

**Influence du mode de frittage sur la conductivité thermique d'une céramique à faible coefficient de dilatation thermique,  $\beta$ -Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.**

Julie Cédelle, Isabelle Ranc, Damien Bregiroux

► **To cite this version:**

Julie Cédelle, Isabelle Ranc, Damien Bregiroux. Influence du mode de frittage sur la conductivité thermique d'une céramique à faible coefficient de dilatation thermique,  $\beta$ -Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Colloque de la Société Française de Thermique, 2015, La Rochelle, France. hal-02008582

**HAL Id: hal-02008582**

**<https://hal-univ-paris10.archives-ouvertes.fr/hal-02008582>**

Submitted on 5 Feb 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Influence du mode de frittage sur la conductivité thermique d'une céramique à faible coefficient de dilatation thermique, $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ .

Julie CEDELLE<sup>1\*</sup>, Isabelle RANC<sup>1</sup>, Damien BREGIROUX<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Energétique, Mécanique, Electromagnétisme, Université Paris Ouest  
50 rue de Sèvres, 92410 Ville d'Avray.

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Université Pierre et Marie Curie, Collège de France

11 place Marcelin-Berthelot, 75231 Paris Cedex 05.

\* (auteur correspondant : jcedelle@u-paris10.fr)

**Résumé** - Cette étude montre l'influence du mode de frittage sur la microstructure et sur les propriétés thermiques du phosphate de zirconium  $\beta\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . Ce matériau, de la famille des céramiques réfractaires, possède un coefficient de dilatation thermique de  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  considéré comme ultra faible. Chimiquement stable et en grande partie transparent aux radiofréquences, il possède de bonnes qualités pour des applications dans le domaine de l'aéronautique. Bien que découvert en 1985, il demeure malgré tout assez méconnu, de par sa difficulté à être fritté avec des moyens conventionnels, le point de fusion du matériau étant assez élevé ( $>1600^\circ\text{C}$ ). Dans ce travail, les paramètres d'élaboration ont été ajustés pour deux voies de frittage différentes. Le frittage «flash» dit Spark Plasma Sintering (SPS), à pression et température élevées et le frittage avec ajout en phase liquide. Différents échantillons sous forme de pastilles de densité équivalente ont été élaborés. Les mesures des propriétés thermiques ont été réalisées avec le dispositif HOT DISK<sup>®</sup> qui utilise le principe de la source plane transitoire et l'hypothèse d'un milieu semi infini. Les résultats, présentant l'évolution de la conductivité thermique sur la gamme de température 20-180 °C, montrent une nette influence de la technique de frittage sur les valeurs de conductivité thermique. La technique d'élaboration par frittage SPS permet d'augmenter la conductivité thermique de l'ordre de 20% par rapport à un frittage conventionnel avec ajout. L'influence d'un ajout en phase liquide (MgO) sur la conductivité thermique d'un matériau fritté par SPS a été observée, et des micrographies ont été obtenues mettant en évidence l'apparition d'une seconde phase aux joints de grain. Les mesures ont également souligné l'effet important de la granulométrie de la poudre sur les propriétés thermiques du matériau fritté. Une poudre broyée à l'échelle nanométrique permet une croissance des grains plus homogène. Une structure avec peu de défauts et de porosité engendre une conductivité thermique plus grande. D'autre part, les conductivités propre et axiale des échantillons obtenus par SPS ont été comparées et présentent des variations de l'ordre de 40%. L'anisotropie de la microstructure observée au MEB est due à la forte pression uniaxiale exercée sur l'échantillon au cours du frittage, expliquant une orientation préférentielle des grains.

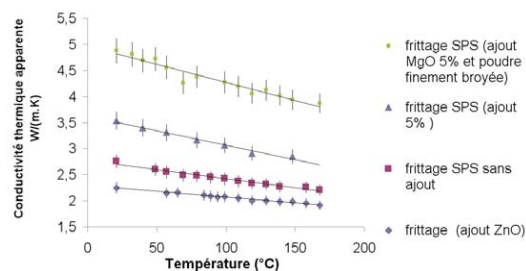


Figure 1 : Influence du mode de frittage sur la conductivité thermique

## Nomenclature

$C$  Capacité thermique,  $MJ.m^{-3}.K^{-1}$   
 $k$  Conductivité thermique,  $W.m^{-1}.K^{-1}$   
 $d$  densité volumique,  $g.cm^{-3}$

$T$  température,  $K$   
 $t$  temps,  $s$   
*Symboles grecs*  
 $\alpha$  diffusivité thermique,  $m^2.s^{-1}$

## 1. Introduction

La caractérisation expérimentale des matériaux du futur, et plus particulièrement celle des propriétés thermophysiques devient un enjeu majeur pour l'évolution des performances et l'optimisation du contrôle non destructif des matériaux. De par leurs propriétés très recherchées [1], les céramiques réfractaires sont aujourd'hui en développement dans de nombreux domaines industriels comme par exemple celui de l'aéronautique. L'évolution de ces céramiques innovantes, nanostructurées, via les processus de leur densification ou leur mise en forme, a entraîné le développement de techniques non conventionnelles de frittage. C'est dans ce contexte que le frittage flash ou spark plasma Sintering (SPS) permettant d'augmenter significativement les cinétiques de frittage vit une montée en puissance spectaculaire [2].

La céramique étudiée ici est un phosphate de zirconium de formule chimique  $Zr_2O(PO_4)_2$  qui demeure stable sous sa phase  $\beta$  jusqu'à  $1600^\circ C$  et qui possède un faible coefficient de dilatation thermique linéaire moyen de  $1,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  (à noter que la dilatation thermique est anisotrope) [3].

Peu d'études ont permis de caractériser thermiquement le phosphate de zirconium élaboré par une technique de frittage conventionnel avec ajout. Selon Omori et al. [4], la conductivité thermique de  $Zr_2O(PO_4)_2$ , obtenue par méthode flash est très faible à température ambiante, comprise entre  $1,92 W.m^{-1}.K^{-1}$  et  $2,72 W.m^{-1}.K^{-1}$ .

Ce travail présente deux voies de frittage différentes en termes de procédés et de microstructure du matériau résultant. La première de ces deux voies sera le frittage dit Spark Plasma Sintering, avec lequel on va faire intervenir des conditions de pressions et de températures élevées en peu de temps pour que le matériau se densifie rapidement tout en limitant le grossissement granulaire. La seconde voie sera un frittage plus long, sans contraintes en pression mais avec un additif liquide pour activer la réaction une fois la poudre dans le four. La microstructure des matériaux ainsi élaborés et donc leurs propriétés thermiques vont dépendre des paramètres d'élaboration.

## 2. Elaboration des pastilles céramiques

Dans ce travail, les paramètres d'élaboration ont été ajustés pour les deux voies de frittage utilisées.

### 2.1. La poudre

La poudre d'oxy-phosphate de zirconium est élaborée en mélangeant deux solutions de  $ZrOCl_2.8H_2O$  et de  $NH_4H_2PO_4$  dans des proportions stœchiométriques [5]. Le précipité ainsi obtenu est rincé puis calciné et broyé pour être enfin prêt pour le frittage. Deux types de granulométrie de poudre sont utilisés pour notre étude, une poudre finement broyée ( $S_{BET}=10,5 m^2.g^{-1}$ ) et une non broyée ( $S_{BET}<1 m^2.g^{-1}$ ) (figure 2).

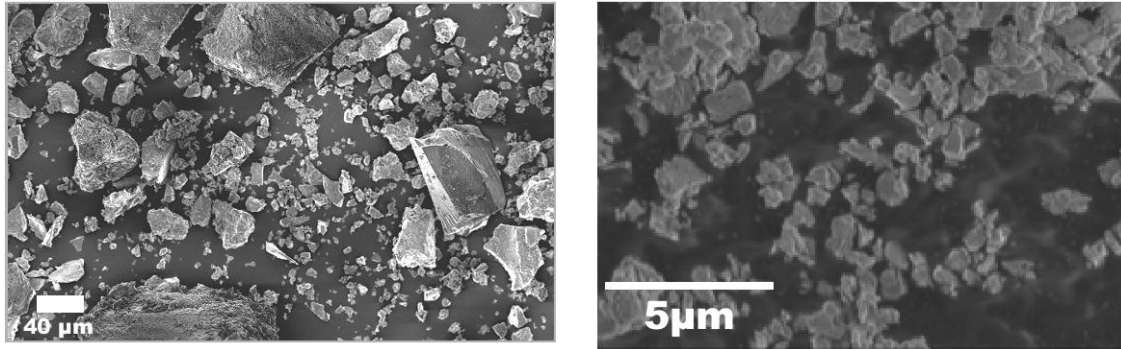


Figure 2 : Clichés MEB de la poudre de  $Zr_2O(PO_4)_2$  non broyée (gauche) et broyée (droite)

Un ajout peut éventuellement être mélangé à la poudre de phosphate de zirconium [4].

## 2.2. Frittage conventionnel avec ajout

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur à  $T_{\text{frittage}} < T_{\text{fusion}}$ .

Ainsi, le fait de porter à haute température une poudre, sans pour autant atteindre la température de fusion, permet à la poudre de créer des liaisons fortes (joints de grain) au niveau des grains la constituant et d'éliminer la porosité intergranulaire. Ces phénomènes se font par transfert de matière. La matière venant combler les espaces libres entre les grains, le frittage engendre un retrait de la pièce.

L'utilisation d'ajout permet de fritter plus facilement une poudre. Dans le cas d'un frittage en phase liquide, l'ajout est un composé chimique ayant une température de fusion plus faible que la poudre à fritter. Le frittage avec ajout en phase liquide se déroule en trois étapes : réarrangement, dissolution – précipitation et grossissement des grains.

Lorsque la température augmente et dépasse la température de fusion de l'ajout, celui-ci passe alors sous forme de liquide. Le liquide ainsi formé va se disperser au sein de la poudre. Grâce à cette phase liquide, le déplacement des grains constituant la poudre est facilité.

Deux ajouts ont été utilisés dans cette étude pour la réalisation d'échantillons sous forme de pastilles : l'oxyde de magnésium MgO et l'oxyde de zinc ZnO. Il est important de noter que ce n'est pas directement l'ajout (ZnO ou MgO) qui passe en phase liquide, mais une composition eutectique ( $M_3(PO_4)_2$ ) issue de la réaction entre celui-ci et  $Zr_2O(PO_4)_2$ .  $Zn_3(PO_4)_2$  ayant une température de fusion plus basse que  $M_3(PO_4)_2$ , la température de frittage sera plus basse en présence de ZnO qu'en présence de MgO (voir figure 3).

## 2.3. Frittage Flash SPS (Spark Plasma Sintering)

Le frittage SPS [2] est dit « flash » étant donné la rapidité de son processus. Il consiste à placer un moule en carbone tubulaire contenant la poudre à fritter dans une enceinte sous vide. Cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite permettant d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2 000 °C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 150 MPa. Celle-ci étant maintenue en pression durant le frittage par deux électrodes en carbone, entre ces deux électrodes vont circuler des pulses de courant de très haute intensité (max 1500 A) qui vont chauffer la poudre. La force appliquée est ajustable entre 5,6 et 50kN, dans la limite de résistance du graphite. On peut donc, avec cette technique, obtenir des échantillons en quelques minutes. L'optimisation des paramètres

température-pression en fonction du temps permet de réaliser un cycle de frittage pour l'obtention d'échantillons sous forme de pastilles de densité voulue. La température de l'échantillon au cours du frittage est mesurée et régulée grâce à un pyromètre.

La figure 3 montre le retrait linéaire obtenu au cours du frittage SPS des pastilles sous vide léger (10 Pa). Le processus de frittage est terminé lorsque l'on obtient le maximum de retrait pour l'échantillon placé entre les pistons. Trois types de mélanges de poudres sont testés ici. L'analyse des courbes montre que la présence d'ajout a pour effet de diminuer la température de frittage. Comme expliqué précédemment, l'oxyde de zinc ZnO permet d'obtenir un frittage à plus basse température (environ 1000°C) que l'oxyde de magnésium MgO (environ 1200°C).

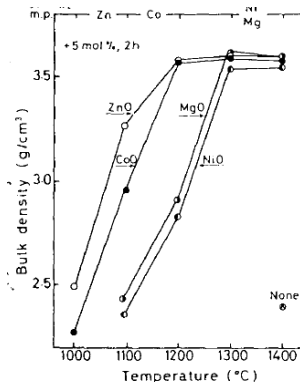


Figure 3 : Influence de la nature de l'ajout sur la température de frittage (conventionnel) [4]

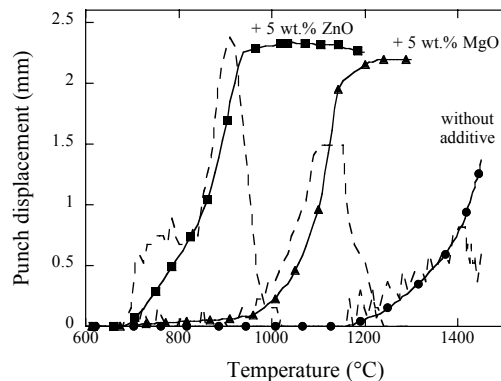


Figure 4 : Evolution du retrait en fonction de la température lors du frittage d'échantillons de  $Zr_2O(PO_4)_2$  pour différents ajouts de frittage

### 3. Mesure de la conductivité thermique par la méthode HOT DISK<sup>®</sup>

#### 3.1. Principe de la méthode

La méthode de la source plane transitoire a été utilisée pour déterminer la conductivité thermique de nos échantillons. Initialement développée par Gustafsson [6], elle est actuellement régie par la Norme Internationale ISO 2007-2 :2008. Dans cette méthode, un capteur plan transitoire (la sonde Hot Disk) est placé entre deux échantillons identiques du matériau à caractériser. Cette sonde fournit à la surface des échantillons une puissance constante pendant une durée  $t$ . Les propriétés thermiques (conductivité, diffusivité thermique et capacité calorifique) sont obtenues à partir de l'analyse de la réponse en température de la surface des échantillons. L'augmentation de température, de l'ordre de quelques degrés Celsius, est mesurée à partir de la variation de la résistance électrique de la sonde. Celle-ci est donc utilisée à la fois comme source de chaleur et comme thermistance. Le modèle thermique utilisé pour l'identification des propriétés thermiques est détaillé par [6] et [7]. Afin de ne pas introduire une incertitude liée aux conditions aux limites radiatives et convective à la surface de l'échantillon, le modèle se place dans l'hypothèse d'une géométrie semi-infinie. Nous avons utilisé le dispositif Hot Disk<sup>®</sup> TPS2500 commercialisé par la société Hot Disk. La sonde utilisée se compose d'un motif conducteur électrique qui se présente sous la forme d'une double spirale de Nickel de 10 $\mu$ m d'épaisseur. Cette spirale est sérigraphiée sur des feuilles minces de Kapton ou de Mika .

Le dispositif expérimental se compose d'une sonde reliée à un analyseur TPS 2500 et d'un four tubulaire. L'analyseur TPS 2500 offre les caractéristiques suivantes en terme de gamme de mesure :

$\alpha$	$\kappa$	$c$	$T$	$t$	Précision
$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	K	s	%
0,1-100	0,005-400	$1,2 \cdot 10^5$	218-1273	1-120	$\pm 5$

Tableau 1 : Gamme de mesure et précision du Hot Disk®

### 3.2. Les échantillons

Tous les échantillons se présentent sous la forme de pastilles de petite dimension de diamètre 1 cm et d'épaisseur comprise entre 0,3 et 0,4 cm.

Les échantillons obtenus par frittage conventionnel (ajout ZnO) sont des pastilles frittées dans un four mouffle sous air ambiant, le taux de densification obtenu est de 96%.

Les échantillons obtenus par frittage SPS sans ajout ont un taux de densification de 92%.

Afin d'étudier l'influence de la technique de frittage seule pour des pastilles de densité équivalente, nous avons décidé de travailler avec une poudre avec un ajout de MgO de 1%, 3% et 5% (en masse) au cours du frittage SPS. Les échantillons obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

Echantillon	Masse (g)	Diamètre (cm)	Épaisseur (cm)	densité	taux de densification (%)
Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -3% MgO (1)	1,157	1,023	0,38	3,71	97,57
Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -3% MgO (2)	1,131	1,03	0,37	3,67	96,67
Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -5% MgO (1)	0,907	1,037	0,302	3,56	93,71
Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -5% MgO (2)	0,942	1,034	0,312	3,60	94,67
Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -1% MgO (1)	1,2106	1,02	0,41	3,62	95,14
Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -1% MgO (2)	1,224	1,022	0,41	3,64	95,82

Tableau 2 : Caractéristiques des échantillons obtenus par frittage SPS à 1300°C sous vide

Les taux de densification sont calculés en utilisant la densité du Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## 4. Résultats expérimentaux

### 4.1. Caractérisation de la microstructure (MEB)

La caractérisation de la microstructure des différents échantillons a été réalisée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies MEB montrent (figure 5 (a)) nettement que seule l'utilisation de poudres fines permet d'obtenir une microstructure fine, homogène et exempte de microfissures. Le grossissement granulaire important observé à partir de poudres non broyées s'accompagne d'une augmentation de l'anisotropie (figure 5 (b) et (c)), générant l'apparition de microfissures lors du refroidissement de la pièce (la dilatation thermique de Zr<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est très anisotrope).

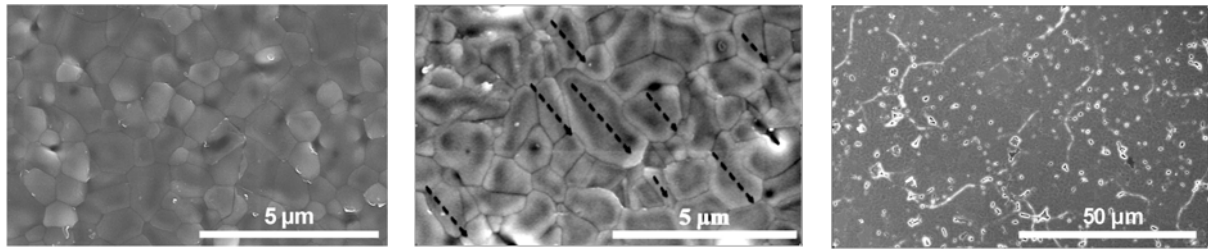


Figure 5 : Micrographies MEB :(a) SPS 1300 °C ZrP-MgO-5 % finement broyé,  
(b) et (c) SPS 1300°C ZrP-MgO-5 % non broyé

#### 4.2. Influence du mode de frittage sur la conductivité thermique

Les différents échantillons sous forme de pastilles ont été étudiés sur la gamme de température 20-180 °C (voir figure 1).

Dans des conditions de frittage conventionnel avec ajout (5% en masse de ZnO), le résultat de la mesure à température ambiante de la conductivité thermique de  $2,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\pm 5\%$ ) confirme la valeur annoncée par Omori et al [5].

La conductivité thermique des différents échantillons décroît linéairement avec la température (figure 1).

L'utilisation de la technique de frittage SPS permet d'améliorer sensiblement la conductivité des pastilles de phosphate de zirconium (de l'ordre de 20%). Les résultats montrent que pour des pastilles provenant d'une même poudre et de densité équivalente (proche de 100%), la présence d'ajout (MgO) améliore la conductivité. Les mesures ont également souligné l'effet important de la granulométrie de la poudre sur les propriétés thermiques du matériau fritté. Une poudre finement broyée (granulométrie à l'échelle nanométrique) permet une nette augmentation de la conductivité.

Pour comprendre l'influence des différents paramètres de frittage sur la conductivité, il est nécessaire d'étudier la microstructure. Dans le cas d'un frittage SPS avec ajout et poudre finement broyée (figure 5 (a)), le diamètre des grains obtenus, de forme hexagonale, est inférieur à  $1\mu\text{m}$ . La microstructure est homogène et présente très peu de fissures. La figure 6 (c) montre la microstructure dans le cas d'un frittage SPS avec ajout avec une poudre non broyée: le diamètre des grains est alors supérieur, de l'ordre de  $2\mu\text{m}$ , certains de forme allongée. On note également la présence de fissures et de porosité (figure 5 (c)).

La figure 6 montre la microstructure d'un échantillon de  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2\text{-ZnO}$ . Celle-ci est hétérogène, avec alternance de petits et gros grains de forme ronde et de diamètre environ  $10\mu\text{m}$ . On voit clairement apparaître une phase liquide présente aux joints de grains.

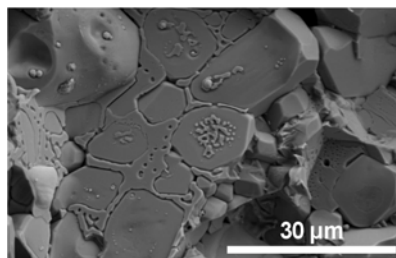
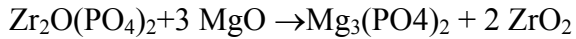


Figure 7 : Micrographie d'un échantillon obtenu par frittage conventionnel 1300°C  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2\text{-ZnO}$

### 4.3. Influence du taux d'ajout sur la conductivité thermique

Les mesures de conductivités thermiques ont été effectuées pour différents taux d'ajout MgO : 1%, 3% et 5% (% massique de MgO). Les résultats (tableau 3) montrent que le pourcentage d'ajout semble avoir très peu d'influence sur les valeurs de conductivités thermiques. Certaines micrographies MEB témoignent de la présence de zone de ZrO<sub>2</sub>. L'apparition de cette seconde phase ZrO<sub>2</sub> s'explique par la réaction suivante :



La nature chimique de cette phase a été confirmée par l'analyse chimique du microscope électronique à balayage.

### 4.4. Anisotropie thermique

Deux types de mesures ont été réalisés pour chacun des échantillons, la mesure de conductivité propre et la mesure de la conductivité axiale. Nous définirons par conductivité axiale, la conductivité thermique mesurée le long de l'axe de l'échantillon cylindrique.

Echantillons	Conductivité propre (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité axiale (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
SPS Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> pur	2,70	1,20
SPS Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -MgO-1%	3,36	1,82
SPS Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -MgO-3%	3,65	1,97
SPS Zr <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -MgO-5%	3,60	1,92
SPS ZrP-MgO-5% finement broyée	4,80	2,40

Tableau 3 : Comparaison des conductivités propre et axiale pour les échantillons obtenus par SPS à température ambiante

Les résultats montrent à température ambiante une nette différence entre les valeurs des conductivités thermiques propres et axiales (tableau 3). On peut donc en déduire que la conductivité radiale est supérieure à la conductivité axiale, pour les échantillons élaborés par technique SPS. Certaines micrographies MEB montrent en effet une légère orientation des grains (figure 5 (b)).

La figure 7 présente l'évolution des conductivités axiales en fonction de la température sur la gamme 25-350 °C. Les résultats de ces mesures confirment que le pourcentage d'ajout a très peu d'influence sur la conductivité. On remarque néanmoins que l'écart de conductivité observée à température ambiante (tableau 3) entre ZrP-MgO-5% finement broyé et les autres échantillons diminue et devient quasi nul au-delà de 225°C. On peut supposer que la différence de conductivité thermique à température ambiante s'explique par la présence de microfissures dans les échantillons élaborés à partir de poudres non broyées. Les microfissures ayant tendance à se fermer lorsque la température augmente, cela pourrait expliquer que les valeurs de conductivité thermique deviennent proches à haute température.



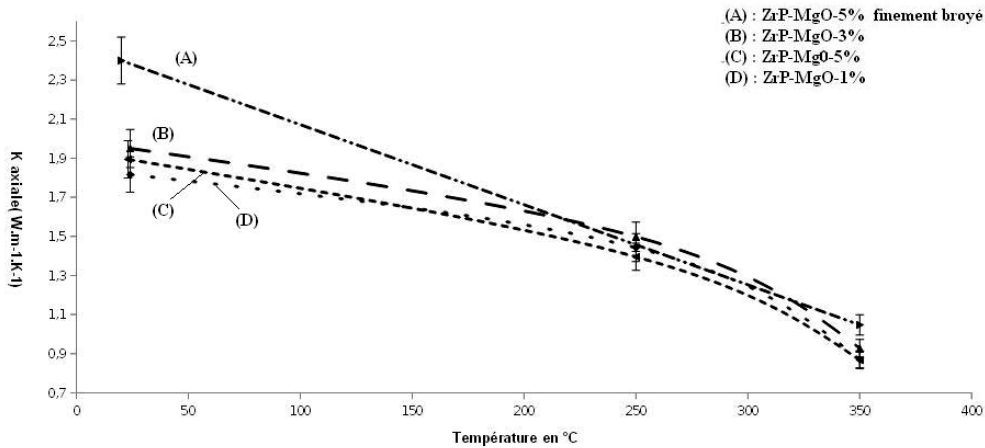


Figure 7 : Mesure des conductivités axiales en fonction de la température

## 5. Discussion et conclusion

Les différentes mesures réalisées montrent une influence de la technique de frittage sur la conductivité thermique du phosphate de zirconium. On constate toutefois que les deux paramètres : granulométrie de la poudre et technique de frittage, influencent conjointement les résultats en terme de microstructure et de conductivité. Le frittage SPS permet en effet une densification rapide, à plus basse température, empêchant ainsi une croissance excessive et anormale des grains lors de la densification. L'utilisation d'une poudre finement broyée au SPS permet une croissance homogène de grains de petite taille (diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ ), sans contraintes au sein du solide dense obtenu et sans microfissures apparentes.

La présence de microfissures au sein de la microstructure semble en effet être le paramètre le plus néfaste en terme de conductivité thermique (figure 6c).

Les résultats des mesures de conductivités axiales confirment l'anisotropie de la microstructure observée au MEB (figure 5 (b)). La forte pression uniaxiale exercée sur l'échantillon au cours du frittage SPS explique une orientation préférentielle des grains dans le plan perpendiculaire à l'axe de frittage et des valeurs de conductivité radiale supérieure à celle mesurée le long de l'axe de l'échantillon.

## Références

- [1] J. Poirier, Les céramiques réfractaires, *Techniques de l'Ingénieur*, (2014).
- [2] C. Estournes, Mise en forme de matériaux par frittage flash, *Techniques de l'Ingénieur*, (2006).
- [3] G.Wallez, M.Quarton, Beta zirconium oxide phosphate and related phase: new mechanisms of ultra low thermal expansion, *Ceramic Materials research Trends*, (2007).
- [4] Gilles Wallez, Jean-Paul Souron et Michel Quarton. Crystal structure and thermal evolution of inédite  $\alpha\text{-Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  and  $\alpha\text{-Hf}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ . *Solid state Sciences* 8, (2006) 1061-1066.
- [5] M.Omori et al., Thermal and dielectric properties of zirconyl phosphate compact, *Journal of Materials Science*, 27, (1992) 408-412.
- [6] S.E. Gustafsson, *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials*, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (3), (1991) 797-804.
- [7] Y. He, Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor, Part 1. *Theoretical considerations Thermochimica Acta* 436, (2005) 122-129.