

Caractérisation d'un composite conducteur lors du frittage sous charge par courants pulsés

Elodie BRISSON¹, Kevin PALLEZ¹, Henri DESPLATS¹, Patrick CARRE¹, Philippe ROGEON¹, Alexandre BONHOMME²

¹Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne
Rue Saint Maudé -56321 Lorient Cedex

² Schneider Electric – Electropole
31 rue Pierre Mendès France-38050 Grenoble Cedex 9, France

*(auteur correspondant : elodie.brisson@univ-ubs.fr)

Résumé - Cet article porte sur l'étude du frittage sous charge par courants pulsés du composite conducteur AgSnO₂ utilisé pour la fabrication de pastilles de contact par Schneider Electric Industries. Le double objectif de compréhension et de modélisation numérique des phénomènes physiques ayant lieu lors du frittage sous charge passe par la connaissance des propriétés des matériaux, notamment les conductivités thermique et électrique. Pour cela des campagnes de caractérisation des propriétés physiques de l'AgSnO₂ ont été réalisées en condition de frittage naturel et sous charge pour séparer les effets des mécanismes de diffusion de matière et de déformation mécanique.

Nomenclature

a diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
 C_p chaleur massique, $J/kg.K$
 T température, K

Symboles grecs

α_{lin} coefficient de dilatation linéaire, K^{-1}
 λ conductivité thermique, $W/m.K$
 ρ masse volumique, kg/m^3
 σ conductivité électrique, MS/m

1. Introduction

Dans le domaine des sciences des matériaux, des techniques de frittage non conventionnelles ont été développées ces dernières décades afin de pallier les insuffisances des méthodes traditionnelles. Parmi ces techniques émergentes, le frittage par courants pulsés connaît un essor considérable. Certains auteurs ont expliqué les résultats avantageux obtenus avec cette technique par l'existence de phénomènes spécifiques appelés 'Spark Plasma Sintering' [1] [2] [3] [4]. Cependant aucune expérience n'est venue à ce jour prouver les théories avancées qui font débat dans la communauté scientifique [5].

Dans ce contexte, le projet « IMPULSE » financé par l'Agence Nationale de la Recherche a débuté en janvier 2010. Ce projet est mené par un consortium d'industriels et de partenaires académiques, dont la société Schneider Electric Industries (SEI) et le LIMatB. Il a en partie pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques qui ont lieu lors du frittage-assemblage par courants pulsés d'un matériau poreux conducteur (AgSnO₂) sur un support métallique et d'aider à la conception d'outillage à travers la mise au point d'outils numériques. La compréhension et la modélisation des phénomènes ayant lieu lors du procédé de frittage sous charge par chauffage résistif nécessitent donc la caractérisation des propriétés physiques et la modélisation du comportement électrothermique du composite conducteur AgSnO₂.

Dans la littérature, le frittage est décrit comme un procédé de transformation de la métallurgie des poudres, qui consiste à passer d'une poudre (qui peut être mise préalablement en forme à froid) à un matériau cohésif au travers une étape de chauffage [6].

Dans la littérature relative au frittage, on trouve essentiellement des travaux qui portent sur la densification et l'évolution de la masse volumique du matériau. Dans ce travail, on s'intéresse non seulement à l'évolution de la masse volumique du matériau, mais aussi aux évolutions des conductivités électrique et thermique. La communication présente les résultats des campagnes de caractérisation des propriétés physiques menées sur des dispositifs spécifiques. Les conditions particulières dans lesquelles ont été réalisés les essais sont décrites. Les évolutions des propriétés physiques sont ensuite analysées et les mécanismes influents identifiés.

2. Caractérisation des propriétés physiques de l'AgSnO₂

Lors du frittage sous charge, le compact granulaire va subir les effets combinés de la pression et de la température qui vont activer des mécanismes complexes de déformation des grains et de diffusion de matière et ainsi modifier irréversiblement les propriétés physiques du matériau. Pour décoreller les effets de la température et de la charge sur les propriétés physiques, des essais ont été réalisés dans des conditions de frittage naturel et sous charge.

2.1. Évolution des propriétés physiques avec la température

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur les propriétés physiques (masse volumique, conductivités thermique et électrique) les mesures ont été réalisées en condition de frittage naturel. Les échantillons d'AgSnO₂ crus sont issus de poudre préalablement compactés à froid jusqu'à 650 MPa (Figure 5) correspondant à une densité relative initiale de 85%.

2.1.1. Évolution de la masse volumique avec la température

Les mesures de dilatation thermique et de retrait de densification sont menées dans un dilatomètre LINSEIS L76/10. Les essais dilatométriques sont réalisés à l'air ambiant.

Un essai dilatométrique anisotherme a été réalisé à vitesse de montée lente (10°C/mn) jusqu'à 900°C. Au chauffage et au refroidissement deux étapes sont à distinguer. De l'ambiante à 700°C, l'évolution de la masse volumique est réversible, le matériau se dilate thermiquement seulement (Figure 1). Au-delà de 700°C jusqu'à la température maximale de l'essai 900°C, le matériau se dilate et se densifie. En se basant sur les mesures actuelles, l'hypothèse d'un retrait de densification et d'une dilatation isotropes a été faite. Ainsi la variation de longueur de l'éprouvette mesurée (~0,6mm) correspond à une variation de volume de 7,5%. La densité relative passe de 85% à environ 92%. Cet essai permet également la détermination de la température de début de densification (700°C) en frittage naturel. On déduit des enregistrements la valeur des coefficients de dilation linéaire α_{lin} (10⁻⁵ K⁻¹) qui sont constants et identiques avant et après densification.

Des essais dilatométriques isothermes ont également été réalisés à différentes températures (750, 800, 825, 850, 875, 900°C). À partir de ces essais, il est possible d'en déduire l'évolution de la masse volumique de l'échantillon en fonction du temps et de la température (Figure 2).

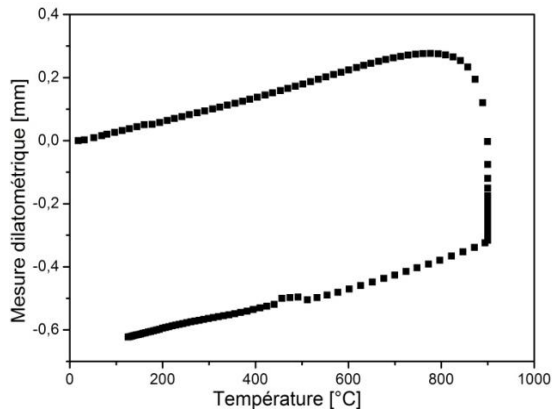


Figure 1 : Mesure dilatométrique lors d'un essai de densification anisotherme à 900°C.

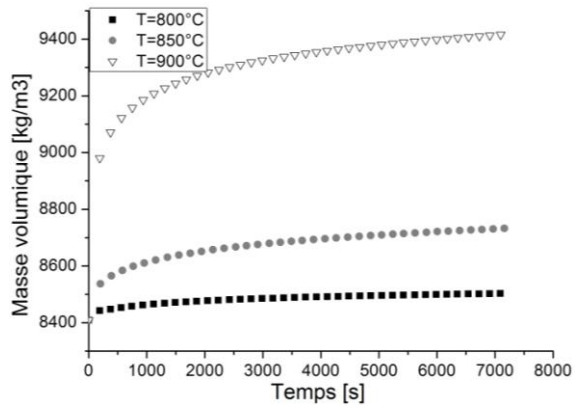


Figure 2 : Évolution de la masse volumique, en fonction du temps, déduite des essais dilatométriques isothermes à 800, 850, 900°C.

En condition de frittage naturel, des phénomènes de diffusion de matière provenant de la surface et/ou du volume des grains de poudre vers les contacts inter-grains ont lieu sous l'influence de la température [6] [7]. Le mécanisme de retrait irréversible est imputable aux phénomènes diffusionnels qui ont lieu du volume ou du joint de grain vers les contacts inter-grains [7]. Ce mécanisme apparaît pour des températures élevées aux alentours de 700°C (Figure 1) et c'est un mécanisme lent (Figure 2). Comme cela sera confirmé par la suite, la diffusion surfacique agit à plus basse température et seulement sur le taux de contact et la cohésion intergranulaire,

2.1.2. Évolution des conductivités thermique et électrique avec la température

Pour mettre en évidence l'effet complexe de la température sur les conductivités, des mesures de diffusivité thermique et de conductivité électrique ont été menées jusqu'à 900°C en condition de frittage naturel à partir d'échantillons d'AgSnO₂ crus préalablement compactés à froid à 650 MPa d'une densité relative de 85% (figure 5). Lorsque la température augmente, les mécanismes intergranulaires (contacts) et intragranulaires ont des effets antagonistes sur les conductivités. Sous l'effet de la température, les mécanismes de conduction (électronique et phonique) interne à la matière sont atténués, par contre les mécanismes de diffusion de matière vers les contacts inter-grains sont activés entraînant l'accroissement du taux de contact.

Pour les mesures de conductivité thermique, le fait de ne disposer du matériau que sous forme de pastilles de faible épaisseur (de 2 à 3 mm), ne permet pas d'utiliser les techniques directes de mesures de conductivités de type plaque chaude gardée. On procède donc à la détermination indirecte de la conductivité thermique par la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash. Les mesures sont réalisées à l'air ambiant. L'échantillon est disposé sur un support dans un diffusivimètre NETZSCH LFA 457 et les mesures de diffusivité sont réalisées à différentes températures. La montée en température du four convecto-radiatif est lente et l'émission du flash est réalisée lorsque l'équilibre thermique de l'échantillon est atteint à chaque valeur de température de consigne. La conductivité thermique λ est déduite de la diffusivité thermique a , suivant la relation (1) :

$$\lambda(T, t) = a(T)\rho(T, t)Cp(T) \quad (1)$$

On suppose comme cela a été mis en évidence par plusieurs auteurs que la chaleur massique ne dépend pas de la densité relative [8]. La masse volumique de l'AgSnO₂ varie avec la température par l'intermédiaire du coefficient de dilatation thermique sur toute la plage de température et avec l'avancement de la cinétique de densification dans l'intervalle [700-900°C] (Figures 1 et 2). Les évolutions de la conductivité thermique issues des mesures de diffusivité réalisées lors de cycle de chauffage-refroidissement jusqu'à des températures maximales de 900°C révèlent un comportement hystérétique (Figure 3).

Pour les mesures de conductivité électrique, plusieurs cinétiques thermiques relativement lentes (24°C/mn, 60°C/mn, 300°C/mn) ont été imposées sur le dispositif du dilatomètre LINSEIS. On présente ici (Figure 4), une succession d'excursions thermiques réalisées sur le même échantillon de densité relative initiale de 0.85 avec une vitesse de chauffage de 24°C/mn sous air. L'éprouvette de forme parallélépipédique est disposée dans le porte échantillon du dilatomètre. La circulation du courant de mesure (1A) est assurée par deux fils au contact avec les extrémités de l'échantillon. Pour la mesure de tension, l'échantillon est instrumenté avec deux fils en argent sertis dans une zone où les équipotentielles sont établies. Un thermocouple est implanté au centre de l'échantillon pour la mesure de la température de consigne. Les évolutions de la conductivité électrique confirment le comportement hystérétique observé avec la conductivité thermique (Figure 4).

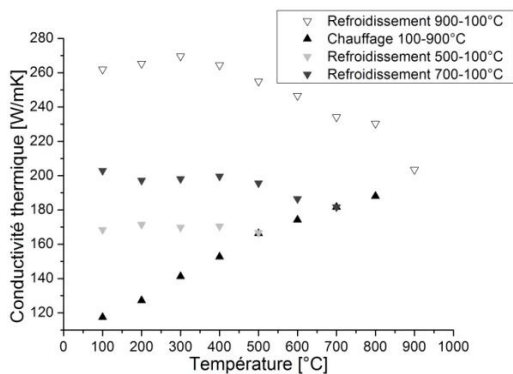


Figure 3 : Évolutions hystérétiques de la conductivité thermique lors de cycles de chauffage-refroidissement.

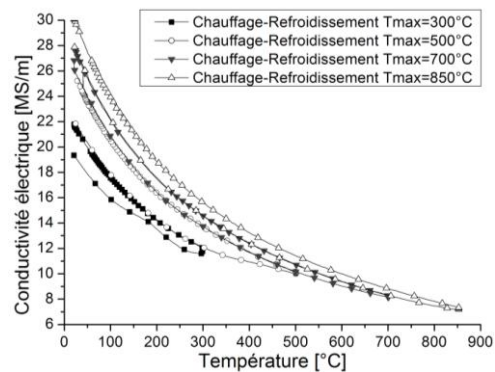


Figure 4 : Évolution hystérétiques de la conductivité électrique lors de cycles de chauffage à 24°C/mn et de refroidissement.

En dessous de la température de début de densification (700°C), on note des accroissements importants de conductivité thermique (Figure 3) et électrique (Figure 4), après retour à la température ambiante, respectivement d'environ 100 W.m⁻¹.K⁻¹ et 10 MS.m⁻¹. Ils sont le résultat de phénomènes microstructuraux irréversibles qui se produisent au niveau des contacts intergranulaires et qui précèdent la phase de densification. Ces mécanismes ayant lieu à ces températures permettent d'augmenter le taux de contact entre les grains de matière, assurant ainsi un contact intime (parfait) entre les grains par continuité de matière, sans diminution de volume du compact.

Au-delà de 700°C les conductivités thermique et électrique continuent d'évoluer avec la température. Par contre dans cet intervalle de température, la masse volumique (densité relative) du matériau commence à croître. En effet, un échantillon de densité relative initiale de 85%, porté dans le diffusivimètre jusqu'à une température maximale de 900°C, atteint une densité relative finale de 90%, et une conductivité thermique après retour à la température

ambiante d'environ $270 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'augmentation totale de conductivité thermique durant ce traitement thermique est d'environ $160 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Lorsque la température dépasse la température de début de densification, les phénomènes de diffusion (volumique) entraînent simultanément l'augmentation du taux de contact, mais aussi le rapprochement des grains de poudre (densification).

2.2. Évolution des propriétés physiques avec la charge

2.2.1. Évolution des propriétés avec la charge à froid (compaction)

On s'intéresse dans cette partie, à la variation des propriétés physiques du compact granulaire (masse volumique, conductivités thermique et électrique) sous l'effet de la charge, lors d'essais de compaction à froid pratiqués sur une presse équipée d'un outillage spécifique chez SEI. La pression apparente appliquée sur le matériau varie entre 0 et 900 MPa.

Des mesures de densité relative réalisées par poussée d'Archimède permettent d'établir la courbe de compaction (Figure 5). La densité relative augmente d'abord jusqu'à 53% pour les faibles charges (0-100 MPa) sous l'effet de mécanismes de réarrangement et de glissement intergranulaire. Puis pour les charges plus élevées (100-650 MPa) les grains se déforment plastiquement et la densité relative évolue de 53% à 85%.

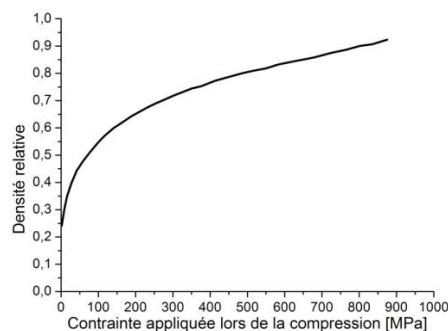


Figure 5 : Évolution de la densité relative de l'AgSnO₂ en fonction de la charge à température ambiante.

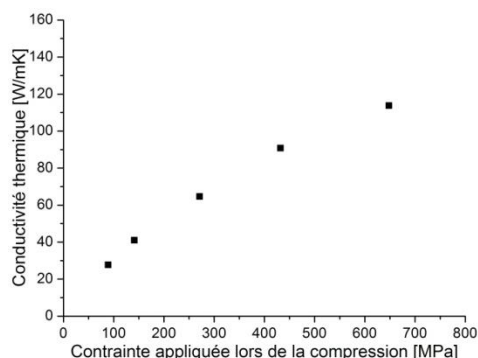


Figure 6 : Évolution de la conductivité thermique de l'AgSnO₂ en fonction de la charge à température ambiante.

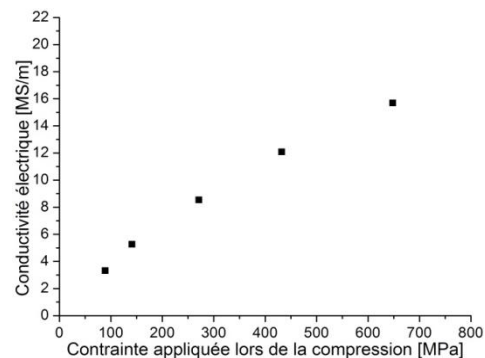


Figure 7 : Évolution de la conductivité électrique de l'AgSnO₂ en fonction de la charge à température ambiante.

En outre des mesures de conductivité électrique par sonde à courants de Foucault et de diffusivité thermique par méthode flash ont été effectuées à froid sur des échantillons pour des

niveaux de densité relative suffisamment élevés de 53% à 85% correspondant à la plage de pression (100-650MPa).

Dans le cas de la conductivité thermique, comme expliqué précédemment, on procède par une détermination indirecte par la mesure de la diffusivité thermique dans le diffusivimètre NETZSCH LFA 457.

Les différentes mesures permettent d'établir l'évolution des conductivités thermique et électrique en fonction de la charge (Figures 6 et 7). Les déformations plastiques des grains modifient simultanément la porosité et le taux de contact intergranulaire. Des observations au Microscope Électronique à Balayage réalisées sur des échantillons à différents niveaux de compression n'ont pas permis de constater l'augmentation du taux de contact, ceci notamment en raison de la forme trop aléatoire des grains d'argent fortement déformés. Aussi pour traduire l'effet de la charge sur les conductivités par le biais des mécanismes de déformations, il est intéressant d'exprimer les évolutions des conductivités en fonction de la densité relative du matériau (Figures 8 et 9).

Afin d'extrapoler de manière la plus précise possible l'évolution des conductivités thermique et électrique sur la plage 85-100%, difficile à atteindre par compaction à froid, on utilise le modèle prédictif de Koh et Fortini [9]. Ce modèle couramment employé dans la littérature pour de l'acier inox [10], des poudres métalliques [11] ou encore des métaux de transition [12] donne l'évolution de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité. Concernant ce modèle, la relation liant la conductivité électrique à la densité relative (Figure 9) sera déduite de celle avec la conductivité thermique (Figure 8) en utilisant la loi de Wiedemann-Franz.

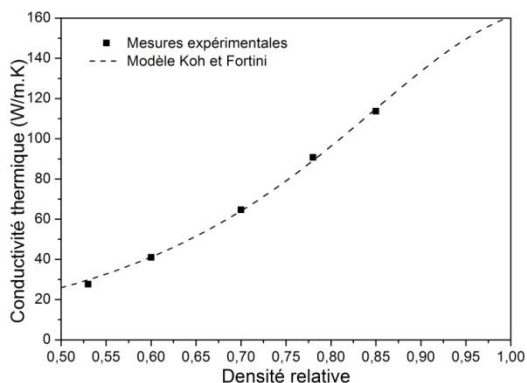


Figure 8 : Évolution de la conductivité thermique en fonction de la densité relative.

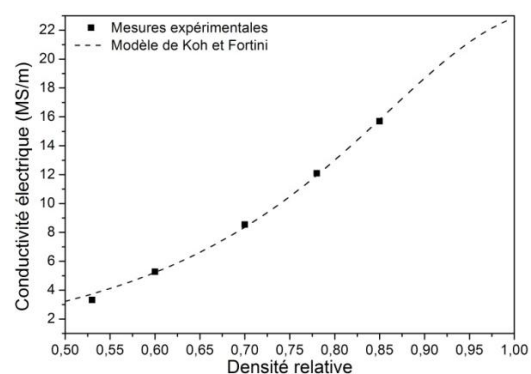


Figure 9 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la densité relative.

Les mécanismes de déformation des grains qui conduiraient à l'augmentation de la densité relative de 85% à 100% entraîneraient aussi des accroissements maximum de la conductivité électrique d'environ 7 MS.m⁻¹ et de la conductivité thermique d'environ 50 W.m⁻¹.K⁻¹. Ces accroissements relativement faibles, comparativement à ceux imputables aux mécanismes de diffusion, traduisent l'imperfection du contact intergranulaire qui persiste après compaction à froid. Pour une même valeur de densité relative, le matériau compacté à froid reste d'ailleurs plus friable et manque de cohésion par rapport à un matériau fritté. Sous l'effet de la température, l'augmentation du taux de contact et la consolidation de l'édifice granulaire se poursuivent à travers les mécanismes de diffusion.

2.2.2. Évolution des propriétés avec la charge et la température (frittage sous charge)

Lors du frittage sous charge, le compact cru, dans un certain état de déformation résultant de l'étape de compaction à froid à haute pression est porté en température et comprimé à des niveaux de pression modérés. Des essais de frittage (Figure 10) ont été réalisés en condition de frittage naturel et en condition de frittage sous charge à 60MPa, avec les mêmes cinétiques thermiques (Chauffage jusqu'à 700°C à 10°C/mn et refroidissement). Dans le cas de l'essai de frittage sous charge ou Hot Pressing (HP), l'échantillon instrumenté (thermocouple, prises de potentiel, et capteur déplacement) est comprimé à l'intérieur d'une matrice en acier par des poinçons en tungstène équipés de colliers chauffants, et chauffé par conduction thermique.

Avec l'effet combiné de la charge et de la température, le matériau se déforme et se densifie à une température inférieure (aux alentours de 500°C) à la température de début de densification observée en frittage naturel (700°C). Pour des températures inférieures à 500°C, les évolutions des conductivités électriques en frittage naturel et sous charge se superposent (Figure 10). Les conductivités thermique et électrique évoluent dans un premier temps avec les mécanismes de diffusion activés thermiquement, de la même manière que lors du frittage naturel. Au-delà de 500°C, les grains subissent alors des déformations viscoplastiques (visibles à travers la courbe de retrait-Figure 10) qui permettent d'augmenter le taux de contact à l'origine de l'accroissement de la conductivité électrique observé. La conductivité évolue alors sous les effets combinés des déformations viscoplastiques (densification) et de la diffusion de matière au niveau des contacts. Ainsi à cinétique thermiques identiques, l'ajout de la charge permet d'atteindre plus rapidement une densité relative et des conductivités thermiques et électriques plus importantes (Figure 10).

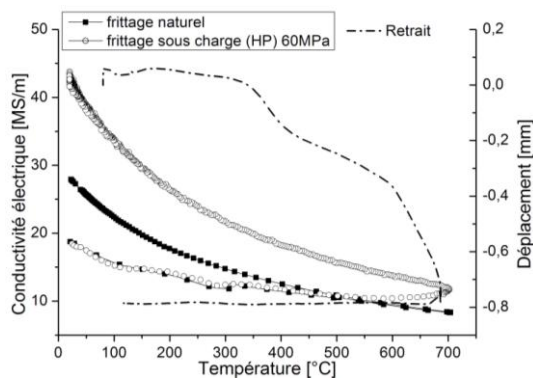


Figure 10 : Évolution de la conductivité électrique lors d'un essai de frittage naturel et de frittage sous charge (HP) 60MPa.

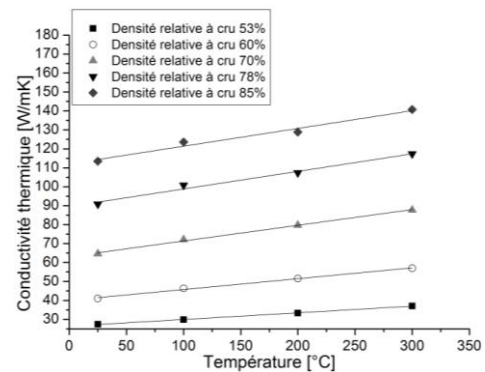


Figure 11 : Évolution de la conductivité thermique avec la température pour différents états initiaux de compaction.

On remarque également que lorsque l'on chauffe des échantillons compactés à froid à différentes pressions (correspondant à différentes densités relatives à cru), la conductivité thermique évolue différemment. (Figure 11). En effet, plus le taux de contact initial obtenu par déformation est important, plus l'augmentation de la conductivité par diffusion (activée thermiquement) est importante. Ceci confirme le couplage qui existe entre les mécanismes de diffusion et de déformation.

3. Conclusion

Une campagne de caractérisation complète des propriétés physiques (masse volumique, conductivités électrique et thermique) a été réalisée sur le matériau composite granulaire AgSnO₂. Les mesures ont été effectuées dans des conditions de frittage naturel et sous charge sur différents dispositifs (dilatomètre, diffusivimètre, résistivimètre, presse à chaud) pour décortiquer les effets de la température et de la charge. Les résultats montrent que les conductivités thermique et électrique sont très sensibles aux mécanismes de diffusion de matière et de déformation des grains qui affectent le taux de contact intergranulaire. De plus, on a pu observer que ces deux mécanismes étaient couplés, c'est-à-dire que l'effet de la diffusion sur les conductivités est potentialisé par l'état de déformation. Par la suite, l'objectif est de mettre au point un modèle de comportement qui puisse traduire l'ensemble des mécanismes identifiés qui agissent sur l'évolution des propriétés physiques.

Références

- [1] K. Inoue, Electric-discharge Sintering, *patent number 3241956*, (1966).
- [2] V. Viswanathan, et al, Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 54 (2006), 121-285.
- [3] S.H. Risbud, et al, Clean grain boundaries in aluminium nitride ceramics densified without additives by a plasma-activated sintering process. *Philosophical Magazine Part B*, 69 (1994), p.525-533.
- [4] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering A*, 287 (2000), p.183-188.
- [5] R. Orru, et al, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 (2009), p.127-287.
- [6] D. Bernache-Assolant, J.P Bonnet, Frittage : aspects physico-chimique, *Techniques de l'ingénieur*, (2005).
- [7] D. Bouvard, *Métallurgie des poudres*, Hermès Science Publications (2002).
- [8] B.K Jang, et H. Matsubara, Thermophysical properties of EB-PVD coatings and sintered ceramics of 4 mol% Y₂O₃-stabilized zirconia, *Journal of Alloys and Compounds*, 419 (2006), 243-246.
- [9] J.C. Koh et A. Fortini, Prediction of thermal conductivity and electrical resistivity of porous metallic materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 16 (1973), 2013-2022.
- [10] R.M. German, Powder metallurgy science, *Metal Powder Industries Federation*, Princeton, NJ, (1994).
- [11] C. Argento et D. Bouvard, Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39 (1996), 1343-1350.
- [12] S. Gennari, et al, A new approach to the modeling of SHS reactions: Combustion synthesis of transition metal aluminides, *Acta Materialia*, 54 (2006), 2343-2351.

Remerciements

Les auteurs remercient la Société Schneider Electric pour leurs conseils et leur support technique et l'ANR pour son support financier. Le diffusivimètre à méthode flash NETZSCH LFA 457 a été cofinancé par le Fond Européen de Développement Régional (FEDER).

REF ANR : ANR-09-MAPR-0007-MAPR.Impulsé