



HAL
open science

Etude structurale du système ternaire Al/Si/C par mécanosynthèse

Annie Malchere, E. Gaffet

► **To cite this version:**

Annie Malchere, E. Gaffet. Etude structurale du système ternaire Al/Si/C par mécanosynthèse. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C3), pp.C3-251-C3-256. 10.1051/jp4:1994334. jpa-00252531

HAL Id: jpa-00252531

<https://hal.science/jpa-00252531>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Etude structurale du système ternaire Al/Si/C par mécanosynthèse

A. MALCHÈRE et E. GAFFET

I.S.I.T.E.M. - C.N.R.S., Groupe Elaboration et Transitions de Phases loin de l'Equilibre La Chantrerie, Rue C. Pauc, CP. 3023, 44087 Nantes cedex 03, France

Abstract:

Solid phase method is preferred to elaborate metal matrix composite rather than liquid one, in order to avoid problems like an heterogeneous distribution of reinforcements, a bad wetting of the latter. This study states about the experimental conditions to obtain an Al/SiC_p composite with a Mechanical Alloying process, starting from the pure elements Al, Si, C.

The Al/SiC_p powder composite could not be created from a single energetic milling of the elements Al, Si, C, which would have reduced the number of preparation stages. Nevertheless, by an other way, consisting of a two stages mechanical alloying, a composite constituted with the aluminium matrix, a β SiC phase, and an amorphous phase has been formed.

Introduction:

A la recherche de performances, l'aéronautique a besoin de matériaux résistants aux contraintes élevées, stables à hautes température, et de faible densité. Depuis les années 1960, des études ont permis la mise au point d'alliages répondant à ces propriétés, en agissant sur la composition, et l'aspect structural de matériaux à base aluminium.

Ceux-ci peuvent être regroupés en trois classes:

- Les alliages renforcés par des précipités incohérents submicrométriques, obtenus par solidification rapide [1],
- Les composites à renforts céramiques de la taille de quelques micromètres [2],
- Des alliages renforcés par des oxydes et carbures nanométriques, par la méthode de mécanosynthèse [3].

Ces matériaux sont utilisés dans des domaines de températures différents :

a) Les composites aluminium à renforts céramiques à fibres et particulaires micrométriques sont ainsi utilisés pour des applications à température ambiante nécessitant une déformation minimale comme réponse à de fortes charges extérieures (Boite de vitesse d'avions en Al/SiC_p, enceintes de missile en Al/SiC_f) [4].

b) Les alliages aluminium renforcés par des précipités intermétalliques incohérents ou semi-cohérents, par solidification rapide peuvent par contre, conserver une bonne tenue sous sollicitations en traction jusqu'à des températures de 350 à 400°C. D'où leur utilisation dans des parties plus chaudes des avions comme les turbines à gaz (vannes, hélices).

c) Les alliages à dispersion nanométriques d'oxydes et de carbures (Al₂O₃; Al₄C₃) ont un intérêt à de plus hautes températures (T > 400°C), puisque leur résistance à la charge est alors supérieure à celle des alliages précédemment évoqués. Ces alliages à renforts nanométriques montrent non seulement un intérêt à haute température, mais aussi à basse température. En effet, J.S.Benjamin et M.J.Bomford [5] ont mis en évidence à température ambiante le fait que le renforcement par de fins dispersoïdes de Al₂O₃ nanométriques répartis de façon homogène dans la matrice est plus efficace que le même type de renforcement micrométrique.

Ceci a été expliqué par des mécanismes de renforcement différents:

- Dans le cas de renforts micrométriques, il y a répartition de la charge appliquée au composite, entre la matrice et les renforts durs et rigides. De plus, Arsenault et al. [6,7] ont montré que la technique de fabrication du composite peut introduire des contraintes résiduelles générant des dislocations à l'interface matrice/particule. De ce fait le renforcement est décrit par la somme des contributions renforçantes suivantes:

L'écoulement plastique, le réseau de sous grains, l'écroutissage, le transfert de charge de la matrice au renfort.

- Pour les composites à dispersion nanométrique, le modèle du transfert de charge n'est plus valide. De plus des études par microscopie électronique à transmission (MET) ont montré que le renforcement par les dislocations ne se fait pas par le mécanisme d'Orowan. Arzt et al. [8] ont introduit un modèle proposant une interaction attractive entre particules présentes au sein des grains et les dislocations. Le mécanisme contrôlant la déformation du matériau est alors la résistance au détachement des dislocations de la surface des renforts. Cette modélisation est celle qui se rapproche le plus de la réalité car elle fait intervenir dans la cinétique de détachement une dépendance à la température et à la nature des renforts [9].

La microstructure de la matrice est aussi un paramètre intervenant dans le comportement du composite sous charge. Ainsi, la mécanosynthèse de matrice aluminium conduit à de fines tailles de cristallites ($0,5\mu\text{m}$) [5] lesquels restent stables à haute température grâce à l'effet ralentisseur des dispersoïdes sur la croissance des grains. Cette microstructure permet d'observer des effets superplastiques ($\epsilon > 1000\%$) à vitesse de déformation élevée ($\dot{\epsilon} > 1\text{s}^{-1}$) [10]. Les études déjà effectuées sur le composite Al/SiC_p par broyage mènent à des renforts dispersés dans la matrice de l'ordre du micromètre. Ce travail tentera de trouver les conditions d'élaboration de la poudre composite Al/SiC_p , avec des renforts nanométriques SiC , à partir des éléments Al , Si , C . Pour cela une étude des systèmes binaires Al/Si , Si/C sera préalablement effectuée.

1. Techniques expérimentales:

Conditions de mécanosynthèse:

Pour le broyage de chaque système (Si/C , Al/Si , Al/Si/C), 10g d'un mélange des éléments purs est introduit dans des jarres en acier trempé de 45 ml, ainsi que 5 billes d'acier ($m = 14\text{g}$, $\varnothing = 1,5\text{ cm}$). Le broyage du système Si/C a été effectué sous une atmosphère non renouvelée d'argon. Tandis que les systèmes contenant de l'aluminium (Al/Si , Al/Si/C) ont été broyés sous air, avec une addition d' 1 cm^3 d'éthanol pour éviter le collage de l'aluminium, matériau ductile, contre les parois de la jarre. La mécanosynthèse de ces mélanges sous atmosphère stationnaire s'est faite sur un broyeur planétaire à haute énergie de chocs [11]. Les conditions de broyage utilisées sont regroupées dans le Tableau 1 suivant.

Tableau 1: Paramètres de broyage. Ω ---> Vitesse de rotation du plateau (tr.min-1)

ω ---> Vitesse de rotation des jarres (tr.min-1)

P ---> Puissance de chocs (watts) estimée par [12]

HBM ---> Durée de broyage (heures)

Conditions de broyage	Ω	ω	P	HBM
A	438	765	1,76	96
B	484	250	0,85	96

Conditions de caractérisation:

La structure des poudres obtenues après broyage est étudiée par diffraction X, avec une source de cobalt délivrant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,179025\text{nm}$. Un programme de déconvolution (ABEfit) des pics de diffraction a été nécessaire pour établir une distribution des tailles de cristallites, et mettre en évidence la présence d'amorphe. Toutefois, cette méthode de détermination reste ambiguë, dès lors que la largeur à mi-hauteur des halos est faible. Seule une étude de la diffraction électronique par MET permet de conclure à la présence d'un amorphe ou de nanocristallites.

2 - Résultats et discussion:

Première voie d'élaboration:

La première voie testée dans le but d'obtenir la poudre Al/SiCp, a été de broyer les 3 éléments purs Al, Si, C. Le système Al/Si étant non miscible à l'équilibre thermodynamique, on peut penser que le broyage des 3 éléments conduira à la formation de dispersoïdes SiC et Al₄C₃ dans la matrice aluminium. Toutefois des études ayant montré que la mécanosynthèse peut induire des transitions de phases hors équilibre [13] [14], on doit vérifier au préalable que le système Al/Si reste non miscible sous chocs énergétiques.

Etude du système Al / Si:

Une mécanosynthèse dans les conditions B (Cf Tab.1), d'un mélange (Al + Si) conduit à un collage total du matériau contre les parois des jarres pour des taux en aluminium initial supérieurs ou égaux à 70%at. Afin d'éliminer ce phénomène, un ajout d'1 cm³ d'éthanol a été fait dans chaque mélange initial. La déconvolution des spectres X des mélanges broyés (Al+Si+Ethanol) montre la présence d'aluminium, de silicium, et d'une contribution amorphe. Avant de conclure à la présence d'un amorphe Al_xSi_(100-x) et donc à la miscibilité des 2 éléments, une analyse chimique des amorphes par MET doit être effectuée.

Etude du système Al / Si / C (1ère procédure):

Des mélanges d'aluminium, de silicium, et de carbone dans les compositions suivantes Al₈₅Si_{7,5}C_{7,5}, Al₇₈Si₁₁C₁₁, Al_{71,5}Si_{14,2}C_{14,2} (%at.) avec un ajout d'éthanol, ont subi un broyage énergétique dans les conditions B. D'après le diagramme d'équilibre ternaire, ces compositions doivent mener respectivement à des mélanges d'aluminium avec 10, 15, et 20%vol. SiC. Après broyage, aucune phase SiC n'apparaît, seules Al, Si, et un amorphe de composition inconnue existent (Fig.2a et Tab.2a).

Un recuit à 520°C pendant 2h30, consécutif à ce broyage ne permet pas la formation de SiC, mais celle de Al₄C₃. Ce résultat est en accord avec Jangg [15] qui a montré qu'un traitement thermique est nécessaire à la formation de Al₄C₃.

Deuxième voie d'élaboration:

Afin d'obtenir le matériau que l'on s'était fixé au départ, soit un composite aluminium à renforts nanométriques SiC, une deuxième procédure a été expérimentée. Elle consiste à broyer avec les conditions B, l'aluminium et des renforts SiC nanométriques. On recherche donc dans un premier temps à déterminer les conditions énergétique et de composition pour former une phase majoritaire SiC par mécanosynthèse de Si et C.

Etude du système Si / C:

Les structures des poudres après broyage sont répertoriées dans les Fig.1a et 1b, pour différentes conditions énergétiques et de compositions. Quelques soient la composition de départ et les paramètres de broyage, il y a formation du polytype carbure de silicium le plus stable, βSiC. Dans le cas de la mécanosynthèse à puissance de chocs élevée, les intensités intégrées de Si et C sont majoritaires. Pour le broyage à faible puissance de chocs injectée, la composition équimolaire en Si et C mène à la formation du cristal βSiC et d'un amorphe (Cf Tab.1a et Fig.1c). Les cristallites, d'après une déconvolution ABFFit, et une observation par MET sont nanométriques (Cf Tab.1a et Fig.1d). Ce mélange (βSiC + Amorphe) conviendra donc pour être allié mécaniquement à l'aluminium lors d'une seconde mécanosynthèse.

Etude du système Al/Si/C (2ème procédure):

Cette seconde étape consiste à broyer avec les conditions B, l'aluminium avec le composé (βSiC + Amorphe) obtenu du premier broyage de 50Si+50C(%at.) dans les mêmes conditions. 1cm³ d'éthanol a été ajouté pour limiter le collage. Les proportions de départ ont été calculées pour avoir un composite à 10, 15, 20%vol. SiC, en faisant l'hypothèse que le mélange (βSiC + Amorphe) ne contient que du carbure de silicium et en ne considérant pas les constituants qui peuvent être formés comme conséquence de l'addition d'éthanol. Ces proportions sont les suivantes, Al_{77,1}SiC_{22,9}, Al_{82,7}SiC_{17,3}, Al_{88,4}SiC_{11,6} (Pds %).

Les constituants après broyage, d'après une analyse en diffraction X sont Al, βSiC, et un amorphe dont la contribution apparaît en hachuré sur la Fig.2b. Une déconvolution ABFFit montre des tailles de cristallites βSiC équivalentes après le premier (t_{βSiC} = 4,9 nm - Cf Tab.1a) et le second broyage (t_{βSiC} = 5,7 nm - Cf Tab.2b). Par contre les distances entre premiers voisins des amorphes sont différentes après l'une et l'autre des étapes de broyage (Cf Tab.1a et 2b). On peut donc penser que l'amorphe final est composé des 3 éléments Al, Si, C. Ratnaparkhi [16] a montré que l'obtention d'amorphe du type Al-Si-C-

Il est possible par diffusion sous pression et sous haute température, de couches alternées Al et SiC. Il a proposé un mécanisme de formation dû à la diffusion de l'aluminium et de l'oxygène dans SiC, destabilisant ce dernier. Ce mécanisme de diffusion n'est pas incohérent avec le procédé de mécanosynthèse, puisque par chocs successifs, de nombreuses surfaces et donc de chemins de diffusion sont créés. Toutefois une étude par MET sera nécessaire pour analyser cet amorphe, et vérifier qu'il se trouve à l'interface Al/SiC, pour valider ce modèle dans notre cas.

Conclusion:

Deux mécanosynthèses successives ont permis d'obtenir le composite aluminium renforcé par des particules β SiC nanométriques. Au cours de la première étape, le système binaire (Si+C) est broyé énergétiquement, donnant lieu à une transition de phases vers (β SiC + Amorphe). La seconde étape consiste en un broyage d'aluminium et de la poudre obtenue après la première mécanosynthèse. Ce broyage, non seulement crée une nouvelle phase amorphe, mais aussi disperse de façon homogène les nanoparticules β SiC initiales dans la matrice aluminium.

Contrairement à des études déjà effectuées par double mécanosynthèse [17], ce procédé d'élaboration de la poudre composite Al/SiC_p est simple, puisqu'il ne nécessite pas un traitement thermique intermédiaire aux 2 broyages pour avoir formation des composés, et homogénéisation de ceux-ci. Ces étapes se font en effet in-situ.

Après un choix adéquat du procédé de mise en forme, pour éviter la croissance des dispersoïdes SiC, et des tailles de grains de la matrice, on peut prévoir une bonne résistance aux tests mécaniques de ces matériaux.

Remerciements:

Ce travail a été effectué en partie au C.E.C.M./ C.N.R.S. (Vitry / Seine). Nous remercions le personnel de l'atelier (C.E.C.M./ C.N.R.S.), ainsi que Dr. J. Repski, Dr. A. Quivy pour leur aide technique concernant la microscopie électronique à transmission, et la diffraction des rayons X.

Références:

- [1] S.S.Ezz, A.Lawley, M.J.Koczak, "Dispersion Strengthened Aluminum Alloys", Ed. Y.W.Kim, W.M.Griffith, The Minerals Metals and Materials Soc., 1988, p.243.
- [2] K.S.Ravichandran, E.S.Dwarakadasa, J.Metals, May 1987, p.28.
- [3] J.F.Faure, L.Ackermann, "Dispersion Strengthened Aluminium Alloys", Ed. Y.W.Kim, W.M.Griffith, The Minerals Metals and Materials Soc., 1988, p.501.
- [4] J.Pora, Y.Barboux, MRS 1990
- [5] J.S.Benjamin, M.J.Bomford, Met. Trans. A, vol.8a, August 1977, p.1301.
- [6] R.J.Arsenault, L.Wang, C.R.Feng, Acta Metall. Mater., vol.39, n°1, 1991, p.47.
- [7] R.J.Arsenault, Mater. Sci. Eng., 64, 1984, p.171.
- [8] E.Arzt, M.Planck, "New Materials by Mechanical Alloying Techniques", Ed. E.Arzt, L.Schultz, DGM Ed., October 1988, p.185.
- [9] J.Rösler, E.Arzt, M.Planck, Ibid.[8], p.279.
- [10] T.R.Bieler, A.K. Mukherjee, Mat. Sci. Eng, A128, 1990, p.171.
- [11] E.Gaffet, L.Yousfi, Mater. Sci. For., vol 88-90, 1992, p.51.
- [12] M.Abdellaoui, E. Gaffet, soumis à J. Alloys and Compounds.
- [13] T. Fukunaga, K. Nakamura, K.Suzuki, U. Mizutani, J. Non-Cryst. Solids, 117-118, 1990, p.700.
- [14] E.Gaffet, C. Louison, M. Harmelin, F. Faudot, Proc. 7th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Ed. H. Fredriksson, S. Savage, Stockholm, August 1990, in Mater. Sci. Eng., A134, 1991, p.1380.
- [15] G.Jangg, Wien, Radex - Rundschau, Heft 2/3, 1986, p.169.
- [16] P.L.Ratnaparkhi, J.M.Howe, Scripta. Met. Mater., vol.27, 1992, p.133.
- [17] P.Le Brun, Thèse de Leuven (Belgique), "Elaboration par mécanosynthèse et caractérisation d'un alliage Al-Fe-Mn pour haute température", Octobre 1992, p.117.

Système Si / C

Si + C
(25Si+75C, 50Si+50C, 75Si+25C %at.)

Mécanosynthèse

$\Omega = 484 \text{ tr.min}^{-1}$
 $\omega = 250 \text{ tr.min}^{-1}$ - HBM = 96h

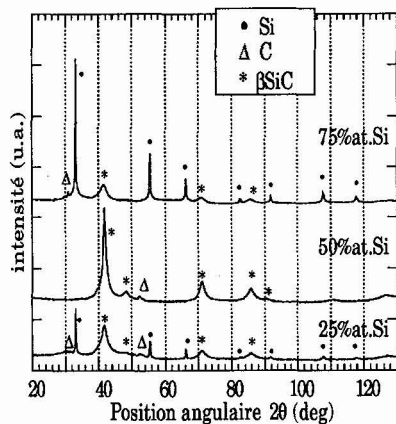


Fig.1a: Spectres de diffraction X des différents mélanges après broyage.

Déconvolution ABFit

Tab.1a: Tailles des grains pour le mélange 50Si+50C(%at.) broyé.

t_i = Taille moyenne des grains dans la distribution i .
 t = Taille moyenne des domaines cohérents.

Phases	t_i (nm)	t (nm)
β SiC	$t_1 = 2,8 \pm 0,1$ $t_2 = 6,8 \pm 1,0$ $t_3 = 16,0 \pm 5,0$	$4,9 \pm 1,6$
Amorphe:	Distance 1er voisins = 2,368Å	1

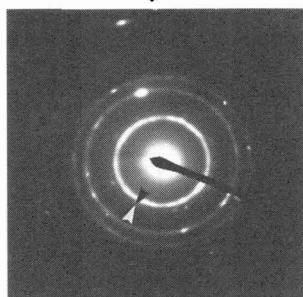


Fig.1c: Cliché de diffraction (MET) en sélection d'aire. L'anneau amorphe est repéré par les flèches.

Mécanosynthèse

$\Omega = 438 \text{ tr.min}^{-1}$
 $\omega = 765 \text{ tr.min}^{-1}$ - HBM = 96h

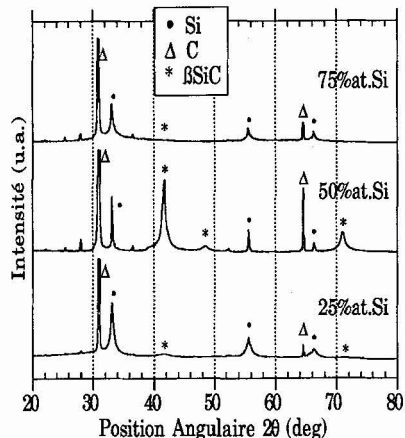


Fig.1b: Spectres de diffraction X des différents mélanges après broyage. Le pic le plus intense du carbone a été réduit, afin de voir les pics les plus faibles.

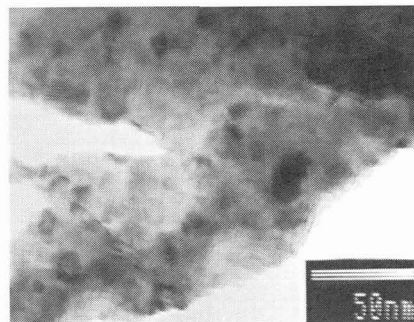


Fig.1d: Cliché (MET) en champ clair, montrant des particules nanocristallines.

Système Al/Si/C

Voie A

Al + Si + C + 1cm³ éthanol

Mécanosynthèse
 $\Omega = 484 \text{ tr.min}^{-1}$
 $\omega = 250 \text{ tr.min}^{-1}$ - HBM = 96h

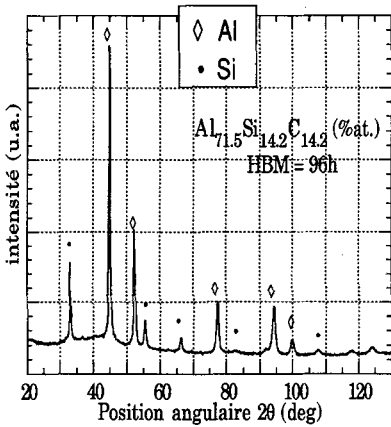


Fig.2a: Spectre de diffraction X du mélange 71,5Al+14,2Si+14,2C (%at.)+éthanol, après broyage. 78Al+11Si+11C+éthanol et 85Al+7,5Si+7,5C+éthanol (%at.) donnant des résultats similaires.

↓
Déconvolution ABFFit

Tab.2a: Tailles de grains pour le mélange 71,5Al+14,2Si+14,2C (%at.)+éthanol, après broyage.

ti = taille moyenne des grains dans la distribution i.
 t = taille moyenne des domaines cohérents.

Phases	ti (nm)	t (nm)
Al	t1 =5,1±0,5 t2 =13±1,7 t3 =24,3±3,7	12,9±4,6
Si	t1 =2,3 t2 =12,1 t3 =33,4	10,8±3,7
Amorphe:	Distance 1er voisins = 2,460Å	0,9

Voie B

50 Si + 50 C (%at)

Mécanosynthèse 1
 $\Omega = 484 \text{ tr.min}^{-1}$
 $\omega = 250 \text{ tr.min}^{-1}$ - HBM = 96h

βSiC + Amorphe

Al + (βSiC + Amorphe)
 + 1cm³ éthanol

Mécanosynthèse 2
 $\Omega = 484 \text{ tr.min}^{-1}$
 $\omega = 250 \text{ tr.min}^{-1}$ - HBM = 96h

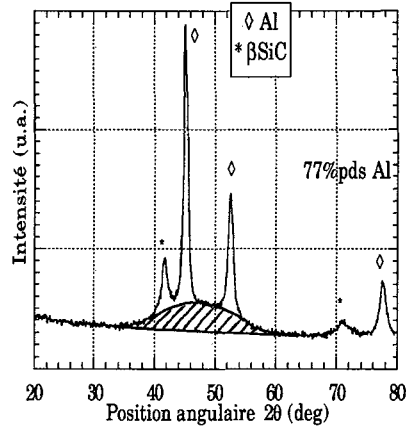


Fig.2b: Spectre de diffraction X du mélange 77,1Al+22,9SiC (%poids)+éthanol, après broyage. 82,7Al+17,3SiC+éthanol et 88,4Al+11,6SiC+éthanol (%poids) donnent des résultats similaires.

↓
Déconvolution ABFFit

Tab. 2b: Seule la composition pondérale 77,1Al+22,9SiC après broyage est représentée dans ce tableau.

ti = taille moyenne des grains dans la distribution i.

t = taille moyenne des domaines cohérents

Phases	ti (nm)	t (nm)
Al	t1=6,5±1,6 t2=14,7±2,3	10,0±1,3
βSiC	t1=3,5 t2=13,3	5,7±0,7
Amorphe:	Distance 1er voisins = 2,222 Å	0,8