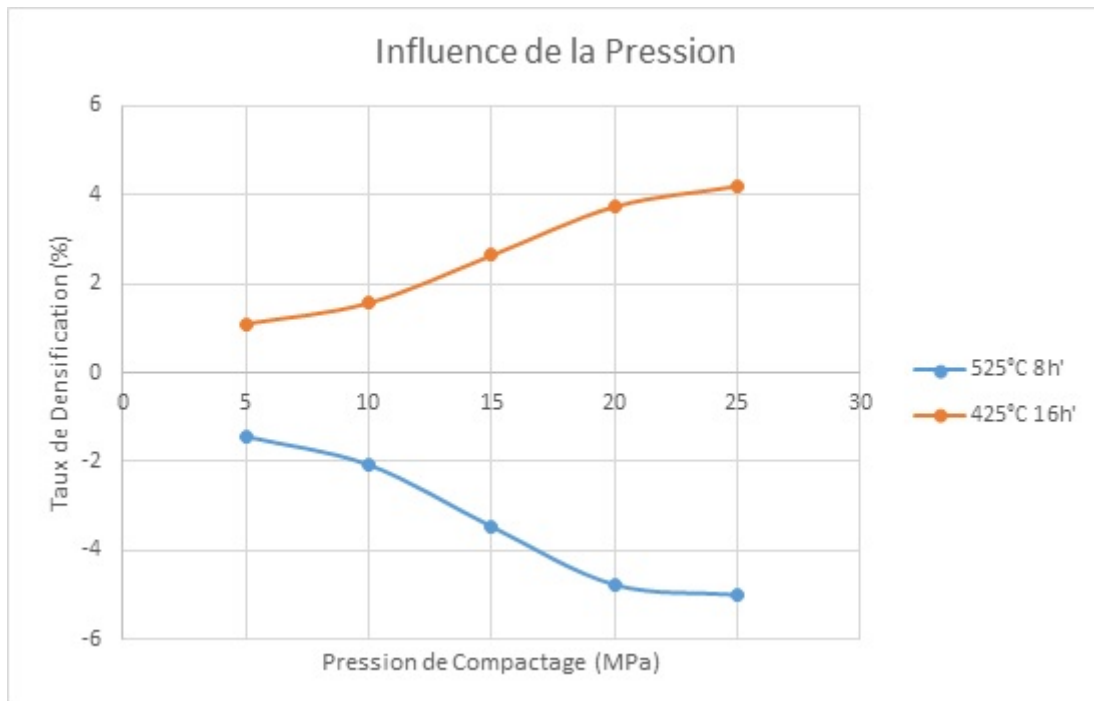


Figure 5.3 – Taux de densification en fonction pression de compactage.

Cette courbe a pour but de mettre en exergue l'influence réelle de la pression de compactage sur la densité frittée. Elle prend en compte l'effet réel de la pression, à savoir, si elle a contribué à l'augmentation ou la diminution de la densité.

On remarque que la première courbe, pour le traitement à 425°C pendant 16h, croît de manière constante. Elle contribue au phénomène de densification. Pour la deuxième (525°C pendant 8h), elle est exclusivement négative et décroît aussi de manière constante (il existe une certaine symétrie entre les deux courbes), elle contribue au phénomène de dédensification.

On en conclut donc que la pression de compactage, en plus d'augmenter la densité, contribue au phénomène se produisant au cours du frittage, elle booste la densification ou exacerbe la dédensification. Il faut savoir que la dédensification se produit de la même manière que la densification, c'est-à-dire par diffusion, c'est pour ça que la pression de compactage contribue aux deux phénomènes.

5.2.1.2 Influence de la durée de frittage

Nous avons étudié l'influence de la durée de frittage sur la densité frittée pour deux cas :

- Pression de compactage : 10MPa et température de frittage : 425°C.
- Pression de compactage : 20MPa et température de frittage : 475°C.

5.2 Caractérisation après frittage

Nous avons récapitulé les résultats obtenus dans les deux tableaux suivants :

Tableau 5.5 – Variation de la densité frittée en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et un traitement de frittage à 425°C.

$P(MPa)$	$T(^{\circ}C)$	$t(h)$	$d_{Frittée}(\%)$
10	425	4	82,113
10	425	8	82,712
10	425	12	83,522
10	425	16	83,945
10	425	24	85,742

Tableau 5.6 – Variation de la densité frittée en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et un traitement de frittage à 475°C.

$P(MPa)$	$T(^{\circ}C)$	$t(h)$	$d_{Frittée}(\%)$
20	475	4	81,788
20	475	8	81,157
20	475	12	81,071
20	475	16	81,011
20	475	24	80,846

La figure 5.4 montre l'influence de la durée de frittage sur la densité frittée :

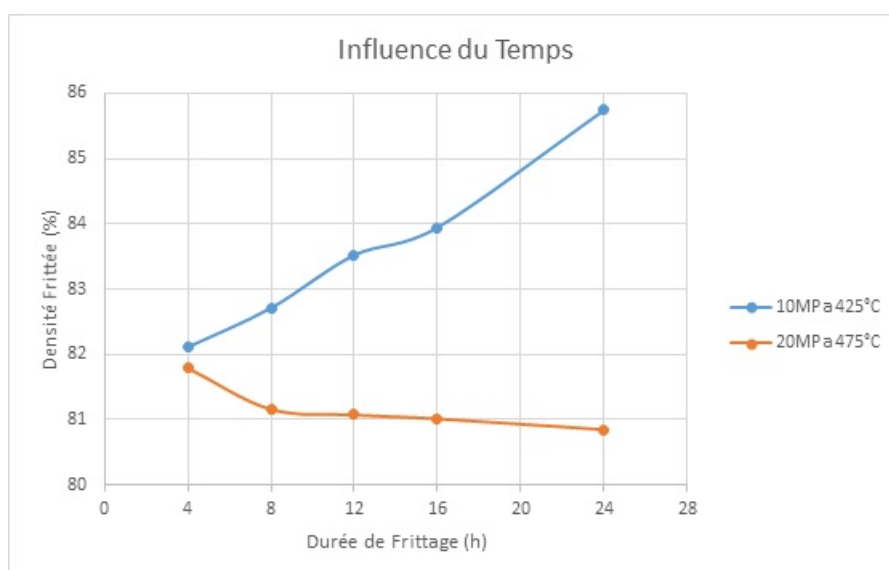


Figure 5.4 – Influence de la durée de frittage sur la densité frittée.

5.2 Caractérisation après frittage

On remarque que la première courbe (10MPa et 425°C) croît avec la durée de frittage, au contraire de la deuxième (20MPa et 475°C) qui décroît au fur et à mesure que le temps augmente.

Le frittage se fait par étapes : l'étape initiale correspond à la diffusion superficielle qui élabore les ponts entre les grains des poudres. Les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume interviennent ensuite et permettent la consolidation et la densification. Ainsi, plus on avance dans le temps, plus la diffusion aura une influence prononcée sur la densification. De même pour la dédensification qui se produit aussi par diffusion (phénomène de Kirkendall).

Aussi, il faut noter que tout comme la pression de compactage, l'influence du temps est tributaire du type du traitement subit, c'est-à-dire que c'est la température qui définit l'effet de la durée de frittage.

Dans le premier cas, elle booste la densification, dans le second, elle exacerbe la dédensification. Dans le but d'appuyer cette interprétation, nous avons tracé les deux courbes suivantes qui mettent en exergue le rôle que joue la durée de frittage sur la densité frittée :

Tableau 5.7 – Variation de la différence de densités en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une température de frittage de 425°C.

$t(h)$	$d_{\text{à vert}}(\%)$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$	$\Delta d(\%)$
4	80,177	82,133	1,936
8	80,688	82,712	2,024
12	81,123	83,522	2,399
16	80,486	83,946	3,460
24	80,288	85,742	5,454

Tableau 5.8 – Variation de la différence de densités en fonction de la durée de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une température de frittage de 475°C.

$t(h)$	$d_{\text{à vert}}(\%)$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$	$\Delta d(\%)$
4	82,049	81,788	-0,261
8	82,082	81,157	-0,925
12	82,102	81,071	-1,031
16	83,664	81,011	-1,653
24	82,887	80,846	-2,041

La figure 5.5 montre l'influence de la durée de frittage sur le taux de densification :

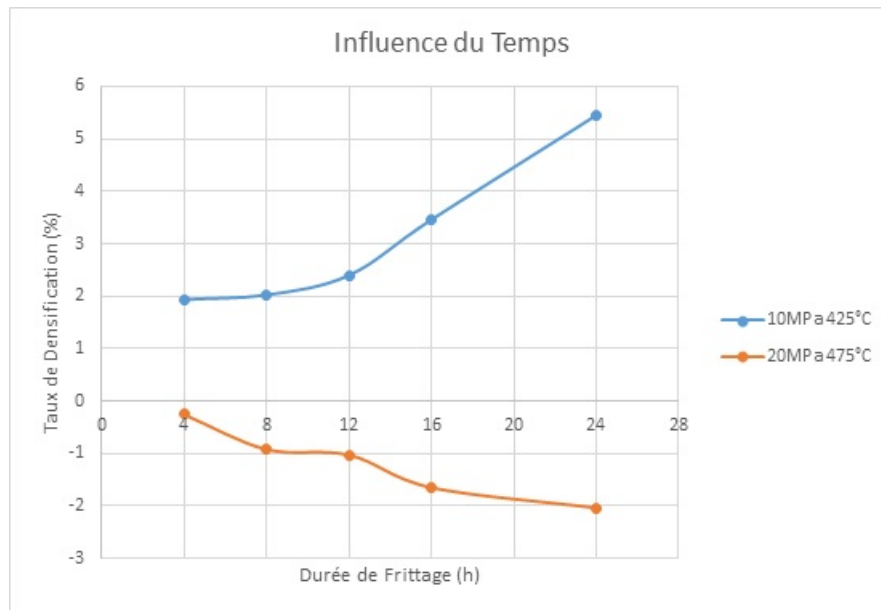


Figure 5.5 – Taux de densification en fonction durée de frittage .

La première courbe (10MPa et 425°C) croît de manière continue au contraire de la seconde (20MPa et 475°C) qui décroît et se trouve exclusivement dans le domaine négatif.

Ceci vient appuyer l'interprétation précédente, en effet, si le traitement appliqué est densifiant, la durée de frittage améliore la densité frittée, et si le traitement est dédensifiant, elle exacerbe la densité frittée.

5.2.1.3 Influence de la température de frittage

Nous avons étudié l'influence de la température de frittage sur la densité frittée pour deux cas :

- Pression de compactage : 10MPa et durée de frittage : 16h.
- Pression de compactage : 20MPa et durée de frittage : 8h.

Nous avons récapitulé les résultats obtenus dans les deux tableaux suivants :

5.2 Caractérisation après frittage

Tableau 5.9 – Variation de la densité frittée en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une durée de frittage de 16h.

$P(\text{MPa})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{h})$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$
10	425	16	82,055
10	450	16	80,632
10	475	16	77,051
10	500	16	74,772
10	525	16	74,033

Tableau 5.10 – Variation de la densité frittée en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une durée de frittage de 8h.

$P(\text{MPa})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{h})$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$
20	425	8	87,403
20	450	8	86,959
20	475	8	81,157
20	500	8	79,903
20	525	8	77,284

La figure 5.6 montre l'influence de la pression de compactage sur la densité frittée :

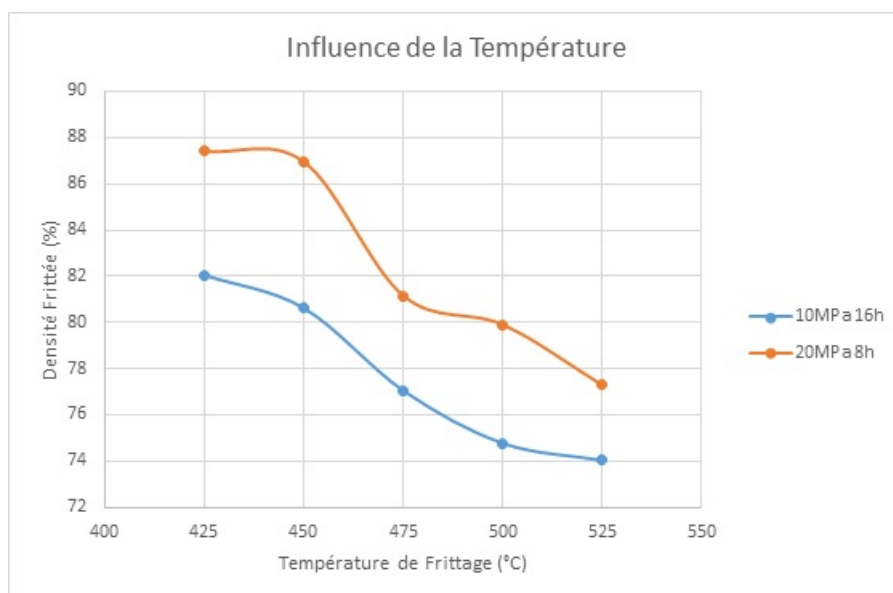


Figure 5.6 – Influence de la température de frittage sur la densité frittée.

5.2 Caractérisation après frittage

On remarque que les deux courbes sont décroissantes, toutefois, la seconde se trouve en-dessous de la première. Ainsi, on pourrait croire que plus la température augmente, plus la densité frittée diminue.

Toutefois, on sait de la littérature, que les températures doivent être suffisamment élevées pour permettre l'initiation des mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume, ces mécanismes étant ceux qui assurent la densification du matériau. Ainsi, plus on augmentera la température, plus la diffusion sera importante.

On constate une contradiction avec les courbes obtenues et la théorie de frittage, dans le but de la lever, nous avons tracé les courbes qui témoignent de l'effet réel de la température sur la densité frittée :

Tableau 5.11 – Variation de la différence de densités en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une durée de frittage de 16 h

$T(C)$	$d_{\text{à vert}}(\%)$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$	$\Delta d(\%)$
425	80,486	82,055	1,569
450	78,282	80,632	2,341
475	78,133	77,051	-1,082
500	76,313	74,772	-1,541
525	77,936	74,033	-3,903

Tableau 5.12 – Variation de la différence de densités en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une durée de frittage de 8h

$T(C)$	$d_{\text{à vert}}(\%)$	$d_{\text{Frittée}}(\%)$	$\Delta d(\%)$
425	84,786	87,403	2,617
450	82,458	86,959	4,501
475	82,082	81,157	-0,925
500	83,082	79,903	-3,179
525	82,056	77,284	-4,772

La figure 5.7 montre l'influence de la température de frittage sur le taux de densification :

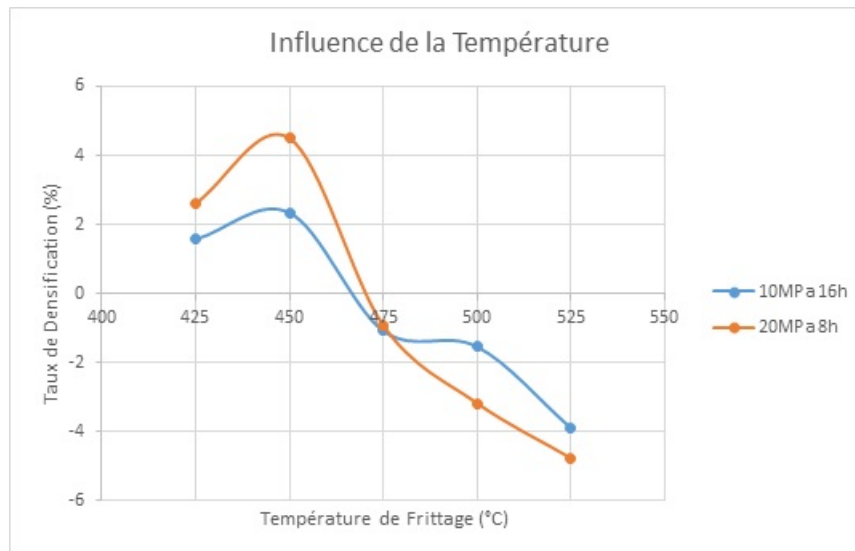


Figure 5.7 – Taux de densification en fonction température de frittage.

Les deux courbes ont une allure similaire, elles commencent par croître, puis basculent après 450°C vers le domaine négatif. Ceci veut dire qu’au cours du frittage, aux deux première températures (425 et 450°C) il y a densification, par contre, pour les trois dernières (475, 500 et 525°C) il se produit une dédensification.

On en conclut que notre matériau a un comportement qui diffère de la théorie générale : jusqu’à 450°C, c’est un comportement classique : une augmentation de la température de frittage implique une densification, puis, et d’après nos expériences, jusqu’à 525°C, une importante dédensification se produit.

Suite aux singularités observées précédemment, nous allons étudier en détail le comportement du système ($Co - Sb$) lors du frittage. Pour ce faire, nous avons cherché à connaître de manière générale l’influence de chaque température de frittage. Pour chaque température, nous avons calculé le taux moyen de densification :

Tableau 5.13 – Variation de la différence de densités moyennes en fonction de la température de frittage.

$T(°C)$	$\Delta d_{FrittéeMoyen}(\%)$
425	+2,808
450	+3,426
475	-1,131
500	-2,360
525	-3,632

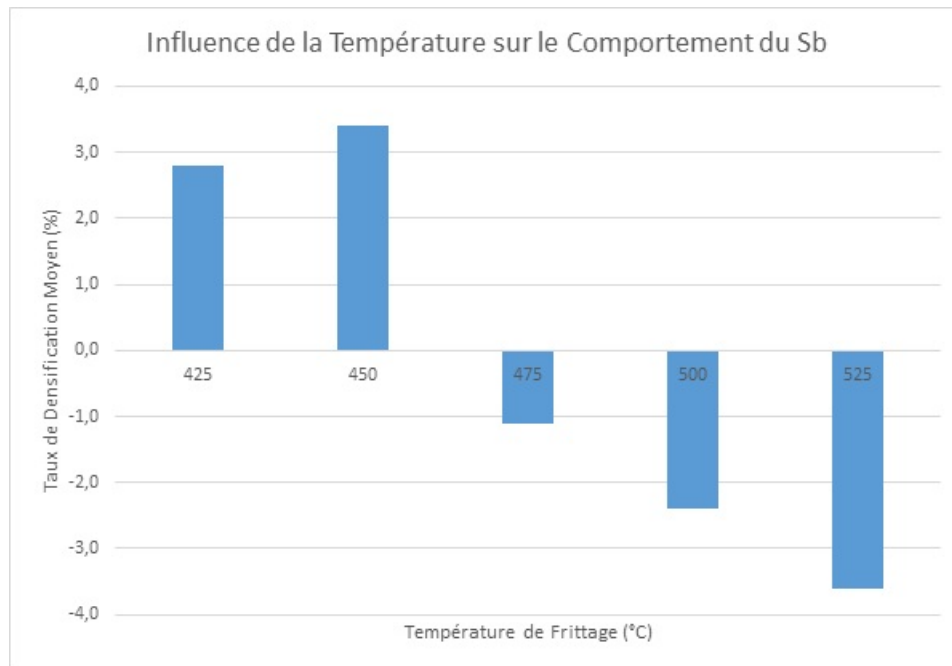


Figure 5.8 – Comportement de l'Antimoine en frittage.

De la figure 5.8, nous remarquons que les deux premières températures ont un taux moyen de densification positif, quant aux trois dernières, elles ont un taux moyen de densification négatif.

Ainsi :

- Les températures 425 et 450°C augmentent la densité frittée.
- Les températures 475, 500 et 525°C diminuent la densité frittée.

La dédensification résulte de deux causes :

- Un important effet de gonflement ou Kirkendall.
- Une évaporation prononcée de l'antimoine que l'on verra à la micrographie.

L'effet de Kirkendall se produit car il y a une grande différence entre les coefficients de diffusion de l'Antimoine et du Cobalt. Des observations ont été faites dans des travaux de recherche concernant le frittage de l'antimoine [60].

Quant à l'évaporation de l'antimoine, elle se produit même sous vide car cet élément a une faible tension d'évaporation, et ce, même à pression atmosphérique [58].

En conclusion, les températures variées choisies ont permis de connaître le comportement du système (*Co – Sb*) en frittage. Pour obtenir un matériau frittée proche de la densité théorique, il est nécessaire d'éviter les hautes températures en raison de l'effet Kirkendall et l'évaporation de l'Antimoine.

5.2.2 Métallographie

Deuxième étape de caractérisation après frittage, elle consiste en l'observation au microscope optique de la micrographie des échantillons frittés.

Mais comme on était limité par le temps et les moyens, on a basé notre étude micrographique, c'est à dire l'identification des phases vue par le microscope optique, sur des suppositions compatibles avec la littérature [60], pour une étude qui donne des résultats avec 100% de certitude il est conseillé d'utiliser des techniques avancées (Rayons X, MEB, MET, diffractomètre...).

5.2.2.1 Structure générale

Nous avons commencé par étudier la structure générale du système (*Co – Sb*), nous avons obtenus la micrographie représentée dans la figure suivante :

Cet échantillon a été compacté à 10MPa, puis a subi un frittage sous vide à 475°C pendant 16h. Sa densité frittée est de 77%

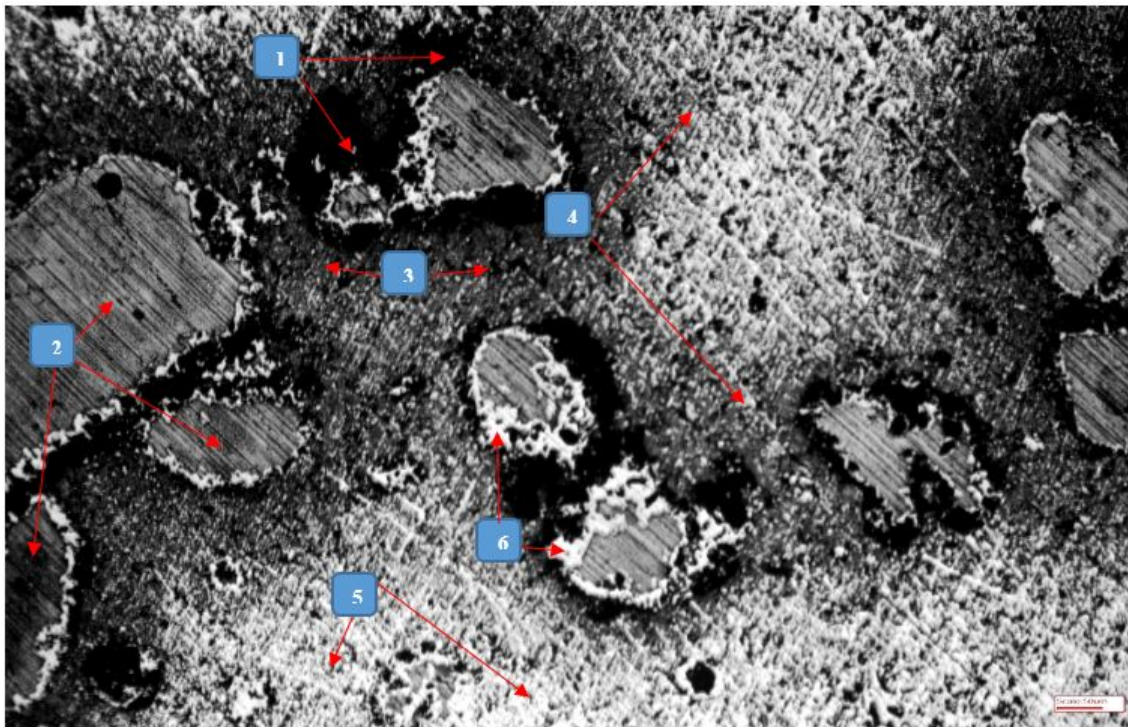


Figure 5.9 – Structure générale d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 475°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x50.

Tableau 5.14 – Description de la micrographie générale.

<i>Numéro</i>	<i>Entité</i>	<i>Contraste</i>
1	Pore	Noir
2	<i>Co</i>	Gris métallique
3	<i>CoSb</i>	Gris foncé
4	<i>CoSb₂</i>	Gris
5	<i>CoSb₃</i>	Blanc
6	<i>Sb</i>	Blanc brillant

On remarque immédiatement des îlots répartis aléatoirement au milieu de la phase $CoSb_3$, ces îlots-là sont le Co précipité, qui se forme suite à l'effet Kirkendall et à la vaporisation du Sb . Il demeure en excès dans la structure de base. Ces îlots de Co sont encerclés par une fine couche de Sb . On constate aussi que les porosités entourent les îlots Co/Sb . Ils sont apparus suite à la vaporisation du Sb . Enfin il existe aussi les deux phases intermédiaires $CoSb$ et $CoSb_2$, elles sont de couleur plus foncée que le $CoSb_3$, et sont apparues en raison de la vaporisation du Sb . Nous savons de la littérature que le mécanisme de formation du $CoSb_3$ débute par la formation de la phase intermédiaire $CoSb$ puis $CoSb_2$ [58], mais suite au manque du Sb , ces deux phases-là peuvent rester sous forme de précipités.

Remarque : suite à la préparation métallographique, les pores ont été exacerbés et ne donnent plus une idée de la densité fritté du matériau [60].

5.2.2.2 Grains

Nous allons maintenant présenter des micrographies descriptives des grains de $CoSb_3$: Cet échantillon a été compacté à 10MPa, puis a subi un frittage sous vide à 450°C pendant 16h.

Sa densité frittée est de 81% :

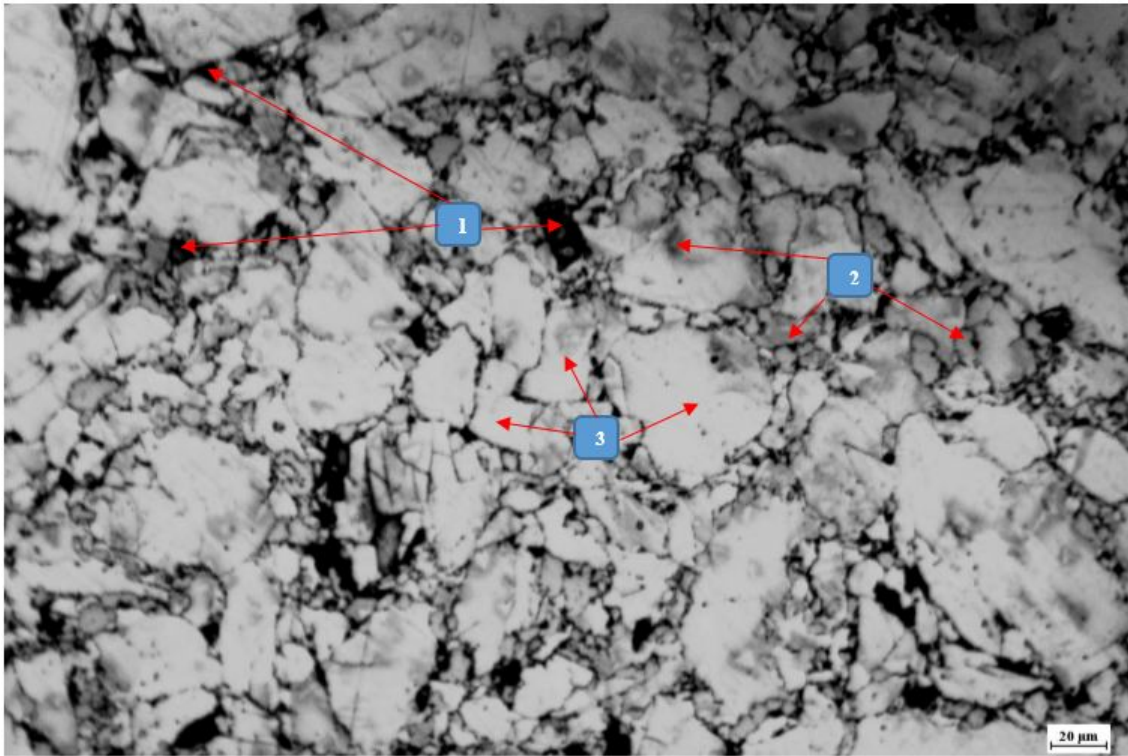


Figure 5.10 – Micrographie des grains d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 450°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x500.

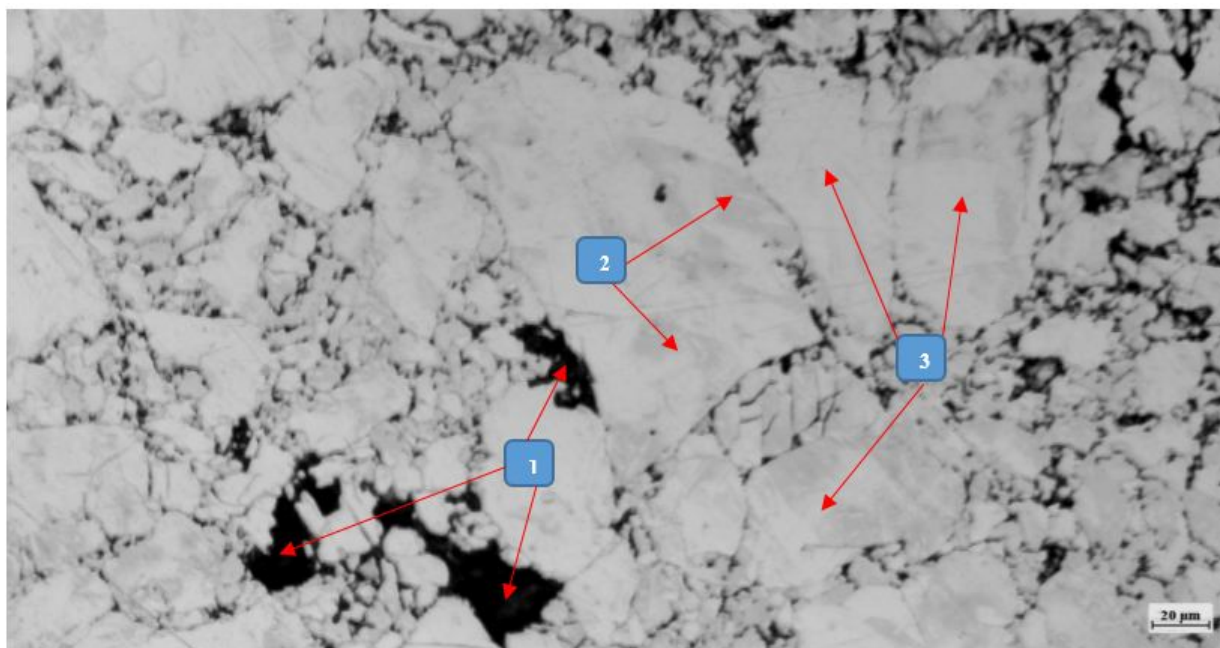


Figure 5.11 – Micrographie des grains d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 450°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x500.

Tableau 5.15 – Description de la micrographie des grains.

Numéro	Entité	Contraste
1	Pore	Noir
2	CoSb ₂	Gris
3	CoSb ₃	Blanc

On remarque la grande variété de la taille des grains et leur forme équiaxe bien dessinée, ceci est encore une confirmation sur le fait que le traitement de frittage à 450°C est le traitement idéal. Comme montré sur les deux figures précédentes (figure 5.10 et 5.11), les porosités sont encore présentes dans la phase CoSb₃, de même que la phase intermédiaire CoSb₂. Même en utilisant un dispositif spécifique, on ne peut éviter la vaporisation du Sb [58].

5.2.2.3 Interface Co/CoSb₃

Nous allons maintenant parler de l'interface Co/CoSb₃, en progressant couche par couche, sur une étendue d'environ 100 µm.

5.2 Caractérisation après frittage

Cet échantillon a été compacté à 10MPa, puis a subi un frittage sous vide à 500°C pendant 16h. Sa densité frittée après frittage est de 75% :

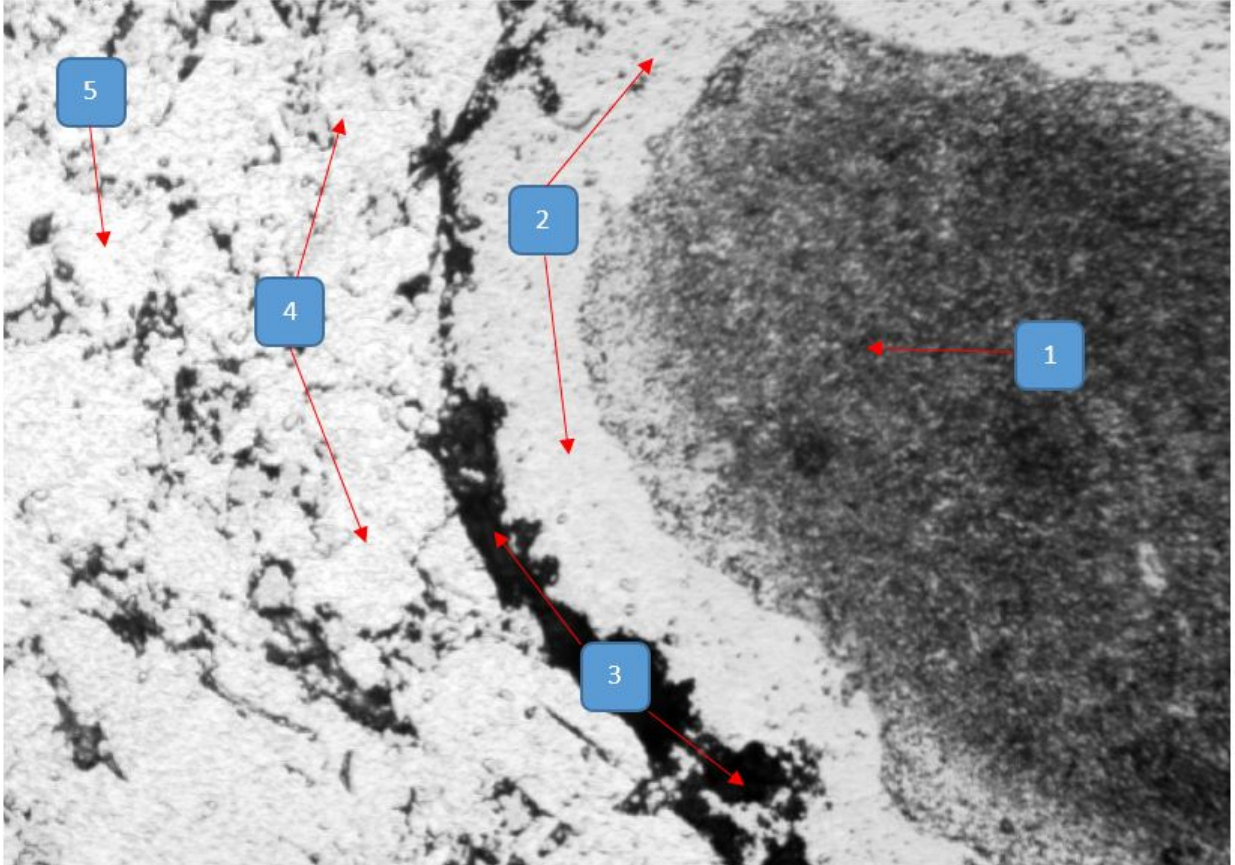


Figure 5.12 – Interface $Co/CoSb_3$ d'un échantillon compacté par une pression de 10MPa et fritté à 500°C pendant 16h, obtenue par microscopie optique, grossissement x500.

Tableau 5.16 – Description de la micrographie de l'interface $Co/CoSb_3$.

Numéro	Entité	Contraste
1	Co	Gris foncé
2	Sb	Blanc
3	$Pore$	Noir
4	$CoSb/CoSb_2$	Gris
5	$CoSb_3$	Blanc

L'interface $Co/CoSb_3$ contient plusieurs zones, la première est l'îlot de Co entouré par une fine couche de Sb , puis viennent les pores, résultat de la volatilisation du Sb , après cela

la zone mixte $CoSb/CoSb_2$, difficilement discernable au microscope optique sans lumière polarisante et enfin les grains de $CoSb_3$. La complexité de cette interface est principalement due à trois causes :

- La volatilisation de l'Antimoine, même à plus de 100°C de sa température de fusion.
- L'effet de Kirkendall qui se manifeste pour le système ($Co - Sb$) à partir de 475°C.
- La difficulté d'obtention d'un mélange homogène de poudre de cobalt et d'antimoine.

Ces trois facteurs entraînent l'apparition d'hétérogénéités dans la structure générale du système ($Co - Sb$) après frittage, et ainsi, cette interface complexe. Il faut noter cependant que ces hétérogénéités (mis à part les pores) n'engendrent pas forcément une baisse des propriétés thermoélectriques du système ($Co - Sb$), bien au contraire. Des études ont été faites sur la baisse du rapport stœchiométrique dans la phase $CoSb_3$, qui provoque un changement de comportement électrique du matériau, de métal à semi-conducteur [58]. Ce changement améliore de façon prononcée le coefficient de Seebeck du matériau, améliorant donc directement son rendement.

En conclusion, les matériaux obtenus par métallurgie de poudres, bien qu'ayant atteints jusqu'à 90,25% de densité frittée, présentent des hétérogénéités dans leurs microstructure, qui peuvent, comme dans notre cas, améliorer leurs propriétés thermoélectriques.

5.2.3 Résistivité électrique

Dernière étape de la caractérisation après frittage, l'étude de la résistivité électrique permet de tracer l'influence de la température de frittage sur les propriétés thermoélectriques du matériau.

Puisque nous avons conclu précédemment que la température est un facteur prépondérant sur le comportement du système ($Co - Sb$) en frittage, nous avons choisi d'étudier exclusivement son influence sur la résistivité électrique.

Nous avons étudié l'influence de température de frittage sur la résistivité électrique pour deux cas :

- Premier cas : 10 MPa et 16h de frittage.
- Deuxième cas : 20 MPa et 8h de frittage.

Nous avons récapitulé les résultats obtenus dans les deux tableaux suivants :

5.2 Caractérisation après frittage

Tableau 5.17 – Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 10MPa et une durée de frittage 16h.

$P(MPa)$	$T(^{\circ}C)$	$t(h)$	$\rho (m\Omega.cm)$
10	425	16	1,178
10	450	16	0,236
10	475	16	4,241
10	500	16	2,985
10	525	16	0,571

Tableau 5.18 – Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage pour une pression de compactage de 20MPa et une durée de frittage 8h.

$P(MPa)$	$T(^{\circ}C)$	$t(h)$	$\rho (m\Omega.cm)$
20	425	8	3,770
20	450	8	0,585
20	475	8	4,335
20	500	8	3,095
20	525	8	0,382

La figure 5.13 montre l'influence de la température de frittage sur la résistivité électrique après frittage :

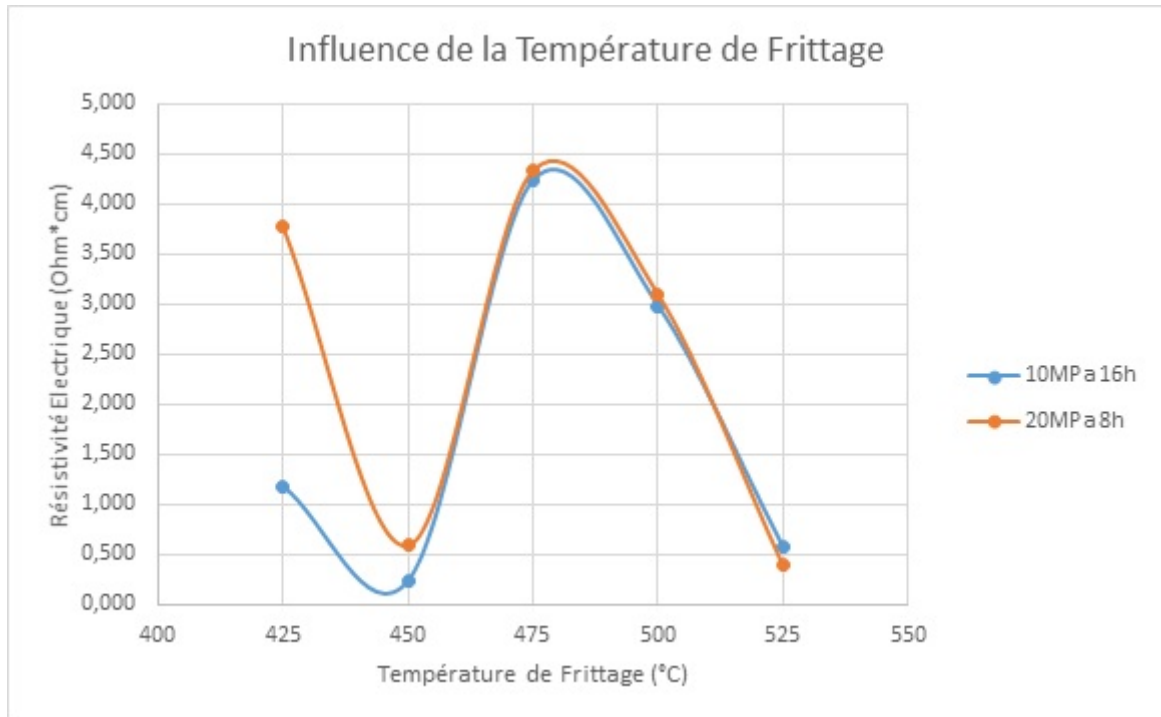


Figure 5.13 – Variation de la résistivité électrique en fonction de la température de frittage.

On remarque que les deux courbes changent de tendance plusieurs fois, elles commencent par diminuer jusqu'à une excellente valeur en-dessous de un, puis recommencent à augmenter pour un pic à 475°C pour la première et 500°C pour la deuxième. On constate que la température de frittage a une influence complexe sur la résistivité électrique.

Pour les matériaux en général, le principal facteur qui en corrélation directe avec la température d'élaboration et qui entraîne la diminution de la résistivité électrique est la taille de grains. En effet, en augmentant la température d'élaboration (dans notre cas, la température de frittage), les grains deviennent plus grands et les joints de grains (nocifs pour la conductivité électrique) diminuent.

Dans notre cas, pour le système (*Co – Sb*), nous devons aussi mettre en avant trois autres facteurs influençant la résistivité électrique [58] :

- Les défauts de réseau, particulièrement présent à basses températures de frittage, parce que les grains ne sont pas encore entièrement formés.

- Les lacunes de l'Antimoine, particulièrement présentes à hautes températures de frittage à cause de sa vaporisation.

- L'effet de Kirkendall qui se manifeste pour le système (*Co – Sb*) à partir de 475°C.

Pour résumer, nous avons trois facteurs : la taille des grains, les défauts de réseau et les lacunes de l'antimoine en plus du phénomène de Kirkendall.

5.2 Caractérisation après frittage

Ainsi, nous expliquons ces changements de valeurs de la résistivité électrique comme il suit :

A 425°C, la croissance des grains est minime, leur tailles petites et les défauts de réseau encore nombreux (résidus des déformations engendrés lors du compactage), et même si il y très peu de lacunes d'Antimoine, pour les deux premières raisons, la résistivité reste relativement élevée.

Puis à 450°C, les réseaux commencent à se s'ordonner, les défauts disparaissent progressivement, et même si l'Antimoine commence à s'évaporer et à laisser derrière elle des lacunes, la résistivité a fortement baissé grâce à la croissance des grains et au réarrangement des réseaux.

A 475°C, apparait le phénomène de Kirkendall, l'Antimoine est grandement vaporisé, et bien que les grains sont mieux développés qu'à la température précédente, il n'en démord pas tant que la résistivité électrique augmente notablement, le phénomène de Kirkendall a pris le dessus.

Vers 500°C, les grains sont mieux formés, les joints de grains diminuent et les défauts sont pratiquement complètement supprimés, ceci entraine une diminution de la résistivité électrique, même si elle n'est pas encore proche de sa meilleure valeur à 450°C.

Enfin, à 525°C, les grains atteignent leur forme idéale, les défauts de réseau disparaissent et même si il y a de beaucoup de porosités suite à un effet de Kirkendall prononcé, la résistivité atteint sa meilleure valeur expérimentale.

On constate que si le phénomène de Kirkendall ne se produisait pas, les deux courbes auraient une tendance classique, à savoir diminution progressive avec l'augmentation de la température de frittage.

En conclusion, pour obtenir la meilleure valeur de résistivité électrique, il faut jouer sur la température de frittage en prenant en compte la présence de lacunes d'Antimoine, de l'effet Kirkendall, des défauts de réseau et de la taille de grains. Dans notre cas, les meilleures températures sont : 425 et 525°C. Ces paramètres doivent être pris en compte pour améliorer les propriétés thermoélectriques du matériau $CoSb_3$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous allons dans ce dernier chapitre récapituler les conclusions tirées et proposer des recommandations quant au sujet étudié.

Tout d'abord, nous avons constaté que la pression de compactage influe positivement sur la densité à vert en engendrant une densification.

Puis, après frittage, nous avons conclu que la pression de compactage et la durée de frittage sont des paramètres tributaires de la température de frittage, si il y a densification, en augmentant l'amplitude de ces deux paramètres, ils contribuent à cette densification, si il y a dédensification, ils l'exacerbent.

Ensuite nous avons déterminé le comportement en frittage du système (Co-Sb) et identifié les températures qui entraînent, soit une densification, soit une dédensification. La dédensification intervient quant à elle en raison de l'évaporation de l'Antimoine et de l'effet Kirkendall.

Du point de vu micrographique, nous avons déterminé la structure générale, les phases présentes, les précipités et les phases intermédiaires tout en détaillant l'interface entre ces différents composés.

Enfin, nous nous sommes concentrés sur la résistivité électrique, interprété ses valeurs et lié leurs changements aux différents phénomènes occurrents au cours du frittage. Les phénomènes que nous avons observés sont :

- Une densité maximale de 90% atteinte à 425°C
- L'évaporation de l'Antimoine à partir de 450°C, et ce, malgré un dispositif de frittage en phase solide sous vide.
- Une dédensification à haute température
- Le phénomène de Kirkendall, conséquence de la différence de coefficients de diffusion entre l'Antimoine et le Cobalt.
- L'apparition de phases intermédiaires ($CoSb$ et $CoSb_2$) et de précipités (Co et Sb).
- La formation d'une interface complexe entre le Co et la phase $CoSb_3$.
- La diminution de la résistivité électrique malgré d'importantes lacunes en Antimoine.

Nous allons présenter quelques recommandations pour la suite de travail de recherche sur ce sujet :

- La préparation des poudres à l'aide d'un mélangeur pour éviter les hétérogénéités.
- La lubrification de la matrice de compactage pour éviter la rupture des comprimés à l'éjection.
- L'utilisation de la technique de compactage à chaud pour améliorer la densité à vert.
- L'utilisation rigoureuse d'un four sous vide ou sous atmosphère contrôlée pour le frittage.
- Le calcul de la densité frittée à l'aide d'un densimètre ou selon le procédé d'Archimède.
- Prendre les précautions nécessaires lors de la préparation métallographique pour éviter d'exacerber les pores existants.
- L'acquisition du matériel scientifique nécessaire au calcul de la conductivité thermique et du coefficient de Seebeck.
- L'investigation de la microstructure du matériau à l'aide de techniques avancées (Rayons X, MEB, MET, diffractomètre. . .).
- L'étude du comportement thermoélectrique du matériau et sa corrélation avec le rapport stœchiométrique dans la phase $CoSb_3$.
- Le dopage du matériau pour l'amélioration de ses propriétés thermoélectriques.

REFERENCES

- [1] D.Bouvard. *Métallurgie des poudres*. 11, rue lavoisier 75008 paris, 2002.
- [2] R.M.German. *Powder Metallurgy Science*. MPIF, 1984.
- [3] R.M.German. *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. MPIF, 2005.
- [4] A. J. Yule J. J. Dunkley. Atomization of melts for powder production and spray deposition. *Clarendon Press - Oxford*, page 397, 1994.
- [5] B.Bergquist. New insights into influencing variables of water atomisation of iron. *Powder metallurgy*, 42(4) :331–343, 1999.
- [6] J.A.Tallmadge J.Grandzol, J.Richard. Water jet atomization of molten steel. *AIChE Journal*, 19(6) :1149–1158, 1973.
- [7] T.Allen. *Particle Size Measurement*. Chapman and Hall, 1990.
- [8] P.Bowen. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(5) :631–662, 2002.
- [9] D.Bouvard. Approches micromécaniques de la compression et du frittage des poudres. *Propos scientifiques*, (26) :28–37, 2001.
- [10] B.N'Dri-Stempfer. *Etude de l'incidence des procédés de granulation et de compression sur la couleur des compacts de poudres et de granules*. PhD thesis, INPG - ENSMSE, 2001.
- [11] M.Renouard. *De la particule au compact : vers une explication du phénomène de clivage des comprimés de Paracétamol*. PhD thesis, UTC Compiègne, 2001.
- [12] Van der Voort Maarschalk. Stress relaxation of compacts produced from viscoelastic materials. *International journal of pharmaceutics*, 151(1) :27–34, 1997.

-
- [13] G.Portal. *Analyse et optimisation du procédé de compactage de poudres utilisées dans les piles thermiques*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse 3, 1999.
- [14] W.M.Long. Radial pressures in powder compaction. *Powder Metallurgy*, 3(6) :73–86, 1960.
- [15] W.M.Long. Die design and related questions in powder compaction. In *2nd symposium of special ceramics*, pages 327–340, 1962.
- [16] J.C.Thomas M.Masteau. Evolution and modelling of porosity and specific surface area of pharmaceutical tablets during compaction. *Powders and Grains*, 97, 1997.
- [17] D.Bernache-Assolant. *Chimie-physique du frittage*. Hermes Paris, 1993.
- [18] W.D.Kingery. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. i. theory. *Journal of Applied Physics*, 30(3) :301–306, 1959.
- [19] G.Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique. *L'industrie céramique*, (611), 1968.
- [20] G.C.Kuczynski. The mechanism of densification during sintering of metallic particles. *Acta Metallurgica*, 4(1) :58–61, 1956.
- [21] L..D.Lopez. *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composant en régime harmonique : Techniques et Modélisation*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2004.
- [22] L.Arurault. *La Thermoélectricité et les Oxydes de Cobalt a Structure Lamellaire Désaccordée*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse 3, 2011.
- [23] H.J.Goldsmid. *Introduction to thermoelectricity*, volume 121. Springer Science & Business Media, 2009.
- [24] B.Zouak. *Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et application photovoltaïque-thermoélectricité*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou 1, 2012.
- [25] J.Yang. *Thermoelectric properties of CoSb₃ based Skutterudites*. PhD thesis, Boston College, 2010.
- [26] D.Boudemagh. *Synthèse et étude de matériaux thermoélectriques du système Mg₂Si(1-x)Sn(x)*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2010.

-
- [27] D.M.Rowe. *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC press, 2005.
- [28] B.C.Chakoumakos V.Keppens J.R.Thomson B.C.Sales, D.Mandrus. Condensed matter and materials physics. *Physical Review B*, page 56, 1997.
- [29] I.Oftedal. Zeitschrift fur kristallographie. *German Journal of Physics*, 1928.
- [30] A.Dauscher P.Weisbecker S.Clarke M.Puyet, B.Lenoir. Studies on skutterudite. *J. Journal of Solid State Chemistry*, 2004.
- [31] O.Ark S.Rundqvist, N.Ersson. Updates about skutterudite. *Kemi*, 1968.
- [32] C.Uher. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*. D.Rowe, 2005.
- [33] N.K.Abrikosov L.D Dudkin. A new approach on skutterudite. *Physics Solid State*, 1959.
- [34] T. W. Darling et coll. D. Mandrus, A. Migliori. Electronic transport in lightly doped CoSb_3 . *Physical Review B*, 52, 1995.
- [35] G. P. Meisner J. Yang, M. G. Endres. Valence of Cr in skutterudites : electrical transport and magnetic properties of Cr doped CoSb_3 . *Physical Review B*, 66 :722, 2002.
- [36] A. Borshchevsky T. Caillat, J. P. Fleurial. Bridgman solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds CoSb_3 and RhSb_3 . *J. Cryst. Growth*, 166(722), 1996.
- [37] W. Bauhofer G. Kliche. Infrared reflection spectra and electrical properties of the skutterudite RhSb_3 . *Mater. Res. Bull.*, 22(551), 1987.
- [38] T. Caillat J. P. Fleurial and A. Borshchevsky. Thermoelectric materials with the skutterudite structure : new results. In *Proc 14th International Conference on Thermoelectrics*, page 231, 1995.
- [39] J. P. Fleurial et coll. T. Caillat, C. E. Allevato. Preparation and some properties of n-type $\text{IrCo}_1\text{-xSb}_3$ solid solutions. In *AIP Conference Proceedings*, volume 361, page 1315, 1996.
- [40] R. D. Heyding C. M. Pleass. Arsenides of the transition metals - vi- electrical and magnetic properties of the triarsenides. *Can. J. Chem.*, 40 :590, 1962.

- [41] R. S. Feigelson et coll. A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei. Thermoelectric properties of some cobalt phosphide arsenide compounds. In *Proc Thermoelectric Materials The Next Generation Materials for Small Scale Refrigeration and Power Generation Applications Materials Research Society Symposium*, 2001.
- [42] A. Borshchevsky J. P. Fleurial, T. Caillat. Skutterudites : an update. In *Proc 16th International Conference on Thermoelectrics*, page 1, 1997.
- [43] R. S. Feigelson et coll. A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei. Preparation and thermoelectric properties of some phosphide skutterudite compounds. *J. Appl. Phys.*, 86(11) :6213, 1999.
- [44] R. S. Feigelson et coll. A. Watcharapasorn, R. C. DeMattei. Thermoelectric properties of some phosphorus-based skutterudite compounds. In *Proc 18th International Conference on Thermoelectrics*, page 462, 1999.
- [45] J. P. Fleurial et coll. V. Shields, T. Caillat. Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Co}_1\text{-xNi}_x\text{P}_3$ and $\text{CoAs}_3\text{-xPx}$ skutterudites. In *Proc 21st International Conference on Thermoelectrics*, page 64, 2002.
- [46] M. Ito et coll. S. Katsuyama, Y. Schichijo. Thermoelectric properties of the skutterudite $\text{Co}_1\text{-xFe}_x\text{Sb}_3$ system. *J. Appl. Phys.*, 84, 1998.
- [47] J. Yang et coll. J. S. Dyck, W. Chen. Effect of ni on the transport and magnetic properties of $\text{Co}_1\text{-xNi}_x\text{Sb}_3$. *Physical Review B*, 65 :115–204, 2002.
- [48] Y. Notohara et coll. H. Anno, K. Matsubara. Effects of doping on the transport properties of CoSb_3 . *Applied Physics*, 86 :37–80, 1999.
- [49] J. P. Fleurial T. Caillat, A. Borshchevsky. Properties of single crystalline semiconducting CoSb_3 . *J. Appl. Phys.*, 80 :44–42, 1996.
- [50] J. Leszczynski K. T. Wojciechowski, J. Tobola. Thermoelectric properties and electronic structure of CoSb_3 doped with se and te. *J. Alloys Compd.*, 361(19) :19, 2003.
- [51] R. K. Williams et coll. J. W. Sharp, E. C. Jones. Thermoelectric properties of CoSb_3 and related alloys. *J. Appl. Phys.*, 78 :10–15, 1995.
- [52] J. P. Fleurial et coll. D. T. Morelli, T. Caillat. Low temperature transport properties of p-type CoSb_3 . *Physical Review B*, 51 :22–96, 1995.

- [53] V. G. Tsoukala G. A. Slack. Some properties of semiconducting IrSb_3 . *J. Appl. Phys.*, 76 :16–65, 1994.
- [54] T. Caillat et coll. A. Watcharapasorn, R. S. Feigelson. Preparation and thermoelectric properties of $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$. *J. Appl. Phys.*, 91 :13–44, 2002.
- [55] T. Caillat. The approach of crystalline semiconducting CoSb_3 . *J. Appl. Phys.*, 1999.
- [56] T. Tanaka S. Katsuyama, F. Maezawa. Synthesis and thermoelectric properties of sintered skutterudite CoSb_3 with a bimodal distribution of crystal grains. In *Journal of Physics : Conference Series 379*, 2012.
- [57] J-F. Li L-D. Zhao W-S. Liu, B-P. Zhang. Thermoelectric property of fine-grained CoSb_3 skutterudites compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Physics D : Applied Physics 40*, pages 566–572, 2007.
- [58] T. Tanaka S. Katsuyama, F. Maezawa. Synthesis and thermoelectric properties of sintered skutterudites CoSb_3 with bimodal distribution of crystal grains. *Journal of Physics*, 2012.
- [59] *CARBOLITE ENGINEERING SERVICES user manual*.
- [60] G. Cizeron F. Behar, C. Servant. Frittage en système polyphasé des mélanges pulvérulents fer-antimoine. *Journal of the Less-Common Metals 30*, pages 259–278, 1973.
- [61] *TDK-LAMBDA CC & CV Generator user manual*.
- [62] *BK PRECISION Multimeter user manual*.

ANNEXE A

TABLEAUX DES CALCULS DE DENSITÉ À VERT, DENSITÉ FRIT-
TÉE, TAUX DE DENSIFICATION MOYEN ET RÉSISTIVITÉ ÉLEC-
TRIQUE.

P (MPa)	Densité à vert	Moyenne
1,9	76,290%	76,035%
	75,780%	
3,8	80,180%	79,231%
	80,880%	
	80,690%	
	81,120%	
	80,490%	
	78,290%	
	78,280%	
	78,130%	
	76,310%	
	77,940%	
5,7	81,252%	81,303%
	81,354%	
7,6	82,820%	82,699%
	84,790%	
	82,460%	
	82,080%	
	83,080%	
	82,100%	
	82,890%	
	82,060%	
	82,660%	
	82,050%	
9,5	86,050%	85,530%
	85,010%	

Echantillon N°	à vert										fritté									
	Pression Système (MPa)	Pression Compactage (MPa)	Ø (cm)	Épaisseur (cm)	Volume (cm³)	Densité (g/cm³)	% Compactage	Temps (h)	Temp (°C)	Ø (cm)	Épaisseur (cm)	Volume (cm³)	Densité (g/cm³)	% Compactage	AD					
Echantillon N°01	10	3,820199416	1,027	0,519	2,637	0,429930372	6,133551320	80,18%	4	425	1,024	0,508	6,281622796	82,11%	1,94%					
Echantillon N°02	10	3,8680846206	1,021	0,518	2,624	0,424102786	6,187179352	80,18%	8	525	1,026	0,550	5,959667062	78,10%	-2,08%					
Echantillon N°03	10	3,8454532623	1,024	0,527	2,679	0,43010673	6,172659258	80,69%	8	425	1,025	0,510	6,403994957	82,71%	2,02%					
Echantillon N°04	10	3,8454532623	1,024	0,523	2,673	0,430116475	6,205938611	81,12%	12	425	1,021	0,512	6,412360613	83,52%	2,40%					
Echantillon N°05	10	3,8909163543	1,018	0,523	2,621	0,425683803	6,157152279	80,49%	16	425	1,020	0,497	6,547422961	83,95%	3,46%					
Echantillon N°07	5	1,9531250000	1,016	0,552	2,612	0,447524046	5,836557892	76,29%	8	525	1,041	0,579	5,125821072	74,85%	-1,44%					
Echantillon N°08	5	1,9264874648	1,023	0,561	2,673	0,461109436	5,796888522	75,78%	16	425	1,036	0,509	6,033994027	76,87%	1,09%					
Echantillon N°12	20	7,6015647092	1,030	0,480	2,534	0,399949878	6,335793914	82,82%	16	425	1,020	0,470	6,621528876	86,46%	3,74%					
Echantillon N°13	20	7,7210373735	1,022	0,480	2,554	0,393761191	6,686164854	84,79%	8	425	1,015	0,473	6,686320334	87,40%	2,62%					
Echantillon N°14	15	5,7011735319	1,030	0,495	2,563	0,412448311	6,214112000	81,25%	16	425	1,021	0,503	6,233278309	77,79%	-3,46%					
Echantillon N°15	15	5,7011735319	1,030	0,495	2,554	0,412448311	6,192291084	81,35%	8	525	1,030	0,519	5,875880793	83,99%	2,64%					
Echantillon N°16	10	3,8007823546	1,030	0,511	2,550	0,425779974	5,989008777	80,29%	24	425	1,026	0,489	6,406285687	85,74%	5,45%					
Echantillon N°17	10	3,8304758539	1,026	0,512	2,535	0,423306136	5,988573715	78,28%	16	450	1,023	0,504	6,167642881	80,62%	2,34%					
Echantillon N°18	10	3,8007823546	1,030	0,509	2,535	0,424113516	5,977173338	78,13%	16	475	1,037	0,508	5,894374467	77,05%	-1,08%					
Echantillon N°19	10	3,8081732763	1,029	0,517	2,510	0,429943289	5,837979256	76,31%	16	500	1,024	0,522	5,720029006	74,77%	-1,54%					
Echantillon N°20	10	3,8007823546	1,030	0,497	2,469	0,414114769	5,962115299	77,94%	16	525	1,037	0,517	5,663516617	74,03%	-3,90%					
Echantillon N°21	25	9,5019558865	1,030	0,466	2,556	0,388384673	6,582799114	86,05%	16	425	1,018	0,454	6,904038682	90,23%	4,20%					
Echantillon N°22	25	9,5204331906	1,029	0,463	2,504	0,385036253	6,503283737	85,01%	8	525	1,029	0,470	6,334788965	80,01%	-5,00%					
Echantillon N°23	20	7,6163465525	1,029	0,480	2,518	0,39973653	6,308031560	82,46%	8	450	1,026	0,458	6,652395890	86,96%	4,50%					
Echantillon N°24	20	7,6015647092	1,030	0,474	2,480	0,394950504	6,279267843	82,08%	8	475	1,026	0,468	6,350014259	81,16%	-0,92%					
Echantillon N°25	20	7,6609517078	1,026	0,475	2,496	0,392715654	6,355743995	83,08%	8	500	1,026	0,484	6,112607193	79,90%	-3,18%					
Echantillon N°26	20	7,5721298299	1,032	0,477	2,506	0,398995185	6,380777545	82,10%	12	475	1,029	0,460	6,462045384	81,07%	-1,03%					
Echantillon N°27	20	7,6163465525	1,029	0,476	2,510	0,395847206	6,40680411	82,89%	24	475	1,029	0,480	6,215340072	80,85%	-2,04%					
Echantillon N°28	20	7,6015647092	1,030	0,473	2,474	0,39417275	6,277319356	82,06%	8	525	1,026	0,475	6,218239527	77,38%	-4,78%					
Echantillon N°29	20	7,6015647092	1,030	0,457	2,408	0,380785613	6,232768337	82,66%	16	475	1,03	0,462	6,197399949	81,01%	-1,65%					
Echantillon N°30	20	7,6015647092	1,030	0,474	2,479	0,394950504	6,276733881	82,05%	4	475	1,032	0,480	6,084861960	81,79%	-0,26%					

Température	475	75,78%	80,49%	81,35%	82,82%	86,05%	80,49%	84,79%	80,18%	80,69%	81,12%	80,49%	80,29%	Taux de Densification Moyen		
	450	76,88%	82,06%	83,99%	86,56%	90,25%	82,06%	87,40%	82,11%	83,71%	83,52%	83,95%	85,74%		3%	
		1,10%	1,57%	2,64%	3,74%	4,20%	1,57%	2,62%	1,94%	3,02%	2,40%	3,46%	5,45%			
		78,28%	82,46%													3,43%
	475	2,35%	4,50%													-1,13%
		78,13%	82,08%	82,05%	82,08%	82,10%	82,66%	82,89%								
		77,05%	81,16%	81,79%	81,16%	81,07%	81,01%	80,85%								
	500	-1,08%	-0,92%	-0,26%	-0,92%	-1,03%	-1,65%	-2,04%								-2,36%
		76,31%	83,08%													
		74,77%	79,90%													
	525	-1,54%	-3,18%													-3,63%
		76,30%	80,18%	81,25%	82,06%	85,01%	77,94%	82,06%								
74,86%		78,10%	77,79%	77,28%	80,01%	74,03%	77,28%									
		-1,44%	-2,07%	-3,46%	-4,77%	-5,00%	-3,90%	-4,77%								

	Traitement de Frittage				Résistivité Electrique		
	Densité Frittée	T(°C)	t(h)	P(MPa)	I (A)	V (mv)	ρ (m Ω .cm)
Echantillon N°05	82,06%	425	16	10	0,15	0,2	1,178
Echantillon N°17	80,62%	450	16	10	0,06	0,4	0,236
Echantillon N°18	77,05%	475	16	10	0,27	0,1	4,241
Echantillon N°19	74,77%	500	16	10	0,19	0,1	2,985
Echantillon N°20	74,03%	525	16	10	0,40	1,1	0,571
Echantillon N°13	87,40%	425	8	20	0,48	0,2	3,770
Echantillon N°23	86,96%	450	8	20	0,41	1,1	0,585
Echantillon N°24	81,16%	475	8	20	1,38	0,5	4,335
Echantillon N°25	79,90%	500	8	20	1,94	0,5	3,095
Echantillon N°28	77,28%	525	8	20	0,73	3,0	0,382