



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude du frittage sous charge du nitrure d'aluminium

Jean-Pierre Lecompte

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Lecompte. Contribution à l'étude du frittage sous charge du nitrure d'aluminium. Génie des procédés. Université de Limoges, 1982. Français. NNT: . tel-01085088

**HAL Id: tel-01085088**

**<https://hal.science/tel-01085088>**

Submitted on 20 Nov 2014

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE

Mention : MATÉRIAUX CÉRAMIQUES

PAR

**Jean-Pierre LECOMPTE**

---

Contribution à l'étude du Frittage  
sous charge du Nitrure d'Aluminium

---

soutenue le 30 Mars 1982, devant la Commission d'Examen :

Président :	M. M. BILLY.....	Université de Limoges
Examineurs :	MM. D. BERNACHE-ASSOLLANT	— de Limoges
	J.L. BESSON.....	— de Limoges
	J.P. DUMAS.....	C.G.E. Marcoussis
	J. JARRIGE.....	— de Limoges
	J. MEXMAIN.....	— de Limoges

---

PPn = 043990533  
KK = 400128

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
Bibliothèque du Centre SPIN

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

## L'UNIVERSITE DE LIMOGES

POUR OBTENIR LE TITRE DE

### DOCTEUR DE 3° CYCLE

Mention : MATÉRIAUX CÉRAMIQUES

PAR

**Jean-Pierre LECOMPTE**

Contribution à l'étude du Frittage  
sous charge du Nitrure d'Aluminium

soutenu le 30 Mars 1982, devant la Commission d'Examen :

Président :	M. M. BILLY.....	Université de Limoges
Examineurs :	MM. D. BERNACHE-ASSOLLANT	— de Limoges
	J.L. BESSON.....	— de Limoges
	J.P. DUMAS.....	C.G.E. Marcoussis
	J. JARRIGE.....	— de Limoges
	J. MEXMAIN.....	— de Limoges



A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

Ce mémoire rend compte d'un travail effectué au Laboratoire de Céramiques Nouvelles de l'U.E.R. des Sciences de Limoges, Laboratoire Associé au C.N.R.S. (N° 320), sous la direction de Monsieur le Professeur BILLY.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur MEXMAIN, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Limoges qui a dirigé ce travail. Il a su tout à la fois, me faire partager son expérience de l'Industrie et son enthousiasme pour la recherche.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur DUMAS, Directeur Scientifique à la C.G.E., Marcoussis, ainsi qu'à Monsieur BESSON, Professeur à l'IUT de Limoges et à Monsieur BERNACHE, Maître-Assistant Docteur, qui me font l'honneur de s'intéresser à mon travail et de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur JARRIGE, Maître-Assistant Docteur, pour la collaboration amicale et le soutien constant qu'il a manifesté tout au long de cette étude, me permettant de la mener à bien.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BROOK, Directeur du Département de Céramiques de l'Université de LEEDS, pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche en m'accueillant à deux reprises dans son laboratoire. Je remercie aussi vivement le Docteur RILEY pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de mon séjour en Angleterre et les Docteurs GILBART et VIERA pour leur charmante collaboration.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs GLANDUS et MOLITON pour leur collaboration, l'un pour l'étude des propriétés mécaniques et l'autre pour l'étude des propriétés diélectriques ; aux Sociétés LEGRAND et LASER TECHNIQUES pour avoir collaboré au développement de cette étude.

C'est avec grand plaisir enfin que j'adresse à toute l'équipe du Professeur BILLY, ainsi qu'à tous mes camarades, mes sincères remerciements pour la gentillesse et l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve, aussi bien dans mon travail de recherche que dans la vie de tous les jours. Je regrette de ne pouvoir les remercier tous individuellement ; ma gratitude va tout particulièrement à Madame TABARAUD qui avait la charge ingrate de la dactylographie.

## SOMMAIRE

---

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
---------------------------	---

### PREMIERE PARTIE

#### CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉALISATION DES FRITTÉS

<u>CHAPITRE I</u> : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES.....	3
--	---

I - <u>CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE</u> .....	3
---	---

A - Mesures des surfaces spécifiques .....	3
--	---

B - Répartition granulométrique .....	3
---------------------------------------	---

C - Diffraction des rayons X .....	4
------------------------------------	---

D - Microscopie électronique .....	4
------------------------------------	---

E - Densité et porosités .....	5
--------------------------------	---

1) Mesure des densités

2) Mesure des porosités

II- <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS PAR FRITTAGE SOUS</u>	
---	--

<u>CHARGE</u> .....	6
---------------------	---

A - Four de préparation .....	6
-------------------------------	---

1) Appareillage

2) Mode opératoire

B - Four de cinétique .....	8
-----------------------------	---

1) Appareillage

2) Mode opératoire

III - <u>MESURES MECANIQUES</u> .....	12
---------------------------------------	----

A - Dilatométrie .....	12
------------------------	----

B - Essais de dureté .....	14
----------------------------	----

C - Modules élastiques et chocs thermiques .....	14
D - Résistance à la rupture et tenacité .....	14
IV - <u>COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES ECHANTILLONS</u> .....	15
<u>CHAPITRE II : REALISATION DES FRITTES</u> .....	16
I -- <u>LA POWDRE DE NITRURE D'ALUMINIUM</u> .....	17
II - <u>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE</u> .....	20
III- <u>CINETIQUE DE FRITTAGE</u> .....	20
IV - <u>INFLUENCE DE LA TAILLE DES AGGLOMERATS</u> .....	23
V - <u>REPARTITION DE LA POROSITE DANS LES FRITTES</u> .....	26
VI - <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS</u> .....	28

## DEUXIEME PARTIE

### MÉCANISMES DE DENSIFICATION DU NITRURE D'ALUMINIUM PAR FRITTAGE SOUS CHARGE

<u>CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES</u> .....	29
I - <u>MODELES THEORIQUES</u> .....	29
A - Diffusion de matière .....	29
B - Ecoulement plastique et visqueux .....	31
C - Mouvement des dislocations .....	32
II - <u>EQUATION GENERALE DE LA VITESSE</u> .....	32
III - <u>ANALYSES DES COURBES CINETIQUES DE DENSIFICATION</u> .....	34
<u>CHAPITRE II : CINETIQUE DE FRITTAGE</u> .....	36
I - <u>CINETIQUE EN ABSENCE D'AJOUTS</u> .....	36
A - Expérimentation .....	36
1) Influence de la pression	



2)	Evolution de la porosité en fonction du temps	
3)	Influence de la granulométrie	
4)	Influence des impuretés d'alumine	
B -	Discussion des résultats .....	44
II -	<u>INFLUENCE DES AJOUTS DE DENSIFICATION</u> .....	49

### TROISIÈME PARTIE

---

#### PROPRIÉTÉS DES FRITTÉS

<u>CHAPITRE I :</u>	<u>RESISTANCE A L'OXYDATION</u> .....	54
I -	<u>CONDITIONS OPERATOIRES</u> .....	55
A -	Echantillons .....	56
B -	Conduite d'une expérience .....	56
II -	<u>COMPORTEMENT CINETIQUE</u> .....	57
III -	<u>NATURE DES PRODUITS DE LA REACTION</u> .....	63
IV -	<u>MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS</u> .....	68
A -	Examen superficiel .....	68
B -	Examen fractographique .....	72
V -	<u>DISCUSSION DES RESULTATS</u> .....	74
<u>CHAPITRE II :</u>	<u>PROPRIETES MECANQUES</u> .....	77
I -	<u>CARACTERISTIQUES MECANQUES A L'AMBIANTE</u> .....	77
A -	DURETE VICKERS (HV) .....	77
B -	RESISTANCE A LA RUPTURE .....	78
C -	TENACITE .....	81
D -	MODULES D'ELASTICITE .....	82
E -	INFLUENCE DES AJOUTS .....	84

II	- <u>CARACTERISTIQUES LIEES A LA TEMPERATURE</u> ....	85
	A - Coefficient d'expansion thermique .....	85
	B - Influence de la température sur la résistance à la rupture .....	85
	C - Résistance aux chocs thermiques .....	85
III	- <u>COMPARAISONS</u> .....	91
	<u>RÉSUMÉ ET CONCLUSION</u> .....	93
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	95

## INTRODUCTION

---

Les matériaux à usage thermomécanique - aluminosilicates, nitrures et carbures - connaissent à l'heure actuelle un développement important que sous-tend notamment l'augmentation des rendements des machines thermiques (tout en diminuant la dépense énergétique) ou la limitation de la pollution des moteurs.

Les recherches menées au laboratoire sur ces matériaux sont orientées vers la réalisation des céramiques de type nitrure et leur optimisation en regard des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques, réactivité en atmosphères agressives oxydantes tout particulièrement. Ces recherches ont surtout porté jusqu'à maintenant sur les céramiques à base de silicium, mais il nous est apparu (1) que le nitrure d'aluminium était susceptible de conduire à des matériaux de performances comparables.

Dans ce cas, la réalisation de pièces suffisamment denses par frittage classique nécessite l'intervention d'ajouts de densification au voisinage de 1800°C. C'est seulement par compression à chaud qu'il est possible d'obtenir des frittés denses sans ajouts de densification (2, 3, 4). Mais il est reconnu que la contamination du nitrure par l'oxygène, qu'il est d'ailleurs difficile d'éviter, est indispensable pour obtenir une densification totale (5,6,7). Il nous a donc paru intéressant de définir le rôle de l'oxygène dans les processus de densification. C'est là l'un des objectifs majeurs que nous nous sommes fixé en engageant ce travail.

Dans le présent mémoire qui rapporte nos résultats, une première partie est consacrée aux méthodes et techniques expérimentales utilisées et aux conditions d'élaboration des pièces céramiques. Les mécanismes intervenant lors du frittage sous charge sont étudiés dans une seconde partie tandis que les propriétés d'usage des frittés font l'objet des deux derniers chapitres consacrés successivement au comportement en atmosphère oxydante à haute température et aux caractéristiques mécaniques susceptibles de conditionner leur emploi.

PREMIERE PARTIE

---

CONDITIONS EXPERIMENTALES

ET RÉALISATION DES FRITTÉS

## CHAPITRE I

### TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

#### I - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

##### A - MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

La surface spécifique des poudres a été évaluée sur le principe de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) à partir de deux méthodes basées l'une sur l'absorption en atmosphère statique d'argon, par mesure de la pression avant et après adsorption, et l'autre sur l'adsorption en dynamique d'un mélange hélium-azote avec un sorptiomètre Perkin-Elmer-Shell 212 D. Cet appareil est équipé d'un catharomètre qui permet d'évaluer le profil de désorption et la quantité de gaz désorbé. L'ensemble, relié à un intégrateur de pic et à un calculateur, donne, à partir du tracé de l'isotherme de désorption, le volume de gaz désorbé et la surface spécifique de la poudre.

##### B - REPARTITION GRANULOMETRIQUE

L'analyseur de particules utilisé est un sédigraph Micrometrics dont le principe de fonctionnement est basé sur la vitesse de sédimentation des particules

en suspension dans un milieu dispersif (eau + 0,1 % métaphosphate). Le diamètre des particules est donné par la loi de Stokes :

$$D = K V^{1/2}, \text{ avec } K = \left( \frac{18\eta}{(\rho - \rho_0)g} \right)^{1/2}$$

où  $\eta$  désigne la viscosité du fluide,  $\rho_0$  la masse volumique du fluide,  $\rho$  la masse volumique des particules.

La cellule de sédimentation se déplace du bas vers le haut devant un faisceau de rayons X. Le nombre et la grosseur des particules sont mesurés en fonction l'un de la position de la cellule et l'autre de l'intensité des rayons X transmis. La répartition granulométrique est donnée entre 100 et 0,1  $\mu\text{m}$ .

#### C - DIFFRACTION DES RAYONS X

L'analyse radiocristallographique des poudres et des frittés a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. constitué par un générateur SIGMA 2070 muni d'un dispositif électronique permettant d'enregistrer l'intensité du faisceau diffracté. La radiation utilisée est la raie  $K\alpha$  du cuivre, la raie  $K\beta$  étant éliminée après passage sur un monochromateur de quartz.

#### D - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La morphologie des frittés obtenus a été observée au moyen d'un microscope à balayage de type J.S.M. 35. Les échantillons avant observation sont métallisés avec un film d'or de façon à assurer la conduction électronique lorsqu'ils sont soumis au bombardement du faisceau d'électrons. La tension d'accélération

est fixée à 25 KV et les grossissements sont compris entre 100 et 30000. Ce microscope est équipé d'un dispositif de type EDAX permettant l'analyse des éléments de numéro atomique supérieur à 14. Les échantillons sont recouverts d'une résine conductrice au nickel et polis avant observation.

## E - DENSITES ET POROSITES

### 1) Mesure des densités

Les densités apparentes ont été mesurées suivant deux techniques, l'une par mesure directe au palmer des dimensions des frittés, l'autre par densitométrie (dispositif Douulton Research L.t.d.). Les erreurs dont sont affectées les mesures sont respectivement de  $\pm 2,5\%$  et  $\pm 0,5\%$ . Les densités théoriques ont été obtenues par picnométrie à partir de matériaux finement broyés en utilisant comme liquide mouillant le dibutyle phtalate de sodium ( $d_{20^{\circ}\text{C}} = 1,045$ ).

### 2) Mesures des porosités

La porosité totale du matériau qui intègre la porosité ouverte et la porosité fermée est donnée par la formule :

$$p = 1 - \frac{d \text{ fritté}}{d \text{ théorique}}$$

La porosité ouverte est obtenue soit par la mesure de la poussée hydrostatique dans le dibutyle phtalate, soit à l'aide d'un porosimètre à mercure Micrometrics. Dans le premier cas, on fait d'abord le vide sur le fritté, puis on introduit le dibutyle phtalate. La porosité ouverte est alors donnée par l'expression :



$$P_o = \frac{M_2 - M_1}{M_2 - M_3}$$

où  $M_1$  représente la masse sèche,  $M_2$  la masse de la pastille après introduction du dibutyle,  $M_3$  la masse de la pastille dans le dibutyle.

Dans le cas du porosimètre à mercure, la porosité ouverte est déterminée par la pénétration du mercure dans les pores. Cette dernière est liée à la pression  $P$  appliquée et au diamètre  $D$  des pores :

$$P.D. = - 4 \sigma \cos \theta ,$$

$\sigma$  désignant la tension superficielle du mercure (474 dynes/cm) et  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et le matériau ( $\approx 130^\circ$ ).

La différence entre la porosité totale et la porosité ouverte conduit à la porosité fermée.

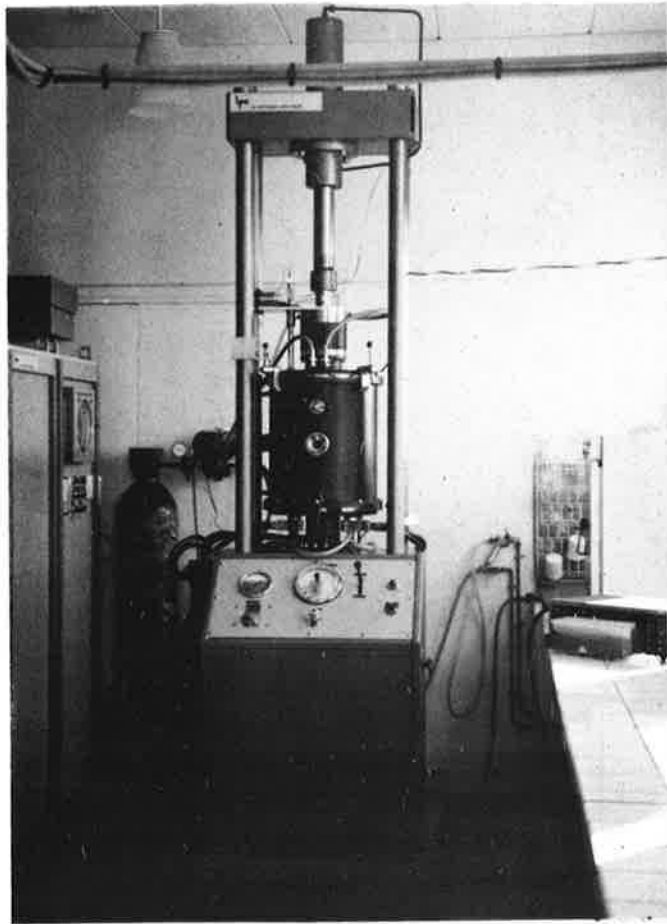
## II - PREPARATION DES ECHANTILLONS PAR FRITTAGE SOUS CHARGE

Deux fours de frittage sous charge de conception différente ont été utilisés ; l'un permet la détermination des conditions de frittage et l'obtention de frittés de diamètre variant entre 1 et 3 cm (fig. 1a), l'autre est équipé pour l'étude de la cinétique de densification (fig. 1b).

### A - FOUR DE PREPARATION

#### 1) Appareillage

Le four utilisé dans le premier cas est un four LPA 2001 C avec une enceinte en atmosphère contrôlée



**a**



**b**

Figure 1 : Fours de frittage sous charge. a) préparation des céramiques b) cinétique de densification.

(Ar ou N<sub>2</sub>). L'élément chauffant est un résistor en graphite permettant d'atteindre des températures de 1800°C. Ce four est équipé d'un système d'application des charges hydropneumatique à simple effet avec des pistons cylindriques en graphite dont celui du haut est seul mobile. Un tel four nécessite l'utilisation de moules en graphite (fig. 2a) dont la surface est enduite d'une barbotine de nitrure de bore afin de limiter la réaction entre le graphite et le nitrure d'aluminium. La valeur maximale de la pression appliquée est limitée par la pression critique du graphite utilisé (35 MPa). La mise en température du four est effectuée avec un potentiomètre manuel, jusqu'à 1200°C, puis une came dont le profil permet d'atteindre 1700°C en 30 minutes. Un pyromètre assure la régulation de température.

## 2) Mode opératoire

Le cycle de pressage est schématisé figure 3. Une pression de 20 MPa est appliquée en début de manipulation sur un moule de diamètre intérieur 13 mm ; elle est ensuite relâchée en fin de manipulation. Pendant le frittage la section de l'échantillon reste constante, il suffit de suivre les variations de hauteur de la pièce pour connaître l'avancement de la densification.

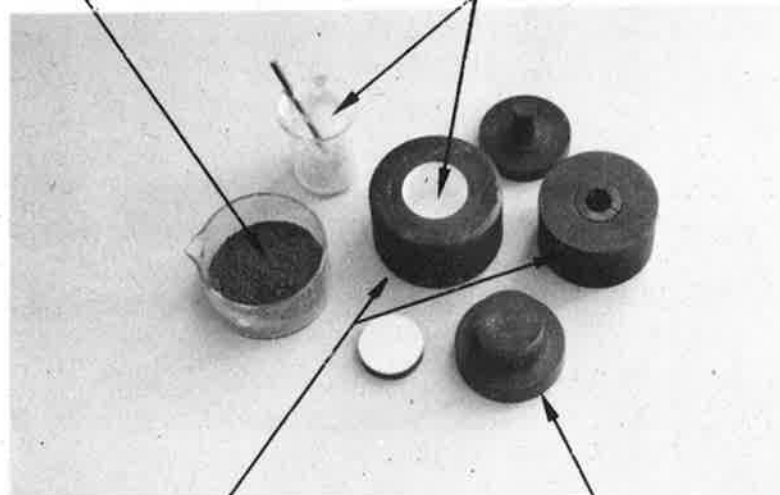
## B - FOUR DE CINÉTIQUE

### 1) Appareillage

L'équipement plus spécialement adapté à l'étude cinétique du frittage comprend un générateur haute fréquence (Interthem Ltd) 18 kw, 500 KHz qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C en 15 mn (Figure 4). La pression est appliquée

**Poudre (AlN)**

**Nitrure de bore**

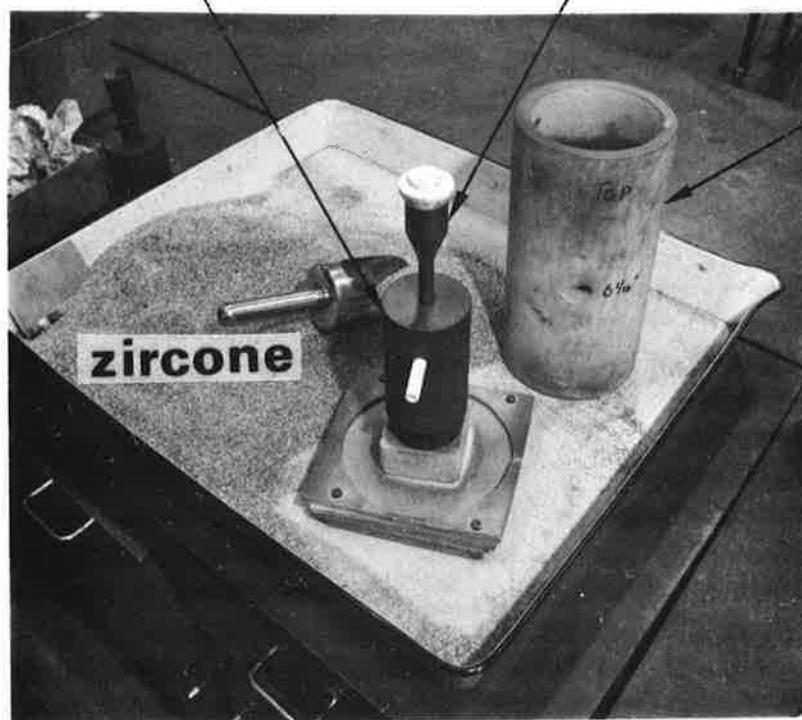


**a**

**Moules en  
graphite**

**Pistons**

**Tube de  
silice**



**b**

Figure 2 : Matrices, chemises et pistons.

a) four de préparation,

b) four de cinétique.

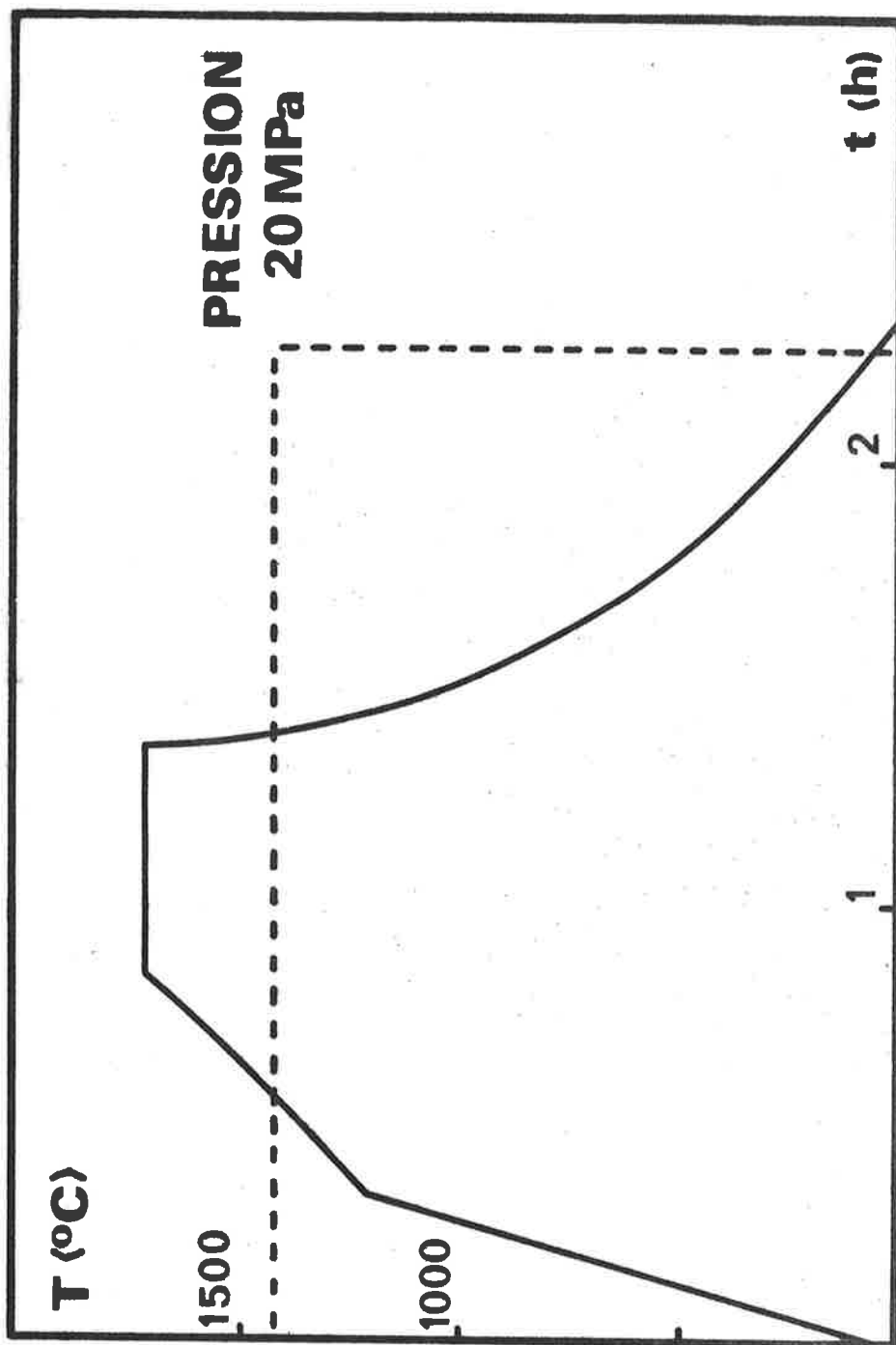


Figure 3 : Frittage sous charge du nitrure d'aluminium. Cycles de températures et de pression.

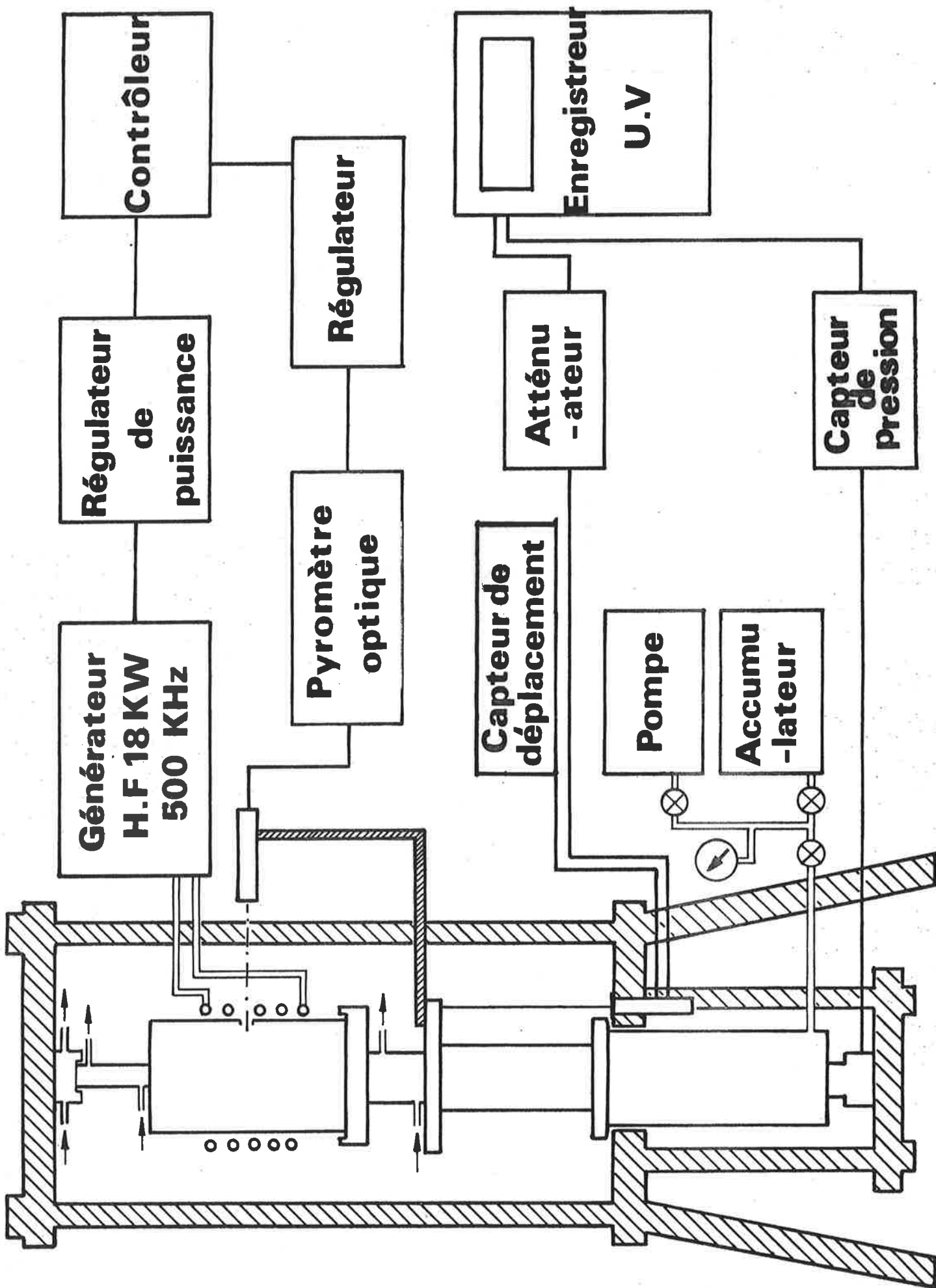


Figure 4 : Schéma du dispositif de pressage à chaud pour l'étude de la cinétique de frittage.

par l'intermédiaire de pistons en graphite dense. Pour avoir une pression constante comprise entre 0 et 35 MPa tout au long de la manipulation, un accumulateur de pression est intercalé dans le système hydraulique. Le contrôle et la mesure automatique de la température sont obtenus grâce à un pyromètre (Land Pyrometers Ltd) focalisé sur le moule de graphite (fig. 2b), près de l'échantillon. Le déplacement du piston traduisant le retrait de la pièce est mesuré par un capteur de déplacement (Electromechanisms Lts L.V.D.T. 2000 DC) relié à un enregistreur multicanaux.

## 2) Mode opératoire

On introduit 3 g de poudre dans un moule de diamètre intérieur 12,7 mm placé dans un tube de silice, l'isolation thermique étant assurée par des granulés de zircone stabilisée. Au début de l'essai, le contact est assuré entre les pistons de graphite et la partie supérieure de la presse de façon à régler le zéro du capteur de déplacement. L'accumulateur de pression est court-circuité, après avoir uniformisé la pression dans tout le système hydraulique et appliqué la pression sur l'échantillon. Ensuite la pression est relâchée pendant la période de chauffe. A la température de travail elle est de nouveau appliquée en quelques secondes sur l'échantillon en ouvrant rapidement la vanne de l'accumulateur. Le cycle de pression utilisé est représenté figure 5. La pression est maintenue stable pendant tout le temps de palier grâce à l'accumulateur. A la fin du palier, la pression est relâchée et des ventilateurs permettent une descente rapide de la température.

## III - MESURES MECANIQUES

### A - DILATOMETRIE

La détermination du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température a été effectuée

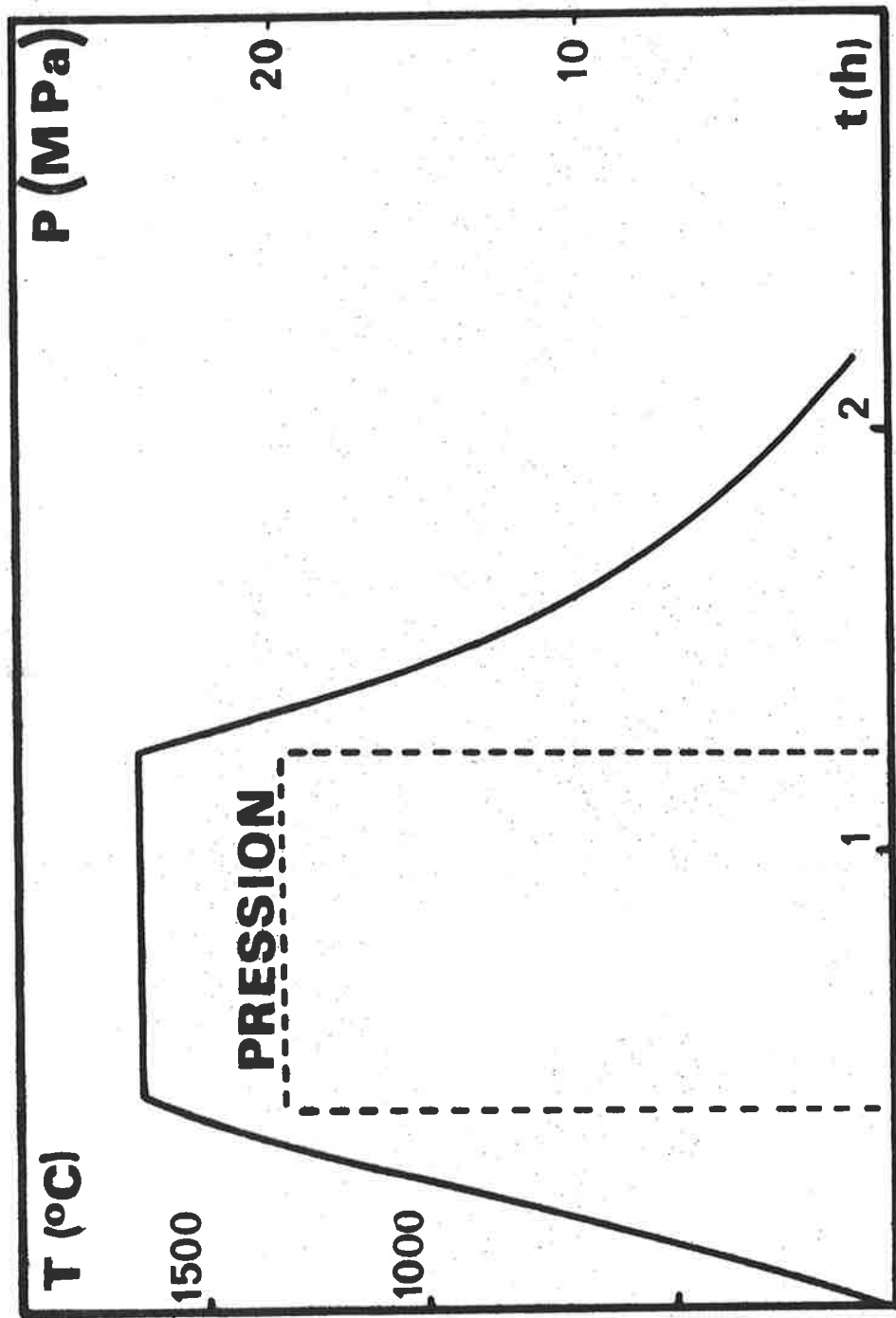


Figure 5 : Cycles de températures et de pression pour études cinétiques.



à l'aide d'un dilatomètre Netsch 402 E. L'échantillon est inséré entre un support fixe et un support mobile en alumine sous un balayage d'azote. L'appareillage permet d'atteindre la température de 1500°C et donne par mesure différentielle le coefficient de dilatation de l'échantillon.

#### B - ESSAIS DE DURETE

La dureté Vickers a été obtenue avec un micro-duromètre Testwell. Après rectification, l'échantillon est métallisé par peinture et par pulvérisation cathodique afin d'obtenir l'éclat métallique nécessaire à la mesure. La valeur obtenue sous une charge de 10N correspond à la moyenne de dix mesures réparties sur la surface de l'échantillon.

#### C - MODULES ELASTIQUES ET CHOCS THERMIQUES

Les modules ont été mesurés par méthode ultrasonore à moyenne fréquence <sup>(8)</sup> entre 30 et 50 KHz. En régime d'onde stationnaire, on mesure l'amplitude et la fréquence de résonance d'une pastille cylindrique de diamètre 30 mm préalablement métallisée, car l'excitation et la détection du mouvement de l'éprouvette sont du type électrostatique.

La résistance aux chocs thermiques est évaluée aussi sur la base de cette technique. Dans ce cas, on mesure les variations de la fréquence de résonance et de l'amortissement liées à la fissuration des échantillons pour des chocs thermiques successifs de plus en plus sévères (trempe à l'eau).

#### D - RESISTANCE A LA RUPTURE ET TENACITE

La résistance à la rupture et la ténacité sont mesurées à l'aide d'une machine Zwick en flexion 3 points,

à la vitesse de 0,2 mm/mn, sur des éprouvettes prismatiques de dimensions (25 X 4 X 4 mm). La mesure du  $K_{IC}$  a été effectuée à partir d'éprouvettes préalablement entaillées en leur milieu sur une profondeur de 1,6 mm dans un rapport 0,4 avec l'épaisseur (4 mm).

#### IV - COMPORTEMENT A L'OXYDATION DES ÉCHANTILLONS

Les réactions d'oxydation sont suivies par thermogravimétrie à l'aide d'une thermobalance de type Ugine-Eyraud équipée d'un four permettant d'atteindre des températures de 1750°C. L'élément chauffant est un résistor de graphite protégé de l'oxydation par un balayage d'argon U. Un dispositif permet de maintenir l'échantillon hors de la zone chaude pendant la montée en température du four ; lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'échantillon est descendu dans la zone isotherme.

## CHAPITRE II

---

### REALISATION DES FRITTES

L'obtention de céramiques denses en nitrure d'aluminium a été relativement peu étudiée par rapport au nitrure de silicium. On sait (2,3,4) que la densification est possible sans ajouts mais une porosité voisine de zéro n'est obtenue qu'à des températures de l'ordre de 1900 à 2000°C. On sait aussi que le frittage du nitrure AlN est favorisé par la présence d'ajouts constitués par des oxydes alcalino-terreux (9), d'aluminium (10), de silicium (11,12) et même par des métaux (13-14). Dans la plupart des cas, la teneur de ces ajouts dépasse 5 % ; dans ces conditions ils peuvent avoir une influence considérable sur les comportements physico-chimique et mécanique des céramiques obtenues.

Nous nous sommes donc proposés de définir un protocole expérimental permettant d'obtenir des céramiques dont la porosité est voisine de zéro sans ajout de densification. Les conditions optimales de réalisation des frittés en jouant sur les paramètres de frittage (pression, température, durée du traitement thermique, granulométrie) font l'objet de ce chapitre. L'appareil utilisé correspond à la presse de frittage LPA 2001 C précédemment décrite.

## I - LA POUDRE DE NITRURE D'ALUMINIUM

Le nitrure d'aluminium s'obtient habituellement par action de l'azote sur un mélange d'alumine et de carbone <sup>(15)</sup>, ou par nitruration de l'aluminium à 800°C <sup>(16)</sup>. Il cristallise dans le système hexagonal de type Wurtzite, les caractéristiques de la maille déterminées au Laboratoire sont  $a = 3,114 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,896 \text{ \AA}$  ; sa masse volumique est de  $3,26 \text{ g/cm}^3$ . C'est un composé covalent à caractère faiblement ionique. L'hydrolyse du nitrure pulvérulent à l'air humide a longtemps été considérée comme un handicap insurmontable bien que le nitrure stabilisé par frittage soit reconnu maintenant comme insensible à la vapeur d'eau <sup>(17,18)</sup>.

Le nitrure utilisé est une poudre KOCH-LIGHT donnée pure à 99 %, de granulométrie inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Le diagramme de diffraction X ne présente que la phase nitrure d'aluminium, mais l'analyse par activation neutronique a mis en évidence la présence de 2,7 % en poids d'oxygène. La répartition granulométrique représentée figure 6a fait apparaître un diamètre moyen des grains de 16  $\mu\text{m}$  avec un fort pourcentage de grains très fins. L'étude du frittage a été réalisée sur une poudre de granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , obtenue par tamisage de la poudre commerciale en présence d'éther de pétrole anhydre afin d'éviter l'hydrolyse du nitrure. La surface spécifique de cette poudre est de  $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui correspond à un diamètre moyen des grains calculé sur le principe de la sphère équivalente de 0,7  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est bien inférieure à celle obtenue à partir du diamètre moyen des grains (9  $\mu\text{m}$ ) donné par l'analyseur de particules (fig. 6b). L'examen micrographique de l'état de surface des grains a permis de confirmer les résultats obtenus avec la méthode B.E.T. car on constate figure 7 que les grains sont des agglomérats de petits grains.

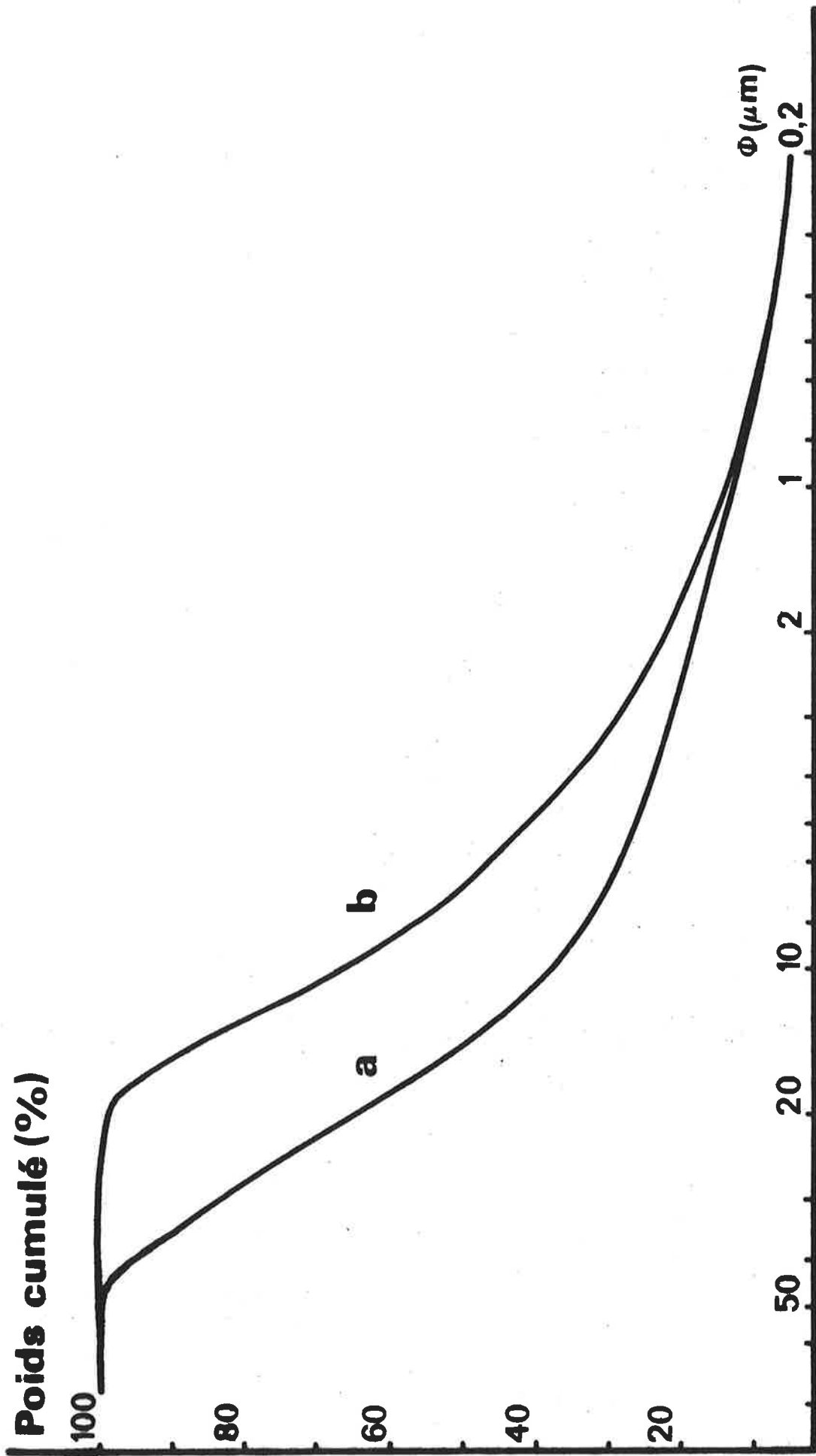
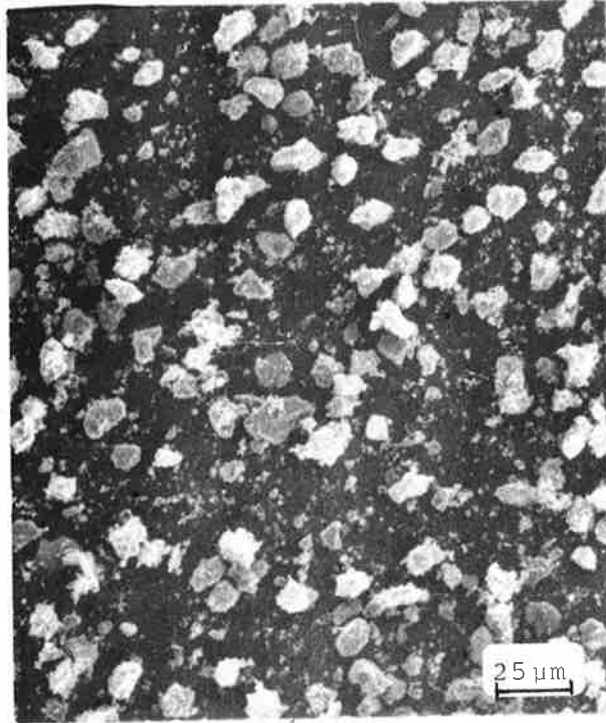
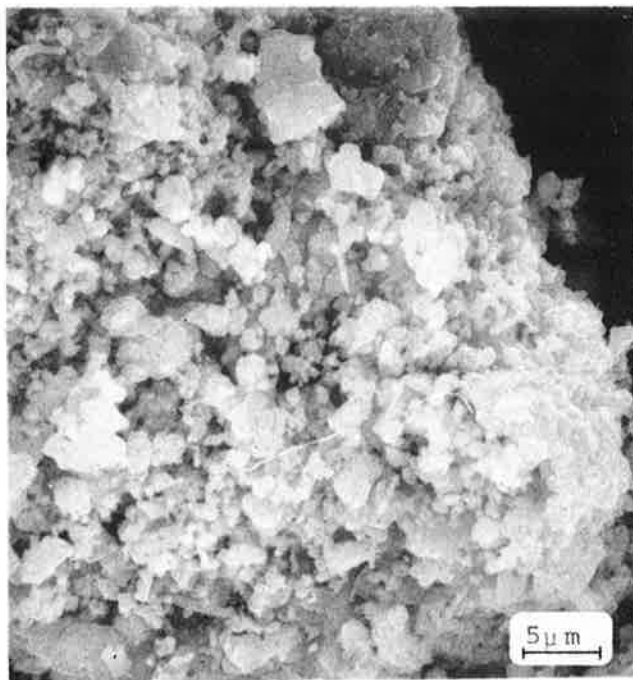


Fig. 6 - Répartition granulométrique du nitruire d'aluminium pulvérulent.

a) poudre commerciale    b) poudre tamisée.



**a**



**b**

Fig. 7 - Examen micrographique.

a) Lot de poudre  $\varnothing < 20 \mu\text{m}$ .

b) Etat de surface d'un grain.

## II - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Nos résultats, rapportés à la figure 8a, font apparaître une importante dilatation entre 300 et 1000°C sous une pression de 20 MPa, due en fait à l'appareillage. Une courbe d'étalonnage du moule à vide pour le domaine de température étudié a été établie afin de corriger les résultats bruts et déterminer le retrait R effectif de la pièce. La figure 8b ainsi obtenue montre que le frittage débute aux environs de 1300°C et évolue rapidement dans l'intervalle 1500 - 1700°C.

## III - CINETIQUE DE FRITTAGE

La figure 9 montre l'évolution de la densification en fonction du temps obtenue entre 1400 et 1700°C. On voit que la vitesse de densification est élevée dans les premières minutes et diminue ensuite rapidement, de sorte que l'obtention de produits denses n'est réalisable pratiquement qu'aux températures supérieures à 1550°C. Le taux de densification et la porosité des échantillons sont rapportés au tableau I.

TABLEAU I

Densification en fonction de la température.

Température °C	Densité	Porosité %
1400	2,34	28
1500	2,71	17
1550	2,87	12
1600	3,16	3
1700	3,26	≈ 0

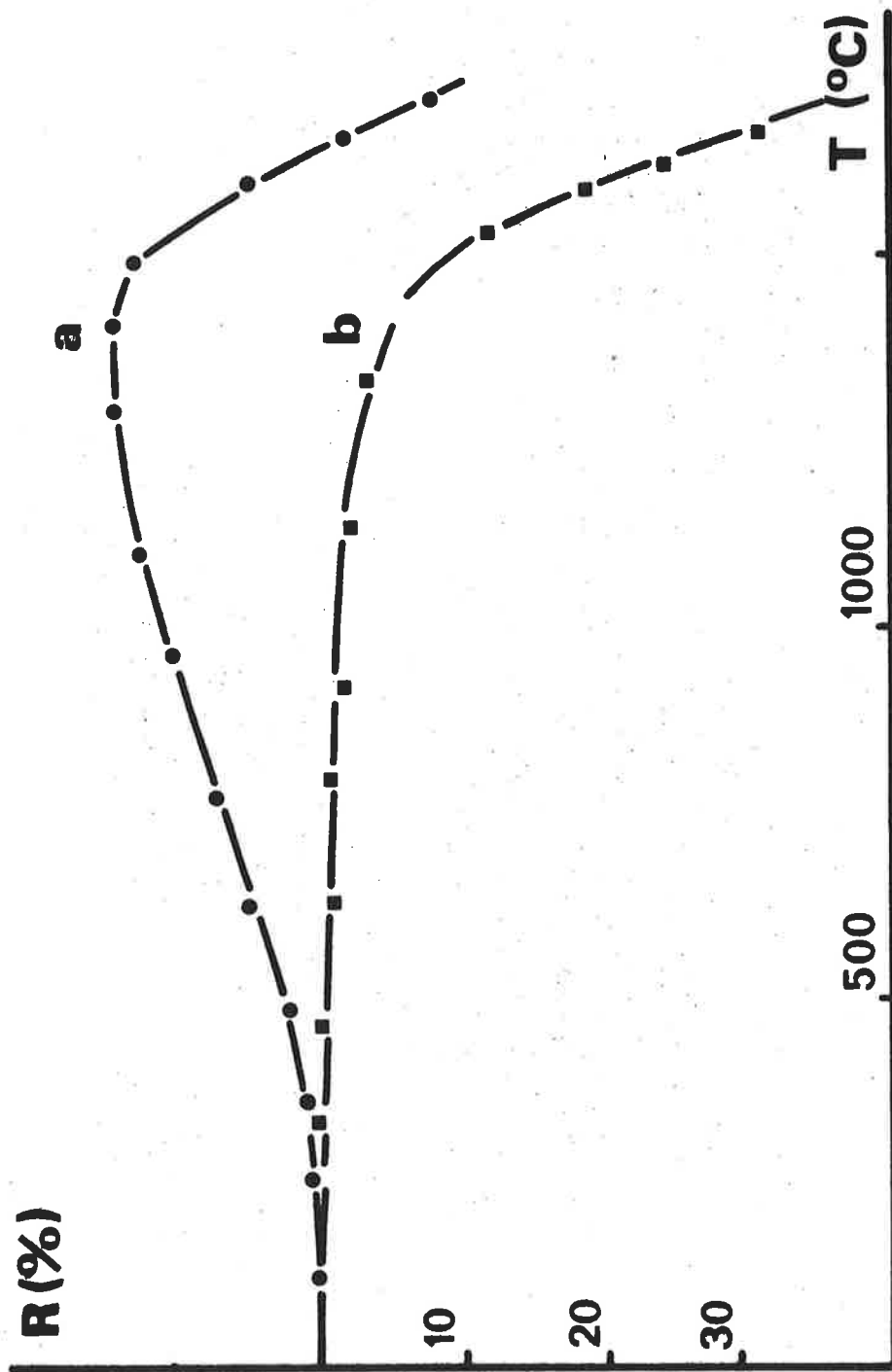


Figure 8 : Evolution du retrait en fonction du temps.  
 (a) courbe expérimentale ; (b) courbe corrigée.



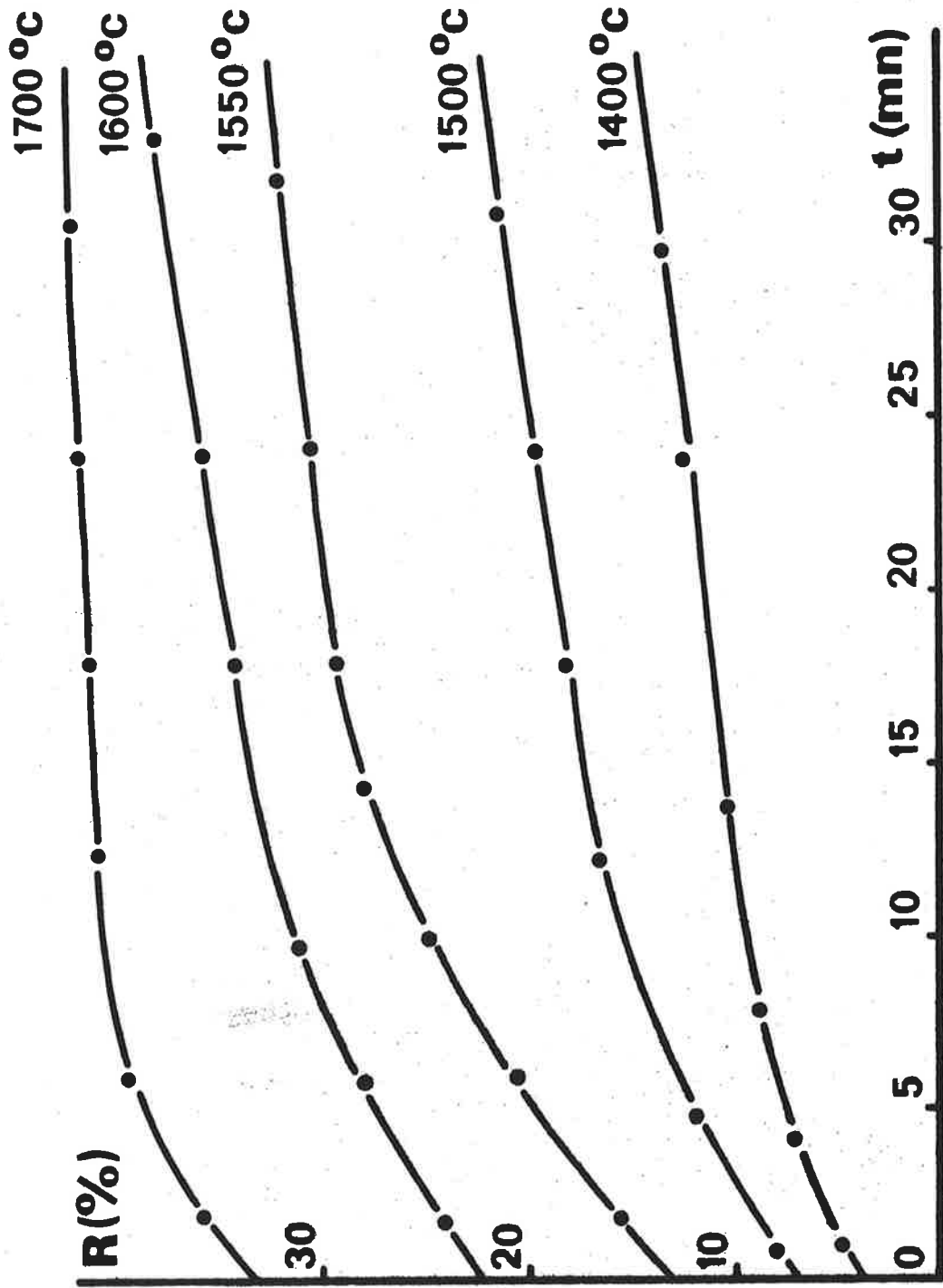


Figure 9 : Evolution du retrait en fonction de la durée du traitement thermique.

Les micrographies de la figure 10, qui correspondent à ces échantillons, mettent en évidence la diminution de la porosité en fonction de la température et l'absence de grossissement des grains.

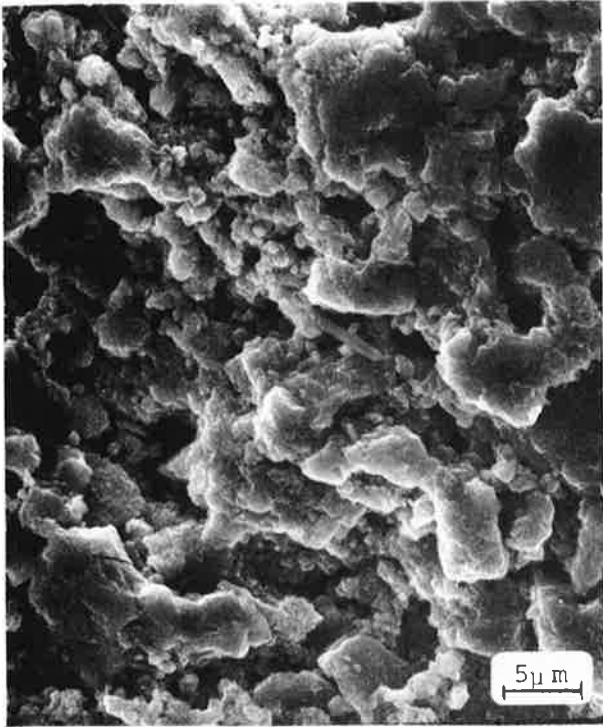
#### IV - INFLUENCE DE LA TAILLE DES AGGLOMERATS

Nous avons utilisé différentes poudres obtenues par tamisage dans les mêmes conditions que précédemment. L'évolution du taux de densification en fonction du diamètre moyen des agglomérats est rapportée au tableau II et illustrée par la figure 11.

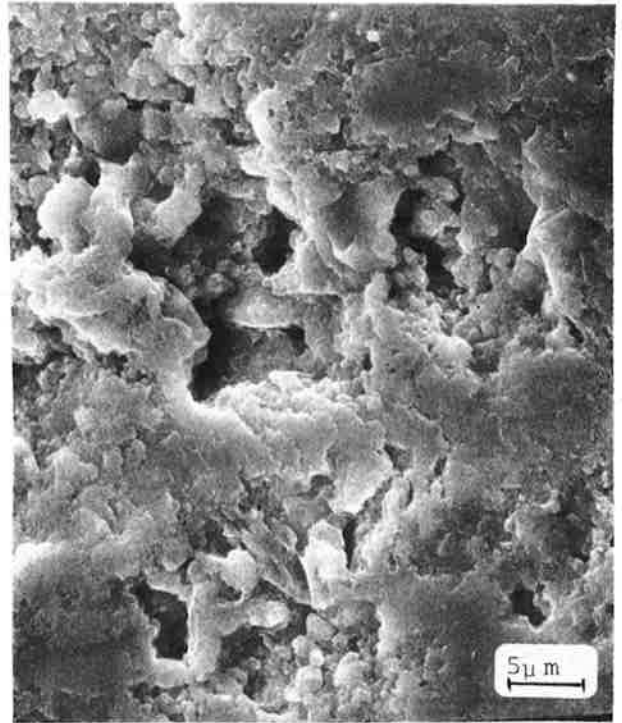
TABLEAU II

Densification en fonction de la température et de la granulométrie.

Granulométrie	Température (°C)	Densité	Porosité (%)
< 20 µm	1400	2,34	28
	1500	2,71	17
	1550	2,87	12
	1600	3,16	3
	1700	3,26	≈ 0
20 - 30 µm	1400	2,31	29
	1500	2,54	22
	1600	3,13	4
	1700	3,22	1
30 - 40 µm	1400	2,09	36
	1500	2,39	27
	1600	2,92	10
	1700	3,19	2
40 - 50 µm	1400	2,06	37
	1500	2,40	27
	1600	2,93	10
	1700	3,20	2



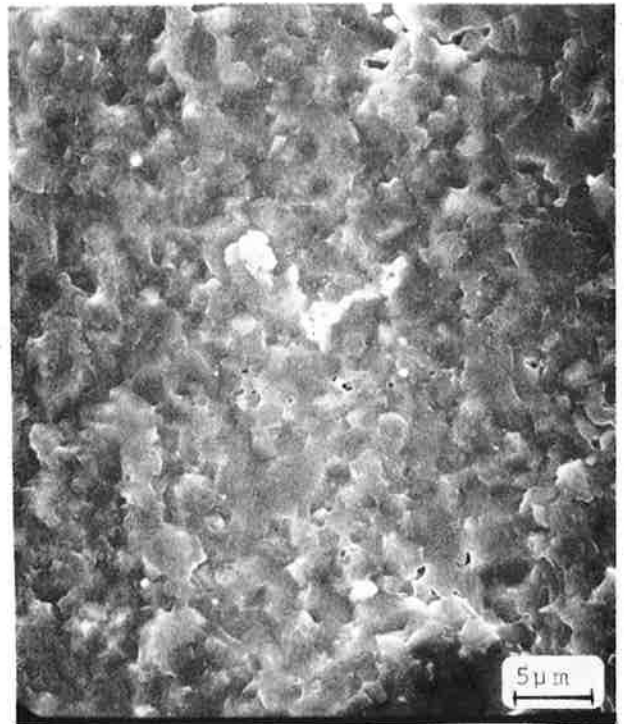
1400°C



1550°C

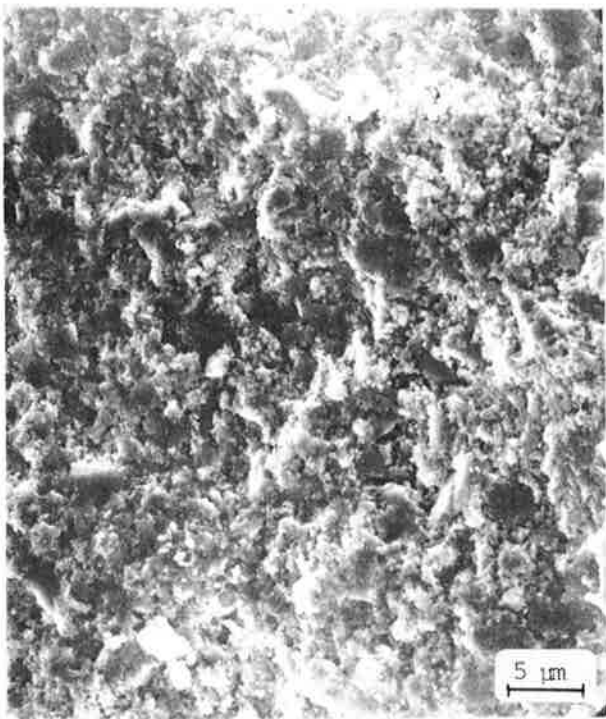


1600°C

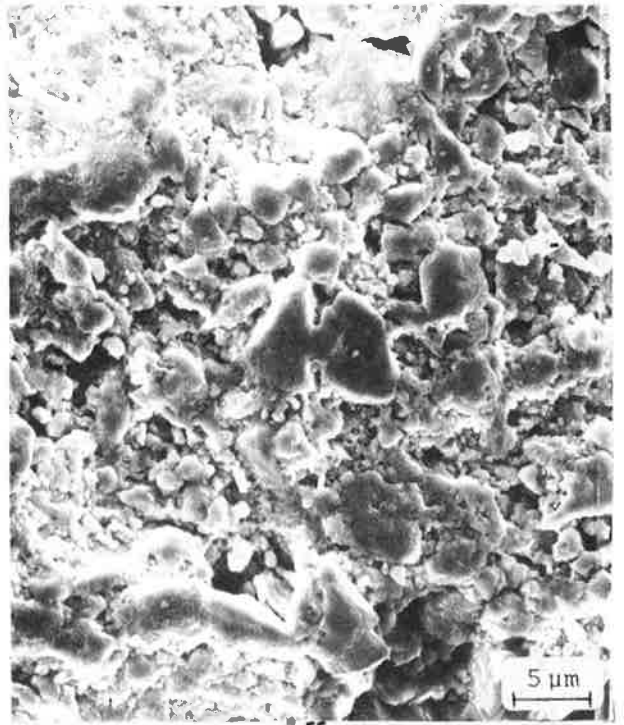


1700°C

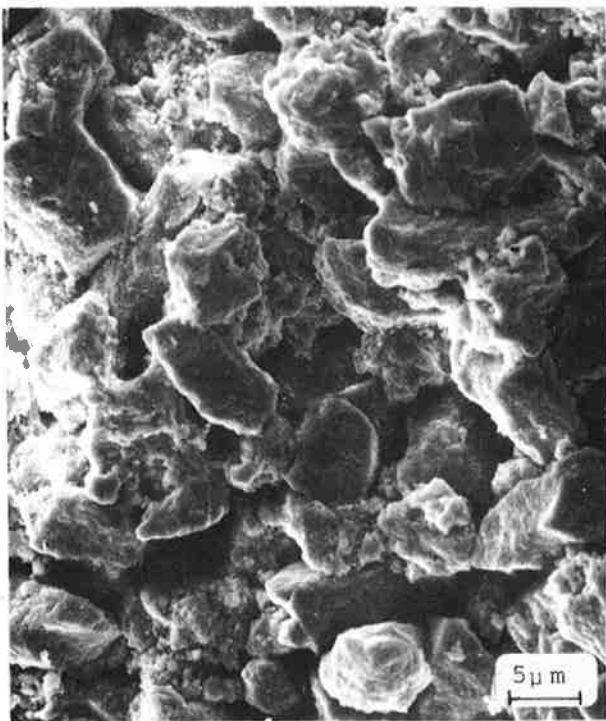
Figure 10 : Influence de la température sur la microstructure des frittés.



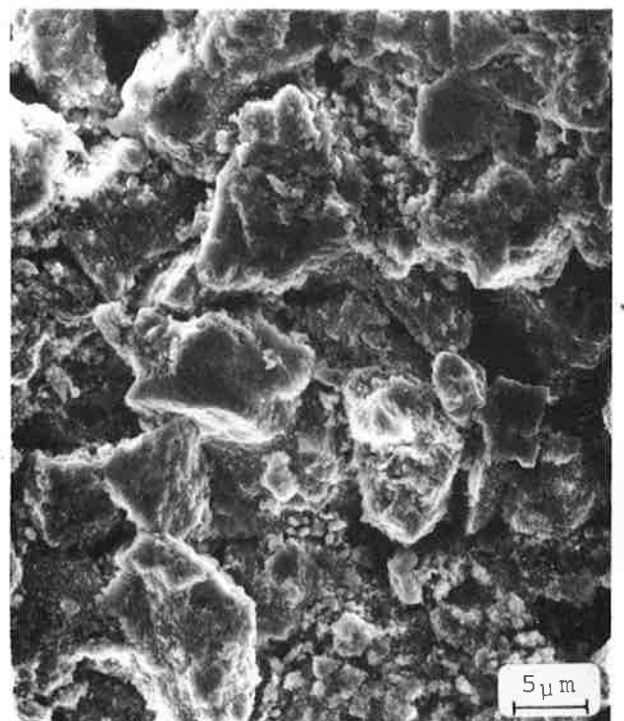
$< 20 \mu\text{m}$



$20-30 \mu\text{m}$



$30-40 \mu\text{m}$



$40-50 \mu\text{m}$

Figure 11 : Influence de la granulométrie.

Aux températures voisines du début du frittage, le réarrangement des grains conduit à une augmentation de la porosité lorsque la fraction des agglomérats se resserre et leur taille moyenne augmente. Aux températures supérieures, on constate que l'effet de la taille des agglomérats intervient peu sur le degré de densification. La mesure de surface spécifique des différentes fractions granulométriques ayant donné par ailleurs des valeurs identiques, on en conclut que les agglomérats sont constitués de particules de taille voisine. Dans ces conditions, la possibilité d'obtenir une porosité résiduelle voisine de zéro doit être attribuée à un mécanisme qui permet l'élimination de pores de tailles nettement supérieures à celles des particules élémentaires.

## V - RÉPARTITION DE LA POROSITÉ DANS LES FRITTÉS

Pour l'étude des propriétés mécaniques, tous les échantillons ont été obtenus dans les mêmes conditions de frittage ; seules les valeurs différentes de la température ont permis d'obtenir des porosités variables. Une pression de 20 MPa a été appliquée sur un moule de 35 mm de diamètre intérieur et le temps de palier de température a été fixé à 30 mn.

La figure 12 reproduit l'évolution de la porosité ouverte et de la porosité fermée en fonction de la porosité totale des frittés. Les courbes montrent que lorsque la porosité totale est inférieure à 6 % la porosité est essentiellement due à la porosité fermée. La porosité ouverte augmente par ailleurs régulièrement avec la porosité totale tandis que la porosité fermée passe par un maximum à 10 - 12 % puis décroît ensuite rapidement.

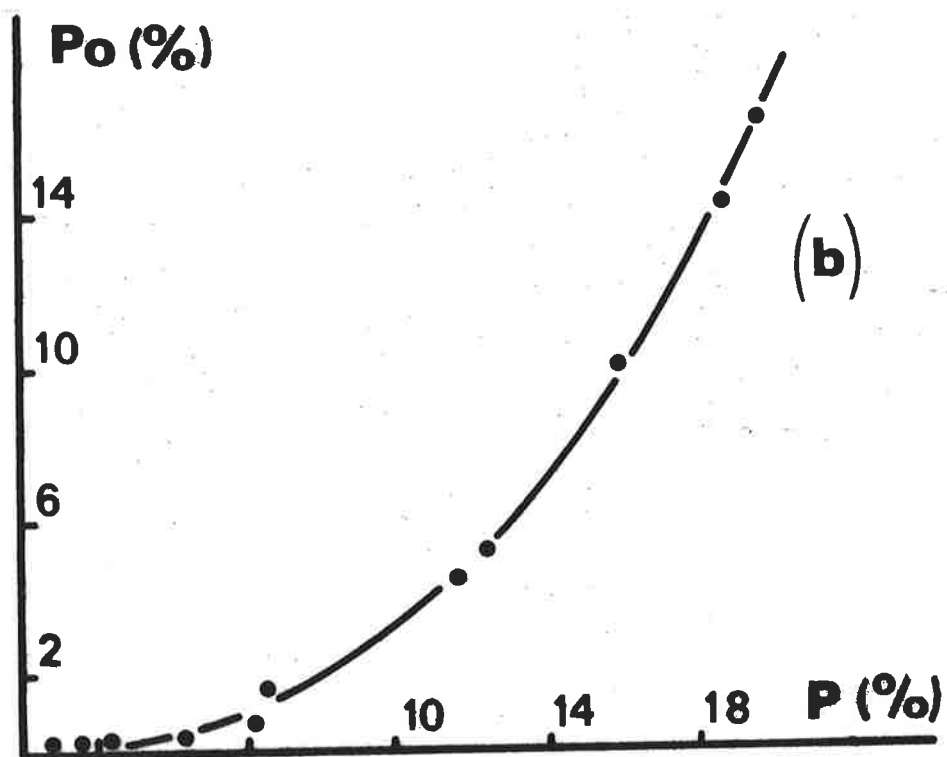
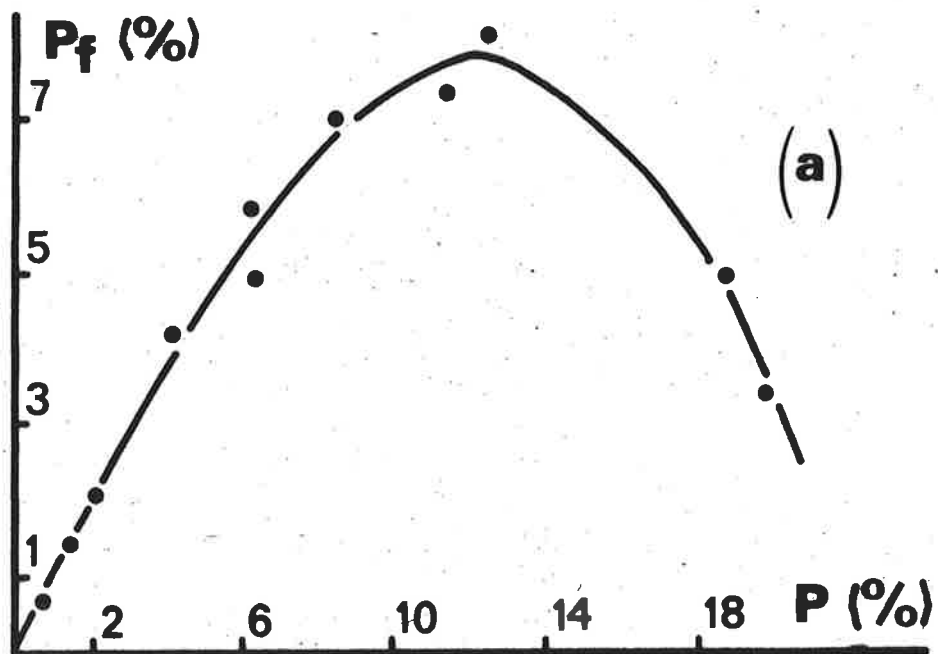


Figure 12 : Evolution de la porosité fermée, (a) et de la porosité ouverte (b), en fonction de la porosité totale des échantillons.

## VI - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Compte tenu des précédents résultats, les pièces de nitrure d'aluminium sont frittées sous charge sous forme de disque (diamètre 35 mm, épaisseur 6 mm) pendant 30 minutes sous une pression de 20 MPa. Des porosités variables de 0 à 10 % peuvent être obtenues en jouant sur la température de frittage. Les frittés sont ensuite rectifiés à la meule diamantée pour éliminer le nitrure de bore et surfacer les comprimés. Ils sont recoupés en petits cubes (4 mm d'arête) pour les essais de corrosion et en barrettes (4 X 4 X 21 mm) pour les essais mécaniques. Les arêtes de la face opposée à la face chargée sont chanfreinées pour éviter une initiation des fissures.

L'état de surface des échantillons est très important pour l'étude de résistance à la rupture ou aux chocs thermiques. Aussi, les échantillons sont polis dans le sens de la longueur pour éviter la formation de nouvelles fissures transversales. Pour cela, nous avons utilisé du papier abrasif (180 à 800) et l'alumine (1 H et 2 H).

DEUXIEME PARTIE

---

MECANISMES DE DENSIFICATION DU NITRURE D'ALUMINIUM  
PAR FRITTAGE SOUS CHARGE



## CHAPITRE I

---

### RAPPELS THEORIQUES

De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour décrire les cinétiques de frittage de matériaux constitués d'une seule phase polycristalline. Ceux-ci permettent l'interprétation des cinétiques mais ne constituent probablement pas une représentation fidèle des mécanismes intervenant lors du frittage des céramiques. De nombreux auteurs ont montré toutefois que ces modèles permettent d'expliquer en partie le frittage de matériaux dont la composition du joint de grain est différente de celle du grain. Nous les résumerons brièvement dans un premier temps.

#### I - MODELES THEORIQUES

##### A - DIFFUSION DE MATIERE

Deux théories permettent d'expliquer la densification par diffusion de matière : la diffusion en volume (Nabarro-Herring) et la diffusion aux joints de grains (Coble).

Nabarro (19) indique que la diffusion dans la maille d'un solide polycristallin se traduit par la diffusion de matière entre les joints de grains en compression vers ceux qui sont en tension, cette diffusion étant possi-

ble grâce à la création d'un gradient de concentration de lacunes équivalent à un gradient de potentiel chimique du fait de l'application de la pression. Herring <sup>(20)</sup> développe cette théorie dans le cas de grains sphériques et aboutit à l'équation :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = k_1 \frac{D_L \Omega \sigma}{KT d^2}$$

où  $d$  représente le diamètre moyen des grains,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $D_L$  le coefficient de diffusion à travers la maille,  $\sigma$  la pression appliquée et  $k_1$  une constante.

Pour Coble <sup>(21)</sup>, chaque grain supposé sphérique contribue au processus de densification. La matière diffuse aux joints de grain pour former des "cols" entre de particules, ce qui correspond à un rapprochement des centres de gravités des sphères. Le calcul de Coble basé sur ce modèle conduit à une vitesse de densification du type :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = k_2 \frac{D_b \Omega W \sigma}{K T d^3}$$

où  $k_2$  désigne une constante,  $D_b$  le coefficient de diffusion à travers le joint de grain et  $W$  l'épaisseur du joint de grain.

La vitesse de densification pour ces deux modèles varie linéairement avec la pression appliquée, mais elle est très sensible à la variation de la granulométrie des poudres. Si la granulométrie moyenne passe de 1 à 0,1  $\mu\text{m}$  par exemple, la vitesse de densification est affectée d'un facteur 100 dans le cas de la théorie de Nabarro-Herring et d'un facteur 1000 dans le cas de la théorie de Coble.

## B - ÉCOULEMENT PLASTIQUE ET VISQUEUX

Ce mécanisme, qui s'applique aux corps cristallisés, correspond à un glissement d'atomes pouvant s'accompagner d'un écoulement de matière en direction de la surface et des points de contact entre les grains.

Mackenzie et Shuttleworth (22) proposent un modèle basé sur l'écoulement du solide de Bingham qui s'applique au cas de pores sphériques et fermés. La force motrice de frittage est la tension superficielle  $\gamma$  du matériau ; elle agit sur la surface des pores comme une pression isostatique de même valeur mais de signe contraire. L'énergie superficielle du pore peut se transformer en énergie d'écoulement du matériau. Dans le cas du frittage sous charge l'équation de Murray (23) faisant intervenir la pression appliquée modifie le terme représentant l'énergie de surface de la relation de MACKENZIE et SHUTTLEWORTH (22) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{3\sigma}{4 \eta_{\infty}} (1 - \rho) .$$

Par intégration on obtient :

$$\text{Log} \frac{1 - \rho}{1 - \rho_0} = - \frac{3}{4 \eta_{\infty}} \sigma t ,$$

où  $1 - \rho$  représente la porosité finale,  $1 - \rho_0$  la porosité initiale,  $\sigma$  la pression appliquée,  $t$  le temps et  $\eta_{\infty}$  la viscosité à vitesse de distorsion infinie.

L'évolution de la porosité peut être décrite par une autre expression due à Sakaï et Iwata (24), sur la base de la théorie de Murray, mais faisant intervenir la pression du gaz dans les pores :

$$\text{Log} \frac{1 - \rho}{1 - \rho_0} = - \frac{9}{2} \frac{40 D \Omega}{K T d^2} (\sigma_2 - \sigma_1) t .$$

$d$  représente le diamètre moyen des grains,  $D$  le coefficient de diffusion,  $K$  la constante de Boltzman,  $T$  la température

et  $\sigma_2 - \sigma_1$  la différence entre la pression appliquée et la pression du gaz dans les pores.

L'évolution en fonction du temps du logarithme du rapport des porosités finale et initiale conduit à une relation linéaire dans le cas d'un frittage régi par écoulement plastique ou visqueux.

### C - MOUVEMENT DES DISLOCATIONS

La déformation d'un solide polycristallin peut être assurée par la génération, la montée et le glissement des dislocations, ce glissement étant facilité dans des directions privilégiées appelées plan de glissement. Ces trois processus ne peuvent être pris en compte séparément, mais c'est souvent la montée des dislocations qui impose la vitesse de densification. La vitesse de déformation qui régit alors le phénomène d'ensemble est reliée à la pression appliquée selon l'expression de Weertman (25) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = K_D \sigma^m,$$

où  $K_D$  désigne une constante liée au mouvement des dislocations et  $\sigma$  la pression appliquée affectée d'un exposant  $m$  toujours supérieur ou égal à 3.

## II - EQUATION GENERALE DE LA VITESSE

L'équation de la vitesse de densification tenant compte des modèles précédents peut être formulée d'une façon générale par l'expression (26) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = K(\sigma - \sigma_0)^n$$

avec 
$$K = A \left( \frac{1}{d} \right)^{n'} \exp - \frac{Q_c}{RT}$$

$\sigma$  représentant la pression appliquée,  $\sigma_0$  une pression limite et  $n$  un exposant de pression. Par ailleurs,  $n'$  désigne un coefficient de granulométrie,  $Q_c$  l'énergie

d'activation de déformation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $d$  le diamètre moyen des grains.

Dans la pratique, on constate que la vitesse de densification s'annule si la pression appliquée est inférieure à la pression limite  $\sigma_0$ . Il est donc important de déterminer la valeur de  $\sigma_0$  au-dessus de laquelle la densification est possible.

Le Tableau III indique les valeurs de l'exposant de pression correspondant aux différents mécanismes de densification.

TABLEAU III

Exposants de pression

Mécanismes de densification	Exposant $n$ de pression	Références
Diffusion en volume (Nabarro-Herring)	1	19, 20
Diffusion aux joints de grains (Coble)	1	21, 29, 30
Ecoulement plastique ou visqueux	1	23, 31
Mouvement des dislocations	$\geq 3$	25, 27, 28

La comparaison des exposants permet seulement de trancher entre les mouvements des dislocations et les trois autres mécanismes. Lorsque l'exposant de pression est voisin de 1, d'autres paramètres sont alors nécessaires pour différencier ces mécanismes.

L'étude de l'évolution de la porosité en fonction du temps, par exemple, permet de tester le mécanisme d'écoulement plastique. La différenciation entre les deux types de diffusion peut être envisagée par l'étude de l'influence de la granulométrie sur la vitesse de densification. Rappelons à ce sujet que le coefficient de granu-

lométrie est de 3 dans le cas du modèle de Coble et de 2 pour la diffusion en volume selon la théorie de Nabarro-Herring.

### III - ANALYSES DES COURBES CINÉTIQUES DE DENSIFICATION

On considère généralement trois stades de densification matérialisés sur la courbe cinétique de la figure 13.

Le stade initial (taux de densification  $< 0,65$ ) correspond à une variation rapide de la densité due à l'application de la pression sur l'échantillon. La densi-

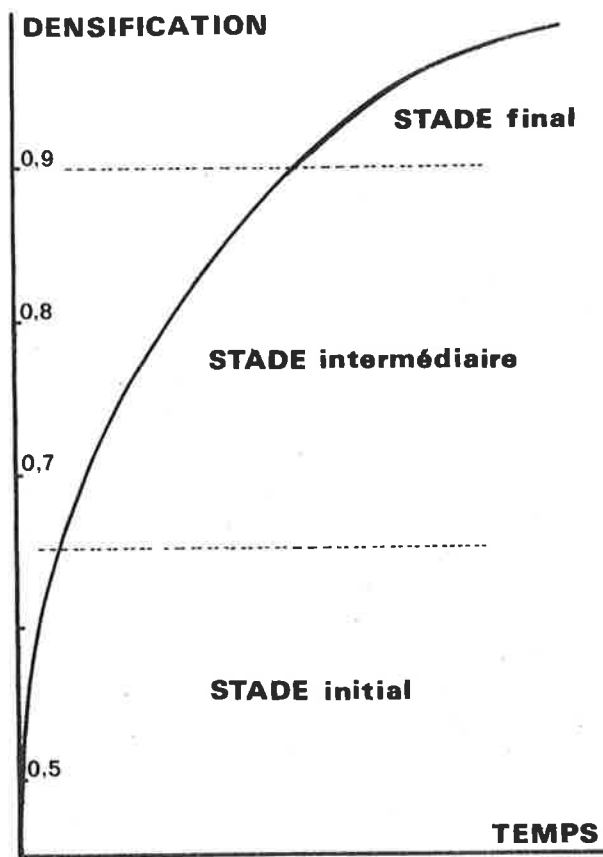


Figure 13

fication est provoquée par le réarrangement des grains au sein du matériau à haute température. Elle est favorisée par la dispersion de la taille des agglomérats. La présence d'une phase liquide permettant le glissement des grains les uns sur les autres favorise aussi le réarrangement.

Pendant ce stade, la pression est très mal répartie au sein du matériau du fait de la porosité initiale importante ; les points de contact entre les

grains sont donc très nombreux. Cela peut modifier très sensiblement la pression de chaque point, une forte

pression en un point donné pouvant induire à cet endroit des mécanismes différents susceptibles d'accroître la densification.

Au cours du stade intermédiaire, pour des taux compris entre 0,65 et 0,9, interviennent les mécanismes de frittage énoncés précédemment par diffusion de matière (Nabarro ou Coble), soit par écoulement plastique ou visqueux.

Le stade final, pour des taux de densification supérieur à 90 %, correspond à une évolution très faible du retrait. Les mécanismes de frittage qui interviennent alors sont basés sur l'hypothèse de pores isolés et de leur remplissage par écoulement de matière, sans que les distances entre les particules varient beaucoup. Dans certains cas, l'air emprisonné dans les pores isolés s'élimine grâce aux défauts dans les phases liquides intergranulaires.

Le suivi de la densification par mesure du retrait de la pièce n'est généralement possible qu'à des températures inférieures à 2200°C et des pressions inférieures à 100 MPa.

## CHAPITRE II

---

### CINETIQUE DE FRITTAGE

#### I - CINETIQUE EN ABSENCE D'AJOUTS

##### A - EXPERIMENTATION

L'expérimentation a été conduite dans les conditions déjà précisées dans la première partie de ce mémoire. La température retenue (1700°C) permet d'atteindre des taux de densification supérieurs à 0,7 après une heure de traitement thermique pour des pressions comprises entre 0 et 30 MPa. L'enregistrement du retrait de l'échantillon permet le calcul du taux de densification en fonction du temps que traduisent les courbes cinétiques de la figure 14.

##### 1) Influence de la pression

Pour chacune des courbes cinétiques la vitesse a été déterminée pour un taux de densification de 0,8 auquel correspond le "stade intermédiaire" du frittage.

La représentation de la figure 15 fait apparaître deux domaines de variations linéaires de la vitesse, l'un dans l'intervalle de pression de 6 à 24 MPa, l'autre au-delà de 24 MPa. Le processus limite pour une vitesse de densification nulle, déterminé graphiquement, est de 6 MPa.



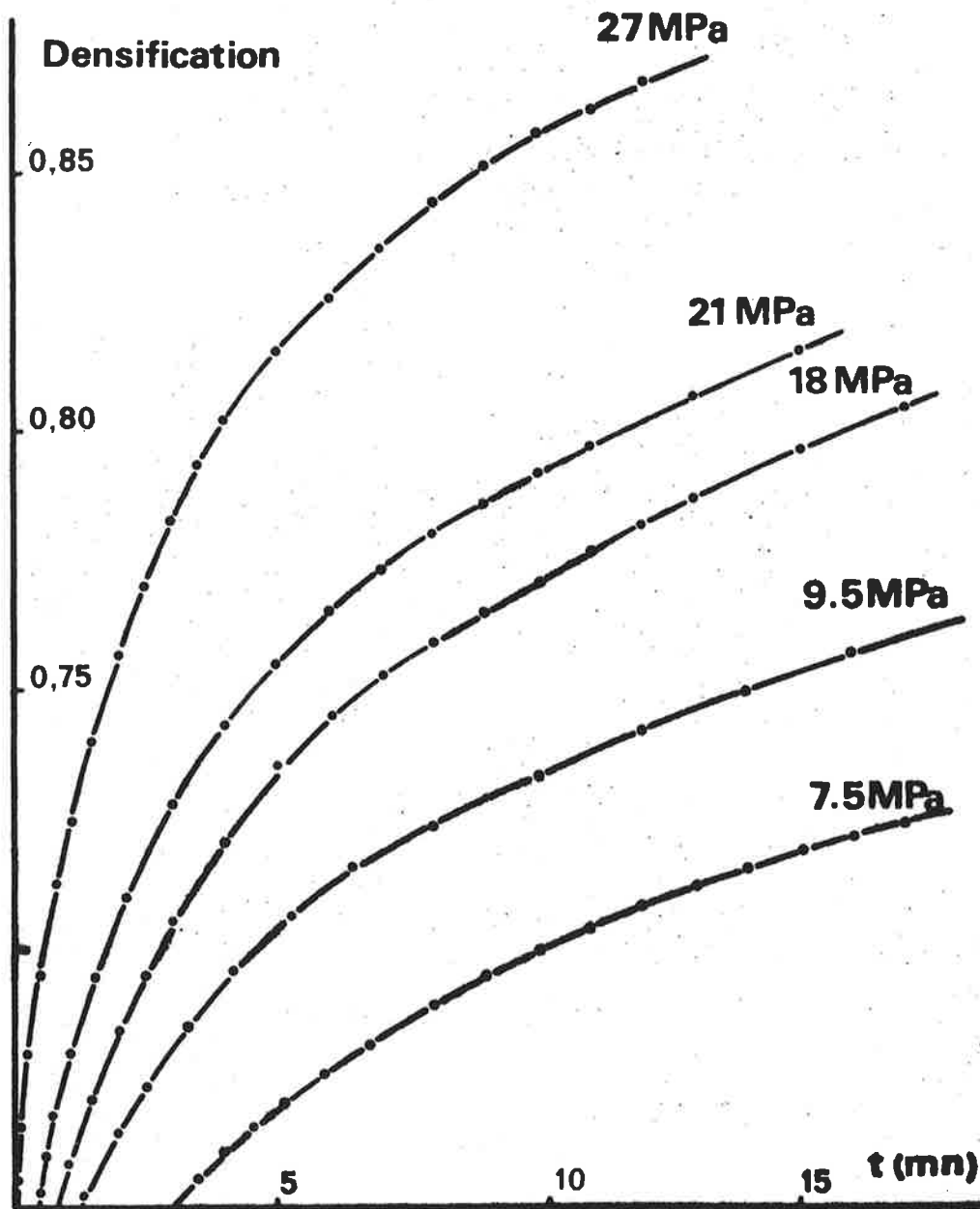


Figure 14 : Cinétique de frittage du nitrure d'aluminium à 1700°C.

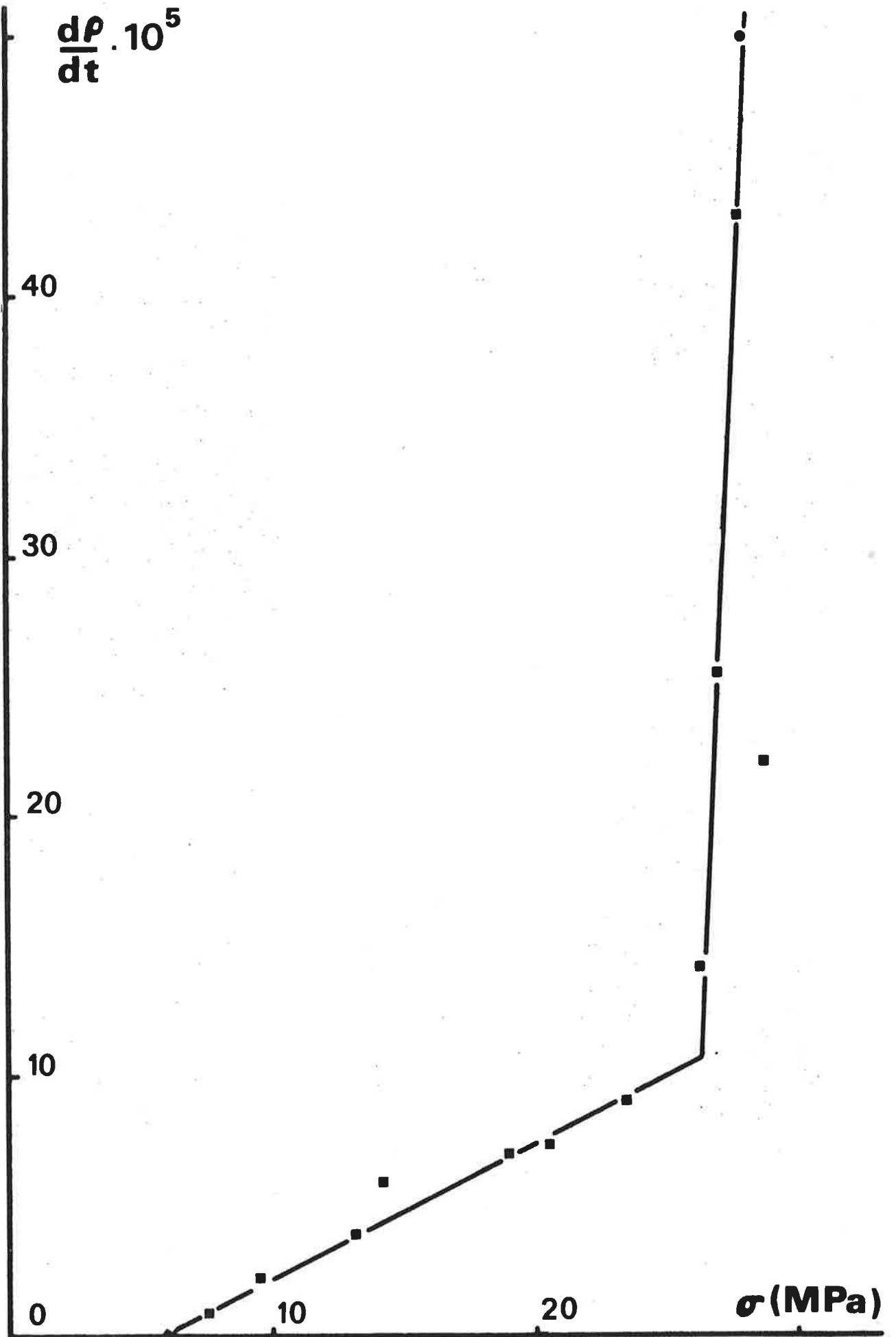


Figure 15 : Vitesse de densification en fonction de la pression appliquée ( $\varnothing \approx 0,7 \mu\text{m}$ ).

Les transformées représentées sur la figure 16 permettent de calculer les exposants de pression pour ces deux régimes, on trouve  $n = 1$  dans le domaine 6-24 MPa et  $n = 10$  pour des pressions supérieures à 24 MPa.

### 2) Evolution de la porosité en fonction du temps

La figure 17 représente les variations en fonction du temps du rapport de la porosité finale à la porosité initiale. Les courbes sont obtenues à partir de celles de la figure 14 pour quelques pressions. On voit qu'il n'existe pas de relation linéaire contrairement à la théorie de MURRAY. Aussi pouvons nous éliminer le mécanisme d'écoulement plastique au stade intermédiaire du frittage.

### 3) Influence de la granulométrie

En utilisant une poudre de nitrure dont diamètre moyen des grains est de  $0,5 \mu\text{m}$ , la vitesse de densification suit deux régimes linéaires, avec une même pression limite de 6 MPa (cf. figure 18). Dans le premier intervalle de pression, la pente est différente de celle obtenue avec une poudre dont les grains ont un diamètre moyen de  $0,7 \mu\text{m}$ , mais elle est la même aux pressions élevées.

Les transformées de la figure 19 conduisent à des exposants de pression identiques à ceux déjà obtenus, le rapport des vitesses de densification étant de 2,7.

### 4) Influence des impuretés d'alumine

Lors du broyage, on introduit une certaine quantité d'alumine en tant qu'impureté. Nous avons donc étudié l'influence de ces impuretés sur la vitesse de densification du nitrure en comparant nos résultats à ceux obtenus à partir d'une poudre préparée dans les conditions suivantes:

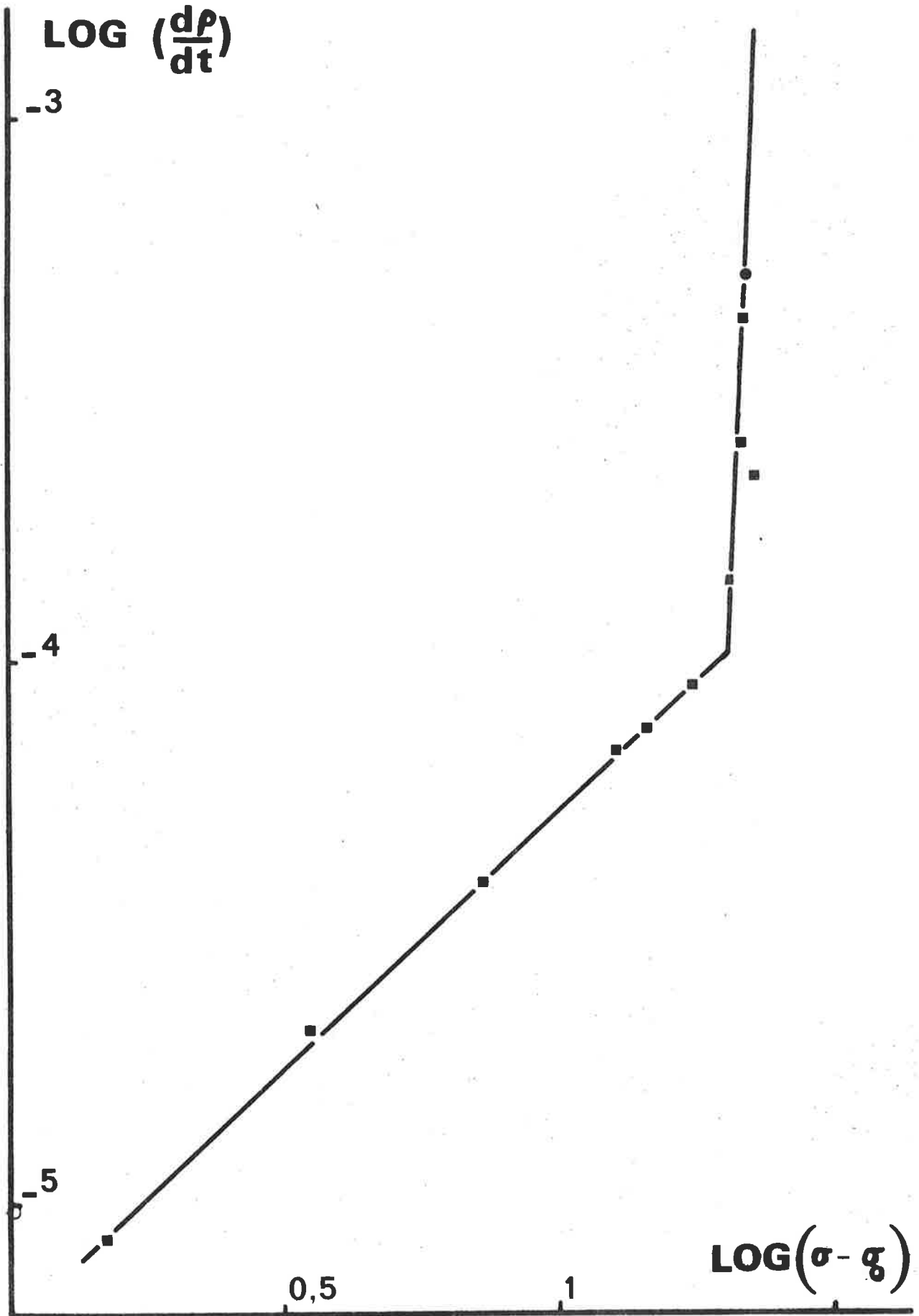


Figure 16 : Transformée bilogarithmique de la vitesse de densification en fonction de la pression efficace  $\sigma - \sigma_0$ .

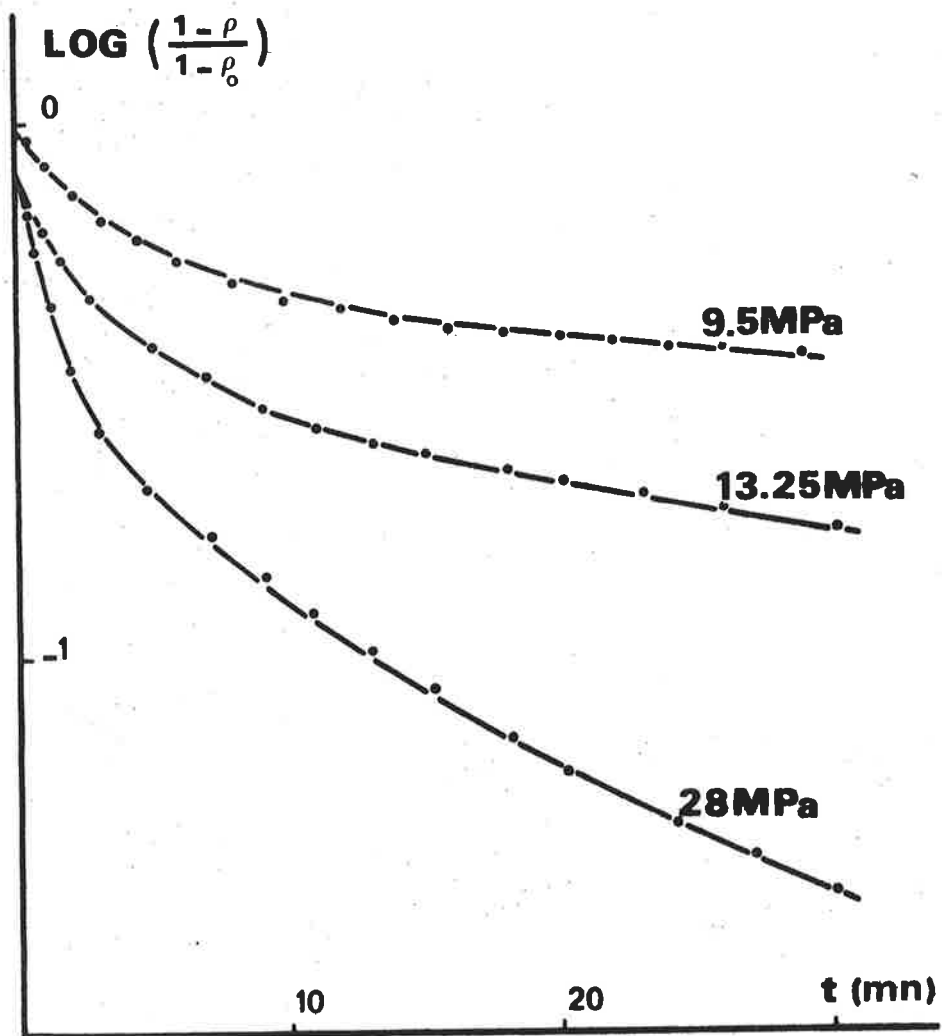


Figure 17 : Evolution de la porosité en fonction de la durée du traitement.

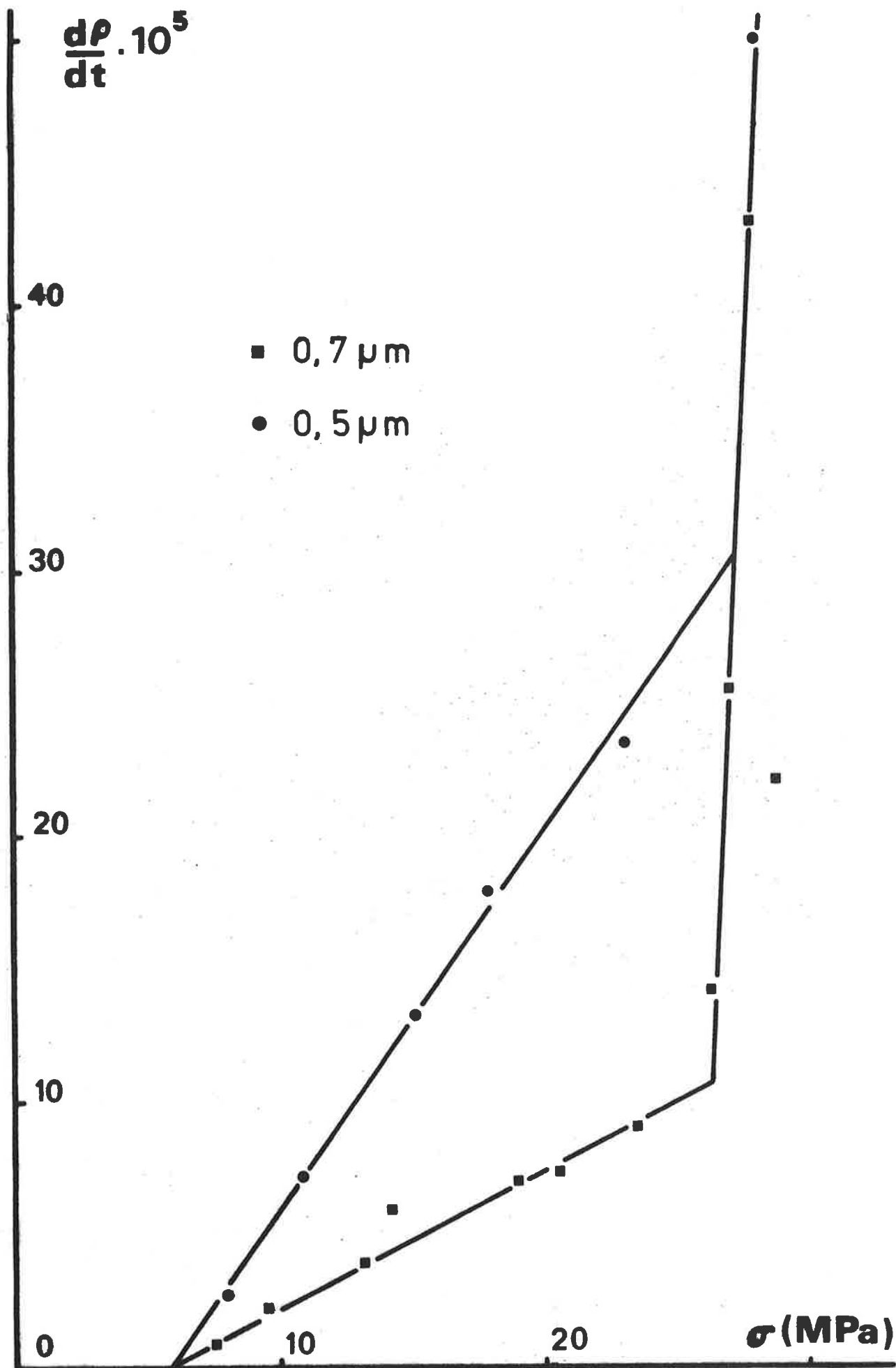


Figure 18 : Vitesse de densification en fonction de la pression ( $\varnothing \approx 0,7 \mu\text{m}$  et  $\varnothing \approx 0,5 \mu\text{m}$ ).

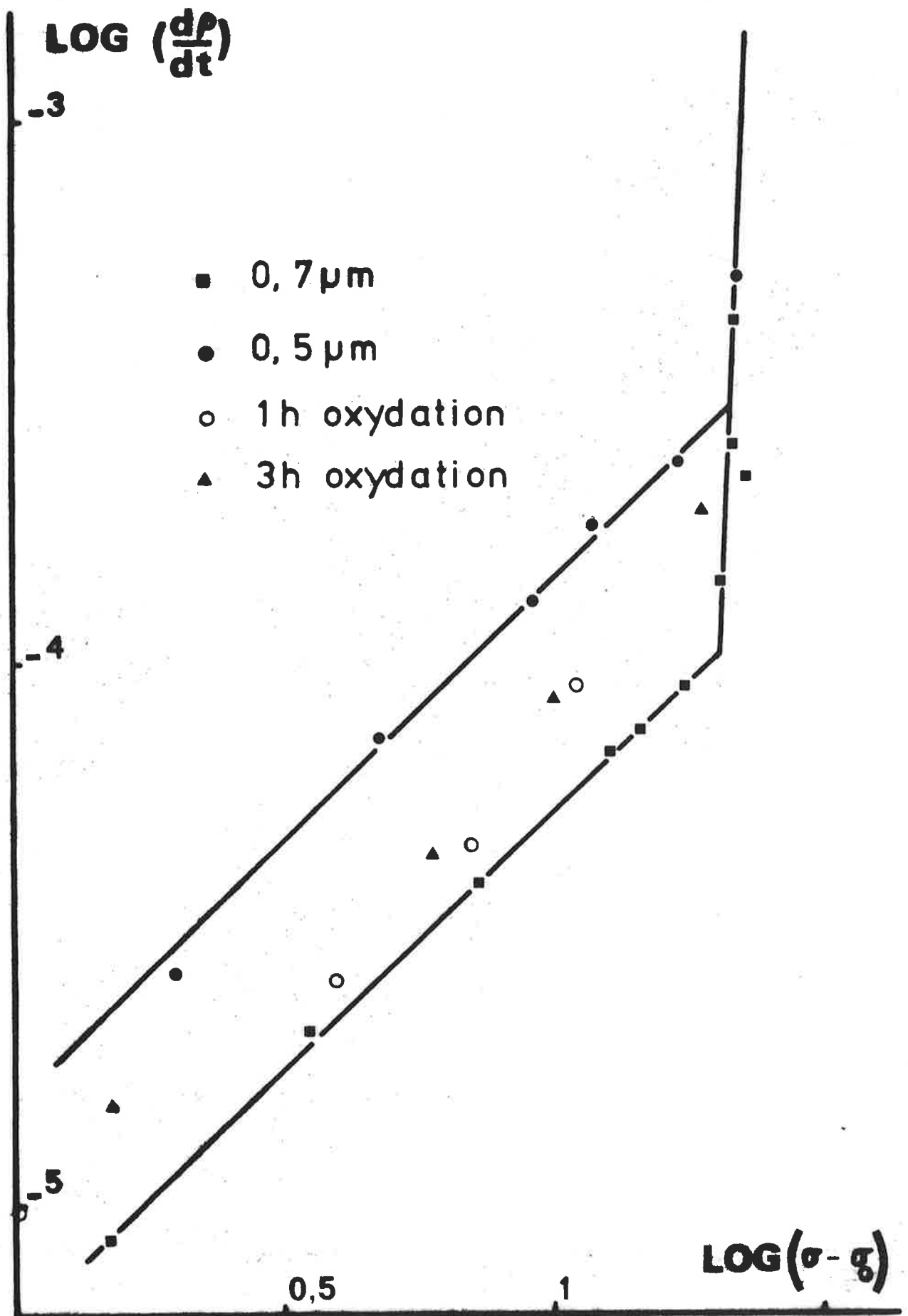


Figure 19 : Transformées bilogarithmique : vitesse de densification/pression efficace.

On introduit 10 g de poudre et 25 cm<sup>3</sup> de Propanol 2 dans un "container" en polyéthylène rempli de galets d'alumine ; le broyage est réalisé au moyen d'un vibrobroyeur. On obtient après 90 minutes une poudre de surface spécifique 3,3 m<sup>2</sup>/g à laquelle correspond des grains de diamètre moyen 0,5 µm.

La contamination de la poudre par l'alumine est déterminée par pesée des galets avant et après broyage. Dans le cas présent la perte de masse des galets correspond à l'introduction de 3% d'alumine dans la poudre.

La vitesse de densification d'un mélange de 5 % d'alumine (Linde O,3 A pureté 99,99) et de 95 % de nitrure d'aluminium en fonction de la pression est représentée sur la figure 20. Là encore, on retrouve les deux régimes linéaires mais avec une valeur différente de la pression limite.

Le tracé des courbes en pression corrigée conduit à une évolution de la vitesse de densification identique à celle de la poudre de départ.

## B - DISCUSSION DES RESULTATS

La vitesse de densification est proportionnelle à la pression appliquée dans chacun des régimes de pression. Ce comportement cinétique a déjà été observé pour des céramiques par BURTON et WILSHIRE (32, 33). Le premier régime auquel correspond  $n \approx 1$  est associé à une déformation par diffusion soit de type NABARRO-HERRING à travers la maille, soit de type COBLE à travers les joints de grains. Dans le cas du second régime pour lequel  $n > 3$ , il y aurait génération et mouvement des dislocations.

Afin de trancher entre les deux types de diffusion concernant la déformation, nous avons utilisé les variations de vitesse en fonction de la granulométrie puisque



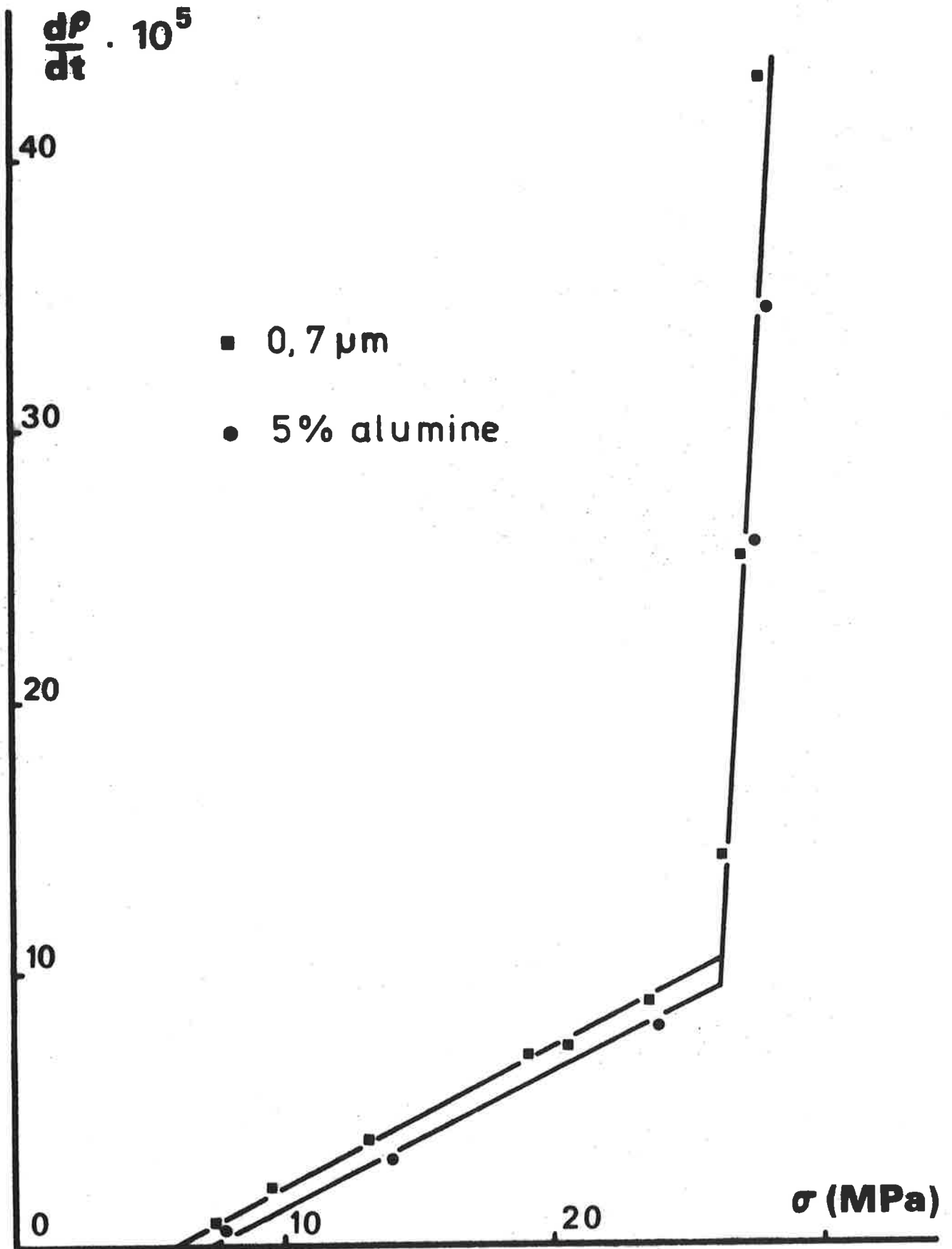


Figure 20 : Influence de l'alumine sur la vitesse de densification.

le coefficient est de 2 pour une diffusion à travers la maille et de 3 pour une diffusion aux joints de grains. En appelant  $\dot{\epsilon}_1$  la vitesse de densification d'une poudre dont le diamètre moyen est  $d_1$ , et  $\dot{\epsilon}_2$  celle relative à des grains de diamètre  $d_2$ , on peut écrire :

$$\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} = 2,7 = \left( \frac{d_1}{d_2} \right)^{n'} = \left( \frac{0,7}{0,5} \right)^{n'} = (1,4)^{n'}$$

Une telle relation conduit à un exposant de granulométrie de 3, ce qui implique une déformation par diffusion à travers les joints de grain du type COBLE.

Dans ce modèle, la vitesse est proportionnelle au flux de matière, le flux étant lui-même proportionnel à l'épaisseur du joint de grain. Or, dans le cas du nitrure d'aluminium "sans ajout", le joint de grain ne peut être formé que par l'alumine à l'état d'impureté dans la poudre commerciale. Dans la mesure où un apport d'aluminium de 5 % n'a aucun effet sur la vitesse, il est probable que l'alumine ajoutée ne permet pas d'accroître l'épaisseur des joints de grains et se retrouve répartie de façon hétérogène dans le nitrure.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons cherché à augmenter la quantité d'alumine formée autour de chaque grain en oxydant le nitrure pulvérulent de départ à 800°C en atmosphère d'oxygène dans les conditions prévues par BILLY et TETARD <sup>(34)</sup>. La quantité d'oxygène déterminée par activation neutronique est alors de 6,45 % et 14,2 % en poids respectivement après 1 heure et 3 heures d'oxydation.

Dans les deux cas, on observe effectivement un accroissement de la vitesse de densification mais aussi

une augmentation de la pression limite comme le montrent les résultats du tableau IV et ceux de la figure 21.

TABLEAU IV

Evolution de la pression limite en fonction du taux d'oxygène

Echantillon	oxygène (pondéral %)	$\sigma_0$ (MPa)
AlN brut	2,70	6
AlN oxydé 1 h	6,45	8
AlN oxydé 3 h	14,20	10

Cette influence est confirmée par le tracé des courbes de la vitesse de densification en fonction de la pression réduite  $\sigma - \sigma_0$  (fig. 19). Le fait d'accroître la quantité d'oxyde et, par là même, la quantité de phase intermédiaire permet l'augmentation de la vitesse de densification sans pouvoir affirmer pour autant que l'accroissement de l'épaisseur de la phase intermédiaire aux joints de grains en est responsable.

La variation de la pression limite en fonction de la quantité de la seconde phase a déjà été observée dans le cas de certaines céramiques <sup>(32)</sup>. Pour l'expliquer, ASHBY <sup>(35)</sup> fait appel à l'interaction existant entre les dislocations dans les joints de grain et les particules dans la seconde phase. Dans ce cas particulier, la déformation est possible si la pression exercée est supérieure à  $\frac{2E}{b\lambda}$ , E représentant l'énergie des lignes de défaut, b le vecteur de BURGER et  $\lambda$  la distance entre les particules dans la seconde phase.

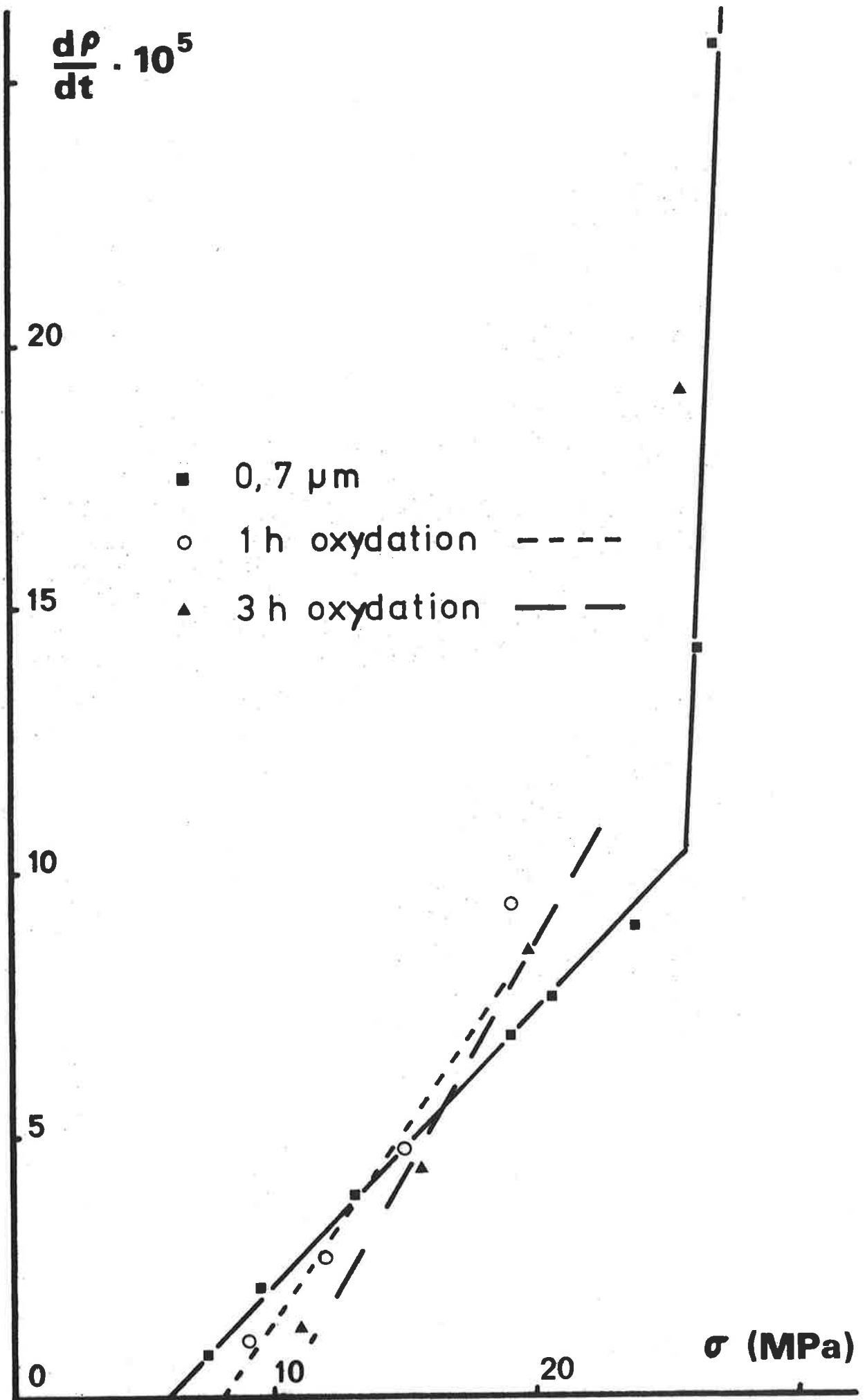


Figure 21 : Oxydation préalable du nitrure d'aluminium et influence sur la vitesse de densification.

BURTON (32) propose différentes explications pour rendre compte de la variation de la pression limite avec le volume de la seconde phase. Des expériences effectuées dans les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  ont montré une variation linéaire de la pression limite en fonction du volume de la seconde phase mais, dans la plupart des autres cas, la variation de pression limite n'a pas été déterminée. Pour le système  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , la pression limite est proportionnelle à la puissance  $1/2$  de la fraction volumique de la seconde phase, comme l'illustre la figure 22. Un tel résultat s'accorderait avec la variation de pression prévue par le modèle de ASHBY qui considère l'interaction entre les lignes de défauts et les particules de la seconde phase.

## II- INFLUENCE DES AJOUTS DE DENSIFICATION

La compression à chaud du nitrure d'aluminium permet d'obtenir des céramiques denses sans avoir recours à la formation de phase liquide. Mais dans le cas du frittage classique, YEFSAH (1) a montré que la densification du nitrure  $\text{AlN}$  pouvait être activée par des ajouts d'oxydes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ...) à raison de 1 % en poids ; ces oxydes forment avec l'alumine des aluminates fusibles qui favorisent le frittage. Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'influence, sur la vitesse de densification, de faibles quantités d'oxydes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) conduisant à la formation de phases fusibles à différentes températures (fig. 23).

La figure 24 représente les variations de la vitesse de densification en fonction de la pression corrigée pour des poudres contenant 0,73 % en mole d'ajout d'oxyde à la température de  $1700^\circ\text{C}$ , pour un taux de densification de 0,8. On constate que le fait d'ajouter l'oxyde de calcium

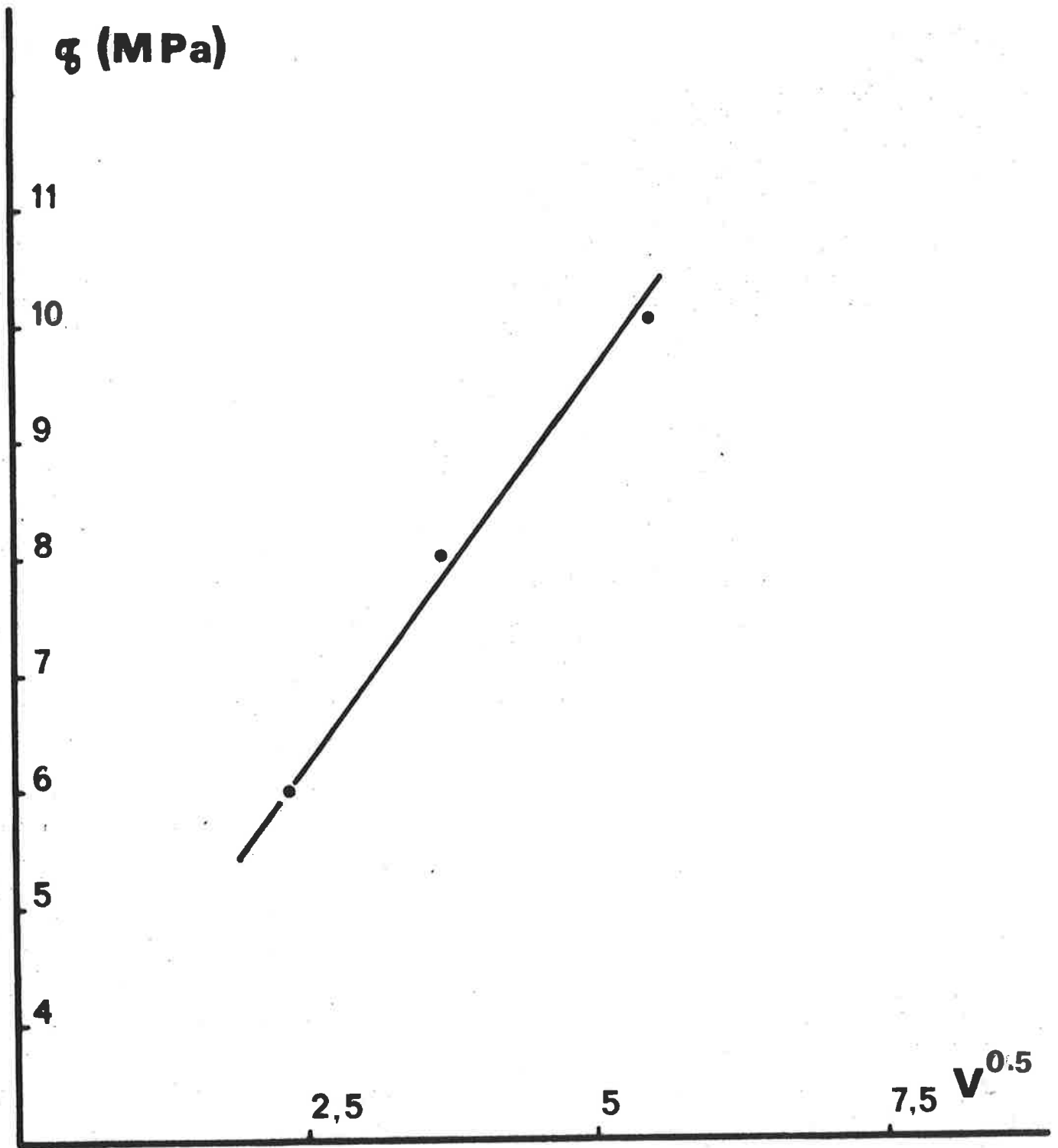
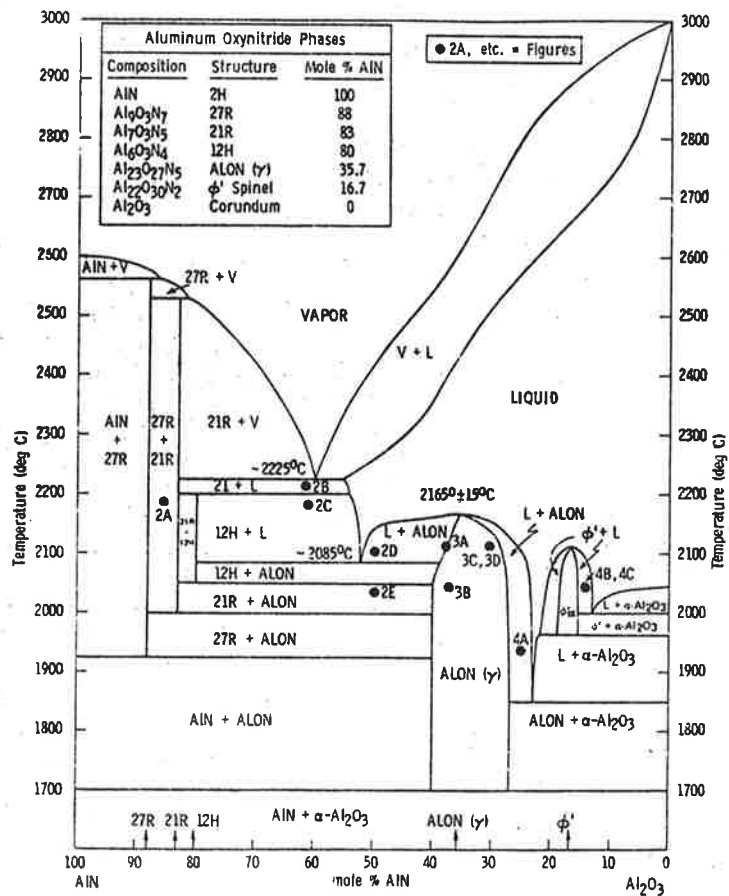
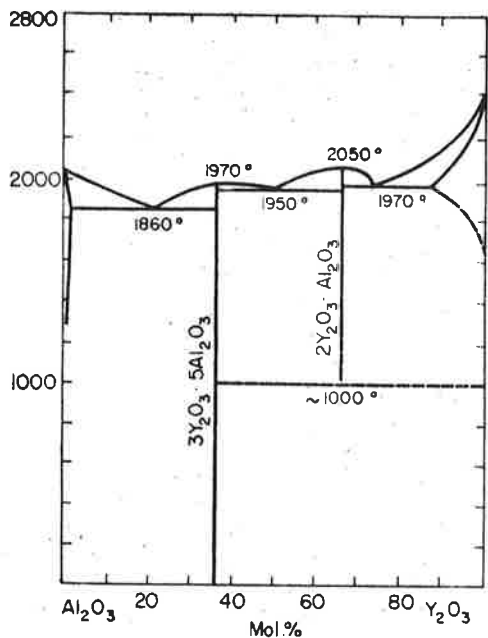
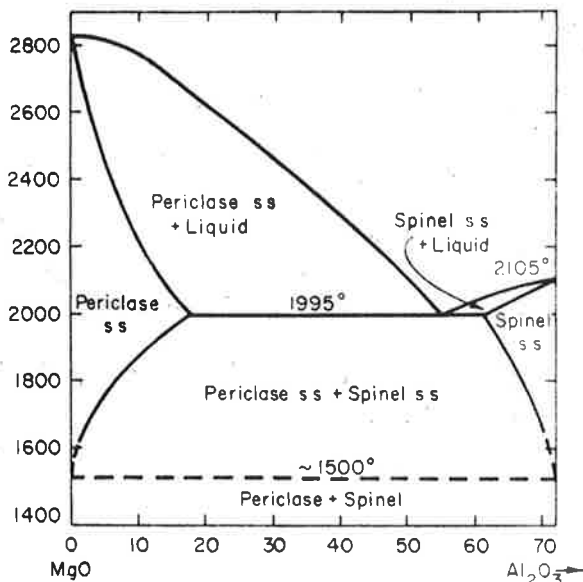


Figure 22 : Variation de la pression limite en fonction du volume de la seconde phase.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

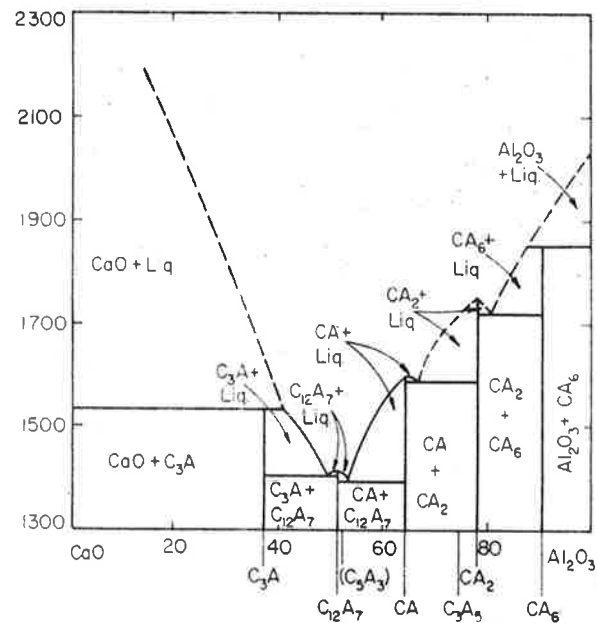


Figure 23 : Diagrammes de phases : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sup>(36)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - AlN<sup>(37)</sup>.

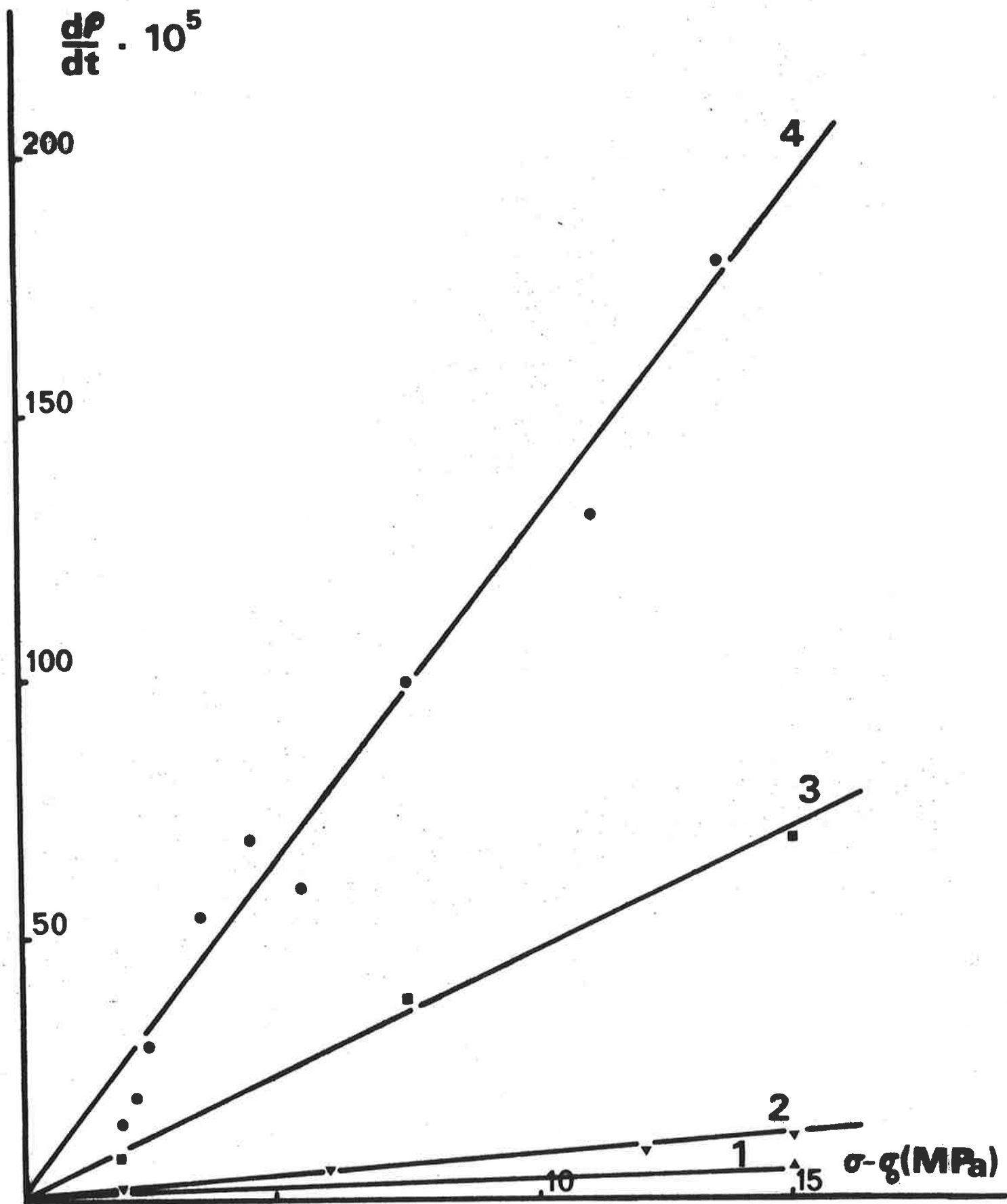


Figure 24 : Influence des ajouts sur la vitesse de densification.

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1 AlN sans ajout,                           | 2 AlN + MgO (1%) |
| 3 AlN + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%), | 4 AlN + CaO (1%) |



ou l'oxyde d'yttrium permet d'accroître considérablement la vitesse de densification mais, d'une façon générale, plus la température de formation de l'aluminate est basse, plus la vitesse de densification est élevée. Dans le cas de l'oxyde de magnésium, il n'y a pas formation de phase liquide à une température proche de 1700°C, mais on constate alors une légère augmentation de la vitesse de densification due vraisemblablement à une meilleure diffusibilité dans l'aluminate formé.

TABLEAU VI

Evolution de la pression limite en fonction de l'ajout.

Céramiques	$\sigma_0$ (MPa)
AlN	6
AlN + CaO	≈ 0
AlN + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≈ 6
AlN + MgO	10

Le Tableau VI montre par ailleurs l'évolution de la pression limite en fonction de l'ajout à la température de 1700°C.

TROISIEME PARTIE

---

PROPRIÉTÉS DES FRITTÉS

## CHAPITRE I

---

### RESISTANCE A L'OXYDATION

Différents travaux ont été consacrés jusqu'à maintenant à l'étude de l'oxydation du nitrure d'aluminium dans l'air ou l'oxygène. Dans le cas du nitrure pulvérulent, il semble admis que la réaction



procède d'un régime de diffusion à travers l'alumine formée au-delà de 900°C. Mais les énergies d'activation varient d'un auteur à l'autre<sup>(38,39)</sup> entre 24 et 86 kcal/mole. En fait le régime parabolique global n'est qu'une approche imparfaite du mécanisme réactionnel comme l'a montré une étude effectuée au laboratoire il y a quelques années<sup>(34)</sup>. La réaction d'oxydation débute en effet par la formation de dendrites d'alumine qui constituent un écran imparfait à l'interface  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le colmatage de la surface réactive puis l'enrobage des cristallites d'alumine se traduisent par un processus diffusif lié à une énergie d'activation de 41 Kcal/mole dans l'intervalle 1100-1300°C.

En ce qui concerne la réactivité du nitrure fritté sous charge, la seule étude <sup>(38)</sup> consacrée à l'oxydation, hormis quelques observations semi-quantitatives liées à des tests d'oxydation, fait état d'une oxydation sensiblement parabolique dans l'intervalle 1100-1400°C, liée à une énergie d'activation de 86 kcal/mole et à l'influence prépondérante de la porosité.

L'influence des ajouts sur la résistance à l'oxydation des frittés n'a été envisagée <sup>(1,18)</sup> que sur des pièces céramiques obtenues par frittage classique en présence de chaux et comportant une porosité résiduelle non négligeable (5 %). Là encore, l'oxydation débute par la formation d'alumine qui obéit à un régime de réaction avec une énergie d'activation de l'ordre de 50 Kcal/mole. Mais cette étape initiale est vite masquée par la formation d'aluminate de calcium dans la couche oxydée, ce qui perturbe le régime cinétique.

Il semble donc bien que la résistance à l'oxydation des frittés soit très sensible à la nature des ajouts de densification. Nous avons cherché à préciser cette influence sur la base d'échantillons denses frittés sous charge, soit en l'absence d'ajouts, soit en présence de magnésie, de chaux ou d'oxyde d'yttrium.

## I - CONDITIONS OPERATOIRES

L'oxydation dans l'air sous pression atmosphérique a été suivie par thermogravimétrie entre 1200 et 1650°C. L'air a été obtenu synthétiquement à partir d'oxygène et d'azote préalablement desséchés pour éviter toute réaction parasite avec la vapeur d'eau. Les produits de l'oxydation ont été étudiés par diffractométrie des rayons X (Cuivre  $K_{\alpha}$ ),

par microscopie électronique à balayage.

A - ECHANTILLONS

Ils ont été préparés à partir de nitrure d'aluminium commercial dans les conditions précisées au chapitre II, 1ère partie. Les pièces frittées sont obtenues par un traitement thermique de 30 mn, sous une charge de 20 MPa. La température de frittage de chacun d'eux, les porosités résiduelles et la nature des phases secondaires aux joints de grains sont précisées au tableau V.

TABLEAU V

Caractéristiques des frittés à base de nitrure d'aluminium.

Nature de l'ajout (1%)	Température du frittage (°C)	Porosité (%)	Nature des phases secondaires
-	1750	0,3	AlON $\gamma$
MgO	1750	0,3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CaO	1650	-	CaO, 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	-	AlYO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

B - CONDUITE D'UNE EXPERIENCE

Les échantillons cubiques (arête 4 mm) sont placés sur un anneau de platine suspendu au fléau de la thermobalance par une chaîne en platine. L'oxygène et l'azote sont introduits en proportion de 1/4 après avoir fait le vide primaire dans l'enceinte réactionnelle. Après équilibrage de la thermobalance, l'échantillon est éloigné de la "zone chaude" pendant la montée en température du four puis descendu dans la zone isotherme lorsque l'équilibre thermique est

atteint. Les variations de masse de l'échantillon en cours d'oxydation sont enregistrées en fonction du temps pendant 24 heures.

## II - COMPORTEMENT CINÉTIQUE

Afin de situer le domaine de température où le nitruure est sensible à l'oxydation, nous avons effectué dans un premier temps une montée linéaire de température à la vitesse de 400°C/heure. La figure 25, qui représente l'augmentation relative de masse en fonction de la température, montre que l'oxydation débute vers 700°C mais que le gain de masse reste faible jusqu'à 1100°C. C'est seulement à partir de 1200°C que la cinétique d'oxydation peut être étudiée commodément.

Les résultats obtenus dans ces conditions pour les différents types d'échantillons sont reproduits sur les figures 26 à 29. L'examen des réseaux d'isothermes montre d'une façon générale que le taux d'oxydation reste faible jusqu'à 1400°C, puisqu'à cette température l'augmentation de masse n'est encore que de 3 à 5 mg/cm<sup>2</sup> suivant les ajouts de densification utilisés, valeurs auxquelles correspondent des degrés d'avancement  $\alpha$  de 0,05 à 0,1.

Par ailleurs, les isothermes présentent une allure générale parabolique aux températures comprise entre 1300 et 1500°C, sauf pour l'échantillon fritté avec la magnésie dont les isothermes sont paralinéaires. Aux températures supérieures à 1500°C, les courbes cinétiques deviennent linéaires.

L'analyse de ces isothermes par mesure des vitesses instantanées à différentes températures, pour des degrés d'avancement  $\alpha$  jusqu'à 0,1, montre que l'affinité par rapport au temps est médiocre. Les énergies d'activation calculées

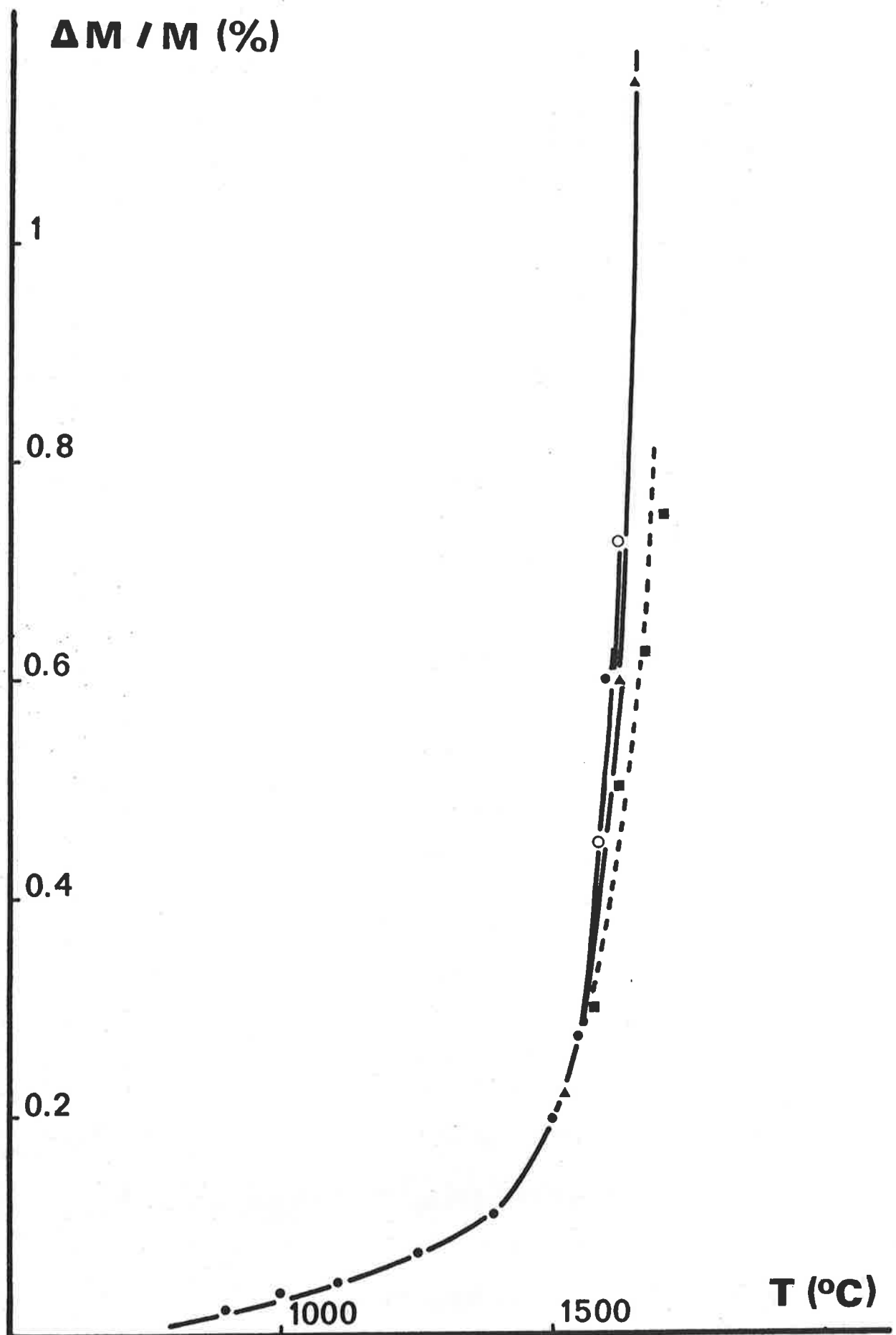


Figure 25 : Thermogrammes d'oxydation dans l'air : ● AlN sans ajout, ○ Ajout (1 %) CaO, ▲  $Y_2O_3$  (1 %), ■ MgO (1 %)

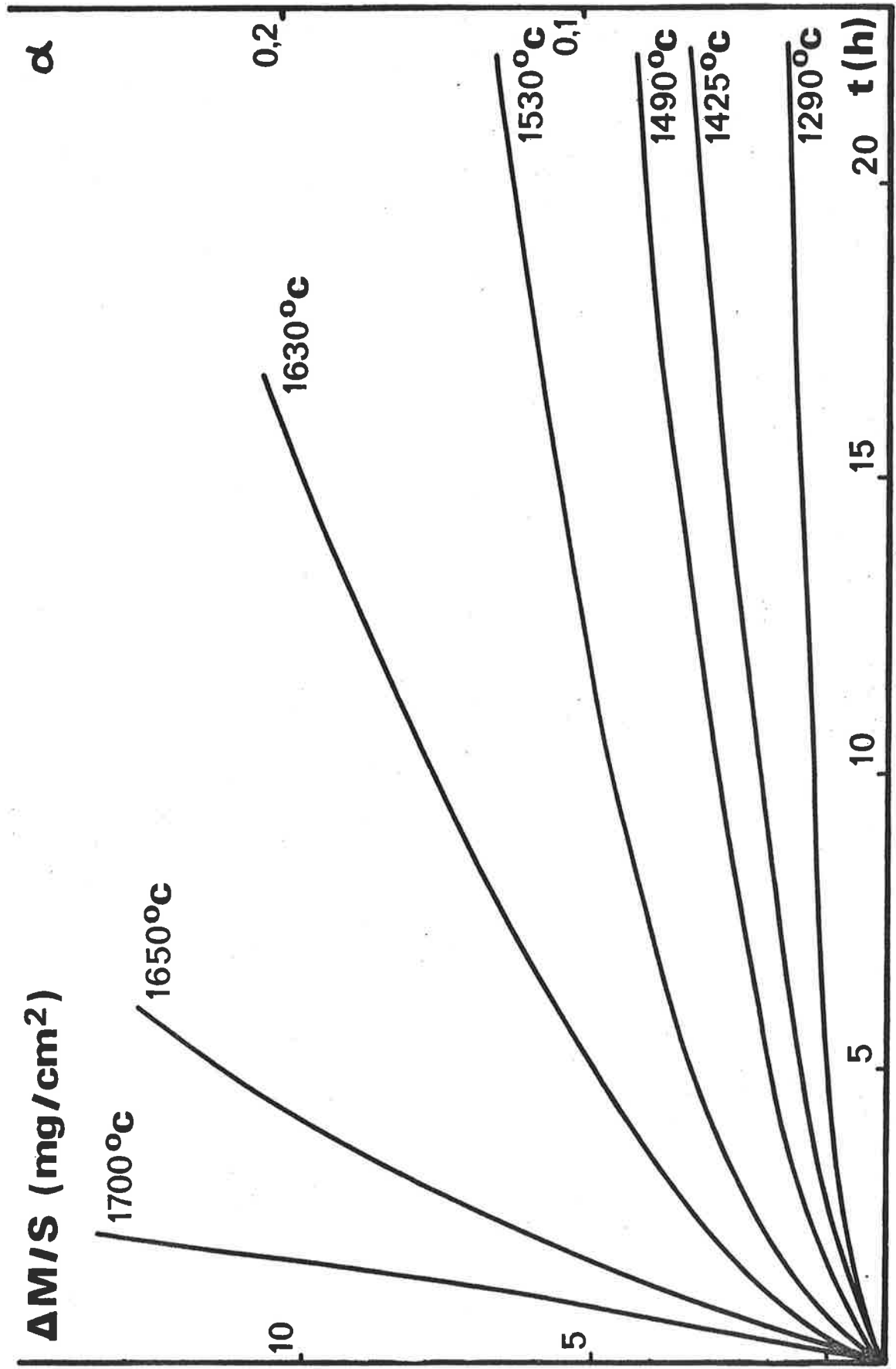


Figure 26 : Cinétique d'oxydation dans l'air. ALN sans ajout.



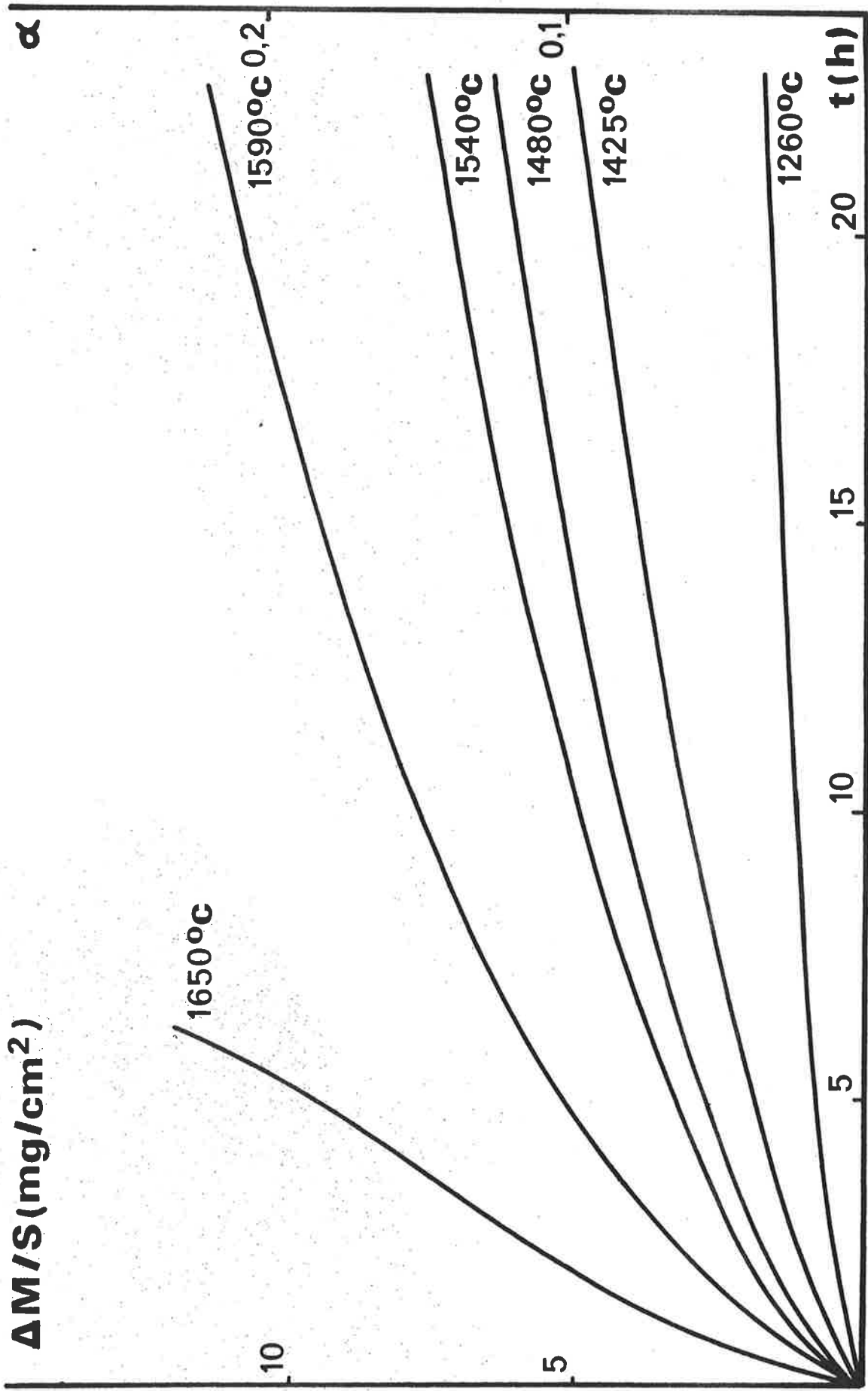


Figure 27 : Isothermes d'oxydation du nitrure fritté en présence de chaux (1 %).

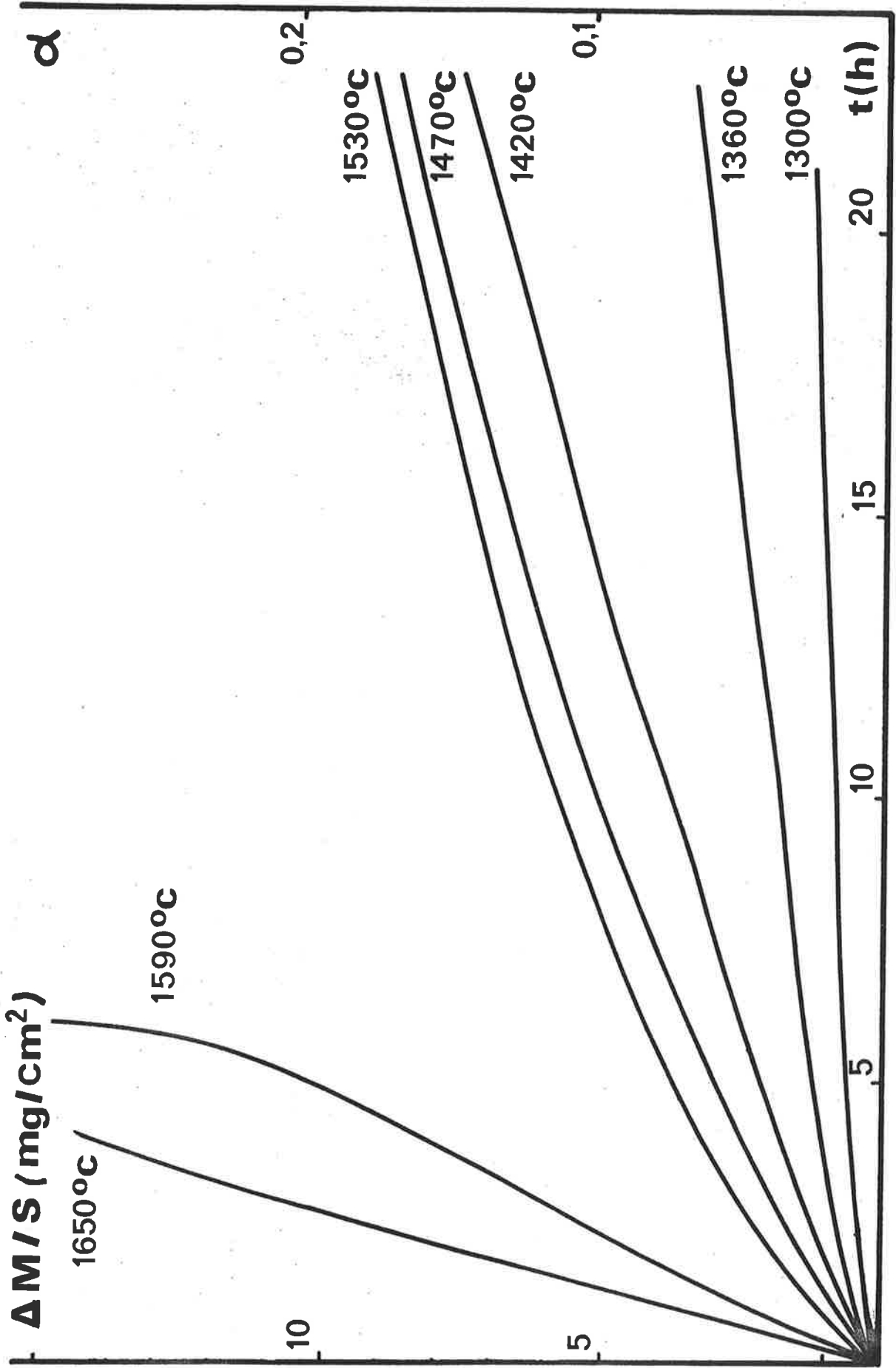


Figure 28 : Isothermes d'oxydation du nitrure fritté en présence d'oxyde  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1 %).

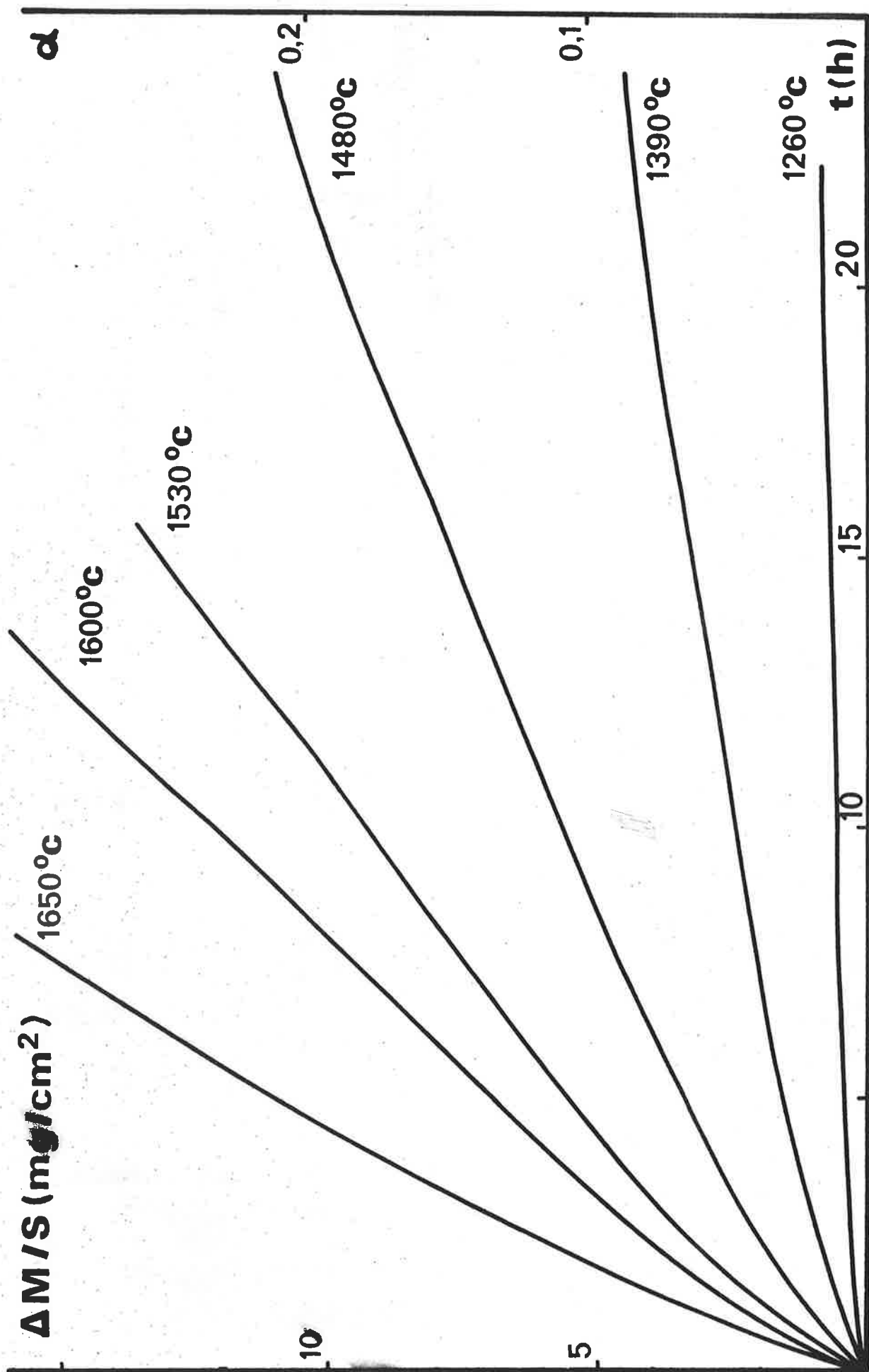


Figure 29 : Isothermes d'oxydation du nitrure fritté en présence de magnésie (1 %).

dans ces conditions, à degré d'avancement constant, sont très fluctuantes comme l'illustrent les résultats du tableau VI. Il est remarquable toutefois que les énergies d'activation moyennes restent pratiquement constantes, de l'ordre de 65 kcal/Mole, quelle que soit la nature du fritté.

Les transformées ( $\alpha^2, t$ ) sont linéaires comme l'illustrent les figures 30 à 33. Les constantes paraboliques ainsi définies sont représentées en coordonnées  $\text{Log } K, 1/T$  sur les figures 34 et 35. Malgré une dispersion notable des points représentatifs, on peut faire apparaître des droites dont les pentes permettent le calcul de l'énergie d'activation. Les valeurs ainsi trouvées sont rassemblées au tableau VII ; elles sont différentes de celles calculées à partir des vitesses instantanées dont les valeurs moyennes fluctuent entre 62 et 64 Kcal/mole.

TABLEAU VII

Energies d'activation calculées sur la base d'un régime cinétique parabolique.

Ajouts	E (Kcal/mole)	Coefficient de corrélation	Erreur sur E
-	76	0,96	32
CaO	65	0,99	12
MgO	97	0,98	27
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	0,94	45

### III - NATURE DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Les analyses radiocristallographiques indiquent dans tous les cas la présence d'alumine  $\alpha$  comme l'illustrent

TABLEAU VI

Energie d'activation en fonction des vitesses instantanées.

Céramiques	$\alpha$	E Kcal/mole	Coeff. de corrélacion	$\Delta E$ Kcal/mole
AlN "sans ajouts"  $E_1 = 62 \pm 8$ Kcal/mole	0,01	66	- 0,995	21
	0,02	47	- 0,886	75
	0,03	66	- 0,989	30
	0,04	60	- 0,937	68
	0,05	66	- 0,980	40
	0,06	57	- 0,914	74
	0,07	73	- 0,992	27
AlN + 1% en poids de CaO  $E_2 = 64 \pm 7$ Kcal/mole	0,01	48	- 0,983	17
	0,02	60	- 0,976	25
	0,03	52	- 0,950	31
	0,04	77	- 0,964	35
	0,05	66	- 0,984	21
	0,06	75	- 0,976	30
	0,07	66	- 0,958	36
	0,08	70	- 0,900	62
0,09	72	- 0,964	37	
AlN + 1% en poids de $Y_2O_3$  $E_3 = 62 \pm 11$ Kcal/mole	0,01	41	- 0,971	18
	0,02	60	- 0,925	46
	0,03	68	- 0,994	14
	0,04	67	- 0,980	25
	0,05	65	- 0,955	37
	0,06	69	- 0,963	36
AlN + 1% en poids de MgO  $E_4 = 62 \pm 5$ Kcal/mole	0,01	62	- 0,986	20
	0,02	56	- 0,970	26
	0,03	57	- 0,950	35
	0,04	59	- 0,994	12
	0,05	65	- 0,982	23
	0,06	59	- 0,925	44
	0,07	66	- 0,986	20
	0,08	76	- 0,928	56

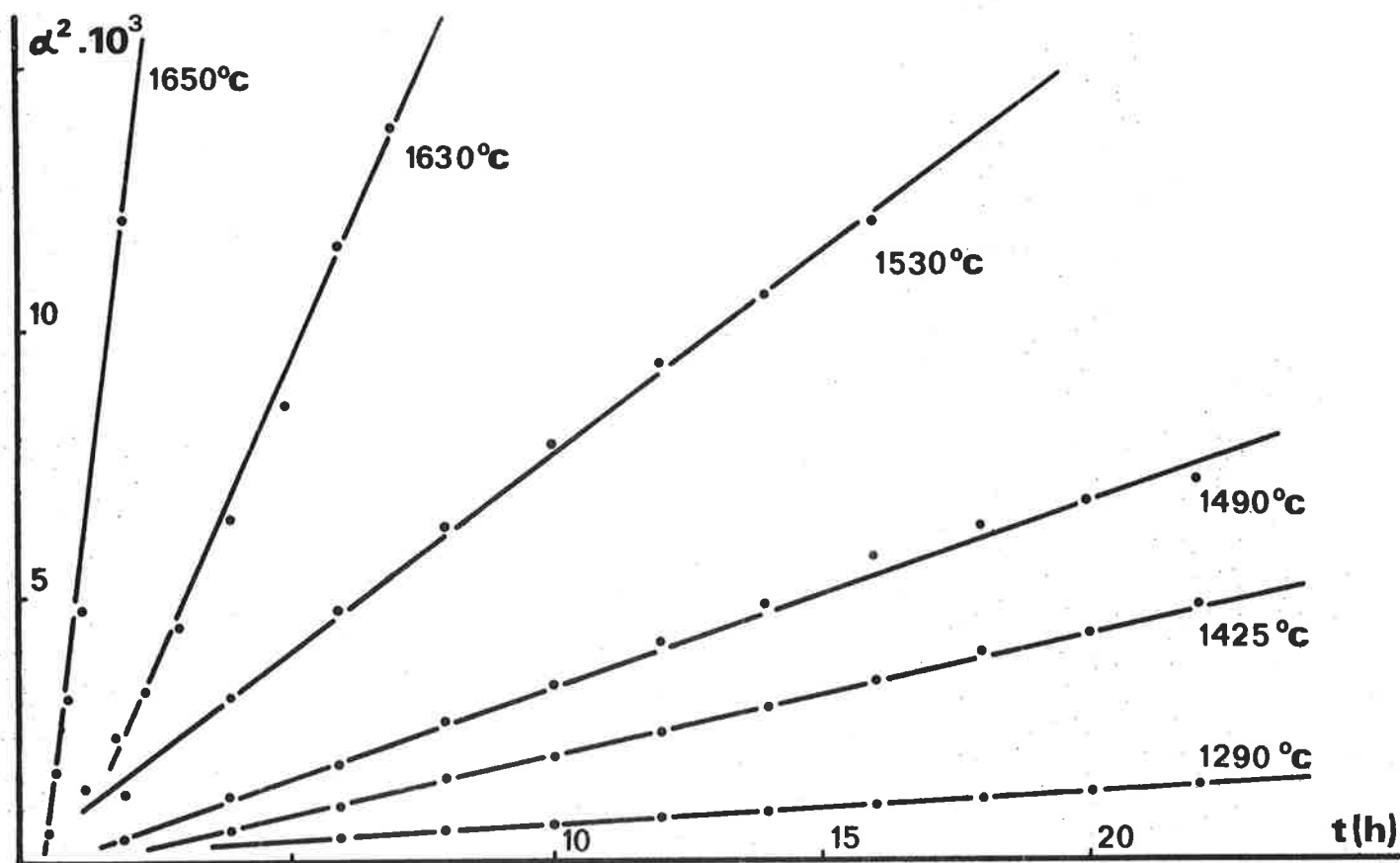


Figure 30 : Transformée  $\alpha^2 = f(t)$  - AlN sans ajout.

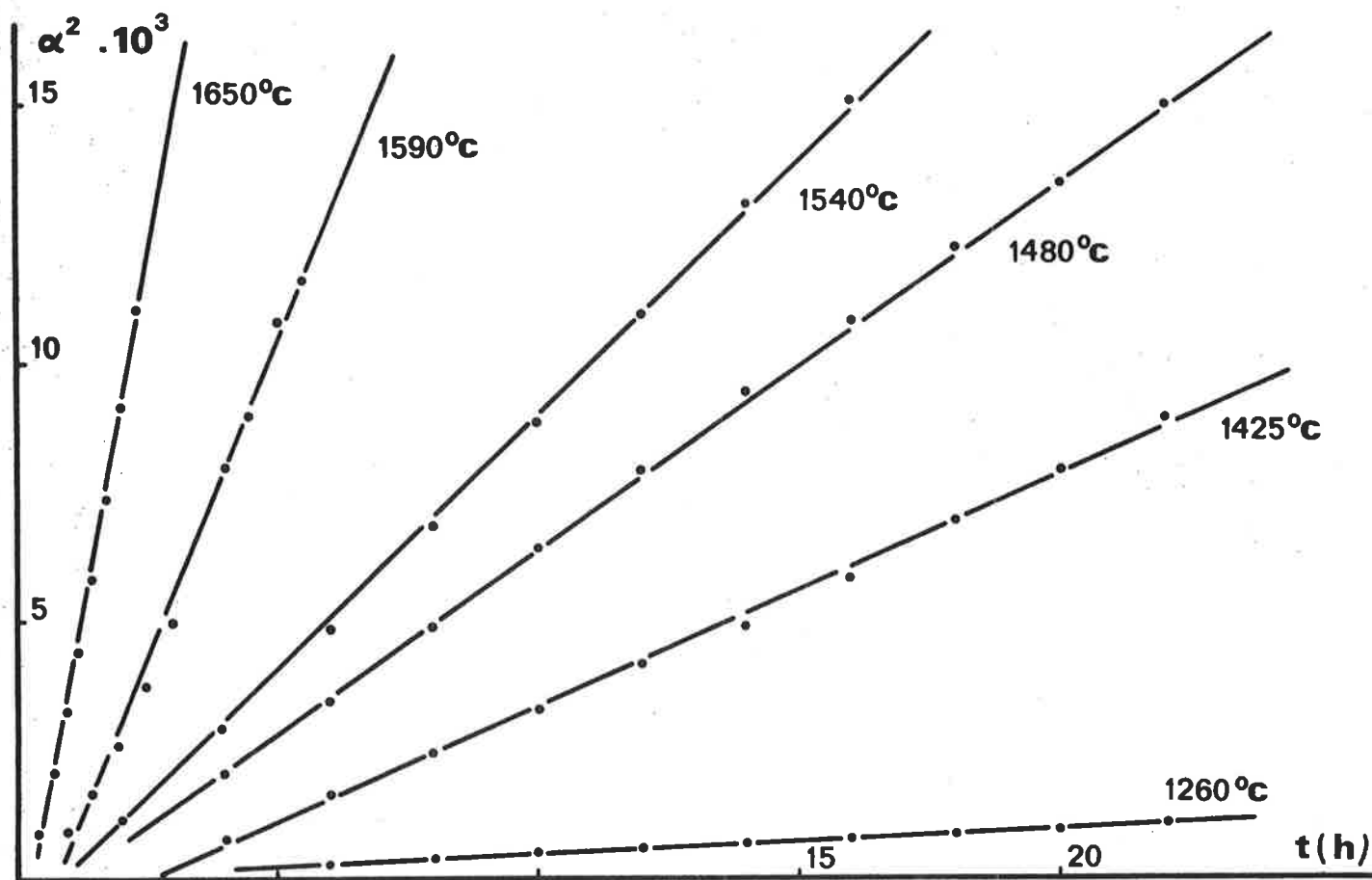


Figure 31 : Transformée  $\alpha^2 = f(t)$  - AlN 1% CaO.

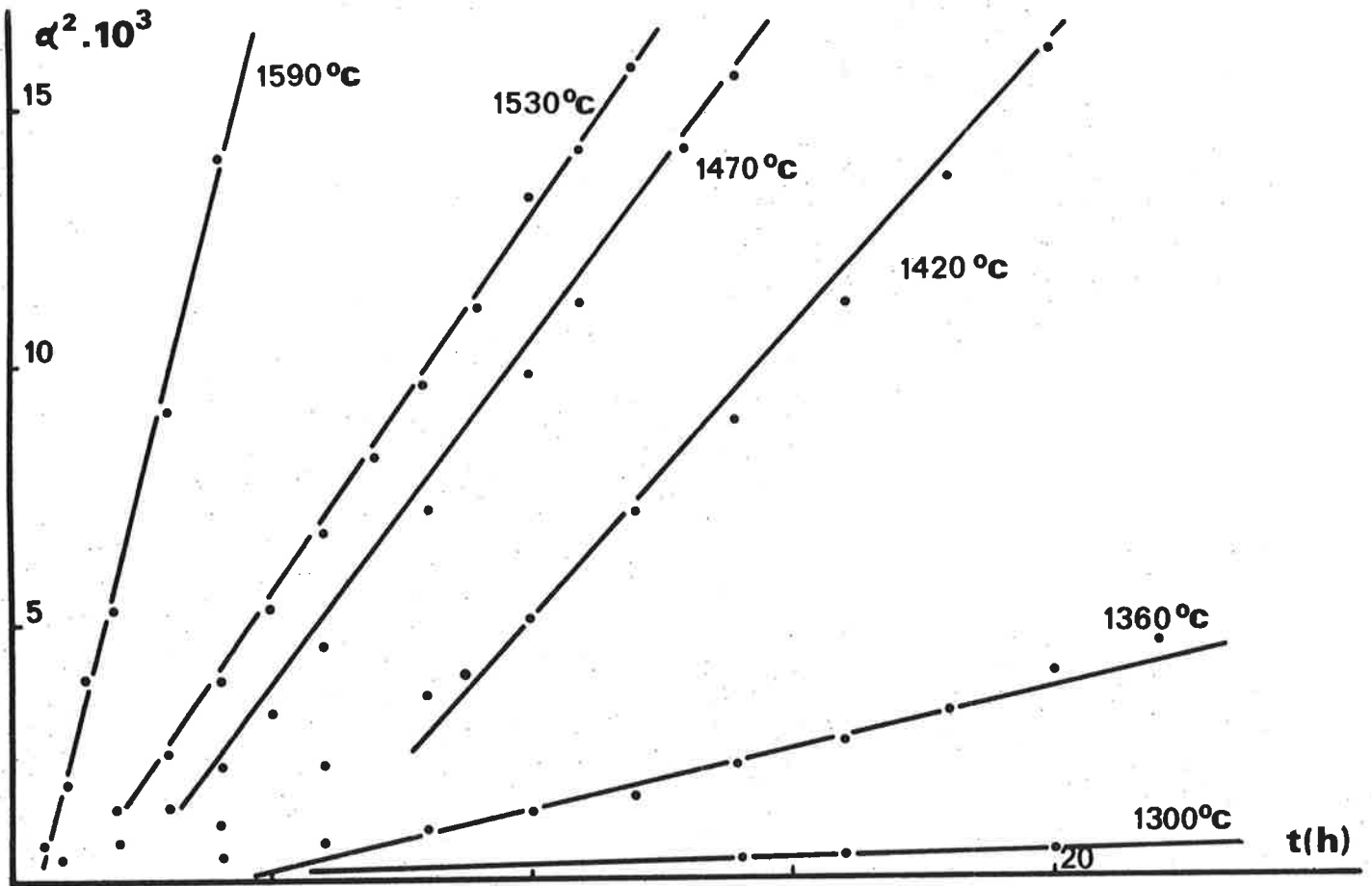


Figure 32 : Transformée  $\alpha^2 = f(t)$  - AlN 1 %  $Y_2O_3$ .

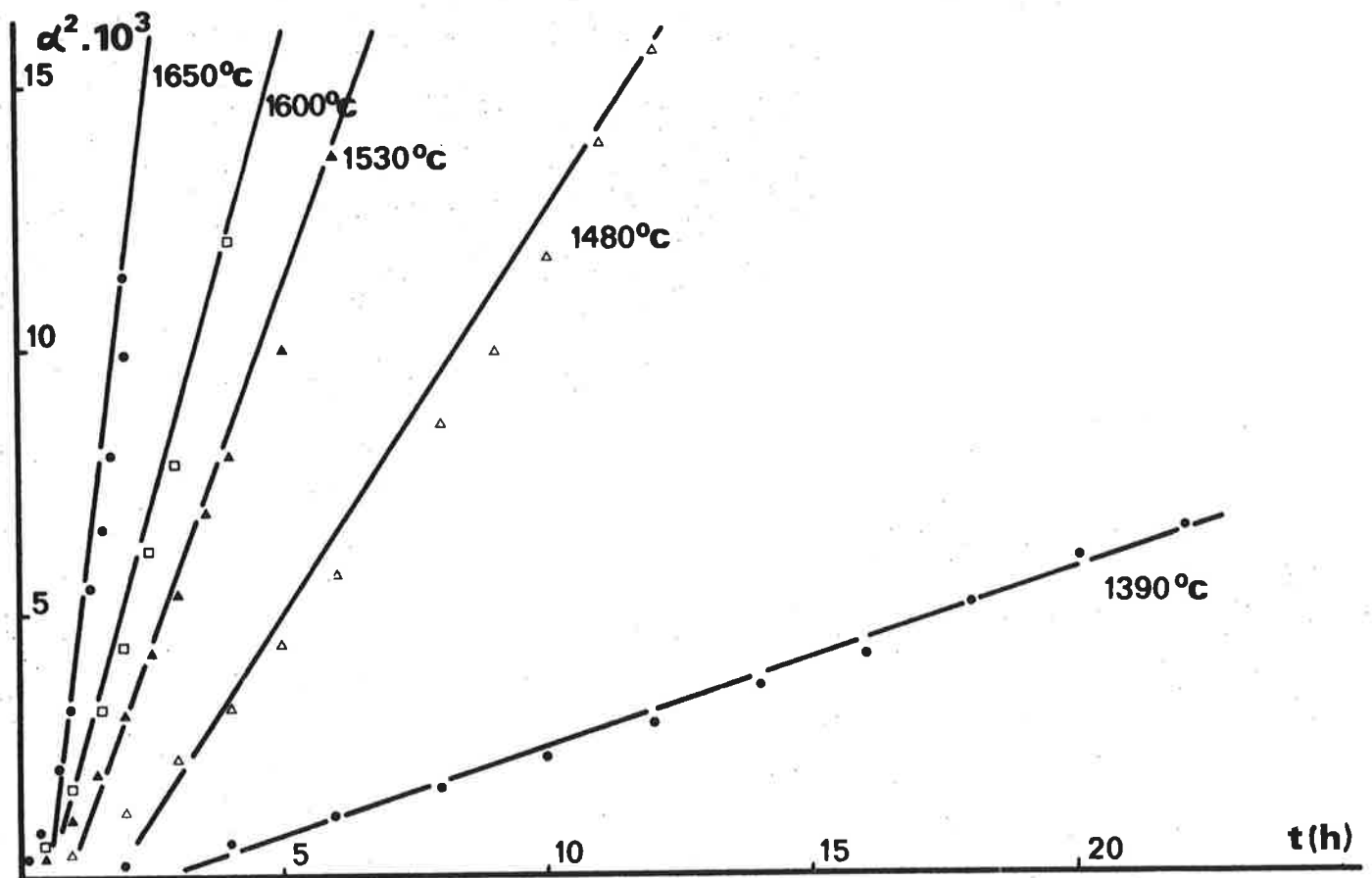


Figure 33 : Transformée  $\alpha^2 = f(t)$  - AlN 1 % MgO.

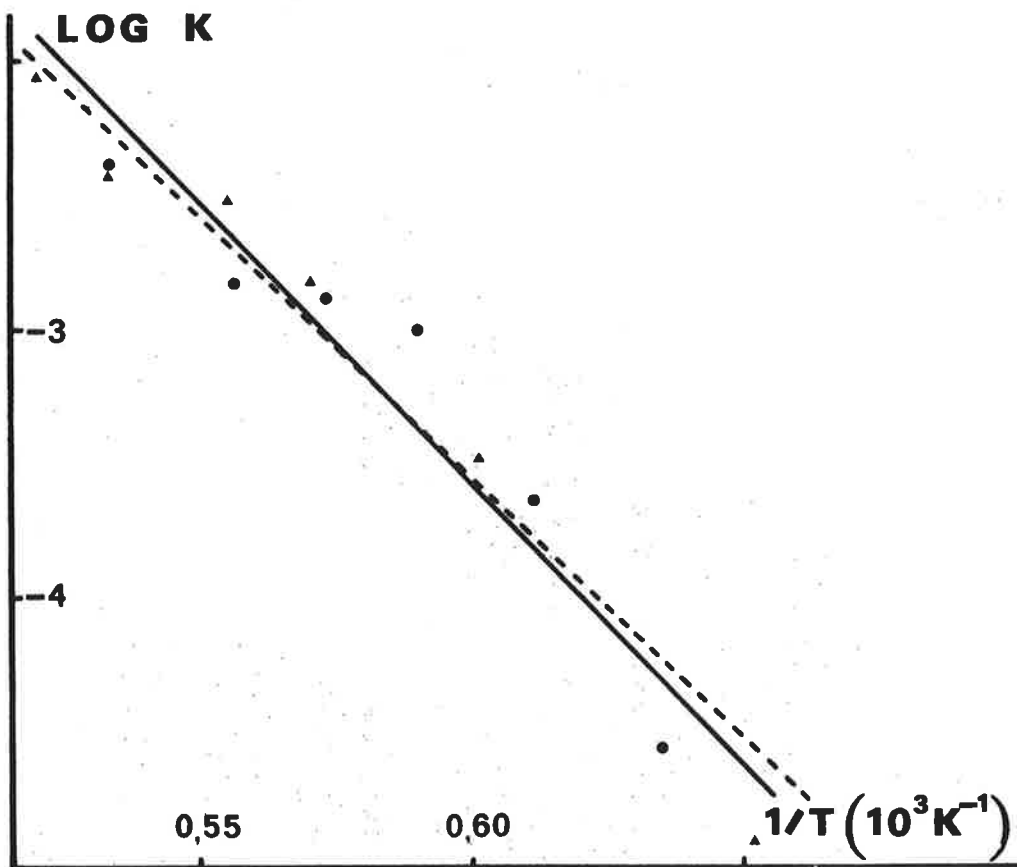


Figure 34 : Influence de la température sur la constante de vitesse.  $\blacktriangle$  AlN + 1% MgO,  $\bullet$  AlN + 1%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

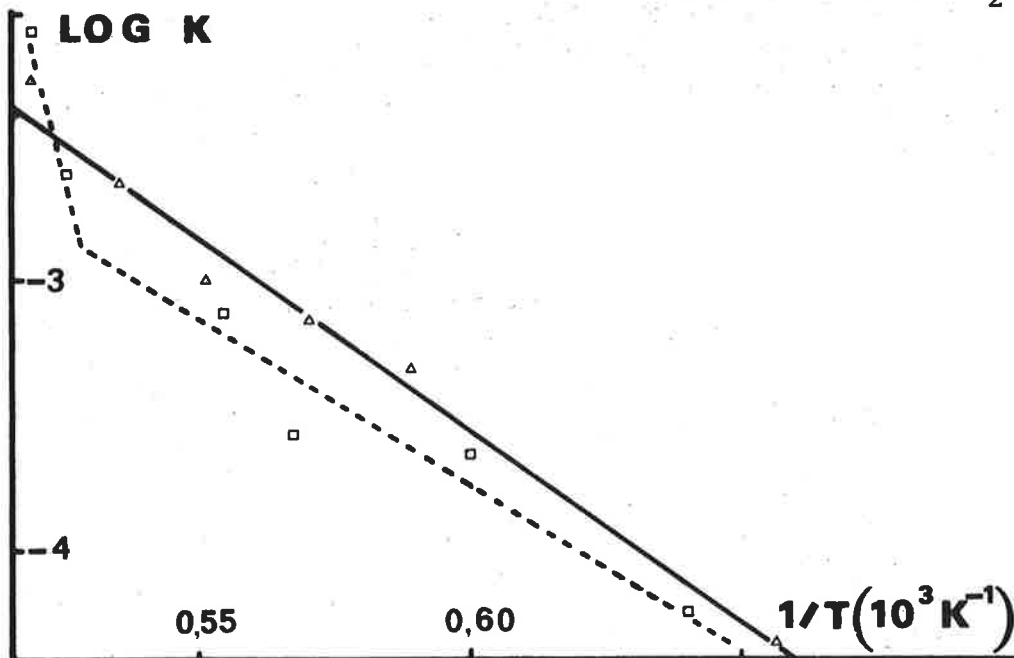


Figure 35 : Influence de la température sur la constante de vitesse.  $\square$  AlN sans ajout,  $\triangle$  AlN + 1% CaO.



nos résultats consignés au tableau VIII.

Lorsque le frittage a lieu en présence d'un ajout de densification, il apparaît, en plus, une phase secondaire résultant de la réaction entre l'alumine issue de l'oxydation et l'aluminate préexistant dans le fritté ; il se forme alors l'aluminate le plus riche en alumine. C'est le cas notamment de l'oxydation des échantillons frittés en présence de chaux ou d'oxyde d'yttrium.

TABLEAU VIII

Phases obtenues par oxydation

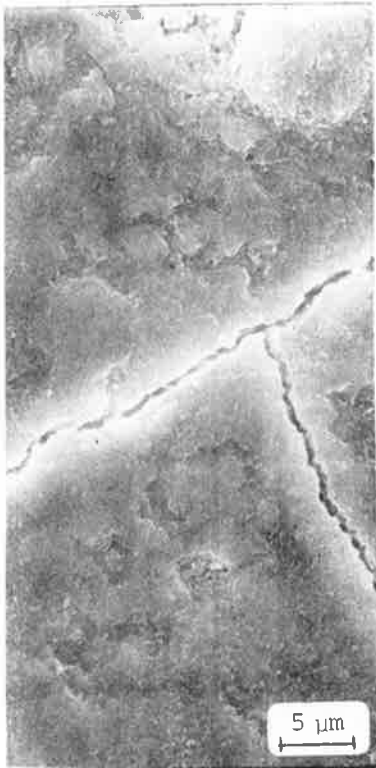
Nature de l'ajout	Produits de la réaction
-	$Al_2O_3$
CaO	$Al_2O_3$ ; CaO, $6Al_2O_3$
MgO	$Al_2O_3$ ; $MgAl_2O_4$
$Y_2O_3$	$Al_2O_3$ ; $Y_5Al_3O_{12}$

#### IV - MORPHOLOGIE DES ÉCHANTILLONS

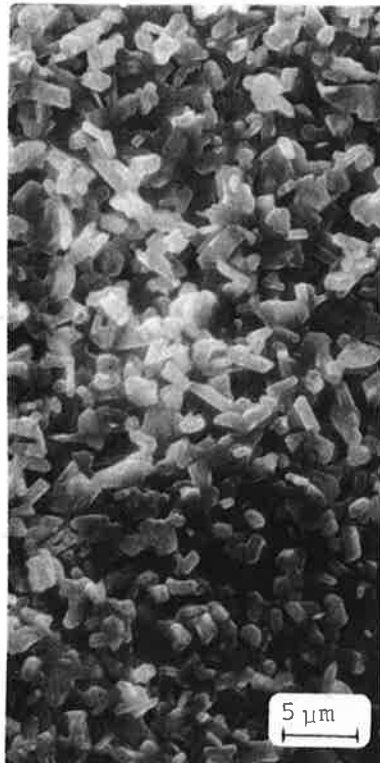
##### A - EXAMEN SUPERFICIEL

L'aspect des échantillons après oxydation varie avec la nature de l'ajout utilisé pour le frittage et avec la température d'oxydation, comme le montrent les clichés des figures 36 et 37 obtenus par microscopie à balayage.

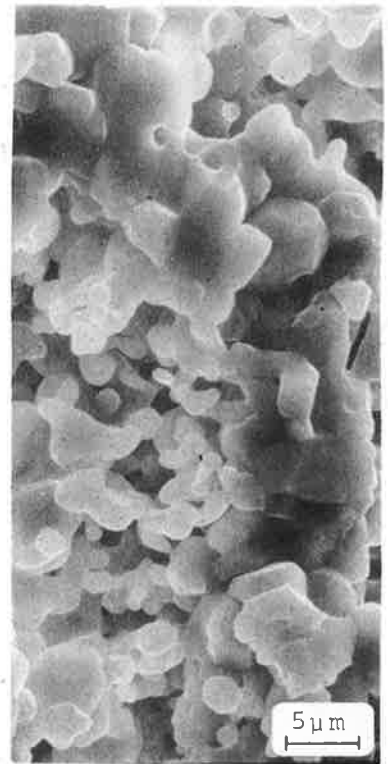
En ce qui concerne le nitrure fritté en l'absence d'ajout, l'oxyde forme un revêtement compact parfaitement recouvrant jusqu'à 1300°C environ. Des cristallites d'alu-



a) 1290°C



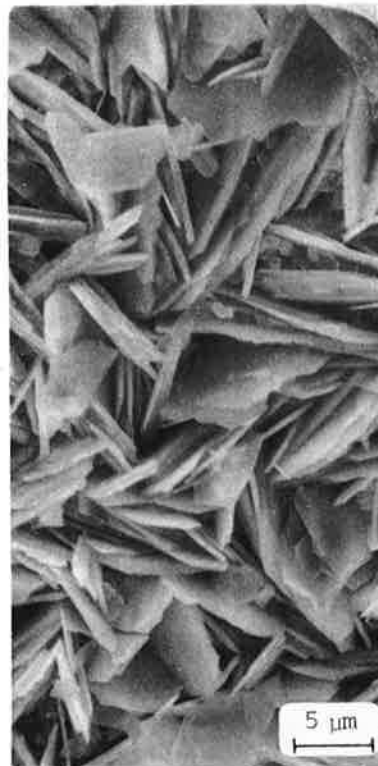
b) 1490°C



c) 1620°C



d) 1370°C

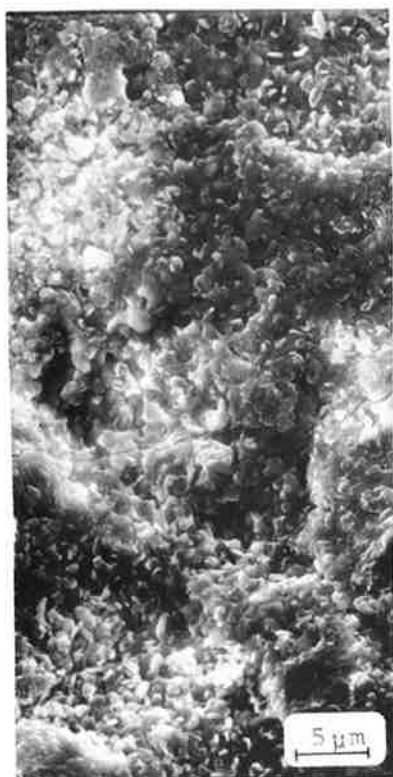


e) 1425°C



f) 1650°C

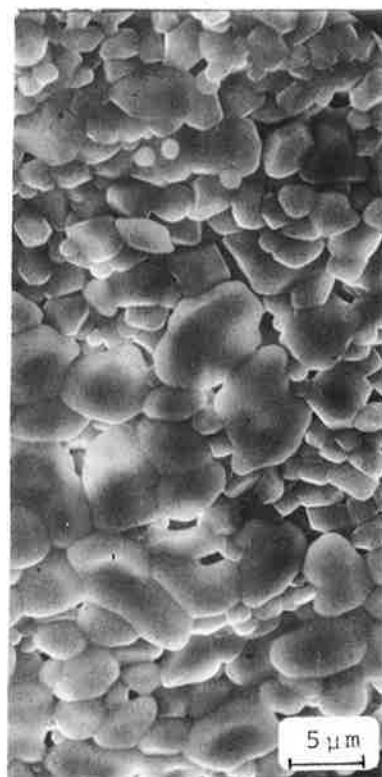
Figure 36 : Morphologie de la surface des échantillons oxydés.  
(a,b,c : sans ajout) ; (d,e,f : AlN + CaO).



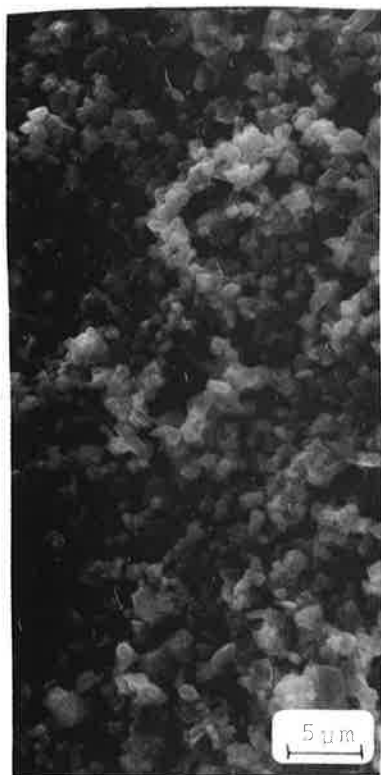
a) 1350°C



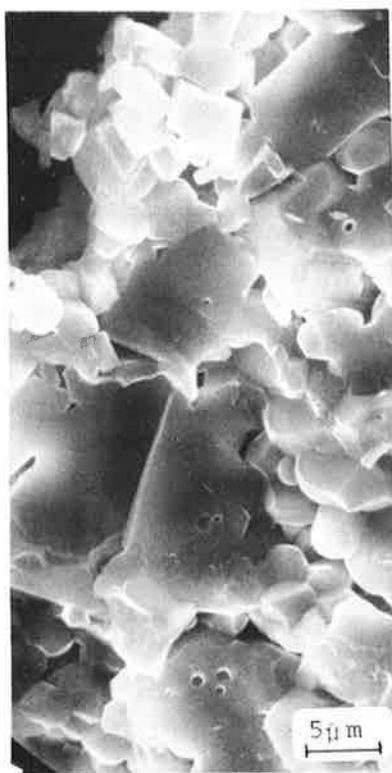
b) 1470°C



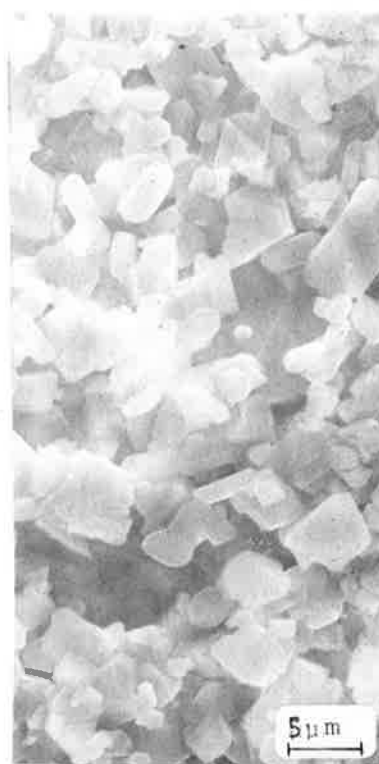
c) 1650°C



d) 1420°C



e) 1530°C



f) 1640°C

Figure 37 : Morphologie de la surface des échantillons après oxydation.  
(a,b,c : AlN + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; d,e,f : AlN + MgO).

mine apparaissent au voisinage de 1500°C et se développent avec la température ; la couche devient poreuse et l'oxydation s'accélère.

Le revêtement formé sur les échantillons frittés en présence de chaux présente de fines aiguilles cristallines dès 1350°C. Leur nombre et leur volume s'accroissent jusqu'à 1500°C. Les cristallites deviennent parallépipédiques aux températures plus élevées, au-delà de 1600°C.

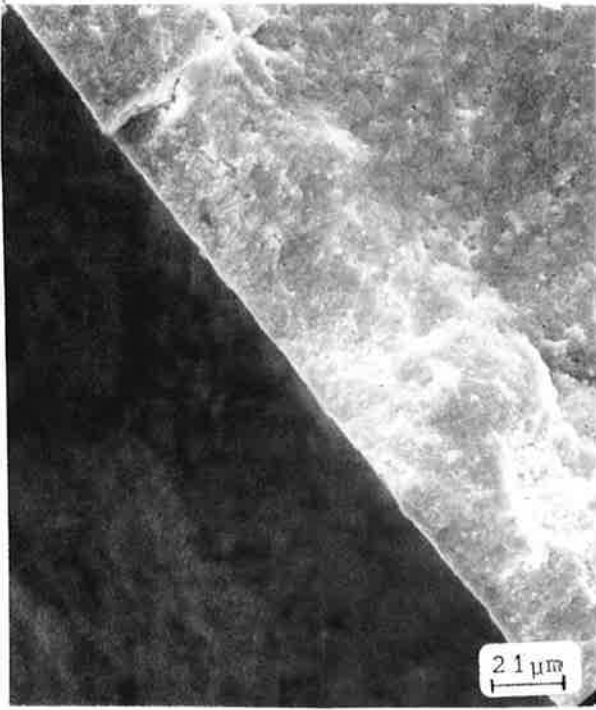
Dans le cas du nitrure fritté avec l'oxyde d'yttrium, on note encore la formation superficielle de fines cristallites à partir de 1350°C. De même leur développement est favorisé aux températures croissantes ; il se traduit par l'apparition de gros cristaux bien individualisés vers 1650°C (fig. 37 a).

L'oxydation des frittés avec la magnésie conduit à la formation de cristallites vers 1400°C, cristallites de forme cubique qui grossissent rapidement lorsque s'accroît la température. A partir de 1600°C le frittage des cristaux ainsi formés s'accompagne d'une porosité non négligeable des revêtements.

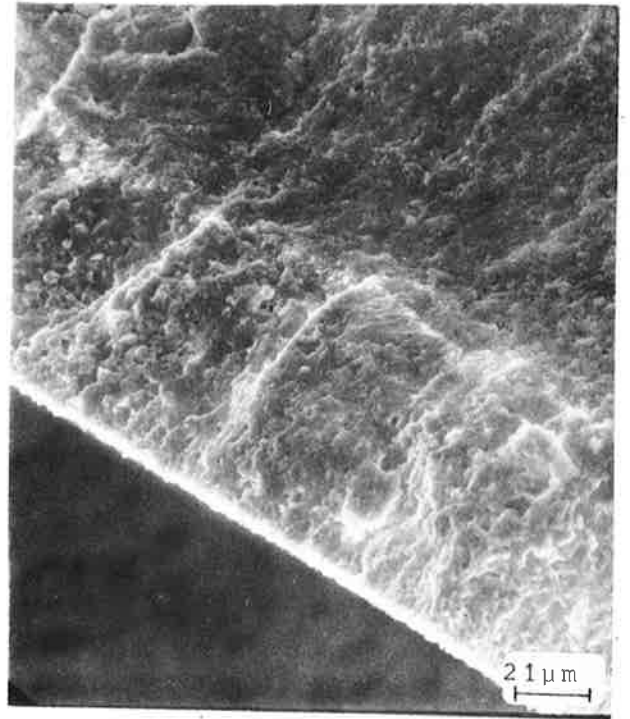
Notons enfin, pour être complet, l'existence de fissures se recoupant à angle droit (cf. fig. 36 a) sur les échantillons oxydés. Un tel phénomène semble se produire au refroidissement en raison des différences de coefficient de dilatation thermique des composants des échantillons.

#### B - EXAMEN FRACTOGRAPHIQUE

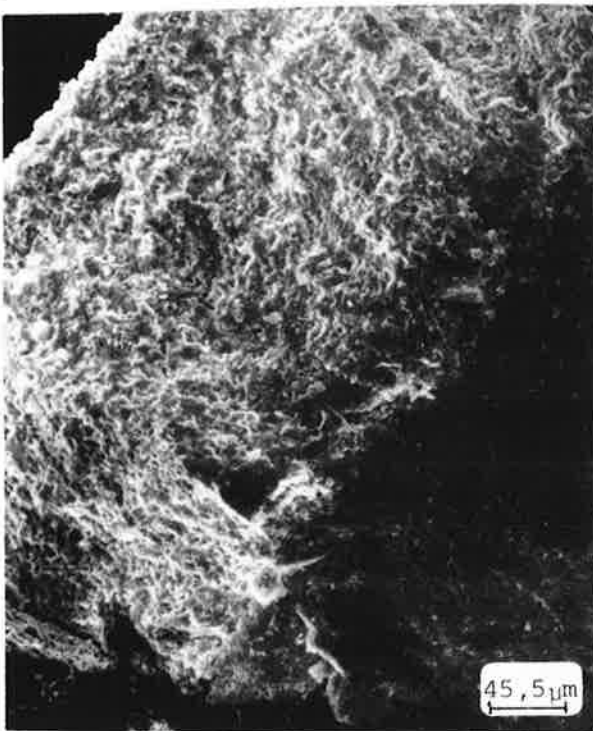
Les fractographies de la figure 38 relatives à l'oxydation du nitrure AlN fritté sous charge sans ajout montrent que la couche d'alumine superficielle est fine, compacte, bien adhérente au substrat, quelle que soit la température. L'attaque intergranulaire paraît inexistante



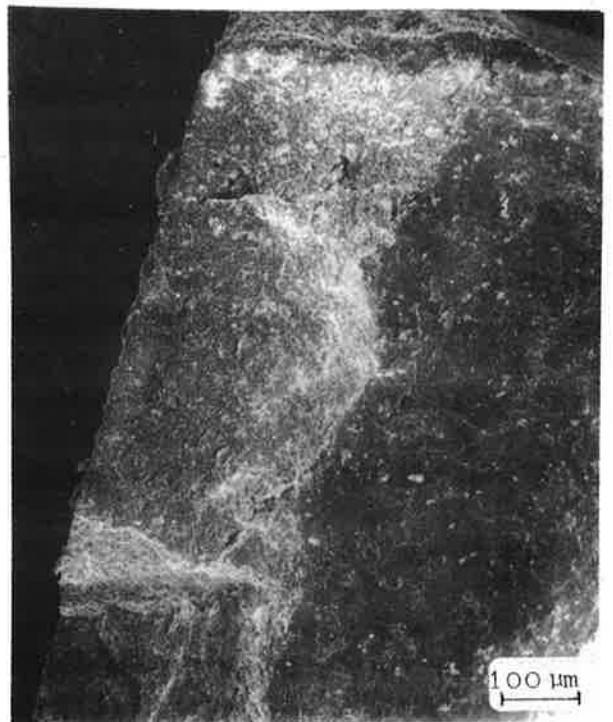
1290°C



1490°C



1550°C



1640°C

Figure 38 : Fractographies du revêtement d'alumine en fonction de la température d'oxydation (AlN fritté en l'absence d'ajout).

mais l'interface interne  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est assez irrégulier aux températures élevées, au-delà de  $1550^\circ\text{C}$ . Une telle observation semble liée à une microfissuration des revêtements, visible notamment sur la fractographie de l'échantillon oxydé à  $1490^\circ\text{C}$  (cf. fig. 38), qui s'accompagne de porosité dans la couche oxydée.

Dans le cas de l'oxydation des frittés avec ajout de densification, on observe une migration centrifuge des phases aluminates aux joints de grains qui se concentrent préférentiellement dans la couche oxydée. Nous avons étudié leur répartition par microanalyse dans les conditions définies en première partie de ce mémoire.

Des différences très sensibles ont été mises en évidence selon la nature de l'ajout. Avec l'oxyde d'yttrium ou la magnésie, les aluminates correspondants (cf. Tableau VIII) se retrouvent dispersés en îlots dans la couche oxydée. Dans le cas des frittés avec la chaux, la répartition de l'aluminate est au contraire plus homogène. On observe un accroissement de la teneur en calcium à la périphérie externe comme le montrent les résultats quantitatifs du tableau IX obtenus, à partir d'échantillons frittés en présence de 3 % de chaux, avant et après oxydation à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 48 heures.

TABLEAU IX

Teneur en calcium avant oxydation	Moy. : 2,35 % (2,37 ; 2,25 ; 2,43)
Teneur en calcium dans la couche d'oxydation	Moy. : 3,84 % <ul style="list-style-type: none"> <li>. couche superficielle : 19,3%</li> <li>. niveau médian : 0,65%</li> <li>. niveau inférieur : 1,84%</li> </ul>

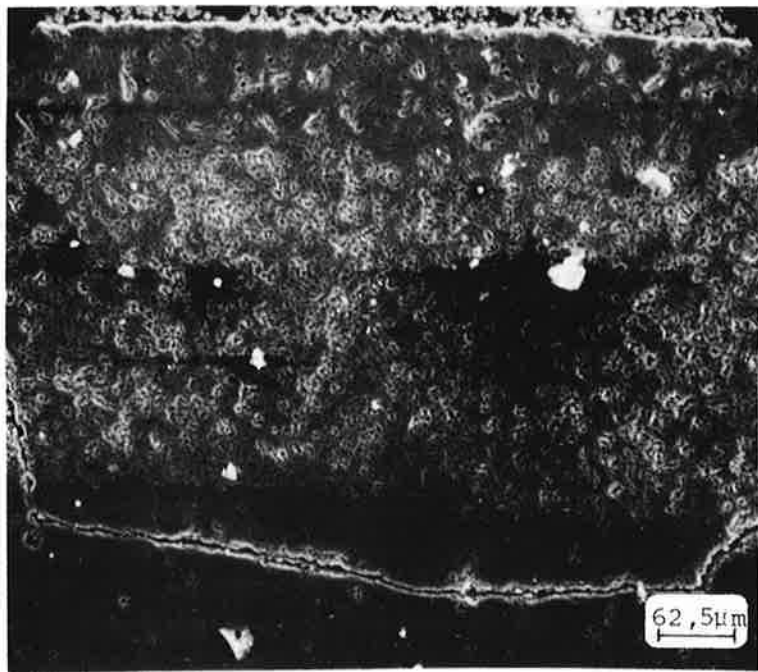
Une telle migration superficielle de l'aluminate de calcium, qui s'observe également dans le cas de l'oxydation du nitrure d'aluminium obtenu par frittage classique en

présence de chaux (18) est confirmée par l'image X de la couche d'oxydation reproduite à la figure 39.

## V - DISCUSSION DES RÉSULTATS

Sur le plan cinétique, il est difficile d'envisager un mécanisme unique pour l'ensemble des frittés, dans la mesure où la couche oxydée présente une composition variable avec la nature de l'ajout utilisé pour le frittage. Pour un même lot d'échantillons, cette composition peut varier au cours de l'oxydation mais aussi avec la température. De plus, les deux paramètres température et temps entraînent dans tous les cas une recristallisation très marquée des produits d'oxydation, recristallisation qui modifie profondément la texture et l'étanchéité des revêtements. Ainsi s'explique que l'affinité par rapport au temps soit toujours médiocre dans l'intervalle de température étudié. Bien que les isothermes présentent par ailleurs une allure générale parabolique, l'exploitation analytique en terme de processus régulateur diffusionnel conduit dans certains cas (ajouts  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ) à des énergies d'activation incompatibles avec les valeurs expérimentales obtenues sur la base des vitesses instantanées.

Le cas le plus simple est évidemment celui de l'oxydation du nitrure fritté en l'absence d'ajout puisque les revêtements d'oxydes sont alors monophasés et constitués d'alumine  $\alpha$ . Dans un domaine de température inférieur à  $1500^\circ C$ , la couche d'alumine formée joue le rôle d'écran vis-à-vis du gaz réactif. Dans ce domaine, l'oxydation est régie par la diffusion de l'oxygène à travers l'alumine, avec une énergie d'activation de l'ordre de  $65 \text{ Kcal/mole}$ . Mais aux températures supérieures à  $1500^\circ C$ , la cristallisation de l'alumine entraîne une microporosité des revêtements et, par suite, une mo-



**a**



**b**

Figure 39 : Image X de la couche d'oxyde du fritté oxydé à 1400°C (AlN + 3 % CaO).

a) fractographie      b) répartition du calcium



dification du mécanisme qui tend vers un régime cinétique de réaction.

Dans le cas des frittés en présence de chaux, les phénomènes ne sont pas essentiellement différents malgré la présence de l'aluminate  $CA_6$  dans la couche d'oxydation : la diffusion à travers l'alumine reste régulatrice de la réaction avec une même énergie d'activation de 65 Kcal/mole. Dans ce cas, la migration centrifuge de l'aluminate et sa cristallisation en périphérie ne modifient en rien le caractère protecteur de la couche d'alumine sous-jacente.

En ce qui concerne l'oxydation des frittés avec la magnésie ou l'oxyde d'yttrium, l'étanchéité du revêtement est en revanche profondément altérée par la présence d'aluminates qui restent dispersés dans la couche oxydée. Leur recristallisation conduit à une microfissuration de la matrice d'alumine par relâchement des contraintes, ce qui entraîne une certaine perméabilité. Ainsi s'explique l'accélération de l'oxydation à partir de  $1350^\circ\text{C}$ , là où le développement des cristallites intervient. Les isothermes d'oxydation deviennent paralinéaires, dans le cas de l'ajout  $MgO$ , ou présentent des méplats ( $Y_2O_3$ ) qui rendent compte précisément de la microporosité des revêtements.

Ainsi donc, les phases secondaires aux joints de grains entraînent généralement une moindre résistance des frittés à l'oxydation. En dehors du cas particulier extrêmement prometteur de la chaux, on a donc intérêt à éviter l'emploi d'ajouts de densification autres que l'alumine. Remarquons toutefois que la tenue des frittés à l'oxydation reste excellente, et indépendante de la nature de l'ajout, lorsque la température ne dépasse pas  $1300^\circ\text{C}$ .

## CHAPITRE II

---

### PROPRIETES MECANIQUES

Nous présentons ici quelques caractéristiques mécaniques susceptibles de situer le nitrure d'aluminium par rapport aux matériaux à usage thermomécanique déjà connus. Tous les essais ont été conduits à partir d'échantillons obtenus dans les conditions de frittage précisées au chapitre II de la première Partie de ce mémoire.

#### I - CARACTERISTIQUES MECANIQUES A L'AMBIANTE

Sous cette rubrique, nous avons rassemblé la dureté Vickers, les tests de résistance à la rupture, la ténacité, les modules élastiques, ainsi que l'influence de la nature des ajouts sur ces propriétés.

##### A - DURETE VICKERS (HV)

Les essais ont été réalisés sous une charge de 10 N. La dureté rapportée correspond aux moyennes de dix valeurs relevées en des points différents d'un même échantillon.

Pour un échantillon parfaitement densifié, la dureté qui dépend peu de la nature de l'ajout de densi-

fication est toujours élevée:  $HV_{10N} = 1600$ .

La dureté est par ailleurs très sensible à la porosité résiduelle de l'échantillon. Elle chute très vite quand la porosité augmente (figure 40) suivant une loi exponentielle décroissante :

$$HV_{10N} = 1560 \exp (- 0,077 P).$$

L'observation de l'indentation au microscope montre que ce sont les éclatements des parois des pores sous la charge qui contribuent à diminuer la dureté moyenne.

#### B - RESISTANCE A LA RUPTURE

La charge à la rupture a été évaluée en flexion biaxiale, cette sollicitation conduisant à des valeurs reproductibles de la charge à la rupture en tension ( $\sigma_t$ ). Les éprouvettes sont des barrettes de 30 mm déjà décrites, la machine ZWICK 1641 utilisée impose une vitesse de déformation de 0,2 mm/mn sur des éprouvettes prismatiques de 30 mm (cf. Partie I).

La charge à la rupture est  $\sigma_t = 360 \text{ N/mm}^2$  pour le nitrure fritté sans ajout, mais elle chute notablement dans le cas des frittés avec ajouts : 270 avec la chaux ou l'oxyde d'yttrium et 200 avec MgO.

D'autre part, la charge à la rupture est indépendante de la porosité jusqu'à 10 % de porosité totale comme le montre la figure 41. Un tel résultat contraste avec l'idée communément admise que la porosité initie la rupture. On peut donc l'expliquer par une distribution particulière de la porosité dans nos échantillons de nitrure d'aluminium qui comprennent, on l'a vu (fig.12) une fraction négligeable de porosité ouverte pour les produits les plus denses.

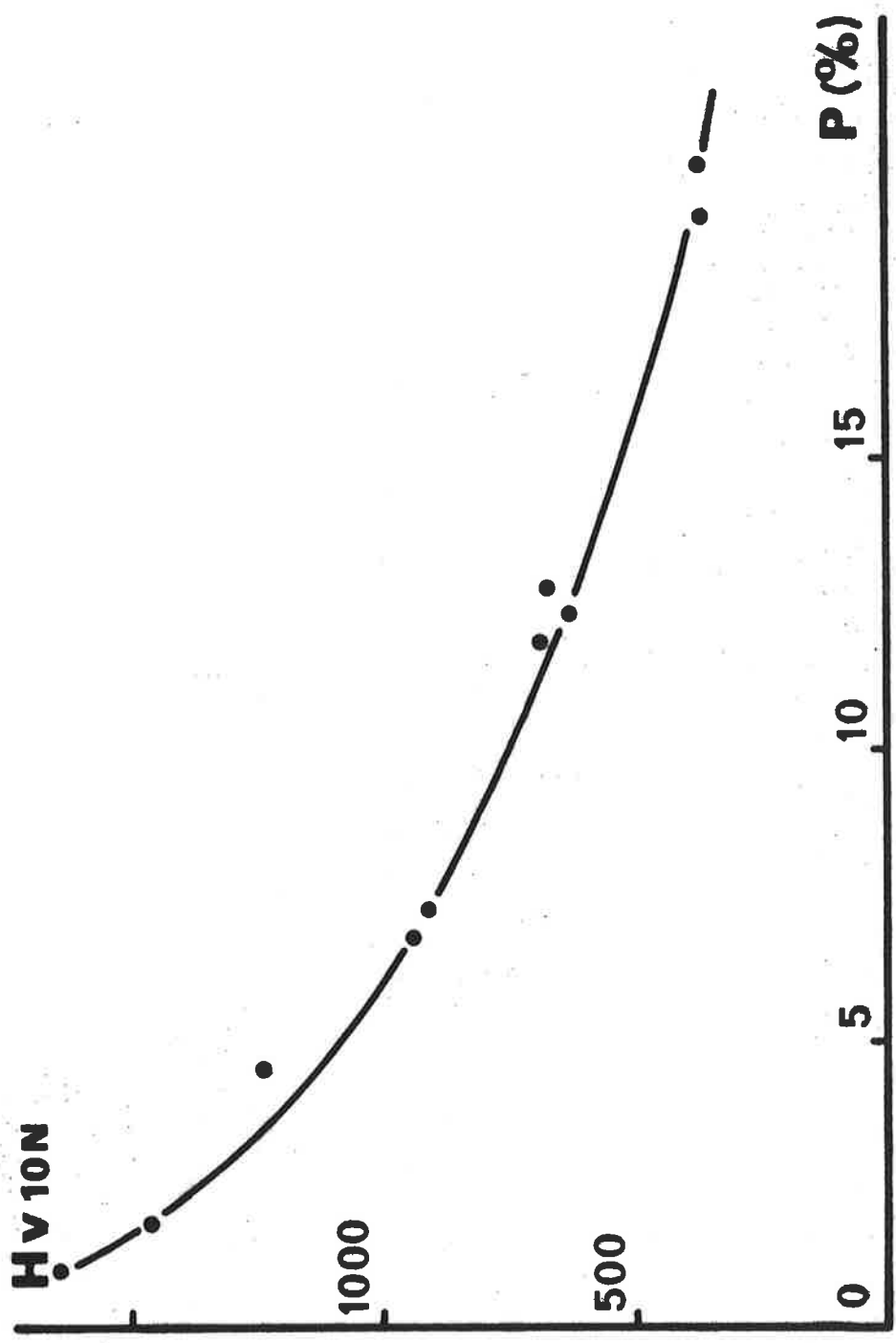


Figure 40 : Variation de la dureté Vickers avec la porosité totale.

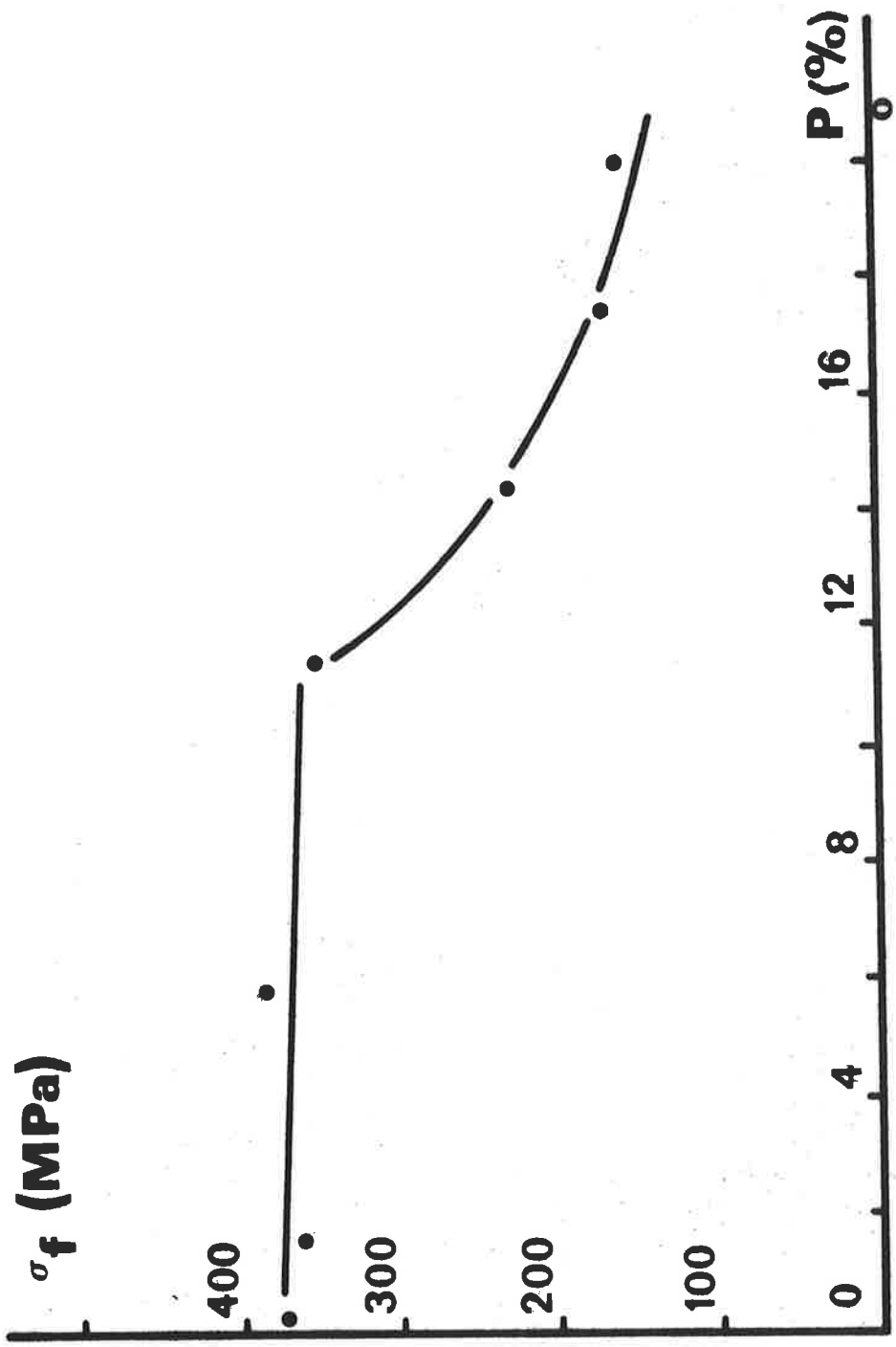


Figure 41 : Résistance à la rupture en fonction de la porosité.

C - TENACITE

Elle peut être déterminée à partir de la valeur critique du coefficient d'intensité de contrainte  $K_{IC}$  ou de l'énergie de fracture  $\gamma$ .

Ces mesures ont porté sur les éprouvettes prismatiques déjà décrites, entaillées en leur centre par une fente de largeur moyenne 0,7 mm et de profondeur 1,6 mm, et sollicités en flexion trois points avec une vitesse de déformation de 0,2 mm/mn. L'énergie de surface effective  $\gamma$  est déduite de la valeur de  $K_{IC}$  d'après la relation :

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{l},$$

Y étant un facteur de géométrie et  $l$  la profondeur de l'entaille. La valeur extrapolée pour une profondeur d'entaille nulle est de  $2 \text{ MN/m}^{3/2}$ , à laquelle correspond une valeur de  $2,5 \text{ MN/m}^{3/2}$  pour une entaille de 0,3 mm. L'énergie de surface  $\gamma$  est de  $18,5 \text{ J/m}^2$ .

Ces résultats comparés (cf. Tableau X) à ceux obtenus dans les mêmes conditions pour l'oxynitride de silicium ( $4,1 \text{ MN/m}^{3/2}$ ) et pour l'alumine Degussa ( $4,5 \text{ MN/m}^{3/2}$ ) montrent que le nitride d'aluminium possède une moins bonne ténacité et une énergie de surface plus faible. La tenue aux chocs thermiques devrait être médiocre et ce d'autant que les modules d'élasticité, notamment E, sont très moyens.

TABLEAU X

Ténacité

	AlN fritté sous charge	AlN 1 % CaO frittage naturel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Degussa)	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O 5 % MgO Pressage chaud	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> HPSN
$K_{IC}$ ( $\text{MN/m}^{3/2}$ )	2,5	2,5	4,5	4,1	5-8
$\gamma$ ( $\text{J/m}^2$ )	18,5	18,5	29	39	36

#### D - MODULES D'ELASTICITE

Compte-tenu de l'homogénéité et de l'isotropie de nos échantillons, il suffit de deux modules pour rendre compte des propriétés élastiques. Le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ont été mesurés à la température ambiante sur des échantillons 30 X 3 mm, de porosité totale inférieure à 20 %, par la méthode des plaques circulaires déjà décrite en première partie, chapitre I.

Pour un échantillon dense, on obtient  $E = 314$  MPa et  $\nu = 0,245$ . Cette valeur de E est relativement basse par comparaison à celles obtenues pour l'alumine ( $E = 400$  MPa). En revanche, le module d'Young est du même ordre de grandeur que celui du nitrure de silicium ( $E = 250-300$  MPa) ou des Sialons ( $E = 300$  MPa).

La porosité étant le principal paramètre microstructural dont dépendent les modules d'élasticité, nous avons étudié leurs variations à partir des frittés en l'absence d'ajout pour des porosités jusqu'à 20 %.

La figure 42, qui traduit nos résultats, montre que le module d'Young et le coefficient de Poisson décroissent linéairement avec la porosité avec des coefficients de corrélation respectifs de - 0,995 et - 0,988 :

$$E = 314,5 (1 - 3,22 P) \text{ MPa}$$

$$\nu = 0,245 (1 - 0,0654 P).$$

Le module de cisaillement est obtenu par le calcul à partir du module d'Young [ $G = E/2(1+\nu)$ ]. L'influence de la porosité des frittés se traduit par la relation :

$$G = 126,2 (1 - 3,13 P) \text{ MPa}.$$

C'est là une particularité intéressante, d'ailleurs assez fréquemment rencontrée sur d'autres céramiques dites nouvelles.

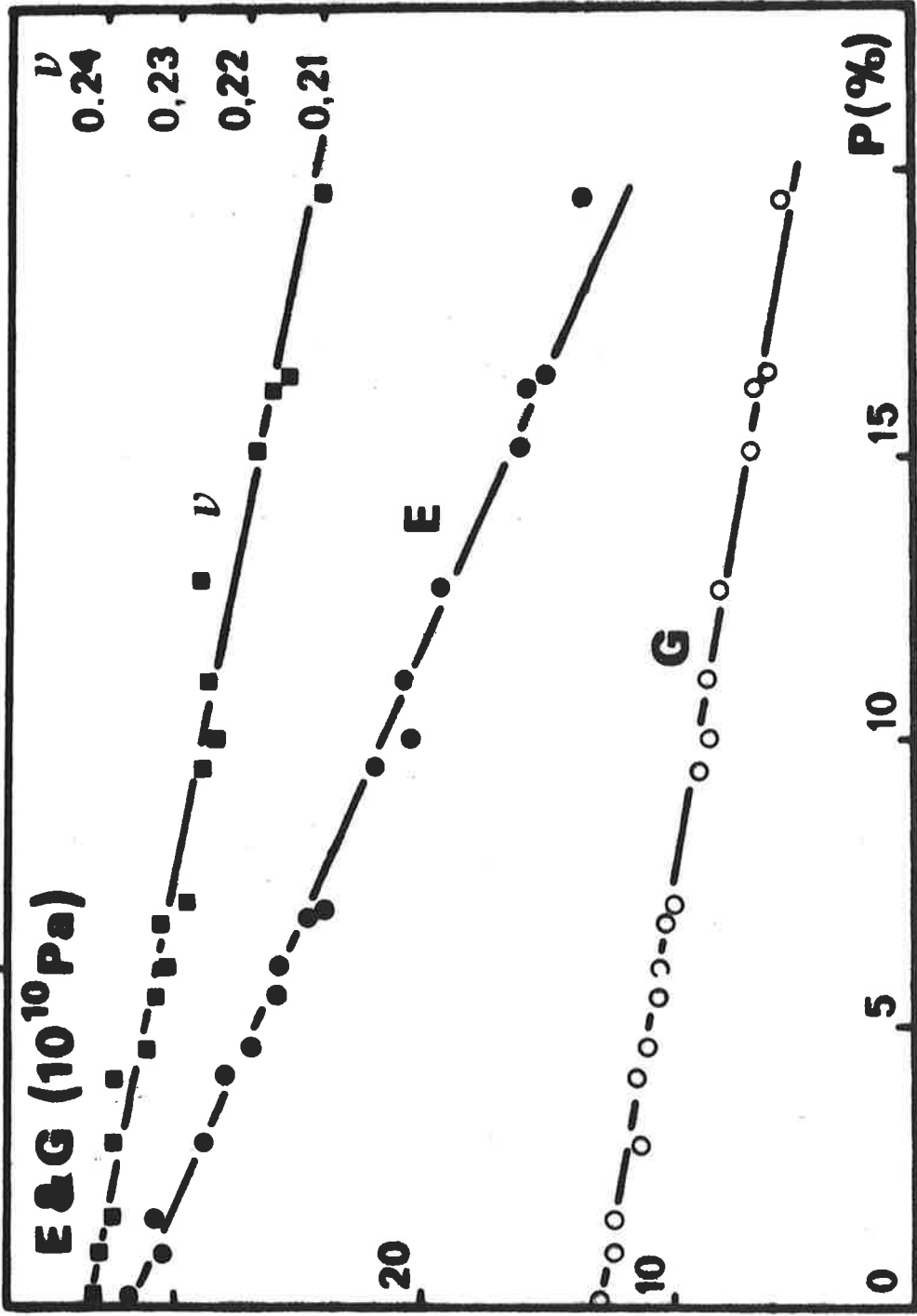


Figure 42 : Influence de la porosité sur les modules d'Young E et de cisaillement G et sur le coefficient de Poisson  $\nu$ .



Il est remarquable de constater que les coefficients de décroissance des modules E et G avec la porosité sont peu éloignés : 3,22 et 3,13. Cette différence s'explique par le fait que le coefficient de Poisson n'est pas constant comme dans le cas des autres nitrures : nitrure de silicium et oxynitrure de silicium.

#### E - INFLUENCE DES AJOUTS

Nous avons étudié l'influence de la nature des ajouts sur les modules élastiques, le coefficient de Poisson et la résistance à la rupture. Les ajouts d'oxyde de calcium, oxyde de magnésium et oxyde d'yttrium sont introduits à raison de 0,73 % molaire.

Les résultats rapportés au Tableau XI montrent que les modules sont très peu affectés. Par contre, la résistance à la rupture diminue d'une manière importante, l'influence la plus sensible se situant à l'endroit de la magnésie. La seconde phase intergranulaire pourrait donc jouer dans ce cas un rôle prépondérant.

TABLEAU XI

Influence des ajouts sur les caractéristiques mécaniques.

Ajouts (0,73% molaire)	E (MPa)	G (MPa)	$\nu$	$\sigma$ (MPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
-	315	126	0,245	360	3,26
CaO	314	126	0,245	273	3,26
MgO	232	120	0,244	197	3,19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	315	146	0,245	286	3,27

## II - CARACTÉRISTIQUES LIÉES A LA TEMPÉRATURE

### A - COEFFICIENT D'EXPANSION THERMIQUE

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  a été mesuré par dilatométrie différentielle à partir du type d'éprouvette déjà utilisée.

La valeur moyenne obtenue entre 20 et 450°C est de  $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ m/m}^\circ\text{C}^{-1}$ , puis le coefficient s'accroît jusqu'à  $7 \cdot 10^{-6} \text{ m/m}^\circ\text{C}^{-1}$  entre 500 et 1400°C. Ce sont là des valeurs proches de celles de l'alumine ( $\alpha = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m/m}^\circ\text{C}^{-1}$ ) et du carbure de silicium ( $4,5 \cdot 10^{-6}$ ). On sait que les nitrures de silicium et les sialons conduisent à des valeurs comprises entre 3 et  $4 \cdot 10^{-6} \text{ m/m}^\circ\text{C}^{-1}$ .

La figure 43 représente l'évolution du coefficient  $\alpha$  de dilatation thermique en fonction de la porosité P. Les valeurs de  $\alpha$  dans chaque domaine de température sont peu affectées par la porosité jusqu'à un taux de 6 %. Au-delà on note une décroissance sensible du coefficient d'expansion thermique qui semble liée à la porosité ouverte des frittés.

### B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA RESISTANCE A LA RUPTURE

Elle a été mesurée dans l'air, pour des éprouvettes de porosité nulle, jusqu'à 1200°C avec une vitesse de chauffe de 600°C/heure afin de réduire l'influence des chocs thermiques. Les résultats de la figure 44 montrent une légère décroissance jusqu'à 800°C, mais la résistance à la rupture reste ensuite constante entre 800 et 1200°C, phénomène intéressant qu'il y a lieu de retenir en vue d'éventuelles applications.

### C - RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES

La technique classique, qui consiste à évaluer la charge à la rupture d'éprouvettes ayant subi des chocs

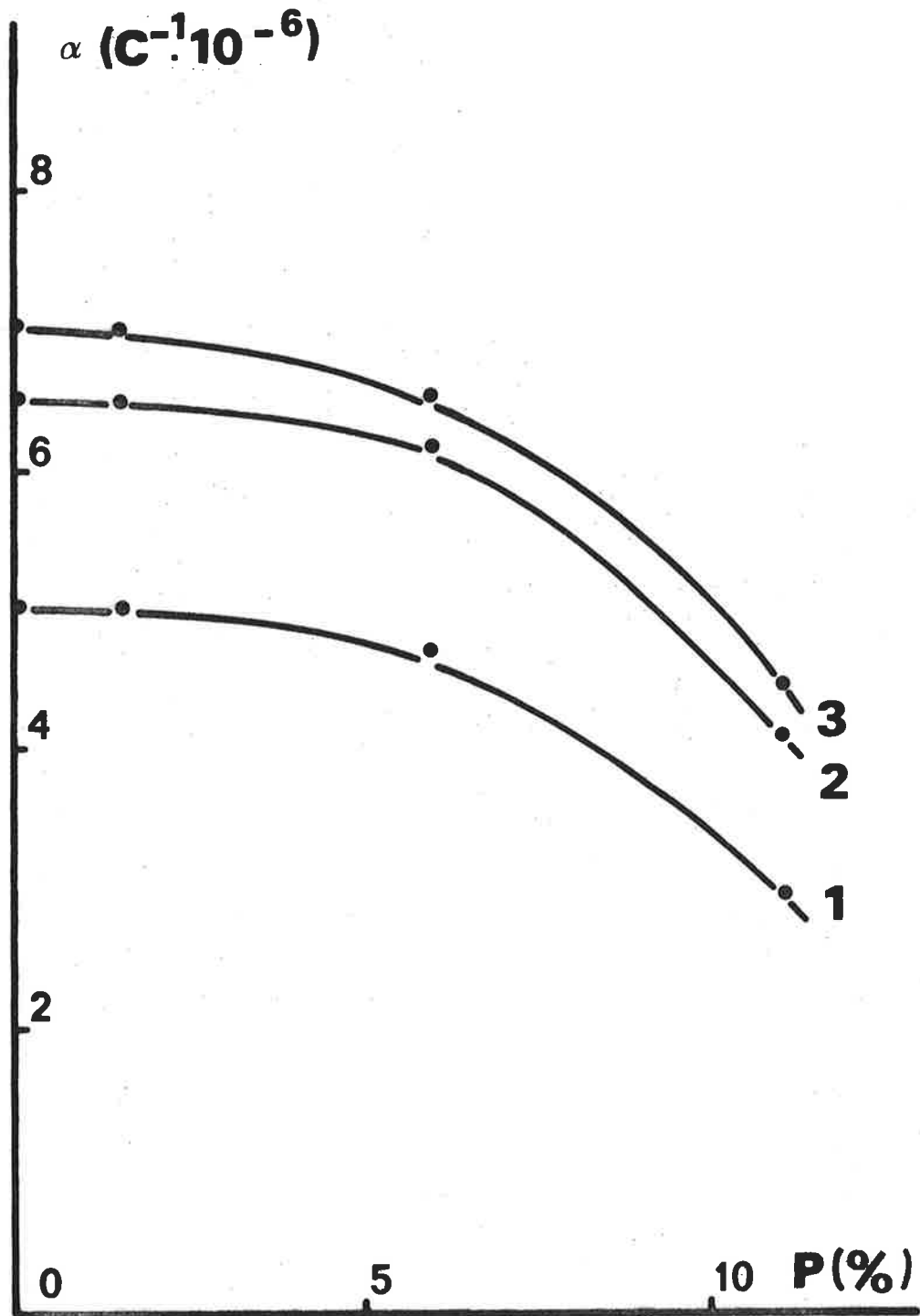


Figure 43 : Evolution du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  avec la porosité.

- 1 - de 20 à 450°C
- 2 - de 500 à 1000°C
- 3 - de 500 à 1400°C.

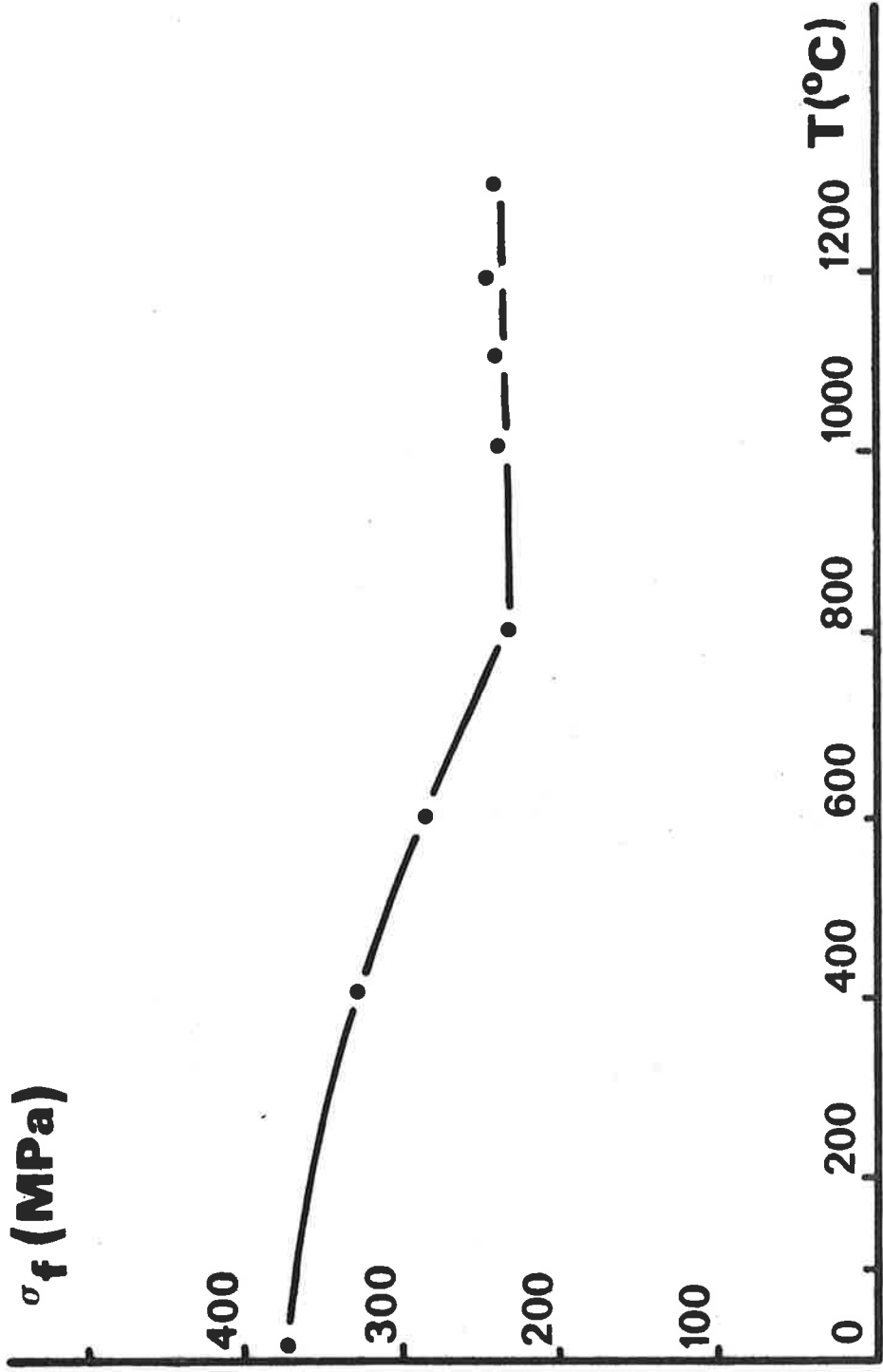


Figure 44 : Influence de la température sur la résistance à la rupture.

thermiques de sévérité croissante, présente l'inconvénient des essais destructifs. Cette technique nécessite en effet un grand nombre d'échantillons pour être significative. C'est pourquoi nous avons choisi d'opérer par contrôle non destructif en ultra-sons <sup>(40)</sup>. On mesure l'atténuation acoustique sur une même éprouvette (disques  $\varnothing = 30$  mm ;  $e = 3$  mm) qui subit des chocs successifs de sévérité croissante par trempe dans l'eau à 20°C.

Les résultats obtenus à partir d'un fritté dense, exempt de porosité, sont consignés sur la figure 45. On voit que l'atténuation acoustique subit une discontinuité au passage à 260°C, température critique à laquelle correspond l'apparition des premières fissures. Cette valeur s'accorde avec celle calculée dans le cas d'une trempe brutale dans l'eau à partir de la charge à la rupture  $\sigma$ , du coefficient de Poisson  $\nu$ , du module d'Young E et du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  sur la base de l'expression :

$$\Delta T_c = T_c - 100 = \frac{\sigma (1 - \nu)}{E\alpha} = R.$$

$\Delta T_c$  représente l'écart entre la température critique de l'éprouvette avant trempe et celle du bain, l'eau étant portée à l'ébullition à la surface de l'échantillon. On trouve une température critique  $T_c = 270^\circ\text{C}$  en accord avec la valeur expérimentale.

L'influence de la porosité sur la résistance au choc thermique a été évaluée à partir d'un échantillon de porosité totale 12 %. L'évolution de l'atténuation acoustique en fonction de la température est représentée sur la figure 46. La température critique correspond ici à 310°C ; autrement dit, le seuil d'apparition des premières fissures est repoussé vers les températures élevées

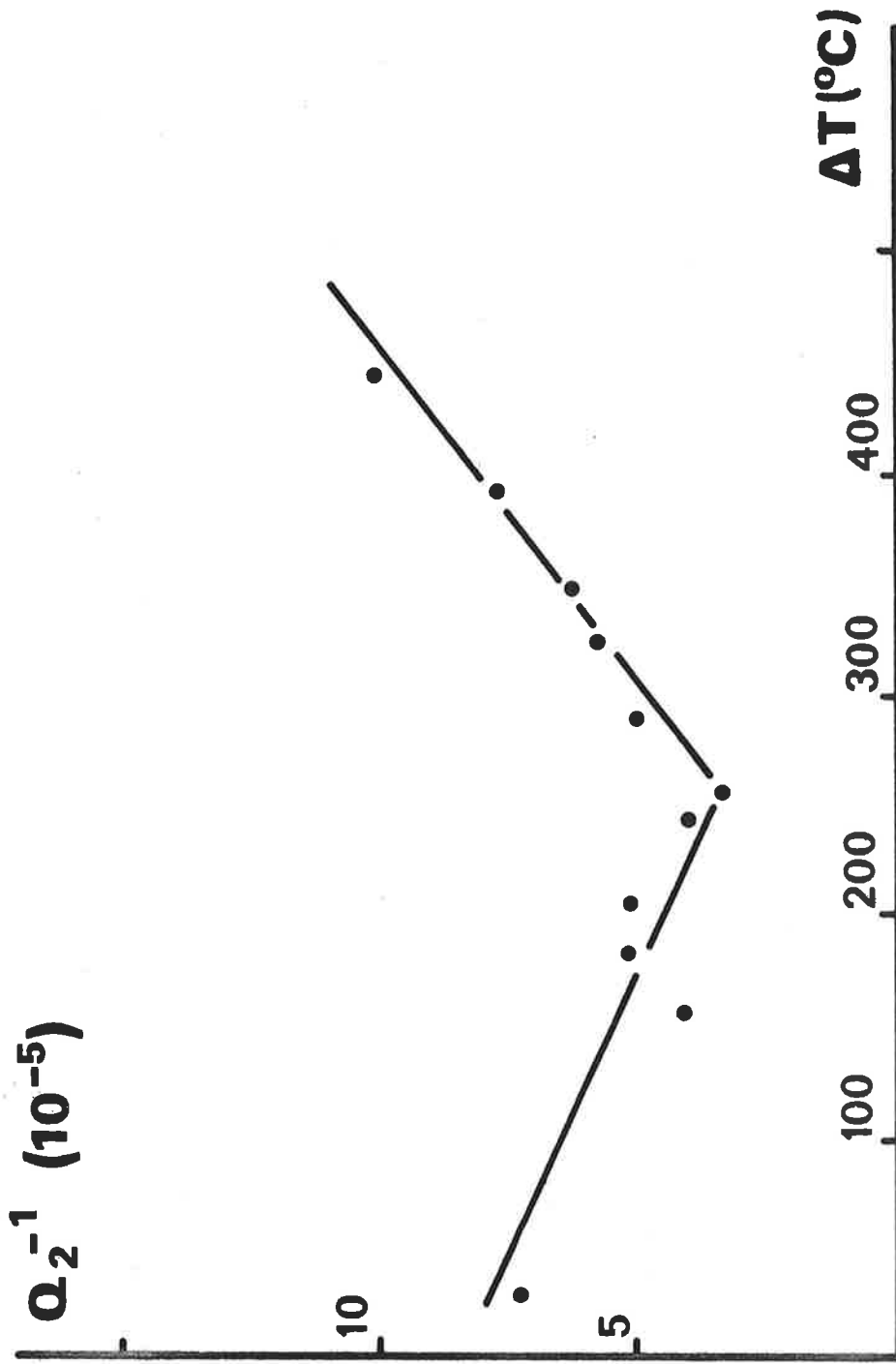


Figure 45 : Résistance aux chocs thermiques de matériaux denses.

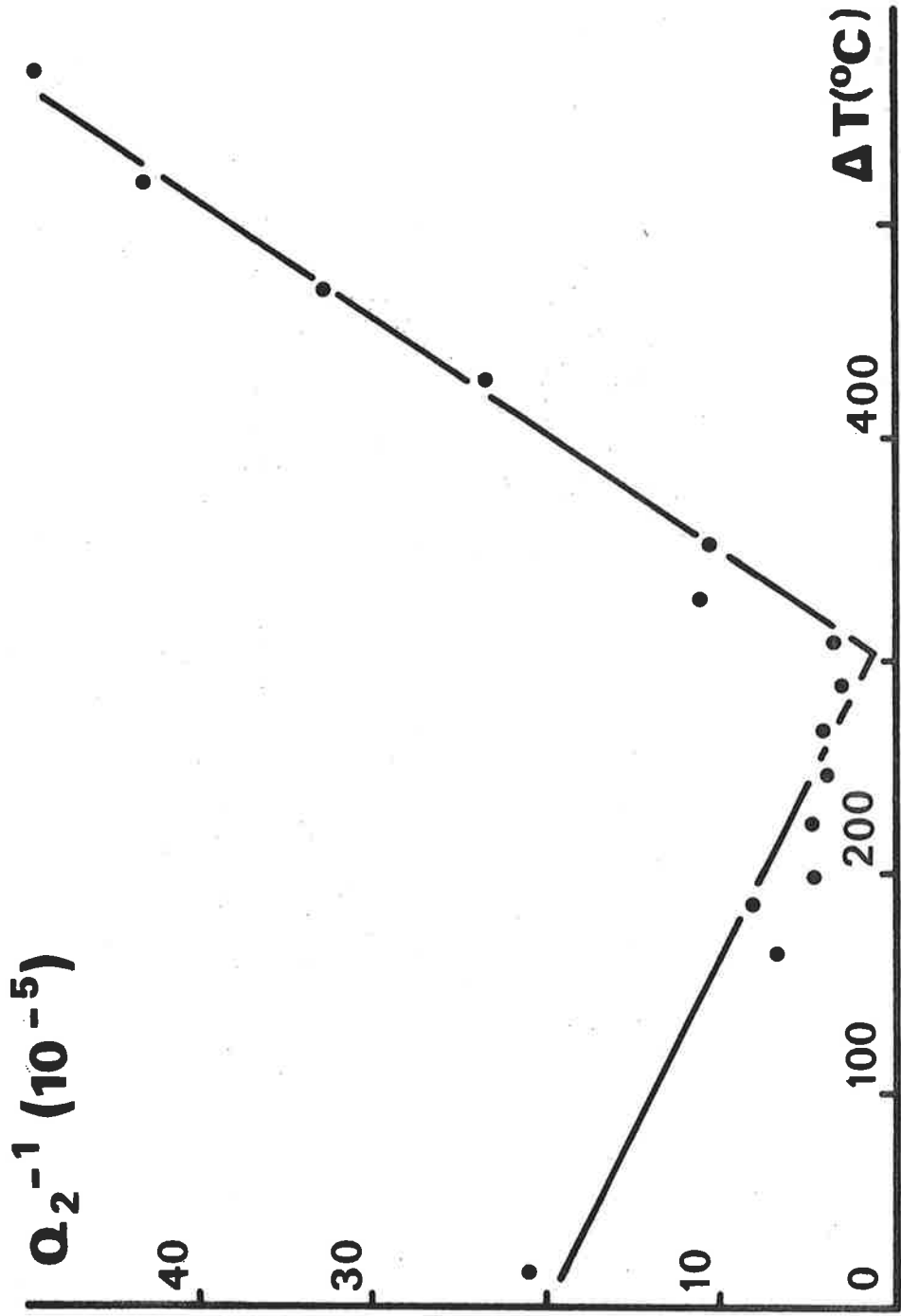


Figure 46 : Résistance aux chocs thermiques du matériau poreux ( $P \sim 12 \%$ ).

lorsque s'accroît la porosité. Une telle augmentation de la résistance aux chocs thermiques pouvait être prévue, là encore, sur la base de la précédente relation dans la mesure où  $\sigma$  reste pratiquement constant (cf. fig. 44) alors que E et  $\alpha$  diminuent avec la porosité (cf. fig. 43 et 42).

En ce qui concerne la propagation des fissures qui caractérise la dégradation proprement dite au-delà de  $T_c$ , la faible valeur de l'énergie de surface ( $18,5 \text{ J/m}^2$ ) laisse présager un comportement médiocre.

### III - COMPARAISONS

Le tableau XII permet la comparaison du nitrure d'aluminium avec différentes céramiques de type nitrure,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenu par frittage sous charge (HPSN) ou par frittage réaction (RBSN), Sialon,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , ou de type carbure  $\text{SiC}$ .

On notera en particulier que la résistance à la rupture du nitrure  $\text{AlN}$  se situe en position moyenne parmi les céramiques thermomécaniques, avec une valeur (360 MPa) bien inférieure certes à celles rapportées pour le nitrure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fritté sous charge mais tout à fait comparable à celles de ce même nitrure obtenu par frittage réaction et du carbure de silicium. La tenue mécanique du nitrure  $\text{AlN}$ , rappelons-le reste pratiquement indépendante de la température jusqu'à  $1300-1400^\circ\text{C}$  ; c'est là un avantage notable.

En ce qui concerne la résistance aux chocs thermiques, les valeurs de R rapportés au tableau XII montrent que le nitrure d'Aluminium est bien moins performant que les nitrures ou oxynitrures de silicium. Ses performances sont à rapprocher là encore de celles des carbures de silicium.



TABLEAU XII

Matériaux	$\sigma_f$ MPa (flexion 4p.)	E ( $10^{10}$ Pa)	$\nu$	$\alpha$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	R ( $^{\circ}\text{C}$ )
H.P.S.N. Norton N-C-132 (1% MgO)	710	32,4	0,27	2,50	639
HPSN Nortons NCX 34 (8% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )	874	33,5	0,27	2,63	724
HPSN Ceradyne 147 A (1% MgO)	601	33,0	0,27	2,60	511
HPSN Ceradyne 147 Y (8% $\text{Y}_2\text{O}_3$ )	574	31,3	0,29	2,61	499
HPSN Fiber Materials (4%MgO)	461	31,8	0,28	2,94	354
RBSN Norton NC 350 (1976)	203	31,8	0,22	2,29	393
RBSN Ford IM	263	20,7	0,25	2,48	376
RBSN Norton N.C (1979)	260	15,2	0,22	2,46	539
RBSN Nitrasil AED	200	18,3	0,24	2,67	311
HPSiC Ceradyne 1461 (2 % $\text{B}_4\text{C}$ )	314	46,3	0,16	3,89	150
HP SiC Ceradyne 147A (2% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	414	45,0	0,16	4,0	188
Sintered $\alpha$ Si Carbo	305	40,1	0,16	3,80	168
Norton Si-SiC NC 435	394	34,9	0,17	3,83	244
General electric $\beta$ SiC	440	37,8	0,16	3,83	259
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (5% MgO)	flexion 3 p. 210	22,2	0,19	3,0	235
Sialons $\beta$	390	30	0,28	3,20	302
Cordierite	70	16	0,30	2,2	139
AlN-H P	360	31,5	0,25	5,1	170
Degussa Al 23	200-250	36,4	0,245	8,1	55-69

## RESUME ET CONCLUSION

---

Le présent travail a porté sur la réalisation de pièces en nitrure d'aluminium par frittage sous charge, sur la définition du mécanisme de densification, puis l'étude du comportement du matériau en environnement oxydant à haute température et sous contraintes mécaniques.

Le nitrure d'aluminium a été fritté soit en l'absence d'ajout, soit en présence de magnésie, de chaux ou d'oxyde d'yttrium. L'étude de la cinétique de frittage a mis en évidence l'existence de deux mécanismes distincts en fonction de la pression. Aux pressions inférieures à 24 MPa, on observe un mécanisme de type COBLE dû à la diffusion à travers les joints de grains. Pour des pressions plus élevées, le frittage est dû à la génération et aux mouvements de dislocations. Notre étude a mis également en évidence un seuil de pression à partir duquel le phénomène devient effectif ; cette pression critique est proportionnelle au volume de la seconde phase, conformément au modèle d'ASHBY qui prend en compte l'interaction entre les lignes de défauts et les particules de la seconde phase.

Parmi les ajouts de densification utilisés, certains, comme la chaux, activent le frittage par formation d'aluminates fusibles. D'autres comme la magnésie et l'oxyde d'yttrium, dont la répartition dans la matrice est hétérogène, ne favorisent guère le frittage.

Les pièces frittées avec ou sans ajout de densification sont peu sensibles à l'action de l'oxygène jusqu'à 1300°C. En l'absence d'ajout, l'oxydation semble régie par la diffusion de l'oxygène en court-circuit à travers la couche d'alumine formée, la réaction étant

associée à une énergie d'activation de l'ordre de 65 Kcal/mole, jusqu'à 1500°C. Aux températures supérieures, la cristallisation de l'alumine entraîne une microporosité des revêtements et, par là même, un régime cinétique de réaction. Dans le cas de l'oxydation des frittés en présence de chaux, le mécanisme n'est pas foncièrement différent par suite de la ségrégation en périphérie des revêtements de l'aluminate  $CA_6$  formé ; sa porosité n'entrave pas le processus de diffusion à travers l'alumine sous jacente. En revanche la formation de l'aluminate  $Y_5Al_3O_{12}$  et du spinelle  $MgAl_2O_4$  en présence des ajouts  $Al_2O_3$  et  $MgO$  respectivement, et leur cristallisation au sein de la couche oxydée entraînent une microporosité de cette couche et, par suite, une diminution de la résistance à l'oxydation.

Les principales propriétés mécaniques du nitru-  
re  $AlN$  ont été par ailleurs testées en vue d'éventuelles applications en tant que matériau à usage thermomécanique. Les performances du nitru-  
re se rapprochent en fait de celles du carbure de silicium en ce qui concerne la résistance à la rupture ou aux chocs thermiques. Ces performances justifient l'intérêt que l'on doit porter à cette nouvelle classe de matériaux.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - YEFSAH S., Thèse de 3e Cycle, Limoges, 1979.
- 2 - GORDOVA M.R., KOUSNIETSOVA I.G. et POLOUBOJARINOV D.N.,  
Tr. Mosk. Klim. Teknol. Inst. (1973), 72, 82.
- 3 - KOMEYA K. et NODA F., Toshiba Review, (1974), 92, 13.
- 4 - SPIVAK I.I. et RYSTOV V.N. , IZV, AKAD, Nauk, SSSR.  
Neorg. Mater., (1977), 13, 97.
- 5 - SLACK G.A., G.E.C., Schenectady, New-York, communication  
privée.
- 6 - SAKAI T. et IWATA J.M., J. Mater. Sci., (1977), 12, 1659
- 7 - PROCHAZKA S. et BOBIK C.F., Sintering Prog., (1979), 13,  
321.
- 8 - GLANDUS J.C., PLATON F. et BOCH P., Mat. in Eng. Appli-  
cations (1979), 1, 243.
- 9 - KOMEYA K., INOUE H. et KUDO H., Japan Kokai, (1975), 75  
23411.
- 10 - KIEFFER R., WRUSS W. et WILLER B. - Rev. Int. Htés Temp.  
et Réfract., (1976), 13, 97.
- 11 - KOMEYA K. et NODA F. - Soc. Automot. Eng., (1974), 740237.
- 12 - KOMEYA K., TSUGE A., INOUE H. et SORI N. - Science of  
Ceramics, (1973), 6, p. XX.  
Honnef Deutsche Keramische Gesellschaft.
- 13 - TOKYO SHIBAURA ELECTRIC Co, Ltd - Brit. 1 103 633, 21  
Février 1968.
- 14 - NIIMI I., HASHIMOTO K., USHITANI K., SHIBATA MASASHI M.  
et TAKEDA Y. - Japan kokai, (1974), 74 126 707.

- 15 - FRENKEL Z., *Elektrochem.* (1913), 19, 361.
- 16 - SAMSONOV G.V. et DUBOVIK T.V., *Tsvetn. Metal.* (1962), 35, (3), 56.
- 17 - LONG G. et FOSTER L.M., *J. Amer. Ceram. Soc.* (1959), 42, (2), 53.
- 18 - YEFSAH S., *Thèse d'état*, Limoges, 1982.
- 19 - NABARRO F.R.N., *Phys. Soc. London*, (1948), 75.
- 20 - HERRING C., *J. Appl. Phys.* (1950), 21, 437.
- 21 - COBLE R.L., *J. Appl. Phys.* (1963), 34, 1679.
- 22 - MACKENZIE J.K. et SHUTTLEWORTH R., *Proc. Phys. Soc.*, (1949), 62, 833.
- 23 - MURRAY P., RODGERS E.P. et WILLIAMS A.E., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, (1960), 43, 55.
- 24 - SAKAI T. et IWATA M., *Jap. J. Appl. Phys.* (1976), 15, 537.
- 25 - WEERTMAN J., *J. Appl. Phys.* (1955), 26, 1213; (1957), 28, 1185.
- 26 - RAHAMAN M.N.A., RILEY F.L. et BROOK R.J., *J. Amer. Ceram. Soc.* (1980), 65, 648.
- 27 - SHERBY O.D. et BURKE P.M., *Prog. Mat.* (1967), 13, 325.
- 28 - NABARRO F.R.N., *Philos. Mag.* (1967), 16, 321.
- 29 - COBLE R.L., *J. Appl. Phys.* (1970), 41, 4798.
- 30 - COBLE R.L., *Sintering and related phenomena*, Ed. Kuczynski, Hooton et Gibbon, Gordon and Breach (1967), 329.
- 31 - Mc. CELLAND, *J. Am. Ceram. Soc.* (1961), 44, 526.
- 32 - BURTON B., *Trans. Technical Publications* (1977) Aedermannsdorf, Suisse, pp. 18-21, 68-78.
- 33 - COATH J.A. et WILSHIRE, *Ceramurgia Int.* (1977), 3, 103.
- 34 - TETARD D. et BILLY M., *25ème Congrès de la société de chimie physique, DIJON 1974* : Ed. P. BARRET Elsevier, Amsterdam, New-York et Oxford (1975), 512.

- 35 - ASHBY M.F., Surface science, 1972 (31), 498.
- 36 - Phase diagrams for ceramists - Am. Ceram. Soc., 1964.
- 37 - Mc CAULEY J.W., CORBIN N.D., Nitrogen Ceramics, NATO/ASI, Editor RILEY F., Brighton, 1981.
- 38 - RASSMUSSEN B.A., U.S. Nat. Teck. Inf. Serv., A.D. Dep. (1973), 770038/GA.
- 39 - COOPER C.F., GEORGE C.M., HOPKINS S.W.J. - Spec. Ceram. Proc. Symp. Brit. Ceram. Research Assoc., (1962), 49.
- 40 - BOISSON J., PLATON F., BOCH P., Ceramurgia, 1976, 2, 74.

