



**HAL**  
open science

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC, composite céramique pour la coupe : élaboration et caractérisations mécaniques

Djamal Djenkal

► **To cite this version:**

Djamal Djenkal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC, composite céramique pour la coupe : élaboration et caractérisations mécaniques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; Institut national polytechnique de Grenoble (INPG), 1996. Français. NNT : . tel-01744506

**HAL Id: tel-01744506**

**<https://hal.science/tel-01744506>**

Submitted on 27 Mar 2018

**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.

N° d'ordre : 145 TD

THESE

Présentée par

**Djamal DJENKAL**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**spécialité : Sciences et Génie des Matériaux**

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC,  
composite céramique pour la coupe :  
élaboration et caractérisations mécaniques**

Soutenue à Saint-Etienne le 14 juin 1996  
devant la Commission d'Examen

Président :	M. F. Le Maître	Professeur, Ecole Centrale de Nantes
Rapporteurs :	Mmes M. Desmaison-Brut A. Leriche	Maître de Conférences, Un. de Limoges Professeur, Univ. de Valenciennes
Examineurs :	Mme D. Goeriot MM JM. Chaix F. Thévenot	Maître de recherche, EMSE Chargé de recherches, ENSEEG Directeur de recherche, EMSE



N° d'ordre : 145 TD

THESE

Présentée par

**Djamal DJENKAL**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**spécialité : Sciences et Génie des Matériaux**

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC,  
composite céramique pour la coupe :  
élaboration et caractérisations mécaniques**

Soutenue à Saint-Etienne le 14 juin 1996  
devant la Commission d'Examen

Président :	M. F. Le Maître	Professeur, Ecole Centrale de Nantes
Rapporteurs :	Mmes M. Desmaison-Brut A. Leriche	Maître de Conférences, Un. de Limoges Professeur, Univ. de Valenciennes
Examineurs :	Mme D. Goeuriot MM JM. Chaix F. Thévenot	Maître de recherche, EMSE Chargé de recherches, ENSEEG Directeur de recherche, EMSE



<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Rappels bibliographiques.....</b>	<b>3</b>
<b>1 : L'oxynitruure d'aluminium <math>\gamma</math>.....</b>	<b>3</b>
<b>2 : Le composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math>.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 : Propriétés mécaniques à haute température du composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math> .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 : Comportement en frottement du composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math> ...</b>	<b>11</b>
<b>2.3 : Essais d'usinage avec des outils en composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math>..</b>	<b>11</b>
<b>3 : Le composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma\text{-SiC}</math> .....</b>	<b>12</b>
<b>4 : Renforcement et microfissuration .....</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre 2 : Techniques expérimentales</b>	<b>25</b>
<b>1: Techniques d'élaboration .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1 : Elutriation centrifugation .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2 : Mise en suspension.....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.1 : Conditions choisies .....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.2 : Discussion sur l'adsorption de l'ester phosphorique (données bibliographiques) .....</b>	<b>28</b>
<b>1.2.3 : Discussion sur l'adsorption de la polyvinylpyrrolidone (données bibliographiques) .....</b>	<b>29</b>
<b>1.2.4 : Tests de décantation .....</b>	<b>31</b>
<b>1.3 : Homogénéisation des barbotines .....</b>	<b>32</b>
<b>1.3.1 : Désintégrateur à ultrasons .....</b>	<b>32</b>
<b>1.3.2 : Homogénéisation au mélangeur à rouleaux .....</b>	<b>33</b>
<b>1.4 : Broyage par attrition .....</b>	<b>33</b>
<b>1.5 : Mise en forme .....</b>	<b>34</b>
<b>1.5.1 : Séchage .....</b>	<b>34</b>
<b>1.5.2 : Tamisage.....</b>	<b>34</b>
<b>1.5.3 : Compression à chaud .....</b>	<b>34</b>
<b>2 : Caractérisations physico-chimiques .....</b>	<b>36</b>
<b>2.1 : Granulométrie laser .....</b>	<b>36</b>
<b>2.2 : Microscopie électronique à balayage .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3 : Densité.....</b>	<b>36</b>
<b>2.4 : Diffraction des rayons X .....</b>	<b>37</b>
<b>2.4.1 : Structure cristallographique .....</b>	<b>37</b>

2.4.2 : Etalonnage de la quantité, composition et densité de l'AION $\gamma$ dans les composites .....	39
<b>2.5 : Caractérisations mécaniques .....</b>	<b>41</b>
2.5.1 : Module de Young .....	41
2.5.2 : Module de rupture .....	42
2.5.3 : Dureté Vickers .....	42
2.5.4 : Ténacité .....	43
<b>3 : Méthodologie de la recherche expérimentale .....</b>	<b>44</b>
3.1 : Généralités-Définitions .....	44
3.2 : Matrices d'expériences appliquées aux mélanges.....	44

## **Chapitre 3 : renforcement du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AION par SiC poudre .....**

<b>1 : Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>2 : Choix de l'alumine .....</b>	<b>51</b>
2.1 : Introduction .....	51
2.2 : Résultats .....	54
2.2.1 : Réactivité .....	54
2.2.2 : Propriétés mécaniques.....	56
2.2.3 : Microstructures.....	57
2.3 : Conclusion.....	61
<b>3 : Influence de la composition en AlN du mélange initial .....</b>	<b>61</b>
3.1 : Introduction .....	61
3.2 : Résultats .....	62
3.2.1 : Réactivité .....	62
3.2.2 : Propriétés mécaniques.....	63
3.3 : Conclusion.....	64
<b>4 : Traitement des poudres de SiC à l'acide fluorhydrique .....</b>	<b>65</b>
4.1 : Introduction .....	65
4.2 : Expériences .....	66
4.3 : Résultats et interprétations .....	66
4.4 : Conclusion.....	68
<b>5 : Broyage par attrition.....</b>	<b>69</b>
5.1 : Introduction .....	69
5.2 : Résultats et discussion.....	69
5.3 : Conclusion.....	73

<b>6 : Frittage sous pression de gaz .....</b>	<b>73</b>
6.1 : Introduction.....	73
6.2 : Protocole expérimental .....	74
6.3 : Résultats.....	75
6.4 : Conclusion .....	77
<b>7 : Propriétés mécaniques à haute température .....</b>	<b>77</b>
7.1 : Introduction.....	77
7.2 : Expérimentation .....	78
7.3 : Conclusion .....	81
<b>8 : Conclusion .....</b>	<b>81</b>

## **Chapitre 4 : Renforcement du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON par SiC plaquettes..... 85**

<b>1 : Introduction .....</b>	<b>85</b>
<b>2 : Mise au point de l'élaboration des composites .....</b>	<b>86</b>
2.1 : Composite obtenu à partir d'un lot centré sur 8 µm .....	86
2.1.1 : Comparaison de la réactivité et frittabilité des composites contenant de la poudre ou des plaquettes .....	86
2.1.2 : Orientation des plaquettes de SiC par pressage-filtration .....	87
2.1.3 : Propriétés mécaniques .....	88
2.2 : Broyage et tri des plaquettes.....	90
2.3 : Orientation des plaquettes par pressage.....	96
2.4 : Vitesse de refroidissement.....	100
2.4.1 : Introduction .....	100
2.4.2 : Résultats obtenus pour un composite contenant de la poudre de SiC .....	101
2.4.3 : Résultats obtenus pour un composite à plaquettes .....	103
<b>3 : Etude du renfort par mélanges de poudre/plaquettes de SiC .....</b>	<b>105</b>
<b>4 : Influence de la granulométrie des plaquettes et de la composition des matériaux .....</b>	<b>108</b>
4.1 : Introduction.....	108
4.2 : Plans d'expériences .....	108
4.3 : Résultats.....	109
4.3.1 : Influence de la taille des plaquettes sur la réactivité .....	110
4.3.2 : Propriétés mécaniques .....	110
<b>5 : Conclusion-Discussion .....</b>	<b>112</b>



<b>Chapitre 5 : Application du composite en frottement et en coupe .....</b>	<b>117</b>
<b>1 : Les tests de tribologie .....</b>	<b>117</b>
1.1 : Introduction .....	117
1.2 : Avant tests .....	117
1.3 : Problèmes liés au test .....	120
1.4 : Le test.....	123
1.5 : Résultats .....	125
1.5.1 : Essai céramique/acier .....	125
1.5.2 : Essai céramique/inconel .....	126
1.6 : Conclusion .....	130
<b>2 : Les essais de coupe.....</b>	<b>130</b>
2.1 : Introduction .....	130
2.2 : Essais effectués.....	131
2.2.1 : Essais mécaniques à chaud .....	132
2.2.2 : Usinage de l'acier Z38CDV5 .....	133
2.2.3 : Usinage de l'inconel 718 .....	135
2.2.3.1 : Usure en dépouille.....	137
2.2.3.1 : Usure en entaille .....	138
<b>3 : Conclusion .....</b>	<b>140</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>142</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>144</b>

# Introduction

Les outils de coupe céramiques sont développés car ils répondent à des besoins spécifiques d'usinage des matériaux à hautes performances mécaniques (aciers durs, superalliages) tout en permettant l'augmentation des vitesses de coupe donc des rendements (voir le développement de l'U.T.G.V. : usinage à très grande vitesse).

Depuis quelques années, le laboratoire Céramiques Spéciales de l'École des Mines de Saint Étienne a mené des études sur les composites  $Al_2O_3$ -AlON et  $Al_2O_3$ -AlON-SiC, visant à maîtriser la microstructure de ces matériaux (procédé de fabrication, ajouts de frittage, utilisation de carbure de silicium de différentes morphologies...). Ce présent travail s'inscrit dans cette optique et vise à approfondir la connaissance du système  $Al_2O_3$ -AlON-SiC, sous deux types de morphologies de renfort : poudres et plaquettes.

La présentation de notre étude s'articule sur un premier chapitre retraçant, au travers d'une revue bibliographique, les principaux acquis concernant le matériau ainsi qu'un rappel sur le phénomène de microfissuration attendu dans le composite triphasé, compte tenu de l'écart des coefficients de dilatation entre la "matrice"  $Al_2O_3$ -AlON et le renfort de carbure de silicium. La deuxième partie présente les techniques et méthodes expérimentales utilisées à l'occasion du travail de recherche proprement dit. Travail de recherche qui est, lui, développé dans les trois chapitres suivants en deux éléments concernant les morphologies poudres (chapitre 3) et plaquettes (chapitre 4) pour lesquelles nous avons exploré des pistes, tant au niveau de la composition que des étapes du procédé de fabrication, afin d'accroître les performances des composites et de comprendre le rôle du SiC en tant que renfort. Enfin, pour déterminer les potentialités d'application des matériaux optimisés, des essais de frottement et de coupe sur les deux types de composites sont présentés. Les essais de tournage ont été réalisés à l'École Centrale de Nantes, par L. Deflisque-Bonafous dans le laboratoire "Matériaux".

En ce qui concerne les essais de coupe, nous ne présenterons ici que certains résultats montrant l'intérêt des matériaux  $Al_2O_3$ -AlON-SiC par rapport à des outils commerciaux, pour l'usinage en tournage d'un acier Z38CDV5 et de l'inconel 718, les mécanismes de coupe et de dégradation des outils étant développés par L. Deflisque-Bonafous dans sa thèse.

<b>Chapitre 1 : Rappels bibliographiques.....</b>	<b>3</b>
<b>1 : L'oxynitride d'aluminium <math>\gamma</math>.....</b>	<b>3</b>
<b>2 : Le composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math>.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 : Propriétés mécaniques à haute température du composite</b>	
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math> .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 : Comportement en frottement du composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math> ....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 : Essais d'usinage avec des outils en composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma</math> ..</b>	<b>11</b>
<b>3 : Le composite <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma\text{-SiC}</math> .....</b>	<b>12</b>
<b>4 : Renforcement et microfissuration .....</b>	<b>14</b>

# Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

## 1 : L'oxynitride d'aluminium $\gamma$

En 1946 fut découvert qu'une nouvelle forme spinelle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pouvait être stabilisée à des températures dépassant les 1000 °C.

La phase observée était, pensait-on initialement, stabilisée par la présence d'ions  $\text{Al}^{2+}$  mais en 1959, Yamaguchi et Yanagida montrèrent que cette phase contenait également de l'azote et la placèrent de fait dans le système  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  (YAM59).

Ils observèrent également que la quantité d'azote dans ce spinelle était trop faible pour atteindre la composition  $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$  (50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50%  $\text{AlN}$ ).

Long et Foster démontrèrent l'existence de deux phases dans le diagramme  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  : un spinelle de type  $\gamma$  à environ 76 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et une phase quadratique  $\delta$  à environ 93 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ces deux phases  $\delta$  et  $\gamma$  ayant des structures analogues à celles des aluminés de transition  $\delta$  et  $\gamma$  formées par calcination des hydroxydes d'aluminium, notamment de la boehmite (LON61).

Collongues, Gilles et Lejus trouvèrent également ces phases  $\delta$  et  $\gamma$  avec la même composition en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la phase  $\delta$  (COL62). Ils en conclurent qu'il y a une gamme de compositions qui mène à la phase de type spinelle et que le paramètre de maille du spinelle varie avec la composition. Ils déterminèrent que la région d'homogénéité du spinelle s'étalait de 68 à 84 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Lejus observa qu'en-dessous de 1600 °C aucune réaction n'avait lieu dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  et que seulement au-dessus de cette température la phase spinelle pouvait être observée, la largeur du domaine de composition variant avec la température. Plusieurs valeurs différentes de compositions limites furent avancées pour ce domaine et pour des températures différentes, mais Lejus remarque que la sublimation de l' $\text{AlN}$  pour les températures élevées rend ces affirmations incertaines (LEJ62) (LEJ64) (LEJ63). Cette remarque est confortée par le fait que le paramètre de maille donné pour la frontière riche en  $\text{AlN}$  de ce domaine est la même pour 2000 °C que pour 1700 °C. Lejus donne la limite riche en alumine du domaine de l' $\text{AlON}$   $\gamma$ , pour 2000°C, à 86 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A cette même température la phase  $\delta$  semble être stable pour un mélange contenant 96 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette phase se décomposerait entre 1850 et 1900 °C en phase  $\gamma$  et en alumine  $\alpha$ . Une phase orthorhombique, notée  $\delta_0$ , fut découverte par Lejus et trouvée à des teneurs inférieures à 67 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En dessous de 1850 °C, elle se décomposerait en  $\text{AlON}$   $\gamma$  et  $\text{AlN}$ .

La figure 1 montre le diagramme complet établi par Lejus.

Deux nouvelles phases du système  $Al_2O_3-AlN$  sont introduites par Michel (MIC72) : une phase  $\Phi$  contenant environ 93 mol%  $Al_2O_3$  de laquelle seule une fiche non indexée de diffraction est donnée, et une phase monoclinique  $\Phi'$  contenant 83 mol%  $Al_2O_3$ . Selon Michel ces deux phases sont métastables.

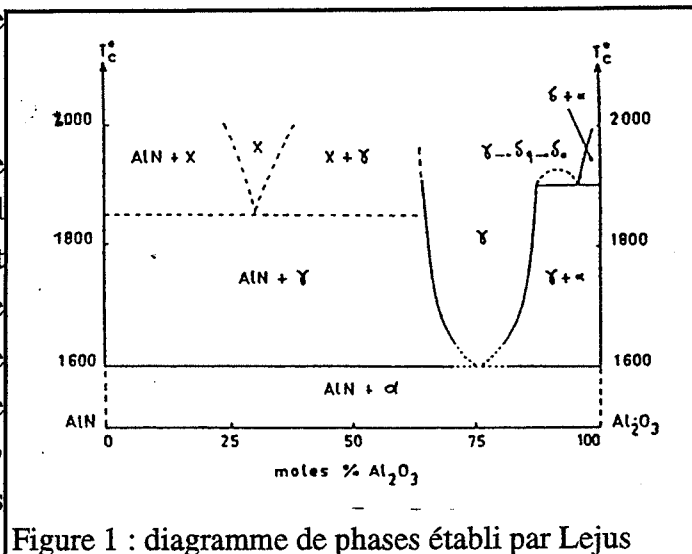


Figure 1 : diagramme de phases établi par Lejus

Gauckler et Petzow relient la phase X découverte par Lejus aux phases trouvées par Jack dans le système  $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$  (GAU77) (JAC76).

Il est conclu que la phase X de Lejus est composée de deux polytypes qui sont identifiés, sur la base d'espacements de distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ), comme étant 27R et 21R en notation de Ramsdell, ce qui correspond à  $Al_9O_3N_7$  (7AlN- $Al_2O_3$ ) et  $Al_7O_3N_5$  (5AlN- $Al_2O_3$ ).

Le diagramme de phases est révisé par Gauckler (figure 2).

Schwetz, Knoch et Lipp reportent aussi la phase 27R (SCH81).

Les polytypes furent un peu plus étudiés par Sakai (SAK78) (SAK82).

La présence des polytypes 27R et 21R fut confirmée et à de plus hautes températures que

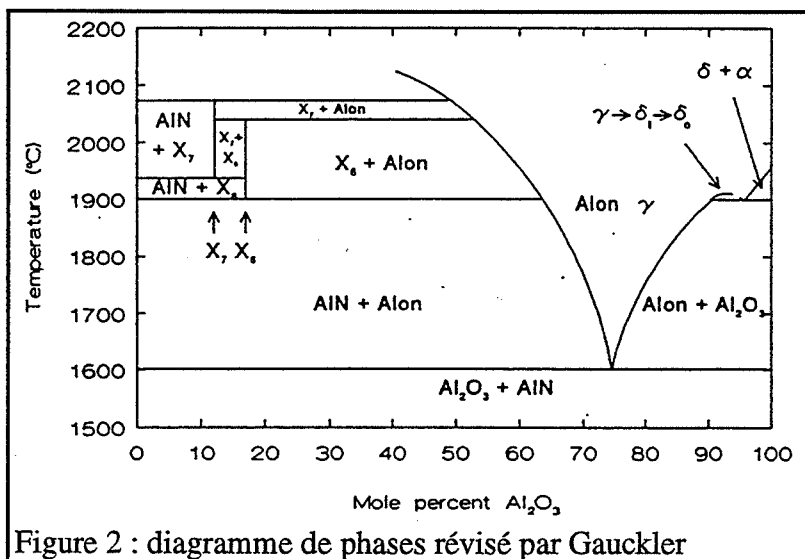


Figure 2 : diagramme de phases révisé par Gauckler

1900 °C, alors qu'à 2050 °C, des structures 2H $\delta$ , 16H et 12H furent découvertes également. 2H $\delta$  est une structure de type AlN avec une légère elongation du paramètre de maille selon l'axe c. Le rapport cation/anion de ce composé est quelque chose comme supérieur à 9/10 et se situe donc entre l'AlN (1/1) et la phase 27R (9/10).

Le 16H représente la formule  $Al_8O_3N_6$  (6 AlN- $Al_2O_3$ ) et le 12H celle de  $Al_6O_3N_4$  (4 AlN- $Al_2O_3$ ).

Le diagramme de phases construit par Sakai pour la région des polytypes du diagramme  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  est donné dans la figure 3. Dans les mélanges contenant plus de 70 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Sakai trouva une phase qu'il appela Y, qui, selon l'auteur, pourrait être identique à la phase  $\delta$ .

Bertram et Slack trouvèrent du 27R et une nouvelle phase 20H (8  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ ) qui complète le rang des polytypes m  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  avec  $4 \leq m \leq 8$  (BER79).

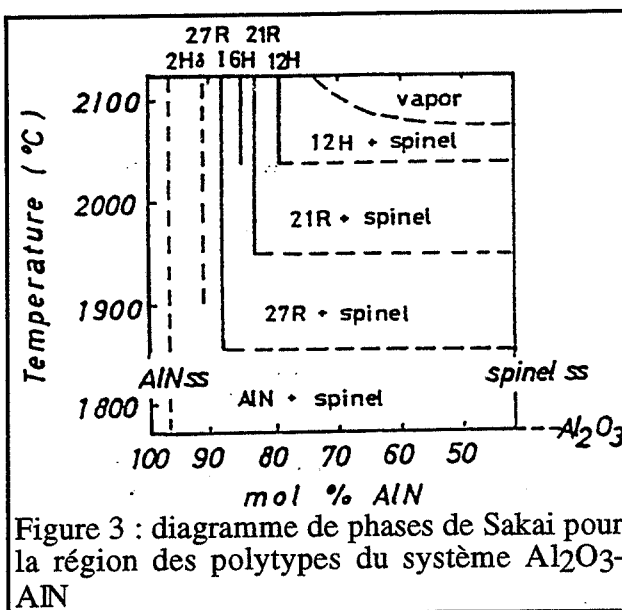


Figure 3 : diagramme de phases de Sakai pour la région des polytypes du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$

Le domaine des hautes températures de la partie riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fut déterminé sous balayage d'azote par Mc Cauley et Corbin, ils conclurent que le domaine de l' $\text{AlON } \gamma$  s'étendait de 60 à 73 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour toutes températures entre 1750 et 2000 °C (MAC79).

D'après ce diagramme la phase  $\text{AlON}$  semblait fondre de façon non congruente à environ 2050 °C. Du côté de l' $\text{AlN}$  du domaine de l' $\text{AlON } \gamma$ , des phases polytypes ou liquides furent trouvées, alors que du côté de l'alumine, seul un liquide était formé.

Avec ces résultats un nouveau diagramme de phases pour les hautes températures fut proposé qui est donné sur la figure 4.

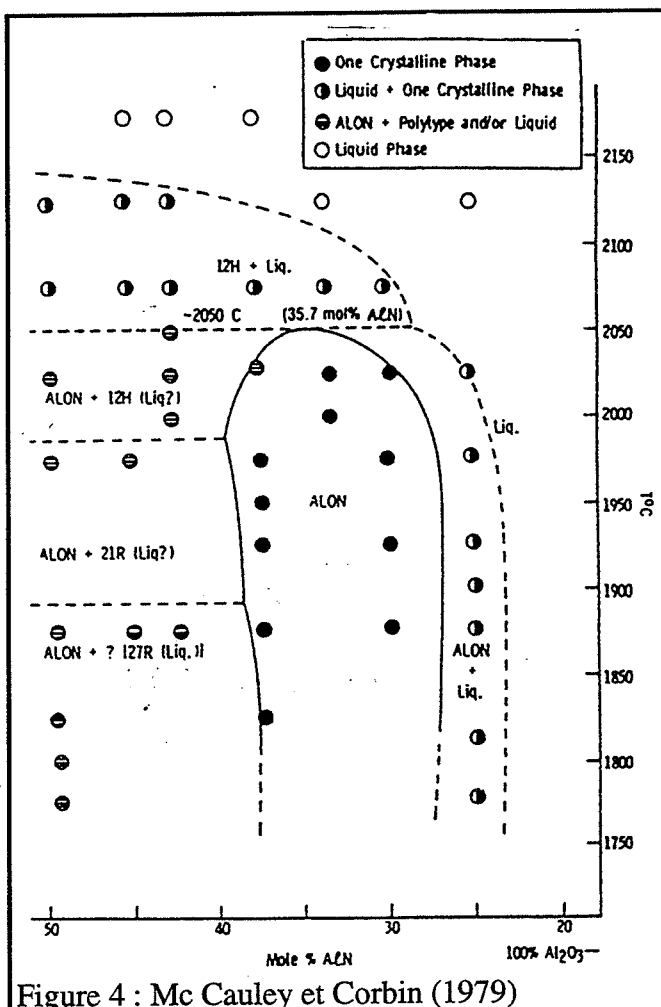


Figure 4 : Mc Cauley et Corbin (1979)

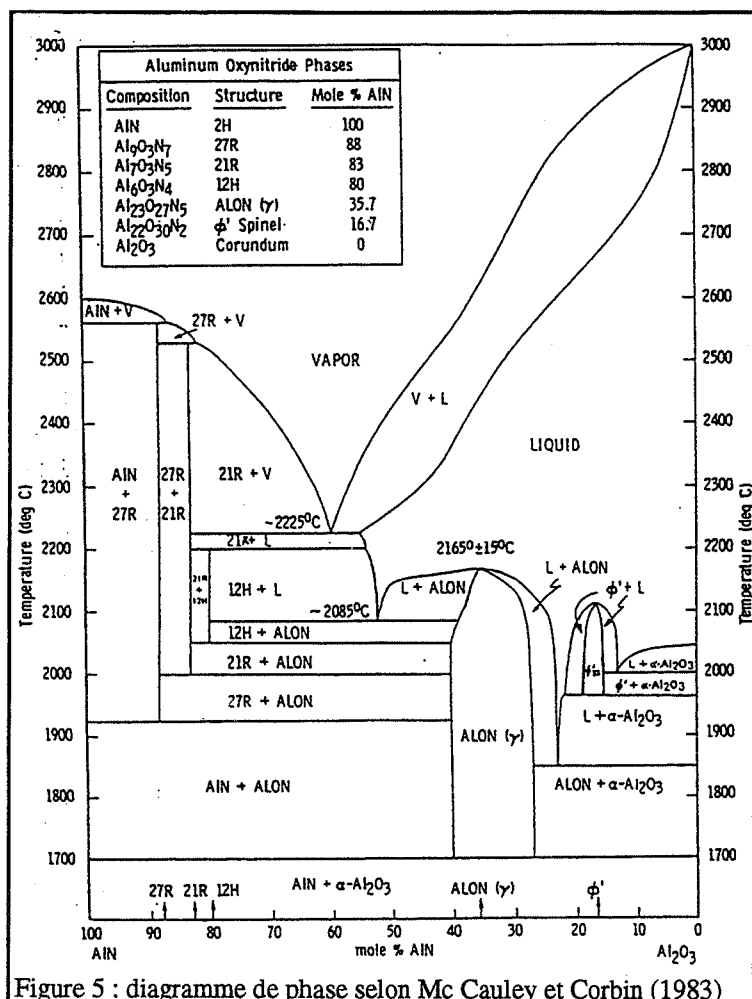


Figure 5 : diagramme de phase selon Mc Cauley et Corbin (1983)

Sur la base des mêmes expériences, un nouveau diagramme fut proposé en 1983 par Mc Cauley et Corbin (figure 5) pour une pression d'azote de 0,1 MPa sous balayage dans lequel quelques détails sont différents (MAC83).

La phase ALON présente maintenant une fusion congruente et le point de fusion est déplacé à 2165 °C. D'autre part, le domaine de démixtion entre la phase liquide et le domaine riche en alumine de l'ALON  $\gamma$  semble ne plus commencer entre 1750 et 1800 °C mais aux environs de 1850 °C. Ces différences semblent avoir été apportées non pas par des résultats expérimentaux mais par des considérations théoriques. Entre

également dans le diagramme, la phase ALON- $\Phi'$ , Michel avait établi que les phases métastables  $\Phi$  et  $\Phi'$  représentent des transformations de l'ALON  $\delta$  en ALON  $\gamma$  et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$ . Pour ces raisons, faire apparaître l'ALON- $\Phi'$  dans un diagramme d'équilibre de phases n'a pas de sens. La frontière de la région de stabilité de ALON  $\gamma$  à 1700 °C est horizontale pour indiquer que les auteurs ne furent pas à même de synthétiser de l'ALON à plus basses températures. Cependant ils prétendent que l'ALON est stable en-dessous de cette température de 1700 °C, les raisons de cette affirmation étant obscures.

Takebe et al déterminèrent la largeur de la région de stabilité de l'ALON à 1700 et 1800 °C. A 1700 °C l'ALON serait stable entre 68 et 72 mol% alors qu'à 1800 °C l'ALON serait stable entre 66 et 80 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TAK89). Ceci confirme les résultats de Lejus quant au respect de la variation de la largeur du domaine avec la température.

Certains auteurs affirment avoir prouvé la stabilité de ALON  $\gamma$  à des températures inférieures à 1600 °C. Cependant cela semble ne signifier que des échantillons complètement denses peuvent être conservés quelques heures à une température particulière sans obtenir autre chose dans les diagrammes de diffraction des rayons X que les pics de l'ALON  $\gamma$ , ou sans effet visible sur la microstructure.

Mais Lejus et Gilles rapportent qu'un échantillon d'AION  $\gamma$  chauffé dans un creuset graphite à 1400 °C fut transformé en  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  et AlN (LEJ62) (GIL65).

Sappei et al montre que de la poudre d'AION recuite en présence d'azote pendant 4 heures à 1400 °C est complètement transformé en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et AlN, Fievez et al rapporte que l'AION dans des composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AION est décomposé en  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  et AlN au-dessous de 1650 °C (SAP91) (FIE88)

On peut conclure de ces travaux que la phase AION  $\gamma$  est métastable en-dessous de sa température de formation (1600 à 1700 °C).

Dans l'AION  $\gamma$ , les ions aluminium occupent à la fois des sites octaédriques et tétraédriques. Pour de fortes teneurs en azote, l'aluminium a tendance à occuper la totalité des sites tétraédriques avant les sites octaédriques, conservant ainsi la coordination 4 du nitrure d'aluminium. Inversement de faibles teneurs en azote, privilégient les sites octaédriques conservant ainsi la coordination 6 de l'oxyde d'aluminium (LEJ64).

Villechoux a, en particulier, réalisé un affinement de diffraction neutronique de la structure d'un spinelle riche en azote de formule  $\text{Al}_{2,86}\text{O}_{3,43}\text{N}_{0,57}$  ( $2 \text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN) (VIL78). Cette étude montre que l'aluminium occupe entièrement les sites tétraédriques disponibles dans la maille. L'oxynitrure spinelle  $\gamma$  saturé en azote correspondant à la structure où tous les sites lacunaires de l'aluminium sont comblés " $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ " (50 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50 mol% AlN) ne semble pas avoir été isolé, il en existe pourtant une fiche ASTM indexée mais des doutes subsistent quant à la réalité de son existence.



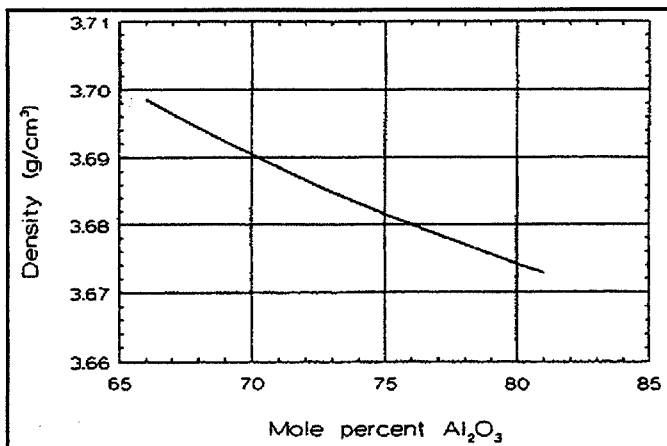


Figure 6 : évolution de la densité de l'AION  $\gamma$  par Mc Cauley (MAC83)

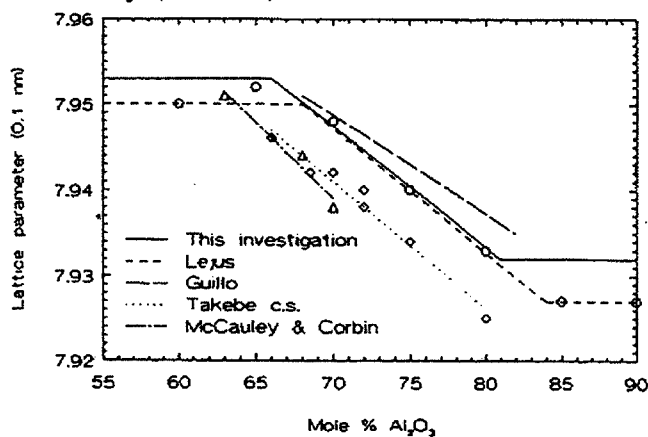


Figure 7 : comparaison des paramètres de maille de l'AION  $\gamma$  de la littérature recensés par Willems (WIL92)

Les auteurs de cette fiche, Rafaniello et Cutler, obtinrent un AION cubique par carboréduction d'alumine sous balayage d'azote. Cet AION présentait une densité de  $3,52 \text{ g/cm}^3$  et un paramètre de maille de  $7,91 \text{ \AA}$  (RAF81).

Les autres auteurs s'accordent pour affirmer que la densité de l'AION  $\gamma$  diminue avec l'augmentation de la teneur en alumine (figure 6), il en va de même pour le paramètre de maille (figure 7).

Les mesures de Rafaniello et Cutler ne coïncideraient donc pas avec leur estimation de la stoechiométrie de cet AION puisqu'il présenterait, d'après les valeurs de la littérature, une densité parmi les plus faibles recensées, et même en tenant compte du taux de densification de 95% dont ils font état.

## 2 : Le composite $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AION $\gamma$

Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN a principalement été étudié pour les qualités d'une de ses phases : l'AION  $\gamma$ . En plus des caractéristiques classiques que présentent la plupart des céramiques (légèreté, bonne tenue à la corrosion, résistance à haute température...), il peut être transparent aux rayonnements visibles et infrarouges.

L'AION  $\gamma$  apparaît également dans les études où l'alumine est utilisée comme ajout de frittage du nitrure d'aluminium, et, finalement, dans le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AION qui a comme nous le verrons plus loin des propriétés très attrayantes.

## 2.1 : Propriétés mécaniques à haute température du composite $Al_2O_3$ -AION $\gamma$

Il est possible d'élaborer des matériaux biphasés  $Al_2O_3$ -AION  $\gamma$ , par frittage réactif de mélanges  $Al_2O_3$ -AION. D. Goeuriot s'est particulièrement intéressée aux propriétés de composites, avec des teneurs allant jusqu'à 40 vol% en AION  $\gamma$ , avec des alumines de sources diverses (DGO87). Ils présentent des propriétés intéressantes notamment du point de vue du comportement mécanique à chaud (maintien voire accroissement de ces propriétés à hautes températures) et de résistance au frottement (PGO90) (TRA85) (TRA86).

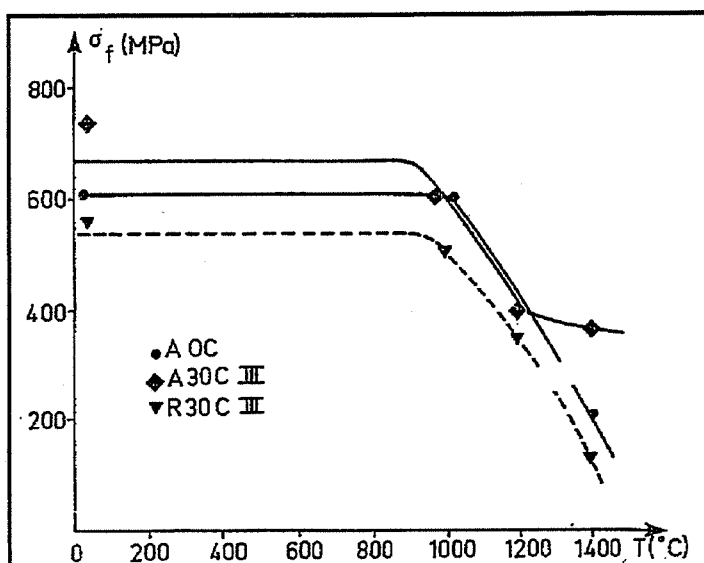


Figure 8 : résistance mécanique à chaud d'après D. Goeuriot (A = alumine A6Z, R = alumine RC172DBM, 0 ou 30 = vol% AION, C = compression à chaud, III = atomisation)

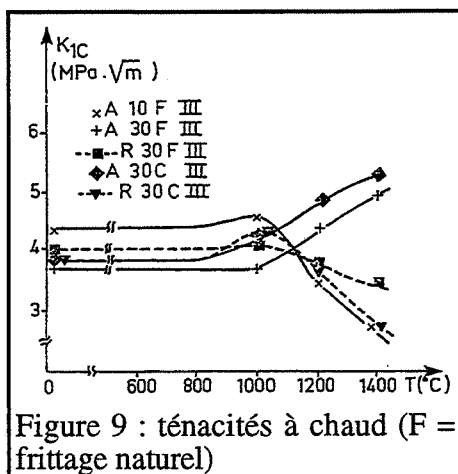


Figure 9 : ténacités à chaud (F = frittage naturel)

Ainsi D. Goeuriot note que la présence d'AION  $\gamma$  dans les composites à base d'alumine EXAL ralentit de façon spectaculaire la chute de la résistance à la rupture de l'alumine au delà de 1200 °C et que celle-ci demeure fragile même à 1400°C (figure 8). La ténacité est elle-même maintenue, voire augmentée à haute température (figure 9).

Cet effet de "renforcement" des propriétés mécaniques à chaud se produit pour des teneurs supérieures à 20 vol% de phase spinelle, ceci quels que soient les modes de broyage des poudres (planétaire ou attrition) et de

frittage.

Par contre les matériaux élaborés à partir d'une alumine de type BAYER voient leur résistance mécanique chuter au delà de 1000 °C, il en va de même pour leur ténacité.

Même si la signification mécanique du facteur d'intensité de contrainte ( $K_{Ic}$ ) peut être mise en doute à haute température, il faut remarquer le comportement relatif des composites par rapport à celui de l'alumine seule.

Cet effet de l'AlON sur les propriétés mécaniques à chaud s'expliquerait par la microstructure particulière des composites, qu'un faciès de rupture à chaud permet de révéler : la phase oxynitride apparaît sous forme de petits grains présents aux points triples et aux joints de grains de la matrice d'alumine (photo 1). Dans certains joints, on observe aussi des "bourrelets" de la phase  $\gamma$ . Le maintien de la résistance à la rupture à chaud serait dû au blocage du glissement des grains d'alumine par l'AlON. Le maintien de la ténacité serait, quant à lui expliqué par une microplasticité au niveau de la phase intergranulaire permettant la relaxation des contraintes mécaniques. Une teneur minimale en phase dispersée est nécessaire pour obtenir ces effets (20 vol%). Les propriétés à chaud ne sont pas maintenues dans le cas où les échantillons sont élaborés à partir d'une alumine BAYER.

Les impuretés (Na, Ca, Mg...) en quantité beaucoup plus importante que dans l'alumine EXAL, forment des phases à plus bas point de "ramollissement" aux joints de grains. La chute du  $\sigma_F$  observée est due à la

faible viscosité de ces phases et elle s'accompagne d'une importante plasticité macroscopique observée sur les courbes charge-déformation (à 1400 °C). De même, le glissement des grains l'emportant sur la relaxation plastique, l'énergie de rupture est donc diminuée, d'où la chute rapide de la ténacité à haute température.

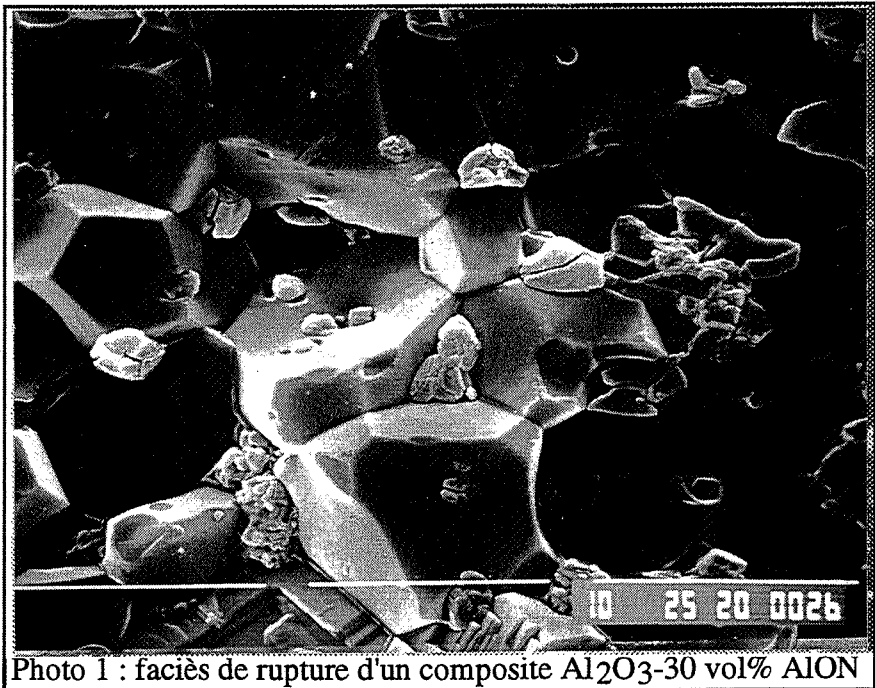
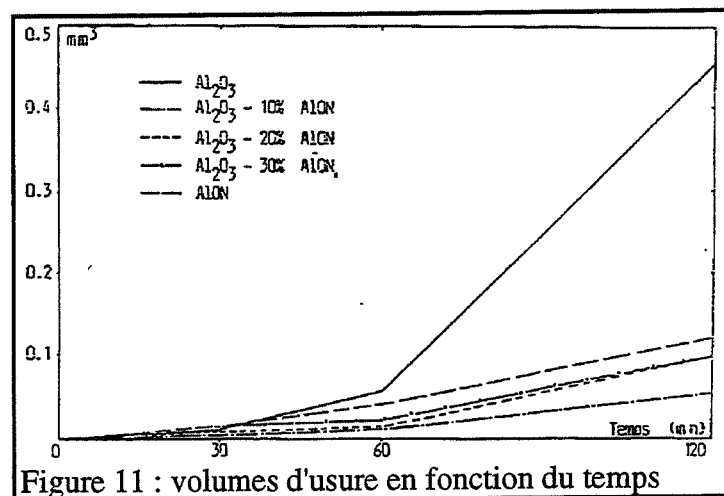
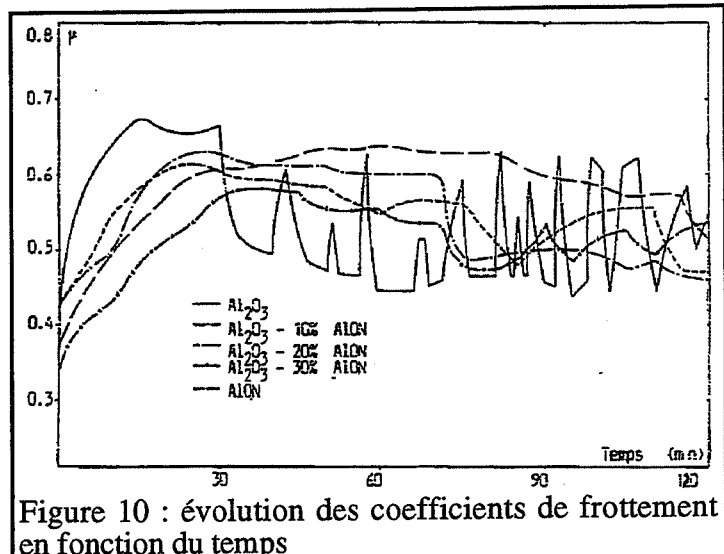


Photo 1 : faciès de rupture d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30 vol\% AlON}$

## 2.2 : Comportement en frottement du composite $Al_2O_3$ -AlON $\gamma$

Des essais de frottement dans l'eau ont été réalisés sur un cylindre en acier 100C6 trempé et revenu (dureté 64 HRC) et des plaques en céramique (alumine, AlON et alumine-AlON). Le coefficient de frottement pour l'alumine seule a une évolution périodique, ceci serait dû à la formation puis à l'élimination d'un transfert (figure 10). Ce phénomène est inexistant pour l'oxynitride d'aluminium  $\gamma$  et les composites compte tenu de la faible quantité de transfert produite lors du frottement de ces matériaux. Une teneur de 10 vol% d'AlON  $\gamma$  suffit pour diminuer fortement l'usure de l'alumine, l'augmentation du taux de phase  $\gamma$  ensuite, a peu d'influence sur ce phénomène (figure 11). Cette propriété est quasiment indépendante de la nature de l'alumine de base et du procédé d'élaboration. La présence d'AlON  $\gamma$  freinerait la fissuration aux joints de grains et l'arrachement des grains ralentissant ainsi l'endommagement et le transfert métal-céramique.



## 2.3 : Essais d'usinage avec des outils en composite $Al_2O_3$ -AlON $\gamma$

Des essais de tournage ont été réalisés avec des outils en aluminalon (alumine 80 vol%-AlON  $\gamma$  20 vol%) dopés ou non avec diverses teneurs de  $Y_2O_3$  (FIE91). Ces essais ont été faits contre un alliage NC19FeNb (dureté 380-450 HB).

Ils montrent que le composite  $Al_2O_3$ -AlON  $\gamma$  peut rivaliser avec un outil de coupe  $Al_2O_3$ -TiC (SH20F Feldmühle), dans les conditions utilisées ( $v = 160$  m/min,  $f = 0,2$  mm/t,  $a = 1,5$

mm, essais lubrifiés). Le dopage par  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pour le taux élevé de 3,3 mol% testé, n'est pas favorable à la durée de vie de l'outil.

L'ajout d'oxyde d'yttrium, bien que permettant d'atteindre des taux de densification plus élevés, a une forte influence sur la dispersion des grains, ceux-ci ont tendance à coalescer et à croître, de plus l'oxyde d'yttrium conduit à la formation d'yttrigrenats plus ou moins amorphes et fusibles entre 1700 et 1750 °C;

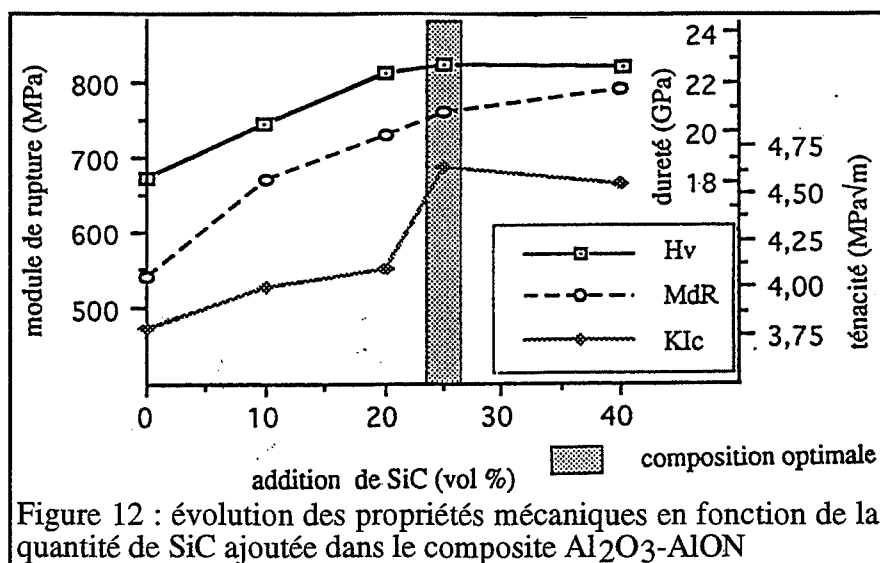
Ainsi l'apport d'une meilleure densification sur les propriétés mécaniques se trouve contredite par une microstructure plus grossière.

### 3 : Le composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma\text{-SiC}$

Un renforcement de ce composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma$  pouvant être obtenu par incorporation d'une troisième phase telle que le carbure de silicium, Espérance a développé ce matériau triphasé en même temps qu'une revue de la plupart des mécanismes de renforcement liés à trois morphologies différentes de l'agent de renfort (ESP92).

Ces travaux aboutirent à la définition d'un optimum de composition relatif aux propriétés mécaniques du matériau pour le composite renforcé par de la poudre de SiC (figure 12), ainsi qu'à l'établissement d'une gamme de performances pour des matériaux constitués de plaquettes et de trichites de SiC.

Concernant le composite à poudre de SiC, Espérance montre qu'à surface spécifique égale, la variété cristallographique du carbure de silicium n'a que peu d'influence sur la formation de l'oxynitride. Si la poudre est très fine, le taux de spinelle visé n'est jamais atteint en relation avec l'introduction de silice qui induit la formation de phases  $\text{SiAlONs}$ .



Des essais d'usure, du même type que ceux réalisés par D. Goeuriot sur le biphasé  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON } \gamma$ , permirent de valider le choix de l'optimum de composition, en effet le meilleur

comportement était observé pour une composition  $Al_2O_3$  64 vol%-AlON  $\gamma$  16 vol%-SiC 20vol%.

De plus le mécanisme de renforcement le plus actif est la microfissuration induite sous contrainte mais ce mécanisme implique une taille minimale des particules de renfort. Nous reviendrons sur ce fait au paragraphe 4.

Composite à trichites	ATO <sub>max</sub>	AMM <sub>max</sub>	TAH <sub>max</sub>
$\sigma_F$ (MPa)	430 ± 50	860 ± 25	950 ± 100
défaut critique ( $\mu m$ )	35,2	10	7
$K_{Ic}$ MPa $\sqrt{m}$	4,7 ± 0,3	4,5 ± 0,3	4,3 ± 0,3

Tableau : récapitulation des meilleurs composites à "whiskers" pour des trichites de différentes provenances : ATO<sub>max</sub>, AMM<sub>max</sub> et TAH<sub>max</sub> représentent les meilleures propriétés obtenues avec, respectivement, les trichites ATOCHEM (France), AMERICAN MATRIX (USA) et TATEHO (Japon)

Les trichites (voir tableau) ont été une voie de recherche abordée par Espérance mais non menée au développement de l'étude du renfort par la poudre. La raison en est que la nocivité de ce produit empêche sa manipulation sans mesures de sécurités contraignantes (élaboration en boîte à gants en voie "toute humide", risques de contamination du matériel...). Néanmoins les travaux effectués ont permis de mettre en évidence des problèmes liés à la dispersion des amas de trichites ce qui nuit de façon importante aux propriétés mécaniques du matériau. Elles représentent pourtant un potentiel de renforcement important mais exigent la maîtrise du procédé d'élaboration et du contrôle de la cohésion de leur interface avec la matrice. En effet, une interface trop cohésive due à un oxynitride vitreux SiAlON ne permet pas d'activer les mécanismes de renforcement.

Ces modes de renforcement actifs et attendus avec les trichites sont la déviation de fissure et les mécanismes de pontage-déchaussement ("bridging" et "pull-out").

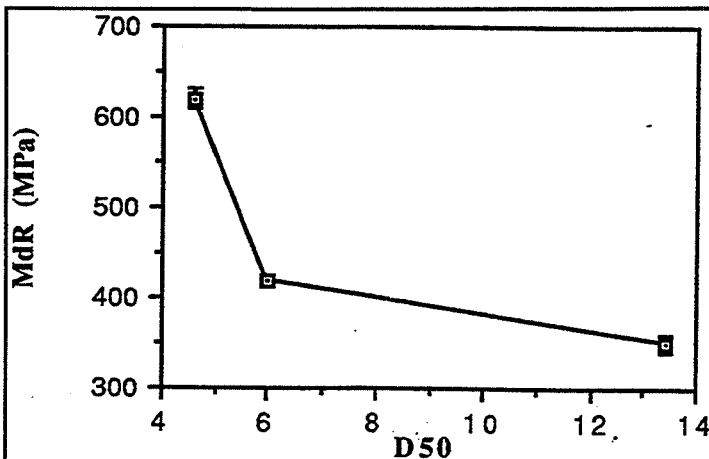


Figure 13 : évolution du  $\sigma_F$  avec la taille moyenne des plaquettes (d50), pour les échantillons frittés à 1760°C

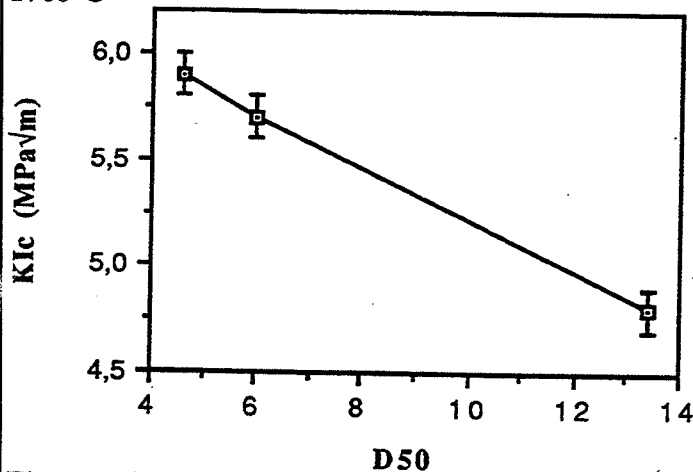


Figure 14 : évolution de la ténacité avec la taille moyenne des plaquettes (d50), pour les échantillons frittés à 1760°C

L'étude des plaquettes enfin a permis de mettre en évidence quelques difficultés d'élaboration (élimination des défauts de "voûte") mais une nette supériorité des résultats obtenus du point de vue de la ténacité sur les autres morphologies. Espérance a d'ailleurs pu observer des mécanismes de pontage, déchaussement et déviation de fissure qui participent de l'effet de renforcement

En nous basant sur ces résultats nous avons tenté d'améliorer les propriétés générales du matériau triphasé dans l'optique de la réalisation d'outils de coupe performants.

Nous nous sommes cantonnés à l'étude des seules poudres et plaquettes de SiC en tant que renfort, pour des raisons de nocivité et de mise en oeuvre délicate des trichites, les performances de ce dernier matériau n'ayant pas donné, de plus, toute satisfaction notamment en ce qui concerne l'accroissement de ténacité.

## 4 : Renforcement et microfissuration

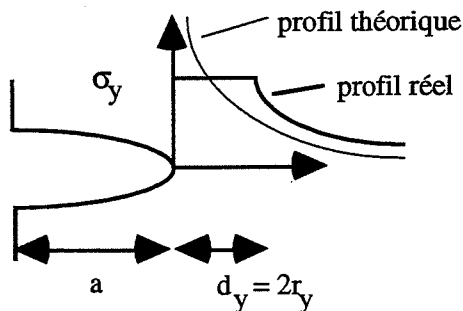
Parmi les mécanismes de renforcement des composites céramiques, la microfissuration est celui pouvant être le plus fréquent dans le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON γ-SiC du fait de la différence des coefficients de dilatation entre la matrice et le renfort ( $\alpha_{Al_2O_3} \approx \alpha_{AlON} \approx 8.10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{SiC} \approx 4,5.10^{-6} K^{-1}$ ). Nous développerons ici des aspects en complément de ceux exposés par Espérance.

Dans les matériaux métalliques, si  $\sigma_y$  est la limite élastique, Irwin avait postulé la création, en amont de fissure, d'une zone de déformation plastique de forme cylindrique de rayon  $r_y$ .

Déduit à partir de considérations physiques, le terme  $r_y$  introduit dans l'expression corrigée

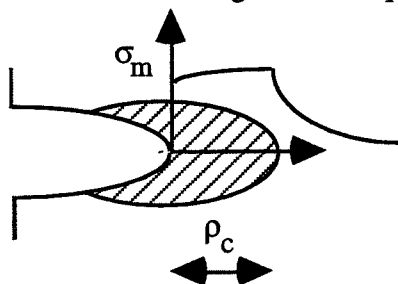
de la ténacité (a devient a +  $r_y$ ), a pour expression en déformation plane :  $r_y = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_{II}}{\sigma_y} \right)^2$ .

On remarque sur la figure que la contrainte prend en théorie une valeur infinie pour  $r$  tendant vers zéro.



C'est la raison pour laquelle d'autres modèles furent proposés pour rendre compte de l'état de contrainte en fond de fissure.

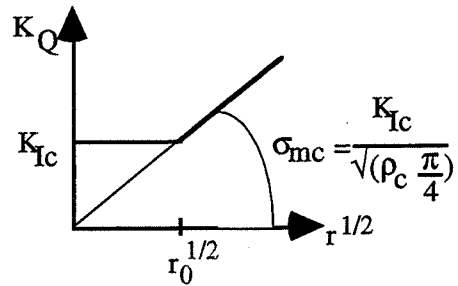
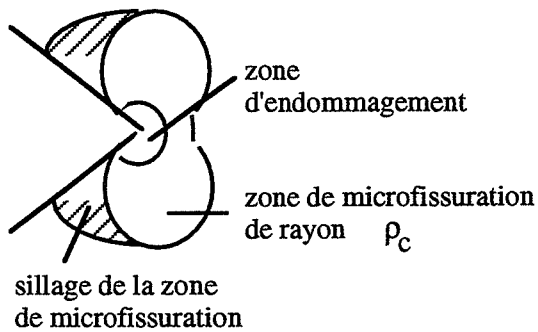
C'est ainsi que Buresch proposera un modèle pour les matériaux céramiques qui ne présentent pas de déformation plastique (BUR77) (BUR78). Ce modèle fait intervenir en fond de fissure une zone d'endommagement ("process zone") similaire à celle de déformation plastique rencontrée pour les métaux, de rayon  $\rho$ . Dans cette zone de taille très supérieure à celle des grains, il existe une contrainte constante,  $\sigma_{mc}$ , qui correspond à la contrainte nécessaire pour fissurer soit au travers des grains soit au travers des joints de grains. Cette contrainte dépend de la résistance intrinsèque du matériau et des contraintes résiduelles essentiellement d'origine thermique.



Cette zone a une taille proportionnelle au rayon de fond d'entaille et supporte une contrainte moyenne  $\sigma_m$  qui correspond à la valeur moyenne de la contrainte de traction exercée perpendiculairement au plan de propagation de la fissure. Lorsque cette contrainte atteint la valeur critique  $\sigma_{mc}$  sur un volume critique, l'instabilité est atteinte et la fissure se propage.  $K_{Ic}$  est alors donné par  $K_{Ic} = \frac{\sigma_{mc}}{2} \sqrt{\pi \rho_c}$ .

Les grandeurs  $\rho_c$ ,  $\sigma_{mc}$  et  $K_{Ic}$  sont considérées comme des caractéristiques du matériau. Dans le cadre de ce modèle, Buresch a établi des critères d'applicabilité des concepts de mécanique linéaire élastique de la rupture. Ce sont des conditions géométriques de l'entaille qui garantissent, en cours de rupture, un volume d'endommagement limité par rapport au volume de l'échantillon.





$$r > r_0, \rho > \rho_c, K_Q > K_{Ic}$$

$$r = r_0, \rho = \rho_c, K_Q = K_{Ic}$$

$$r < r_0, \rho = \rho_c, K_Q = K_{Ic}$$

Un autre type de modèle, dit d'endommagement total a été développé par Bui, il stipule que dans une zone de part et d'autre de la fissure, la contrainte moyenne supportée par le matériau est nulle, lorsque la fissure se propage le matériau passe dans son voisinage de son état initial à un état totalement fissuré et donc relaxé (BUI78). La présence de cette zone de microfissuration permet d'augmenter la ténacité de certaines céramiques si l'on sait la contrôler.

Pour mesurer la ténacité des matériaux, il faut créer une fissure dans une éprouvette et mesurer la résistance à sa propagation. Des problèmes peuvent se surajouter tels que le rapport de la taille du défaut à l'épaisseur de l'éprouvette ou bien par rapport à la microstructure voire même les contraintes internes créées lors de l'usage.

Malgré ces problèmes, Rice et al ont montré que l'évolution de l'énergie de rupture avec la taille moyenne des grains présente un maximum associé à la contribution optimale des contraintes internes (RIC81) (RIC81b). Ils illustrent le fait que dans les matériaux polycristallins de forme cristallographique anisotrope (non-cubique), il existe des contraintes internes causées par les différents coefficients de dilatation selon les différentes orientations que peuvent prendre les grains entre eux. Ces contraintes conduisent à l'observation d'un maximum d'énergie de rupture pour une microstructure de taille de grains donnée.

L'énergie de rupture est décrite comme la contribution de deux termes : l'un propre à la propagation de la fissure primaire seule, l'autre caractéristique de l'énergie absorbée par la microfissuration  $\gamma_\mu$ .

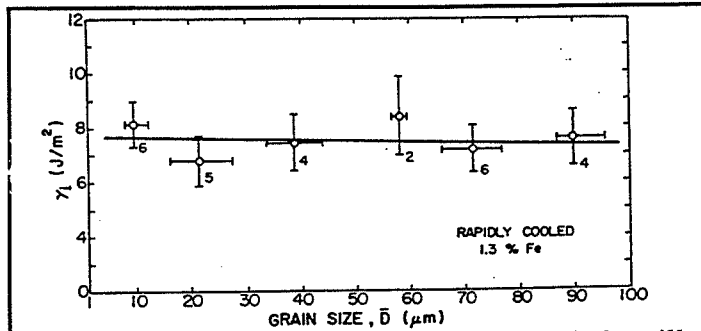


Figure 15 : énergie de fissure en fonction de la taille des grains pour Fe<sub>0,94</sub>O (maille cubique) selon Rice

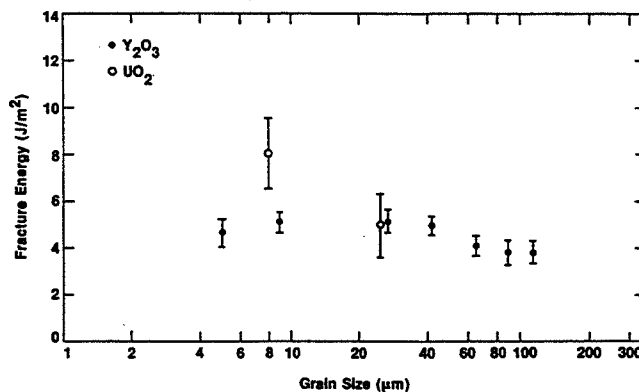


Figure 16 : énergie de fissure en fonction de la taille des grains pour d'autres matériaux "cubiques" selon Rice

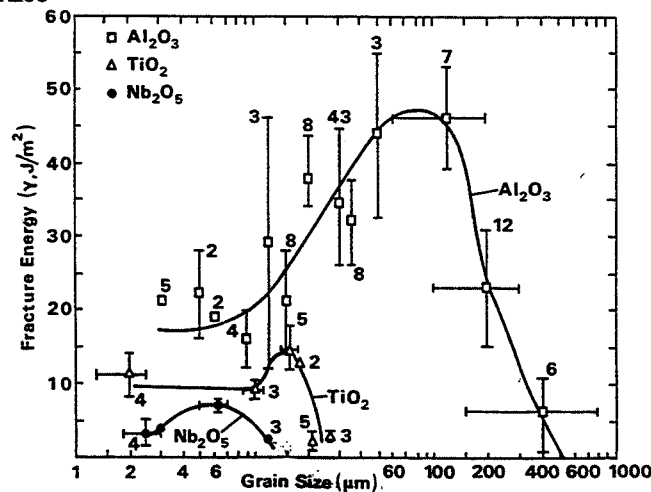


Figure 17 : énergie de fissure en fonction de la taille des grains pour des matériaux non-cubiques selon Rice

$$\text{Soit } \gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{\bar{d}}{d_c}\right) + \gamma_\mu \text{ où } \gamma_0$$

représente l'énergie de surface du matériau polycristallin en l'absence de microfissuration et  $\gamma_\mu$  est la contribution de la microfissuration à l'énergie de rupture.  $\bar{d}_c$  est la taille moyenne des grains induisant la microfissuration spontanée,  $\bar{d}$  est la taille moyenne des grains. Les auteurs établissent une forme analytique de  $\gamma_\mu$  basée sur des considérations simples. Le terme  $\gamma_\mu$  rend compte des effets opposés de l'intensification de la microfissuration et de la diminution de la contribution extérieure à cette microfissuration en fonction également de la taille des grains, Rice et Pohanka ayant postulé que la taille moyenne des grains pour l'obtention de la microfissuration spontanée pourrait s'écrire  $\bar{d}_c = \frac{12E\gamma_b(1-\nu)}{\sigma_i^2}$ ,  $\gamma_b$  est

l'énergie de rupture du joint de grain,  $\sigma_i$  est la contrainte interne résiduelle (RIC79). Cette expression rend compte de la limitation de comportement, que font les auteurs, de la rupture du matériau microfissuré de façon spontanée à celle du joint de grain. Ils déterminent que la taille moyenne de

grains pour avoir un renforcement optimal se situe à  $\bar{d}_m = \frac{\bar{d}_c}{4} = \frac{3E\gamma_b(1-\nu)}{\sigma_i^2}$ . Bien

évidemment cette modélisation ne peut être envisageable que pour un matériau monophasé, de plus il est à remarqué qu'aucun coefficient d'anisotropie n'est pris en compte dans la formulation. Néanmoins ils parviennent à modéliser le comportement observé pour des matériaux d'anisotropie limitée.

D'autres études furent développées sur le même phénomène de microfissuration mais à partir d'une dispersion de particules dans une matrice polycristalline de nature différente.

Selsing établit les expressions analytiques des contraintes obtenues autour d'une unique inclusion dans une phase vitreuse (SEL61). La déformation globale étant engendrée par des contraintes d'origine thermique :  $\Delta R = R \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T$ ,  $\Delta\alpha$  est la différence existant entre les coefficients de dilatation de la matrice et de la particule,  $\Delta T$  est la différence de température entre la température ambiante et la température de relaxation de toutes les contraintes (pour un verre on l'assimile au  $T_g$ , pour une céramique c'est la température d'apparition de la première plasticité ou en général la température d'activation de tout phénomène de relaxation)

$$\text{ainsi } \Delta R = R \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T = P \cdot R \left( \frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p} \right) \text{ et } P = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}}$$

Bien que P soit indépendant de la taille de la particule, la microfissuration spontanée ne peut apparaître qu'à la condition que l'énergie élastique emmagasinée soit supérieure à l'énergie d'initiation d'une surface de rupture.

Davidge et Green établissent une formulation de la taille critique d'inclusion pour l'obtention de la microfissuration spontanée (DAV68).

$$R_c = \frac{8\gamma_s}{P^2 \left( \frac{1 + \nu_m}{E_m} + \frac{2(1 - 2\nu_p)}{E_p} \right)}$$

En substituant à P l'expression développée par Selsing, on obtient :

$$(1) R_c = \frac{4\gamma_s \left( \frac{1 + \nu_m}{2} + \frac{E_m}{E_p} (1 - 2\nu_p) \right)}{E_m (\Delta\alpha \cdot \Delta T)^2}$$

On sait d'après le critère énergétique de Griffith, qu'à la rupture :  $G_{Ic} = 2\gamma_s$ .

On sait d'autre part qu'en contrainte plane on a  $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E}$  d'où

$$R_c = \frac{2K_{Ic}^2 \left( \frac{1 + \nu_m}{2} + \frac{E_m}{E_p} (1 - 2\nu_p) \right)}{(E_m \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T)^2}, \text{ mais l'on préjuge ici de la forme de la fissure à front}$$

plan.

C'est pourquoi Magley réécrit cette formule de la façon suivante :

$$(2) R_c = \frac{\eta K_{Ic}^2 \left( \frac{1 + \nu_m}{2} + \frac{E_m}{E_p} (1 - 2\nu_p) \right)}{(E_m \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T)^2} \text{ où } \eta \text{ varie de } 2 \text{ à } 8 \text{ (MAG90).}$$

Espérance a réalisé ce calcul pour un  $\gamma_s$  pris à  $25 \text{ J/m}^2$  puis un  $K_{Ic}$  de la matrice de  $3,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  : il trouve des rayons critiques respectifs  $R_c = 17 \mu\text{m}$  (1) et  $R_c = 15 \mu\text{m}$  (2) (pour  $\eta = 2$ ).

Le passage d'une unique inclusion à une dispersion de renforts de SiC déplace la taille de ce rayon critique vers des valeurs moins élevées et la dispersion granulométrique de ce même renfort influence l'intensité et la répartition des sites de microfissuration.

Enfin la morphologie du renfort permet de modifier la configuration du champ de contrainte autour de chaque particule et joue en quelque sorte un rôle identique à celui de la dispersion granulométrique avec la possibilité supplémentaire d'une texturation.

Le passage de la microfissuration induite sous contrainte à la microfissuration spontanée généralisée se réalise par la simple extension de la zone de microfissuration à tout le matériau à partir de la fissure : la hauteur  $h$  de la "process zone" augmente jusqu'à l'infini en fonction de la taille de grains du renfort.

Evans et Faber proposent deux limites de la taille des grains renforçant une matrice céramique :  $R_{\min} = \frac{17\gamma_s}{E_m (3 \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T)^2}$  et  $R_{\max} = \frac{40\gamma_s}{E_m (3 \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T)^2} = R_c$ .

$R_{\min}$  est la taille minimale du grain qui initie une microfissuration induite sous contrainte et donc un renforcement ( $h = 0$ ).

$R_{\max}$  est la taille critique au delà de laquelle on observe la microfissuration spontanée généralisée ( $h = \infty$ ) (EVA81).

Dans le cas de notre matériau, et en se basant sur les calculs réalisés par Espérance, on devrait donc observer une augmentation de ténacité pour les tailles de grains :  $R_{\min} = 7 \mu\text{m}$  (avec  $R_{\max}$  obtenu par (1)) et  $R_{\min} = 6 \mu\text{m}$  (avec  $R_{\max}$  obtenu par (2)). Ces résultats ne donnent qu'une indication de l'ordre de grandeur de la taille optimale recherchée des particules mais on voit d'ores et déjà que le champ de recherche est limité (entre 6 et 17  $\mu\text{m}$ ).

Evans résume dans la figure 18 les phénomènes attendus en fonction de la nature de l'inclusion du point de vue du renforcement, notons que celle-ci n'intervient pas seulement par la simple différence de coefficient de dilatation mais également par ses propriétés mécaniques intrinsèques propres (EVA82).

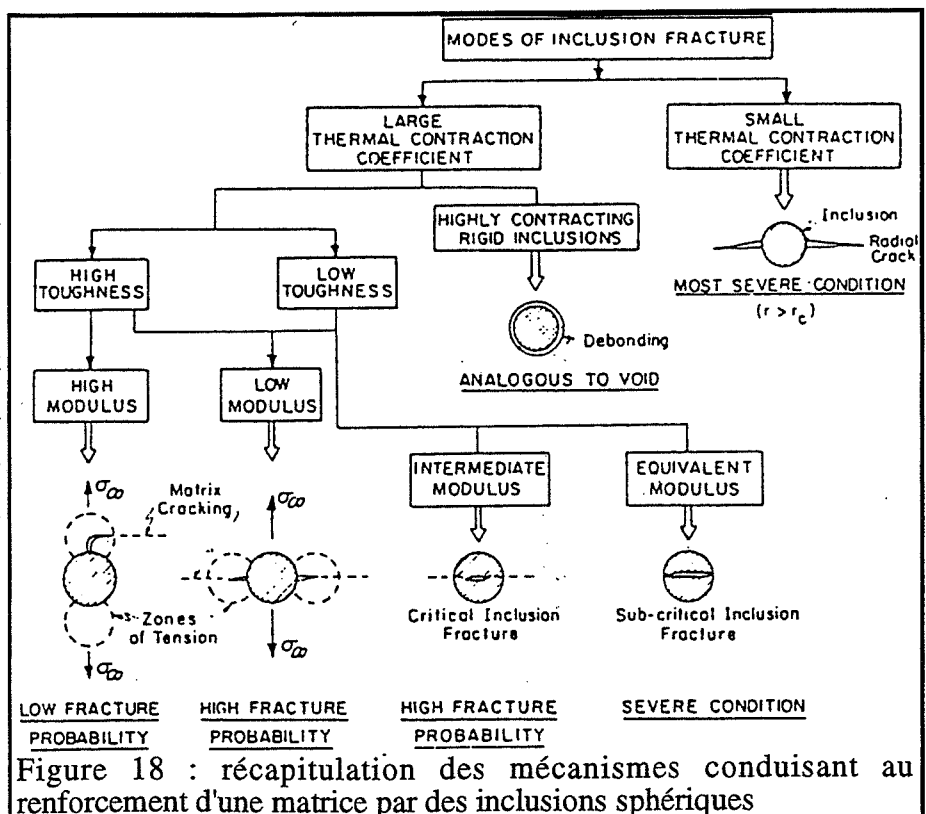


Figure 18 : récapitulation des mécanismes conduisant au renforcement d'une matrice par des inclusions sphériques

- (BER79); 5  
BERTRAM S.F. et SLACK G.A.  
"Al<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>9</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>, Two Repeated-Layer Structures in the AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System"  
Acta Cryst., B35, (1979), 2281-2283
- (BUI78); 16  
BUI H.  
"Mécanique de la Rupture Fragile"  
Masson, (1978)
- (BUR77); 15  
BURESCH F.  
Int. Congress of Fracture, ICF4, Waterloo, Canada, Waterloo University Press,  
vol. 3, (1977), 929
- (BUR78); 15  
BURESCH F.  
"Fracture Mechanics of Ceramics"  
Ed. Bradt R.C., Hasselman D.P.H. et Lange F.F., Plenum Press, NY, vol. 4,  
(1978), 835
- (COL62); 3  
COLLONGUES R., GILLES J.C. et LEJUS A.M.  
"Action de l'Ammoniac sur Différents Oxydes SuperRéfractaires"  
Bull. Soc. Chim. Fr., 11-12, (1962), 2123-2126
- (DAV68); 18  
DAVIDGE R.J. et GREEN T.J.  
"The Strength of Two Phase Ceramic / Glass Material"  
J. Mater. Sci., 3, [6], (1968), 629-639
- (DGO87); 9  
GOEURIOT D.  
"Réactivité, Frittage et Caractérisation de Céramiques dans les Systèmes Alumine-  
Oxynitride d'Aluminium  $\gamma$  et Nitrure de Bore"  
Thèse d'État es Sciences, Université Claude Bernard-Lyon I  
F, n°87-18, (1987)
- (ESP92); 12  
ESPERANCE E.  
"Composites Céramiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC"  
Thèse de doctorat de l'I.N.P. de Grenoble. et de l'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 78 TD, (1992)
- (EVA81); 19  
EVANS A.G. et FABER K.T.  
"Toughening of Ceramics by Circumferential Microcracking"  
J. Am. Ceram. Soc., vol. 64, n° 7, (1981), 394-398
- (EVA82); 19  
EVANS A.G.  
"Structural Reliability : A Processing-Dependent Phenomenon"  
J. Am. Ceram. Soc., vol. 65, n° 3, (1982), 127-137
- (FIE88); 7  
FIEVEZ F., GOEURIOT P., THEVENOT F. et BROUSSAUD F. D.  
"HIP of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN Ceramic Composite"  
in Proceedings of the Inter. Conf. on Hot Isostatic Pressing of Mater., Antwerp,  
The Royal Flemish Soc. of Engineers, (1988), 5.55-5.59
- (FIE91); 11  
LAURENT-FIEVEZ F.  
"Influence d'Ajouts d'Oxydes (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO) sur le Frittage et les Propriétés d'une  
Céramique Composite Alumine-Oxynitride d'Aluminium  $\gamma$ "  
Thèse de doctorat de l'I.N.S.A. de Lyon et de L'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 56 TD, (1991)

- (GAU77); 4  
GAUCKLER L.J. et PETZOW G.  
"Representation of Multicomponent Silicon Nitride Based Systems in Nitrogen Ceramics"  
Ed. FL Riley Noordhoff, Leyden, (1977), 41-60
- (GIL65); 7  
GILLES J.D.  
"Formation d'oxynitrides à partir des oxydes réfractaires"  
Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 2, (1965), 237-262
- (JAC76); 4  
JACK K.H.  
"Review : SiAlONs and Related Nitrogen Ceramics"  
J. Mater. Sci., 11,(1976), 1135-1158
- (LEJ62); 3; 7  
LEJUS A.M.  
"Préparation par Réaction à l'État Solide et Principales Propriétés des Oxynitrides d'Aluminium"  
Bull. Soc. Chim. Fr. 11-12, (1962), 2123-2126
- (LEJ63); 3  
LEJUS A.M., GILLES J.C. et COLLONGUES R.  
"Sur la Préparation et les Propriétés du Nitrure d'Aluminium"  
C. R. Acad. Sc. Paris, 257, (1963), 157-160
- (LEJ64); 3; 7  
LEJUS A.M.  
"Sur la Formation à Haute Température de Spinelles Non Stoechiométriques et de Phases Dérivées"  
Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 1, (1964), 53-95
- (LON61); 3  
LONG G. et FOSTER L.M.  
"Crystal Phases in The System  $Al_2O_3$ -AlN"  
J. Am. Ceram. Soc., 44, (1961), 255-258
- (MAC79); 5  
MC CAULEY J.W. et CORBIN N.D.  
"Phase Relations and Relation Sintering of Transparent Cubic Aluminium Oxynitride Spinel (AlON)"  
J. Am. Ceram. Soc., 62, (1979),469-476
- (MAC83); 6; 8  
MC CAULEY J.W. et CORBIN N.D.  
"High Temperature Reactions and Microstructures in  $Al_2O_3$ -AlN System"  
dans "Progress in Nitrogen Ceramics"  
Ed. F.L. Riley, Nijhoff, the Hague, (1983), 111-118
- (MAG90); 18  
MAGLEY D.J., WINHOLTZ R.A. et FABER K.T.  
"Residual Stresses in Two-Phase Microcracking Ceramic"  
J. Am. Ceram. Soc., 73, [6], (1990), 1641-1679
- (MIC72); 4  
MICHEL D.  
"Contribution à l'Étude de Phénomènes d'Ordonnement de Défauts dans des Monocristaux Réfractaires à Base d'Alumine et de Zircone"  
Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 9, (1972), 225-242
- (PGO90); 9  
GOEURIOT P., GOEURIOT-LAUNAY D. et THEVENOT F.  
"Oxidation of an  $Al_2O_3$ - $\gamma$  AlON Ceramic Composite"  
J. Mater. Sci., 25, (1990), 654-660
- (RAF81); 8  
RAFANIELLO W. et CUTLER I.B.  
J. Am. Ceram. Soc., 64, (1981), C128

- (RIC79); 17  
RICE R.W. et POHANKA R.C.  
"The Grain-Size Dependence of Spontaneous Cracking in Ceramics"  
J. Am. Ceram. Soc., 62, [11-12], (1979), 559-563
- (RIC81); 16  
RICE R.W., FREIMAN S.W. et BECHER P.F.  
"Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics : I Experiment"  
J. Am. Ceram. Soc., 64, (1981), 345-350
- (RIC81b); 16  
RICE R.W. et FREIMAN S.W.  
"Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics : II a Model for Non-Cubic Materials"  
J. Am. Ceram. Soc., 64, (1981), 350-354
- (SAK78); 4  
SAKAI T.  
"Hot pressing of the AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System"  
Yoguo-Kyokai-Shi, 86, (1978), 125-130
- (SAK82); 4  
SAKAI T.  
"Hot pressed Oxynitrides in the System AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"  
Materials Sciences Monographs, 14, (1982), 591-596
- (SAP91); 7  
SAPPEI J., GOEURIOT D., THEVENOT F., LAURENT Y., GUYADER J. et L'HARRIDON P.  
"Alumina-  $\gamma$  Aluminium Oxynitride Composites from Alumina Nitrided by Ammonia"  
J. Eur. Ceram. Soc., 8, (1991), 257-262
- (SCH81); 4  
SCHWETZ K.A., KNOCH H. et LIPP A.  
"Sintering of AlN with Low Oxide Addition"  
Abstract for Nato-ASI, Brighton, (1981)
- (SEL61); 18  
SELSING J.  
"Internal Stresses in Ceramics"  
J. Am. Ceram. Soc., vol.44, [8], (1961), 419
- (TAK89); 6  
TAKEBE H., KAMEDA T., KOMATSU M., KOMEYA K. et MORINAGA K.  
"Fabrication of Translucent Sintered Aluminium Oxynitride spinel (ALON)"  
J. Ceram. Soc. Japan Inter., Ed. 97, (1989), 163-169
- (TRA85); 9  
TRABELSI R. et TREHEUX D.  
"Wear Resistance of Pure Alumina, Alumina-Aluminium Oxynitride and Alumina-Zirconia Composites"  
Int. Conf. on Wear of Mat., Houston, Texas, 713/654-1234, (1985)
- (TRA86); 9  
TRABELSI R., TREHEUX D., GOEURIOT D., GOEURIOT P., THEVENOT F., ORANGE G. et FANTOZZI G.  
"Friction, Wear Resistance and Mechanical Properties of Alumina -  $\gamma$  Aluminium Oxynitride Composite (Aluminalon)"  
6th CIMTEC, Milan, Ed. P. Vincenzini, Pub. Elsevier, 320, (1986)
- (VIL78); 7  
VILLECHOUX J.M.  
"Contribution à l'Étude du Système Aluminium-Oxygène-Azote"  
Thèse en Physicochimie des Matériaux, Université de Limoges  
n°78-8, (1978)

(WIL92); 8

WILLEMS R.

"Preparation and Properties of Translucent  $\gamma$ -Aluminium Oxynitride"  
PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, (1992)

(YAM59); 3

YAMAGUCHI G. et YANAGIDA H.

"Study on the Reductive Spinel - a New Spinel Formula  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  Instead of the  
Previous one  $\text{Al}_3\text{O}_4$ "  
J. Chem. Soc. Japan, 32, (1959), 1264-1265



# Chapitre 2 : Techniques expérimentales 25

<b>1: Techniques d'élaboration .....</b>	<b>25</b>
1.1 : Elutriation centrifugation .....	25
1.2 : Mise en suspension.....	26
1.2.1 : Conditions choisies .....	26
1.2.2 : Discussion sur l'adsorption de l'ester phosphorique (données bibliographiques) .....	28
1.2.3 : Discussion sur l'adsorption de la polyvinylpyrrolidone (données bibliographiques) .....	29
1.2.4 : Tests de décantation .....	31
1.3 : Homogénéisation des barbotines .....	32
1.3.1 : Désintégrateur à ultrasons .....	32
1.3.2 : Homogénéisation au mélangeur à rouleaux .....	33
1.4 : Broyage par attrition .....	33
1.5 : Mise en forme .....	34
1.5.1 : Séchage .....	34
1.5.2 : Tamisage.....	34
1.5.3 : Compression à chaud .....	34
<b>2 : Caractérisations physico-chimiques.....</b>	<b>36</b>
2.1 : Granulométrie laser .....	36
2.2 : Microscopie électronique à balayage .....	36
2.3 : Densité.....	36
2.4 : Diffraction des rayons X .....	37
2.4.1 : Structure cristallographique .....	37
2.4.2 : Etalonnage de la quantité, composition et densité de l'AION $\gamma$ dans les composites .....	39
2.5 : Caractérisations mécaniques .....	41
2.5.1 : Module de Young.....	41
2.5.2 : Module de rupture.....	42
2.5.3 : Dureté Vickers .....	42
2.5.4 : Ténacité .....	43
<b>3 : Méthodologie de la recherche expérimentale .....</b>	<b>44</b>
3.1 : Généralités-Définitions .....	44
3.2 : Matrices d'expériences appliquées aux mélanges .....	44

# Chapitre 2 : Techniques expérimentales

## 1: Techniques d'élaboration

### 1.1 : Elutriation centrifugation

L'élutriateur centrifugeur Bahco est un appareil qui permet de séparer des granulométries fines de poudres grâce à la combinaison d'une force centrifuge et d'un courant d'air. Cet appareil consiste en une cuve en rotation rapide (3000 tr/min) au centre de laquelle est déposée la poudre par petites fractions.

La poudre qui tombe sur cette cuve est éjectée par la force centrifuge, et, sous l'effet d'un courant d'air dont le débit est contrôlé par une ouverture réglable, elle est séparée en deux fractions selon la taille des particules qui la composent. Ces deux fractions sont recueillies ensuite dans deux chambres distinctes de récupération.

La trajectoire des particules s'apparente à une spirale plane convergente, les fines sont ramenées vers le centre en raison de la prédominance du frottement de l'air, les particules plus grosses sont rejetées vers la périphérie sous l'action de la force centrifuge.

Les lois qui régissent le fonctionnement de l'appareil sont la combinaison des lois de Stokes et des lois des actions centrifuge et centripète.

Le débit d'air est ajusté par l'emploi de cales d'épaisseurs différentes.

La poudre est introduite au moyen d'une trémie d'alimentation reliée à un vibreur.

Les performances de séparation sont de l'ordre de 1 à 2 g de poudre par heure mais est beaucoup fonction de l'état d'agglomération.

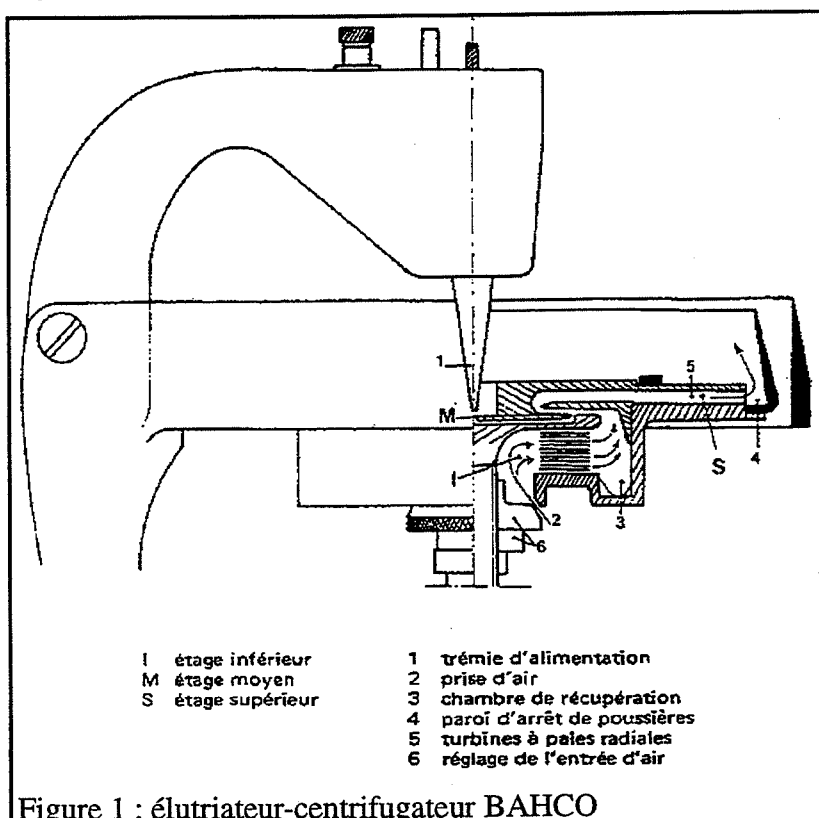


Figure 1 : élutriateur-centrifugeur BAHCO

La loi de fractionnement est donnée par la formule suivante :  $d_2 = d_1 \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$

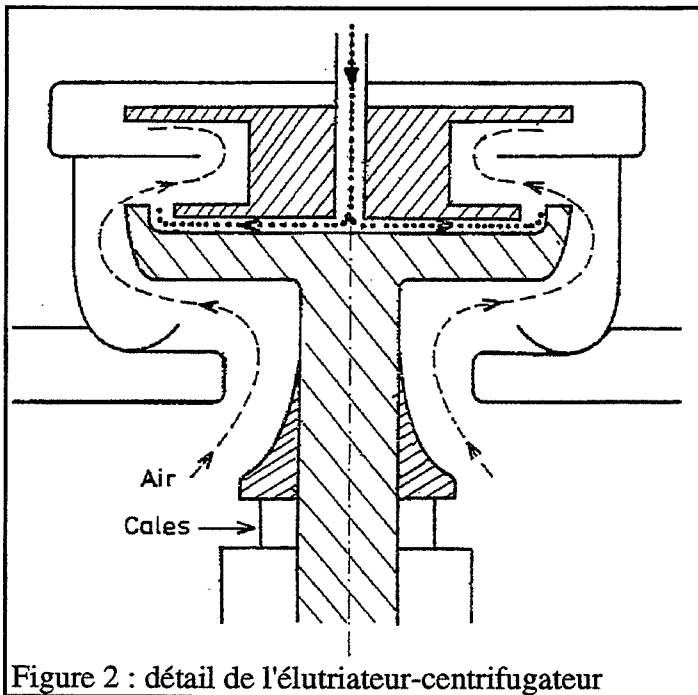


Figure 2 : détail de l'élutriateur-centrifugeur

$d_1$  diamètre moyen des particules de calibration de l'appareil

$d_2$  diamètre moyen des particules fractionnées

$d_1$  et  $d_2$  représentent les diamètres recueillis dans la partie supérieure de l'appareil c'est-à-dire la fraction de poudre la plus fine.

$\rho_1$  densité de la poudre d'étalonnage

$\rho_2$  densité de la poudre fractionnée

Pour une poudre de densité  $\rho_1 = 1$  on a :

$d_1 \mu\text{m}$	3,8	6,2	10,3	17,4	29,5	50	62	70
cale n°	18	17	16,5	14	12	8	4	0
pour SiC ( $\rho_2=3,216$ )	2,1	3,5	5,7	9,7	16,4	27,9	34,6	39
$d_2 \mu\text{m}$								

## 1.2 : Mise en suspension

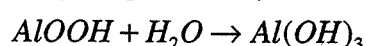
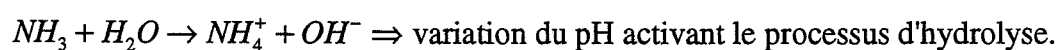
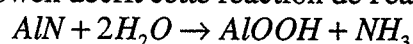
### 1.2.1 : Conditions choisies

La mise en suspension des poudres, préalable à l'obtention du composite triphasé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlON  $\gamma$ -SiC, a été étudiée en détail par Espérance et Valdivieso (ESP92) (VAL95).

La réalisation de ce composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlON  $\gamma$ -SiC par frittage réactif à partir de poudres d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'AlN et de SiC, implique une mise en suspension en milieu anhydre garante de la non hydrolyse du nitrure d'aluminium.

Ce phénomène d'hydrolyse est par ailleurs très sensible aux variations de pH.

Bowen décrit cette réaction de l'eau avec l'AlN comme étant la suivante (BOW90) :



Le phénomène de gain en oxygène étant linéaire, on voit bien là que l'hydrolyse est fonction de la force ionique du milieu puisque la surface d'échange des grains diminue au cours de la réaction.

Le milieu choisi fut l'éthanol anhydre, et les dispersants utilisés furent l'ester phosphorique pour l'AlN et la polyvinylpyrrolidone pour l'AlN et le SiC, ceci ne correspond pas aux conditions optimales de

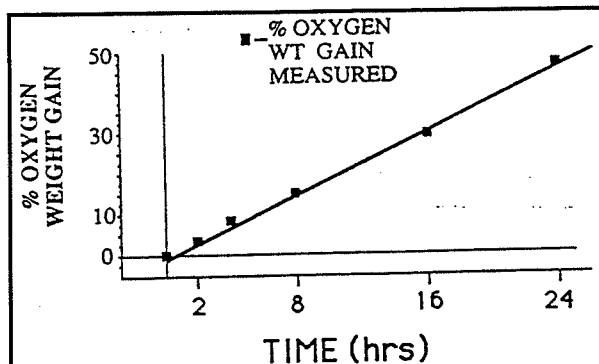


Figure 3 : Gain d'oxygène, en pds% de poudre subissant l'hydrolyse, en fonction du temps

dispersion si on considère comme critère, la plus faible viscosité relative possible.

En effet, Valdivieso a obtenu les plus faibles viscosités relatives

- des barbotines d'alumine, pour le couple ester phosphorique/azéotrope méthyl éthyl cétone (ou butan-2-one) 66 vol%-éthanol 34 vol%
- des barbotines de SiC, pour le couple ester phosphorique/octanol-1.

Notre choix fut guidé par la simplicité de préparation, le coût des produits, et l'incertitude sur les critères de comparaison de l'état de dispersion entre différents milieux. L'observation des figures 5 et 7 montrent que ces solutions conduisent d'ailleurs également à de faibles valeurs de la viscosité.

Nous avons repris et modifié légèrement le procédé d'élaboration à deux barbotines mis au point par Espérance.

Ces deux barbotines sont constituées, d'une part d'un mélange à 50 pds% en matière sèche

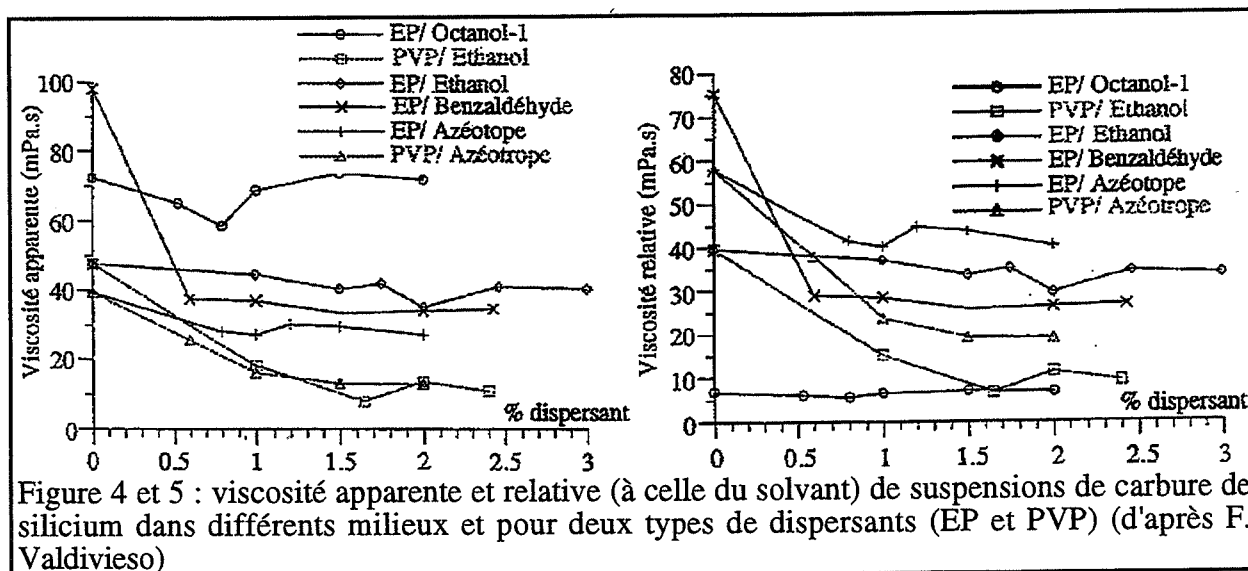
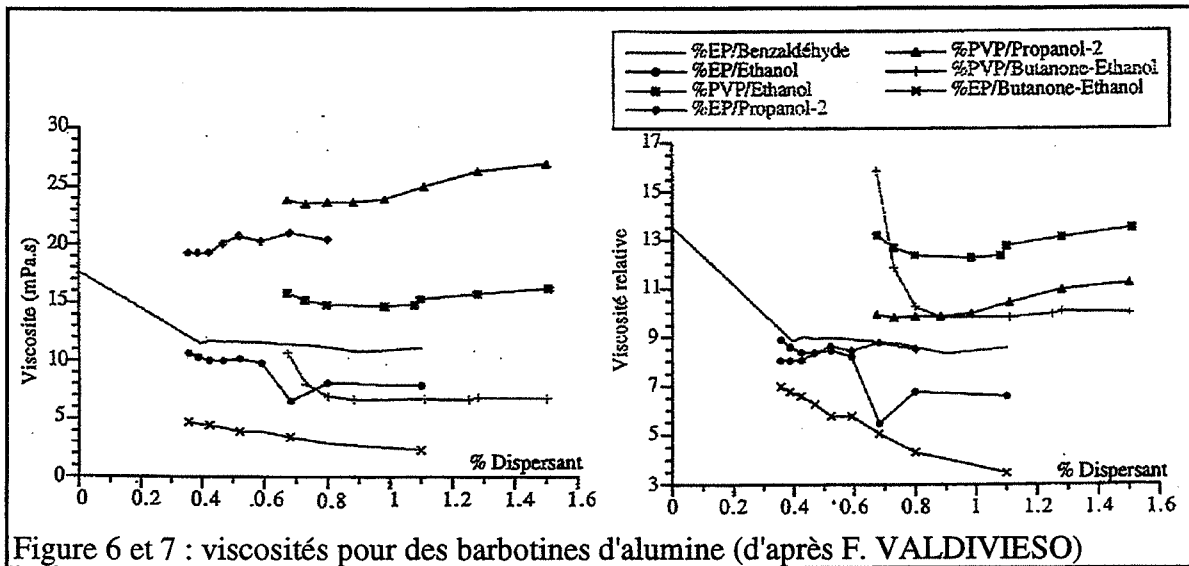


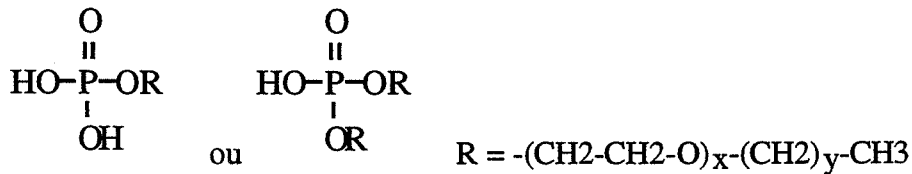
Figure 4 et 5 : viscosité apparente et relative (à celle du solvant) de suspensions de carbure de silicium dans différents milieux et pour deux types de dispersants (EP et PVP) (d'après F. Valdivieso)

d'éthanol et d'alumine avec 1,1 pds% d'ester phosphorique, d'autre part d'un mélange à 50 pds% de matière sèche d'éthanol, d'AlN, de SiC et de 2 pds% de polyvinylpyrrolidone.



### 1.2.2 : Discussion sur l'adsorption de l'ester phosphorique (données bibliographiques)

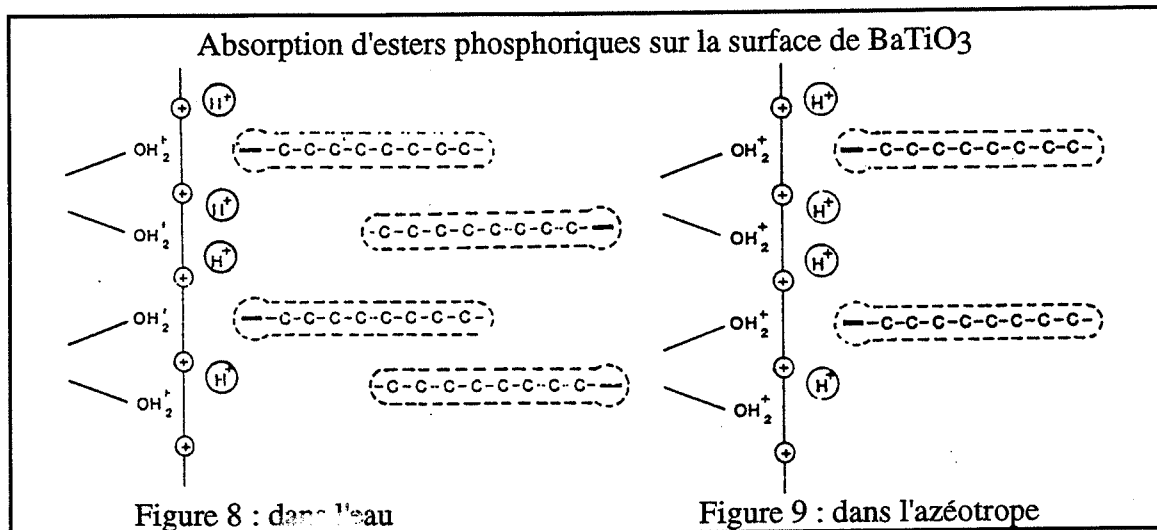
L'ester phosphorique se trouve sous forme de diester ou de monoester, sa formule est :



Certains auteurs remarquent un caractère acide de l'ester phosphorique même dans des milieux non aqueux et peu polarisants.

Mikeska attribue à ce phénomène l'explication du pouvoir dispersant de l'ester phosphorique, en effet il émet l'hypothèse que les protons viennent s'adsorber à la surface de la poudre du mélange conférant à celle-ci une charge positive par laquelle les groupements phosphates vont pouvoir s'ancrer (MIK64).

Il note de plus que la charge de surface des grains de BaTiO<sub>3</sub> est inversée lorsque mis en suspension dans l'eau en présence d'ester phosphorique et donne à cela l'explication de la formation d'une double couche d'adsorption des phosphates sous forme de micelles, par une interaction entre groupements lipophiles, caractéristique des détergents (figure 8).

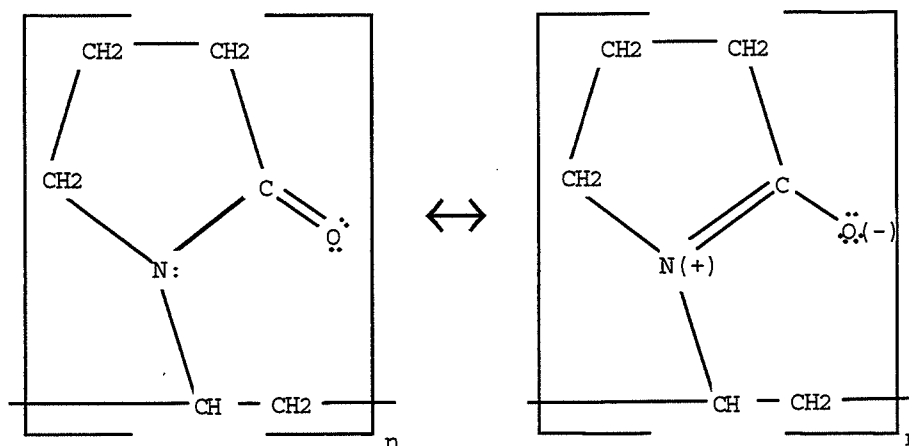


Cette double couche n'est pas présente dans les solvants organiques où la polarité du milieu est moins élevée (figure 9).

1.2.3 : Discussion sur l'adsorption de la polyvinylpyrrolidone  
(données bibliographiques)

Le PVP, ou polyvinylpyrrolidone, est, quant à lui, un polymère à forte contribution stérique, dont l'interaction avec les particules serait, selon Esumi, le fait de la formation de liaisons avec les groupements acides de la surface des poudres (ESU93).

Cette acidité est en fait une acidité de Lewis, c'est-à-dire qu'elle consiste en une affinité pour les molécules riches ou "donneuses" d'électrons, ce qui est le cas du PVP puisqu'on y trouve des doublets électroniques libres.



formes mésomères du PVP

PVP PM (poids d'une mole) # 40000 (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> ⇒ n # 360

Esumi mesure la quantité de dispersant adsorbée par gramme de poudre et établit une corrélation de cette affinité avec les valeurs du point isoélectrique de chaque poudre et avec l'enthalpie d'adsorption mesurée par méthode calorimétrique.

D'autre part, grâce à des spectres de résonance de spin électronique réalisés à 25 °C et à -125 °C, il parvient à déterminer le degré de liberté de la chaîne polymère adsorbée sur les particules.

La fraction P, représentant la proportion de polymère enveloppant le contour de la particule, est élevée pour les composés les plus acides, avec lesquels il note une interaction forte d'adsorption grâce à des mesures d'enthalpie.

Il conclut enfin sur la qualité de la stabilité de dispersion par des enregistrements d'absorbance en spectroscopie infrarouge-visible à une longueur d'onde de 600 nm. Plus la suspension absorbe le rayonnement et meilleure est la dispersion.

Les résultats obtenus montrent que certaines poudres ont une dispersion qui s'améliore nettement avec la concentration en PVP de la solution alors que d'autres sont quasiment indépendantes de celle-ci.

Cette étude fut menée avec quatre poudres de : SiO<sub>2</sub>, carbone, TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il est intéressant de noter que si l'on reprend les valeurs d'Esumi et que l'on calcule l'adsorption du PVP exprimée en mg/m<sup>2</sup> c'est-à-dire rapportée à la surface spécifique de chaque poudre, on obtient des résultats tout à fait différents (résultats calculés d'après la figure 10).

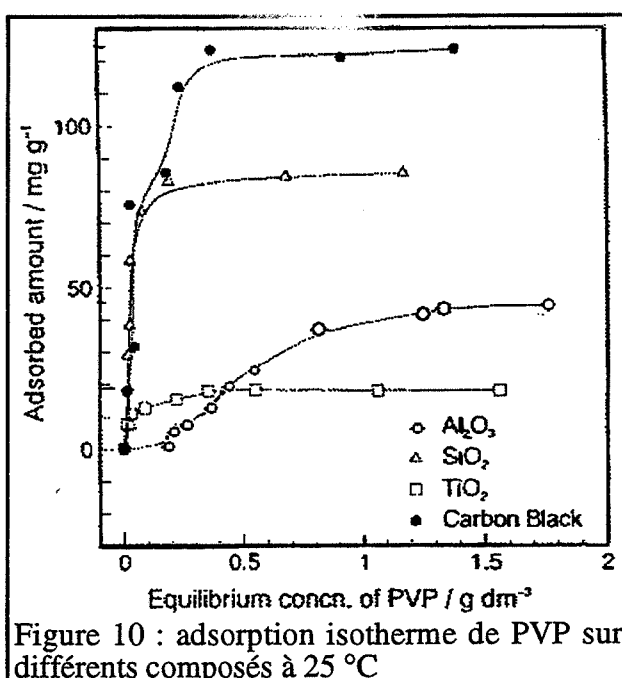
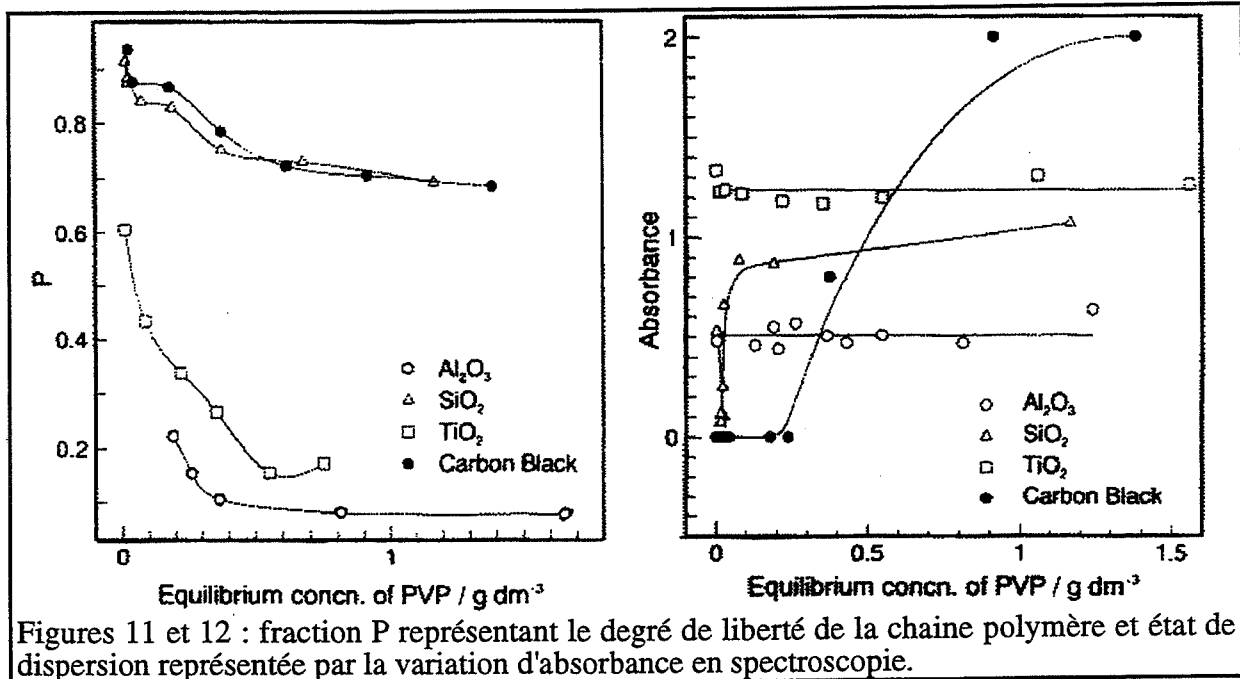


Figure 10 : adsorption isotherme de PVP sur différents composés à 25 °C

	SiO <sub>2</sub>	carbone	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	121,7	166,9	29,7	10,7
taille des particules (µm)	1,0	0,018	0,3	0,5
point isoélectrique	1,8	3,6	4,4	9,3
chaleur d'adsorption (kJ/mole)	56,1	51,0	25,4	17,3
adsorption (pds%)	7	12	2	4
"adsorption spécifique" (mg/m <sup>2</sup> )	0,62	0,72	0,67	3,74



Figures 11 et 12 : fraction P représentant le degré de liberté de la chaîne polymère et état de dispersion représentée par la variation d'absorbance en spectroscopie.

Ces valeurs sont à rapprocher du nombre de sites d'adsorption qui doit être élevé pour l'alumine mais d'une autre nature que ceux rencontrés sur les autres poudres puisque les chaînes de polymère s'y adsorbent dans une conformation plus intéressante pour la dispersion (figures 11 et 12 : P faible = meilleure dispersion).

L'emploi de PVP s'avère donc intéressant dans le cas de la silice et du carbone car il induit un changement important de comportement alors que celui-ci n'est pas évident avec l'alumine ou l'oxyde de titane.

Il est certain que la moins grande surface spécifique de ces derniers y est pour quelque chose car leur désagglomération sera plus facile à réaliser.

Du point de vue de la dispersion des poudres constitutives de notre matériau, il est intéressant de noter que, d'une part les grains de SiC sont plus ou moins recouverts d'une couche de silice amorphe suivant leur granulométrie principalement. C'est cette silice qui va donc présenter les sites d'ancrage attendu du dispersant. D'autre part, il est un fait avéré que la structure SiC  $\alpha$  est plus acide que la structure  $\beta$  et va donc se comporter différemment vis-à-vis de la réactivité de surface.

Comme on a pu le voir au sujet de ces deux dispersants, la notion de site d'ancrage ou d'adsorption est très importante en ce qui concerne l'action d'un tensio-actif ainsi que celle de chimie de surface.

#### 1.2.4 : Tests de décantation

Une étude sur la décantation des poudres d'alumine, d'AlN et de SiC a été effectuée selon le protocole suivant.

On a réalisé trois suspensions par poudre à 50% de matière sèche et dans l'éthanol :



- une suspension sans ajout jouant le rôle de témoin,
- une suspension contenant 5 pds% de PVP,
- et une autre à 5 pds% d'ester phosphorique.

Les raisons pour lesquelles les valeurs optimales d'environ 1 pds% d'ajout n'ont pas été respectées tiennent dans les faibles quantités de poudre pesées par prise.

Les résultats suivants représentent les rapports de hauteur de décantation sur la hauteur de suspension dans des tubes à essais de même diamètre.

	blanc	erreur sur blanc	PVP	erreur sur PVP	EP	erreur sur EP
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	0,01	0,38	0,01	0,24	0,01
AlN	0,26	0,01	0,28	0,01	0,27	0,01
SiC	0,62	0,01	0,59	0,01	0,66	0,01

Mieux un mélange est dispersé et meilleure sera sa stabilité dans le temps, mais également plus faible sera la hauteur de décantation car les particules seront plus à même de trouver la configuration la plus compacte.

Ces résultats permettent d'affirmer que l'ester phosphorique est le meilleur dispersant pour l'alumine, le PVP pour le SiC, mais rien ne permet de dire pour l'AlN si l'un ou l'autre prévaut car les trois mesures sont identiques compte tenu des erreurs sur la mesure.

Le fait de mélanger ensuite les suspensions peut conduire à une réorganisation des ajouts sur la surface des particules par des échanges à travers le solvant, mais cette réorganisation devra conduire à des interactions plus stables, or, de cette stabilité dépend également une meilleure dispersion puisqu'elle est nécessaire à l'optimisation des effets stériques et électrostatiques.

On peut légitimement penser qu'ayant choisi le dispersant présentant la meilleure efficacité de dispersion pour une poudre, celle-ci n'aura que dans une faible mesure, tendance à échanger cette molécule pour une autre qui serait moins favorable à sa stabilisation.

### **1.3 : Homogénéisation des barbotines**

#### **1.3.1 : Désintégrateur à ultrasons**

Nous avons utilisé un désintégrateur à ultrasons Vibra-cell (Sonic and Materials) afin de désagglomérer les particules mises en suspension.

Nous avons utilisé une procédure identique pour tous les mélanges, soit une puissance maximale de 500 Watts pour une fréquence ultrasonore de 20 kHz, un cycle pulsé à 50% du temps effectif afin de limiter les échauffements et le refroidissement d'un bain de glace pour prévenir l'évaporation du solvant de la suspension.

L'efficacité de la désintégration des agglomérats par les ultrasons a été étudiée et décrite par de nombreux auteurs (ALL75) (AOK87) (JOR90). Les ondes ultrasonores se propagent dans le milieu sous forme de l'alternance de compressions et de dépressions. Quand la pression induite est suffisante, des cavités vont se former.

Pour des pressions plus élevées la taille de ces cavités oscille autour d'une valeur constante, des bulles se développent et éclatent à la surface du liquide (désaération).

Pour des pressions encore plus élevées, la taille des cavités oscille autour d'une valeur croissante puis ces cavités implosent violemment ce qui produit des contraintes élevées à même de casser les agglomérats en petits agrégats.

La valeur seuil de pression dépend de la nature du liquide et de la fréquence ultrasonore, de plus les caractéristiques du liquide varient avec la température (tension de surface, solubilité des gaz, pression de vapeur, viscosité ...).

### 1.3.2 : Homogénéisation au mélangeur à rouleaux

L'homogénéisation de la suspension est réalisée au mélangeur à rouleaux, cette technique se résume à l'ajout dans la suspension de billes d'alumine de 5 à 6 mm de diamètre (Rosenthal) en une proportion volumique de 1/3, le tout est placé dans une "jarre" en polyéthylène que l'on fait tourner sur deux cylindres entraînés par un moteur avec une vitesse de rotation de 60 tr/min.

## 1.4 : Broyage par attrition

Certaines nuances de mélanges ou certaines poudres ont été traitées par attrition, il s'agit d'une méthode efficace de broyage qui ne fait pas appel à des chocs entre billes d'alumine comme pour le mélangeur à rouleaux mais à des contraintes de cisaillement qui sont générées entre des billes plus petites ( $\Phi = 1,4$  à 2 mm, Bitossi) au cours du brassage d'un mélange à 50 vol% de ces billes et de la barbotine.

Le brassage se fait au moyen d'un bras muni de plusieurs "doigts" qui sont les pales d'entraînement transverse.

L'appareillage d'attrition est constitué d'une cuve cylindrique en polyéthylène, le bras et les "doigts" sont également en polyéthylène, le tout est monté sur une perceuse sensitive qui permet de sélectionner plusieurs vitesses d'attrition qui vont de 210 à 2580 tr/min au moyen du choix des "pignons" autour desquels on place la courroie du moteur.

La cuve d'attrition est refroidie par un circuit d'eau dont la température est contrôlée.

## 1.5 : Mise en forme

### 1.5.1 : Séchage

La barbotine, une fois mélangée est séchée rapidement dans une étuve à 100 °C sous vide primaire pour éviter les problèmes de décantation, de plus dans le même ordre d'idée et pour que le séchage soit plus rapide, la barbotine est versée dans de larges plats en pyrex de façon à accroître la surface d'évaporation et à diminuer la hauteur de sédimentation possible.

### 1.5.2 : Tamisage

Les mélanges séchés obtenus sont tamisés à 200 µm au moyen de tamis en nylon.

### 1.5.3 : Compression à chaud

Le frittage des composites a été réalisé principalement en presse à chaud.

Les poudres de mélange sont placées par prises d'environ 17 g dans une matrice en graphite. Cette masse de 17 g correspond, pour une matrice de diamètre  $\Phi = 20$  mm, à une hauteur d'échantillon d'environ 15 mm, cette hauteur est nécessaire pour la réalisation d'outils de coupe par usinage en rectification. La poudre est préalablement compactée à 40 MPa sous pression uniaxiale au moyen d'une presse hydraulique. La matrice munie de ses pistons et contre-pistons en graphite est alors placée dans une presse uniaxiale Degussa VSP pour le cycle de frittage.

Le chauffage est assuré par un résistor en graphite, la température maximale d'utilisation est 2400 °C, elle est contrôlée par des pyromètres IRCON à radiation infrarouge (figure 13).

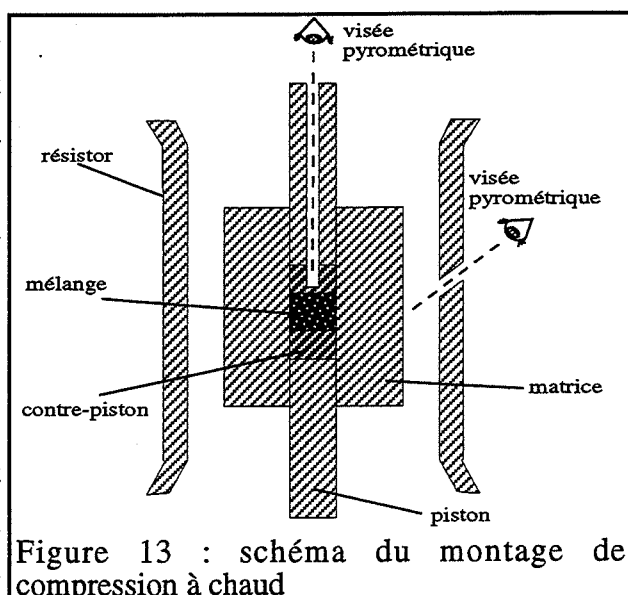
La température de palier est définie à 20°C près et la position de la matrice ainsi que celle de l'échantillon à l'intérieur de la matrice sont maintenues identiques par rapport à la zone la plus chaude du four.

La pression uniaxiale appliquée est contrôlée par un verin hydraulique.

La force maximale est de 20 kN.

Le retrait de frittage est mesuré par un capteur de déplacement inductif.

La programmation des cycles de frittage et l'acquisition des données sont réalisées au moyen d'un micro-ordinateur muni d'une carte d'interface analogique-digital.



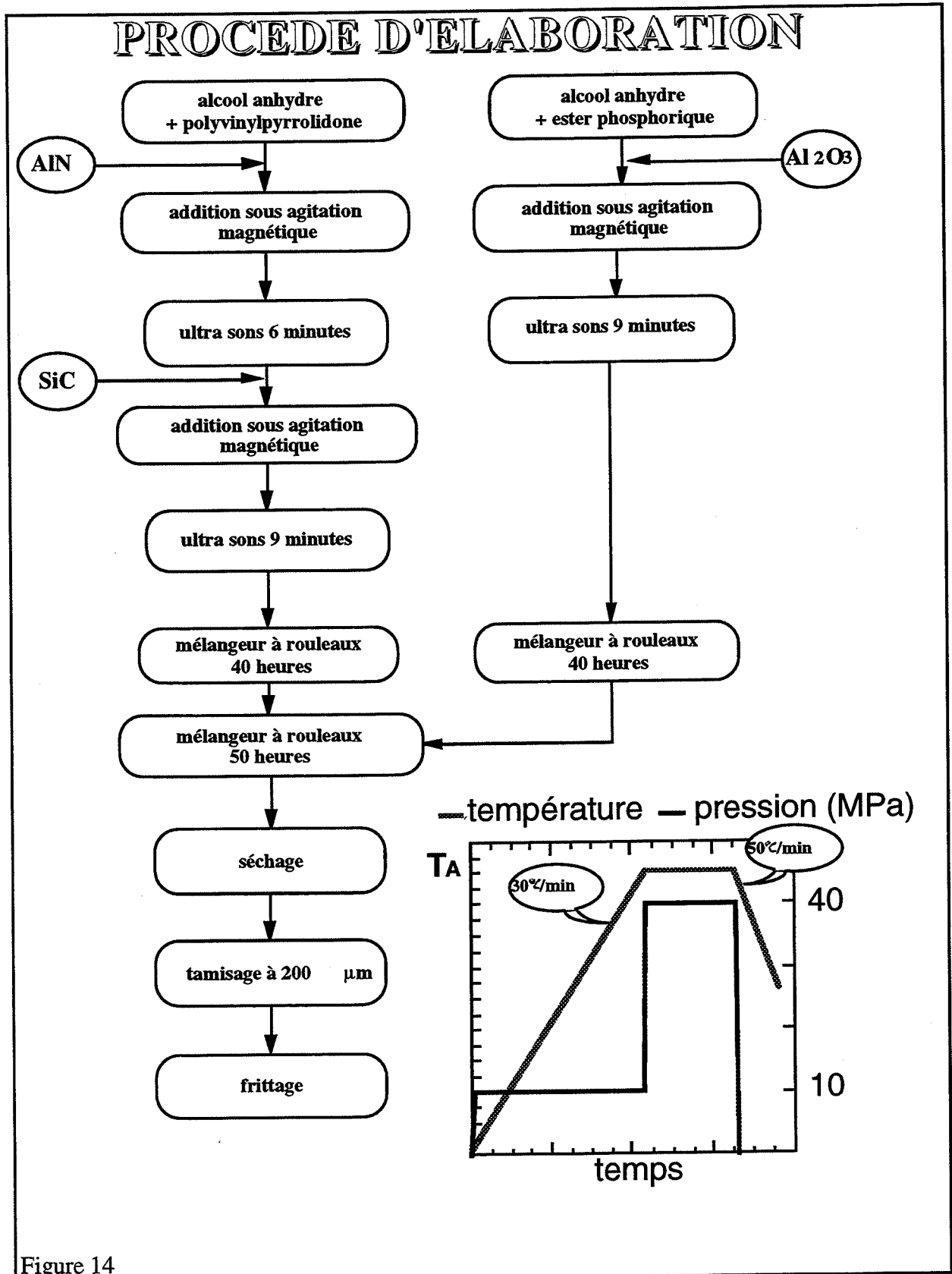


Figure 14

Un programme typique consiste en une montée de température à 30 °C/min suivi d'un palier de 30 min et d'une descente à 50 °C/min (figure 14).

Au cours de ce cycle thermique, la mise en pression à 10 MPa est exercée dès la première minute et elle est maintenue jusqu'au palier de température pour passer pendant ce palier à 40 MPa.

Au cours du refroidissement toute la pression est relâchée.

Pendant tout le cycle de frittage un balayage d'azote est maintenu, celui-ci n'est interrompu que 45 à 60 minutes après la fin du cycle de frittage de façon à retirer la matrice une fois refroidie à la température ambiante. Ce balayage d'azote a pour but d'éviter l'oxydation des parties en graphite du four et de stabiliser les phases nitrurées de la poudre de mélange.

## **2 : Caractérisations physico-chimiques**

### **2.1 : Granulométrie laser**

La répartition granulométrique des poudres a été mesurée sur un granulomètre LS130 Coultronics à diffraction de laser  $\lambda = 750$  nm (GaAs). Il permet de mesurer des tailles apparentes de particules dans le domaine 0,1 à 900  $\mu\text{m}$ . Dans le domaine 0,1 à 2  $\mu\text{m}$  cependant, il est indispensable de connaître l'indice de réfraction du matériau à analyser et celui du solvant pour la longueur d'onde utilisée afin d'obtenir des informations fiables.

### **2.2 : Microscopie électronique à balayage**

Les échantillons à observer sont métallisés au préalable par une pulvérisation cathodique d'or quand il s'agit d'un matériau isolant.

L'observation de microstructures a nécessité l'attaque thermique du composite, typiquement 30 minutes à 1200 °C suivie d'une attaque chimique d'une minute dans une solution à 40 vol% d'HF fumante (chauffée jusqu'à apparition de vapeurs).

L'attaque thermique permet l'oxydation du carbure de silicium en silice et celle de l'AlON  $\gamma$  en alumine  $\alpha$ . L'attaque chimique élimine la silice, ainsi la matrice d'alumine apparaît en gris homogène alors que l'emplacement des grains d'AlON  $\gamma$  est surmonté d'excroissances blanches (recristallisation d'alumine  $\alpha$  en structure d'aspect de "rose des sables"). Les grains de SiC apparaissent en sombre et creusés, protégés de l'oxydation totale par la première couche passivante de silice.

### **2.3 : Densité**

La densité des échantillons frittés a été déterminée par la méthode d'immersion dans l'eau dite "d'Archimède".

## 2.4 : Diffraction des rayons X

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé sur un appareillage DOSOPHATEX comprenant un détecteur linéaire et une anticathode de cobalt ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ), le tout étant piloté par un micro-ordinateur.

Ces enregistrements nous ont permis d'identifier les phases en présence dans les matériaux étudiés, de déterminer également à l'aide d'un étalonnage, la quantité d'AION  $\gamma$  formée au cours du frittage ainsi que la densification du matériau grâce à la mesure de densité d'Archimède.

L'étalonnage des rayons X a nécessité la réalisation d'une poudre d'AION  $\gamma$ .

Pour cela nous avons pris des poudres d'alumine  $\alpha$  et d'AlN en proportion 25 mol% AlN-75 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce mélange conduit en théorie à la formation d'un AION  $\gamma$   $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$  (soit  $3 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  ou encore  $\text{Al}_{2,8}\text{O}_{3,6}\text{N}_{0,4}$ ) si la stoechiométrie est respectée en température.

Ce mélange de poudres réalisé comme dans le cas d'un mélange normal, mais sans l'ajout de PVP ni de SiC, fut placé dans un four à résistor graphite dans un creuset en alumine muni d'un couvercle et porté à une température de  $1725 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 heures sous azote statique (four VAS, température maximale  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  mesurable par pyromètre à dilatation de pseudo-monocristaux de pyrocarbone).

La poudre obtenue fut identifiée par diffraction des rayons X comme étant de l'AION  $\gamma$  sans trace apparente d'AlN ni d'alumine.

Cette poudre d'AION sert à la réalisation de pastilles de mélanges de poudre d'AION et de poudre d'alumine en quantité connue dont nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X.

Nous possédons grâce à cela un premier étalonnage mais qui n'aurait pu servir qu'à doser les composites dont l'AION aurait eu la même stoechiométrie.

Pour affiner la méthode et utiliser cette même courbe pour redéfinir un étalonnage "universel" valable pour les différentes stoechiométries d'oxynitrides synthétisés, nous nous sommes alors tournés vers la bibliographie.

### 2.4.1 : Structure cristallographique

Yamaguchi et Yanagida établirent pour la première fois que l'AION  $\gamma$  possède une structure cristalline de type spinelle avec un groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  (YAM59). Ceci fut confirmé plus tard par diffraction neutronique par Goursat et al (GOU81). La formulation générale des composés de structure  $\text{Fd}3\text{m}$  (type spinelle) est  $\text{AB}_2\text{X}_4$  avec 8 formules par maille élémentaire.

La structure spinelle peut être décrite le mieux en termes d'empilement cubique faces centrées d'anions (X) dans lequel un huitième des sites tétraédriques (A) et la moitié des sites octaédriques (B) sont remplis par les cations.

Les atomes se situent sur les positions suivantes :

positions équivalentes :  $(0,0,0)$   $(0, 1/2, 1/2)$   $(1/2, 0, 1/2)$   $(1/2, 1/2, 0)$

A :  $(0,0,0)$   $(1/4, 1/4, 1/4)$

B :  $(5/8, 5/8, 5/8)$   $(5/8, 7/8, 7/8)$   $(7/8, 5/8, 7/8)$   $(7/8, 7/8, 5/8)$

X :  $(u, u, u)$   $(1/4 - u, 1/4 - u, 1/4 - u)$   $(u, \bar{u}, \bar{u})$   $(1/4 - u, 1/4 + u, 1/4 + u)$

$(\bar{u}, u, \bar{u})$   $(1/4 + u, 1/4 - u, 1/4 + u)$   $(\bar{u}, \bar{u}, u)$   $(1/4 + u, 1/4 + u, 1/4 - u)$

Si le paramètre  $u$  est 0,375 l'octaèdre a une forme régulière : ceci est parfois appelé la structure idéale.

Dans la structure non idéale, les anions sont déplacés de leur position idéale dans la direction  $\langle 111 \rangle$  à partir du tétraèdre le plus proche et dans ce cas les octaèdres sont déformé de façon ternaire.

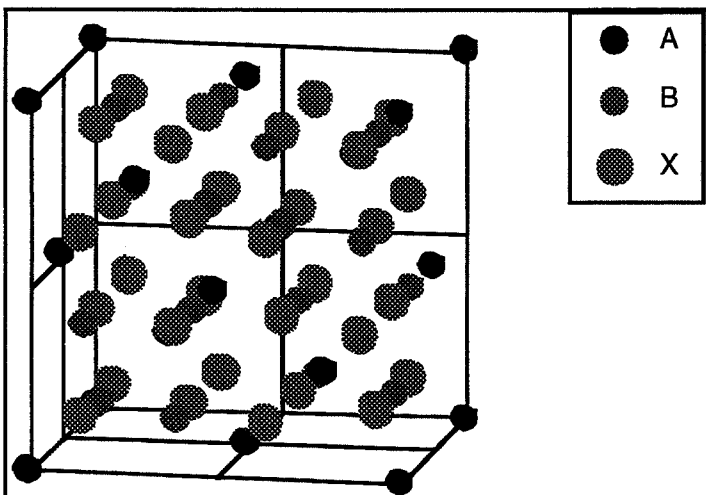


Figure 15 : Structure spinelle idéale avec choix d'origine a-central

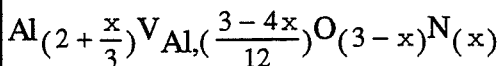
La structure de type spinelle décrite ici a un choix d'origine appelé a-central (figures 15 et 16).

La structure peut aussi être décrite de façon centrale.

Dans ce cas l'origine est déplacée à  $(-1/8, -1/8, -1/8)$  dans le système de coordonnées donné plus haut et le paramètre anionique idéal devient 0,25.

Le premier modèle lacunaire pour l'AION fut proposé par Adams (ADA62).

Il était établi ainsi :



Ici les lacunes sont prises comme étant des lacunes d'aluminium.

Le même modèle fut repris par Lejus qui établit la relation avec une maille spinelle contenant 4 anions (LEJ64) :

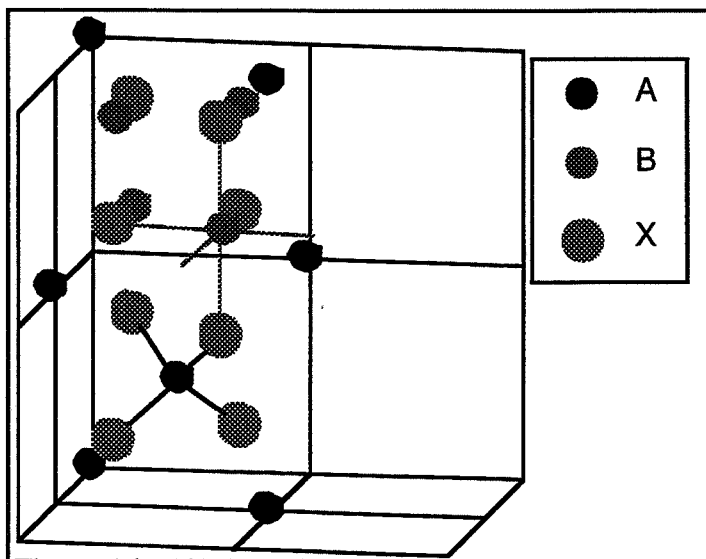
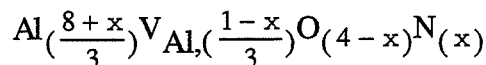
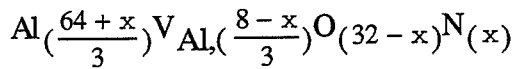


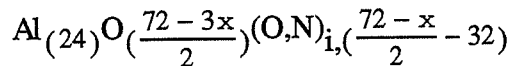
Figure 16 : 1/4 de maille idéale avec choix d'origine a-central

Mc Cauley proposa deux modèles, le premier identique à ceux d'Adams et Lejus, cette fois écrit pour que le total des anions atteigne 32 (soit le nombre de sites anioniques dans une maille élémentaire)



ce modèle est appelé modèle anionique car le nombre d'anions y est toujours constant.

Le second modèle, ou modèle cationique est écrit pour que le nombre de cations soit toujours égal à 24 (le nombre de sites cationiques dans une maille élémentaire)



Selon ce dernier modèle les défauts prédominants sont des interstitiels d'oxygène ou d'azote.

Le modèle anionique est plus réaliste que le modèle cationique car les anions sont beaucoup plus gros que les cations du système (rayons ioniques :  $\text{N}^{3-} = 1,71 \text{ \AA}$  /  $\text{O}^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$  /  $\text{Al}^{3+} = 0,50 \text{ \AA}$ ).

2.4.2 : Etalonnage de la quantité, composition et densité de l'AION  $\gamma$  dans les composites

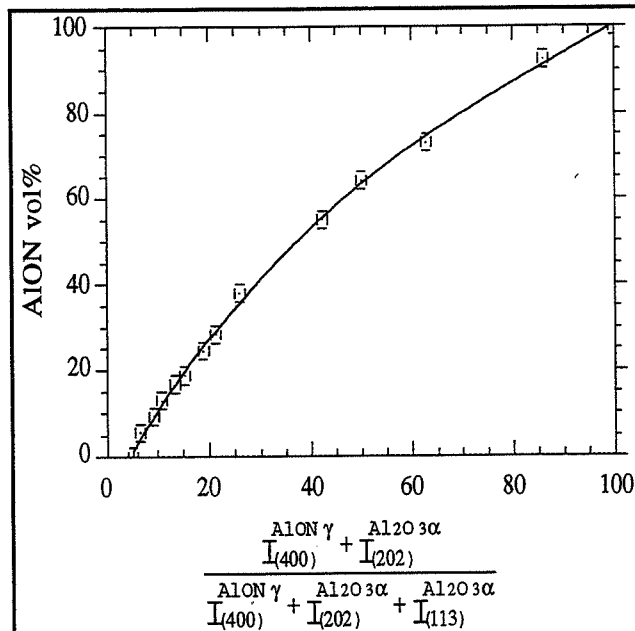


Figure 17 : étalonnage de la proportion volumique d'AION dans le mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AION

Pour réaliser notre étalonnage nous avons choisi les pics (400) de l'AION  $\gamma$  et (113) de l'alumine  $\alpha$  pour des raisons de proximité en  $\Theta$  mais également pour le fait que ce sont des pics relativement isolés lorsqu'on considère la présence pour les composites des pics du carbure de silicium.

Ces pics sont "relativement" isolés car le pic (400) de l'AION  $\gamma$  est très proche du pic (202) de l'alumine  $\alpha$  qui lui fait un épaulement.

Nous avons choisi de reporter (figure 17), en fonction de la composition connue dans les pastilles d'étalonnage, le rapport des intensités intégrées suivant :

$$\frac{I_{(400)}^{\text{AION } \gamma} + I_{(202)}^{\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha}}{I_{(400)}^{\text{AION } \gamma} + I_{(202)}^{\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha} + I_{(113)}^{\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha}}$$



Les erreurs commises sur ces mesures furent estimées par "moyennisation" de calculs réalisés à partir de la dérivée de la courbe d'étalonnage et des écarts susceptibles d'être commis au cours de la mesure de l'intensité intégrée des pics de diffraction (figure 18).

La composition même de l'AION fut déterminée d'après les travaux de Lejus et de Willems (cf. chapitre 1) qui coïncident bien entre eux ainsi que des travaux de Guillo (figure 19).

Cette composition fut déterminée par le paramètre de maille, défini à partir du pic (400) du spinelle, et calculé par rapport à la position du pic (113) de l'alumine  $\alpha$  qui sert de référence interne.

Grâce au paramètre de maille et à la composition de l'AION nous avons pu calculer la densité théorique et la réactivité de notre mélange.

Les calculs furent corrigés du facteur de Lorentz-Polarisation (figure 20) qui rend compte d'une dépendance intrinsèque de l'intensité intégrée du faisceau de diffraction à  $\Theta$  :

$$L-P = \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{\sin^2(\Theta) \cos(\Theta)}$$

et du facteur de structure qui relie les pics de diffraction à la structure cristallographique du matériau (cf annexe).

Après ces corrections apportées à notre étalonnage nous nous sommes aperçu que sa modification par l'introduction des facteurs de structure n'affecte l'affinage de l'intensité intégrée que d'une valeur inférieure à  $\pm 0,05$  alors que l'erreur commise lors de la prise de

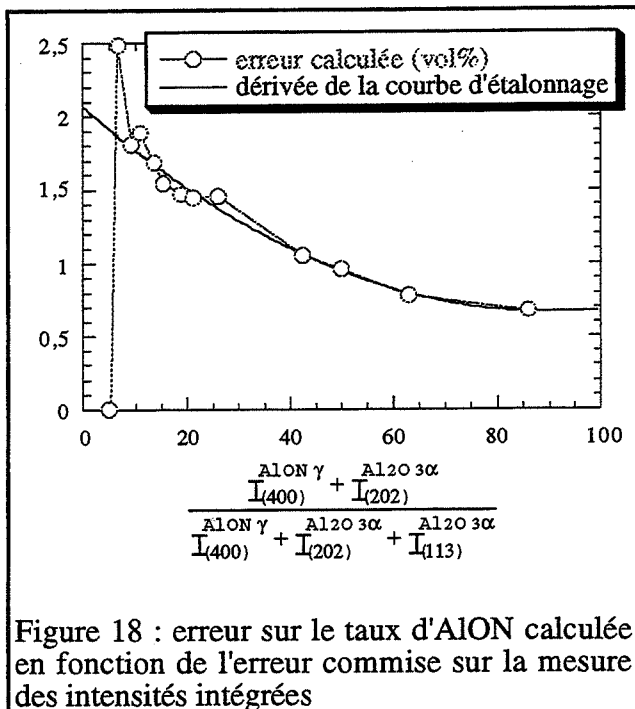


Figure 18 : erreur sur le taux d'AION calculée en fonction de l'erreur commise sur la mesure des intensités intégrées

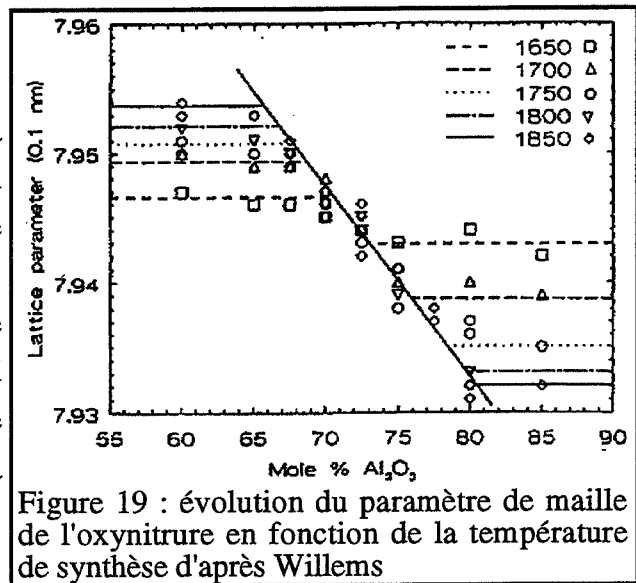


Figure 19 : évolution du paramètre de maille de l'oxynitride en fonction de la température de synthèse d'après Willems

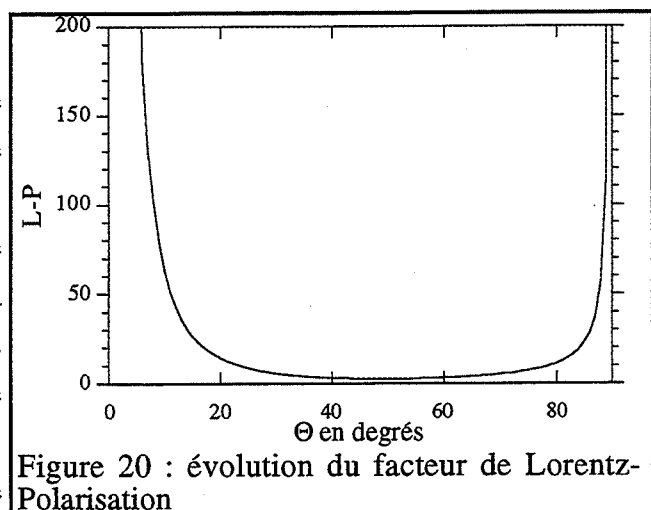


Figure 20 : évolution du facteur de Lorentz-Polarisation

cette mesure est estimée à environ  $\pm 1$ . Les valeurs de densification obtenues par cette méthode n'ont jamais excédé la valeur de 100% de plus de 0,5%. Ceci donne un ordre de grandeur de la fiabilité de cet étalonnage.

Ajoutons pour finir qu'une grande partie des erreurs commises est de nature systématique, c'est-à-dire que la méthode doit permettre d'étudier une évolution de façon encore plus fiable.

### Note

L'AION qui fut synthétisé pour l'étalonnage correspond en fait à la formule :

$\text{Al}_{\left(\frac{8,437}{3}\right)}\text{O}_{(3,563)}\text{N}_{(0,437)}$  correspondant à un mélange  $\frac{3,563}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 / 0,437\text{AlN}$  ou encore

$2,718\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$  au lieu du  $3\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$  attendu. Cet appauvrissement apparent de

l'AION en alumine correspond pour notre prise de masse à une différence de :

$\left(\frac{3-2,718}{3}\right) \cdot 76,47 = 7,19\text{g}$  pour la prise d'alumine ou bien

$\frac{1}{\left(\frac{2,718}{1} - \frac{1}{3}\right)} 10,25 = \left(\frac{3}{2,718} - 1\right) 10,25 = 1,06\text{g}$  pour la prise d'AlN. Il est exclu d'assimiler cette

différence à une erreur de pesée, et une mauvaise réactivité du mélange aurait abouti à la détection d'alumine par diffraction des rayons X.

En fait cet enrichissement en azote est dû à une nitruration in situ par l'atmosphère du four (cf annexe).

## 2.5 : Caractérisations mécaniques

### 2.5.1 : Module de Young

Les modules de Young ont été calculés d'après la composition de chaque échantillon et sont affectés d'une incertitude empirique plus large que celles données par des mesures de propagation des ultrasons réalisées sur un nombre limité d'échantillons.

Ces quelques mesures ont été faites au laboratoire des Matériaux Céramiques et Traitement de Surface Equipe Matériaux Céramiques de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de Limoges d'une part et à l'"Institute for Advanced Materials-Non Destructive Evaluation Unit-J.R.C. ISPRA", au centre de recherche de la commission des communautés européennes.

Nous avons constaté une influence de la taille des grains sur les valeurs de vitesse de propagation des ultrasons indépendamment de la composition.

### 2.5.2 : Module de rupture

La résistance à la flexion à température ambiante est mesurée en flexion trois points (entraxe 15 mm) sur des barrettes de dimensions moyennes 17x4x3 mm<sup>3</sup> polies à 2 µm minimum et chanfreinées.

La cellule d'essais est en alumine, elle est placée sur une machine d'essai universelle INSTRON équipée d'une cellule de force maximale égale à 500 kN. La vitesse de traverse utilisée était de 0,1 mm/min pour tous les essais.

$\sigma_F = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot L}{l \cdot h^2}$  P est la charge en Newton, L est l'entraxe du montage = 15 mm, l est la largeur et h la hauteur de l'éprouvette.

La flexion est souvent choisie pour caractériser les céramiques du fait de la simplicité de préparation des échantillons. De par sa configuration même, l'essai de flexion présente deux limitations géométriques importantes.

D'une part la probabilité de présence d'un défaut critique, conduisant à la rupture, est d'autant plus élevée que le volume du matériau considéré est grand. Ceci implique que les valeurs obtenues pour l'adoption d'un dispositif ne sont comparables qu'entre elles.

D'autre part, il existe en flexion un effort tranchant qui génère des contraintes de cisaillement  $\tau$ . Il convient donc de choisir une configuration où ces contraintes  $\tau$  demeurent négligeables devant  $\sigma$  (contrainte maximale de "traction" à la rupture). En effet  $\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot L}{l \cdot h^2}$  et

$$\tau = \frac{P}{2 \cdot l \cdot h} \text{ donc } \frac{\sigma}{\tau} = \frac{3 \cdot L}{h}$$

Pour notre configuration L = 15 mm, h = 3 mm :  $\sigma = 15 \tau$ .

### 2.5.3 : Dureté Vickers

Le pénétrateur est une pyramide à base carrée en diamant, d'angle au sommet 136° entre faces opposées. La loi de similitude est respectée, on obtient donc des empreintes géométriquement semblables quand on fait varier la charge. L'empreinte est carrée et on mesure grâce à un microscope les deux diagonales, la moyenne d donne la dureté par la formule :  $H_V = \frac{2 \cdot F \cdot \sin(136^\circ/2)}{d^2}$

La dureté s'exprime sans unité, mais elle est homogène à une pression.

F charge exprimée en kg, d en mm.

La charge appliquée est de 1 kg et le temps d'application de 30 secondes.

Les échantillons sont polis au préalable, en pratique les essais de dureté furent réalisés sur des morceaux de barrettes de flexion.

Dans le cas des métaux, des auteurs ont montré théoriquement que pour le diamant pyramidal Vickers, la valeur exprimant la dureté est proportionnelle à la limite élastique :  $H_V$

= 2,75.Re et ont trouvé expérimentalement des coefficients de proportionnalité compris entre 2,9 et 3 (TAB51).

Dans le cas des céramiques, il existe une dépendance très importante de la dureté à la microstructure, en effet on note des variations en fonction de la taille des grains mais également de leur forme.

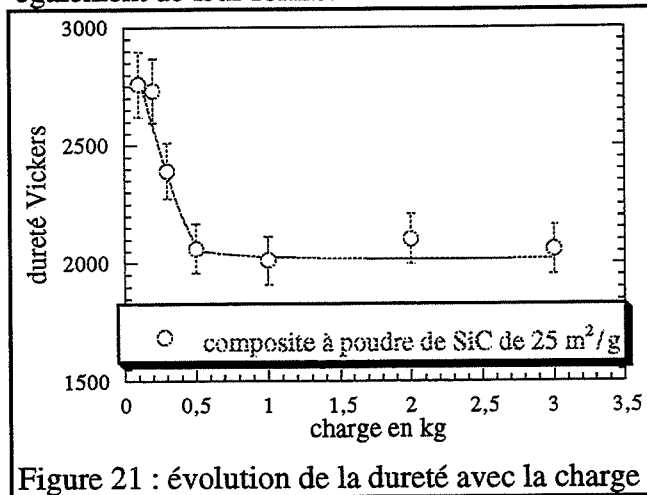


Figure 21 : évolution de la dureté avec la charge

Ainsi nous avons pu observer que la loi de similitude n'est respectée qu'au-delà d'une certaine valeur seuil de la charge appliquée pour une microstructure donnée (figure 21).

Ainsi pour nos composites à plaquettes de SiC, nous avons dû travailler avec une charge de 5 kg minimum pour pouvoir mesurer l'empreinte, la taille des plaquettes conforte notre démarche en ce sens.

En effet, l'empreinte laissée sur un composite à plaquettes de SiC est souvent mal définie du fait du déchaussement constaté des grains de SiC.

#### 2.5.4 : Ténacité

En ce qui concerne la ténacité, Palmquist démontre dès 1962, que la longueur des fissures qui se développent aux angles d'une empreinte d'indentation d'une mesure de dureté, peut être reliée empiriquement à la ténacité du matériau.

Evans, puis d'autres auteurs ont développé des modèles énergétiques permettant de décrire la propagation de ces fissures d'indentation et de les relier à des mesures moins empiriques de cette même ténacité (EVA76) (EVA79) (LAW80) (NII82) (LIA90).

La méthode utilisée ici est la méthode I.S.B. (Indentation Strength in Bending, cf annexe) où le défaut est créé sur l'échantillon au moyen d'un indenteur Vickers avec une charge de 5 kg.

L'éprouvette est ensuite cassée en flexion trois points et le  $K_{IC}$  est déduit de la formule :

$$K_{IC} = \alpha \cdot 10^{-6} \cdot \left( \frac{E}{Hv} \right)^{\frac{1}{8}} \cdot \left( \sigma \cdot (P)^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{CHA81}), \quad \alpha \text{ est une constante dépendant de la géométrie de}$$

la fissure créée,  $\alpha = 0,59 \pm 0,12$ ,  $\alpha$  a été choisi égal à 0,7 pour relier les résultats à des mesures faites sur le composite alumine-AlON par la méthode S.E.N.B.,  $K_{IC}$  dépend alors de la charge appliquée  $P$  (en N) sur l'indenteur, reflétant le phénomène de courbe R où le  $K_{IC}$  augmente avec la taille du défaut,  $E$  est le module de Young du matériau et  $Hv$  sa dureté Vickers exprimés dans une même "unité".  $\sigma$ , enfin, est le module de rupture mesuré après indentation (en Pa).

Cette méthode possède le double avantage d'une bonne reproductibilité  $\left( \frac{\Delta K_{Ic}}{K_{Ic}} \leq 10\% \right)$  et une grande facilité de mise en oeuvre.

## **3 : Méthodologie de la recherche expérimentale**

### **3.1 : Généralités-Définitions**

Cette méthodologie est une approche de la recherche expérimentale visant à limiter le nombre de mesures par rationalisation des essais (PHA79) (MAT89) (FAR85).

Elle est basée sur certaines évidences comme la formulation du problème (objectifs, contraintes), le recensement des informations déjà acquises pour définir les facteurs et le domaine d'intérêt dans lequel rechercher les informations manquantes et enfin la déduction d'un modèle mathématique adapté permettant l'extension des connaissances et la prévision des réponses à d'autres parties du domaine expérimental.

On appelle réponse la manifestation ou conséquence d'un phénomène, qu'elle soit qualitative ou quantitative (c'est le paramètre que l'on souhaite connaître ou mesurer).

Le facteur est un paramètre qui influence ou est supposé influencer la réponse.

Le plan d'expérience est la suite des expériences à effectuer par modification rationnelle des facteurs pour l'obtention du modèle mathématique applicable à la réponse.

Le principe général de cette méthodologie est de développer le modèle de complexité minimale conduisant à la corrélation optimale. On se contente en général d'une régression de type polynomial qui s'adapte bien à la plupart des cas rencontrés.

### **3.2 : Matrices d'expériences appliquées aux mélanges**

Le plan d'expériences appliqué au mélange est particulier car il est associé à une contrainte qui veut que la somme des compositions soit égale à 1 :  $\sum_i x_i = 1$  ainsi n'importe laquelle des variables de composition peut être déduite à partir des autres compositions.

Pour un plan d'expériences de mélange à trois constituants, les plans réseaux-simplex de Scheffé sont d'un usage courant et suffisent à résoudre correctement la majorité des problèmes.

Le réseau simplex de Scheffé se caractérise par le fait qu'il y a autant de coefficients à définir pour le modèle que d'expériences à mener, l'efficacité R est donc toujours égale à 100 :

$$R = \frac{P}{N} \times 100$$

P = nombre de coefficients, N = nombre d'expériences réalisées.

On a donc autant d'équations que d'inconnues, le système peut être défini aisément, de plus pour ces matrices la variance généralisée des coefficients du modèle est minimale (d'où le choix des points expérimentaux et de leur symétrie).

Ce critère est connu sous le nom de critère D, une matrice est dite optimale D si le déterminant de  $(X'X)$  est maximum ( $X'$  matrice transposée de  $X$ ,  $X$  matrice des coordonnées de composition).

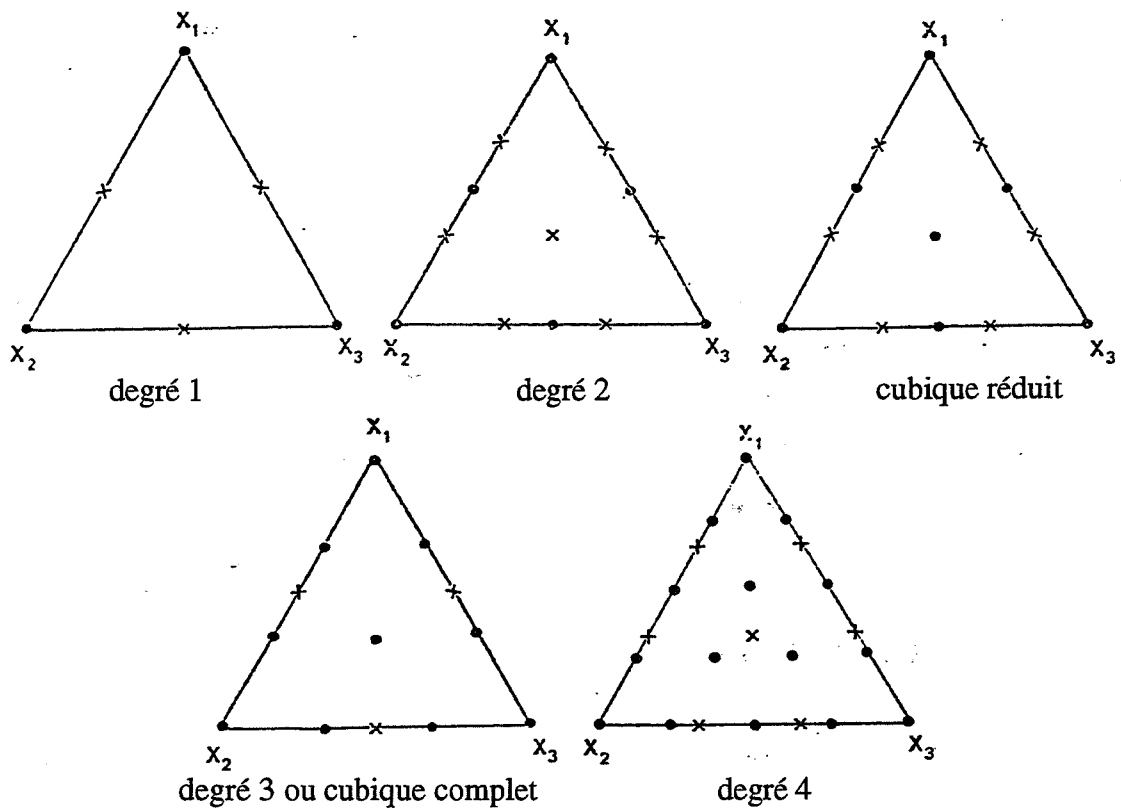
modèle mathématique polynomial	réponse Y	P	N
degré 1	$b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$	3	3
degré 2	degré 1 + $b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{13}X_1X_3$	6	6
cubique réduit	degré 2 + $b_{123}X_1X_2X_3$	7	7
degré 3 ou cubique complet	cubique réduit + $\gamma_{12}(X_1-X_2)X_1X_2 + \gamma_{23}(X_2-X_3)X_2X_3 + \gamma_{13}(X_1-X_3)X_1X_3$	10	10
degré 4	degré 2 + $\delta_{12}X_1X_2(X_1-X_2)^2 + \delta_{23}X_2X_3(X_2-X_3)^2 + \delta_{13}X_1X_3(X_1-X_3)^2 + \beta_{1123}X_1^2X_2X_3 + \beta_{1223}X_1X_2^2X_3 + \beta_{1233}X_1X_2X_3^2$	15	15

Dans ce qui suivra à propos des plans de mélanges, précisons que nous ne basons pas nos points expérimentaux à partir de corps purs mais de pseudo-constituants réalisés par frittage-réaction.

Du fait de leur synthèse, ils ne nous permettent pas d'avoir un plan d'expérience D-optimal (les points expérimentaux ne correspondent pas aux compositions des matrices de Scheffé), il en résulte que nous ne pourrions pas nous fier à la variance généralisée pour valider ou non un modèle mathématique (les données statistiques liées à la symétrie du réseau simplexe de Scheffé n'auront pas de réelle signification). Nous nous baserons sur l'examen des écarts (appelés résidus) entre les réponses expérimentales et les valeurs théoriques calculées d'après le modèle prévisionnel.

Ajoutons que l'extension du modèle à tout le domaine de composition serait hasardeux, on se contentera donc d'une sorte de modèle approché de notre seul domaine expérimental.

- points expérimentaux
- × points tests



Représentation des plans réseaux-simplex de Scheffé

- (ADA62) 38  
ADAMS I., AUCOIN T.R. et WOLFF G.A.  
"Luminescence in the System  $Al_2O_3$ -AlN"  
J. Electrochem. Soc., 109, (1962), 1050-1054
- (ALL75) 33  
ALLIGER H.  
"Ultrasonic Disruption"  
American Laboratory, (1975), 75-85
- (AOK87) 33  
AOKI M., RING T.A. et HUGGERTY J.S.  
"Analysis and Modeling of the Ultrasonic disruption Technique"  
Adv. Ceram. Mater., 2(3A), (1987), 209-212
- (BOW90) 26  
BOWEN P., HIGHFIELD J.G., MOCELLIN A. et RING T.A.  
"Degradation of Aluminium nitride Powder in Aqueous Environment"  
J. Amer. Ceram. Soc., 73 [3], (1990), 724-728
- (CHA81) 43  
CHANTIKUL P., ANSTIS G.R. LAWN B.R. et MARSHALL D.B.  
"A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Toughness : I  
Strength Method"  
J. Am. Ceram. Soc., vol. 64, [9], (1981), 533-538
- (ESP92) 26  
ESPERANCE E.  
"Composites Céramiques  $Al_2O_3$ -AlON-SiC"  
Thèse de doctorat de I.N.P. de Grenoble et de l'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 78 TD, (1992)
- (ESU93) 29  
ESUMI K., TAKAMINE K., ONO M., OSADA T. et ICHIKAWA S.  
"The Interaction of Poly(Vinylpyrrolidone) and Solid particles in Ethanol"  
J. of Colloid and Interface Sci., 161, (1993), 321-324
- (EVA76) 43  
EVANS A.G. et CHARLES E.A.  
"Fracture Toughness Determination by Indentation"  
J. Amer. Ceram. Soc., Disc. and Notes, 59, [7-8], (1976), 371-372
- (EVA79) 43  
EVANS A.G.  
"Fracture Toughness : the Role of Indentation Techniques, Fracture Mechanics  
Applied to Brittle Materials"  
Amer. Soc. for Testing Mater., STP 678, Ed. Frieman S.W., (1979), 112-135
- (FAR85) 44  
FARGIN E., SERGENT M., MATHIEU D. et PHAN-TAN-LUU R.  
"Approche Méthodologique de la Recherche Expérimentale"  
Biosciences 4, [4], (1985), 77-82
- (GOU81) 37  
GOURSAT P., BILLY M., GOEURIOT P., LABBE J.C., VILLECHOUX J.M.,  
RAOULT G. et BARDOLLE J.  
"Contribution à l'étude du Système Al/O/N II : Rétention d'Azote dans les Produits  
d'Oxydation de l'Oxynitride d'Aluminium  $\gamma$ "  
Mater. Chem., 6, (1981), 81-94
- (JOR90) 33  
JORGE E., CHARTIER T. et BOCH P.  
"Ultrasonic Disruption of Ceramic Powders"  
J. Amer. Ceram. Soc., 73, [8], (1990), 2252-2254
- (LAW80) 43  
LAWN B.R., EVANS A.G. et MARSHALL D.B.  
"Elastic/Plastic Indentation in Ceramics : the Median/Radial Crack System"  
J. Amer. Ceram. Soc., 63, [9-10], (1980), 574-581



- (LEJ64) 38  
LEJUS A.M.  
"Sur la Formation à Haute Température de Spinelles Non Stoechiométriques et de Phases Dérivées"  
Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 1, (1964), 53-95
- (LIA90) 43  
LIANG K.M. et al.  
"Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials"  
J. Mater. Sci., 25, (1990), 207-214
- (MAT89) 44  
MATHIEU D. et PHAN-TAN-LUU R.  
"Logiciel Nemrod LPRAI Université d'Aix Marseille III, Marseille, (1989)
- (MIK64) 28  
MIKESKA K. et CANNON W.R.  
"Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate"  
Forming in Ceramics. Advances in Ceramics. Ed. J.A. Mangels, G.L. Messing, Amer. Ceram. Soc., Inc, Colombus, OH, vol. 9, (1964), 164-183
- (NII82) 43  
NIIHARA K. et al.  
"Evaluation of  $K_{Ic}$  of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratio"  
J. Mater. Sci. Lett., 1, (1982), 13
- (PHA79) 44  
PHAN-TAN-LUU R., BAZARD D., FLAYEUX R. et al  
"Plans d'Expérience Factorielle et Simplex Séquentiels - Exemples"  
Ind. Alimentaires et Agricoles, 5, (1979), 441-451
- (TAB51) 43  
TABOR D.  
"The Hardness of Metals"  
Oxford, Clarendon Press, (1951)
- (VAL95) 26  
VALDIVIESO F.  
"Etude de la Dispersion par Voie Aqueuse ou Organique de Mélanges de Céramiques Oxydes ou Non Oxydes. Influence de la Morphologie des Grains"  
Thèse de doctorat de l'E.N.S.M. de Paris et de l'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 123 TD, (1995)
- (YAM59) 37  
YAMAGUCHI G. et YANAGIDA H.  
"Study on the Reductive Spinel - a New Spinel Formula  $AlN-Al_2O_3$  Instead of the Previous one  $Al_3O_4$ "  
J. Chem. Soc. Japan, 32, (1959), 1264-1265



<b>Chapitre 3 : renforcement du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON par SiC</b>	
<b>poudre .....</b>	<b>51</b>
<b>1 : Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>2 : Choix de l'alumine .....</b>	<b>51</b>
2.1 : Introduction.....	51
2.2 : Résultats.....	54
2.2.1 : Réactivité .....	54
2.2.2 : Propriétés mécaniques.....	56
2.2.3 : Microstructures.....	57
2.3 : Conclusion .....	61
<b>3 : Influence de la composition en AlN du mélange initial.....</b>	<b>61</b>
3.1 : Introduction.....	61
3.2 : Résultats.....	62
3.2.1 : Réactivité .....	62
3.2.2 : Propriétés mécaniques.....	63
3.3 : Conclusion .....	64
<b>4 : Traitement des poudres de SiC à l'acide fluorhydrique .....</b>	<b>65</b>
4.1 : Introduction.....	65
4.2 : Expériences.....	66
4.3 : Résultats et interprétations .....	66
4.4 : Conclusion .....	68
<b>5 : Broyage par attrition .....</b>	<b>69</b>
5.1 : Introduction.....	69
5.2 : Résultats et discussion .....	69
5.3 : Conclusion .....	73
<b>6 : Frittage sous pression de gaz .....</b>	<b>73</b>
6.1 : Introduction.....	73
6.2 : Protocole expérimental .....	74
6.3 : Résultats.....	75
6.4 : Conclusion .....	77
<b>7 : Propriétés mécaniques à haute température</b>	<b>77</b>
7.1 : Introduction.....	77
7.2 : Expérimentation .....	78
7.3 : Conclusion .....	81
<b>8 : Conclusion .....</b>	<b>81</b>

# **Chapitre 3 : renforcement du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON par SiC poudre**

## **1 : Introduction**

Dans cette partie seront présentées les études réalisées relatives à la morphologie poudre du renfort de SiC. Ce type de morphologie ayant été déjà étudié par Espérance, ce chapitre vise à compléter les divers résultats par de nouveaux aspects concernant notamment le procédé d'élaboration (ESP92).

Concernant les acquis obtenus sur ce sujet notons l'établissement de l'optimisation des paramètres de frittage par pressage à chaud, de la composition, fixée à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 64 vol%-AlON 16 vol%-SiC 20 vol%, du point de vue des propriétés mécaniques et de la relation de ces mêmes propriétés à la granulométrie du renfort (voir chapitre 1).

## **2 : Choix de l'alumine**

### **2.1 : Introduction**

Dans l'optique de la réalisation d'outils de coupe céramiques nous avons été confrontés au problème d'un cahier des charges impliquant un coût de revient le moins élevé possible, une mise en oeuvre facile et surtout des propriétés, notamment mécaniques, restant à déterminer tant la littérature qui y est relative est peu abondante puisque liée à l'existence de brevets ou d'utilisations très spécifiques.

Nous avons par conséquent réalisé une étude concernant l'usage de l'alumine de base incluant l'observation de l'influence du procédé de fabrication, procédé Bayer ou Exal, qui induit des différences de pureté pouvant avoir une incidence sur les propriétés mécaniques, mais également sur les coûts de fabrication, de la granulométrie dont dépend directement la densification et de la présence d'une aide au frittage (tableau 1).

dénomination	CR6	CR15	P	SM8	SM8 dopée
fournisseur	Baikowski	Baikowski	Pechiney	Baikowski	Baikowski
procédé de fabrication	Exal	Exal	Bayer	Exal	Exal
forme cristalline	$\alpha > 95\%$	$\alpha 90\%$	–	$\alpha 95\%$	$\alpha 95\%$
D50 ( $\mu\text{m}$ )	0,48	0,40	0,64	0,25	0,25
surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	6	15	7	10	10
impuretés (ppm)	Fe 3 Na 11 Si 50 Ca 1	Fe 4 Na 10 Si 51 K 47 Ca 1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 235 Na <sub>2</sub> O 450 SiO <sub>2</sub> 625 CaO 430	Fe 6 Na 8 Si 40 K 57 Ca 3	Fe 5 Na 13 Si 51 K 31 Ca 4 ajout : MgO 800

Tableau 1 : caractéristiques des différentes aluminés commerciales testées

Nous avons, pour cela, utilisé le procédé d'élaboration établi par Espérance et représenté par la figure 1, qui n'inclut pas l'utilisation de PVP en tant que dispersant du SiC. La température de frittage  $T_A$  utilisée s'établit dans une fourchette de plus ou moins 100 ° autour de 1700 °C.

Concernant les autres poudres à la base de la réalisation des composites, leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau 2.

dénomination	SiC $\alpha$ UF25	SiC $\beta$ B10	AlN C	AlN B
fournisseur	Lonza	Starck	Starck	Starck
forme cristalline	principalement 6H	$\beta > 97,5\%$	–	–
D50 ( $\mu\text{m}$ )	0,1	1,4	0,8	1,3
surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	25	15	5,2	3,2
impuretés (pds%)	Si libre 0,18 O 2,2 C libre 0,3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,05 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,03	Si libre 0,1 O 0,6 N 0,04 F 0,12 Fe 0,05 Al 0,1 Ca 0,02 W 0,03	C 0,06 O 2,15 Fe 0,0065 autres métaux: < 0,02	C 0,07 O 1,6 Fe 0,005 autres métaux: < 0,01

Tableau 2 : caractéristiques des poudres de carbure de silicium et de nitrure d'aluminium utilisés

## PROCEDE D'ELABORATION

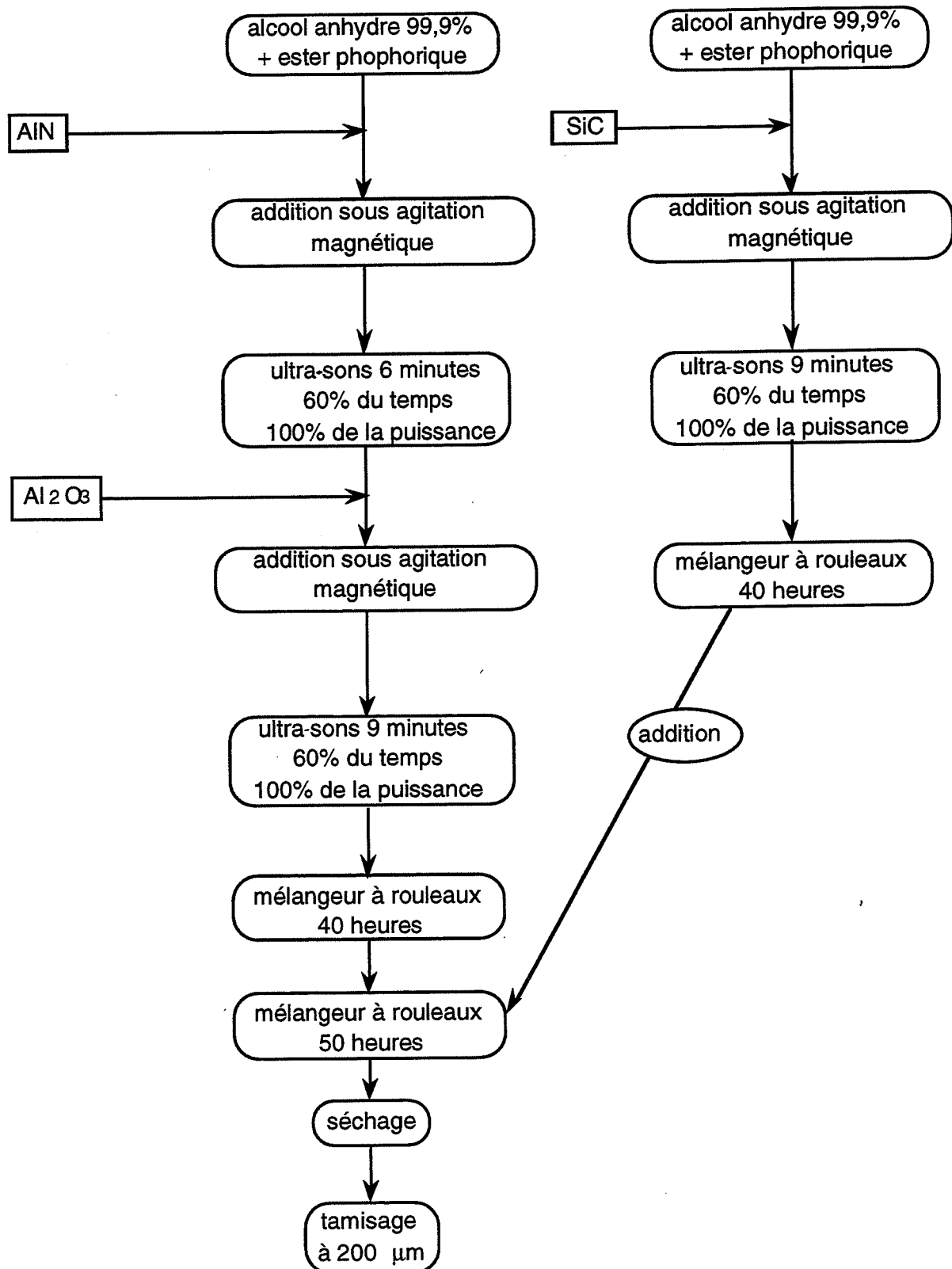
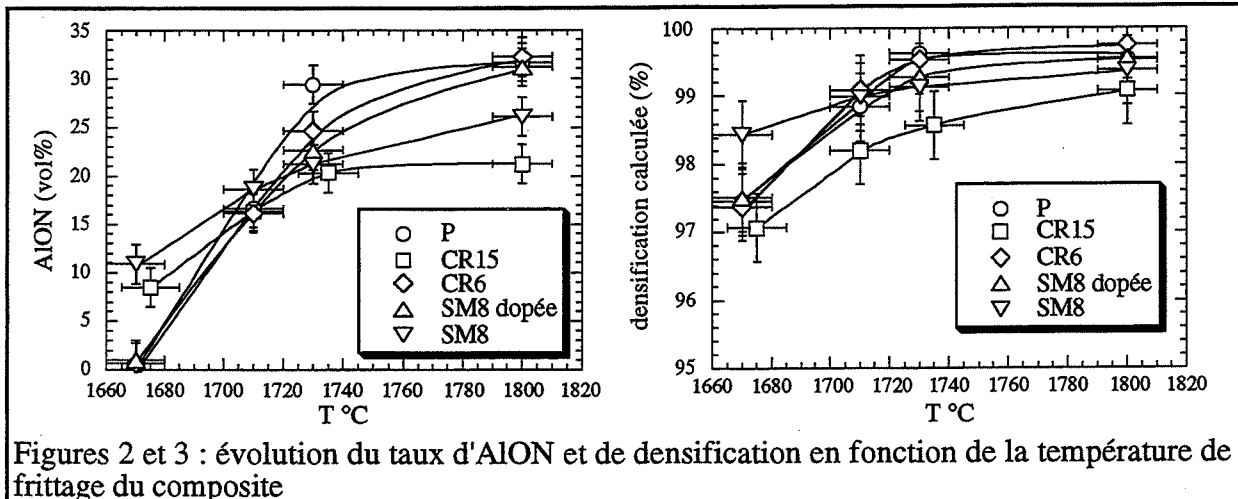


Figure 1



## 2.2 : Résultats

### 2.2.1 : Réactivité

On peut constater que les courbes de formation de l'AION en fonction de la température (figure 2) s'incurvent aux alentours d'une même température  $T_A$  ( $\approx 1730$  °C), à l'exception de l'alumine SM8 pour qui le comportement est plus linéaire. Cette température correspond à l'atteinte d'un palier de densification que l'on peut suivre sur le graphique (figure 3), ceci reflète l'interdépendance de la densification et de la formation de l'oxynitride.

Si, pour certaines alumines, de l'AION continue à se former au delà de  $T_A$  c'est que le domaine d'existence de l'AION  $\gamma$  s'étend, à de hautes températures, vers les régions du diagramme de phase plus riches en alumine ; comme pour, en quelque sorte, "dissoudre" de l'alumine (en effet l'alumine étant en excès, la phase AION formée se constitue à la frontière riche en alumine du domaine d'existence de l'AION).

Par ailleurs, comme il a été dit précédemment, le système s'enrichirait en azote pour des teneurs en oxygène limitées dans l'atmosphère, ceci reviendrait à une augmentation de la quantité d'AlN de départ.

On note, malgré une bonne cohérence de l'ensemble, quelques différences de réactivité de ces alumines.

Comme pour l'alumine SM8, on retrouve avec la CR15, un taux d'AION non négligeable dès 1670 °C. On peut penser que cette réactivité différente provient d'une meilleure diffusion des espèces dans un mécanisme de réaction solide-solide. Ces deux alumines se caractérisent par une quantité d'alumine  $\gamma$  d'environ 5 (SM8) à 10% (CR15), celle-ci ne joue en aucun cas le rôle de formateur du réseau cubique de l'AION (la transformation allotropique de l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$  a lieu aux alentours de 1250 °C), mais l'alumine  $\alpha$  qui en est issue conserve une plus grande finesse granulométrique.

Ceci semble accentuer la cinétique de formation de l'AlON (lorsque la densification n'est pas achevée), mais, semble inhiber l'atteinte d'une aussi bonne densification, dans le cas de la CR15 en particulier.

En effet, avec leurs particules fines, les alumines de transition présentent des vitesses de frittage élevées à basse température mais leur transformation en phase  $\alpha$  s'accompagne d'une forte diminution de cette vitesse (RAM84). La formation de l'alumine  $\alpha$  se produit par nucléation et croissance en des agrégats constitués d'alumine  $\alpha$  et de pores intermêlés (DYN84). Cette porosité piégée dans les grains d'alumine  $\alpha$  est difficile à éliminer même à haute température (1600 °C lorsqu'il ne s'agit que de l'alumine).

On peut voir grâce à cela que la formation d'AlON est assujettie à la granulométrie des poudres de même que le taux de densification atteint.

Il ne semble pas que cette diminution de densification soit liée à un effet inhibiteur de frittage de l'AlON lui-même puisque la SM8 présente un taux d'oxynitride à basse température aussi élevé que pour l'alumine CR15 et pourtant présente une meilleure densification. Cette densification est à relier à son taux moins élevé de phase  $\gamma$  que celui de la CR15.

À plus haute température, leur taux d'oxynitride et de densification plafonnent à des valeurs moins élevées, en particulier pour la CR15, comme si l'augmentation de la quantité d'oxynitride était empêchée par la porosité résiduelle.

Les trois autres alumines présentent à peu de chose le même comportement pour ce qui concerne la densification et la réactivité, dont les évolutions sont parallèles.

Avec la SM8 dopée, l'oxynitride n'est pas formé dès 1670 °C comme avec la SM8, mais, au-delà cette formation s'accélère pour demeurer de 4 % supérieure à celle de la SM8, l'ajout de MgO permet donc de compenser l'effet d'une surface spécifique élevée et en conséquence d'une moins bonne frittabilité (relatives à la présence d'alumine  $\gamma$ ).

Le dopage par MgO pourrait induire la naissance d'une maille spinelle "MgAlON" (dès 1350 °C) mais cela n'est pas en accord avec la plus grande réactivité de la SM8 pour les faibles températures.

D'après la littérature la concentration en MgO serait primordiale quant à la cinétique de formation de ce spinelle "parent", une proportion de l'ordre de quelques pourcents serait indispensable pour se trouver dans le domaine de démixtion conduisant à l'apparition de la phase MgAlON, autrement on demeure dans le domaine de solubilité de l'alumine (FIE91).

Néanmoins l'action connue du MgO sur l'alumine est d'y augmenter la diffusion des espèces par stabilisation d'un sous-réseau de lacunes cationiques, d'autres phénomènes sont moins bien connus, comme ceux influençant la diffusivité aux joints de grains.

La présence de magnésium étant favorable à la diffusion, elle l'est par conséquent au grossissement de grains d'alumine expliquant ainsi la différence de réactivité entre les alumines SM8 et SM8 dopée.



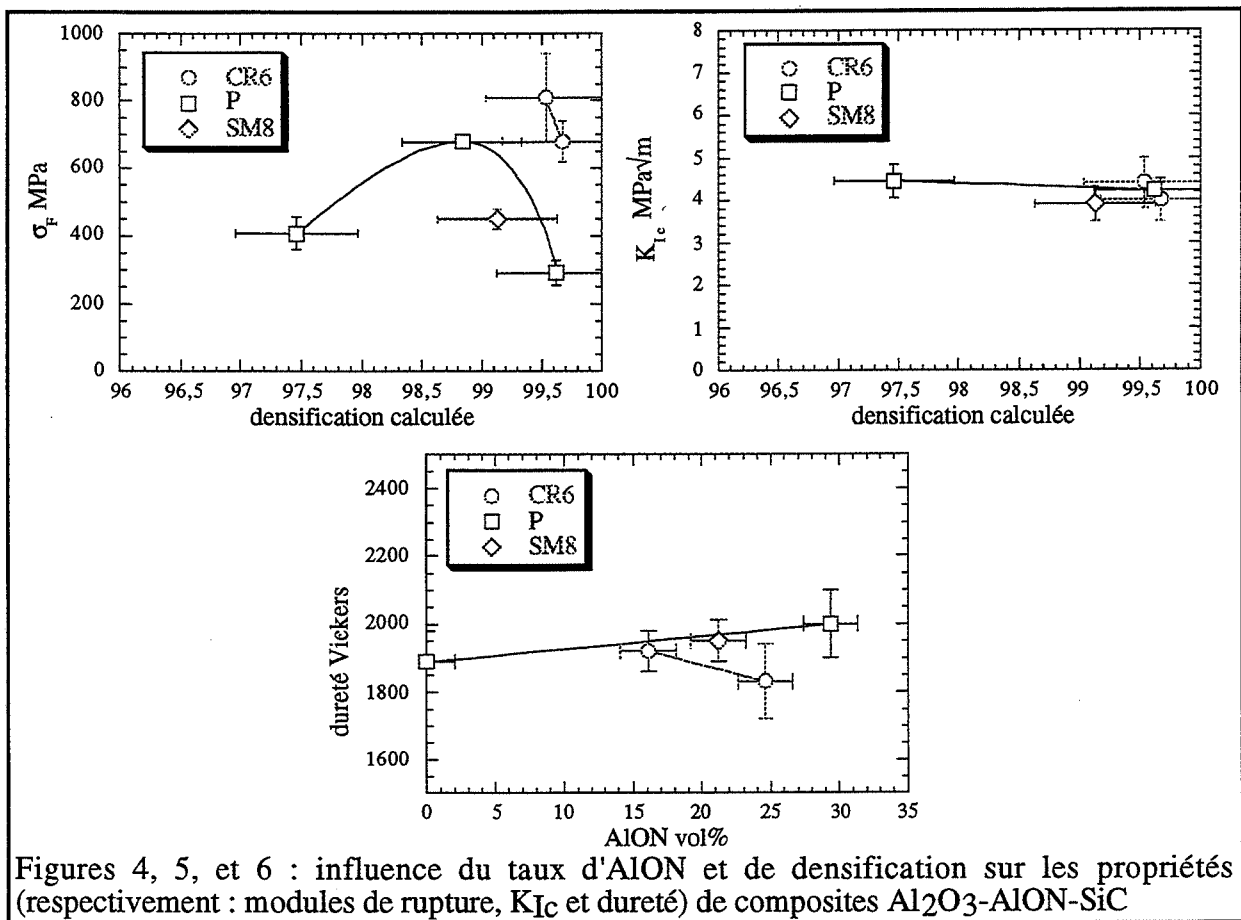
L'alumine P produite par le procédé Bayer est d'une moins grande pureté mais semble avoir, malgré une granulométrie plus grossière, une évolution comparable, pour la synthèse d'AION, à l'alumine CR6.

### 2.2.2 : Propriétés mécaniques

Concernant les propriétés mécaniques des composites réalisés à partir de ces alumines, nous pouvons affirmer qu'une fois que la température de frittage atteint  $T_A$ , les modules de rupture se détériorent (figures 4, 5 et 6).

Ainsi l'apparition d'oxynitride s'avère bénéfique aux propriétés mécaniques tant que la densification qui en découle augmente ; lorsque cette dernière atteint un palier, les modules de rupture chutent.

La représentation des données des propriétés mécaniques en fonction du taux de densification s'avérant peu pratique (figures 4, et 5), ces derniers sont en général élevés, nous lui préférons une représentation en fonction du taux d'oxynitride dont ils sont directement dépendants (puisque le taux de densification est calculé à partir de la détermination de la composition), ce qui permettra de présenter des écart types plus réduits (figure 6).



La propriété qui est le plus affectée par le taux d'oxynitride et la nature de l'alumine est le module de rupture, mais c'est aussi la mesure la plus dispersée dans ses résultats.

On voit que le simple rebroyage qui permet de passer de la CR6 à la SM8 aboutit à une perte d'environ 30% sur le  $\sigma_F$ , cela ne peut être le fait de pollutions engendrées par la méthode de broyage puisque l'alumine P présente d'excellentes propriétés avec des taux d'impuretés beaucoup plus élevés.

### 2.2.3 : Microstructures

Les microstructures des échantillons frittés (présentées photos 1 à 21) font apparaître la phase spinelle en blanc et en relief, le carbure de silicium en foncé et en creux et l'alumine en fond continu un peu plus clair que le carbure de silicium.

On constate tout d'abord qu'à 1800 °C l'AlON se regroupe en paquets pour les alumines CR6, P et SM8 dopée, c'est-à-dire pour celles où le taux d'oxynitruure est le plus important.

On peut envisager, que dans le passage de la SM8 à la CR6, la cause du regroupement se trouve dans la présence de zones d'inhomogénéités de mélange. En effet une granulométrie de poudre plus fine, avec la SM8, rend la dispersion plus difficile et la réactivité en est directement dépendante, ensuite, de la réactivité découle la possibilité ou non de regroupement.

Néanmoins cette possibilité est à écarter car nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence de qualité de dispersion aux températures inférieures à  $T_A$ , autrement dit le regroupement ne provient pas directement d'un taux plus élevé d'oxynitruure. Cette dissemblance de comportement provient donc uniquement de phénomènes de diffusion différenciés aux températures supérieures à  $T_A$ .

MgO, qui intensifie le regroupement, si l'on compare SM8 et SM8 dopée, n'intervient pas forcément sur la diffusion aux joints de grains car les diagrammes de phase établis dans la littérature démontrent qu'il existe un domaine de miscibilité entre l'alumine et MgO et ce pour des températures avoisinant 1300 °C donc inférieures à celles où cette étude a été réalisée. De plus, les travaux de Fievez montrent qu'il y a une grande différence de réactivité entre des composites alumine-AlON dopés à des teneurs différentes de MgO : pour des teneurs "élevées" de quelques pourcent, on assiste à cette limitation de la croissance accompagnée d'une réduction importante du grossissement anormal des grains de la matrice alors que pour des teneurs faibles, quelques ppm, on ne constate pas de limitation de cette croissance en rapport avec la quantité de dopant (FIE91). On peut penser qu'il existe une teneur limite en MgO pour laquelle la présence de celui-ci augmente de façon importante aux joints de grains du fait de l'atteinte de sa limite de miscibilité avec l'alumine. On ne peut pas conclure sur la formation possible du spinelle parent MgAlON.

Pour de faibles teneurs en MgO, le réseau lacunaire de l'alumine est stabilisé, l'augmentation des phénomènes de diffusion peut donc y être rattachée.

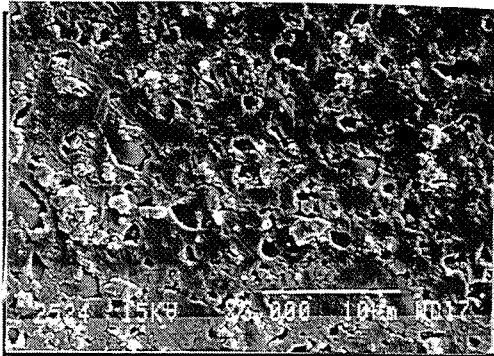


Photo 1 : CR6 1670 °C

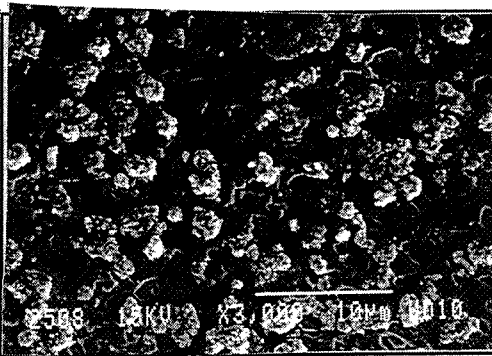


Photo 2 : CR6 1710 °C

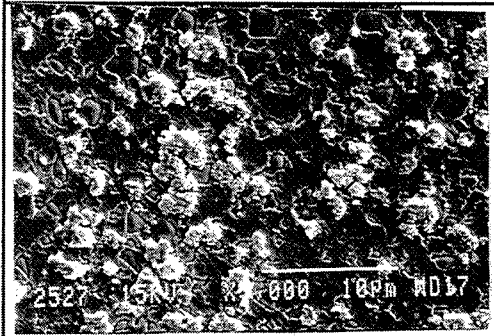


Photo 4 : CR15 1670 °C

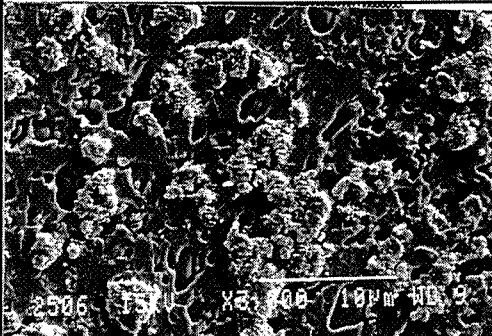


Photo 5 : CR15 1710 °C

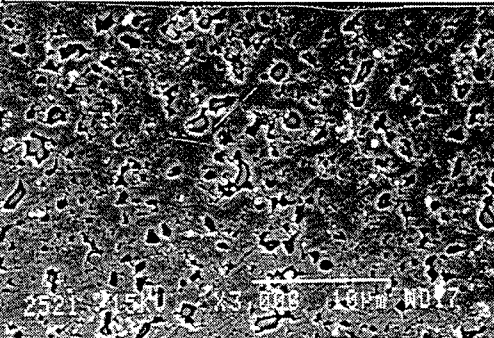


Photo 8 : P 1670 °C

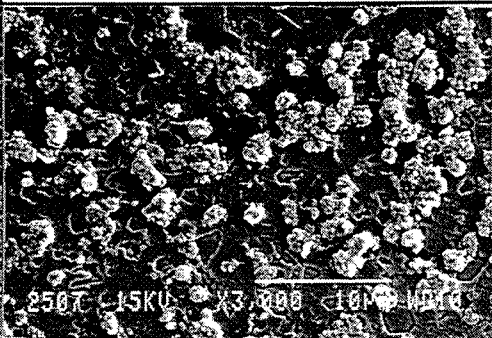


Photo 9 : P 1710 °C

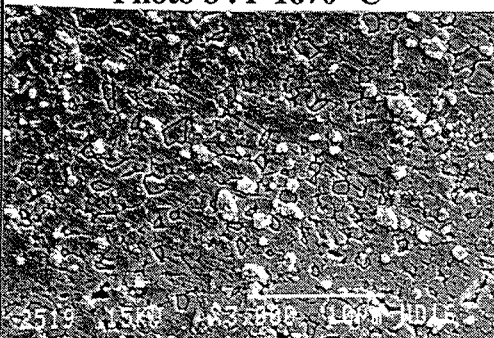


Photo 12 : SM8 1670 °C

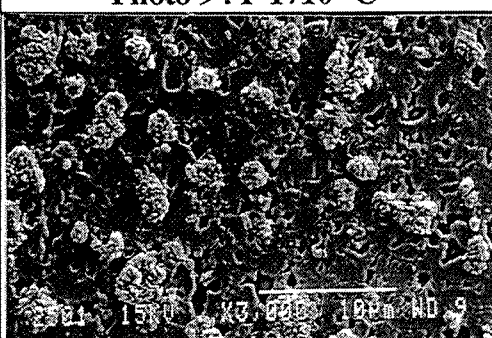


Photo 13 : SM8 1710 °C

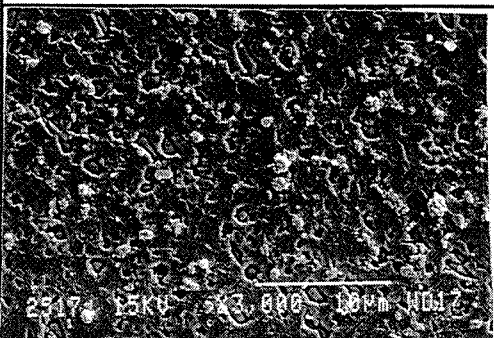


Photo 16 : SM8 dopée 1670 °C

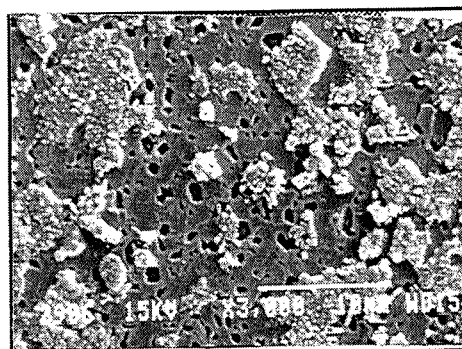


Photo 3 : CR6 1800 °C

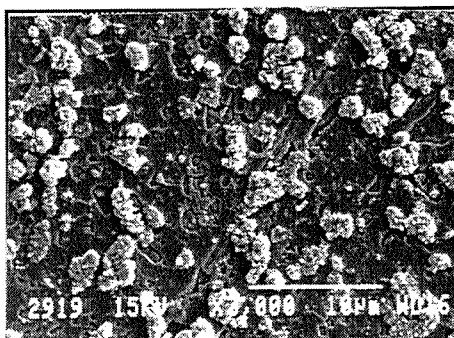


Photo 6 : CR15 1730 °C

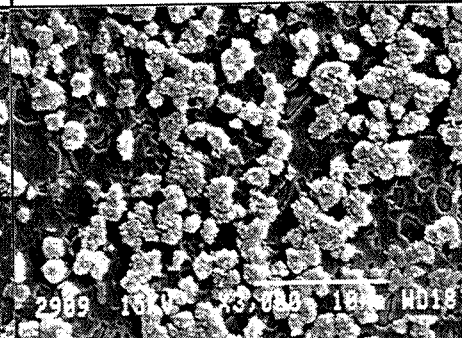


Photo 7 : CR15 1800 °C

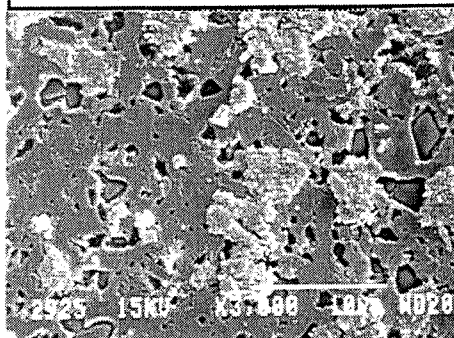


Photo 10 : P 1730 °C

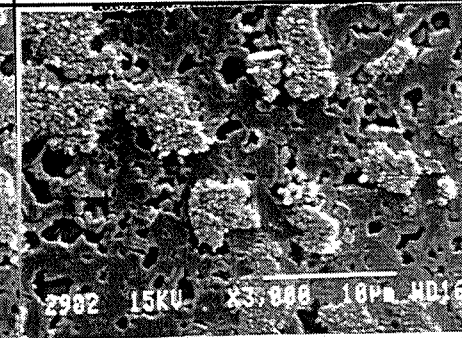


Photo 11 : P 1800 °C

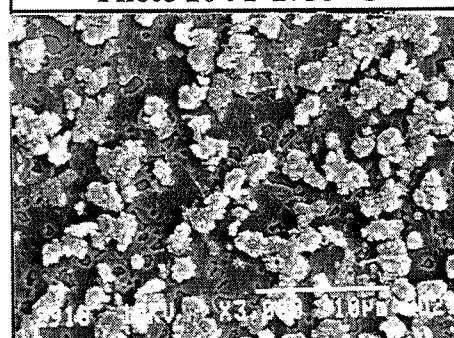


Photo 14 : SM8 1730 °C

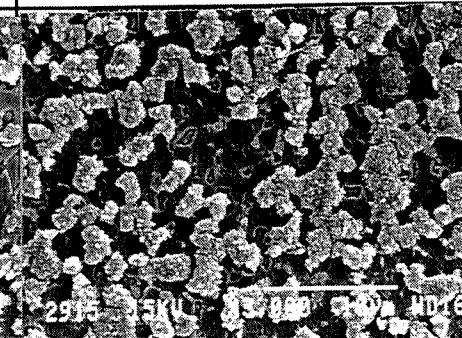


Photo 15 : SM8 1800 °C

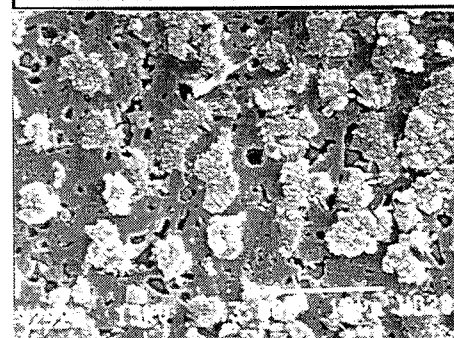


Photo 17 : SM8 dopée 1730 °C

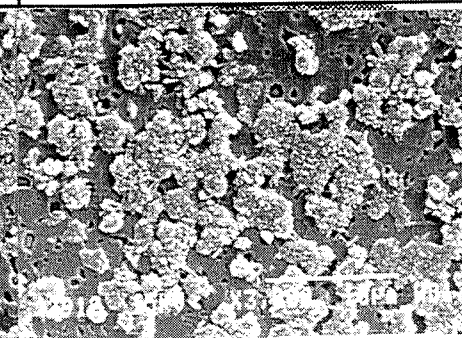
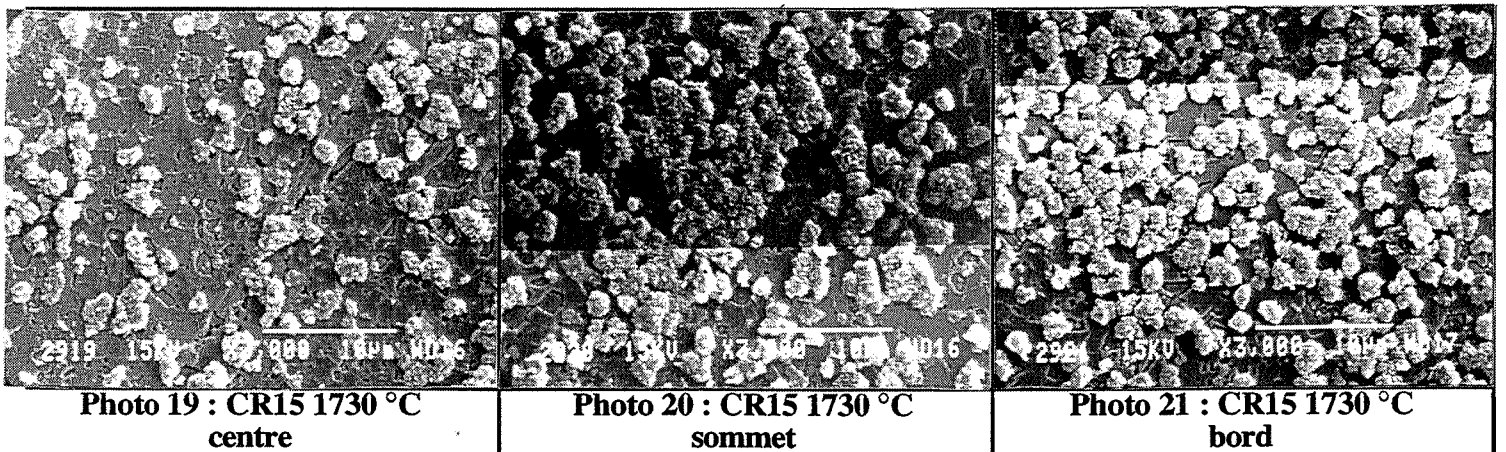
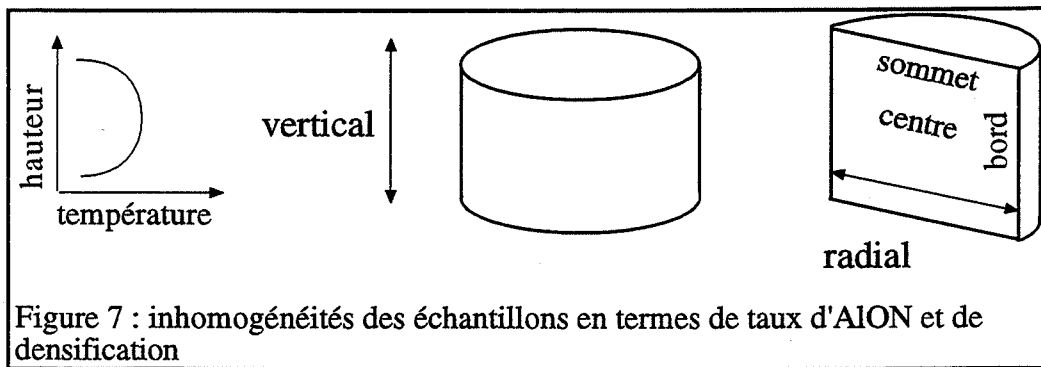


Photo 18 : SM8 dopée 1800 °C

Les photos (de 1 à 18) mettent en évidence des phénomènes de regroupement et de coalescence des grains, notamment de l'AION  $\gamma$  à des températures de frittage élevées. Ceci est particulièrement marqué pour les alumines les plus grossières et ne contenant que très peu d'alumine  $\gamma$  (CR6 et P, le dopage de la SM8 par MgO favorisant également ce phénomène).

Un problème dont il faut tenir compte en ce qui concerne le frittage et qui se révèle lors de l'étalonnage en température de la presse à chaud est l'inhomogénéité de la température au sein même de l'échantillon.

En effet on constate des différences de composition sur les microstructures, si l'on observe le centre de l'échantillon et le sommet (gradient vertical) ou le bord (gradient radial) (figure 7 et photos 19, 20 et 21). Du fait du gradient de température et suivant le positionnement de la matrice de compression à chaud dans le four, on obtient un taux d'oxynitride différent au centre et aux bords de l'échantillon.



### **2.3 : Conclusion**

Pour la suite de ce travail et au vu des résultats de ces essais, c'est l'alumine CR6, présentant des taux de densification élevés, une bonne réactivité, une grande pureté chimique, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques générales, qui sera utilisée.

La pureté chimique est importante notamment pour conserver les propriétés mécaniques aux températures élevées de service en usinage.

## **3 : Influence de la composition en AlN du mélange initial**

### **3.1 : Introduction**

L'apport de l'AlON au composite alumine-SiC trouvera un élément supplémentaire à sa justification dans cette partie. Nous avons voulu y analyser le rôle de la formation de l'oxynitride d'aluminium sur la densification et les propriétés mécaniques du composite final ; les taux d'oxynitride variables furent obtenus en faisant varier le taux de nitrure d'aluminium dans le mélange initial et évidemment la température de frittage.

Trois mélanges ont été réalisés avec des quantités d'AlN correspondant respectivement à la volonté d'obtenir : 0, 11.6, et 20 vol% théoriques d'AlON (et toujours 20 vol% de SiC). Ce taux d'oxynitride est visé pour une température de frittage  $T_A$  qui correspond à la température d'inflexion de la courbe de densification, c'est-à-dire avant que la stoechiométrie de l'AlON n'évolue par dissolution d'alumine.

Leur dénomination fut la suivante :

M0 pour le mélange sans AlN,

M11 pour le mélange à 11,6 vol% d'AlON et

M20 pour le mélange à 20 vol%, ce dernier mélange étant le même que celui ayant servi à la comparaison des différentes aluminés

### 3.2 : Résultats

#### 3.2.1 : Réactivité

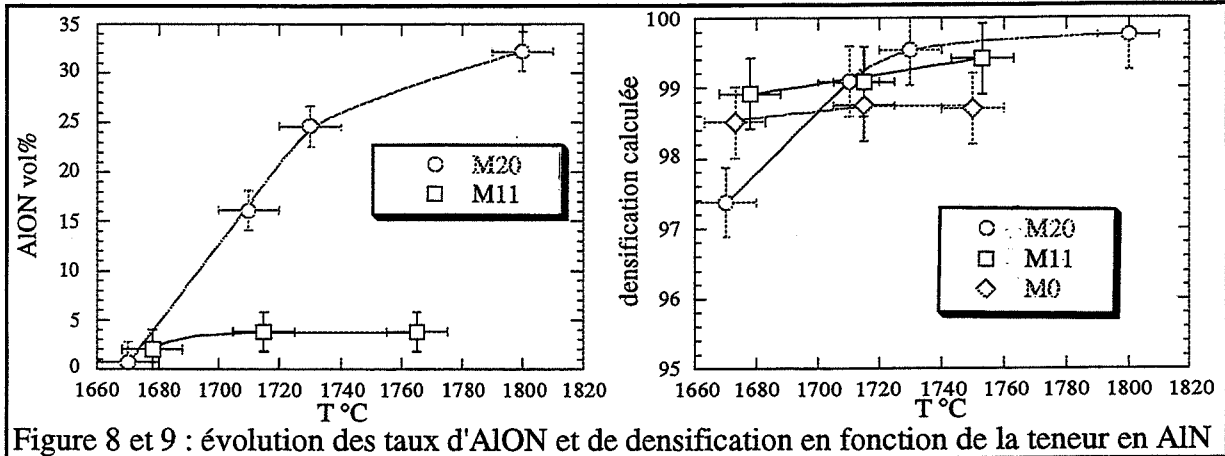
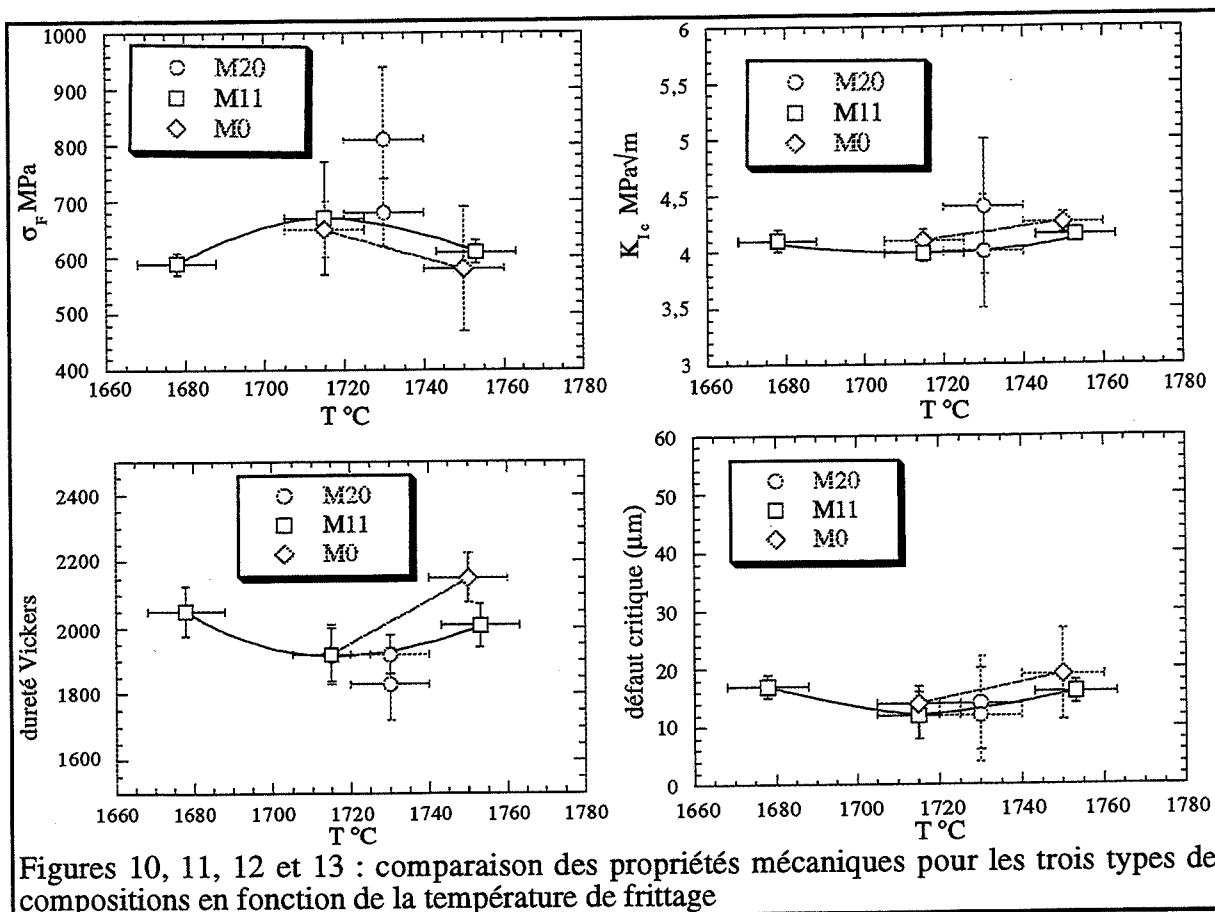


Figure 8 et 9 : évolution des taux d'AlON et de densification en fonction de la teneur en AlN

Pour la température de 1670 °C, à laquelle l'oxynitride d'aluminium n'est pas formé, les taux de densification sont les plus élevés pour les mélanges contenant peu ou pas de nitrure d'aluminium (figures 8 et 9). Pour le mélange M20, la formation d'oxynitride s'accompagne d'une densification complète des échantillons, alors que les courbes correspondant à M11 et M0 plafonnent à un taux légèrement inférieur. On notera donc que la présence d'AlN aide à la densification par formation d'AlON pour les températures supérieures à  $T_A$ , mais pour les faibles températures l'AlN est néfaste à la densification car il est un inhibiteur de frittage d'où cette pente croissante et forte en dessous de  $T_A$  avec l'échantillon le plus riche en AlN ; il est à noter que cette température  $T_A$  est inférieure pour une quantité d'AlN plus faible et que le taux de 11,6 vol% n'est pas atteint avec le composite M11.

## 3.2.2 : Propriétés mécaniques

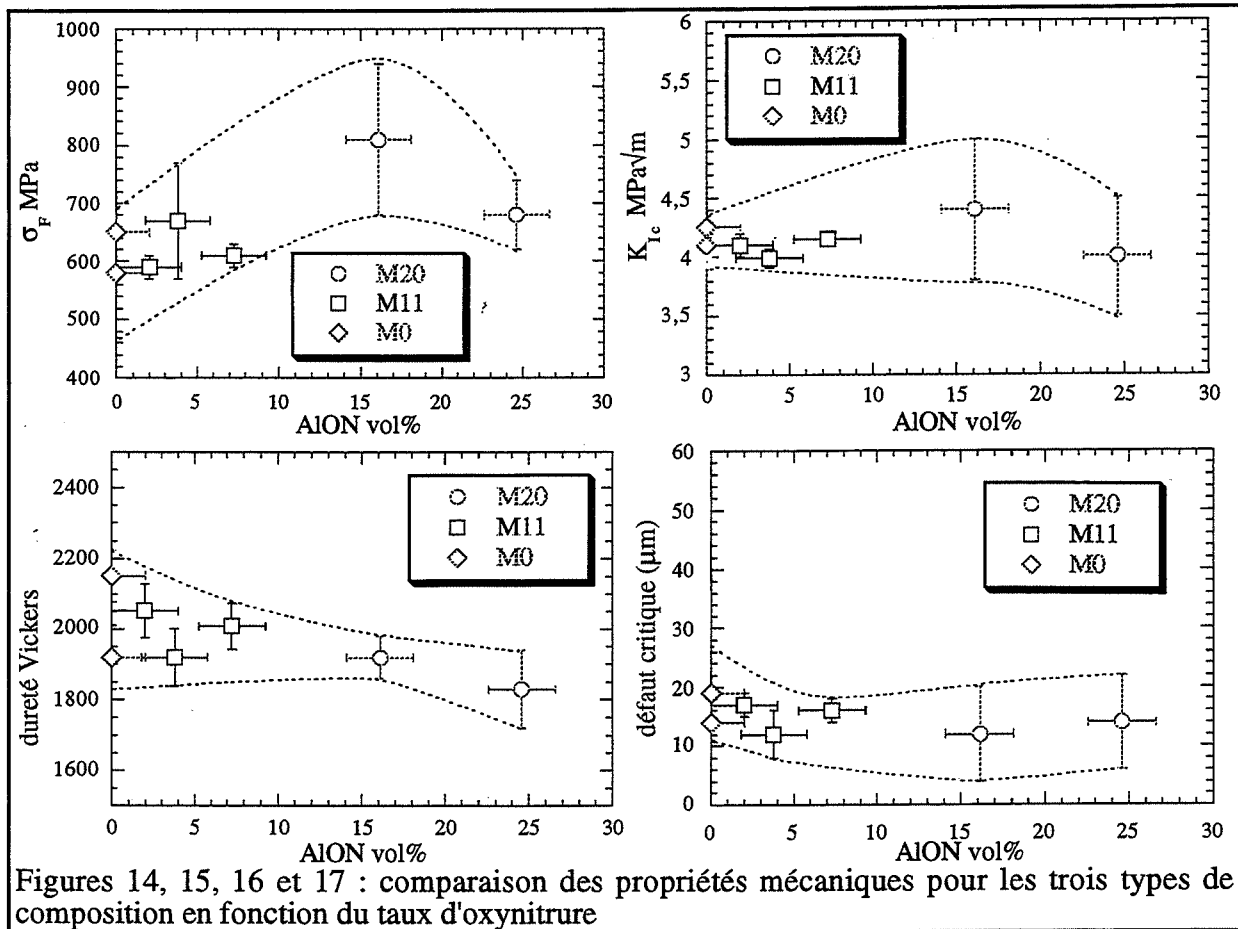


Figures 10, 11, 12 et 13 : comparaison des propriétés mécaniques pour les trois types de compositions en fonction de la température de frittage

De grands écarts types et un nombre limité d'échantillons testés, ne nous permettent que de tirer des tendances sur l'effet de la température de frittage sur les propriétés mécaniques (figures 10 à 13).

On peut par contre donner des indications sur l'influence du temps de palier au cours du frittage puisque pour le mélange M20, nous avons testé deux échantillons avec une durée de palier de 30 min (durée habituelle) et de 1 heure. On note qu'un palier prolongé à une température supérieure à la température  $T_A$ , fait diminuer toutes les valeurs relatives aux propriétés mécaniques. La densification n'évoluant guère plus, ne changeant au cours de cette prolongation de palier que la taille de grains et la quantité de phase AlON, ce sont ces deux paramètres qui influencent alors principalement les résultats.





Les propriétés de rupture montrent un optimum, en particulier la résistance en flexion, pour la teneur d'environ 15 vol% d'AlON (figures 14 à 17).

Nous ne pouvons pas vraiment l'attribuer, intrinsèquement, à la phase oxynitruure, mais plutôt à son effet sur la densification du composite. La ténacité est plutôt optimale pour cette même teneur d'oxynitruure mais on ne peut pas vraiment parler de renforcement du composite par cette phase. La dureté décroît légèrement avec le taux d'oxynitruure.

Le taux d'AlON ne dirige pas seul ces résultats puisque, par exemple, la dureté est gouvernée par l'effet du carbure de silicium de part sa dureté propre et le contrôle qu'il exerce sur la taille des grains, mais l'évolution laisse suggérer qu'une composition en AlN de départ permettant de se rapprocher des 20 vol% d'AlON équivalents améliore les propriétés de résistance à la rupture du composite, nous retrouvons en cela les résultats d'Espérance.

### 3.3 : Conclusion

Nous confirmons par ces essais que les propriétés du matériau ne sont pas tant améliorées par l'apport intrinsèque de l'oxynitruure, mais par l'effet bénéfique de sa formation sur la densification du composite alors que l'AlN va permettre le contrôle de la croissance des grains d'alumine.

L' $\text{AlN}$  étant connu comme un inhibiteur de frittage de l'alumine, une quantité croissante de nitrure d'aluminium va donc conduire à augmenter la température de frittage de la matrice du composite (et limiter la croissance des grains) jusqu'à, théoriquement, la température de formation de l'oxynitrure par réaction solide-solide de l'alumine avec l' $\text{AlN}$ .

C'est cette réactivité particulière qui explique l'observation d'un optimum de composition qui avait été déterminé par E. Espérance à environ 20 vol% d' $\text{AlON}$ .

## **4 : Traitement des poudres de $\text{SiC}$ à l'acide fluorhydrique**

### **4.1 : Introduction**

Le renforcement d'une céramique par une dispersion se traduit par une action localisable à l'interface de la particule avec la matrice. En effet ce renforcement découle de contraintes qui peuvent être influencées par des états modifiés de l'interface.

Notamment pour les trichites (ou whiskers), on trouve beaucoup d'exemples dans la littérature, de réalisations de dépôts (ou coating) sur la surface des cristallites afin d'affaiblir ou d'augmenter la cohésion avec la matrice (exemple du dépôt de carbone sur les trichites de  $\text{SiC}$ ). Outre le fait que ces dépôts permettent d'activer des phénomènes différents, tels le "pull-out", avec les trichites, l'état de l'interface va de la même façon induire un renforcement plus ou moins important avec le renforcement de type particulaire où ne prévalent, d'après les travaux d'Espérance, que les mécanismes de microfissuration induite sous contrainte. En effet pour que celle-ci soit effective il faut considérer un état précontraint de la matrice.

A part le fait que la présence d'une phase vitreuse ou amorphe soit fragilisante et fusible (dans l'optique d'applications thermomécaniques), le rôle qu'elle peut jouer même à de faibles teneurs à l'interface particule-matrice peut être très grand, notamment sur les mécanismes de frittage ou de coalescence ainsi que la réactivité.

Si l'on imagine un film amorphe de  $\text{SiO}_2$  à la surface d'un grain de  $\text{SiC}$ , l'état précontraint ne pourra d'une part se développer qu'en-dessous de la température de "ramollissement" de cette phase. Cette température sera dans tous les cas inférieure à la température d'apparition du phénomène relaxant de plasticité de la matrice. De plus, la présence de silice risque de jouer un rôle d'accommodation de l'écart des coefficients de dilatation matrice-particule, puisqu'elle est, elle-même, issue de l'existence de contraintes thermiques qui empêchent l'apparition (nucléation) et la croissance de germes de cristallisation, ce qui lui confère à l'état solide, les défauts d'organisation de la phase liquide, c'est-à-dire une structure non idéalement compacte.

D'un autre point de vue, la phase amorphe étant elle-même précontrainte, on peut penser qu'elle pourrait jouer le rôle, si elle est d'une cohésion suffisante avec la matrice, d'initiateur des microfissures induites sous contrainte dans les grains de la matrice.

## 4.2 : Expériences

Pour vérifier ces aspects et éliminer la possibilité de présence d'un film amorphe en surface des grains les plus fins de SiC (le taux d'oxygène de la poudre augmentant généralement avec sa surface spécifique) comme rencontré par Espérance, nous avons choisi de traiter un lot de poudre de SiC à 25 m<sup>2</sup>/g dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) à 20 vol% connu pour sa réactivité avec la silice, suivi par des centrifugations successives pour récupérer la poudre entre les différents bains de rinçage qui ont permis d'éliminer les traces d'acidité.

La poudre une fois séchée fut introduite dans le procédé de mélange pour la réalisation d'un composite.

## 4.3 : Résultats et interprétations

Sur le graphe représentant la densification calculée en fonction du taux d'AlON obtenu, on s'aperçoit que l'on a deux réactivités différentes selon que l'on ait une poudre traitée ou non par l'acide fluorhydrique (figure 18).

La poudre traitée permet en effet d'obtenir des taux d'oxynitride plus élevés, preuve qu'il ne subsiste plus d'acidité dans le mélange avant frittage (l'AlN y étant particulièrement sensible) mais le taux de densification atteint est réduit quant à lui.

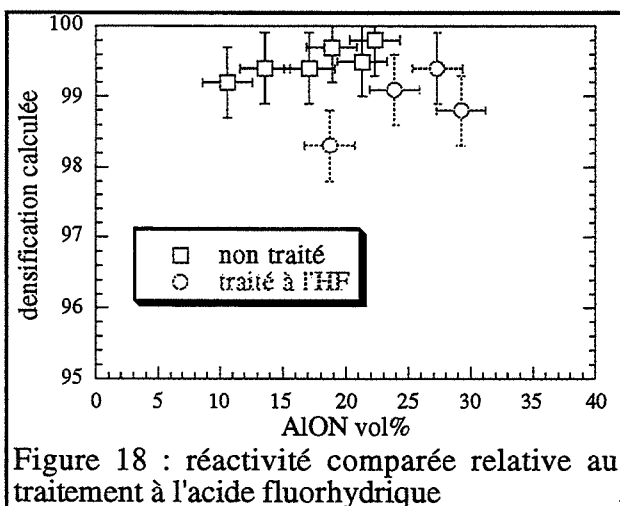


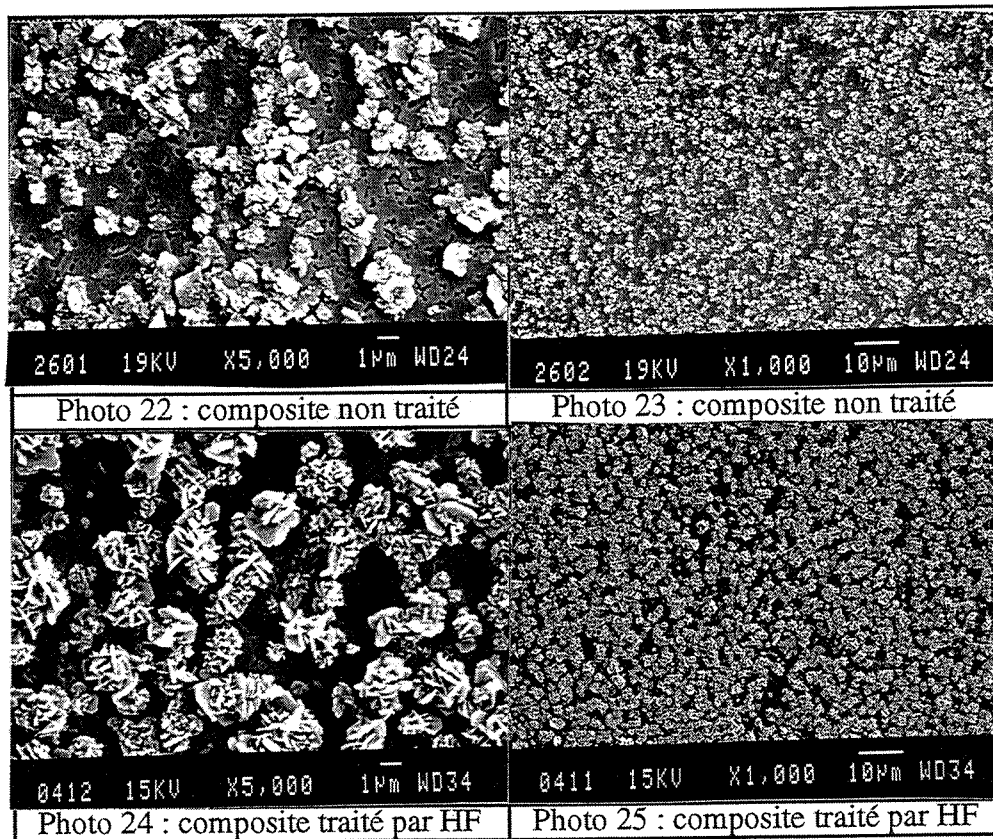
Figure 18 : réactivité comparée relative au traitement à l'acide fluorhydrique

Espérance avait démontré l'effet néfaste de la silice sur la formation de l'oxynitride par formation préférentielle de phases Sialons.

Ce résultat semble démontrer que le traitement à l'acide fluorhydrique a donc été efficace pour éliminer la silice amorphe.

Par ailleurs, il semble que la présence de silice soit bénéfique à la densification, avec la poudre non traitée, la densification est complète (> 99 %), ce qui n'est pas le cas avec la poudre traitée ; ceci peut s'expliquer

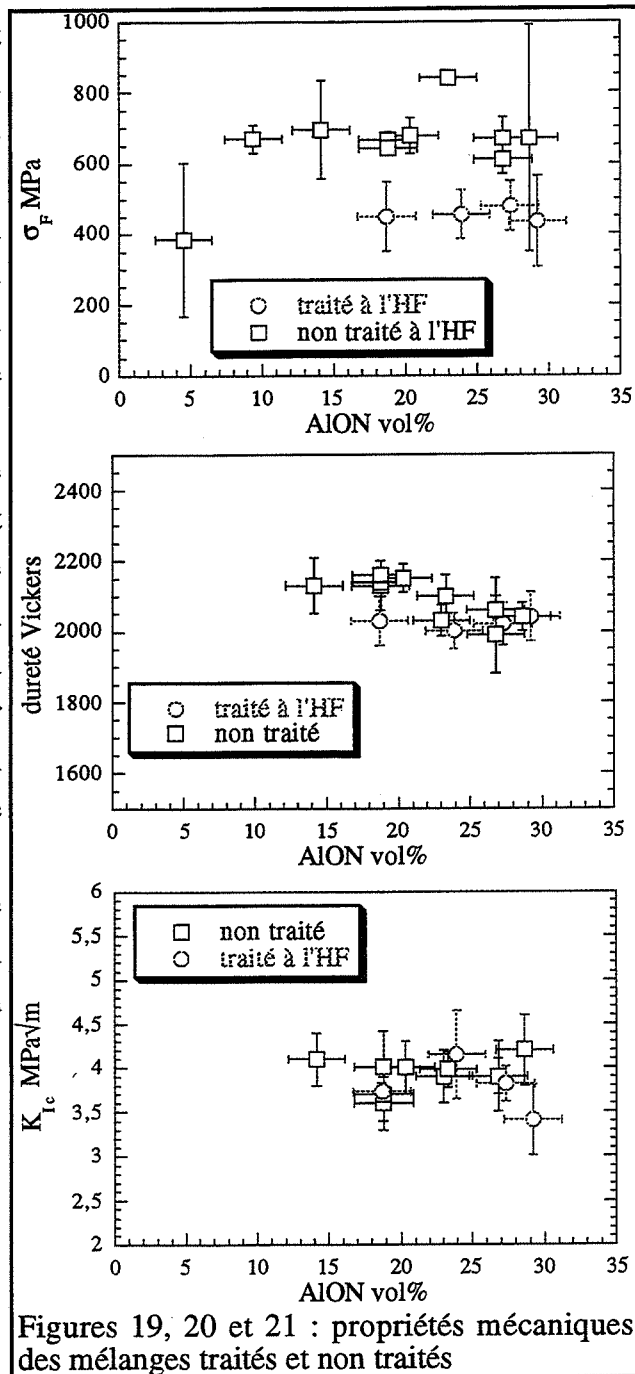
par une influence sur les phénomènes de diffusion aux joints de grains par la formation d'un film amorphe fusible dans ces joints de grains.



Les microstructures des matériaux (photos 22 à 25) montrent la coalescence des grains d'oxynitride dans le cas de la poudre traitée. Ceci serait le signe d'une mauvaise dispersion dans le composite. Le rôle du carbure de silicium d'inhiber la croissance des grains est alors contrarié.

Les propriétés mécaniques qui découlent du traitement montrent une dégradation du module de rupture (figure 19). La baisse de  $\sigma_F$  semblerait indiquer la présence de défauts plus importants dans le composite, ceci est en accord avec les problèmes de mélange évoqués précédemment mais aussi avec une moins grande densification. La dureté semble ne pas décroître avec un taux d'AlON plus élevé (figure 20). La différence de densification après traitement pourrait expliquer que le matériau présente une invariance de la dureté. En effet, l'évolution de la dureté est certainement fonction du gain de densification contrebalancé par l'augmentation du taux d'AlON, ce qui expliquerait que la dureté ne varie pas avec le taux d'oxynitride.

Enfin la ténacité (figure 21) demeure identique à celle du composite au SiC non traité, et décroît même pour les teneurs en oxynitride les plus élevées.



#### 4.4 : Conclusion

L'usage d'acide fluorhydrique, même s'il est efficace à l'élimination de la couche amorphe de surface, semble impliquer l'apparition d'un problème supplémentaire de dispersion de la poudre fine de SiC, sans doute l'absence de groupements hydroxydes ou oxygénés ne permet plus l'adsorption des dispersants.

Ceci se traduit par une baisse des résistances à la rupture et dureté. On ne note pas non plus une amélioration de la ténacité, peut être aussi en relation avec les problèmes de mélange, on observe par ailleurs une influence du traitement sur la réactivité du système : formation de quantités plus importantes d'oxynitride.

## **5 : Broyage par attrition**

### **5.1 : Introduction**

Les propriétés mécaniques étant influencées par la taille du renfort SiC et la qualité de sa dispersion, nous avons voulu tester l'apport d'un broyage par attrition dans le procédé d'élaboration. En effet, le procédé de mélange par attrition permet d'obtenir d'excellents résultats sur la dispersion, mais le risque est d'introduire, par le biais des billes d'attrition, une trop grande pollution, notamment de silice dans le cas de billes d'alumine comme c'est le cas ici.

Pour réaliser des mélanges au moyen de cette technique nous avons tout simplement mélangé par attrition tous les composants de la dispersion, préalablement additionnés sous agitation magnétique en une seule barbotine.

La composition des mélanges testés est en tout point identique à celle du mélange de la poudre de SiC à 25 m<sup>2</sup>/g réalisé au mélangeur à rouleaux.

Un mélange de la poudre de SiC à 25 m<sup>2</sup>/g est, en effet, réalisé et une partie de celui-ci est mélangée par attrition à 320 tr/min pendant 1h30 alors qu'une autre partie est mélangée par attrition à la même vitesse pendant 3 heures.

### **5.2 : Résultats et discussion**

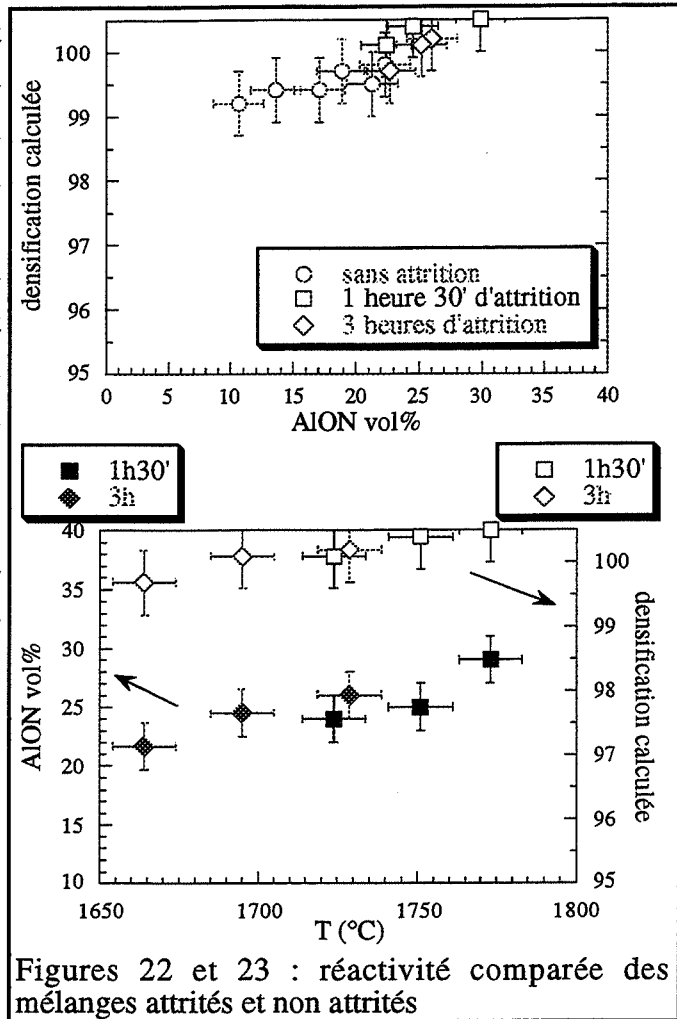
Pour ces mélanges par attrition nous avons utilisé un cycle de frittage différent de celui décrit au chapitre 2, en effet nous avons fait suivre le palier de température d'une coupure de la régulation thermique permettant à l'échantillon fritté de refroidir de façon naturelle et plus rapide.

Nous avons vérifié que ce cycle de frittage permet d'éviter une retransformation d'une partie de l'AlON en alumine et nitrure d'aluminium en descente de température, dans le domaine d'instabilité (environ 1500-1300 °C).

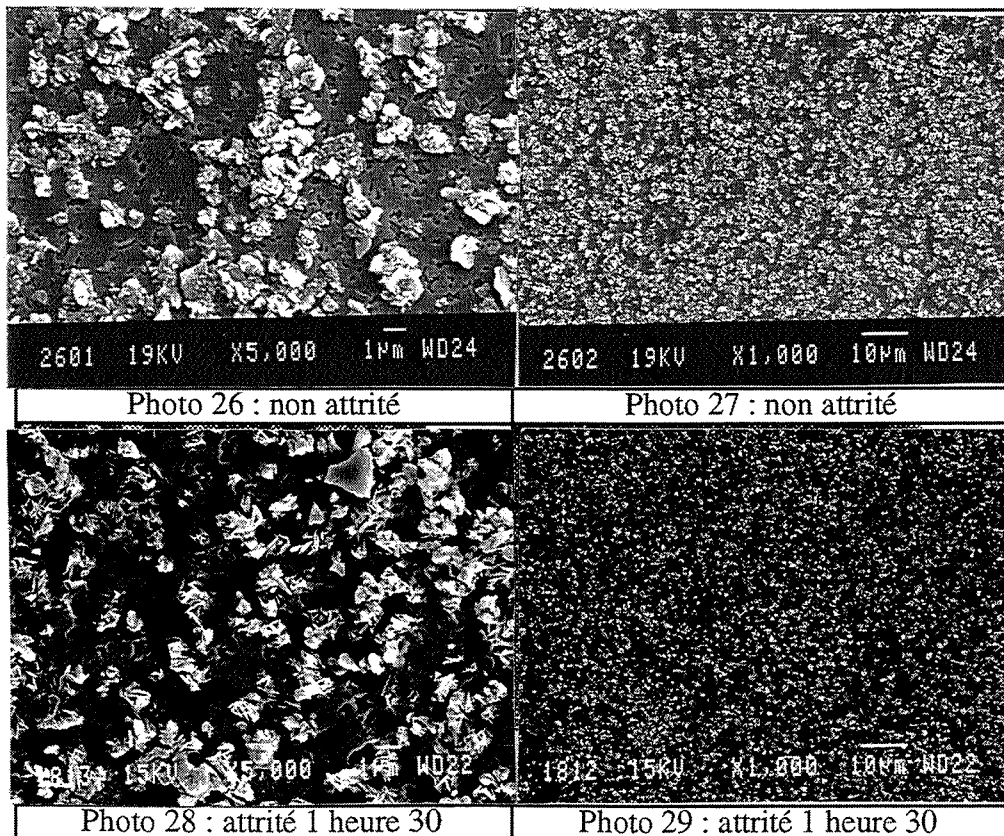
En effet, le nouveau cycle permet d'abaisser la température de frittage T<sub>A</sub> de quelques dizaines de degrés, tout en maintenant un taux d'oxynitrure supérieur comparativement au refroidissement à 50 °C/min (chapitre 4 : 2.4).

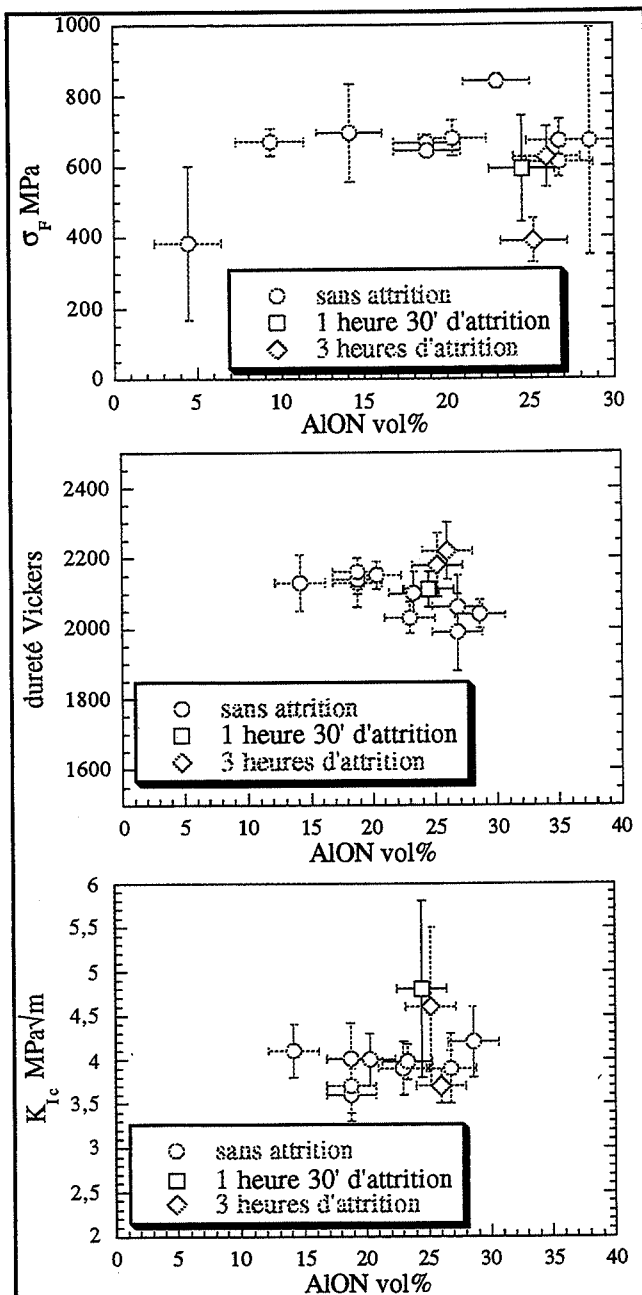
Compte tenu des erreurs de calcul, dont nous avons décrit la source précédemment, la réactivité de ces deux mélanges s'apparente tout à fait à celle du mélange non attrité (figure 22).

Nous avons dit plus haut que le risque encouru par un mélange attrité est d'introduire des quantités importantes de silice provenant des billes d'alumine utilisées. On ne constate pas de taux d'oxynitride particulièrement plus bas (figure 23 et microstructures photos 26 à 29), ceci va donc dans le sens, comme il a été décrit à propos du traitement de SiC par HF, d'une pollution avérée peu importante.



Figures 22 et 23 : réactivité comparée des mélanges attrités et non attrités





Figures 24, 25 et 26 : propriétés mécaniques des mélanges attrités

Le module de rupture des mélanges "attrités" semble se trouver dans une moyenne inférieure pour cette nuance de composition (figure 24). Par ailleurs on observe une augmentation de la dureté (figure 25) mais le phénomène le plus intéressant est vraisemblablement l'augmentation de la ténacité (figure 26) qui résulte de l'attrition. En effet, une augmentation du  $K_{Ic}$  de l'ordre de 0,5 MPa $\sqrt{m}$  semble pouvoir être obtenue par ce procédé de mélange.

Avec une poudre très fine de SiC, on peut s'attendre à l'obtention d'inclusions de SiC dans les grains constitutifs de la matrice.

Ainsi le renforcement par microfissuration est plus effectif, à taille égale de grain, car il n'est pas gêné par des phénomènes de relaxation plus prépondérants dans les joints de grains.

Néanmoins l'importance de ce type de renforcement diminue considérablement avec la taille des grains du renfort. De plus on peut voir d'après la dispersion des résultats, que la reproductibilité de ces valeurs n'est pas acquise.

L'accroissement de ténacité fait penser aux résultats obtenus en matière de renforcement dans les composites

nanométriques.

Peut-on envisager que l'accroissement de ténacité soit dû à un effet "nanocomposite"?

Les mécanismes connus mis en jeu par un renforcement d'une dispersion de taille nanométrique sont les suivants (NII82) :

- la nanodispersion limite le grossissement de grains de la matrice et diminue le grossissement anormal.
- les contraintes locales à l'intérieur et autour des dispersoïdes, provenant de l'inadéquation des coefficients de dilatation entre matrice et renfort, génèrent des dislocations au cours du refroidissement.
- les particules nanométriques bloquent ces dislocations et les empilent pour générer des sous-joints à l'intérieur des grains de la matrice, c'est cela qui cause la redéfinition



des grains, en grains plus petits, et augmente le module de rupture après un recuit (par le développement de ces sous-joints de grains).

- les contraintes de tension autour des particules nanométriques induisent alors un mode de rupture intragranulaire et le renforcement est occasionné par la déviation des fissures sur ces particules plus dures.

- les propriétés mécaniques à haute température sont aussi améliorées par le changement de mode de rupture puisque l'effet des impuretés aux joints de grains est diminué.

Dans notre cas, on n'a pas réellement une dispersion nanométrique du renfort mais plutôt une diminution générale de la taille des grains du composite avec un effet renforcé de l'inhibition du grossissement des grains par la dispersion de SiC.

Pour expliquer le léger gain de ténacité observé, nous pensons qu'il faut s'attacher à la perturbation et la distorsion des joints de grains

Ceux-ci étant torturés, on n'a pas de mal à concevoir que le mécanisme de renforcement n'est rien d'autre qu'une tendance vers une rupture avec un mode intragranulaire plus accentué ou également une déviation plus importante de la fissure au niveau des joints de grains.

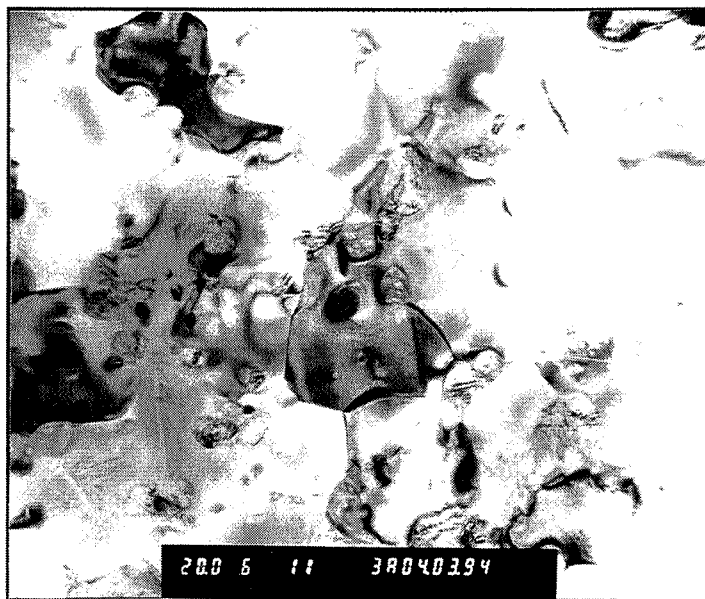


Photo 30 : mise en évidence de la distorsion aux joints de grains de la matrice ( ————— = 1  $\mu$ m)

La raison pour laquelle ce phénomène intervient peu lorsque la taille des grains de la matrice est plus élevée est qu'il doit exister un rapport de taille optimal entre la taille du joint de grains et celle du renfort.

### 5.3 : Conclusion

Le broyage par attrition peut donc apporter un accroissement de dureté et de ténacité aux composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON  $\gamma$ -SiC.

Par ailleurs, avec une taille de renfort réduite, nous y reviendrons dans une partie ultérieure, la teneur optimale de SiC est sans doute différente. Enfin, les risques de pollution nécessitent une confirmation du maintien de ces propriétés à haute température pour l'utilisation que nous nous sommes fixés.

## 6 : Frittage sous pression de gaz

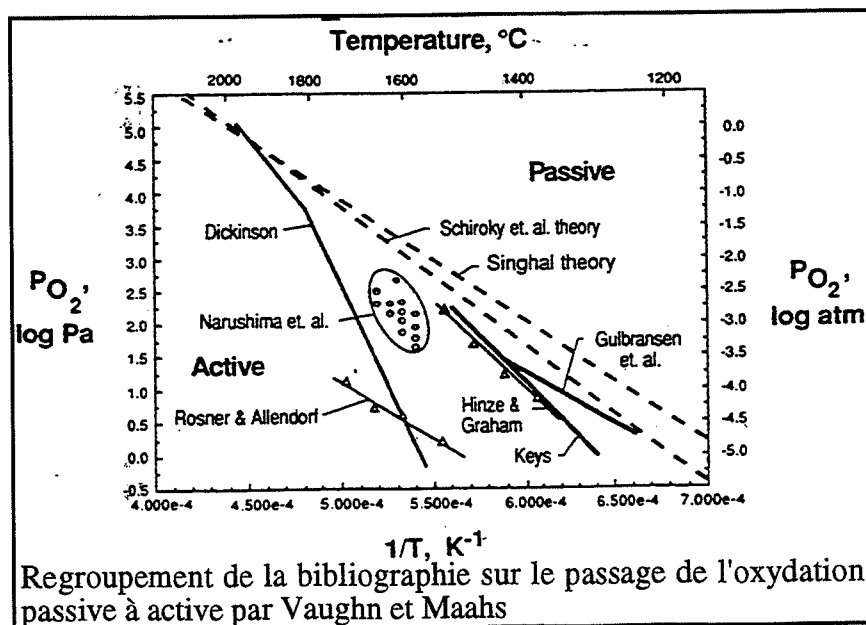
### 6.1 : Introduction

Les problèmes rencontrés lors du frittage réaction d'AlON ou de composites alumine-AlON sont principalement causés par la perte de masse conséquence de la sublimation du nitrure d'aluminium. Cette sublimation ne permet pas le contrôle de la stoechiométrie de la phase oxynitrurée finale.

Pour le composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC se surajoutent des problèmes liés à l'oxydation active du carbure de silicium.

oxydation passive :  $\text{SiC} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO} \uparrow$ , oxydation active :  $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} \uparrow + \text{CO} \uparrow$

En effet, dans une atmosphère raréfiée en oxygène, l'oxydation du carbure de silicium se déroule en un mode actif où apparaît une espèce volatile, le monoxyde de silicium, qui conduit lui aussi à des pertes de masse importantes et à des réactions parasites telles que l'apparition de phases Sialons plus ou moins bien cristallisées ainsi que du nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).



Nous avons donc tenté le frittage de notre composite dans un four sous pression de gaz (KCE), cet appareillage permet d'exercer une pression de gaz pouvant aller jusqu'à 10 MPa (100 bars).

L'idée initiale était que l'augmentation de la pression partielle de l'azote devait permettre de stabiliser le nitrure d'aluminium et l'augmentation de la pression partielle d'oxygène devant empêcher l'oxydation active de SiC (VAU90) (ANT71).

Nous avons voulu étudier les changements de réactivité rencontrés grâce à cette technique, en espérant ainsi s'affranchir du pressage uniaxial à chaud pour densifier le matériau.

Pour obtenir une bonne densification du matériau, il importe, avec ce type d'appareillage, d'exercer la pression de gaz uniquement après que soit fermée la porosité ouverte. En effet, une surpression de gaz imposée alors que le matériau ne s'est pas encore densifié, s'exerce à l'intérieur des pores et va à l'encontre du rapprochement des grains et des mécanismes de frittage.

Malheureusement, dans notre cas le maximum de retrait en cours de frittage, mesuré par la vitesse de retrait en fonction de la température, n'intervient pas avant 1350 °C et la fermeture de la porosité n'a lieu qu'à haute température.

Nous sommes donc obligés pour contrarier l'oxydation active du SiC, d'opérer une montée en température sous pression de gaz. Même si ces conditions ne sont pas favorables à la densification, nous avons voulu voir leurs effets sur la réactivité du système.

## **6.2 : Protocole expérimental**

Pour ces expériences nous avons suivi le protocole suivant :

- les mélanges de poudres furent pressés en pastilles d'un gramme environ sous 130 MPa de pression uniaxiale (1300 bars)
- les pastilles en question furent ensuite pressées en presse isostatique à 200 MPa (2000 bars)

Autour d'une même composition de mélange nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres.

Le mélange de départ est constitué de façon à obtenir un composite aux proportions suivantes (en référence aux résultats en presse à chaud) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  64 vol%-AlON  $\gamma$  16 vol%-SiC 20 vol%. L'alumine de départ était l'alumine CR6, la poudre de SiC est une poudre à 25 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique, d'une taille de grains inférieure au micron ( $\approx 0,5 \mu\text{m}$ ) et principalement constituée de la forme  $\alpha$  6H.

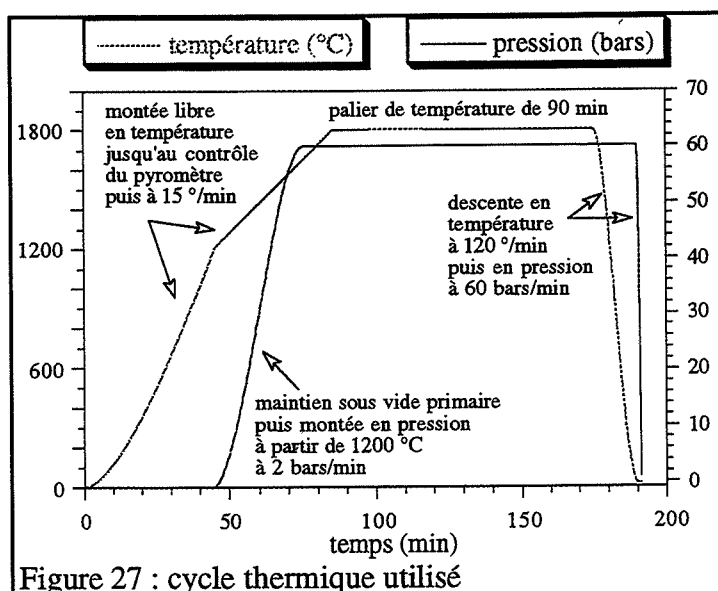
Nous avons traité deux échantillons identiques par le même cycle thermique mais en interrompant celui-ci pour l'un d'eux afin d'avoir une idée de l'évolution de la réactivité (on opère sous pression d'azote U).

Nous avons ensuite réalisé des traitements dans les mêmes conditions de cycle thermique mais en lit de poudre, afin de connaître l'influence de ce dernier sur la densification du composite. Suivant en cela les recommandations d'Espérance, nous avons, pour le lit de

poudre, réalisé un mélange de la même composition que le matériau à fritter mais pour lequel nous avons doublé la teneur en carbure de silicium (40 vol%). Le carbure de silicium étant consommé au cours du traitement, l'idée était de le placer en excès dans le lit de poudre, afin que la pastille soit épargnée par les échanges gazeux avec l'atmosphère par saturation locale en espèce SiO.

Deux échantillons furent frittés en lit de poudre se distinguant par un apport de 0,3 pds% d'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans le lit de poudre de l'un d'eux. L'oxyde d'yttrium est connu comme aide au frittage de l'alumine et formateur de phases amorphes YSialons. Ces deux effets cumulés devraient avoir une influence sur la densification puisque le frittage de l'alumine devrait être accéléré, et la formation de phase liquide aux alentours de 1600 °C, certainement par réaction avec l'espèce volatile SiO, devrait confiner le milieu du point de vue des réactions avec l'atmosphère et parfaire la densification du composite.

récapitulatif des expérimentations	
référence	descriptions
échantillon 1	hors lit de poudre cycle interrompu à 1440 °C
échantillon 2	hors lit de poudre cycle non interrompu (1800 °C)
échantillon 3	en lit de poudre cycle non interrompu (1800 °C)
échantillon 4	en lit de poudre ajout de 0,3 pds% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cycle non interrompu (1800 °C)



Le cycle thermique adopté est décrit sur la figure 27. Pour l'échantillon dont nous avons interrompu le cycle, nous sommes intervenus à une température de 1440 °C, ce qui nous situe au-dessus de la température présentant la vitesse maximale de retrait de l'alumine mais en-dessous de la température de formation de la phase oxynitride.

### 6.3 : Résultats

Pour l'échantillon 1, comme on peut le voir sur les diagrammes de diffraction X, on note encore la présence d'alumine et de carbure de silicium (cf. annexe). Néanmoins, on voit

apparaître également des pics supplémentaires que nous n'avons pas pu identifier. On peut dire toutefois qu'il ne s'agit ni d'oxynitride ni d'AlN. Sans doute s'agit-il déjà d'une phase Sialon difficile à identifier de façon certaine tant le domaine d'existence est vaste.

Si le cycle thermique est poursuivi jusqu'à son terme (échantillon 2), on voit apparaître sur le diagramme de diffraction des rayons X, de nouveaux pics au détriment de ceux de l'alumine et du SiC dont il ne demeure que des traces. Parmi ces nouvelles phases on reconnaît l'oxynitride d'aluminium et probablement des Sialons. Le diagramme est perturbé, signe d'une mauvaise cristallisation, ceci implique la présence de phases amorphes donc non identifiables par cette technique de caractérisation.

La perte de masse mesurée lors du cycle interrompu atteint 1,8 %, la densité d'Archimède, mesurée dans l'éthanol, par crainte d'une possible hydrolyse de l'AlN pouvant être présent, donnait  $3,43 \text{ g/cm}^3$ , alors que la mesure de pycnomètre à hélium donnait  $3,759 \text{ g/cm}^3$ .

Cet écart est sans nul doute dû à un début de frittage conduisant à une porosité ouverte très fine qui fait qu'une partie du volume apparent accessible au pycnomètre à hélium ne l'est pas par la méthode d'Archimède réalisée dans l'alcool.

Pour l'échantillon dont nous n'avons pas interrompu le cycle (échantillon 2), la perte de masse s'élevait à 3,0 %, la densité par la méthode d'Archimède était de  $3,25 \text{ g/cm}^3$  alors qu'elle était de  $3,246 \text{ g/cm}^3$  au pycnomètre à hélium.

On note, outre une baisse importante de la densité globale du composite, lorsque l'on poursuit le cycle thermique jusqu'à son terme, que l'écart entre les deux techniques de mesure de densité est négligeable, ce qui amène à penser que la densification est complète. Cette densification est ici le fait de la phase vitreuse présente en fin de traitement.

Pour l'échantillon 3, en lit de poudre et sans  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , on note l'apparition de nitrure d'aluminium et la complète disparition de l'alumine. Il semble qu'il y ait également de l'oxynitride d'aluminium mais on ne peut toujours rien affirmer en ce qui concerne la présence de l'une ou l'autre des espèces Sialons. Le lit de poudre semble ne pas être efficace car l'échantillon a littéralement disparu dans celui-ci. Il s'y est développé une telle porosité, qu'elle a détruit la cohésion de l'échantillon, les pores atteignant des dimensions de plusieurs millimètres.

Avec l'ajout d'oxyde d'yttrium (échantillon 4) on note la présence des mêmes espèces avec toutefois une concentration moins importante d'AlN et d'oxynitride d'aluminium, là encore une porosité importante s'est développée.

Dans les deux cas on ne constate pas de présence d'une phase vitreuse importante car on n'a que peu de circonvolutions représentatives de l'état vitreux.

Pour affiner l'étude de la réactivité en lit de poudre sans oxyde d'yttrium, nous avons réalisé l'expérience à partir d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  et d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  (avec les proportions du composite de référence  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON-SiC}$ ).

Dans les deux cas on a également disparition de l'alumine et apparition d'AlN et bien entendu en de plus grandes proportions pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ , accompagnée aussi de la présence d'oxynitride toujours sans pouvoir identifier une phase Sialon.

Ce qui découle de ces résultats est d'une part que si l'on n'utilise pas de lit de poudre on obtient de l'oxynitride et un restant d'alumine et que la tendance en lit de poudre enrichi en SiC est l'obtention d'AlON mais également d'AlN au détriment de l'alumine. De plus la pastille disparaît en grande partie dans le lit de poudre.

Ceci ne peut être que le résultat d'un transport à longue distance qui peut s'effectuer sous forme gazeuse ou sous forme liquide. L'aspect des échantillons après traitement rappelle justement celle d'une mousse vitreuse qui aurait recristallisé. Le résultat d'un enrichissement du lit de poudre en SiC est certainement la formation plus importante de phase vitreuse liquide.

Celle-ci aurait un effet bénéfique à la densification pour le cas du frittage hors lit de poudre, mais sa quantité trop importante ici déservirait ce même phénomène.

La phase vitreuse est sans doute issue de l'oxydation active du SiC pour donner des espèces de type Sialon dont on sait qu'elles donnent souvent des amorphes.

Espérance avait également montré que ces Sialons devaient réagir avec l'atmosphère riche en azote pour donner de l'AlN, que l'on retrouve en quantité plus importante en lit de poudre.

## **6.4 : Conclusion**

Comme on le devine, cette réactivité démontre qu'une densification est réalisable par un phénomène de frittage en phase liquide, néanmoins, la présence de cette phase liquide implique la disparition du renfort de SiC.

De plus un tel matériau est inadéquat pour une utilisation dans des applications thermomécaniques qui impliquent des températures et des contraintes élevées (exemple de la coupe).

# **7 : Propriétés mécaniques à haute température**

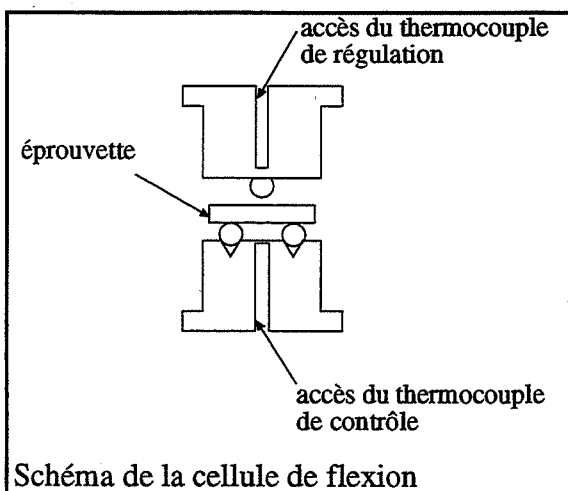
## **7.1 : Introduction**

Afin de valider les choix du procédé de réalisation de notre composite dans l'optique d'une utilisation en tant qu'outil de coupe, il nous est apparu qu'il serait intéressant de compléter son étude par des mesures de propriétés mécaniques en température.

Pour nous rapprocher des conditions de la coupe nous avons essayé de faire ces mesures pour une température maximale la plus proche possible de la gamme de températures observée dans un essai d'usinage. Celles-ci s'établissent d'après la littérature aux alentours de 1100 °C pouvant aller même parfois jusqu'à 1500 °C. Les contraintes exercées pendant ces essais sont importantes mais par ailleurs la plupart des utilisateurs affirment qu'étant donné l'extrême confinement des parties en contact avec la matière à usiner, les phénomènes d'oxydation ne sont nullement à craindre.

## 7.2 : Expérimentation

Ne disposant pas des ressources nous permettant de réaliser nos essais pour des températures allant jusqu'à 1500 °C nous avons dû nous contenter de réaliser un montage permettant d'atteindre 1000 °C. Ce montage était constitué d'un four à image qui permet une rampe de chauffe élevée (jusqu'à 100 °C/min) et d'une cellule réalisée spécialement pour cette utilisation en alliage réfractaire. Pour le reste du montage, il consistait en une machine d'essais classique, avec une cellule de force de 20 tonnes (voir schémas).



Les mesures de module d'Young à chaud ont été réalisées au laboratoire de Matériaux Céramiques de l'École Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de Limoges (MM Gault et Huger). Ces mesures ont été réalisées sous argon, par méthode ultrasonore en mode "barre longue", d'après les vitesses de propagation des ondes transversales et longitudinales d'ultrasons et d'après la densité du matériau, on peut calculer son module de rigidité E, également dénommé module d'Young.

Cette mesure est à corriger des variations en température du chemin parcouru par les ultrasons du fait de la dilatation du matériau.

Ces mesures ont été représentées sur la figure 28 après régression d'un polynôme de second degré.

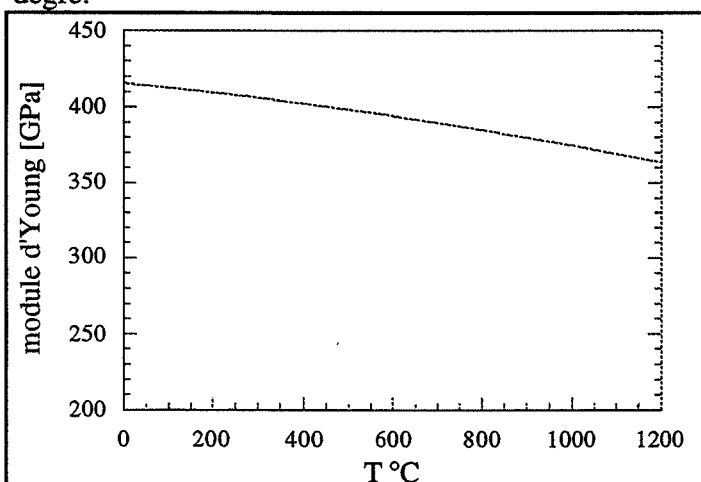
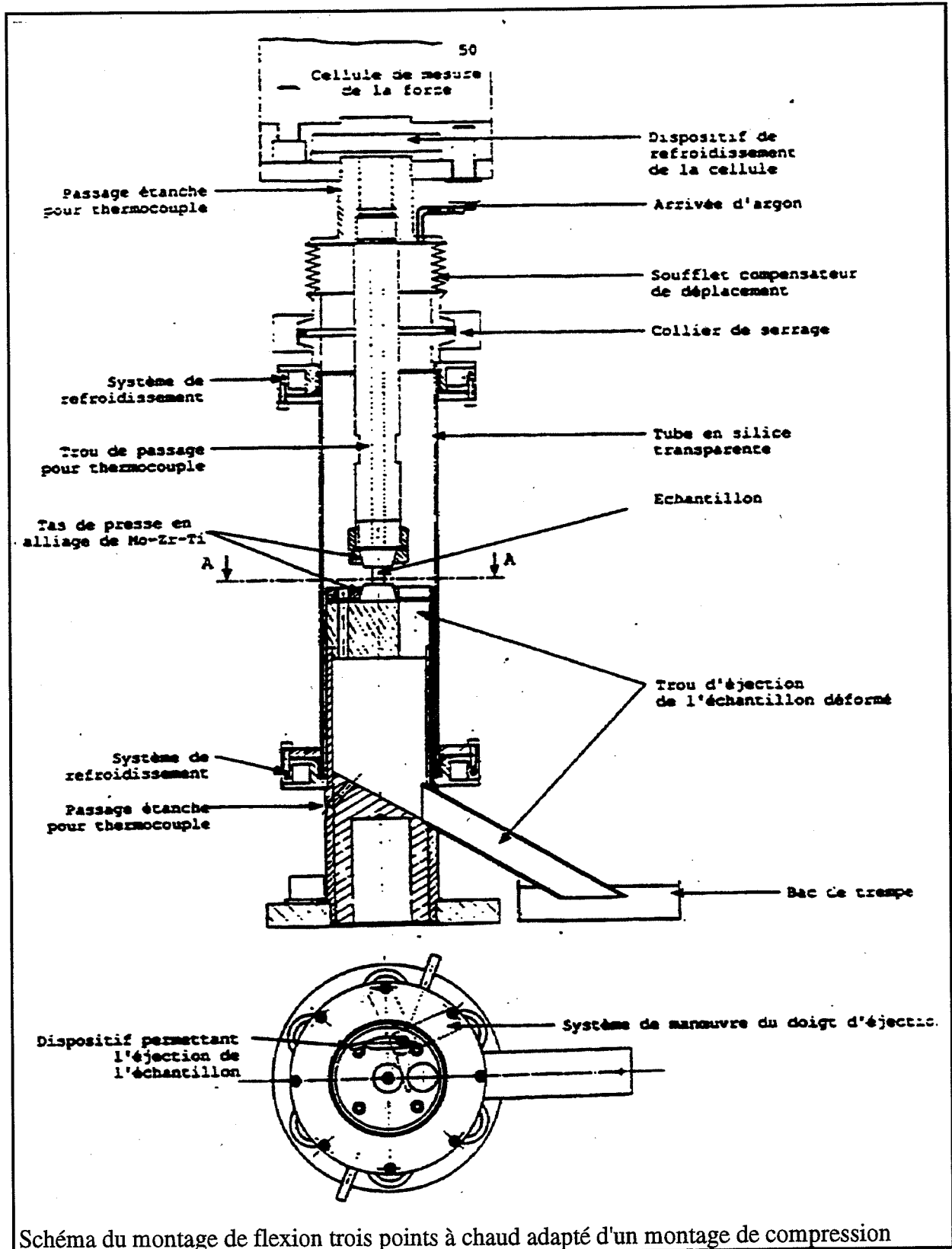


Figure 28 : représentation de l'évolution du module de rigidité avec la température du composite

Bien que les erreurs de mesure soient de l'ordre de 1 % nous nous sommes imposés de conserver, pour la suite, la même valeur que dans le calcul du module d'Young par règle des mélanges, afin de surestimer volontairement les erreurs commises dans nos calculs. On remarque que le module d'Young subit une diminution pouvant aller jusqu'à 15 % de sa valeur à l'ambiante lorsqu'on se trouve à 1200°C.

Cette mesure permet de constater que le matériau ne subit aucune variation brutale de sa rigidité comme c'est le cas par exemple pour une alumine polycristalline de faible pureté.





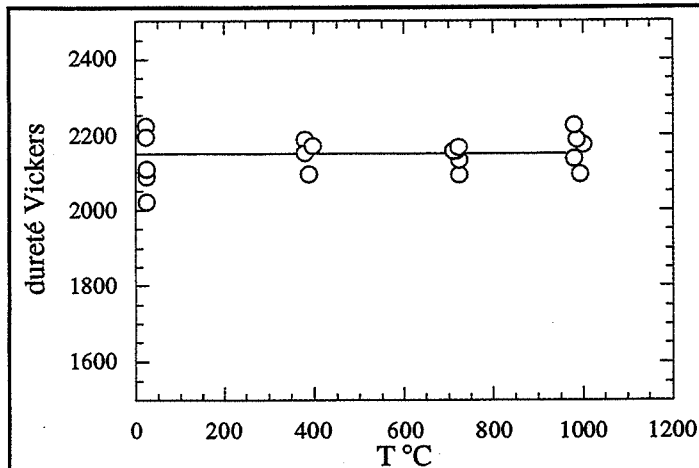


Figure 29 : évolution de la dureté du composite après traitement thermique

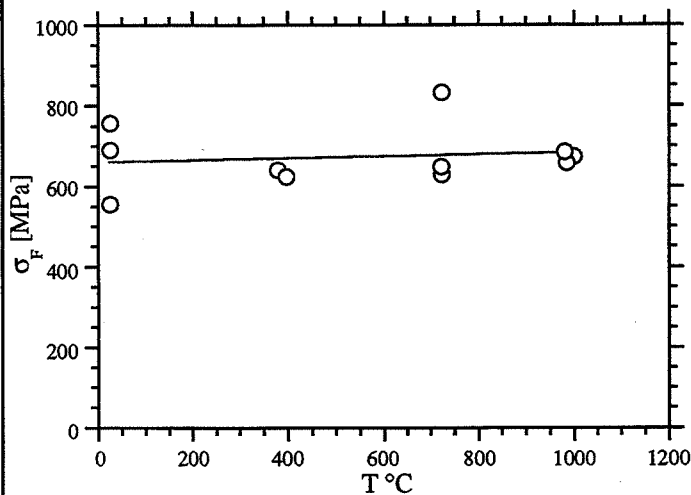


Figure 30 : évolution du module de rupture

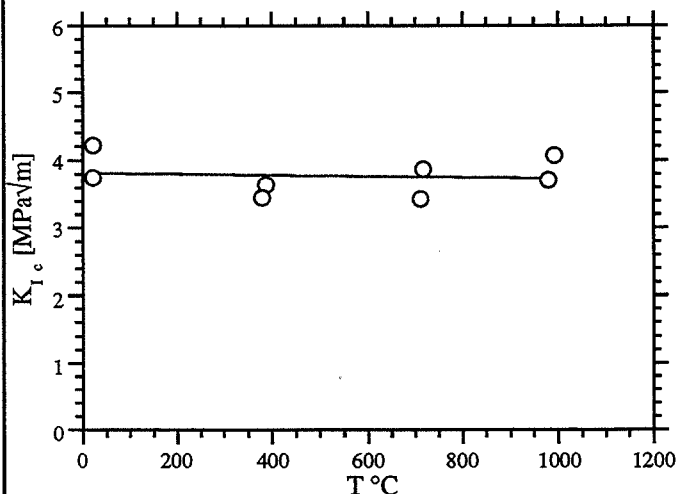


Figure 31 : évolution du  $K_{Ic}$  calculée à partir de la dureté réalisée à froid après traitement thermique

Il faut préciser néanmoins que la mesure de dureté n'a pas été réalisée en température mais après le traitement thermique subi par l'éprouvette de flexion. Cette mesure permet toutefois de constater que ce traitement thermique n'est pas néfaste au comportement du matériau, l'invariance des valeurs laissant penser que le matériau reste identique quelle que soit la température de l'essai de flexion réalisé (figure 29).

De plus, la figure 30 montre clairement le maintien de la résistance à la flexion du composite jusqu'à 1000 °C (limite de réalisation de l'essai du fait du montage).

Des mesures de ténacité (figure 31) ont également été réalisées à partir d'éprouvettes indentées à température ambiante puis cassées en flexion à chaud. C'est d'après la mesure de dureté à l'ambiante mais réalisée sur les éprouvettes après le traitement thermique relatif à l'essai de flexion, qu'ont été calculées les valeurs de  $K_{Ic}$ , toujours obtenues par la méthode ISB.

L'observation au microscope électronique à balayage montre que la taille du défaut d'indentation n'évolue pas du fait du traitement thermique. L'invariance de ténacité en température est donc significative. Le défaut d'indentation aurait pu, en effet, être modifié au cours de l'élévation de température pendant le cycle du

traitement imposé (par une extension de fissure causée par des phénomènes de dilatation par exemple).

### 7.3 : Conclusion

Le bilan de la réalisation des propriétés mécaniques à chaud est à nuancer de l'incertitude du maintien des propriétés au-delà de 1000 °C mais semble encourageant au vu de l'évolution régulière des mesures de module d'Young qui ont été réalisées, quant à elles, jusqu'à 1200 °C.

## 8 : Conclusion

Concernant le composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC constitué d'un renforcement par du carbure de silicium de morphologie poudre, nous avons mis en évidence l'influence de la présence de l'alumine de transition  $\gamma$  sur les paramètres de frittage et de formation de l'oxynitride. Il en a découlé le choix d'une alumine présentant une finesse granulométrique suffisante pour l'obtention d'une bonne réactivité, d'une suffisante pureté chimique indispensable à la tenue mécanique en température ainsi qu'un taux d'alumine  $\gamma$  le plus faible possible pour l'atteinte d'une meilleure densification.

A cette occasion nous avons pu mettre également en évidence l'effet de l'ajout d'oxyde de magnésium, MgO, sur les phénomènes de diffusion.

Nous avons étudié aussi l'apport, sur la réactivité et les propriétés du matériau, de la quantité de nitrure d'aluminium de départ qui conduit, par réaction de type solide-solide avec l'alumine, à la formation d'oxynitride d'aluminium, formation elle-même favorable à l'obtention d'un taux de densification plus élevé que ceux des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC.

Nous avons voulu également étudier l'influence du retrait de la couche passivante de silice amorphe en périphérie des grains de SiC. Pour cela nous avons traité une poudre de SiC, à 25 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique, contenant un taux d'oxygène relativement important du fait de sa finesse granulométrique. Nous avons observé que le composite issu de cette poudre fine traitée par l'acide fluorhydrique, présente des taux de densification inférieurs pour des taux d'oxynitride supérieurs au composite de référence. Ceci a été interprété par l'hypothèse d'un effet bénéfique de la présence de silice aux joints de grains sur le frittage, les travaux antérieurs d'Espérance ayant déjà affirmé l'effet néfaste de cette même silice sur la formation de l'oxynitride.

Le mélange des poudres par attrition nous a fait constater une élévation de la ténacité, mais cette voie de synthèse n'a pas été exploitée car elle comporte des risques de pollution qui seraient préjudiciables à la tenue mécanique en température du matériau.

Un procédé de frittage différent de la compression à chaud a été envisagé avec le four sous pression de gaz. Celui-ci a permis de conclure à la possibilité de réaliser la complète densification d'un matériau en phase liquide, néanmoins la composition de ce matériau s'éloigne, du fait de la réactivité, de la composition recherchée.

Enfin nous avons voulu tester le matériau par des essais mécaniques à haute température. La température maximale atteignable dans notre montage de flexion ne dépassant pas 1000

°C, nous n'avons pas pu confirmer un maintien des propriétés au-delà de cette valeur, néanmoins, la mesure de module de Young à chaud a elle montré qu'il n'y a pas d'effondrement brutal de la rigidité du matériau avant 1200 °C.

Le bilan de cette partie se résume en la tentative d'améliorer le procédé d'élaboration jusqu'à l'obtention d'un matériau reproductible dans ses propriétés afin de pouvoir en déterminer les performances en usinage. Ceci sera développé au chapitre 5.

- (ANT71) 74  
ANTILL J.E. et WARBURTON J.B.  
"Active to Passive Transition in the Oxidation of SiC"  
Corrosion Science, Pergamon Press G.B., vol. 11, (1971), 337-342
- (DYN84) 55  
DYNYS F.W. et HALLORAN J.W.  
"Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina"  
J. Am. Ceram. Soc., 67 (9), (1984), 596-601
- (ESP92) 51  
ESPERANCE E.  
"Composites Céramiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON-SiC"  
Thèse de doctorat de l'I.N.P. de Grenoble. et de l'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 78 TD, (1992)
- (FIE91) 55; 57  
LAURENT-FIEVEZ F.  
"Influence d'Ajouts d'Oxydes (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO) sur le Frittage et les Propriétés d'une  
Céramique Composite Alumine-Oxynitride d'Aluminium  $\gamma$ "  
Thèse de doctorat de l'I.N.S.A. de Lyon et de L'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 56 TD, (1991)
- (NII82) 71  
NIIHARA K., MORENA R. et HASSELMAN D.P.H.  
J. Mater. Sci. Letters, [1], (1982), 13-16
- (RAM84) 55  
RAMAN S.V., DOREMUS R. G. et GERMAN R.M.  
"Characterization and Initial Sintering of Fine Alumina Powder"  
Sintering and Heterogeneous Catalysis  
vol.16, Plenum Press, (1984), 253-264
- (VAU90) 74  
VAUGHN W.L. et MAAHS H.G.  
"Active to Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride  
in Air"  
J. Am. Ceram. Soc., 73 (6), (1990), 1540-1543

<b>Chapitre 4 : Renforcement du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON par SiC plaquettes .....</b>	<b>85</b>
<b>1 : Introduction .....</b>	<b>85</b>
<b>2 : Mise au point de l'élaboration des composites ...</b>	<b>86</b>
<b>2.1 : Composite obtenu à partir d'un lot centré sur 8 µm .....</b>	<b>86</b>
2.1.1 : Comparaison de la réactivité et frittabilité des composites contenant de la poudre ou des plaquettes .....	86
2.1.2 : Orientation des plaquettes de SiC par pressage-filtration .....	87
2.1.3 : Propriétés mécaniques.....	88
<b>2.2 : Broyage et tri des plaquettes.....</b>	<b>90</b>
<b>2.3 : Orientation des plaquettes par pressage.....</b>	<b>96</b>
<b>2.4 : Vitesse de refroidissement.....</b>	<b>100</b>
2.4.1 : Introduction.....	100
2.4.2 : Résultats obtenus pour un composite contenant de la poudre de SiC .....	101
2.4.3 : Résultats obtenus pour un composite à plaquettes .....	103
<b>3 : Étude du renfort par mélanges de poudre/plaquettes de SiC .....</b>	<b>105</b>
<b>4 : Influence de la granulométrie des plaquettes et de la composition des matériaux .....</b>	<b>108</b>
4.1 : Introduction.....	108
4.2 : Plans d'expériences .....	108
4.3 : Résultats.....	109
4.3.1 : Influence de la taille des plaquettes sur la réactivité .....	110
4.3.2 : Propriétés mécaniques.....	110
<b>5 : Conclusion-Discussion .....</b>	<b>112</b>

# Chapitre 4 : Renforcement du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlON par SiC plaquettes

## 1 : Introduction

La morphologie des plaquettes a été envisagée dans de nombreuses études récentes pour l'amélioration, essentiellement, de la ténacité des composites. Elles ont l'avantage sur les trichites de ne pas constituer un risque de nocivité pour les utilisateurs mais n'ont pas permis jusqu'ici d'obtenir le maintien des modules de rupture élevés relatifs à la morphologie poudre ou trichite. Elles représentent en effet un défaut de constitution du matériau plus important que les autres morphologies et ceci tant que l'on ne parviendra pas à les obtenir avec un facteur d'élancement suffisant pour un diamètre apparent plus petit.

Pour étudier l'influence de la morphologie du renfort sur les propriétés mécaniques et les caractéristiques de frittage, nous avons utilisé deux types de plaquettes de carbure de silicium.

fournisseur	C.Axis Technology	Third Millennium Tech., Inc.
lot	grade "SCP-SF" # 79	400 mesh
D50 (µm)	11	35
variété cristallographique	4H, 6H(α)	-
impuretés (pds%)	Fe 0,01 ; Ti 0,002 Ca 0,01 ; Al 0,89 Mg 0,003 ; Ni 0,001 O 0,66	Fe 0,03 ; Ti 0,01 Ca 0,009 ; Al 0,12 Mg 0,003 ; Ni 0,0001 O 1,38

Concernant cette partie, notre objectif était de faire le lien des propriétés du composite réalisé avec des plaquettes de SiC avec celles du composite contenant de la poudre. En effet, Espérance montre une déviance des propriétés mécaniques pour des granulométries de plus en plus fine de plaquettes, lorsque la morphologie de celles-ci tend vers celle de la poudre, puisqu'il fait état d'une augmentation de la ténacité pour des plaquettes dont à l'évidence le facteur d'élancement est proche de 1 (cf. chapitre 1 : 3).

Par ailleurs notre souhait était de permettre la définition d'un composite dont les propriétés auraient pu être modulées, sur la base d'un plan d'expériences étudiant leur évolution, en fonction de la composition.

## 2 : Mise au point de l'élaboration des composites

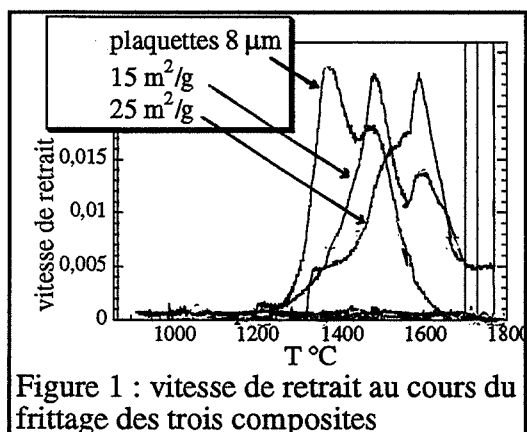
### 2.1 : Composite obtenu à partir d'un lot centré sur 8 $\mu\text{m}$

Nous avons utilisé pour cette nouvelle morphologie de SiC, le même procédé d'élaboration que pour la poudre, ce procédé est décrit dans le chapitre 2.

#### 2.1.1 : Comparaison de la réactivité et frittabilité des composites contenant de la poudre ou des plaquettes

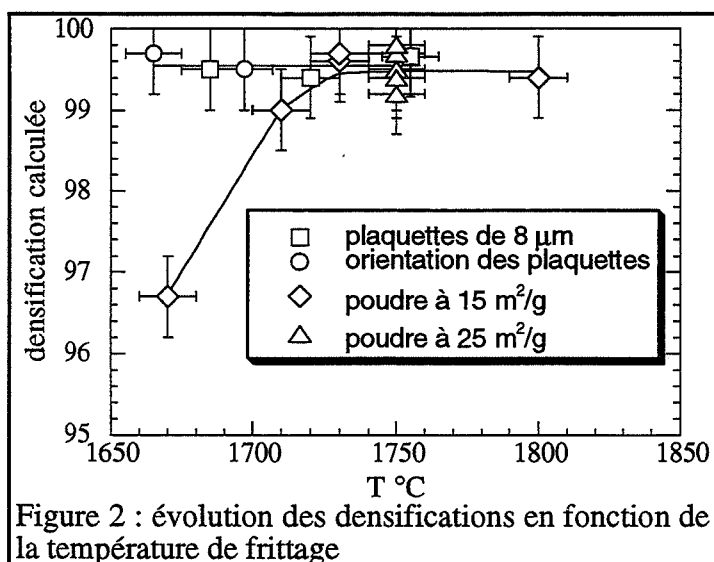
Nous avons réalisé et fritté, dans les mêmes conditions, trois mélanges. L'un était constitué de plaquettes de carbure de silicium triées par la technique de l'élutriateur-centrifugeur pour un  $d_{50}$  mesuré par granulométrie laser de 8  $\mu\text{m}$ , un autre était réalisé avec de la poudre de SiC à 15  $\text{m}^2/\text{g}$  (SiC  $\beta$ ,  $d_{50} = 1,4 \mu\text{m}$ ), enfin le dernier mélange fut réalisé à partir d'une poudre de SiC  $\alpha$  à 25  $\text{m}^2/\text{g}$  ( $d_{50} \approx 0,1 \mu\text{m}$ ) (cf. chapitre 2 : 1.5).

Les caractéristiques de frittage de ces différents mélanges sont présentées dans les figures 1 et 2 (toujours pour des mélanges à 20 vol% de SiC).



On remarque que le maximum de vitesse de retrait, sur les courbes de vitesses de retrait en fonction de la température, se décale vers des températures de plus en plus élevées alors que la surface spécifique du renfort augmente (figure 1). Ce phénomène illustre que le SiC est d'autant plus inhibiteur de frittage que sa granulométrie est plus fine.

Par ailleurs ce phénomène peut être vérifié sur les courbes donnant le taux de densification en fonction de la température de frittage (figure 2).



Le composite à plaquettes de SiC atteint son palier de densification (99,5 %) dès 1660  $^{\circ}\text{C}$  alors que ce n'est pas le cas pour la poudre de 15  $\text{m}^2/\text{g}$  pour laquelle le palier n'est atteint qu'à partir de 1730  $^{\circ}\text{C}$ .

On remarque, de plus, que les taux d'AlON  $\gamma$  obtenus pour une même température de frittage, sont supérieurs avec les plaquettes qu'avec les poudres de SiC, la formation de l'oxynitride étant grandement dépendante de la

granulométrie du renfort, sans doute reliée à la répartition de celui-ci dans la matrice et à l'apport de silice (figure 3), plus le SiC est fin plus importante est sa teneur en oxygène.

Malgré ces différences de comportement, si l'on représente les taux de densification observés en fonction des taux d'AlON obtenus, on peut tracer approximativement pour tous les types de renforts, la même courbe d'évolution qui donnera une complète densification à partir d'une quantité d'environ 15 vol% d'AlON  $\gamma$  (figure 4).

Cette courbe (figure 4) semble suggérer que le retard à la densification, par l'effet inhibiteur de frittage du renfort de SiC, occasionne de la même façon une inhibition de la formation d'oxynitride d'aluminium.

On peut penser que les mécanismes de densification et de réaction sont les mêmes pour tous les SiC, mais que les phénomènes de diffusion sont activés à des températures plus élevées avec un renfort de plus grande surface spécifique.

Rappelons que dans le cas de la poudre de SiC à 25 m<sup>2</sup>/g traitée à l'acide fluorhydrique, ce n'était pas le cas (chapitre 3 : 4), le taux d'oxynitride était supérieur avec la poudre de SiC traitée par l'acide.

Cela dénote que la présence d'oxydes de silicium amorphes en surface des grains de SiC n'est pas étrangère aux phénomènes diffusionnels qui se déroulent aux joints de grains.

### 2.1.2 : Orientation des plaquettes de SiC par pressage-filtration

Nous avons tenté, à partir du mélange réalisé avec un renfort de plaquettes, d'obtenir une meilleure orientation de celles-ci par une technique de pressage filtration. Cette technique consiste en une matrice de pressage en laiton et de deux contre-pistons en plâtre qui servent à l'absorption du solvant de la barbotine.

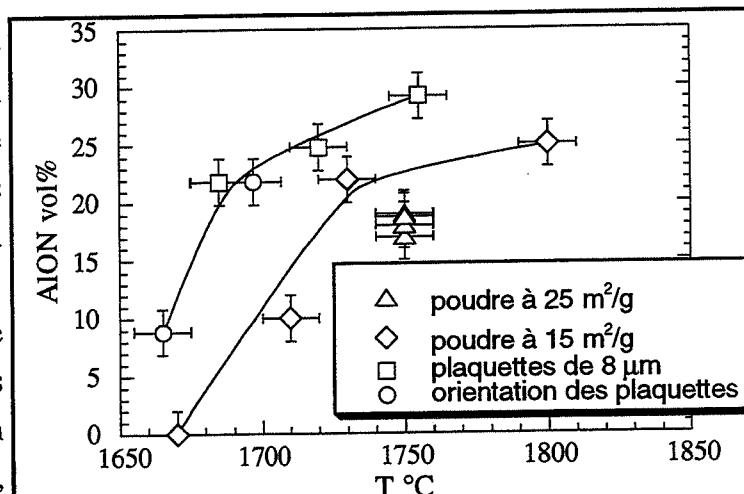


Figure 3 : évolution du taux d'oxynitride en fonction de la température de frittage

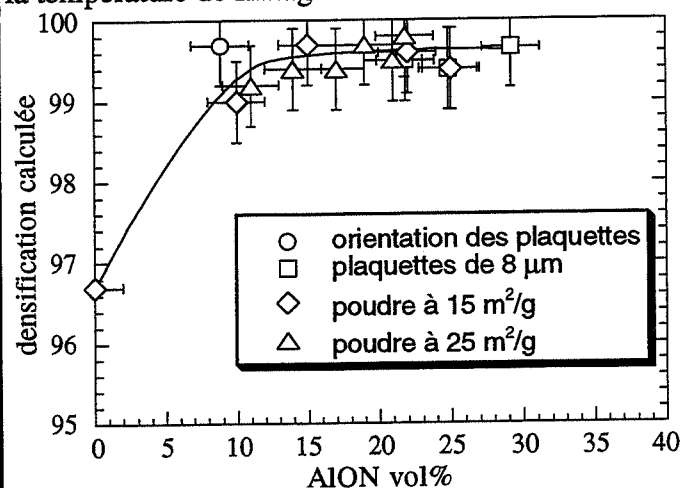


Figure 4 : évolution des densifications en fonction du taux d'oxynitride



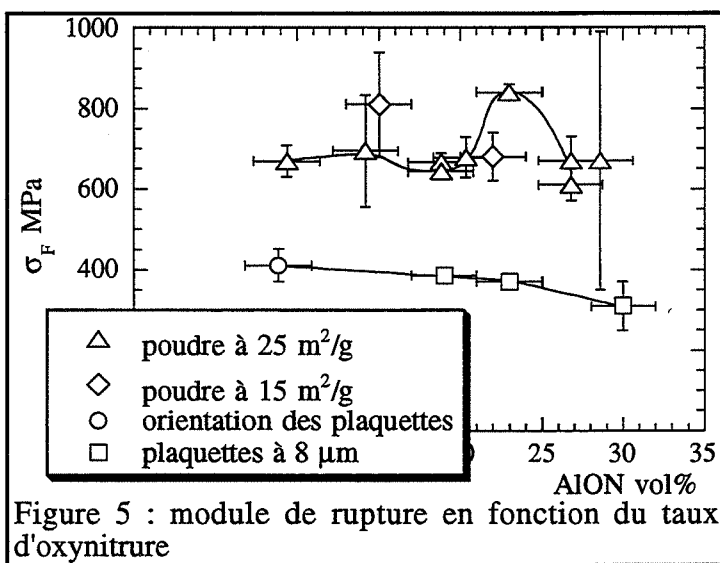
Le fait que le plâtre poreux absorbe le solvant de la barbotine permet de réaliser de proche en proche l'orientation des plaquettes.

Pour que cette technique, assez proche du coulage en barbotine (slip casting), soit efficace, la pression exercée sur les pistons, pour compenser le retrait dû au "séchage" de la barbotine, doit être relativement faible mais constante au long du processus. Il faut bien évidemment éviter que le mélange ne déborde de la matrice au cours du pressage, pour cela la matrice doit présenter des dimensions ajustées de façon précise et la barbotine une certaine viscosité.

La pression constante fut assurée par un vérin hydraulique fonctionnant à l'air comprimé et pouvant exercer une pression réglable d'environ 0,1 MPa (1 bar).

Cette méthode ne se révéla pas efficace pour des problèmes d'insuffisance de l'absorption du plâtre (nous n'avons pas constaté une meilleure orientation par cette technique), néanmoins ce sont les échantillons qui en furent issus qui figurent dans les courbes relatives aux plaquettes, repérés par un marquage différent (O) bien que réalisés à partir du même mélange.

### 2.1.3 : Propriétés mécaniques



L'influence de la morphologie du renfort sur les propriétés mécaniques est considérable (figure 5). On remarque tout d'abord que le module de rupture des composites à plaquettes de SiC présente une valeur moyenne de 400 MPa, ce qui représente la moitié de la valeur obtenue avec un renfort de morphologie équiaxe pour une même proportion de SiC.

Ce phénomène est bien évidemment à relier à la microstructure du composite qui présente dans le cas général une taille des grains identique à celle des particules de renfort, c'est donc la taille des grains du renfort qui contrôle celle des grains de la matrice.

Cette chute de  $\sigma_F$  (figure 5) s'accompagne d'une augmentation de ténacité (figure 7) puisque le  $K_{IC}$  avoisine 6 MPa $\sqrt{m}$ , la valeur la plus élevée obtenue étant de 7 MPa $\sqrt{m}$  ce qui rivalise avec les ténacités observées dans le cas des composites à trichites de SiC.

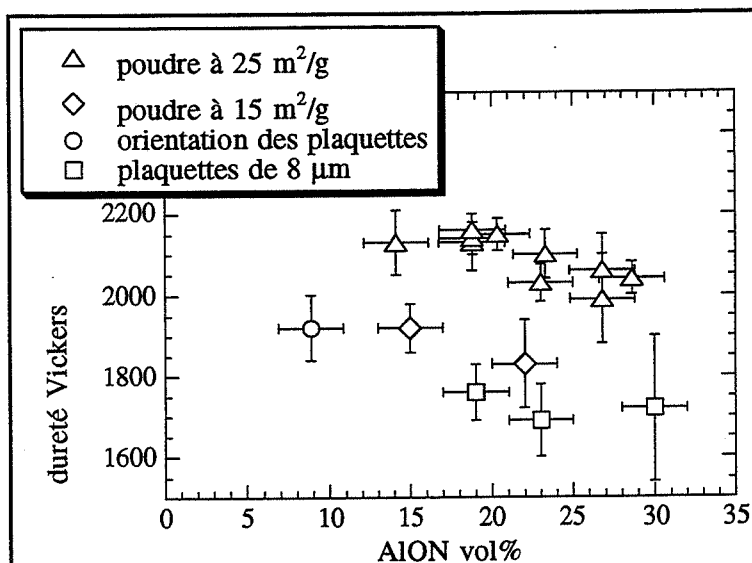


Figure 6 : dureté Vickers en fonction du taux d'oxynitride

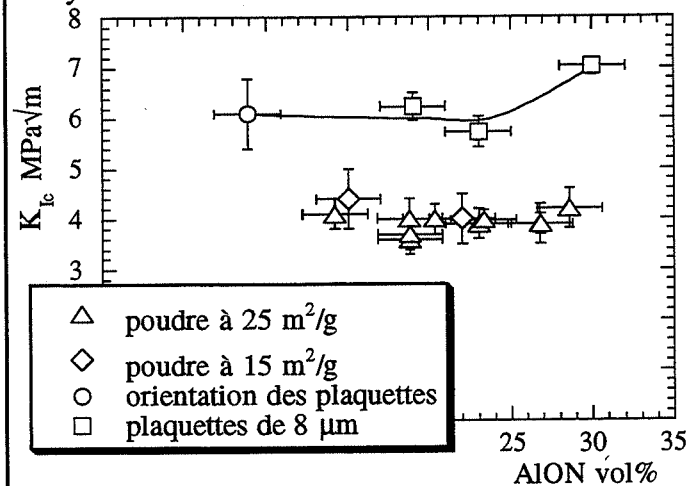


Figure 7 : K<sub>Ic</sub> en fonction du taux d'oxynitride

Bien que dans le cas des composites à plaquettes la mesure de dureté soit délicate du fait du déchaussement des plaquettes sous l'indenteur, il semble que l'évolution générale de cette propriété soit de diminuer avec l'accroissement du taux d'oxynitride (figure 6).

Ce résultat n'est pas surprenant puisque une simple règle de mélange aurait pu nous le laisser entrevoir (l'oxynitride est moins dur que l'alumine). De plus si l'on considère le fait que le composite présentant le taux d'oxynitride le plus élevé a été fritté à la température la plus élevée également, pour ce même type de renfort, on conçoit que sa microstructure présente un grossissement des grains de la matrice plus important (photo 1).

C'est certainement ce grossissement qui explique également l'élévation de ténacité,

que l'on constate avec le point à 30 vol% d'AlON, puisque ce grossissement implique une diminution du nombre de joints de grains qui sont des sites de relaxation des microcontraintes, à l'origine des phénomènes de renforcement.

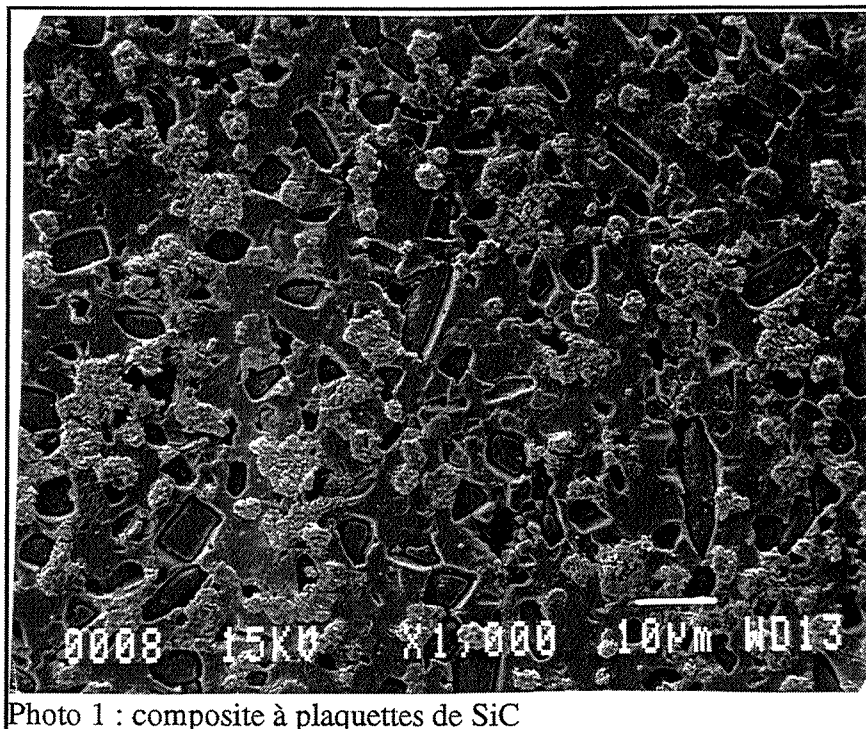


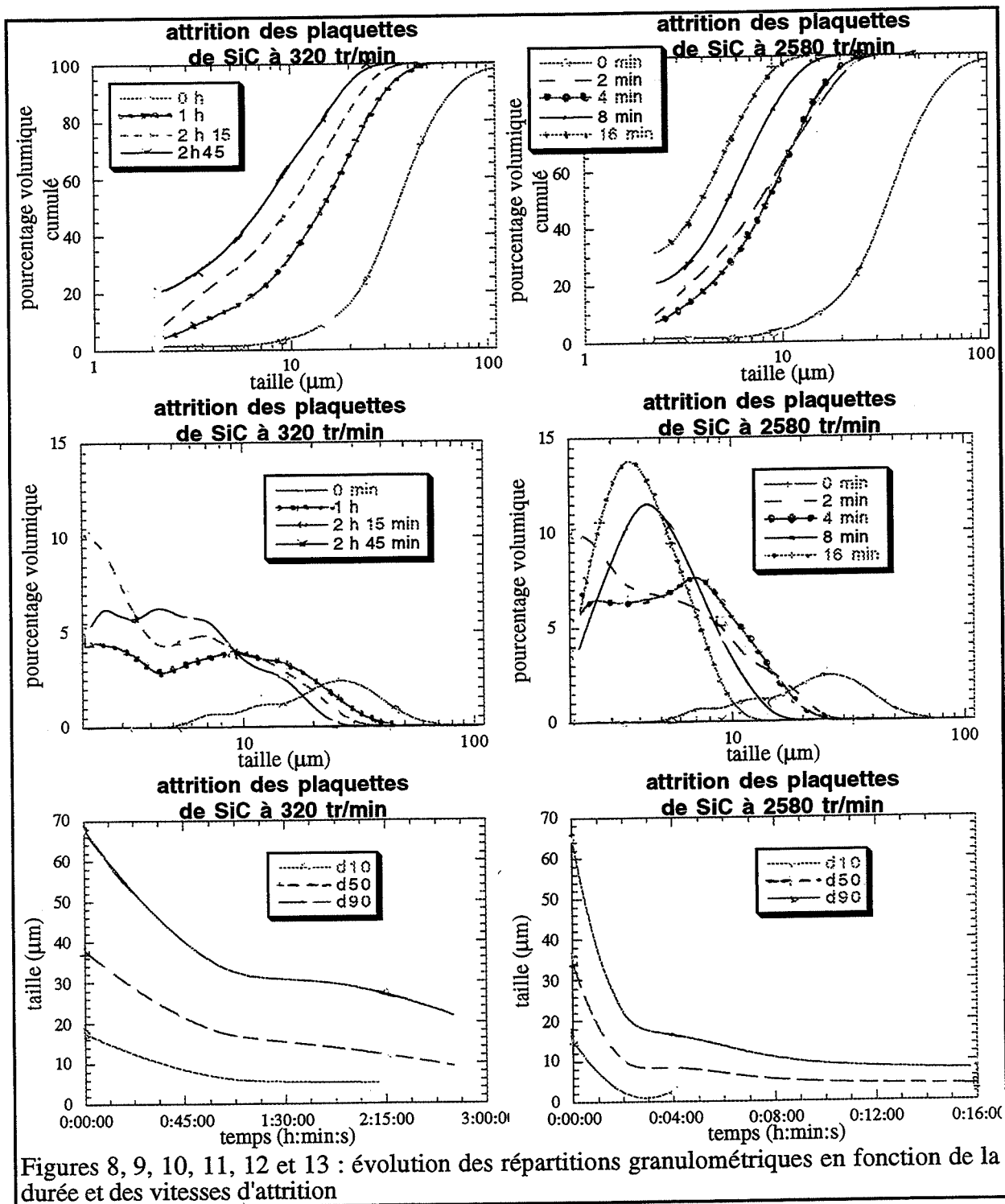
Photo 1 : composite à plaquettes de SiC

## **2.2 : Broyage et tri des plaquettes**

Les travaux de Espérance ayant abouti à la conclusion que les propriétés mécaniques allaient en s'améliorant lorsque la taille des plaquettes devenait plus petite, nous nous sommes intéressés à des techniques de broyage et de tri de plaquettes de SiC.

Un tamisage à sec de ces plaquettes permet de descendre jusqu'à des tamis d'environ 20  $\mu\text{m}$ , ce qui permet d'éliminer les agrégats de plus de 50  $\mu\text{m}$  (20  $\mu\text{m}$  correspondant à la dimension la plus petite nécessaire pour passer à travers le tamis), ces agrégats sont en général des maclages de cristaux en croissance selon des orientations différentes.

L'attrition des plaquettes de SiC nous est apparue comme une méthode simple et rapide d'obtention de granulométries plus fines. Des essais furent réalisés à 320 tr/min et 2580 tr/min grâce à un montage expérimental couplé à une perceuse sensitive qui peut générer ce type de vitesse de rotation. Les résultats obtenus au granulomètre laser furent les suivants (figures 8 à 13 et photos 2 à 7):



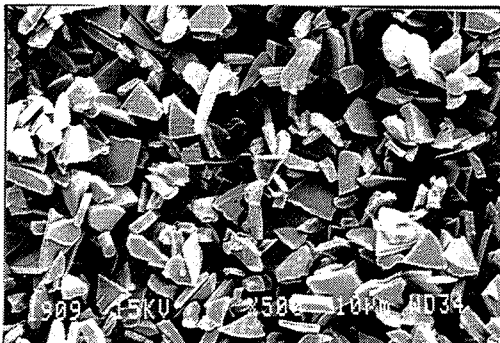


photo 2 : pas d'attrition

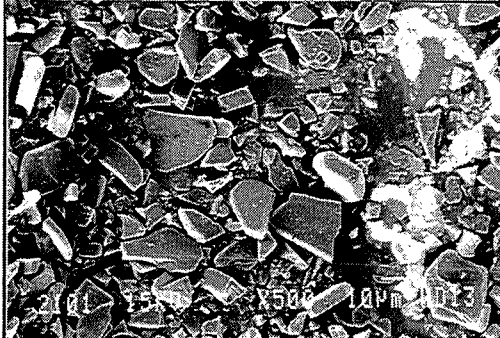


photo 3 : 2 min à 2580 tr/min

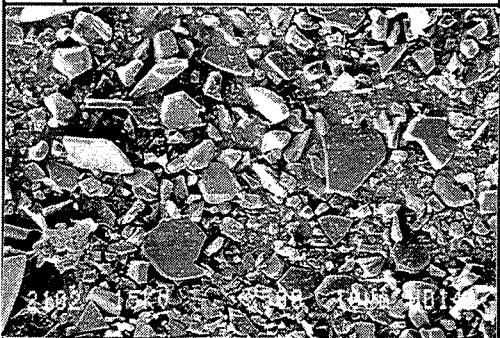


photo 4 : 4 min à 2580 tr/min



photo 5 : 8 min à 2580 tr/min



photo 6 : 2 h 45 min à 320 tr/min

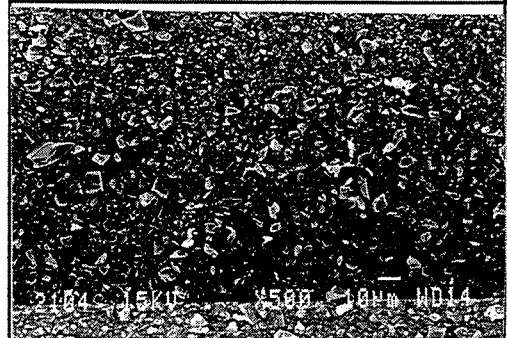


photo 7 : 16 min à 2580 tr/min

On observe qu'à une vitesse de 320 tr/min, la diminution de la taille des particules est très progressive et que la répartition granulométrique a la fâcheuse tendance à s'étaler (figures 8 à 13 et photos 2 à 7), c'est-à-dire que la pente de la courbe cumulée du pourcentage volumique tend à s'adoucir.

Par opposition, une vitesse élevée de rotation fait que la même pente s'accroît, la dispersion granulométrique se resserre. L'attrition dans ces conditions est plus efficace sur les grosses particules.

Tout se déroule en quelque sorte comme si à faible vitesse de rotation il y avait un phénomène général d'émiettement des plaquettes alors que pour les vitesses plus élevées se surajoutait un phénomène, peut-être causé par des chocs, de cassure des grandes plaquettes en des morceaux de tailles plus égales.

Évidemment la contre partie que causera, on s'en doute, le gain d'une répartition granulométrique plus étroite, sera une pollution plus importante occasionnée par la nature riche en silice des billes d'alumine utilisées pour cette attrition.

Nous avons testé, après frittage, les propriétés mécaniques d'un composite réalisé à partir des plaquettes broyées par attrition 16 minutes à 2580 tr/min. D'après la courbe de répartition granulométrique, ces plaquettes ont un d<sub>50</sub> d'environ 3,5 µm, néanmoins les tailles maximales observées peuvent atteindre 15 µm.

observées peuvent atteindre 15 µm.

Ce composite est présenté avec la référence du composite à plaquettes éluées, dont la répartition granulométrique est donc très resserrée autour de 8 µm.

Le comportement des plaquettes broyées par attrition ne s'écarte pas de façon flagrante de celui des plaquettes de 8 µm dans la courbe d'évolution du taux de densification en fonction du taux d'oxy-nitruure, c'est pourquoi on peut penser que la pollution par la silice n'est pas critique pour de faibles temps d'attrition, même à ces vitesses extrêmes de rotation (figure 14).

C'est sans doute cette mauvaise dispersion granulométrique qui cause la dispersion des valeurs des modules de rupture mesurés (figure 15).

Ceux-ci sont généralement plus élevés que pour les plaquettes de 8 µm puisqu'ils peuvent atteindre 600 MPa.

La dureté des échantillons est à peu près

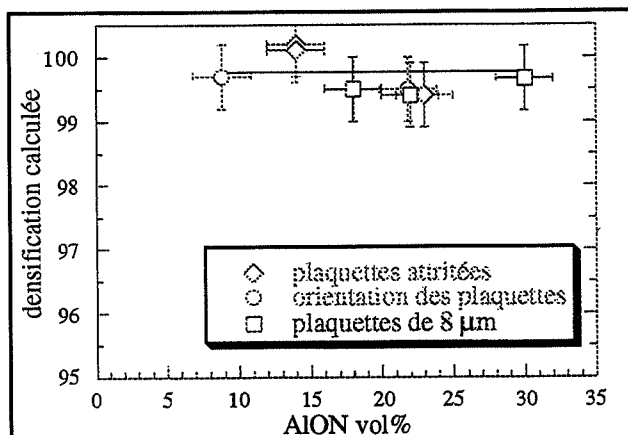


Figure 14 : taux de densification en fonction du taux d'oxy-nitruure

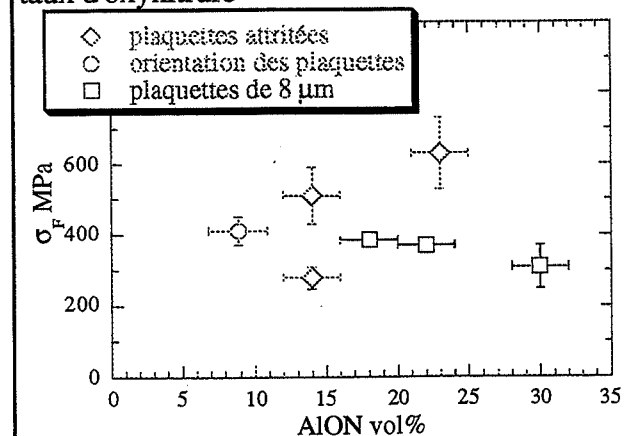


Figure 15 : module de rupture en fonction du taux d'oxy-nitruure

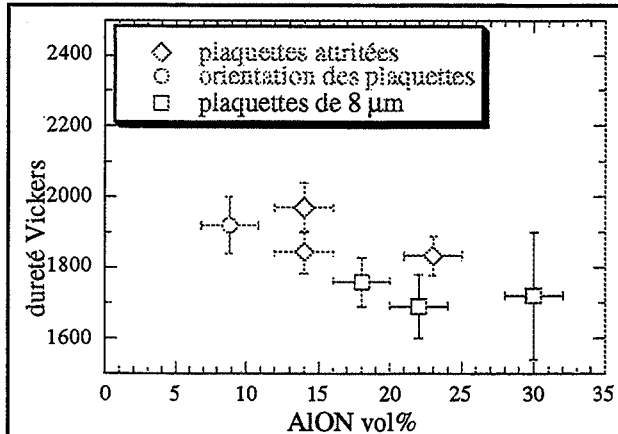


Figure 16 : dureté Vickers en fonction du taux d'oxynitruure

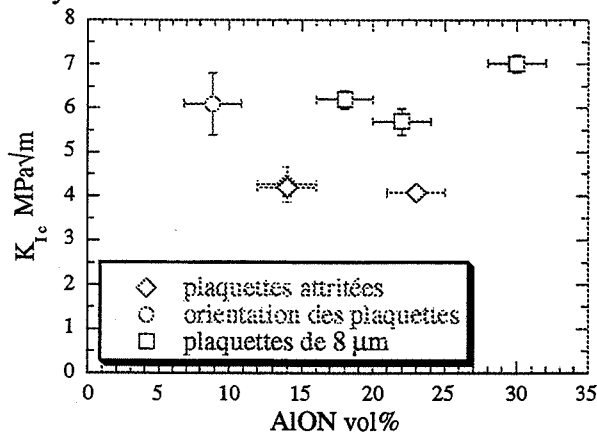


Figure 17 : K<sub>IC</sub> en fonction du taux d'oxynitruure

identique dans les deux cas mais par contre, on observe une chute importante du  $K_{IC}$ , celui-ci tourne autour d'une valeur de  $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  ce qui équivaut à la valeur d'un composite à poudre.

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Espérance (cf. chapitre 1 : 3) et l'on ne peut pas croire que le fait de la présence de plaquettes de grande taille pourrait générer de la microfissuration spontanée généralisée car cela ne serait pas en accord avec les valeurs de  $\sigma_F$  observées.

Note : à la suite de ces expériences, de nombreux problèmes de reproductibilité des résultats se sont posés à nous ; nous ne parvenions plus à reproduire les mêmes ténacités que nous avons observées avec ces plaquettes éluées de  $8 \mu\text{m}$ . La réponse à nos interrogations nous est venue par l'observation au microscope optique de notre composite, en effet, celui-ci sensé être

constitué de plaquettes de  $8 \mu\text{m}$ , ne présentait plus, après élaboration, la même répartition granulométrique (photos 8 et 9).

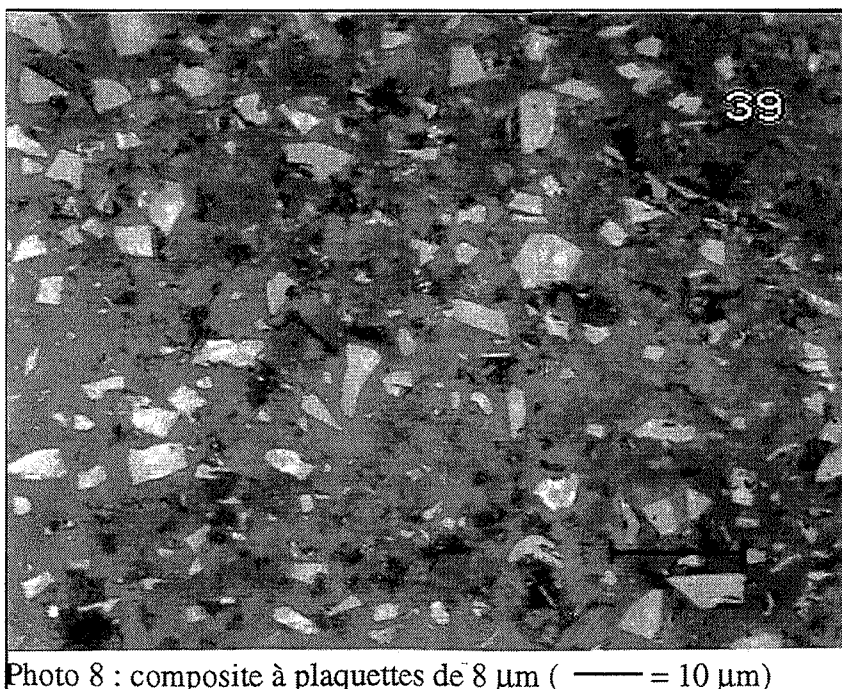


Photo 8 : composite à plaquettes de  $8 \mu\text{m}$  ( — =  $10 \mu\text{m}$ )

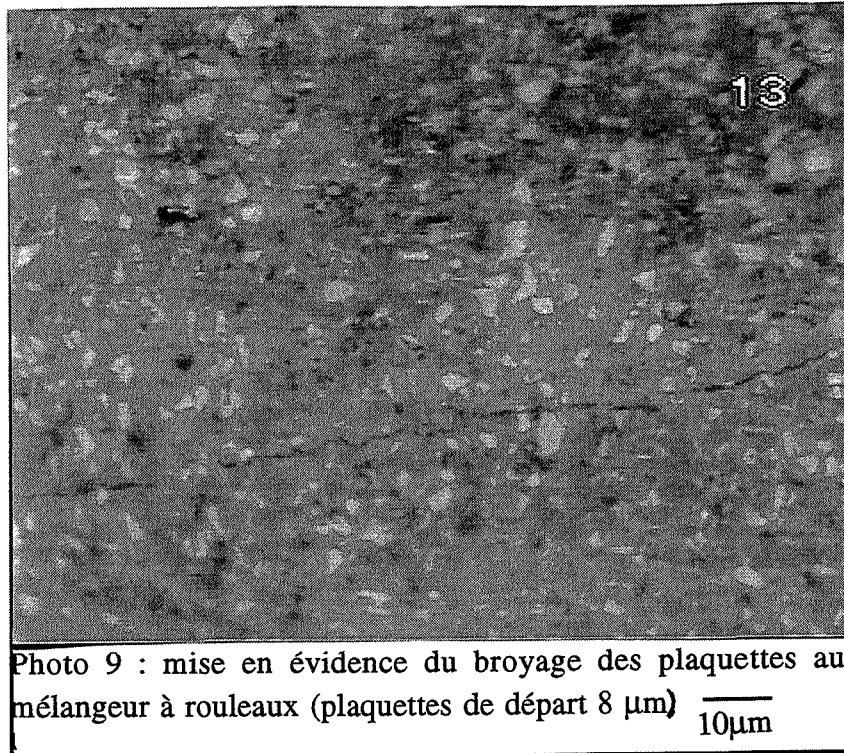


Photo 9 : mise en évidence du broyage des plaquettes au mélangeur à rouleaux (plaquettes de départ 8  $\mu\text{m}$ )  $\overline{10\mu\text{m}}$

Notre procédé d'élaboration était mal maîtrisé puisqu'il conduisait dans certains cas au broyage des plaquettes, ceci provenait d'un rapport de remplissage en billes de mélangeur à rouleaux variable. Par ailleurs, Chou et Green arrivent à la même constatation puisqu'ils remarquent que : "*Cependant, il apparaît que ces composites à base de plaquettes représentent des matériaux pour céramiques structurales prometteurs à la condition que la taille de la plaquette soit contrôlée avec soin*" (CHO93).

Nous nous sommes par la suite astreint à utiliser un mélange contenant 50 pds% de billes par rapport à la quantité de barbotine. La figure 18 montre que dans ces conditions, il n'y a pas de broyage de plaquettes.

Nous avons observé de plus que la présence de débris fins de plaquettes de SiC dans le

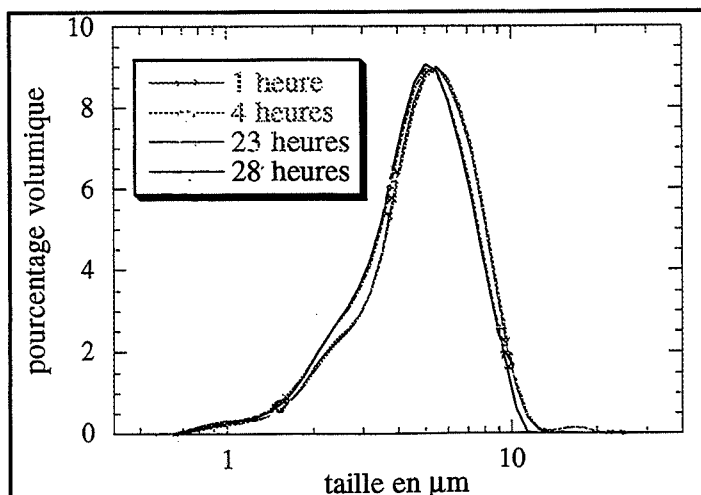


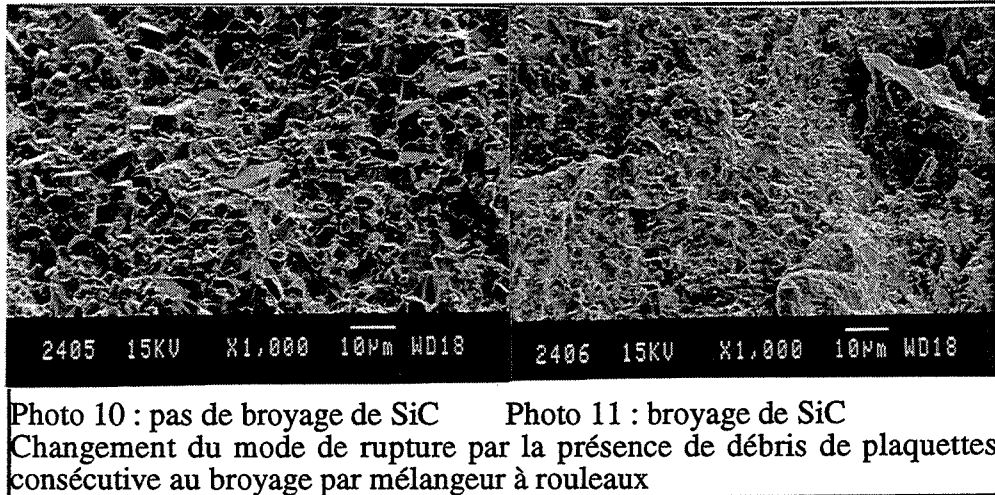
Figure 18 : évolution granulométrique en fonction du temps de mélangeur à rouleaux avec 50 pds% de billes par rapport au mélange

mélange conduisait à un changement dans le mode de rupture, qui, d'intergranulaire pour le mélange de plaquettes à 8  $\mu\text{m}$ , devient intragranulaire pour le mélange à plaquettes broyées au mélangeur à rouleaux. Ce phénomène a été également remarqué par Sanders et Swain (SAN90).

Il coïncide avec l'observation de déviation de fissures sur les "grandes" plaquettes, dans le cas où il n'y a pas de broyage, et à du branchement de



fissures dans le cas de la présence de débris de SiC, issus de ce broyage, dans la matrice (photos 10 et 11). Ce changement s'accompagne aussi d'une chute du  $K_{Ic}$ , mais d'une augmentation du module de rupture.



La différence entre nos résultats et ceux d'Espérance d'une part, et les problèmes rencontrés au niveau du broyage des plaquettes introduisant des débris d'autre part, nous amène à nous poser la question suivante : serait-il possible d'allier la ténacité relative à la morphologie en plaquette du renfort, au module de rupture rencontré avec la poudre de SiC ?

Dans le paragraphe 3 nous étudierons donc des composites où les deux types de morphologie coexistent, afin de répondre à cette interrogation.

### **2.3 : Orientation des plaquettes par pressage**

Pour améliorer les propriétés du composite, un moyen est de réaliser une orientation de plaquettes perpendiculairement à la direction qui correspond à la plus grande sollicitation, c'est-à-dire celle selon laquelle il est prévu que la fissure se propage. Pour obtenir une bonne orientation, diverses techniques peuvent être utilisées. On peut par exemple réaliser du coulage en bande (tape casting), du coulage de barbotine dans un moule poreux (qui absorbe le solvant : slip casting) ou des techniques de formage thermoplastique comme l'extrusion (figures 19 et 20).

L'orientation permet en définitive de concentrer la quantité de renfort disponible selon une direction privilégiée et de limiter la taille des défauts, que représentent les particules de SiC, à l'épaisseur des plaquettes.

Néanmoins, comme la microfissuration apparaît préférentiellement à la périphérie des disques que sont les plaquettes, leur alignement peut causer un réseau de microfissuration spontanée causée par la taille plus importante du renfort selon une orientation (CLA92) (LEN95).

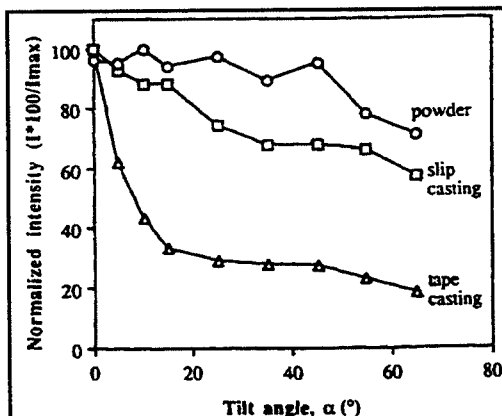


Figure 19 : distribution de l'orientation de plaquettes de SiC dans des mélanges à vert selon Chou et Green

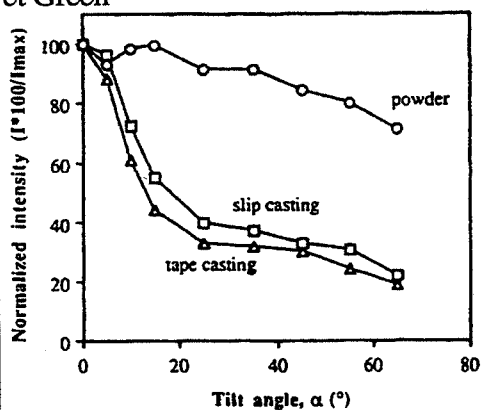


Figure 20 : distribution de l'orientation de plaquettes de SiC dans des mélanges frittés selon Chou et Green

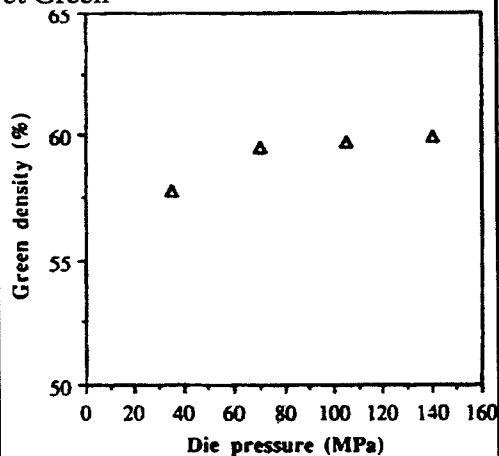
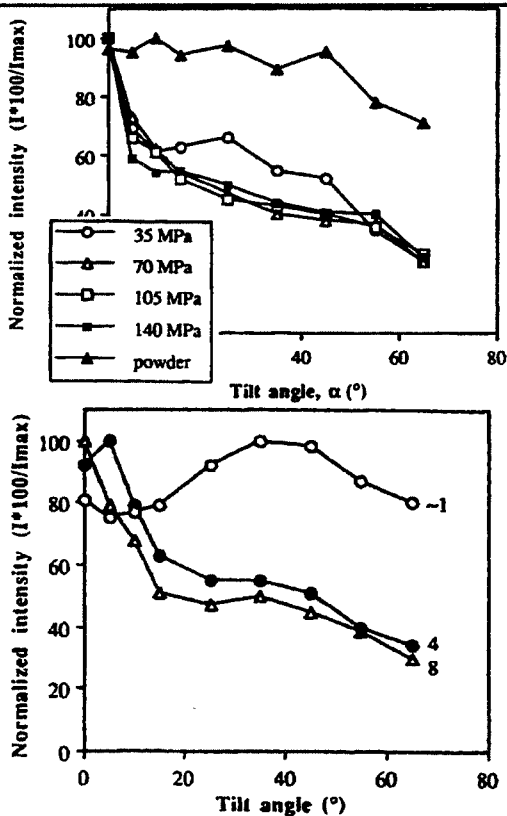


Figure 21 : influence de la pression sur la densité à vert du matériau selon Chou et Green

Nous nous sommes contentés pour notre part de réaliser un pressage uniaxial à froid. Chou et Green ont montré qu'une orientation par cette technique est limitée par un maximum de densité à vert atteignable, dans le cas d'un composite alumine 85-plaquettes de SiC 15 vol%, ils obtinrent le maximum d'orientation pour 70 MPa, avec des plaquettes de 24  $\mu\text{m}$  (figure 21). Il est plus aisé d'orienter de grandes plaquettes, la pression nécessaire pour obtenir le maximum d'orientation avec des plaquettes plus petites sera donc plus élevée. Par contre une teneur plus élevée en plaquettes devrait diminuer cette pression limite.

Nous avons étudié l'orientation des plaquettes de SiC, comparativement aux travaux de Chou et Green, en essayant deux pressions, l'une à 56 MPa, inférieure à la pression d'orientation optimale de ces auteurs, et l'autre à 225 MPa, très supérieure à la valeur observée par Chou et Green (70 MPa) (CHO92).

Cette orientation fut analysée sur le mélange densifié à vert par crainte d'une perturbation engendrée par la formation de phase oxynitride au cours du frittage.



Figures 22 et 23 : influence de la pression et du coefficient d'élongement sur le matériau selon Chou et Green

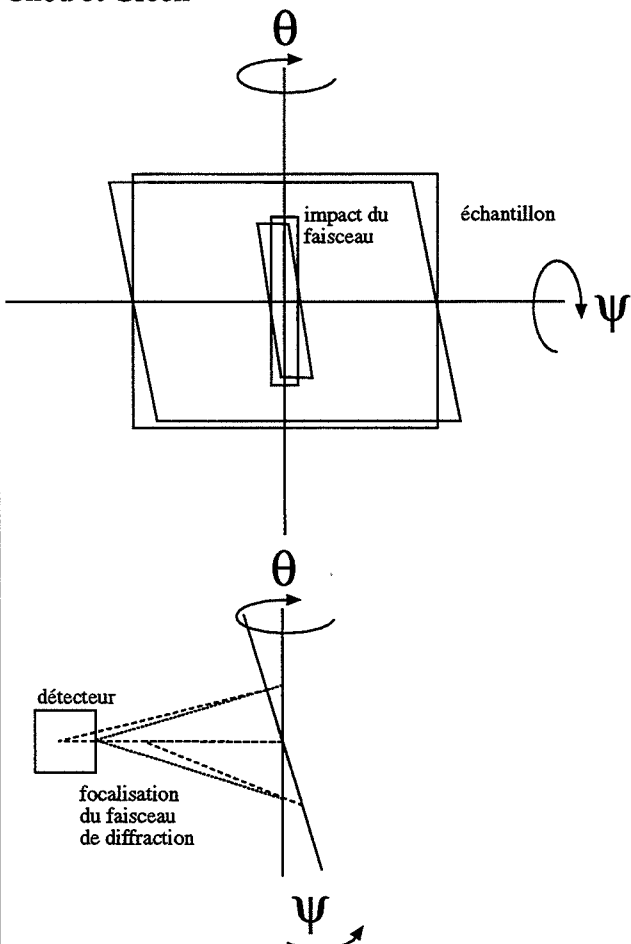


Figure 24 : schéma représentant le phénomène de défocalisation

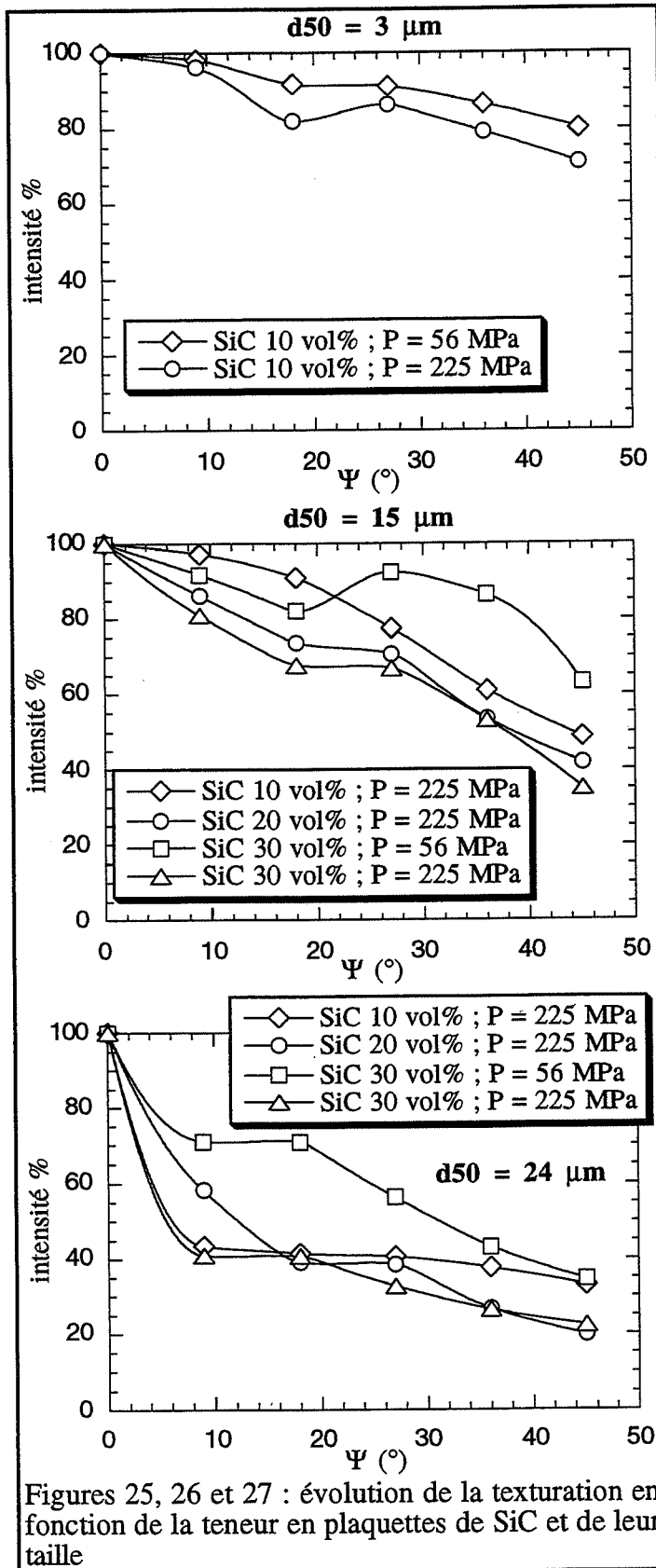
Pour cette analyse nous avons utilisé la défocalisation du rayonnement de diffraction des rayons X sur le plan (0 0 12) de la maille cristalline du SiC qui coïncide, pour les phases 4H et 6H qui constituent les phases principales de constitution du renfort, au plan des grandes faces des plaquettes de SiC.

La technique de mesure de défocalisation consiste à se placer dans les conditions de diffraction d'un pic à analyser et d'incliner l'échantillon selon un angle  $\Psi$ .

On relève ainsi l'intensité représentée par la surface du pic par rapport à l'intensité initiale pour  $\Psi = 0$ .

On obtient une image de la concentration respective de chaque inclinaison selon  $\Psi$  en l'espèce représentée par le pic de diffraction.

Cette méthode permet donc d'appréhender la texturation d'un matériau selon un plan préférentiel (2D) (figures 22, 23 et 24).



Figures 25, 26 et 27 : évolution de la texture en fonction de la teneur en plaquettes de SiC et de leur taille

La mesure est à corriger néanmoins du phénomène de défocalisation. Le rayonnement incident des rayons X est caractérisé par un impact sur l'échantillon d'une forme rectangulaire. Avec l'inclinaison selon  $\Psi$  ce rectangle change de taille et le faisceau se défocalise du fait d'une différence de distance entre le détecteur et les deux extrémités du rectangle. Il résulte de cette défocalisation une diminution d'intensité du pic de diffraction. Ainsi, même pour un matériau non texturé on observe une baisse d'intensité en fonction de  $\Psi$ .

On peut parvenir à limiter cette défocalisation en utilisant des fentes horizontales très fines, mais cela a pour effet de diminuer également l'intensité du rayonnement incident ; cela implique alors un temps d'acquisition plus long.

Pour un matériau texturé, il se surajoute à la baisse d'intensité occasionnée par la défocalisation, une baisse engendrée par la diminution de concentration du plan de diffraction d'indice (hkl) suivant l'orientation préférentielle des grains. Cette analyse nous a permis de constater une très faible "orientabilité" des plaquettes de 3  $\mu\text{m}$  ; pratiquement, les courbes enregistrées correspondent à un état non texturé (figure 25).

Pour une taille de 15  $\mu\text{m}$ , on peut voir une différence significative de l'effet de la pression sur la texture car à 30 vol% de plaquettes, l'orientation est très différente entre les valeurs de 56 MPa et 225 MPa (figure 26). On note également l'effet bénéfique d'un nombre plus grand de plaquettes car elles ont tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres.

Avec des plaquettes de 24  $\mu\text{m}$ , la texturation est significative car pour 56 MPa, elle équivaut à la texturation des plaquettes de 15  $\mu\text{m}$  pressées à 225 MPa (figure 27). On remarque également un effet important de l'augmentation de pression sur l'orientation, ceci est le signe qu'avec 56 MPa on n'a pas encore atteint le palier de densification à vert attendu. Mais, pour cette granulométrie, on note une atténuation de l'effet de concentration des plaquettes sur leur orientation.

Si l'on compare nos résultats avec ceux obtenus par Chou et Green avant frittage (figure 19), on peut voir que la méthode de pressage est équivalente, vis à vis de l'orientation des plaquettes, à celle de "slip casting", on peut penser également que l'orientation obtenue par pressage a une réalité plus en profondeur dans le matériau car le coulage en barbotine fait appel à des phénomènes d'orientation de proche en proche et que celle-ci risque d'être atténuée avec la distance à la périphérie de l'échantillon. Bien évidemment, on ne peut pas préjuger de ce qui peut se passer au frittage, les mêmes auteurs faisant la remarque que les échantillons obtenus par "slip casting" voient leur texturation augmenter par un pressage à chaud.

## 2.4 : Vitesse de refroidissement

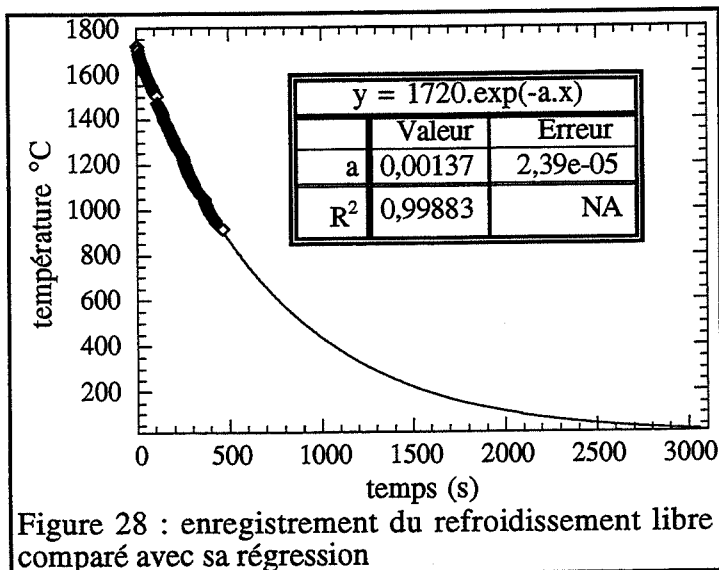
### 2.4.1 : Introduction

Afin de modifier l'importance des contraintes qui génèrent la microfissuration induite sous contrainte, nous avons voulu étudier l'influence du mode de refroidissement. Nous avons donc modifié le programme de pilotage de l'appareillage de compression à chaud afin qu'il nous permette une régulation plus facile de la vitesse de descente en température jusqu'à la température limite de 870 °C qui se trouve être la limite de détection de nos pyromètres à infrarouge. La vitesse de refroidissement de plusieurs échantillons a été mesurée. Pour tous, elle coïncide avec une loi exponentielle qui dépend de la différence de température avec l'ambiante. Ce refroidissement peut être modélisé par la formule suivante :  $T = T_F \cdot \exp(-0,0014 t)$  où  $T_F$  est la température de palier de frittage et  $t$  le temps comptabilisé en secondes.

La vitesse de refroidissement à chaque instant peut donc s'écrire :  $\left(\frac{dT}{dt}\right) = -0,0014 \cdot T_F \cdot \exp(-0,0014 t)$  et pour  $t = 0$ ,  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} = -0,0014 \cdot T_F$ .

Par ailleurs, la vitesse de refroidissement peut être réglée tant qu'elle reste inférieure à cette vitesse de refroidissement libre. Si par exemple on désire l'imposer à  $\frac{\Delta T}{\Delta t} = -90^\circ\text{C} / \text{min}$  on ne pourra le faire que jusqu'à une certaine température limite  $T_1$  qui s'écrira :

$$T_1 = \frac{-90}{-0,0014 \cdot 60} \approx 1070^\circ\text{C}.$$

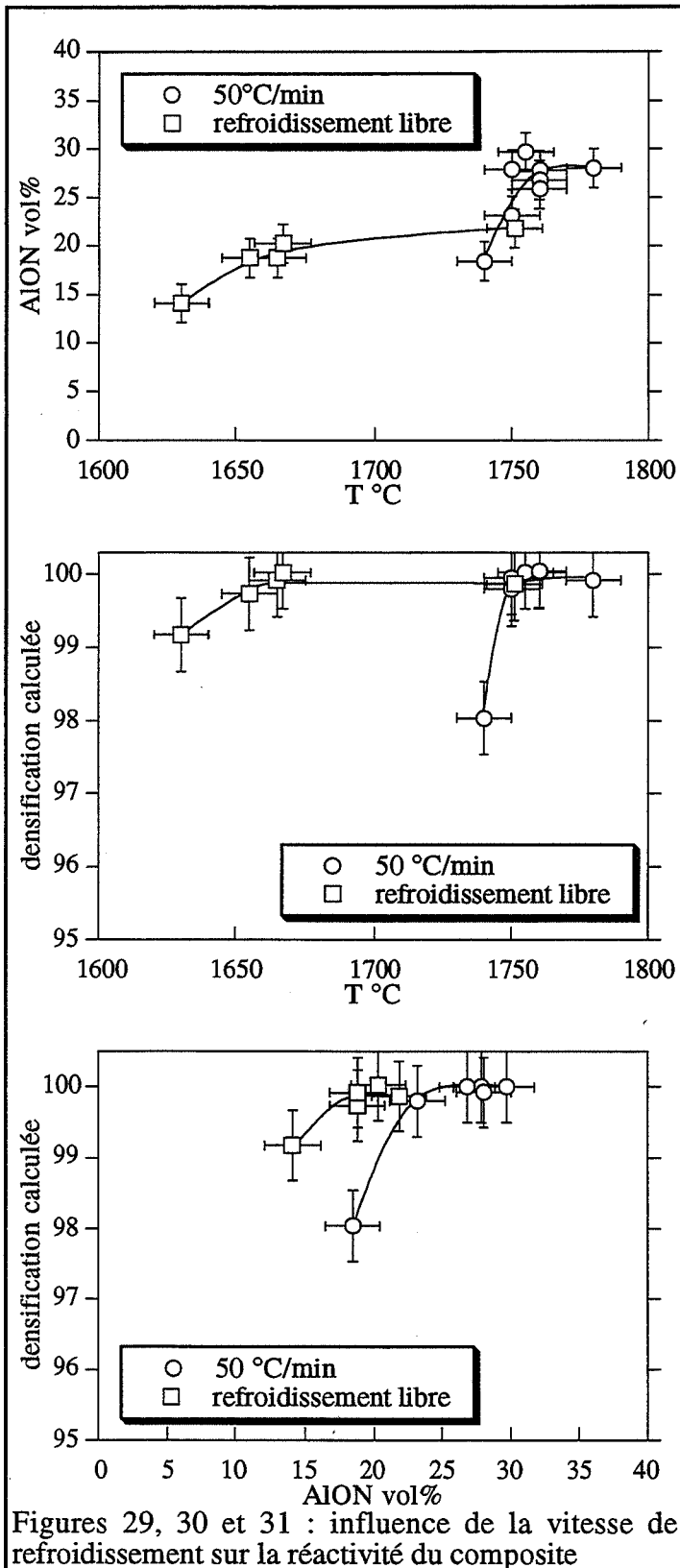


Un moyen simple de vérification de la justesse du "modèle" est que le temps requis calculé pour rejoindre la température ambiante est d'environ 50 minutes ce qui correspond à peu près au temps nécessaire pour pouvoir ouvrir le four et se saisir de la matrice de pressage avec les mains sans se brûler (figure 28).

#### 2.4.2 : Résultats obtenus pour un composite contenant de la poudre de SiC

Pour le composite à poudre de SiC de 25 m<sup>2</sup>/g nous n'avons testé que deux vitesses de refroidissement : 50 °C/min et le refroidissement libre.

Nous avons appliqué ces modes de refroidissement à deux mélanges dont la quantité d'AlN de départ était légèrement différente, c'est-à-dire que le mélange refroidi à plus grande vitesse contenait moins de nitrure d'aluminium. Nous avons réalisé plusieurs échantillons à diverses températures de frittage.



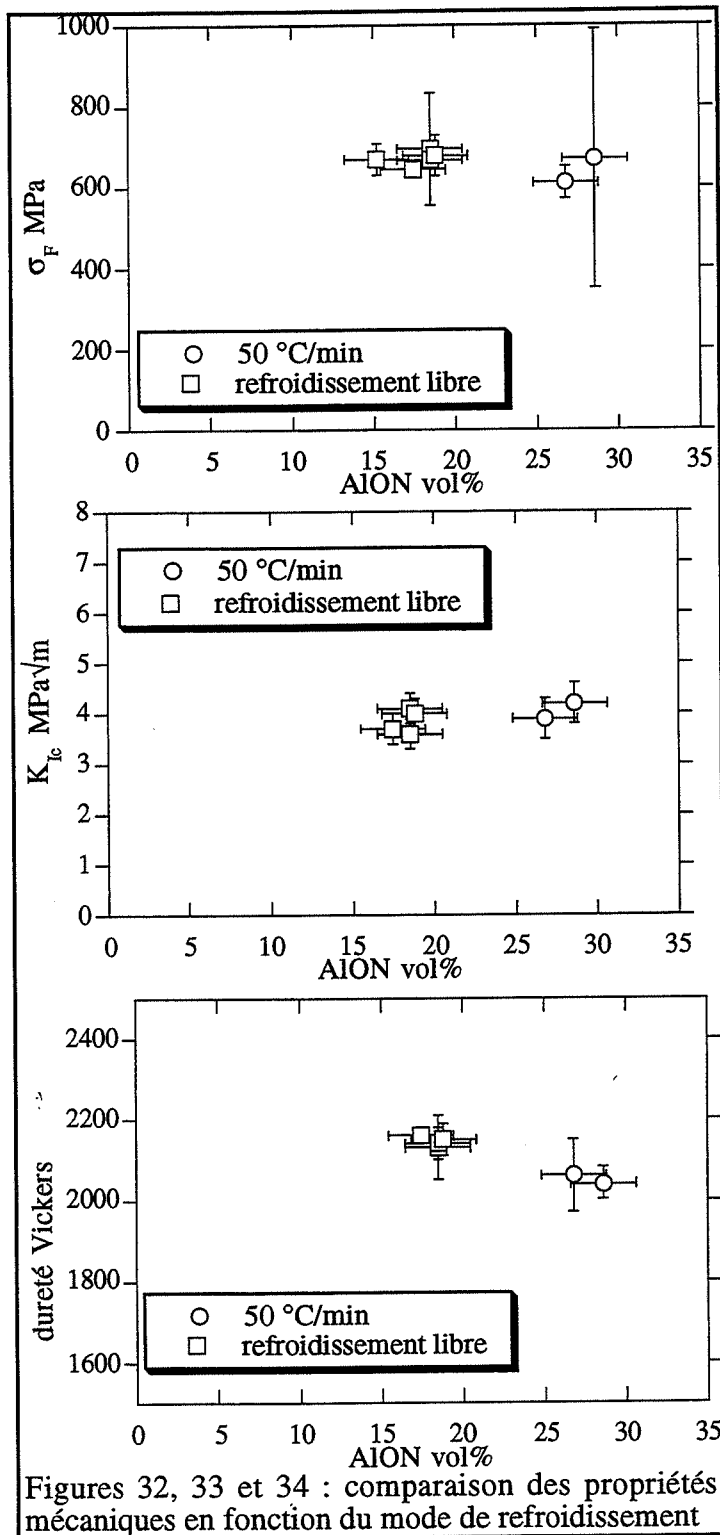
On constate que l'on obtient des taux d'oxynitride qui sont fonction de la quantité d'AlN dans le mélange, mais également que des taux intermédiaires d'oxynitride identiques sont obtenus pour des températures de frittage très différentes (figure 29).

Ceci se reflète aussi sur la densification où l'on observe que l'on obtient le même taux de densification pour une température inférieure de 100 °C dans le cas du refroidissement libre (figure 30).

Les courbes de densification en fonction du taux d'oxynitride sont donc décalées (puisque la teneur en AlN n'est pas la même au départ) mais présentent une certaine similitude de forme (figure 31).

Espérance avait montré que pour des vitesses de refroidissement inférieures à 50 °C/min, on note une réversibilité de la formation de l'oxynitride au profit de la création de phases Sialons.

C'est sans doute cette réversibilité alliée à la présence plus importante d'AlN qui est inhibitrice de frittage et qui fait que le matériau refroidi à 50 °C/min présente un décalage à la densification et à la formation de l'oxynitride par rapport au matériau refroidi librement.



Les propriétés mécaniques ne semblent pas être influencées par le mode de refroidissement ; le module de rupture et le  $K_{Ic}$  ne changent pas (figures 32 et 33). Seule la dureté diminue pour une vitesse de refroidissement plus lente mais ceci semble être plus causé par la quantité plus importante d'oxynitride que par l'effet de contraintes internes (figure 34).

En effet l'importance de ces contraintes dues au désaccord des coefficients de dilatation existant dans le composite doit être assez faible compte tenu de la granulométrie du renfort.

#### 2.4.3 : Résultats obtenus pour un composite à plaquettes

En ce qui concerne le composite à plaquettes, nous avons procédé de façon différente.

En effet avec le composite à plaquettes, les contraintes résiduelles sont plus importantes, il est donc nécessaire de moduler de façon plus précise cette vitesse de refroidissement.

Nous avons réalisé plusieurs frittages d'un même matériau à la même température de 1720 °C mais

pour des vitesses programmées de descente en température de 50, 90, 130 °C/min et de refroidissement naturel.

On constate qu'il est difficile de bien réguler la vitesse de descente en température lorsque celle-ci devient plus rapide, il existe en effet un écart grandissant entre la vitesse programmée et la vitesse de refroidissement observée (figure 35).

Le mélange était constitué au départ de plaquettes de 15  $\mu$ m à 20 vol%. Ce mélange ayant subi un broyage au mélangeur à rouleaux, la granulométrie ne présentait plus que des



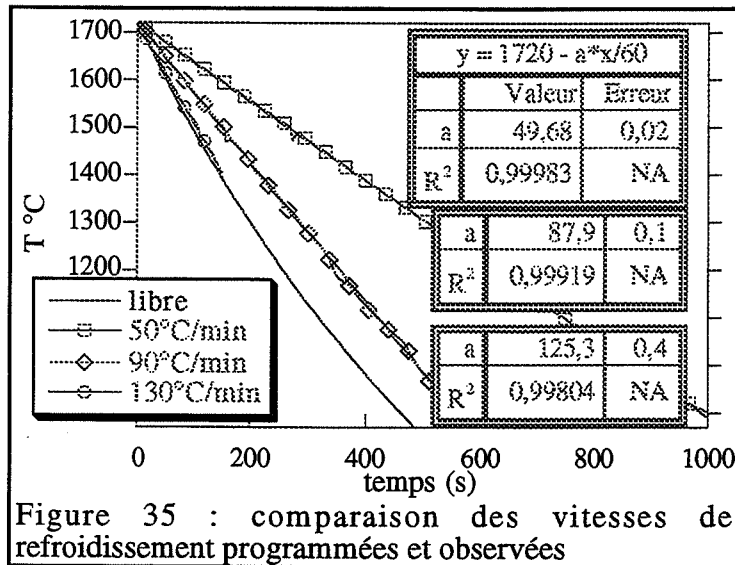


Figure 35 : comparaison des vitesses de refroidissement programmées et observées

plaquettes d'un d50 de 6 µm avec la présence non négligeable d'une proportion de fines particules (photo 12).

Notre choix s'est porté sur ce mélange parce que nous espérions pouvoir en améliorer la ténacité par l'augmentation des contraintes d'origine thermique.

Le matériau une fois fritté présente un taux d'oxynitruure qui évolue selon la vitesse de refroidissement comme prévu, c'est-à-dire qu'il augmente légèrement avec l'accroissement de la vitesse de refroidissement.

Le taux de densification, quant à lui, demeure indépendant, pour cette température, du mode de refroidissement, du moins tant qu'il reste supérieur à 50°C/min pour faire le lien avec les travaux de Espérance (figure 36).

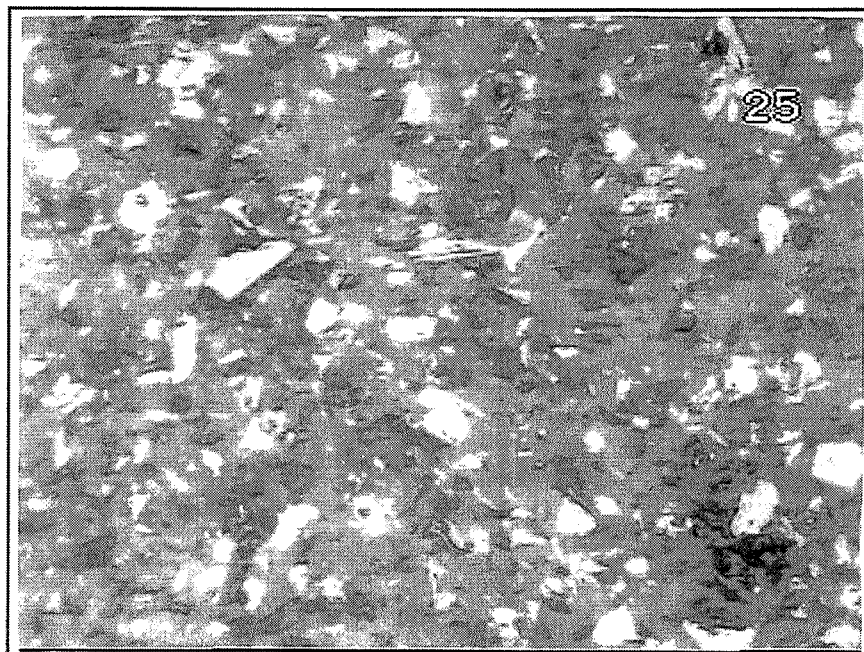


Photo 12 : broyage des plaquettes initialement de 15 µm ( — = 10 µm)

Malheureusement il en est de même pour les propriétés mécaniques.

Le module de rupture reste autour d'une valeur moyenne de 300 MPa et la ténacité stagne à une valeur de 4,5 MPa√m.

Cette invariance de la ténacité signifie que l'effet attendu du refroidissement n'a pas lieu.

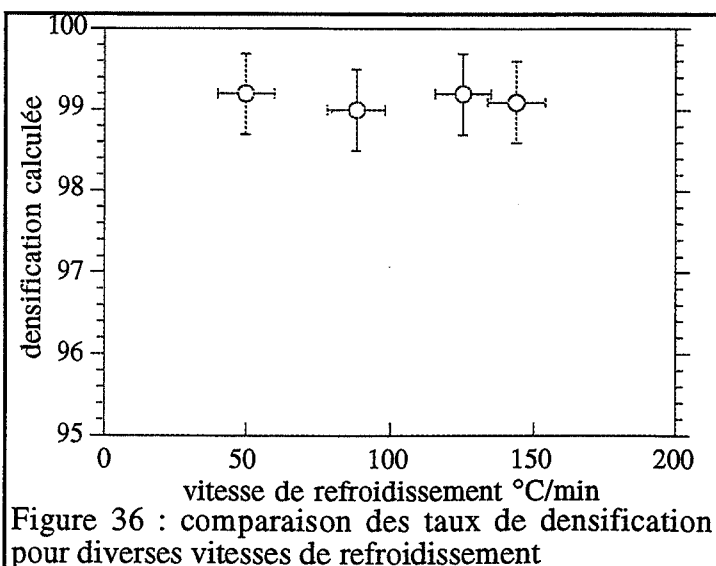
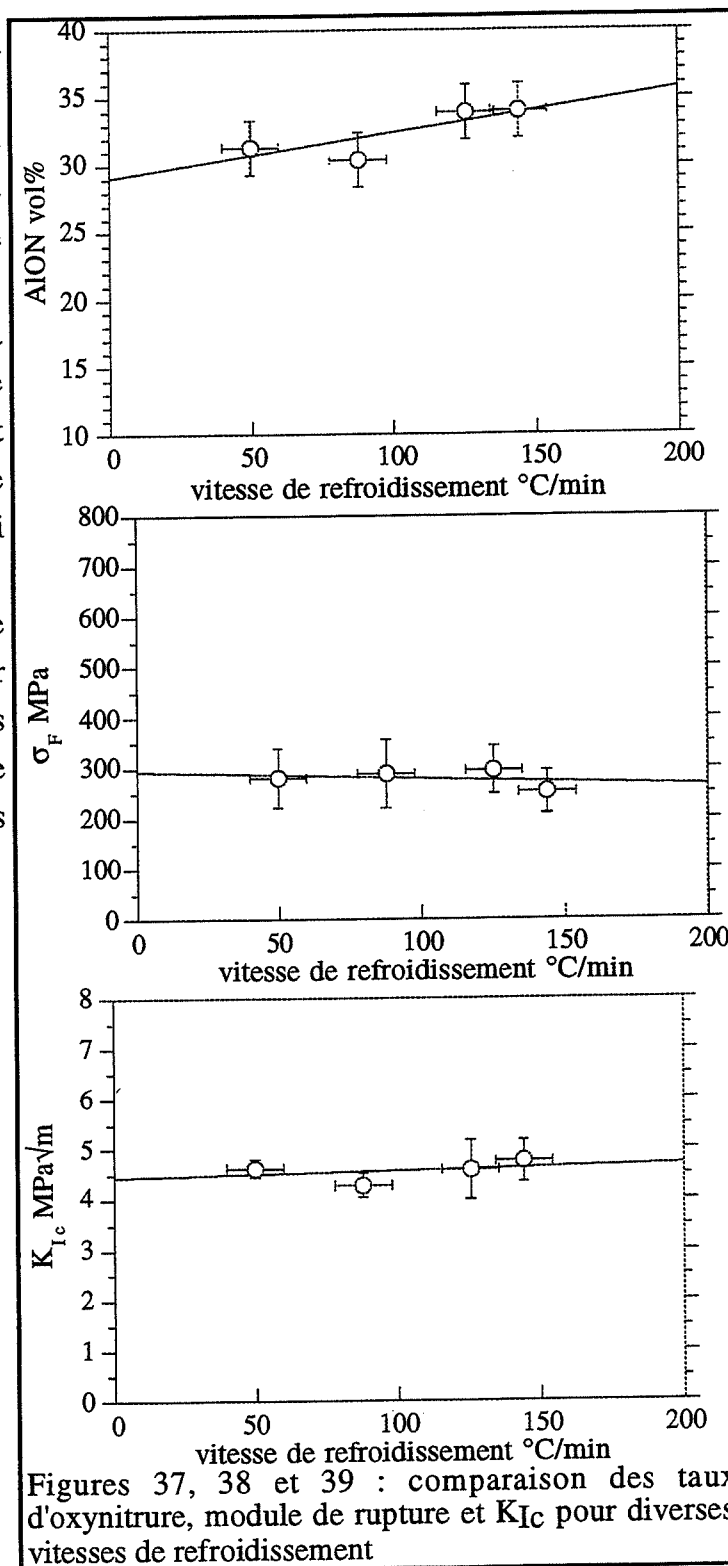


Figure 36 : comparaison des taux de densification pour diverses vitesses de refroidissement

Ceci peut s'expliquer par le fait que la présence de fines particules de SiC limite la croissance des grains de la matrice et limite également le coefficient de dilatation global de cette même matrice.

Lorsque la taille des grains de la matrice reste faible la densité de présence des joints de grains est importante et avec elle, un taux de relaxation des contraintes lui aussi important.

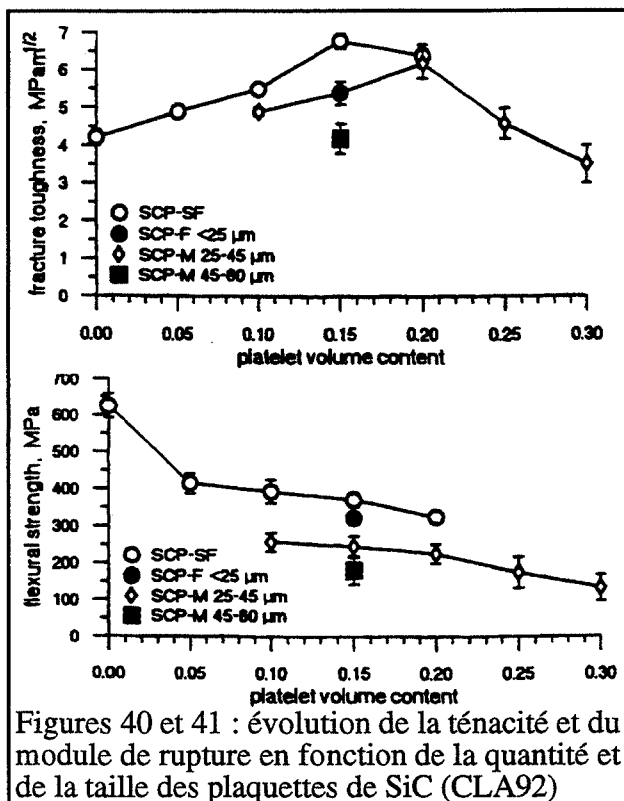
Le faible module de rupture s'expliquerait, quant à lui, par l'existence de certaines grandes plaquettes, toujours présentes, de taille générant la source de défauts induisant la rupture.



### 3 : Etude du renfort par mélanges de poudre/plaquettes de SiC

Dans le but d'étudier la possibilité de moduler les propriétés mécaniques du composite par un renfort qui serait un mélange de poudre et de plaquettes de SiC, deux mélanges furent effectués, toujours selon les conditions précédemment décrites.

L'idée de départ consistait à faire varier la composition en poudre de SiC avec la composition en plaquettes simultanément, pour maintenir une composition globale de SiC égale à 20 vol% et pouvoir relier ces résultats aux résultats précédemment obtenus. Malheureusement, ne disposant plus assez de plaquettes éluées à 8  $\mu\text{m}$ , nous avons dû réaliser ces expériences avec des plaquettes de 11  $\mu\text{m}$ , or d'après Claassen et Claassen, l'optimum de renforcement se déplace vers des teneurs plus élevées en plaquettes lorsque celles-ci sont plus grandes (figures 40 et 41) (CLA92).



Nous nous sommes donc fixés une teneur moyenne de 26,5 vol% en SiC. Les résultats obtenus sont ceux représentés page suivante.

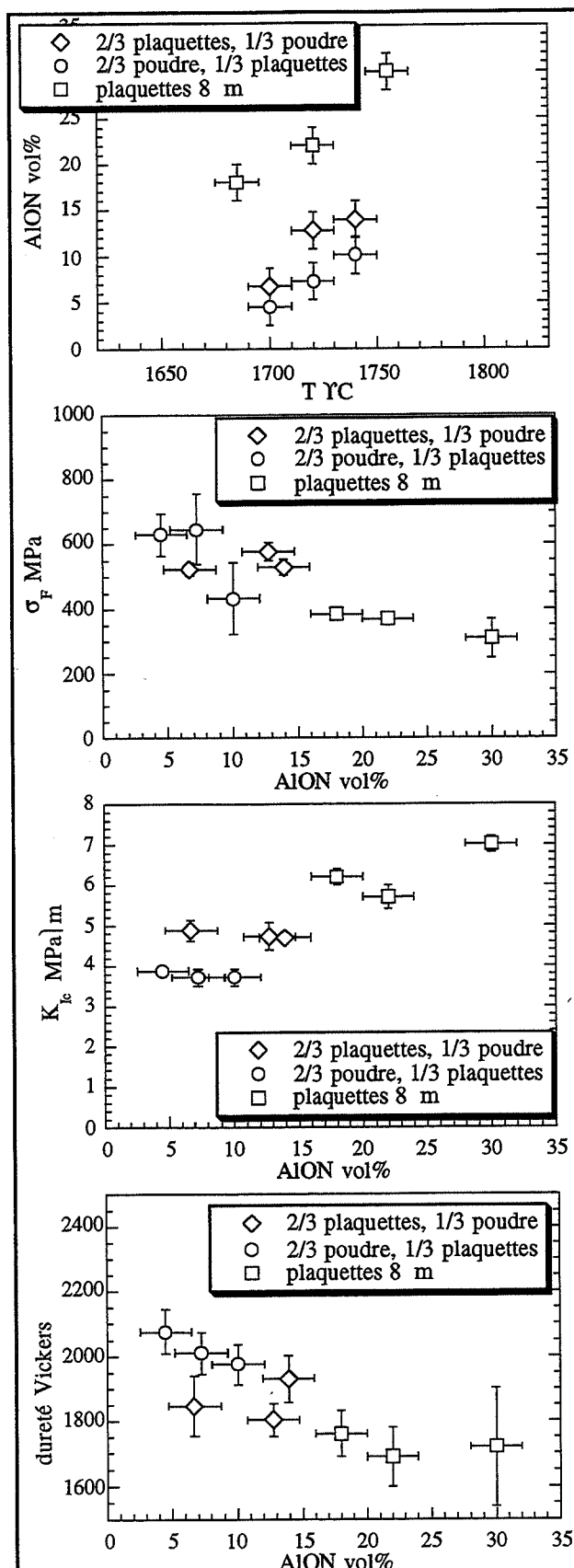
Ne pouvant pas comparer les réactivités des mélanges poudre/plaquettes avec celles des plaquettes seules, du fait que la quantité de renfort n'est pas identique, on remarquera néanmoins que le taux d'oxy-nitride obtenu, pour des températures de frittage tout à fait identiques, s'amenuise lorsqu'on substitue de la poudre fine de SiC à des plaquettes (figure 42).

On remarque également une nette évolution du module de rupture vers des valeurs plus élevées lorsque la poudre est majoritaire et le phénomène inverse pour la ténacité (figures 43 et 44). La dureté quant à

elle suit le schéma d'évolution du  $\sigma_F$  en diminuant en fonction du taux d'oxy-nitride (figure 45). Il semble également que l'on puisse tirer un enseignement de la dispersion des modules de rupture, en effet les barres d'erreur pour ces valeurs des composites à majorité de poudre semblent grandir. Ceci est le signe que les défauts, dans le composite à poudre, sont plus proches de leur taille critique que ceux rencontrés dans le composite à plaquettes de SiC.

La conclusion qui s'impose après cette étude est que si une modulation des propriétés mécaniques s'avère possible par la substitution de poudre aux plaquettes, l'efficacité de cette méthode semble trouver une limitation dans le fait que pour obtenir une valeur intermédiaire de ténacité entre celle du composite à plaquettes et celle du composite à poudre, il faudrait remplacer une proportion de plaquettes bien inférieure au tiers de la totalité du renfort.

Le fait que la poudre dirige le comportement du composite (module de rupture élevé, faible ténacité) peut s'expliquer de deux façons. D'une part la présence de poudre de SiC dans la matrice peut faire en sorte de diminuer le coefficient global de dilatation de cette dernière par une simple loi de mélange. La pression isostatique qui s'exerce alors sur la périphérie des



Figures 42, 43, 44 et 45 : évolution des propriétés du composite en fonction de la proportion poudre/plaquettes

plaquettes s'en trouve amoindrie. Les contraintes à l'origine de la microfissuration induite sous contrainte sont donc moins importantes et son effet de renforcement également.

D'autre part, la présence de petits grains de SiC va être plus inhibitrice de frittage, ceci va se résumer à une atténuation de la croissance des grains de la matrice et à la présence d'une densité de joints de grains plus importante. Ces joints de grains sont des sites privilégiés de relaxation des contraintes, la microfissuration induite sous contrainte s'en trouve également amoindrie.

C'est sans doute ce que remarquent Nguyen et al qui observent qu'en utilisant deux alumines différentes, ils obtiennent deux types différents de comportements. Une alumine plus riche en oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permet un facteur d'intensité de contrainte de 6,7 MPa)m alors qu'une alumine plus pure aboutit à des grains plus gros après frittage et apparition de microfissuration spontanée, d'où une chute sévère des propriétés mécaniques (NGU95).

Par ailleurs la valeur du module de rupture va dépendre essentiellement des défauts présents, c'est-à-dire en l'occurrence de la taille des plus grandes plaquettes qui vont jouer ce rôle, ce qui rejoint la remarque faite plus haut sur la taille du défaut.

## 4 : Influence de la granulométrie des plaquettes et de la composition des matériaux

### 4.1 : Introduction

Jusqu'ici nous avons étudié des composites dont la composition finale en SiC est de l'ordre de 20 vol%. Dans ce paragraphe, nous allons faire varier, d'une part, cette teneur en renfort, ainsi que celle de l'oxynitride d'aluminium obtenu, et, d'autre part, la granulométrie des plaquettes initiales.

### 4.2 : Plans d'expériences

Nous avons réalisé avec les plaquettes éluutriées qui nous restaient trois plans d'expériences devant permettre de déterminer l'optimum de composition vis-à-vis des propriétés mécaniques du matériau. Ces lots de plaquettes se constituaient d'un lot de  $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ , d'un autre de  $d_{50} = 15 \mu\text{m}$  et enfin d'un lot à  $d_{50} = 24 \mu\text{m}$  (figure 46).

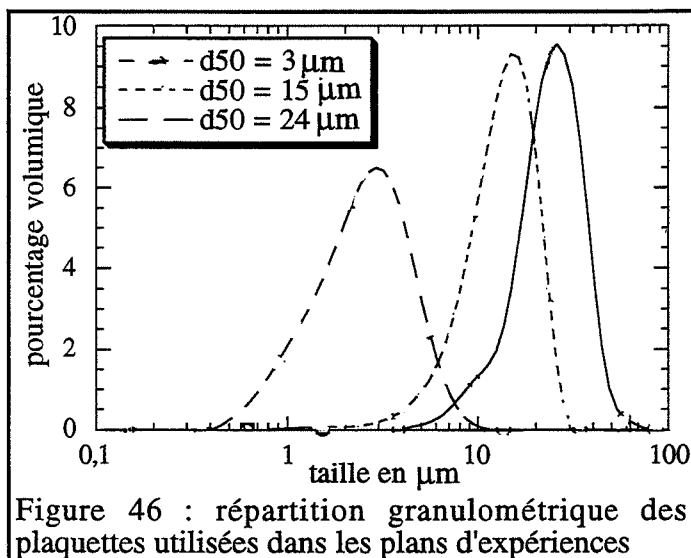


Figure 46 : répartition granulométrique des plaquettes utilisées dans les plans d'expériences

Pour chacune des trois granulométries, nous avons réalisé trois mélanges dont nous avons fritté trois échantillons. Le procédé d'élaboration utilisé fut celui décrit au chapitre 2 avec la précaution de n'ajouter qu'une masse identique à celle de la barbotine, de billes de mélangeur à rouleaux pour éviter tout broyage des plaquettes pendant l'homogénéisation.

Le taux d'oxynitride variable a été obtenu en comprimant à chaud les échantillons à trois températures différentes mais identiques pour les neuf mélanges, soit  $1690^{\circ}\text{C}$  (échantillons indicés 1),  $1720^{\circ}\text{C}$  (échantillons indicés 2) et  $1750^{\circ}\text{C}$  (échantillons indicés 3). Les mélanges P, S et V d'une part, Q, T, W d'autre part et enfin R, U, X, ont été réalisés pour contenir respectivement 13, 23 et 30 vol% de SiC après frittage (la réactivité de chacun de ces mélanges pouvant faire évoluer cette teneur en renfort en fonction de la température de frittage)

Au vu du nombre de points, ces neuf échantillons, par granulométrie de renfort, nous ont permis, dans certains cas, de réaliser un "modèle de mélange" polynomial approximatif, du premier ou du second degré, car ils ne sont pas toujours répartis de façon uniforme dans le domaine.

### 4.3 : Résultats

Les tableaux 1, 2 et 3 donnent les valeurs obtenues et les compositions détermineront les domaines restreints dans lesquels un "modèle" peut être envisagé.

	$\sigma_F$ (MPa)	$K_{Ic}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	Hv ("MPa")	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%)	AlON (vol%)	SiC (vol%)	d/d <sub>th</sub>
P1	460 ± 70	4,25 ± 0,06	1660 ± 50	53,2	33,5	13,3	100
P2	400 ± 70	4,4 ± 0,2	1730 ± 70	48,0	38,8	13,2	100
P3	370 ± 30	4,1 ± 0,1	1720 ± 140	33,3	54,5	12,2	97,4
Q1	640 ± 70	4,34 ± 0,08	1750 ± 90	48,8	28,9	22,3	100
Q2	460 ± 180	4,5 ± 0,1	1760 ± 80	46,0	31,8	22,3	100
Q3	590 ± 70	4,37 ± 0,08	1860 ± 60	43,4	34,5	22,1	99,1
R1	500 ± 60	4,3 ± 0,5	1840 ± 80	51,4	16,7	31,9	100
R2	510 ± 90	4,47 ± 0,05	1870 ± 90	51,8	16,1	32,0	100
R3	500 ± 100	4,6 ± 0,1	1940 ± 120	52,0	15,9	32,0	99,7

Tableau 1 : résultats obtenus pour les mélanges à plaquettes de 3  $\mu$ m

	$\sigma_F$ (MPa)	$K_{Ic}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	Hv ("MPa")	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%)	AlON (vol%)	SiC (vol%)	d/d <sub>th</sub>
S1	160 ± 20	3,4 ± 0,4	1620 ± 260	58,9	27,7	13,5	99,2
S2	130 ± 20	2,7 ± 0,1	1570 ± 180	53,8	32,8	13,4	99,6
S3	110 ± 20	3,6 ± 0,3	1700 ± 70	50,8	35,8	13,4	99,5
T1	130 ± 20	3,5 ± 0,5	1610 ± 260	54,1	22,3	23,6	99,8
T2	130 ± 10	2,7 ± 0,2	1670 ± 150	50,8	25,7	23,5	99,8
T3	120 ± 10	3,0 ± 0,1	1740 ± 320	44,1	32,6	23,2	99,9
U1	146 ± 9	3,65 ± 0,03	1530 ± 20	51,3	16,8	31,9	99,3
U2	150 ± 10	3,9 ± 0,2	1530 ± 150	50,2	18,0	31,9	99,5
U3	140 ± 10	3,7 ± 0,2	1530 ± 150	45,3	23,0	31,7	99,7

Tableau 2 : résultats obtenus pour les mélanges à plaquettes de 15  $\mu$ m

	$\sigma_F$ (MPa)	$K_{Ic}$ (MPa $\sqrt{m}$ )	Hv ("MPa")	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vol%)	AlON (vol%)	SiC (vol%)	d/d <sub>th</sub>
V1	70 ± 30	1,1 ± 0,1	1600 ± 150	56,8	29,9	13,3	99,8
V2	90 ± 20	2,5 ± 0,5	1600 ± 150	47,2	39,7	13,1	100
V3	60 ± 30	2,1 ± 0,6	1600 ± 150	48,6	38,3	13,2	99,4
W1	70 ± 20	2,1 ± 0,4	1690 ± 150	55,6	20,9	23,6	98,2
W2	70 ± 40	2,0 ± 0,1	1690 ± 150	48,6	28,0	23,3	96,5
W3	70 ± 10	1,8 ± 0,1	1690 ± 150	37,5	40,6	21,9	97,1
X1	80 ± 20	2,6 ± 0,2	1450 ± 150	46,4	22,2	31,4	98,9
X2	98 ± 4	2,5 ± 0,1	1450 ± 150	40,3	29,4	30,3	97,4
X3	90 ± 20	2,6 ± 0,1	1450 ± 150	30,9	38,7	30,4	97,2

Tableau 3 : résultats obtenus pour les mélanges à plaquettes de 24  $\mu$ m

#### 4.3.1 : Influence de la taille des plaquettes sur la réactivité

Pour les températures choisies on ne peut pas mettre en évidence une nette influence de la granulométrie ou de la quantité des plaquettes sur le taux d'AlON formé. Le taux élevé obtenu pour le mélange à 10 % de petites plaquettes (3  $\mu$ m) et les mélanges avec les grosses plaquettes (15 et 24  $\mu$ m) pour les hautes températures sont expliqués par la formation d'AlON  $\Phi$  (nous avons donc mesuré pour ces échantillons un taux d'oxynitride très approximatif puisqu'un dédoublement du pic (400) découle de l'apparition de la nouvelle phase). Cet AlON riche en alumine n'apparaît, d'après le diagramme de phase de Mc Cauley et Corbin, qu'à partir de 1950 °C (MAC83).

Dans les conditions de frittage choisies, les taux de densification sont supérieurs à 99 % à l'exception des composites constitués de plaquettes de 24  $\mu$ m dont la teneur dépasse 10 vol%. On y remarque d'ailleurs des fissures après frittage indiquant que la microfissuration généralisée a été atteinte et qu'elle s'est ensuite bien développée. Cette microfissuration spontanée est générée par les contraintes causées par le désaccord des coefficients de dilatation entre matrice et renfort.

#### 4.3.2 : Propriétés mécaniques

Les températures choisies conduisent à des taux d'oxynitride élevés ce qui ne devrait pas être défavorable aux propriétés mécaniques du matériau selon les acquis précédents. La "modélisation" est très difficile car les points ne sont pas répartis selon une matrice de Scheffé stricte comme celle qui serait formée, par exemple, par les pôles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlON et SiC (figures 47, 48 et 49).

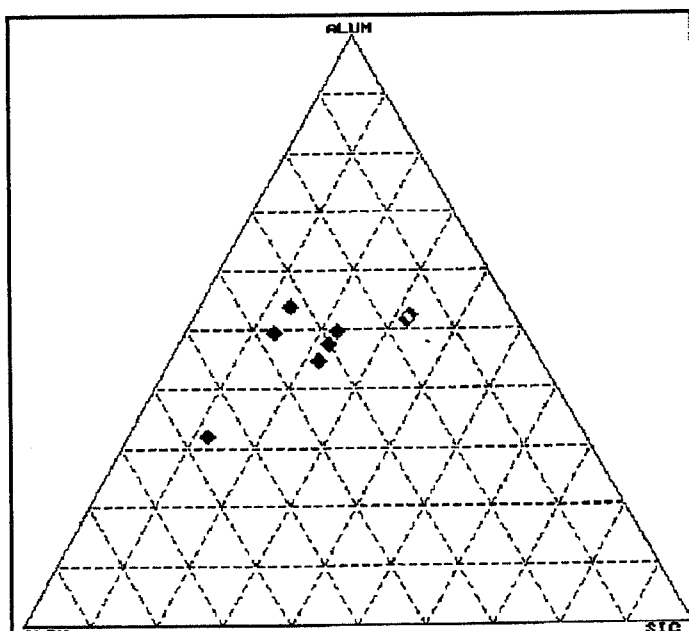


Figure 47 : position des points expérimentaux pour les mélanges de plaquettes à 3  $\mu\text{m}$

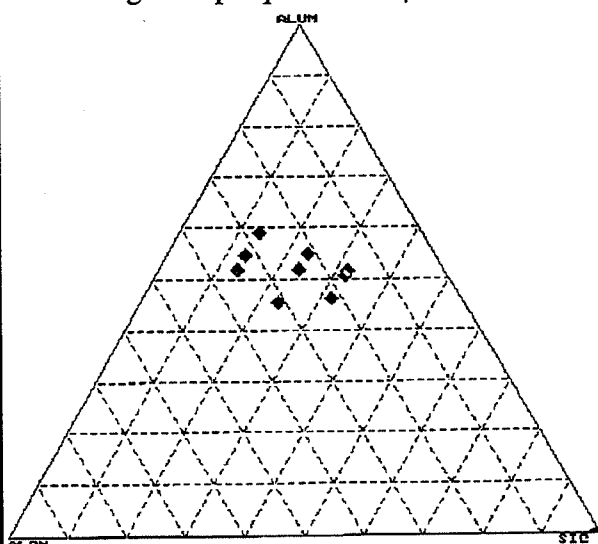


Figure 48 : position des points expérimentaux pour les mélanges de plaquettes à 15  $\mu\text{m}$

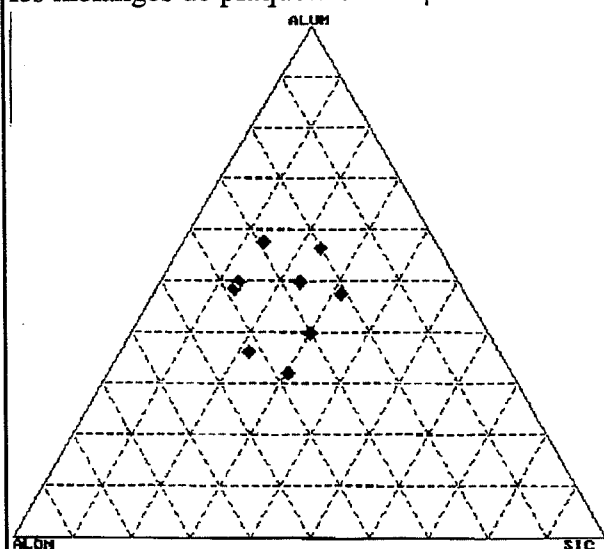


Figure 49 : position des points expérimentaux pour les mélanges de plaquettes à 24  $\mu\text{m}$

On peut toutefois donner des tendances dans les évolutions de ces propriétés mécaniques.

**Note** : étant donné la mauvaise lisibilité des diagrammes des résultats expérimentaux, ceux-ci sont présentés, et uniquement pour ce qui concerne les plaquettes de 3  $\mu\text{m}$ , en annexe de ce chapitre avec quelques annotations. Les parties hachurées de ces diagrammes représentent le domaine où il devient hasardeux d'étendre le modèle, on se limite à l'étude de la partie englobant les points expérimentaux.

Pour les plaquettes présentant un  $d_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$ , les propriétés de rupture suivent un modèle du deuxième degré et s'améliorent si le taux d'oxynitride diminue, l'oxynitride présente donc un effet "fragilisant" indéniable sur ce type de composite à fines plaquettes.

Les ténacités sont de l'ordre de celles obtenues avec les composites à poudre de faible surface spécifique. Les duretés augmentent légèrement avec la teneur en SiC.

Pour les plaquettes présentant un  $d_{50}$  de 15  $\mu\text{m}$ , les variations de résistance à la flexion sont très faibles autour de 150 MPa, ces valeurs sont d'ailleurs très proches de celles obtenues avec les barrettes indentées pour la mesure de  $K_{Ic}$ . Cela implique que le défaut critique du matériau est très grand.

Malheureusement, l'ordre de grandeur de ce module de rupture ainsi que de la ténacité (environ 3 MPa $\sqrt{\text{m}}$ ) signifie déjà le développement de macrofissuration



généralisée (coalescence des microfissures), puisqu'on enregistre une baisse simultanée de ces deux propriétés.

Pour les grandes plaquettes de 24  $\mu\text{m}$ , la chute des propriétés mécaniques est encore plus sévère mais elle était prévisible de par les taux de densification observés et l'état de fissuration constaté.

Dans ce dernier cas, seul le taux de SiC aurait une réelle influence sur les propriétés, plus la quantité de renfort est importante et plus grandes seraient les valeurs de module de rupture et de ténacité.

Là encore, les valeurs de ténacité sont à considérer avec précaution vu la taille élevée du défaut critique (quelques centaines de microns). La dureté diminuerait avec l'augmentation du taux de SiC en liaison avec la dédensification observée.

## **5 : Conclusion-Discussion**

Nous avons vu dans cette partie, l'efficacité de renforcement que peut développer la morphologie plaquette.

Ce renforcement se double d'une extrême sensibilité à la présence de débris de carbure de silicium, qui ont pour effet d'inhiber la croissance des grains de la matrice.

Le tri des plaquettes en une dispersion granulométrique étroite s'avère donc d'une nécessité primordiale pour l'obtention d'un bon compromis entre la ténacité du composite à plaquettes et le module de rupture relatif au composite à poudre de SiC.

L'orientation des plaquettes, quant à elle, pourrait conduire à l'amélioration de résultats pour une application nécessitant cette anisotropie, mais on a vu qu'elle induit la mise en oeuvre de techniques relativement lourdes ou complexes en-dessous d'une certaine granulométrie de plaquettes.

Le phénomène, qui semble général, et qui veut que pour des tailles de renfort plus importantes une quantité de SiC plus grande soit nécessaire pour définir l'optimum de composition a été décrit par plusieurs auteurs. C'est ce que remarquent par exemple Claassen et Claussen déjà évoqués mais également les auteurs traitant de nanocomposites puisque ces derniers affirment que des quantités de renfort de l'ordre de 5 vol% de SiC permettent d'obtenir des propriétés intéressantes (CLA92).

Si l'on regroupe tous les résultats obtenus avec le renfort plaquette, pour une quantité de renfort identique et égale à 20 vol%, on observe des évolutions tout à fait intéressantes.

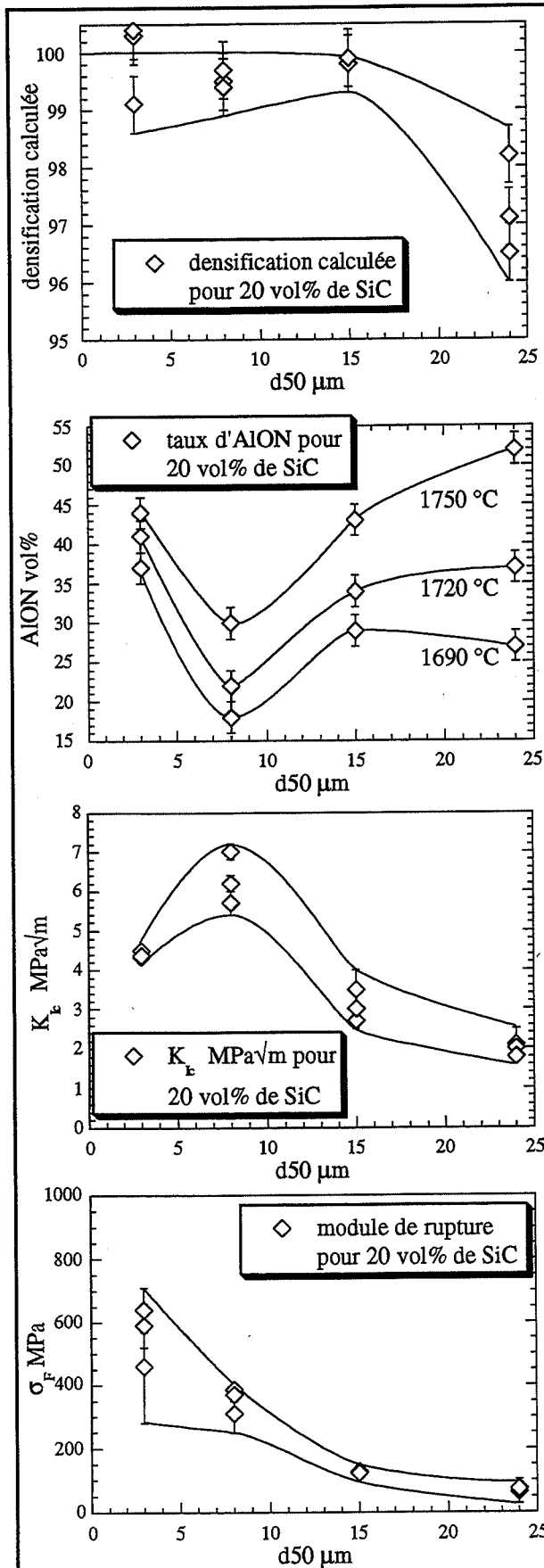


Figure 50, 51, 52 et 53 : évolution du taux de densification, d'oxynitride, du  $K_{IC}$  et  $\sigma_F$  pour différentes granulométries de plaquettes

En effet, le taux de densification commence à diminuer à partir d'une taille de plaquettes supérieure à 15  $\mu\text{m}$ , ce phénomène est imputable à de la microfissuration spontanée qui apparaît dans le matériau pour de très grandes tailles de plaquettes; les courbes "enveloppes" correspondent aux valeurs inférieures et supérieures des températures de frittage (figure 50).

Le taux d'oxynitride passe par un minimum pour des températures de frittage identiques pour toutes les différentes granulométries de plaquettes (figure 51). Ce minimum correspond à la taille de plaquettes qui apporte la meilleure ténacité observée autour de 8  $\mu\text{m}$  (figure 52).

Ce constat suggère que deux facteurs influenceraient le contrôle du taux d'oxynitride.

Nous pouvons proposer que l'un d'eux est certainement la taille du renfort elle-même. Nous l'avons d'ailleurs vu concernant les poudres, l'effet inhibiteur de formation de l'AlON intervient, du fait de la plus grande finesse des grains de renfort. L'influence de celle-ci s'opère très probablement aux joints de grains, peut-être du fait de la présence de silice amorphe (formation de Sialons) ou bien de l'effet inhibiteur de frittage (intervenant sur les mécanismes de diffusion).

Le deuxième facteur influençant la formation de l'oxynitride pourrait être le taux des contraintes thermiques participant au renforcement et qui augmente, à l'inverse, avec la taille du renfort, jusqu'à l'atteinte de la contrainte limite qui occasionne la microfissuration généralisée. Cette explication signifierait que la contrainte exercée sur la matrice occasionnerait au refroidissement une réversibilité plus grande de la réaction de

formation d'oxynitride précédemment décrite. Cela impliquerait d'ailleurs un mécanisme supplémentaire d'accommodation des contraintes, dont il est difficile d'apprécier l'importance. Quant au module de rupture, celui-ci semble croître pour des tailles de renfort de plus en plus fines (figure 53).

La bibliographie concernant la microfissuration induite sous contrainte avait permis de prédire une augmentation de ténacité entre les valeurs de 6 et 17  $\mu\text{m}$  de la taille des plaquettes (cf. chapitre 1 : 4), il apparaît désormais que ces valeurs sont en fait surestimées puisque à 15  $\mu\text{m}$  la ténacité chute, cela est sans doute l'effet de la composition en SiC allié à celui de la répartition granulométrique des plaquettes.

(CHO92) 97

CHOU Y-S. et GREEN D.J.

"Silicon Carbide Platelet/Alumina Composites : I Effect of Forming Techniques on Platelet Orientation"

J. Am. Ceram. Soc., 75 (12), (1992), 3346-3352

(CHO93) 95

CHOU Y-S. et GREEN D.J.

"Silicon Carbide Platelet/Alumina Composites : II Mechanical Properties"

J. Am. Ceram. Soc., 76 (6), (1993), 1452-1458

(CLA92) 96; 106; 112

CLAASSEN T. et CLAUSSEN N.

"Processing of Ceramic-Matrix/Platelet Composites by Tape Casting and Lamination"

J. Am. Ceram. Soc., 10, (1992), 263-271

(LEN95) 96

LENK R. et ADLER J.

"SiC-Platelet Orientation in a Liquid Phase. Sintered Silicon Carbide Composite Formed by Thermoplastic Techniques"

Fourth Euro-Ceramics Proceedings, vol. 2, (1995), 407-414

(MAC83) 110

MC CAULEY J.W. et CORBIN N.D.

"High Temperature Reactions and Microstructures in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN System"

dans "Progress in Nitrogen Ceramics"

Ed. F.L. Riley, Nijhoff, the Hague, (1983), 111-118

(NGU95) 107

NGUYEN D., DUBOIS J., FANTOZZI G., BELMONTE M., MIRANZO P. et MOYA J.S.

"Mechanical Properties For Some Silicon-Carbide-Reinforced Alumina Composites"

Fourth Euro-Ceramics Proceedings, vol. 3, (1995), 369-376

(SAN90) 95

SANDERS G. et SWAIN M.V.

"Mechanical Properties and Microstructural Observations of Some Silicon Carbide Reinforced Alumina Composites"

Materials Forum, 14, (1990), 60-69

<b>Chapitre 5 : Application du composite en frottement et en coupe .....</b>	<b>117</b>
<b>1 : Les tests de tribologie.....</b>	<b>117</b>
1.1 : Introduction .....	117
1.2 : Avant tests .....	117
1.3 : Problèmes liés au test .....	120
1.4 : Le test.....	123
1.5 : Résultats.....	125
1.5.1 : Essai céramique/acier .....	125
1.5.2 : Essai céramique/inconel .....	126
1.6 : Conclusion .....	130
<b>2 : Les essais de coupe .....</b>	<b>130</b>
2.1 : Introduction.....	130
2.2 : Essais effectués .....	131
2.2.1 : Essais mécaniques à chaud .....	132
2.2.2 : Usinage de l'acier Z38CDV5 .....	133
2.2.3 : Usinage de l'inconel 718 .....	135
2.2.3.1 : Usure en dépouille .....	137
2.2.3.1 : Usure en entaille .....	138
<b>3 : Conclusion .....</b>	<b>140</b>

# Chapitre 5 : Application du composite en frottement et en coupe

## 1 : Les tests de tribologie

### 1.1 : Introduction

Le composite  $Al_2O_3$ -AlON-SiC est développé pour une application possible en tant qu'outil de coupe céramique. Des tests d'usinage sur différents alliages ont été menés au laboratoire des Matériaux de l'École Centrale de Nantes. Ces essais d'usinage font apparaître des phénomènes de dégradation des céramiques liés à des conditions sévères telles que des efforts importants, des frictions et des températures élevées, voire même des réactivités chimiques.

C'est pour tenter de décomposer et d'expliquer ces mécanismes que nous avons réalisé des tests de tribologie, ceci pouvant peut être permettre de révéler et de pallier certains défauts avérés de notre composite. Ces tests de tribologie ont été conduits au Centre de Tribologie et de Diagnostics Techniques de la Faculté de Génie Mécanique de l'Université de Ljubljana (Slovénie).

### 1.2 : Avant tests

Nous avons choisi, pour réaliser ces essais, quatre types du même composite  $Al_2O_3$ -AlON-SiC dont la différence majeure se situe sur la morphologie du renfort que constitue le carbure de silicium. On trouvera dans le tableau suivant la composition exacte de chacun.

dénomination	A (M25H12)	Ba (M25B)	Bb (M25B)	C (M0CR6B2)	D (M0PL1)
$Al_2O_3$	68 vol%	56 vol%	59,2 vol%	80 vol%	63,2 vol%
AlON	12 vol%	24 vol%	20,8 vol%	0 vol%	16,8 vol%
SiC	$\alpha$ 25 m <sup>2</sup> /g 20 vol%	$\beta$ 15 m <sup>2</sup> /g 20 vol%	$\beta$ 15 m <sup>2</sup> /g 20 vol%	$\beta$ 15 m <sup>2</sup> /g 20 vol%	4H et 6H (d <sub>50</sub> = 8 $\mu$ m) 20 vol%
densification calculée	98,5 %	> 99,4 %	> 99,4 %	97,4 %	99,6 %

Pour relier cette série de résultats à des expériences antérieures réalisées par D. Goeuriot et E. Espérance nous avons choisi la nuance B (qui correspond au matériau à 20 vol% de SiC) comme point de comparaison (DGO87) (ESP92).

C'est également la seule nuance qui fut préparée à partir d'un AlN de grade C c'est-à-dire plus fin que l'AlN de grade B utilisé pour les autres mélanges, et peut-être par conséquent plus oxydé, mais dont la production a été arrêtée.

Deux échantillons a et b ont été utilisés qui se différencient par leur taux d'AlON obtenu pour des températures de frittage différentes. La nuance A est constituée de grains de SiC de type  $\alpha$ , dont la surface spécifique, de 25 m<sup>2</sup>/g, est plus élevée que pour la nuance B, c'est-à-dire que ses grains sont beaucoup plus fins. La nuance C se compose de la même façon que la B à l'exception de la différence d'AlN, l'absence d'AlON s'explique par une température de frittage moins élevée. Enfin la nuance D contient au lieu de poudre de SiC des plaquettes dont le diamètre moyen (d50) est de 8  $\mu$ m. Le choix des antagonistes s'est porté naturellement sur les alliages qui ont été utilisés pour les essais de coupe, c'est-à-dire l'inconel 718 (dureté = 460 Hv) et l'acier Z38CDV5 (dureté = 570 Hv) dont les compositions sont données dans le tableau suivant.

inconel 718		acier Z38CDV5	
B	0,004 pds%	C	0,42 pds%
C	0,046 pds%	Si	0,88 pds%
Mn	0,07 pds%	Mn	0,35 pds%
Si	0,11 pds%	S	0,003 pds%
P	<0,005 pds%	P	0,012 pds%
Cr	18,7 pds%	Cr	5,04 pds%
Ni+Co	52,7 pds%	Mo	1,23 pds%
Al	0,56 pds%	V	0,50 pds%
Ti	1,07 pds%		
Co	0,26 pds%		
Nb+Ta	5,2 pds%		
Cu	0,06 pds%		
S	0,001 pds%		
Mo	3,0 pds%		
Fe	BAL		

Les propriétés mécaniques des antagonistes sont celles-ci :

caractéristiques mécaniques	inconel 718	acier Z38CDV5
limite élastique Re (MPa)	1040	1350
module de Young E (GPa)	205	210
coefficient de Poisson $\nu$	0,33	0,3

Pour réaliser les tests d'usure nous avons préparé les échantillons selon les normes aux dimensions suivantes (figure 1) :

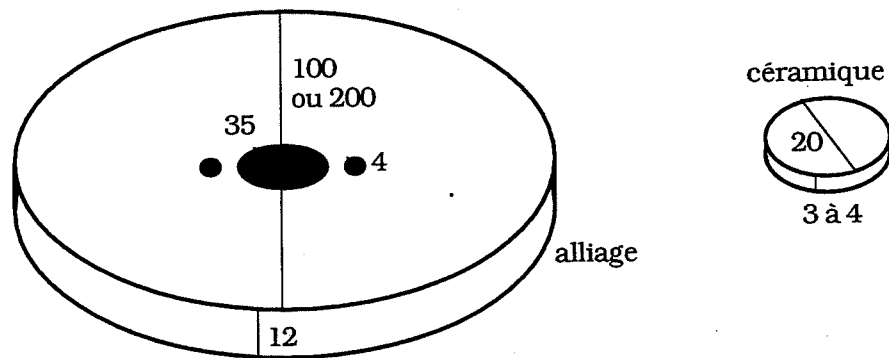


Figure 1 : dimensions et diamètres (en mm) à respecter pour l'usinage du disque et la réalisation du "pion" céramique

Bien qu'il eut été préférable d'avoir des échantillons céramiques rigoureusement identiques du point de vue des dimensions et de la rugosité, nous nous sommes contentés, pour des raisons de coût et du respect de certains délais de réalisation, de découper des tranches d'environ 3,5 mm d'épaisseur dans les cylindres bruts de compression à chaud débarrassés, autant que possible, de leur enveloppe de papier carbone servant à la lubrification de la matrice de compression, au moyen d'une meule (figure2).

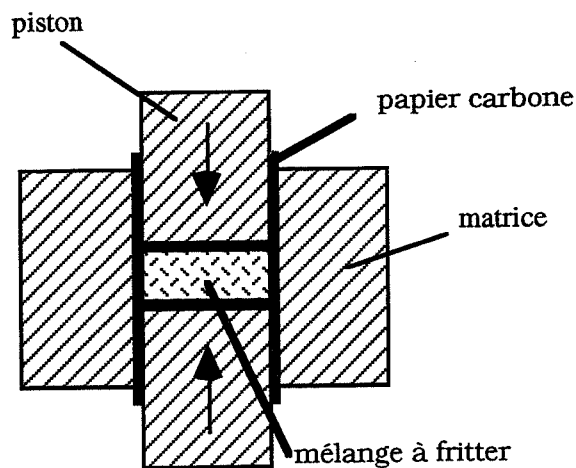
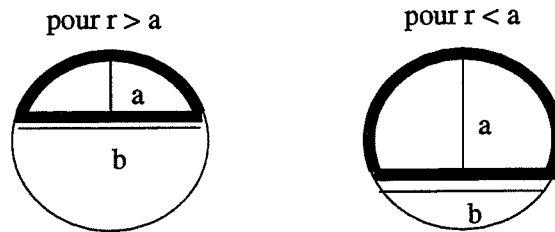


Figure 2 : principe de mise en forme des céramiques par compression à chaud

Ces disques avaient un rayon d'environ 10 mm et nous avons pris soin de mesurer la rugosité sur la surface de contact avant et après chaque test. Pour certains échantillons nous ne possédions pas de tels cylindres entiers aussi nous avons utilisé des moitiés ou des portions de disques dont nous avons pu définir le rayon par la méthode suivante :



soient a et b les dimensions mesurées sur l'arc représenté par l'échantillon :



$$r^2 = (b/2)^2 + (r - a)^2 \text{ pour } r > a \text{ et } r^2 = (b/2)^2 + (a - r)^2 \text{ pour } r < a$$

Cette relation nous conduit à la suivante :

$$r = \frac{b^2 + 4a^2}{8a}$$

### 1.3 : Problèmes liés au test

Préalablement à toute étude nous devons nous assurer que nous étions bien dans des conditions d'abrasion sèche relatives au domaine élastique de chacun de nos matériaux, ce domaine élastique ne pose pas de problème pour les céramiques car si l'on se situe dans des températures de l'ordre de l'ambiante, la limite du domaine élastique coïncide avec la contrainte de rupture. Nous avons donc calculé, à partir des propriétés mécaniques des alliages et la géométrie des éprouvettes, la contrainte de cisaillement octaédrale de Von Mises. En effet pour être sûr de rester dans ce domaine élastique la relation suivante doit être vérifiée :

$$\tau_{\text{yield}} > \tau_{\text{VON MISES}}$$

où  $\tau_{\text{VON MISES}}$  est la contrainte octaédrale de cisaillement ou contrainte de comparaison et  $\tau_{\text{yield}}$  la contrainte de cisaillement d'apparition de plasticité obtenue sous traction uniaxiale :

$$\tau_{\text{yield}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot Re$$

où Re représente la limite d'élasticité sous cette même traction uniaxiale.

Nous avons donc choisi des conditions pour lesquelles cette relation était respectée.

La mise en oeuvre des essais s'est heurtée à plusieurs problèmes d'ordre technique, nous avons au préalable défini que les conditions d'abrasion seraient mieux respectées dans la direction longitudinale de l'éprouvette céramique car pouvaient apparaître dans la direction transversale des effets de coupe inhérents à l'arête de l'échantillon (figure 3.c). Ceci provient de la difficulté à positionner la base du "pion" céramique parallèlement au plan du disque.

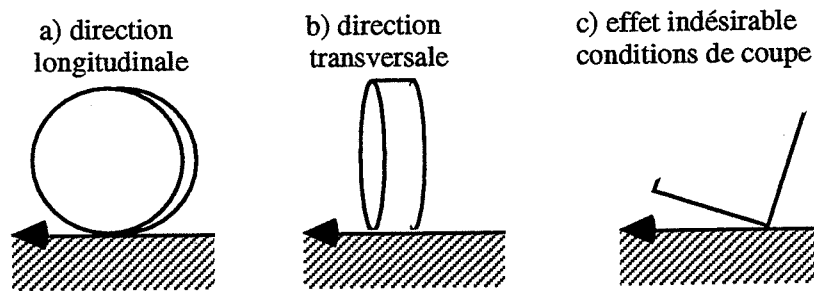


Figure 3 : conditions de frottement

Le problème étant plus aigu pour le composite D, à plaquettes de SiC, sur lequel nous aurions voulu pouvoir étudier l'usure selon l'orientation des plaquettes avec la compression en cours de frittage de l'échantillon (figure 4).

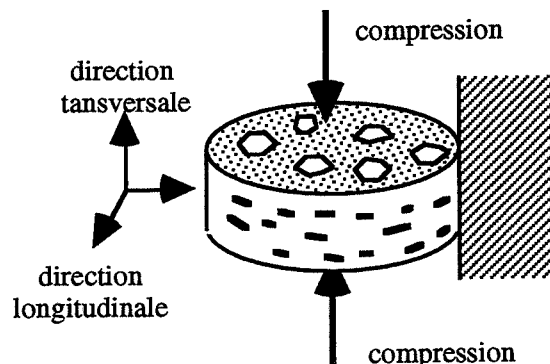


Figure 4 : représentation schématique de l'orientation des plaquettes de SiC vis à vis de la configuration de l'essai de frottement

Les échantillons testés dans la direction longitudinale furent appelés D// et les échantillons testés dans la direction transversale furent indicé DI. Pour pallier ce problème nous disposions de deux degrés de liberté pour l'obtention de plans parallèles (figure 5).

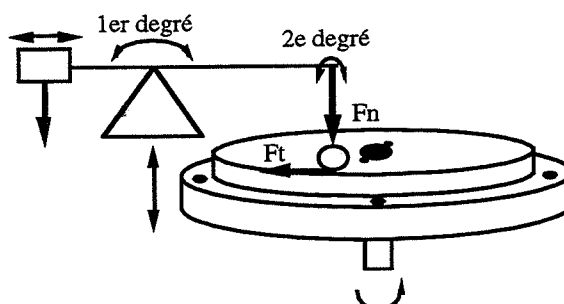


Figure 5 : montage de l'essai pion-disque (le 2<sup>e</sup> degré de liberté permet d'ajuster le parallélisme de la base du pion avec le plan du disque ; il correspond à la possibilité d'incliner le dispositif de fixation de la céramique et de le maintenir vertical

Mais la difficulté supplémentaire qu'entraîne ce réglage est une possible désorientation de l'éprouvette céramique par rapport à la tangente de la trajectoire de rotation sur le disque en alliage (figure 6).

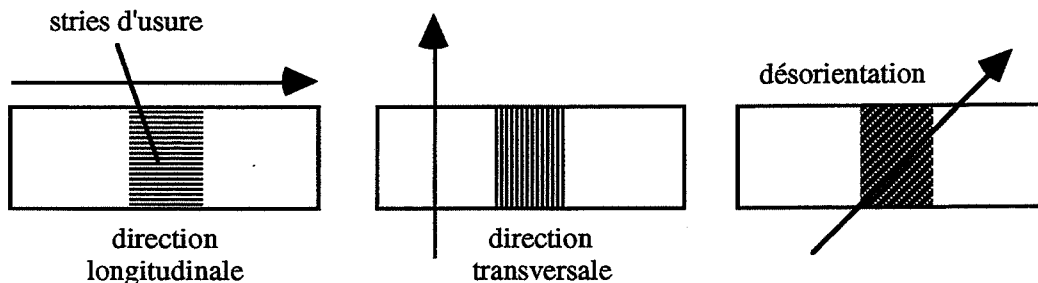


Figure 6 : représentation des stries d'usure selon la configuration de l'essai (la flèche indique la direction du mouvement du disque par rapport à la céramique)

Dans la direction longitudinale, une mauvaise fixation de l'échantillon peut également entraîner sa rotation, nous avons donc choisi le mode de fixation suivant (figure 7) :

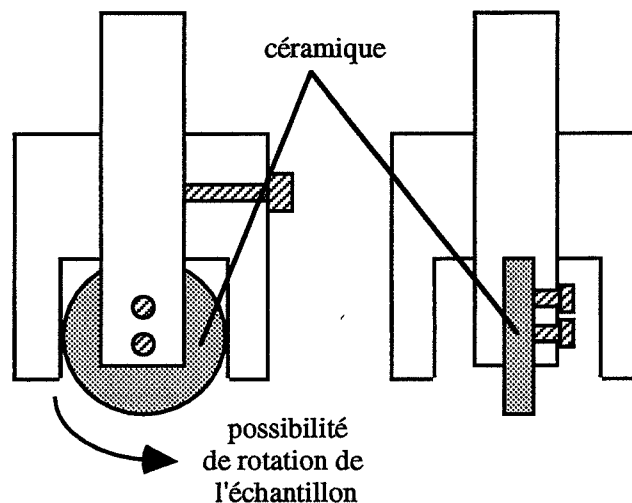


Figure 7 : représentation du mode de fixation adopté pour l'échantillon céramique

Nous avons dû régler les conditions cinématiques du disque en rotation pour avoir un minimum de fluctuation en hauteur de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$ , ainsi qu'un minimum de vibrations relatives au désaxage du disque ; pour résoudre ceci nous avons rajouté des masses représentées par des vis sur le plateau de support du disque qui est lui aussi en rotation (figure 8).

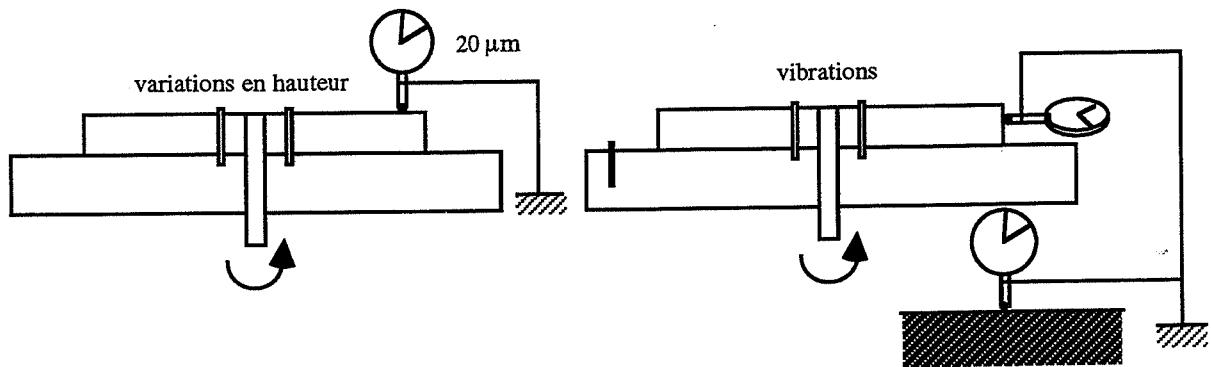


Figure 8 : vérification des conditions cinématique du disque, au moyen de micromètres à cadran enregistrant les valeurs de battement relatif aux vibrations

L'équilibre statique du bras est ensuite ajusté, au moyen d'un niveau à bulle et d'un contre poids mobile, sans la masse qui constituera l'origine de la force normale appliquée sur l'échantillon (en effet la force doit s'appliquer verticalement, d'où ce réglage indispensable de l'horizontalité du bras).

### 1.4 : Le test

La procédure habituellement suivie au cours du test était la suivante, l'essai étant mené sans lubrification :

- dégraissage des surfaces de contact de la céramique et du disque à l'essence
- mesure de la rugosité de cette surface sur l'échantillon céramique

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx$$

- fixation de l'échantillon, réglage du parallélisme et mesure du rayon de rotation sur le disque
- calcul de la fréquence de rotation pour obtenir une vitesse linéaire de 3,5 m/s grâce aux formulations suivantes :

$$v = \frac{(2. \pi. R)}{t} = \omega. R = \frac{(2. \pi. v. R)}{60}$$

$v[m / s], \omega[rad / s], v[tr / min], R[m]$

$$v = \frac{(105)}{(\pi. R)}$$

- mise en route de l'essai pendant 143 s pour obtenir une distance de frottement de 500 m
- mesure des dimensions de la marque d'usure sur la céramique et photographie
- mesure de la rugosité de cette surface sur l'échantillon céramique et de celle correspondante sur le disque

Les données accessibles étaient la force de frottement grâce à un capteur de force placé perpendiculairement au bras de levier ainsi que la durée du test comptée à partir de la stabilisation de la vitesse de rotation (figure 9).

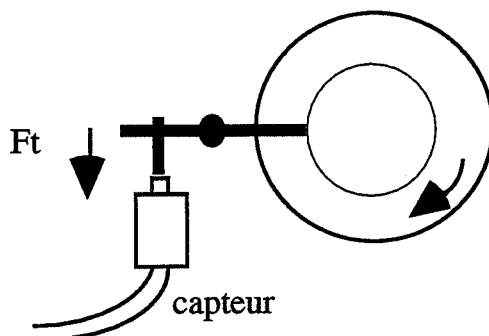
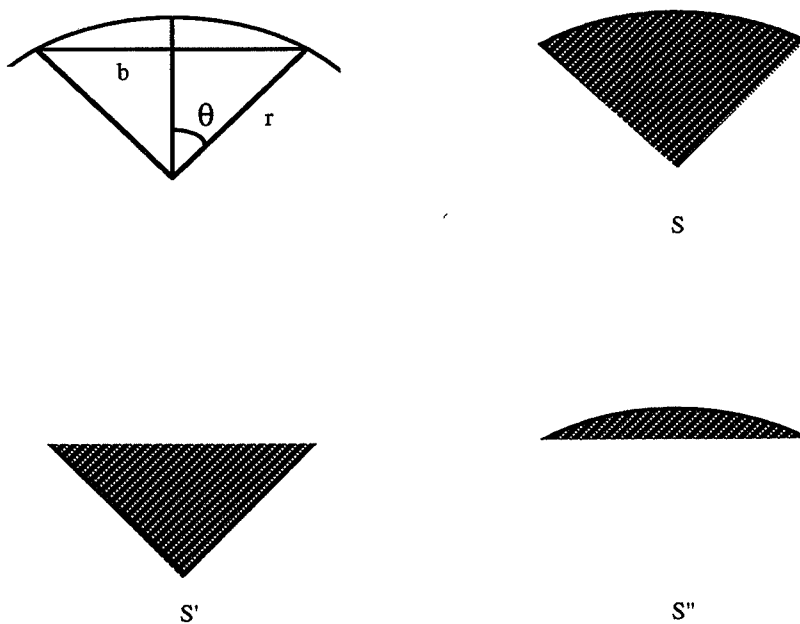


Figure 9 : schéma du dispositif de mesure de la force transversale

Grâce aux dimensions de l'usure nous avons pu calculer le volume d'usure et le coefficient d'usure alors qu'avec la force de frottement nous avons pu calculer le coefficient de frottement selon les définitions suivantes :



Soit  $w$  le volume d'usure et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon céramique ou la longueur de la marque d'usure si celle ci ne couvre pas cette épaisseur, si l'on observe la face du disque céramique usée, on peut noter la disparition de la surface  $S''$ , on définit donc les grandeurs de l'angle  $\theta$ , du rayon initial de la céramique  $r$  et de la longueur délimitant la surface usée  $b$  définissant également les surfaces  $S$  et  $S'$  :

$$w = e \cdot S''$$

$$S'' = S - S'$$

$$S = \pi \cdot r^2 \cdot (\theta^\circ / 180) = r^2 \cdot \theta^{rad}$$

$$S' = (b / 2) \cdot r \cdot \cos \theta \text{ or } b / 2 = r \cdot \sin \theta$$

$$S' = r^2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \text{ or également } \sin \theta \cdot \cos \theta = (\sin(2\theta)) / 2$$

$$S'' = r^2 \cdot (\theta^{rad} - (\sin(2\theta)) / 2) \Rightarrow \text{si } \phi = 2 \cdot \theta \Rightarrow S'' = (r^2 / 2) \cdot (\phi^{rad} - \sin \phi)$$

$$\text{enfin } w = (e \cdot r^2 / 2) \cdot (\phi^{rad} - \sin \phi)$$

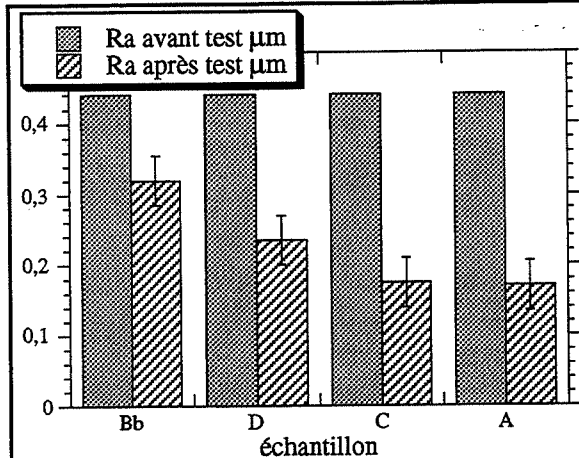


Figure 10 : évolution de la rugosité sur le disque d'acier

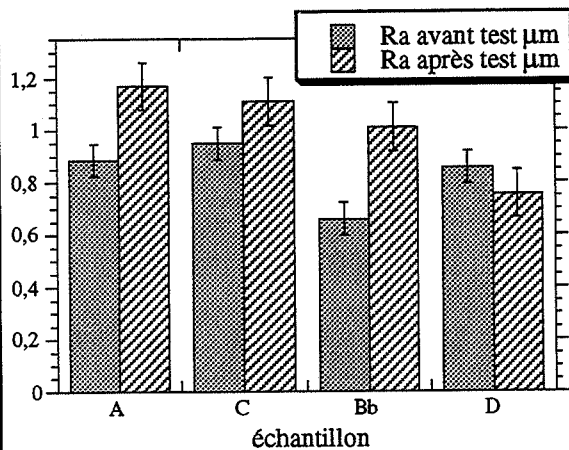


Figure 11 : évolution de la rugosité de la céramique frottant contre l'acier

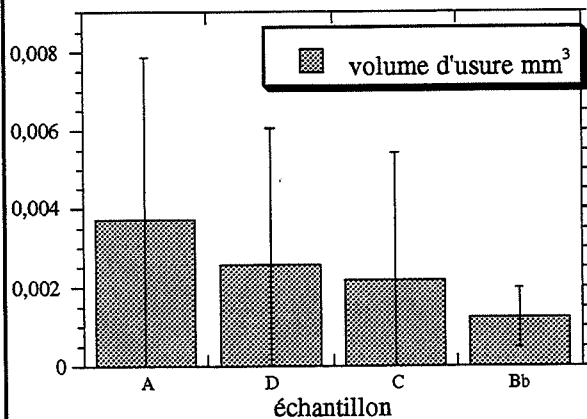


Figure 12 : volume d'usure de la céramique frottant contre l'acier

le coefficient de frottement :

$$\mu = Ft / Fn$$

et le coefficient d'usure :

$$K = (w \cdot Hv) / (s \cdot Fn)$$

où Hv est la dureté Vickers et s la distance de glissement.

## 1.5 : Résultats

### 1.5.1 : Essai céramique/acier

La charge généralement appliquée pendant l'essai ne pouvait, compte tenu de la nécessité d'un maintien dans le domaine élastique, qu'être relativement faible, elle équivalait à 8,83 N (environ 900 g). Le coefficient de frottement mesuré correspond à la valeur maximale mesurée pendant la durée du test.

Les mesures, effectuées directement après le test, montrent une diminution de la rugosité de l'acier mais ne permettent pas d'avancer de conclusion concernant la céramique (figure 10 et 11).

Les volumes et coefficients d'usure mesurés, sont négligeables (figures 12 et 13), ils ne permettent pas de classer les matériaux les uns par rapport aux autres.

Les coefficients de frottement sont compris entre 0,5 et 0,6 (figure 14). Leur évolution ne dépend apparemment pas de la granulométrie ou du type de renfort, mais peut être reliée aux taux d'oxynitride ; en effet, plus le taux d'AlON dans l'échantillon est élevé, plus le coefficient de frottement est abaissé.

L'observation au microscope électronique à balayage des traces d'usure sur la céramique montre un transfert métallique.

Un traitement des échantillons dans un bain d'eau régale (1/3 HCl, 1/3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1/3 HNO<sub>3</sub>) à chaud pendant 15 minutes permet d'éliminer ce transfert.

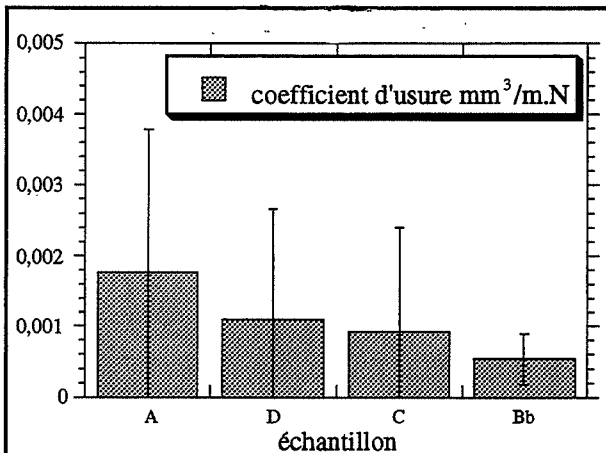


Figure 13 : coefficient d'usure calculé de la céramique frottant contre l'acier

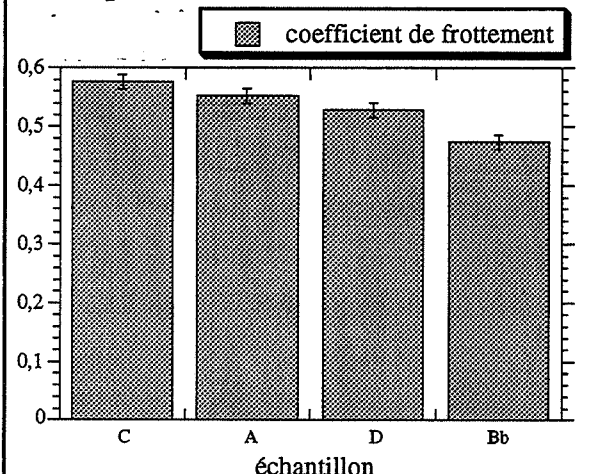


Figure 14 : coefficient de frottement calculé de la céramique frottant contre l'acier

Les traces d'usure sur les échantillons céramiques disparaissent alors complètement : même par observation au microscope électronique à balayage, nous ne sommes pas parvenus à retrouver ces surfaces pourtant repérées.

En conclusion, nous pouvons affirmer que dans les conditions de tests choisies, les composites ne s'usent pas contre l'acier Z38CDV5. Le léger transfert du métal vers la céramique permet une lubrification au cours du test qui conduit à la protection des surfaces contre l'usure.

### 1.5.2 : Essai céramique/inconel

Comme pour l'acier nous avons observé avec l'inconel 718 un transfert de l'alliage sur les traces de l'usure. Les rugosités des échantillons ont été mesurées avant et après élimination de ce transfert.

Pour ces mesures, après élimination du transfert, nous avons eu la possibilité de réaliser des mesures de profilomètre laser.

Cette technique est utilisée au laboratoire "Matériaux" de l'Ecole Centrale de Nantes pour mesurer plus précisément que par observation en microscopie optique, les volumes d'usure sur les outils de coupe.

La méthode consiste en un faisceau laser qui balaye la plage d'observation, la réflexion de ce faisceau permet alors de relever la position exacte de chaque point de la surface d'analyse

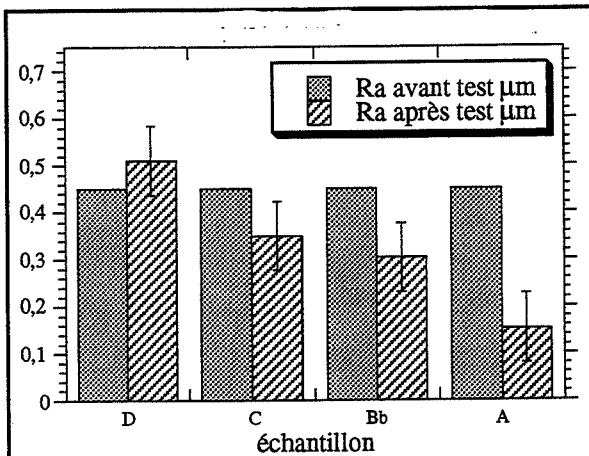


Figure 15 : évolution de la rugosité sur le disque d'inconel 718

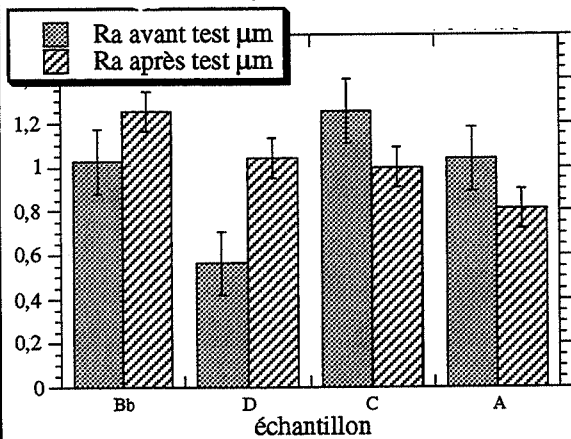


Figure 16 : évolution de la rugosité sur les céramiques frottant contre inconel 718 avant décapage

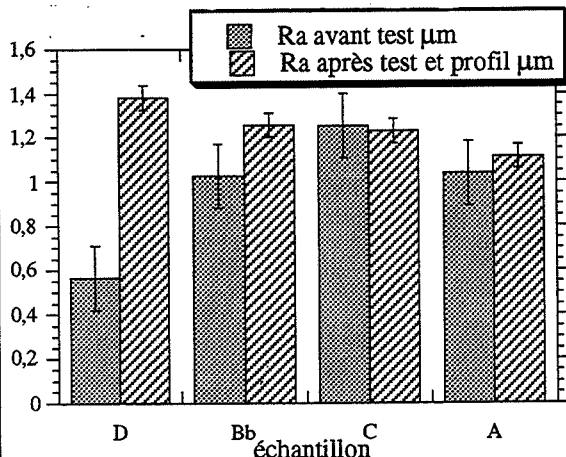


Figure 17 : évolution de la rugosité sur les céramiques frottant contre inconel 718 mesuré après décapage

et de remonter jusqu'à des paramètres tels que la rugosité ou la dimension réelle d'une zone différenciée.

Avant élimination du transfert, on note en ce qui concerne l'inconel, qu'une diminution de la rugosité sur l'éprouvette céramique coïncide avec une diminution de la rugosité sur le disque (figures 15 et 16). Sur l'acier on ne voit pas cette tendance puisque le test diminue la rugosité de l'acier dans tous les cas, par contre on remarque que les rugosités les plus élevées sur la céramique correspondent aux rugosités les plus faibles sur le disque.

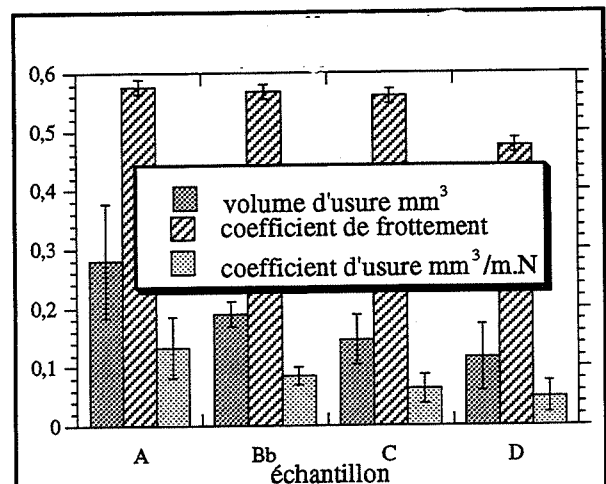


Figure 18 : évolution des mesures sur les céramiques frottant contre inconel 718 avant décapage

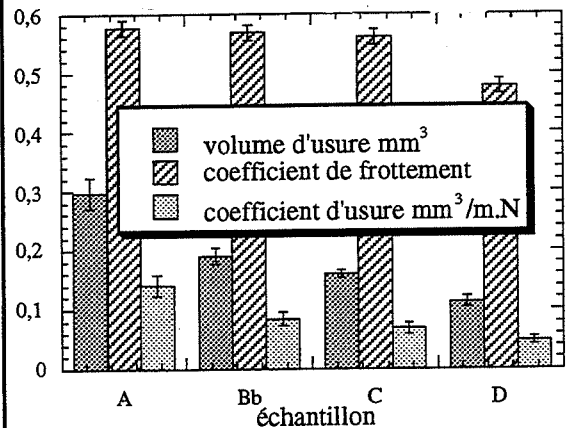


Figure 19 : évolution des mesures sur les céramiques frottant contre inconel 718 après décapage





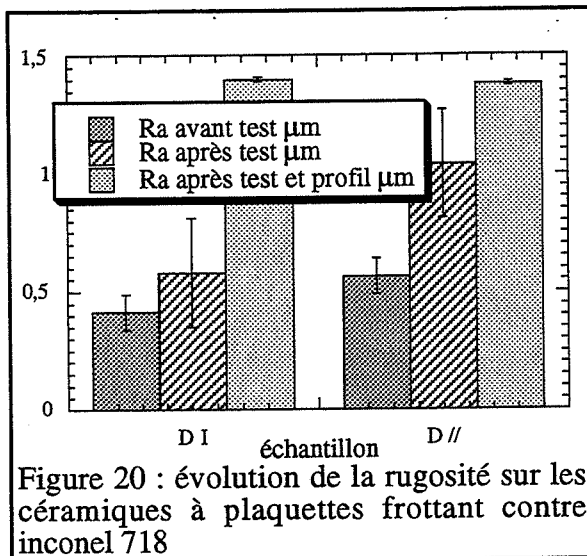


Figure 20 : évolution de la rugosité sur les céramiques à plaquettes frottant contre inconel 718

Néanmoins, on peut constater une plus faible différence dans les rugosités finales, après décapage par rapport à avant ce traitement, dans le cas de D I et de D // (figures 20 et 21).

Cette convergence peut s'expliquer par un déchaussement équivalent des plaquettes de SiC dont les aspérités se remplissent de transfert métallique au cours du test.

Il est assez improbable que les plaquettes se déchaussent sous l'effet de l'attaque chimique qui précède la mesure par profilomètre laser car les phases en présence sont résistantes à ce genre de traitement.

En liaison avec "l'effet de coupe" dans le sens transversal, les trois paramètres caractérisés sont légèrement supérieurs.

Pour l'échantillon Ba, nous avons testé deux charges différentes (figures 22 et 23). Pour cet échantillon relativement riche en oxynitride, la charge semble avoir un effet très négatif sur la résistance à l'usure dans cette gamme de valeurs car tous les paramètres indiquent une détérioration du comportement lorsqu'on passe de 4 N à 8 N.

De plus si on rappelle les résultats pour Bb, moins riche en AION, pour lequel l'usure est moins importante, on peut déduire qu'il existe un taux d'AION à ne pas dépasser au delà duquel la résistance à l'usure est moindre. L'oxynitride en quantité trop importante, conduit

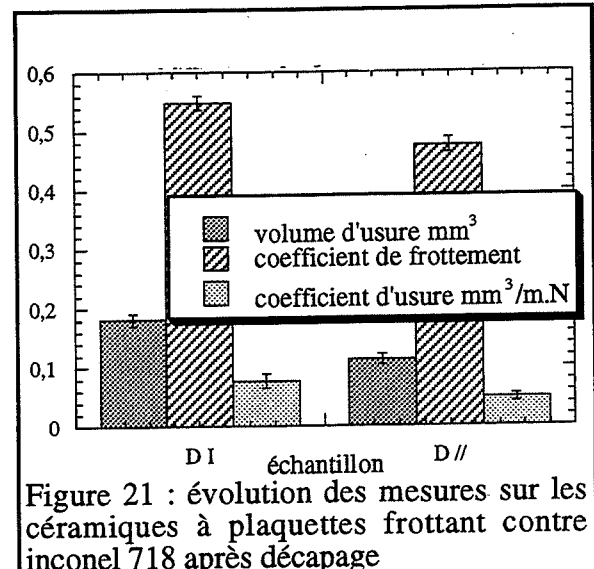


Figure 21 : évolution des mesures sur les céramiques à plaquettes frottant contre inconel 718 après décapage

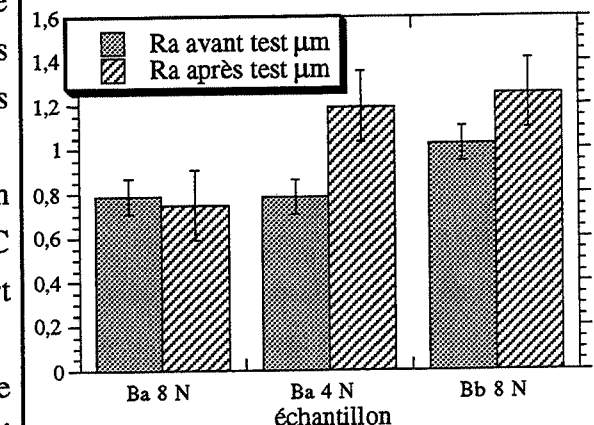


Figure 22 : influence de la charge et du taux d'AION sur les rugosités après décapage

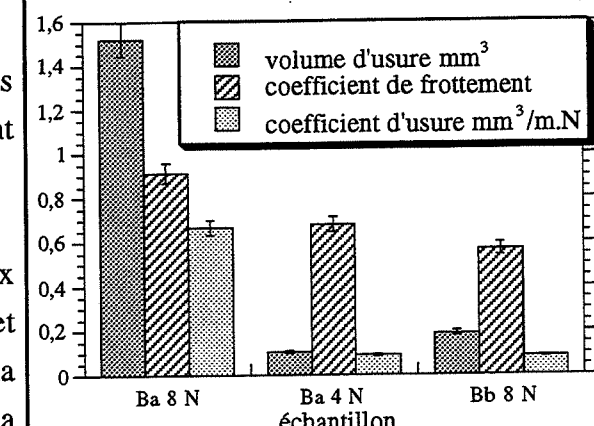


Figure 23 : influence de la charge et du taux d'AION sur les mesures réalisées après décapage

peut être au déchaussement des grains de la matrice, expliquant ainsi en particulier les valeurs élevées de rugosité et du coefficient de frottement pour Ba.

## **1.6 : Conclusion**

Dans nos conditions d'essai, nous avons montré l'usure négligeable des composites face à l'acier Z38CDV5.

En ce qui concerne l'inconel, l'usure n'est plus négligeable ; pour les composites contenant de la poudre de SiC, la finesse granulométrique du renfort n'est pas un facteur favorable, pour ceux contenant des plaquettes, on n'a pas pu démontrer l'existence d'une quelconque orientation préférentielle des plaquettes qui induirait un comportement différent selon l'orientation de la direction de frottement.

Un taux d'oxynitride de 20 vol% semble une limite à ne pas dépasser si l'on ne veut pas assister à la détérioration du comportement vis-à-vis de l'usure de la céramique.

L'ensemble de ces résultats, effectués dans le domaine de comportement élastique des matériaux, a donc permis de donner des tendances quant à l'usure de nos composites face à l'acier Z38CDV5 et à l'inconel 718.

Mais du point de vue de l'exploitation des résultats de tribologie, nous sommes confrontés à l'absence de corrélation de ceux-ci avec les phénomènes plus complexes d'usure relatifs à l'usinage. En effet il apparaît lors des essais de coupe des contraintes pouvant entraîner jusqu'à des déformations "plastiques" des grains de l'outil céramique (le terme de fluage est plus approprié). Cette apparition de "plasticité", thermomécaniquement activée, est à relier aux vitesses de coupe élevées ainsi qu'à des avances importantes. On voit donc qu'il est difficile de modéliser de tels comportements si l'on travaille uniquement dans les domaines élastiques des matériaux et avec des conditions de charge et de vitesse de rotation aussi faibles que ceux que nous avons mis en oeuvre (PET88).

## **2 : Les essais de coupe**

### **2.1 : Introduction**

Il existe à l'heure actuelle trois grandes familles d'outils de coupe qui sont les céramiques oxydes, les carbures et les nitrures. Les céramiques oxydes sont généralement connues pour leur inertie chimique qui dépend directement de leur enthalpie libre de formation qui est très négative. Les carbures sont, pour leur part, appréciés parce qu'ils comptent parmi eux les composés les plus durs, de plus ils présentent en général de bonnes conductivités thermiques qui est une propriété essentielle dans l'optique de la limitation des chocs thermiques inhérents à la coupe (GRU88). La famille des nitrures enfin présente souvent un caractère intermédiaire entre les deux premières, ceci provient certainement du fait de l'ordonnement des éléments

carbone, azote et oxygène dans la classification périodique des éléments ainsi que leur électronégativité qui va diriger la nature ionocovalente de la liaison chimique dont est issu chaque composé (HOL89). Le nitrure de silicium qui est le plus utilisé de la famille des nitrures présente par exemple une excellente ténacité, qu'il faut associer, elle, à son anisotropie de structure cristalline, et une excellente résistance aux chocs thermiques. Les oxynitrures représentent des composés intermédiaires, quant à eux, entre les nitrures et les oxydes, ils ont récemment connu un fort attrait avec les SiAlONs ; ces derniers ont des propriétés qui sont ajustables avec leur composition (SUK92). Pour les autres intermédiaires, les carbonitrures ont été généralement plus étudiés que les carboxydes mais ils ne semblent pas receler de propriétés particulièrement plus intéressantes que leurs proches "parents".

## **2.2 : Essais effectués**

Le sujet de ce travail était de développer le composite alumine-oxynitrure d'aluminium  $\gamma$ -carbure de silicium pour une application en tant qu'outil de coupe. Les essais de coupe ont donc été réalisés à l'École Centrale de Nantes, au laboratoire "Matériaux", par Laurence Deflisque-Bonafous. Ces essais furent menés en comparaison avec d'autres outils commerciaux à matrice d'alumine contenant de la zircone (CC620), du carbure de titane (CC650), et des trichites de SiC (CC670). Les alliages qui ont servi d'antagonistes étaient les mêmes que ceux décrits dans la partie relative aux essais de tribologie, c'est-à-dire l'acier Z38CDV5 et l'inconel 718.

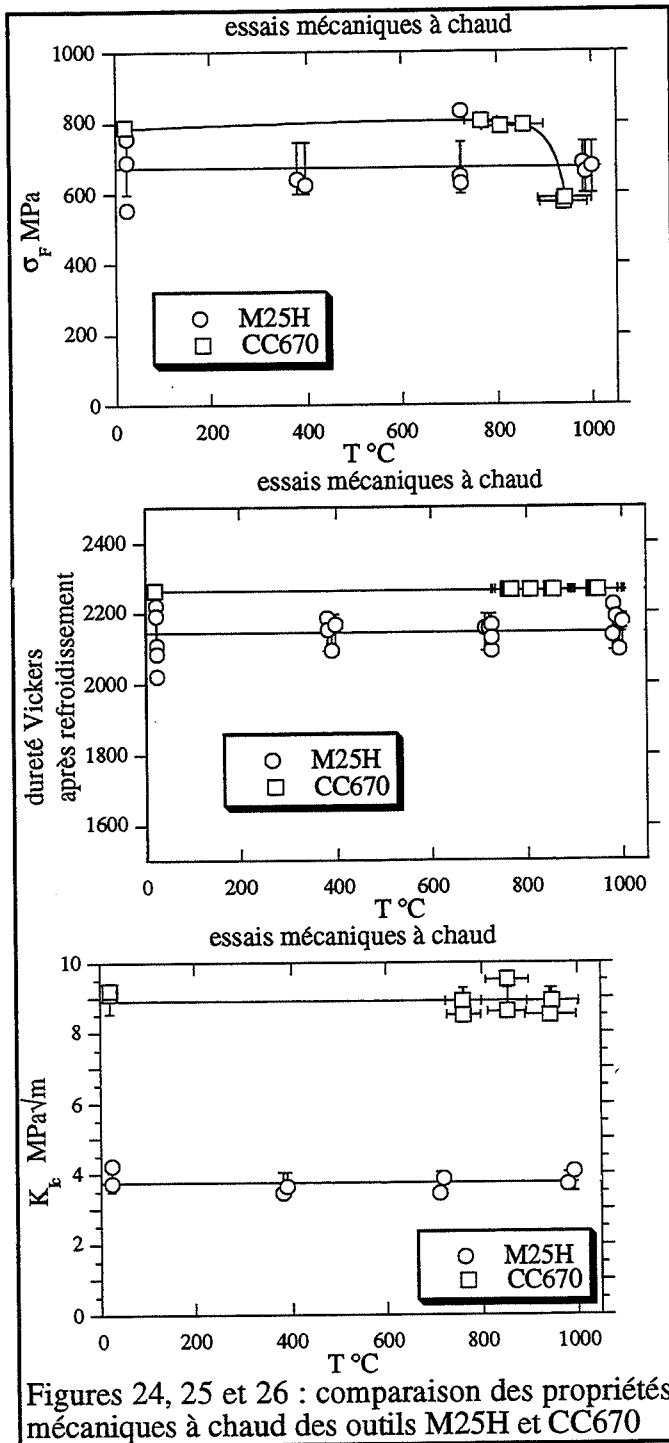
Nous avons regroupé les données des propriétés mécaniques des outils utilisés et, lorsqu'elles n'étaient pas disponibles, nous les avons remplacées par des valeurs obtenues pour des composés similaires, issues de la bibliographie qui figureront sans les écarts types leur étant relatifs. Le problème que posent ces propriétés mécaniques n'est pas tant l'exactitude des méthodes de mesure qui ont servi à les obtenir mais plutôt leur évolution dans les conditions de températures que sont celles de l'essai de coupe.

		Propriétés mécaniques à température ambiante			
code	composition pds%	$\sigma_F$ MPa	$K_{Ic}$ MPa $\sqrt{m}$	Hv	fournisseur
CC620	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 97 ZrO <sub>2</sub> 3	550	5,2	1650	Sandvick Coromant
CC650	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 71 TiC 28 autre 1	550	4	1800	Sandvick Coromant
CC670	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70 SiC $\alpha$ trichites 30	800 $\pm$ 10	9,1 $\pm$ 0,3	2270 $\pm$ 70	Sandvick Coromant
M25H (A)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 68 AlON $\gamma$ 15 SiC $\alpha$ 17	670 $\pm$ 70	4,2 $\pm$ 0,4	2130 $\pm$ 70	expérimental
MOPL (D)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 68 AlON $\gamma$ 15 SiC $\alpha$ plaquettes 17	630 $\pm$ 60	4,6 $\pm$ 0,2	1870 $\pm$ 60	expérimental

### 2.2.1 : Essais mécaniques à chaud

Pour compléter ces études, des mesures de propriétés mécaniques à chaud furent donc réalisées pour le composite CC670 dans les mêmes conditions que celles déjà réalisées pour M25H (cf. chapitre 3 : 7) afin de les comparer.

On observe pour l'outil CC670 une chute de  $\sigma_F$  aux alentours de 900 °C, celle-ci est sévère car le module de rupture devient inférieur à 600 MPa (figure 24). Nous n'avons pas remarqué de modification dans les mesures de la dureté après refroidissement de l'échantillon, ceci signifie donc que ce phénomène est réversible et certainement coïncide avec l'apparition de relaxations initiées thermiquement (phase vitreuse ou fluage) (figure 25). La ténacité qui fut calculée à partir des valeurs de flexion après indentation ne reflète aucune modification en température (figure 26). Cela peut s'expliquer par le fait que la rupture, dans le cas d'une mesure de  $K_{Ic}$  s'effectue bien avant l'atteinte de la limite de contrainte permettant d'activer le phénomène de relaxation dont nous faisons mention.



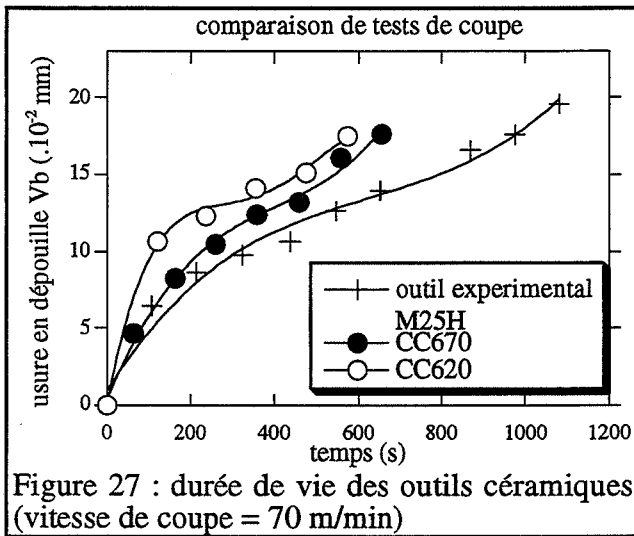
Ce qui se passe dans le cadre de cette apparition de phénomène de relaxation est donc, d'une part une réduction de la limite élastique, que l'on pourrait certainement associer à une chute du module de Young, d'autre part le passage à un mode de rupture que l'on pourrait assimiler à du fluage puisqu'il concerne des transports de matière plus macroscopiques que les simples mouvements de dislocations (plasticité).

Nous n'avons pas réalisé dans le cas de la CC670 de mesure de module de Young à chaud mais sa réduction attendue doit être plus drastique, au delà de 900 °C que pour l'outil M25H. Le mode de rupture n'étant plus alors uniquement fragile, et le mode de déformation, uniquement élastique, on peut légitimement s'interroger sur la signification de l'utilisation de cette valeur de  $K_{Ic}$  pour la définition de la résistance à la propagation des fissures dans le matériau.

Le maintien des propriétés du composite triphasé rappelle les résultats du composite alumine-AION décrits précédemment (cf. chapitre 1 : 2.1).

### 2.2.2 : Usinage de l'acier Z38CDV5

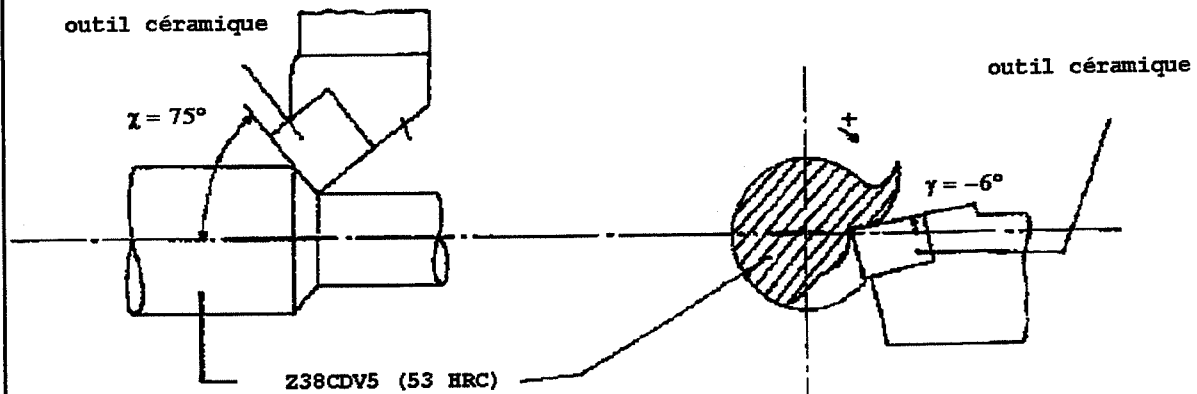
Les conditions qui furent utilisées sont représentées sur la figure 28 ainsi que les différents modes de dégradation observables sur les outils. De façon générale, l'usure en cratère est causée par le copeau métallique qui vient frotter sur l'outil. L'usure en dépouille est due au contact entre l'outil et l'antagoniste.



Dans l'acier Z38CDV5 des tests comparatifs ont été réalisés, entre le composite à poudre de SiC de 25 m<sup>2</sup>/g de surface spécifique, et des outils commerciaux, des mesures de durée de vie furent réalisées sur les outils à partir de la valeur de l'usure en dépouille (figure 27). En effet, dans les conditions de l'essai, l'usure en dépouille, ou Vb, représente l'usure la plus critique qui aboutit à la rupture de l'outil. Comme on peut le suivre sur les courbes qui donnent la relation du Vb en fonction du temps d'usinage, le composite expérimental M25H présentait la plus longue durée de vie. Il faut rapprocher cela de la bonne tenue générale de l'outil et surtout, vis-à-vis de l'outil CC670, de sa bonne inertie chimique par rapport au fer. Avec la CC670 on observe en effet une dégradation d'origine thermochimique qui a lieu sur la base d'interactions entre le fer et le SiC, ces deux composés peuvent former des eutectiques aux alentours de 1000 à 1150 °C (SUG91). Cette dégradation n'est pas critique dans le cas de l'outil M25H car la taille des grains de SiC plus petite favorise leur confinement, le chemin préférentiel de diffusion étant le grain de SiC lui-même, ceci a été étudié par Laurence Deflisque-Bonafous dans des mesures de diffusion.

Concernant les mesures de durée de vie, des outils Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC commerciaux ont également été testés, ces mesures ne sont pas reproduites ici du fait d'un mauvais comportement dès les premiers instants, dans les conditions rapportées (0,2 mm d'usure en dépouille après 100 secondes et effondrement du bec d'outil lors du doublement de l'essai).

## conditions de coupe



géométrie de l'outil : (norme ISO) SNGN120712T

vitesse de coupe (m/min) :  $v = 70$  et  $90$

avance (mm/tour) :  $f = 0.2$

profondeur de passe (mm) :  $a = 1$

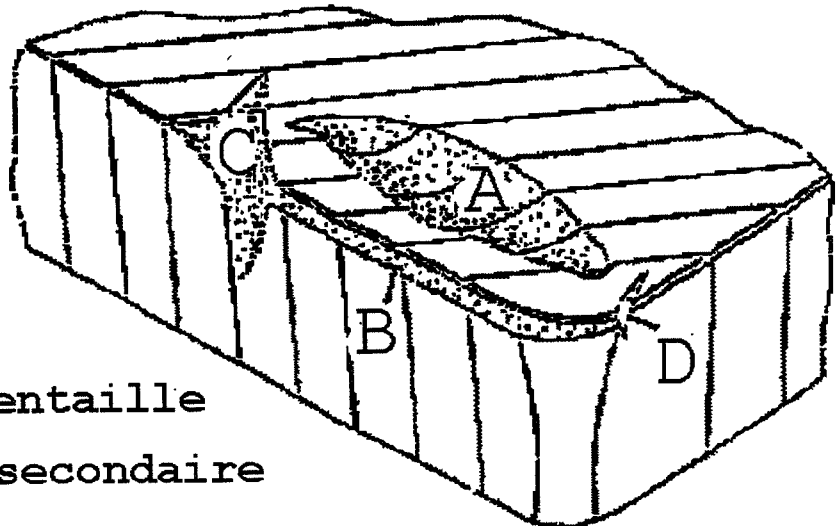
lubrification : à sec

angle de direction :  $\chi = 75^\circ$

A = usure en cratère

angle de coupe :  $\gamma = -6^\circ$

B = usure en dépouille



C = usure en entaille

D = entaille secondaire

Figure 28 : conditions de coupe utilisées contre l'acier Z38CDV5

### 2.2.3 : Usinage de l'inconel 718

Des essais préliminaires de coupe réalisés dans l'inconel ont montré l'inefficacité de la plupart des outils céramiques commerciaux testés mis à part cette fameuse nuance CC670. Les autres outils cassent, en effet, après quelques secondes d'utilisation.



L'inconel 718 est un superalliage base nickel et par conséquent très réfractaire. Son usinage induit des accroissements de la température très localisés, notamment dans la région du "bec" de l'outil, c'est-à-dire la partie entrant dans l'antagoniste. On a donc l'habitude de travailler avec un fluide de refroidissement, ici l'eau. L'utilisation de ce fluide implique donc d'importants chocs thermiques c'est pourquoi la plupart des céramiques à grains fins, présentant en général des modules de rupture et des duretés élevés, telles que notre M25H, ne parviennent pas à usiner ce type de matériau avec des rendements suffisants.

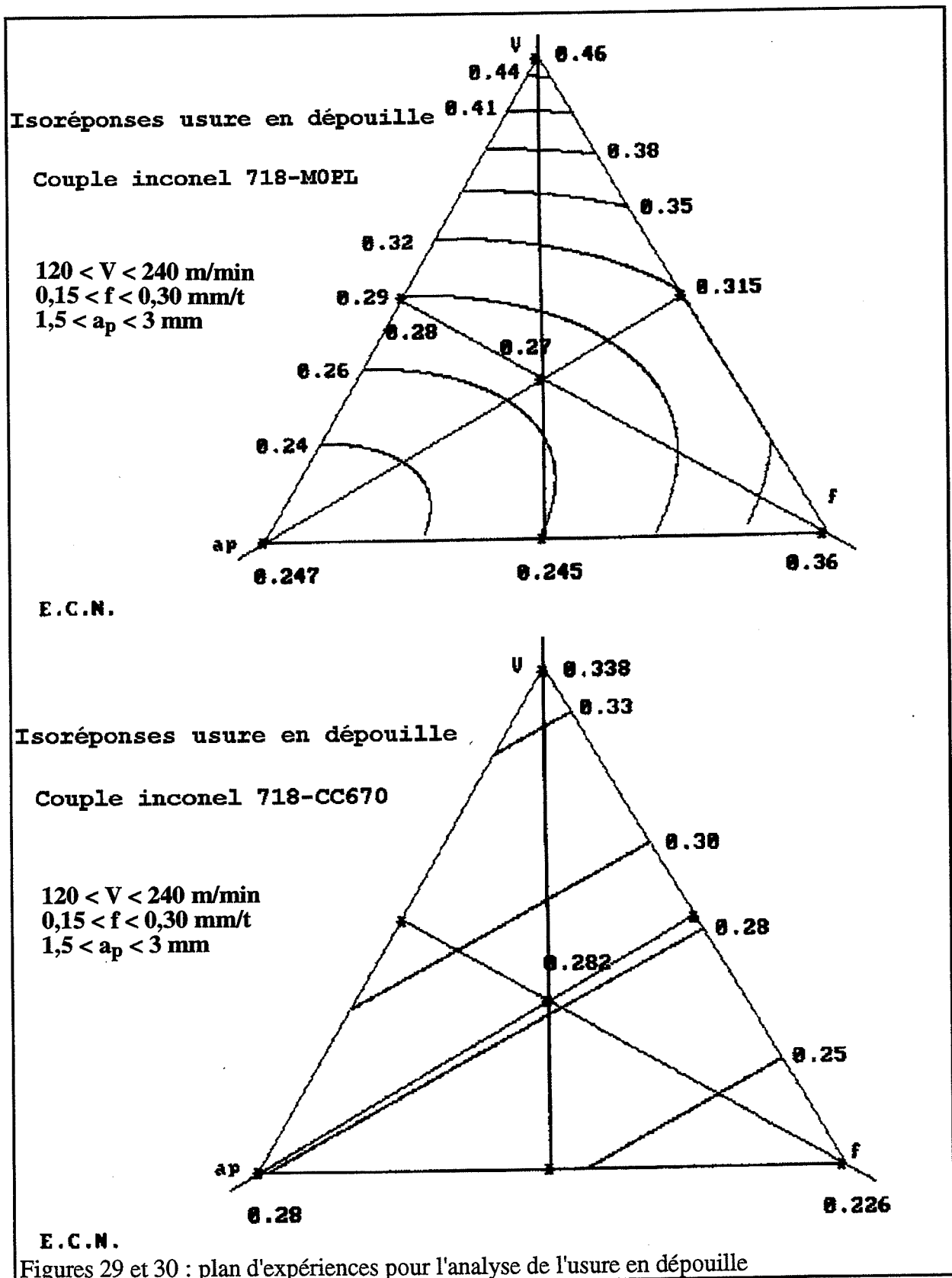
Nous nous sommes donc tournés vers un outil dont le renfort induit une meilleure conductivité thermique mais également en tentant de préserver de bonnes propriétés mécaniques. Nous avons utilisé pour cela le composite à plaquettes de SiC, MOPL, qui contient également une certaine quantité de fines particules de SiC. La présence de cette poudre permet de mieux conserver les propriétés de résistance à la rupture et de dureté alors que celle des plaquettes assure une légère augmentation de ténacité. Les plaquettes dont il est question ont une taille approximative de 5  $\mu\text{m}$  de  $d_{50}$ . Les résultats préliminaires ont permis de constater que ce nouvel outil résiste plus longtemps que l'outil M25H au test d'usinage de l'inconel.

Des essais comparatifs ont été menés entre les outils CC670 et MOPL contenant des renforts différents, à taux d'enlèvement de matière constant. Des plans d'expériences de type matrice de Scheffé ont été construits, les trois pôles représentant les vitesses de coupe ( $V$ ), avance ( $f$ ) et profondeur de passe ( $a_p$ ), les conditions de coupe de chaque expérience (sommets du triangle, milieu des arêtes et centre du triangle) permettant donc de travailler à quantité usinée constante (dit à débit constant) :  $Q = V \cdot f \cdot a_p$

Ces plans permettent de modéliser les réponses : usure en entaille et usure en dépouille. Ces plans permettent donc à la fois d'optimiser les conditions de coupe pour chaque type d'outil, mais aussi les comparer.

Nous ne développerons pas l'exploitation de ces résultats qui le sera par L. Deflisque-Bonafous, mais nous comparerons les taux d'usure obtenus pour les deux matériaux.

2.2.3.1 : Usure en dépouille



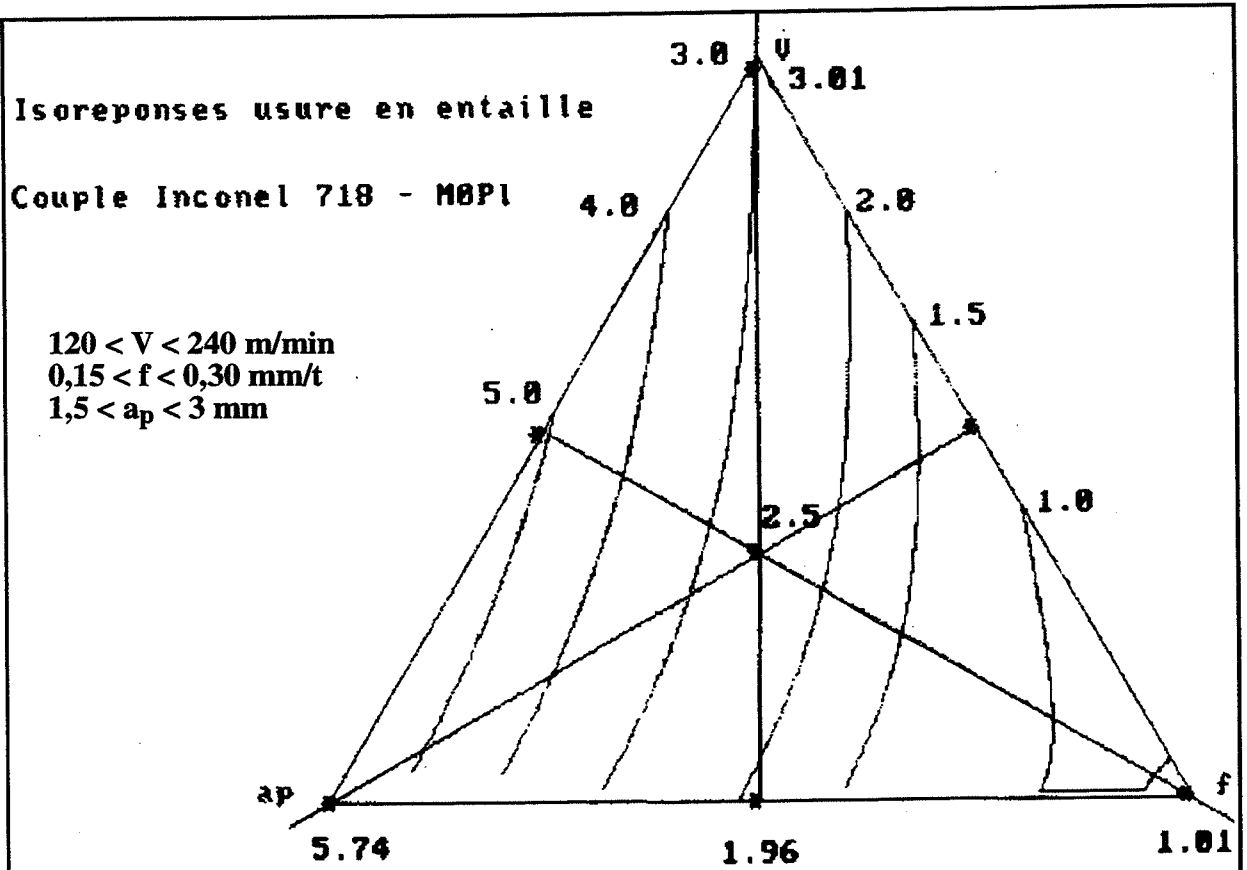
Globalement, dans le domaine expérimental, l'usure en dépouille de l'outil renforcé par les trichites est plus faible que celle de l'outil à plaquettes : les variations vont de 0,228 à 0,338

$\text{mm}^3$  pour l'outil CC670 et de 0,247 à 0,46  $\text{mm}^3$  pour l'outil MOPL. On peut noter pour ce dernier que l'augmentation d'usure est sensible à celle de la vitesse de coupe (en relation avec l'accentuation des contraintes thermiques) (figures 29 et 30).

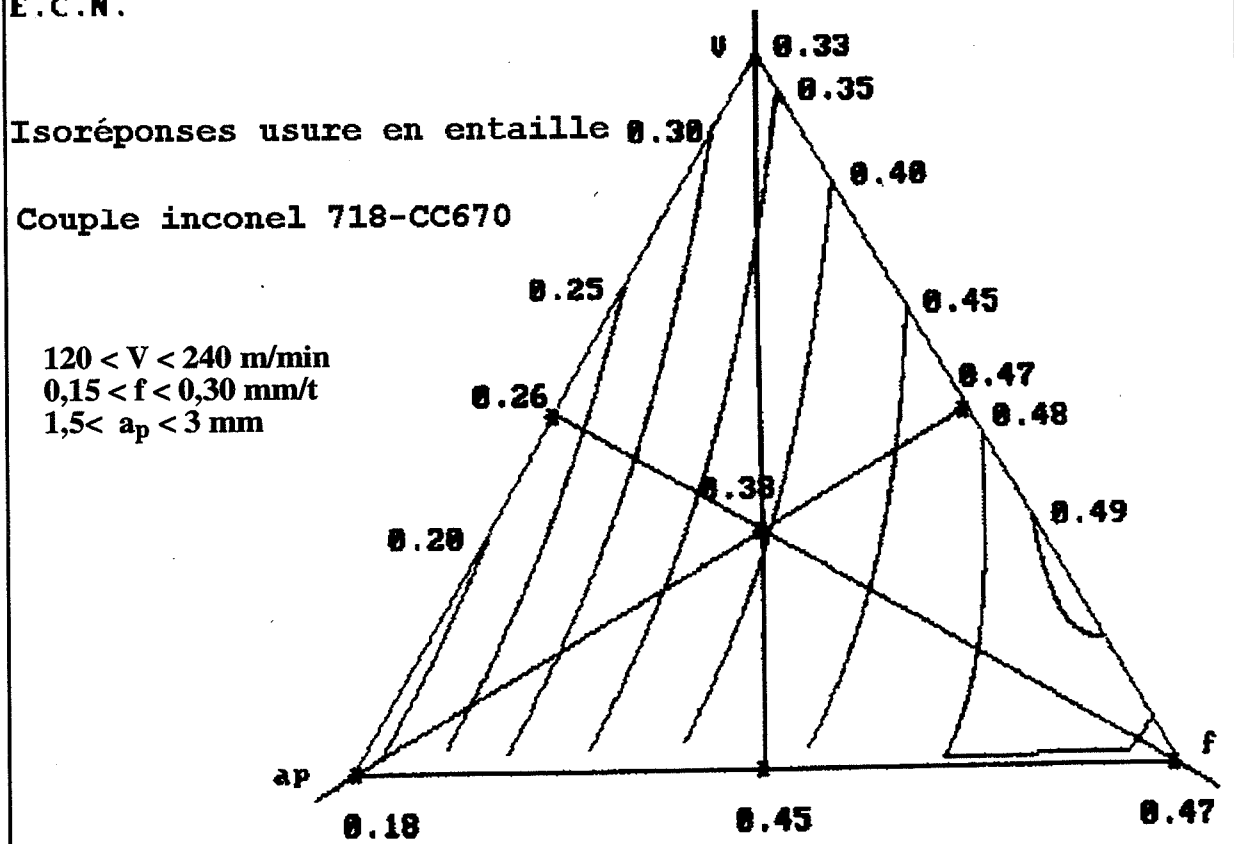
Ces plans d'expériences montrent clairement combien il est nécessaire, pour chaque matériau, d'optimiser les conditions de coupe.

### **2.2.3.1 : Usure en entaille**

L'usure en entaille des outils renforcés par les plaquettes (de 1 à 5,74  $\text{mm}^3$ ) est beaucoup plus élevée que celle des outils à trichites (0,18 à 0,5  $\text{mm}^3$ ) (figures 31 et 32). On peut mettre ce résultat en relation avec les propriétés de rupture, en particulier la ténacité plus faible de nos outils à plaquettes de SiC. Pour les deux outils, dans le domaine choisi, les courbes d'isoréponses ont la même allure, mais avec des évolutions inverses. L'usure des outils renforcés plaquettes est très sensible à la profondeur de passe alors que l'outil renforcé par trichites supporte bien une profondeur de passe élevée. Ceci confirme l'insuffisance de la ténacité de notre matériau pour égaler les CC670.



E.C.N.



E.C.N.

Figures 31 et 32 : plan d'expériences pour l'analyse de l'usure en entaille

### **3 : Conclusion**

Bien évidemment ces performances de notre matériau, obtenues contre l'inconel, sont inférieures à celles de la céramique CC670, néanmoins, les plaquettes de SiC sont un mode de renforcement prometteur dans les applications en tant qu'outil de coupe comme nous venons de le voir. Il reste donc à optimiser ces paramètres pour un outil plus adapté dont on connaît intuitivement les caractéristiques. Cet outil devrait présenter une conductivité thermique élevée ce qui va dans le sens de l'accroissement de la taille de grains de SiC mais également de la ténacité. Ces deux qualités sont réunies par exemple dans des outils constitués de nitrure de silicium mais leur développement fut limité par l'existence de réactions, pour des vitesses de coupe élevées, entre les éléments silicium, chrome et titane et azote qui entraîne la dégradation de l'outil. Ces deux conditions ne peuvent être atteintes, dans notre cas, que si l'on parvient à contrôler l'obtention de plaquettes de façon optimale (par une méthode de tri comme l'élutriation centrifugation par exemple).

Pour ce qui concerne l'usinage de l'acier Z38CDV5, notre matériau, constitué de poudre de SiC à surface spécifique élevée, a démontré son efficacité par un doublement de la durée de vie observée sur les autres outils de types commerciaux. Il nous reste encore à en mesurer la fiabilité et peut être à poursuivre les recherches de façon à compléter l'étude des essais mécaniques à chaud pour des températures plus élevées et pour les deux types de morphologies poudre et plaquettes.

- (DGO87) 117**  
GOEURIOT D.  
"Réactivité, Frittage et Caractérisation de Céramiques dans les Systèmes Alumine-Oxynitride d'Aluminium  $\gamma$  et Nitrure de Bore"  
Thèse d'État es Sciences, Université Claude Bernard-Lyon I  
F, n°87-18, (1987)
- (ESP92) 117**  
ESPERANCE E.  
"Composites Céramiques  $Al_2O_3$ -AlON-SiC"  
Thèse de doctorat de l'I.N.P. de Grenoble. et de l'E.N.S.M. de Saint Etienne  
n° 78 TD, (1992)
- (GRU88) 130**  
GRUSS W.W.  
"Ceramic Tools Improve Cutting Performance"  
Ceram. Bull., vol. 67, (1988), 993-1025
- (HOL89) 131**  
HOLTZ D., JANSSEN R., FRIEDRICH K. et CLAUSSEN N.  
"Abrasive Wear of Ceramic Matrix Composites"  
J. Euro. Ceram. Soc., 5, (1989), 229-232
- (PET88) 130**  
PETIT J.A., TAVARES M. et THUAL M.  
"Usure des Couples Céramique-Métal en Frottement Sec et Lubrifié"  
Congrès de Nouveaux Matériaux Structuraux, Vitoria Gasteiz, Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco, (1988), 517-530
- (SUG91) 134**  
SUGANUMA K.  
"Joining Non-Oxide Ceramics"  
Ceramics and Glasses, vol. 4, ASM International, (1991), 523-531
- (SUK92) 131**  
SUKYOUNG K.  
"Advanced Ceramics as Cutting Tool Materials, Part I and II"  
J. Canadian Ceram. Soc., vol. 61, n° 1, (1992), 51-67

## Conclusion générale

Le présent travail se proposait de compléter les connaissances sur le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlON}$   $\gamma\text{-SiC}$ , en particulier la maîtrise des paramètres microstructuraux en fonction de la composition et du procédé d'élaboration à partir de mélanges  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiC}$ . Parmi les paramètres envisagés, la morphologie du carbure de silicium est primordiale car elle conditionne les mécanismes de renforcement mis en jeu. C'est pourquoi nous avons consacré notre étude sur les composites à partir de poudres d'une part, et de plaquettes d'autre part.

Les points positifs à retenir de l'étude de composites contenant de la poudre de SiC sont les suivants :

- outre l'intérêt (démonstré dans des études précédentes) que l'oxynitride d'aluminium peut avoir sur les propriétés finales du matériau, nous avons montré que sa formation, par réaction solide-solide entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et AlN, permet de contrarier l'effet inhibiteur de frittage du carbure de silicium sur le composite, et d'atteindre une densification complète par compression à chaud.

- après broyage par attrition, le matériau présente une taille de grains plus faible. Le carbure de silicium, se retrouvant, dans une certaine proportion, sous forme d'inclusions intragranulaires, ne conduit pas à un véritable renforcement de la matrice tel celui rencontré dans les nanocomposites, mais on note un léger accroissement de la ténacité, que nous attribuons à la distorsion des joints de grains, due à la présence de SiC, propice au changement de mode de fracture (inter à intragranulaire) ou à une déviation plus importante de la fissure dans ces joints.

Même si des voies d'élaboration, notamment un autre mode de frittage plus favorable au transfert industriel de notre matériau (frittage sous pression de gaz), n'ont pas été menées jusqu'au succès, nous avons montré que le matériau optimisé selon nos conditions (choix de l'alumine, du taux d'AlN initial, conditions de dispersion, de compression à chaud) est obtenu par un procédé simple et de façon reproductible. De plus ses propriétés de rupture sont maintenues jusqu'à 1000 °C ce qui n'est pas le cas pour le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  trichites.

Lorsque la morphologie du carbure de silicium est en plaquettes, on note une meilleure réactivité du système en densification ou en frittage, l'effet inhibiteur de SiC étant lié à sa répartition dans le composite.

Une granulométrie de ces plaquettes centrée sur 8  $\mu\text{m}$ , permet un gain notable de la ténacité ( $\Delta K_{\text{Ic}} = 1,5 \text{ à } 2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) pour un pourcentage volumique de 20 vol%. Du fait de défauts de taille importante associés aux plaquettes, les modules de rupture sont dans ce cas plus faibles.

Le renforcement est lié à la microfissuration induite par des contraintes thermiques. Dans le cas des plaquettes, ces contraintes sont trop élevées si la taille du renfort excède 15  $\mu\text{m}$ , elles conduisent alors à une fissuration importante du matériau et à la dégradation de ses

propriétés. Si l'on rajoute de la poudre dans de tels composites, même pour une assez faible proportion (1/3 poudre, 2/3 plaquettes) le comportement mécanique du matériau "basculé" vers celui du composite contenant uniquement de la poudre (fort module de rupture, ténacité modérée). Ceci montre la nécessité d'une répartition granulométrique de plaquettes très étroite, autour de la valeur optimale de 8  $\mu\text{m}$ , dont la maîtrise conditionnera le développement de ce type de matériau.

Pour chaque type de morphologie, des essais de frottement et de coupe montrent l'intérêt de ce composite.

Les tests de tribologie nous ont permis d'appréhender le comportement comparé de nos composites, suivant la morphologie du renfort ou la teneur en oxy-nitride, en usure face aux antagonistes de la coupe.

Les performances de notre matériau, obtenues en tournage contre l'inconel 718, sont inférieures à celles d'outils  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  trichites commerciaux, seuls, à l'heure actuelle, à permettre l'usinage de ce superalliage à des vitesses et pour des rendements élevés. Néanmoins, les plaquettes de SiC sont un agent de renforcement prometteur qui pourra conduire à la substitution de ces trichites étant donné les avantages de leur manipulation moins contraignante et des propriétés plus qu'intéressantes, qui leur sont rattachées.

L'usinage de l'acier Z38CDV5 a démontré l'efficacité de notre matériau à base de poudre de SiC, par un doublement de la durée de vie observée sur celles des autres outils commerciaux de types  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  trichites,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ou même  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ .

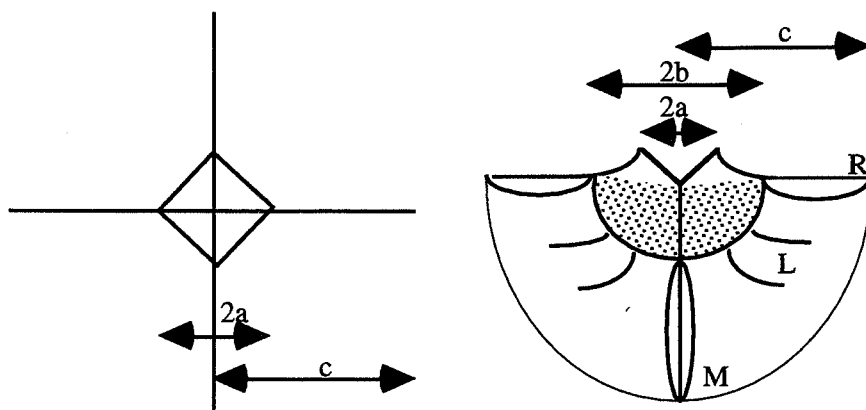
Il reste à poursuivre les recherches de façon à compléter l'étude de la reproductibilité des propriétés mécaniques (module de Weibull) et des essais mécaniques à chaud pour des températures plus élevées et pour les deux types de morphologies poudre et plaquettes.



## Annexe du chapitre 1

### Défauts de surface - fissure elliptique et mécanique de l'indentation

Les études classiques de la ténacité ne permettant pas de modéliser correctement le comportement de petits défauts dans un matériau céramique sous contrainte, de nombreux auteurs ont consacré leur travail au défaut d'indentation pour le relier à une mécanique plus macroscopique de ce type de matériau. Le contact avec un indenteur donne naissance à un système de fissurations bien définies. Autour de l'empreinte de diagonale  $2a$  (indenteur Vickers) on observe en surface quatre fissures de longueur  $c$ . Ces quatre fissures débouchantes constituent les fissures radiales (R). Il existe également des fissures médianes (M) situées sous la pointe de l'indenteur dans la profondeur du matériau. Et, enfin, les fissures latérales (L) situées à l'extérieur de l'indenteur en regard des quatre faces, elles sont responsables du phénomène d'écaillage.



Les premières études de la question étaient liées à des problèmes d'endommagement des surfaces. Cependant la régularité du défaut et la référence à l'essai de Palmquist ont permis de relier la taille des fissures débouchantes à des mesures de la ténacité à partir d'un faible volume d'éprouvette et par la suite de développer l'analyse du système de fissures.

Deux types de mesures sont utilisées pour déterminer la ténacité :

- la mesure directe en surface des dimensions de la fissure
- la mesure des caractéristiques dimensionnelles de la fissure elliptique après fracture de l'éprouvette (M ou R suivant la méthode)

Le problème posé par ces différents formalismes est qu'ils ne donnent pas satisfaction dans de nombreux cas où le calibrage des constantes et les caractéristiques morphologiques du matériau ne permettent pas leur utilisation (exemples : taille du défaut par rapport à la zone d'endommagement ou à celle des grains). Elles permettent pourtant une bonne évaluation des contraintes résiduelles et sont intéressantes pour une rapide vérification (LAU87) (LAW80) (EVA76) (NII82).

La méthode que nous avons utilisé, méthode "Indentation Strength in Bending", offre l'avantage de ne pas avoir à mesurer le défaut initial puisque celui-ci n'est pas celui qui provoque la rupture (CHA81). En effet pendant le chargement le défaut évolue vers sa valeur critique qui est fonction du défaut initial, elle permet par exemple de tracer les courbes R. En pratique les fissures naturelles sont souvent initiées aux angles ou en surface. Elles tendent à croître vers l'intérieur et ont la forme d'un quart d'ellipse ou d'une demi ellipse.

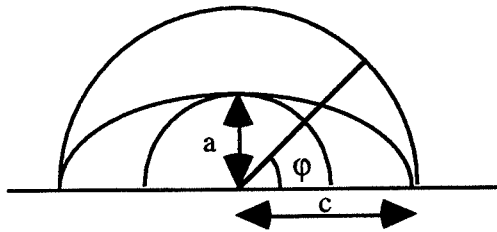
Sneddon a traité le problème d'une fissure circulaire interne de rayon a (fissure dite en pièce de monnaie ("penny like")) dans un solide infini sujet à des tensions uniformes :

$K_I = \frac{2\sigma\sqrt{\pi a}}{\pi}$ . Une solution pour un défaut elliptique n'étant pas disponible, Irwin dérivait une

expression sur la base d'un champ de contrainte autour d'une cavité elliptique. Le résultat de cette analyse est  $K_I = \frac{\sigma\sqrt{\pi a}}{\phi} \left( \sin^2 \varphi + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \varphi \right)^{1/4}$  dans lequel  $\phi$  est une intégrale elliptique

de deuxième ordre donnée par :  $\phi = \int_0^{\pi/2} \left[ 1 - \frac{c^2 - a^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right]^{1/2} .d\varphi$  où a, c et  $\varphi$  sont les

paramètres définis sur le schéma suivant.



Si a = c l'équation se réduit à l'expression :  $K_I = \frac{2\sigma\sqrt{\pi a}}{\pi}$ .

Les valeurs de  $\phi$  peuvent être trouvées dans des tables ou des graphiques, il est également

possible de développer une série :  $\phi = \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{c^2 - a^2}{c^2} - \frac{3}{64} \left( \frac{c^2 - a^2}{c^2} \right)^2 \dots \right)$ . Même pour un

rapport  $\frac{a}{c}$  proche de zéro le troisième terme de degré 2 ne contribue que pour environ 5 %,

c'est pourquoi on le néglige généralement et, dans la plupart des cas, on écrit :  $\phi = \frac{3\pi}{8} + \frac{\pi}{8} \cdot \frac{a^2}{c^2}$

donc  $K_I = \frac{\sigma\sqrt{\pi a}}{\frac{3\pi}{8} + \frac{\pi}{8} \cdot \frac{a^2}{c^2}} \left( \sin^2 \varphi + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \varphi \right)^{1/4}$ . Cette équation peut être appliquée à un défaut

semi-elliptique de surface et à un quart d'ellipse pour une fissure d'angle.

$K_I$  varie le long du front de fissure et l'intensité de contrainte est la plus élevée pour  $\varphi = \frac{\pi}{2}$

(minimale pour  $\varphi = 0$ ) :  $K_I^{\varphi=\pi/2} = \frac{\sigma\sqrt{\pi a}}{\phi}$  ;  $K_I^{\varphi=0} = \frac{\sigma\sqrt{\pi a^2/c}}{\phi}$ .

Habituellement un certain nombre de facteurs de correction sont associés à ces expressions de K. Pour les défauts de surface, on considère qu'une correction de 12 % est nécessaire

(correction due au fait que la fissure débouche et ne se développe pas dans la direction de la surface)  $K_I = 1,12 \frac{\sigma \sqrt{\pi a}}{\phi} \left( \sin^2 \varphi + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \varphi \right)^{1/4}$  pour  $\varphi = \frac{\pi}{2} \Rightarrow K_I = 1,12 \frac{\sigma \sqrt{\pi a}}{\phi}$ . Pour un

défaut dans un angle il faut appliquer cette correction deux fois :  $K_I = 1,24 \frac{\sigma \sqrt{\pi a}}{\phi} \left( \sin^2 \varphi + \frac{a^2}{c^2} \cos^2 \varphi \right)^{1/4}$ . Ainsi comme l'avait calculé Espérance, pour un

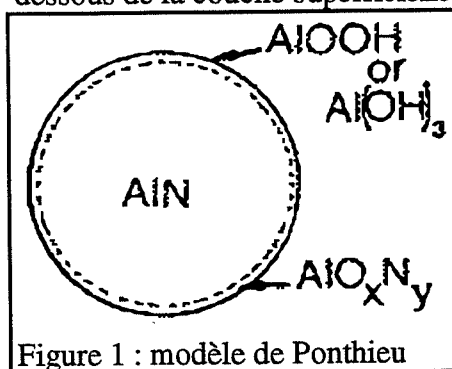
défaut semi-elliptique avec  $a = c$  et  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  on obtient  $a = 0,626 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_r} \right)^2$  ou encore

$$\ln \sigma_r = -\frac{1}{2} \left[ \ln a - \ln(0,626 K_{Ic}^2) \right].$$

## Annexe du chapitre 2

### Incidence de l'oxydation superficielle de l'AlN sur la dispersion

Ponthieu note la présence par XPS (X ray photoelectron spectroscopy) d'un composé oxynitruré  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  ( $1,3 \geq x \geq 0,7$  ;  $0,6 \geq y \geq 0,4$ ) de formule moyenne  $\text{AlO}_{0,5}\text{N}_{0,6}$  en dessous de la couche superficielle d'hydroxydes d'aluminium (PON91).



Ce composé oxynitruré n'est pas le résultat de l'adsorption physique d'oxygène gazeux puisque sa composition ne varie pas en présence d'une "fuite d'oxygène" réalisée dans l'enceinte de XPS et semble même se réorganiser spontanément car Ponthieu ne parvient pas à percer cette couche pour obtenir la composition de l'AlN du cœur des grains alors que celle-ci est apparente en diffraction des rayons X.

C'est donc de cette couche résultant de l'oxydation que dépendra la mise en suspension et la réactivité face aux dispersant de l'AlN.

### Etude sur le mode d'action de l'ester phosphorique

Le Bars enregistre la courbe de neutralisation d'un monoester dans l'eau comparée à celle de l'acide phosphorique, elle constate que le pKa de première et deuxième dissociations sont proches (LEB92).

Des mesures de dosage par ICP (spectroscopie d'émission en torche plasma) et par RMN (résonance magnétique nucléaire) du phosphore dans le surnageant lui permettent d'établir que l'adsorption du phosphate est forte et conforte l'hypothèse du modèle monocouche en milieu organique.

D'autre part elle remarque le rôle primordial que semble jouer l'eau présente dans le milieu pour ces mécanismes d'adsorption.

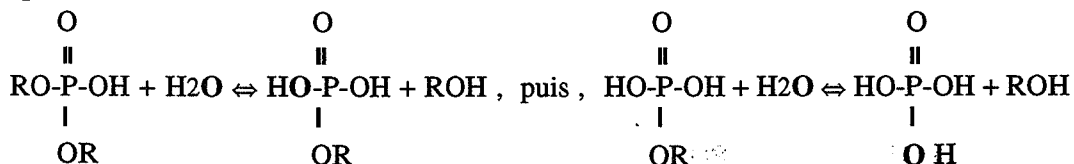
Cette interaction dispersant-poudre se trouve pourtant être de l'ordre de grandeur énergétique d'une physisorption et donc à caractère réversible.

Cependant, des expériences de désorption par lavements successifs démontrent bien que l'interaction est plus forte que celle entre le solvant et les particules (PER91).

L'implication de molécules d'eau dans le phénomène d'ancrage du dispersant pourrait être la cause de mesures faussées en microcalorimétrie, car la superposition de deux phénomènes peut masquer des écarts énergétiques importants.

C'est sur cette hypothèse que Le Bars propose une liaison iono-covalente sur les oxygènes de surface des particules comme étant le mode d'adsorption et d'action de ce dispersant après ionisation du groupement phosphate en présence d'eau.

Pour notre part nous avons envisagé qu'une réaction de saponification de l'ester aurait pu avoir lieu dans le solvant, cette réaction caractérise en effet la plupart des esters organiques, elle peut s'écrire ainsi :

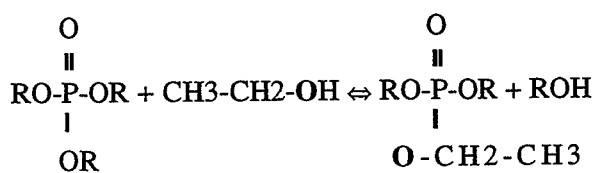


Ces réactions d'équilibre peuvent être prédominantes car elles dépendent des concentrations respectives, dans le milieu, des molécules d'eau et d'alcool (ROH).

Au cours d'une dissolution dans l'eau, c'est bien évidemment vers la droite que ces réactions devraient être déplacées.

Ceci conduirait à avoir dans l'eau, dissociation de l'ester en acide phosphorique et alcool.

Dans l'éthanol, le même type de réaction pourrait avoir lieu qui conduirait à la substitution de l'alcool de l'ester de départ par l'alcool éthylique selon la réaction :



et ceci quels que soient les groupements R

pourvu que la nouvelle formulation soit plus stable vis à vis du milieu.

De la même façon ces équilibres dépendent des concentrations en alcool de départ et en alcool éthylique, fortement majoritaire dans le cas où celui-ci est le solvant.

Le dispersant actif dans l'éthanol serait alors l'ester éthylique de l'acide phosphorique dont l'encombrement stérique serait réduit et le pouvoir dispersant à son image.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons repris les travaux de Le Bars qui apportaient des indications mais pas de certitudes.

Lors du dosage, réalisé à la soude, de l'acide phosphorique et du monoester phosphorique Le Bars avait noté des pKa de première et deuxième acidité

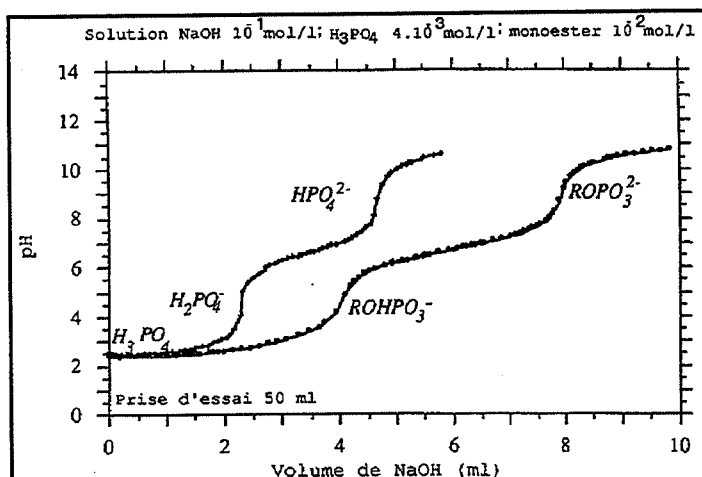


Figure 2 : neutralisation du tensio-actif et de l'acide phosphorique

différents (figure 2).

Toutefois nous avons trouvé dans la littérature des valeurs de ces constantes de dissociation encore différentes de celles trouvées par Le Bars :

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ROH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> bibliographie
pK1	2,5	2,7	2,15
pK2	6,8	7	7,20
pK3	-	-	12,38

Le Bars ne faisait pas état d'une troisième acidité dans son étude car son dosage était arrêté à la valeur de pH = 11.

Nous avons donc refait ce dosage en le poussant plus loin dans la valeur du pH afin de savoir s'il y avait une troisième acidité de l'ester phosphorique.

Le résultat de ce dosage est représenté par la figure 3.

On peut noter que l'ester phosphorique présente deux acidités et non pas trois, ceci démontre qu'il n'y a aucune saponification de l'ester en acide phosphorique et donc que la molécule est stable dans l'eau.

La liaison phosphore oxygène est donc forte avec un caractère covalent prédominant et un caractère ionique faible.

Ce résultat va dans le sens de l'hypothèse de Le Bars sur le mode d'action de l'ester phosphorique.

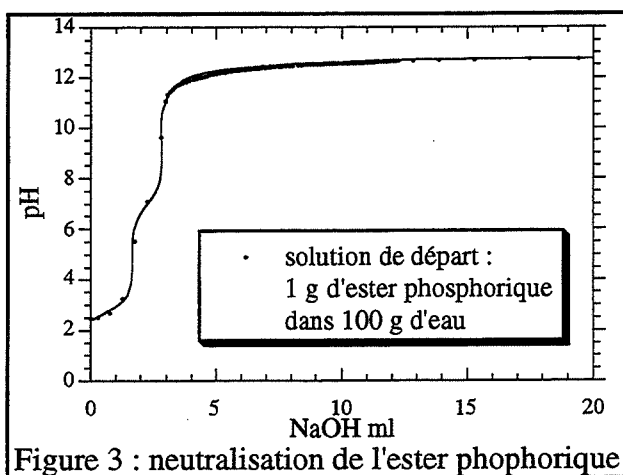


Figure 3 : neutralisation de l'ester phosphorique

### Calcul du facteur de structure

$$F = \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

$$(hkl) = (400)$$

$$Al_{tet}(x) Al_{oct} \left( \frac{8-2x}{3} \right) O_{(4-x)N}(x) = Al \left( \frac{8+x}{3} \right) O_{(4-x)N}(x)$$

$$\left\{ \begin{aligned} F_{O_{2-}} &= (4-x) f_{O_{2-}} \cdot [e]_{O_{2-}} \\ F_{N_{3-}} &= (x) f_{N_{3-}} \cdot [e]_{N_{3-}} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} F_{Al_{tet}^{3+}} &= (x) f_{Al_{tet}^{3+}} \cdot [e]_{Al_{tet}^{3+}} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} F_{Al_{oct}^{3+}} &= (x) f_{Al_{oct}^{3+}} \cdot [e]_{Al_{oct}^{3+}} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} F_{Al_{oct}^{3+}} &= \left( \frac{8-2x}{3} \right) f_{Al_{oct}^{3+}} \cdot [e]_{Al_{oct}^{3+}} \end{aligned} \right.$$

$$[e]_{O_{2-}} = 4(e^{2\pi i(4u)} + e^{2\pi i(4\bar{u})} + e^{2\pi i(1-4u)} + e^{2\pi i(1+4u)} + e^{2\pi i(4u+2)} + e^{2\pi i(2-4u)} + e^{2\pi i(3-4u)} + e^{2\pi i(3+4u)})$$

$$[e]_{O_{2-}} = (1 + 4e^{2\pi i} + 4e^{4\pi i} + 4e^{6\pi i}) \cdot (4e^{2\pi i(4u)} + 4e^{2\pi i(4\bar{u})})$$

$$[e]_{O_{2-}} = 13 \cdot 4 \cdot 2 \cdot \cos(8\pi u) = 104 \cdot \cos(8\pi u) = -104 = [e]_{N_{3-}}$$

$$[e]_{Al_{tet}^{3+}} = 2 + 2e^{2\pi i} + 2e^{4\pi i} + 2e^{6\pi i} = 8$$

$$[e]_{Al_{oct}^{3+}} = 4e^{5\pi i} + 4e^{7\pi i} + 4e^{9\pi i} + 4e^{11\pi i} = -16$$

$$F^2 = [-104((4-x) f_{O_{2-}} + x \cdot f_{N_{3-}}) + \left( \frac{56x-128}{3} \right) f_{Al_{oct}^{3+}}]^2$$



$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	d	N 1s	N 2s	N 2p	O 1s	O 2s	O 2p	Al 1s	Al 2s	Al 2p	N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup>
0,000	$\infty$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	10,000	10,000	10,000
0,050	10,000	0,999	0,961	0,955	0,999	0,971	0,965	1,000	0,992	0,992	9,648	9,728	9,933
0,100	5,000	0,995	0,855	0,835	0,996	0,891	0,869	0,999	0,967	0,967	8,707	8,987	9,734
0,150	3,333	0,988	0,707	0,676	0,991	0,777	0,737	0,997	0,927	0,928	7,449	7,960	9,417
0,200	2,500	0,980	0,546	0,516	0,984	0,638	0,596	0,994	0,874	0,877	6,149	6,823	8,999
0,250	2,000	0,968	0,395	0,377	0,976	0,501	0,465	0,991	0,811	0,817	4,986	5,744	8,504
0,300	1,667	0,955	0,268	0,265	0,966	0,376	0,353	0,987	0,741	0,750	4,038	4,798	7,955
0,350	1,429	0,940	0,169	0,182	0,954	0,268	0,262	0,983	0,666	0,680	3,307	4,015	7,377
0,400	1,250	0,922	0,097	0,121	0,940	0,182	0,191	0,978	0,589	0,609	2,766	3,390	6,789
0,450	1,111	0,903	0,047	0,079	0,925	0,115	0,137	0,972	0,513	0,540	2,373	2,904	6,212
0,500	1,000	0,882	0,015	0,049	0,909	0,066	0,097	0,965	0,440	0,475	2,092	2,532	5,658
0,600	0,833	0,837	-0,013	0,016	0,873	0,009	0,045	0,950	0,309	0,357	1,745	2,035	4,660
0,700	0,714	0,789	-0,017	0,002	0,833	-0,013	0,018	0,933	0,202	0,261	1,554	1,749	3,834
0,800	0,625	0,738	-0,010	-0,004	0,791	-0,016	0,004	0,914	0,121	0,185	1,432	1,575	3,181
0,900	0,556	0,686	-0,002	-0,005	0,747	-0,012	-0,002	0,893	0,063	0,128	1,335	1,458	2,683
1,000	0,500	0,634	0,006	-0,005	0,702	-0,005	-0,005	0,871	0,025	0,087	1,247	1,366	2,312
1,100	0,455	0,584	0,011	-0,005	0,656	0,002	-0,005	0,847	0,001	0,056	1,161	1,286	2,036
1,200	0,417	0,535	0,015	-0,004	0,612	0,008	-0,005	0,822	-0,011	0,035	1,076	1,210	1,834
1,300	0,385	0,490	0,017	-0,003	0,569	0,013	-0,005	0,797	-0,016	0,020	0,993	1,135	1,683
1,400	0,357	0,446	0,018	-0,003	0,527	0,016	-0,004	0,770	-0,016	0,010	0,912	1,061	1,568
1,500	0,333	0,406	0,018	-0,002	0,487	0,018	-0,004	0,743	-0,013	0,003	0,834	0,989	1,479

**Méthode de calcul de la composition du composite**

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \text{ où } N \text{ représente le nombre d'atomes par maille unitaire, } x_n,$$

$y_n, z_n$  représentent les coordonnées des atomes,  $h, k, l$  sont les indices de Miller du plan de diffraction considéré, et  $f_n$  est le facteur de diffusion atomique,  $f_n$  dépend de la nature de l'atome et de  $\Theta$ .

En réalité l'intensité intégrée d'un pic de diffraction dépend de bien d'autres paramètres :

$$I = F^2 \cdot p \cdot (LP) A \cdot e^{-2M}$$

$F^2$  est le facteur de structure multiplié par son complexe conjugué car il comporte une composante imaginaire.

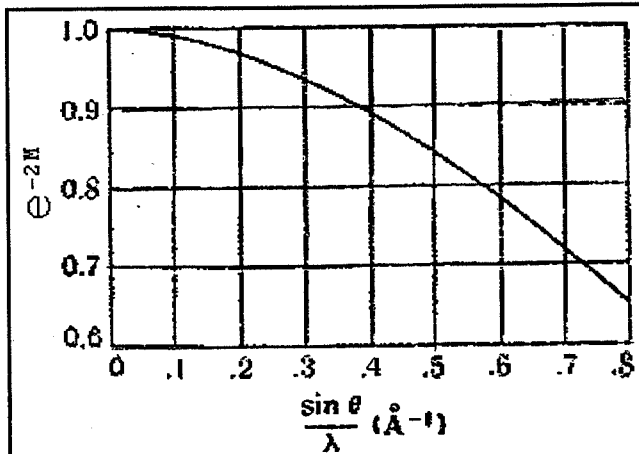


Figure 4 : évolution du facteur de température pour le fer à 20 °C en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

$p$  est le facteur de multiplicité qui traduit le nombre de plans appartenant à la même famille de diffraction, c'est-à-dire de même distance interréticulaire, par exemple dans le système cubique, le plan (400) est identique aux plans (040) et (004), mais aussi aux plans  $(\bar{4}00), (0\bar{4}0)$  et  $(00\bar{4})$ .

La multiplicité de ce plan est donc 6, elle est toujours la même pour ce plan de diffraction nous n'en avons donc pas tenu compte.

Le facteur de Lorentz-Polarisation s'écrit différemment si on ne s'intéresse qu'aux

intensités du sommet du pic, il devient :  $LP = \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{\sin^2 \Theta}$

Le facteur d'absorption  $A$  a lui aussi été négligé après que nous ayons simulé les coefficients d'absorption pour des AlONs de stoechiométrie très différentes :

$$A \propto \left(\frac{8+x}{3}\right)^0 (4-x)^N(x)$$

pour  $x = 0,26, \delta = 0,0176 \mu\text{m}^{-1}$ , pour  $x = 0,35, \delta = 0,0177 \mu\text{m}^{-1}$ , pour  $x = 0,46, \delta = 0,0178 \mu\text{m}^{-1}$ .

$e^{-2M}$  est le facteur de température, il rend compte de la vibration thermique des atomes, nous l'avons négligé également en considérant avoir travaillé systématiquement à la même température ; sa variation en fonction de  $\Theta$  affecte d'ailleurs relativement peu notre étalonnage étant donné l'ordre de grandeur du possible déplacement du pic selon la stoechiométrie de l'AlON.

Le calcul du facteur de diffusion atomique  $f_n$  a été réalisé à partir de tables qui permettent de calculer ce facteur de diffusion pour des ions à partir de données relatives au remplissage des orbitales atomiques (AZA).

Notons que ces tables ne sont pas expérimentales mais empiriques et censées représenter la diffusion d'un ion isolé.

Des auteurs ont envisagé de regrouper ce même type de données pour des orbitales moléculaires hybridées (avec par conséquent une composante directionnelle d'une liaison covalente) mais ces tables-ci sont très incomplètes et ne s'appliquent qu'à quelques cas définis.

Nous avons par ailleurs approximé nos calculs à une structure spinelle idéale (sans distorsion) où les sites tétraédriques seraient complets et où les sites octaédriques contiendraient les lacunes, les ions oxygène et azote se substituant de manière aléatoire.

Willems note, quant à ses travaux en diffraction neutronique, que ce modèle structural n'est pas suffisant pour décrire le système car ses calculs d'approche par déconvolution laissent percevoir que les seules interactions coulombiennes ne permettent pas une modélisation parfaite.

Ceci rend compte très certainement d'un caractère covalent des liaisons plus marqué.

Les facteurs de diffusion atomique ont été introduits dans le calcul par le biais de leur régression polynomiale en fonction de  $\Theta$ .

Les facteurs de structure ont été calculés à partir des positions de chaque élément.

La correction pour chaque mesure a été apportée par la multiplication, à la valeur d'intensité intégrée, du rapport des facteurs correctifs décrits s'appliquant à la poudre d'AION d'étalonnage sur ceux s'appliquant à l'AION du composite à doser.

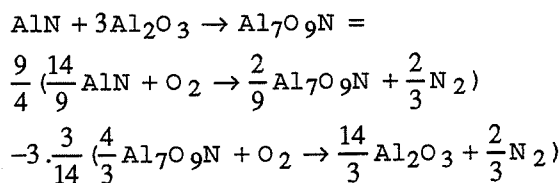
### Enrichissement in situ en azote

Cet enrichissement manifeste du mélange en AlN peut trouver son explication grâce aux données thermodynamiques dont nous disposons sur le système.

Willems et Dörner proposent des diagrammes d'Ellingham constitués des enthalpies libres standards de réaction données pour une mole d'oxygène (WIL92) (DÖR79). En effet la réactivité du système est fonction en grande partie des pressions partielles d'oxygène, d'azote et de monoxyde de carbone, puisque l'ensemble de ces réactions est réalisé en présence de graphite.

Dans un four à éléments chauffants en graphite, le point A (figure 5 ) représente le point d'équilibre entre les espèces CO, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, à plus haute température, l'équilibre entre le graphite et le monoxyde de carbone devient prédominant.

Lorsque la température T<sub>c</sub> est atteinte, point B, l'AlON devient stable et se forme par réaction à l'état solide entre AlN et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en effet l'enthalpie libre standard de réaction est alors nulle.

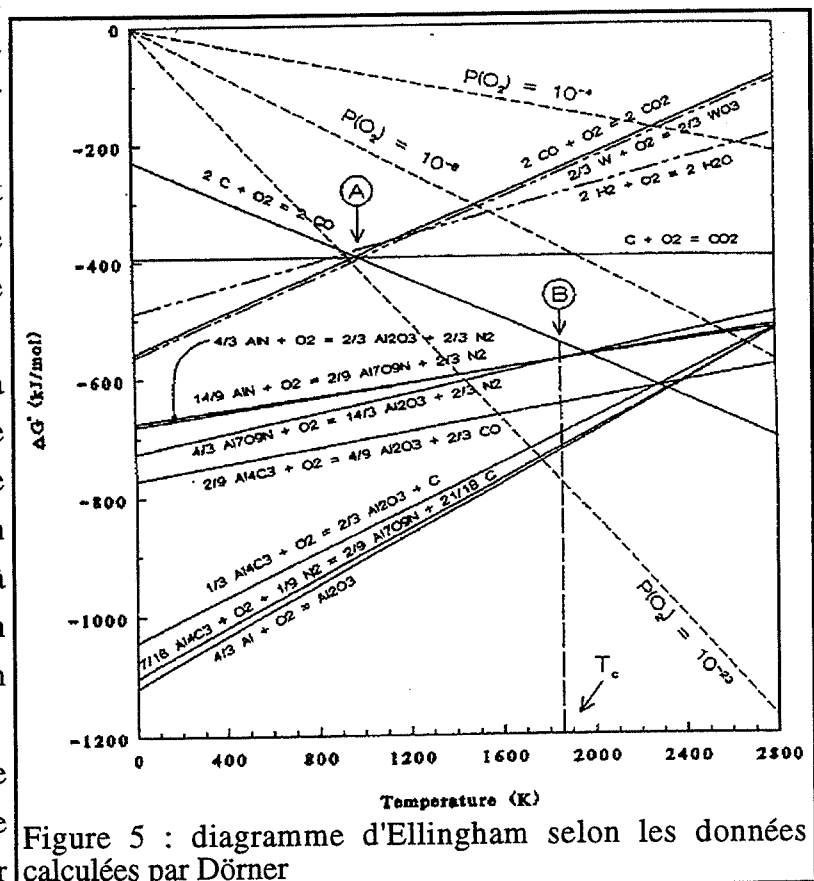


Mais du fait de l'appauvrissement de l'atmosphère en oxygène, les réactions ci-dessus sont déplacées vers la gauche.

L'AlON se forme de plus en plus par nitruration de l'alumine alors que de l'AlN se crée par "désoxygénation" de l'AlON, lorsque l'équilibre est atteint entre la formation du monoxyde de carbone et celle de l'oxydation de l'AlN.

Ce processus aboutit dans la réalité à un enrichissement de l'AlON en azote en fonction de la température car travailler en atmosphère statique revient à appauvrir l'enceinte du four en oxygène au profit de la réaction de nitruration.

Ce phénomène amène à faire évoluer les enthalpies de réaction, on obtient leur



nouvelle valeur en leur soustrayant celle préfigurée par les droites en pointillés relatives à diverses pressions partielles en oxygène. Cela équivaut en somme à prendre ces droites comme nouvel axe des abscisses et peut donc modifier même jusqu'au signe de l'enthalpie de réaction pour rendre celle-ci thermodynamiquement impossible.

Des conditions où l'enceinte serait parfaitement isolée sont difficiles à réunir c'est pourquoi, comme dans le cas où l'on travaille sous balayage de gaz, la pression d'oxygène présentera une valeur basse limite, cette limite étant relative à l'étanchéité du four.

L'équilibre de réaction ne pouvant plus être atteint du fait d'un renouvellement de l'atmosphère, les réactions sont poussées beaucoup plus loin et la stoechiométrie de l'oxynitride formé dépend des conditions réelles de la réaction.

La nitruration in situ explique donc la modification avérée de la formulation de la phase AION.

# Annexe du chapitre 3

## Mélanges frittés sous pression de gaz

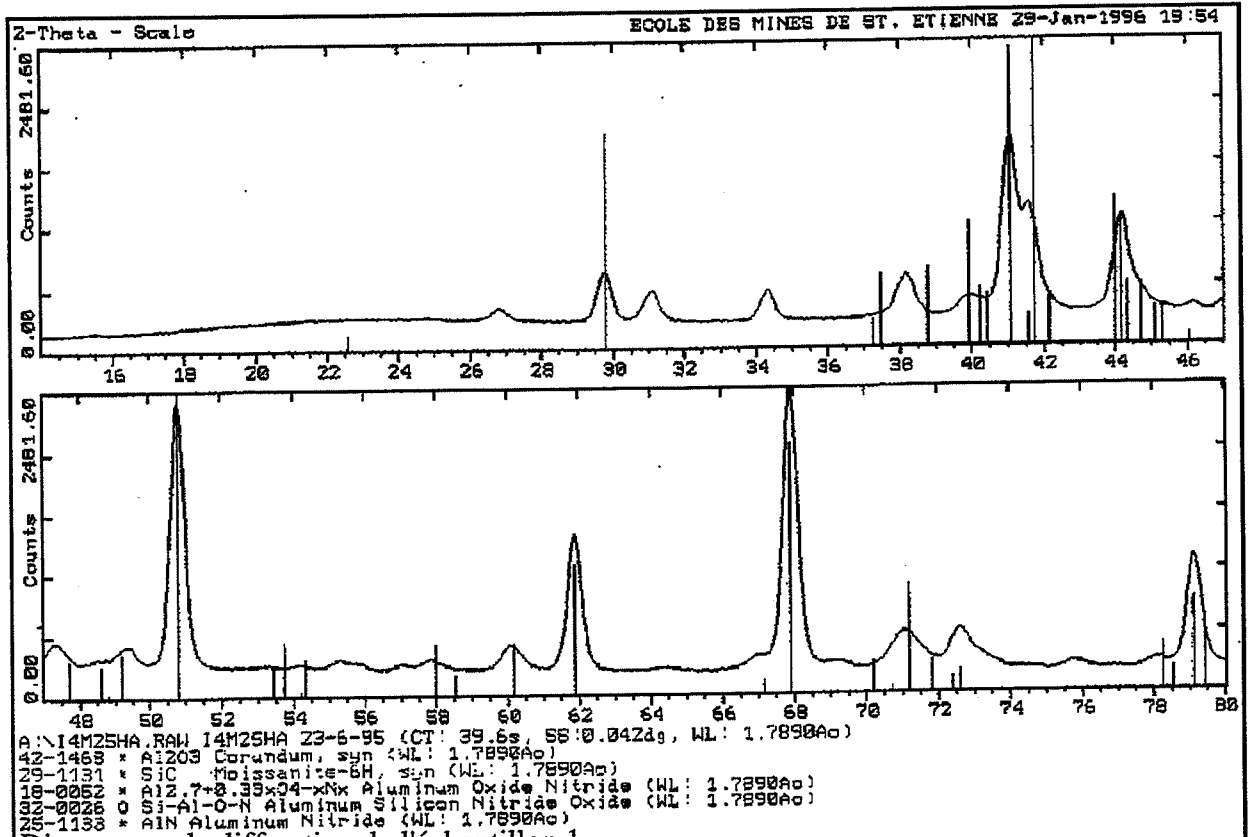


Diagramme de diffraction de l'échantillon 1

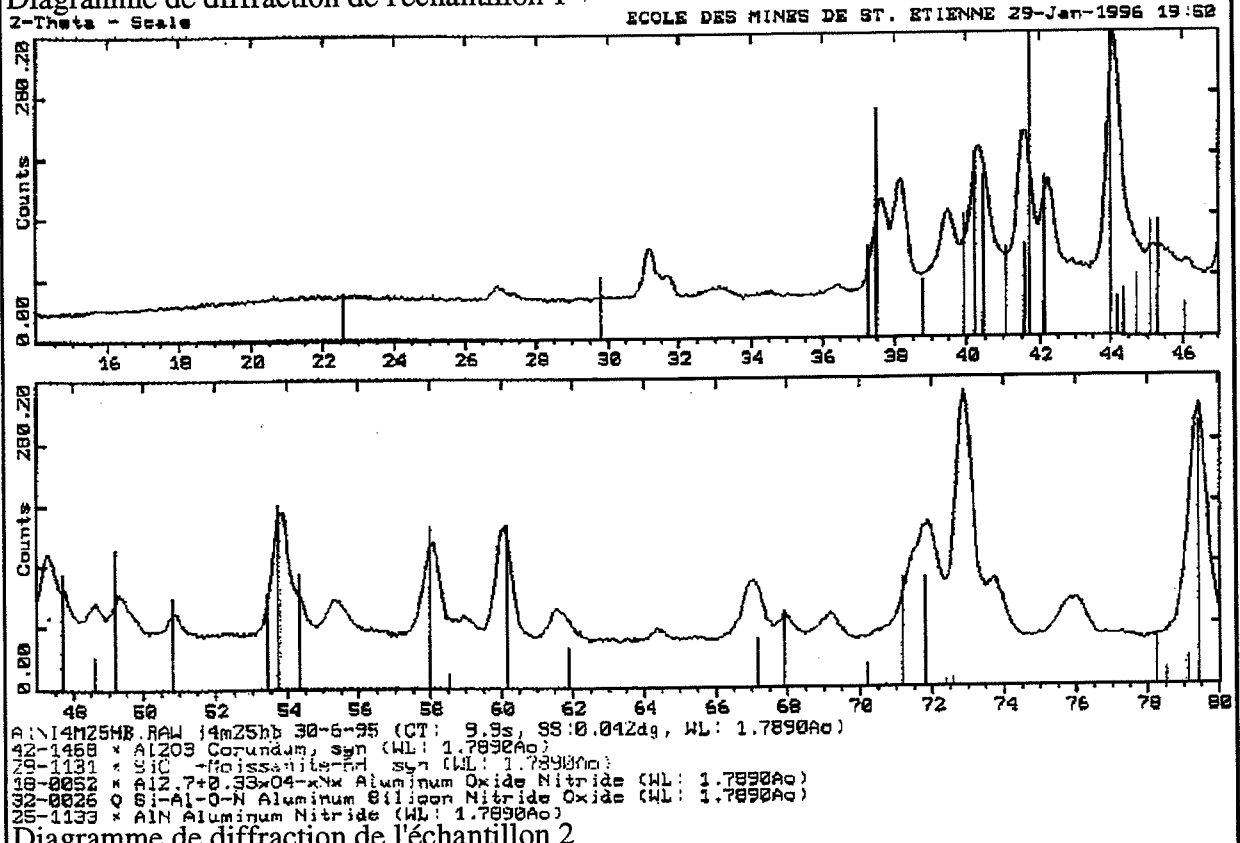
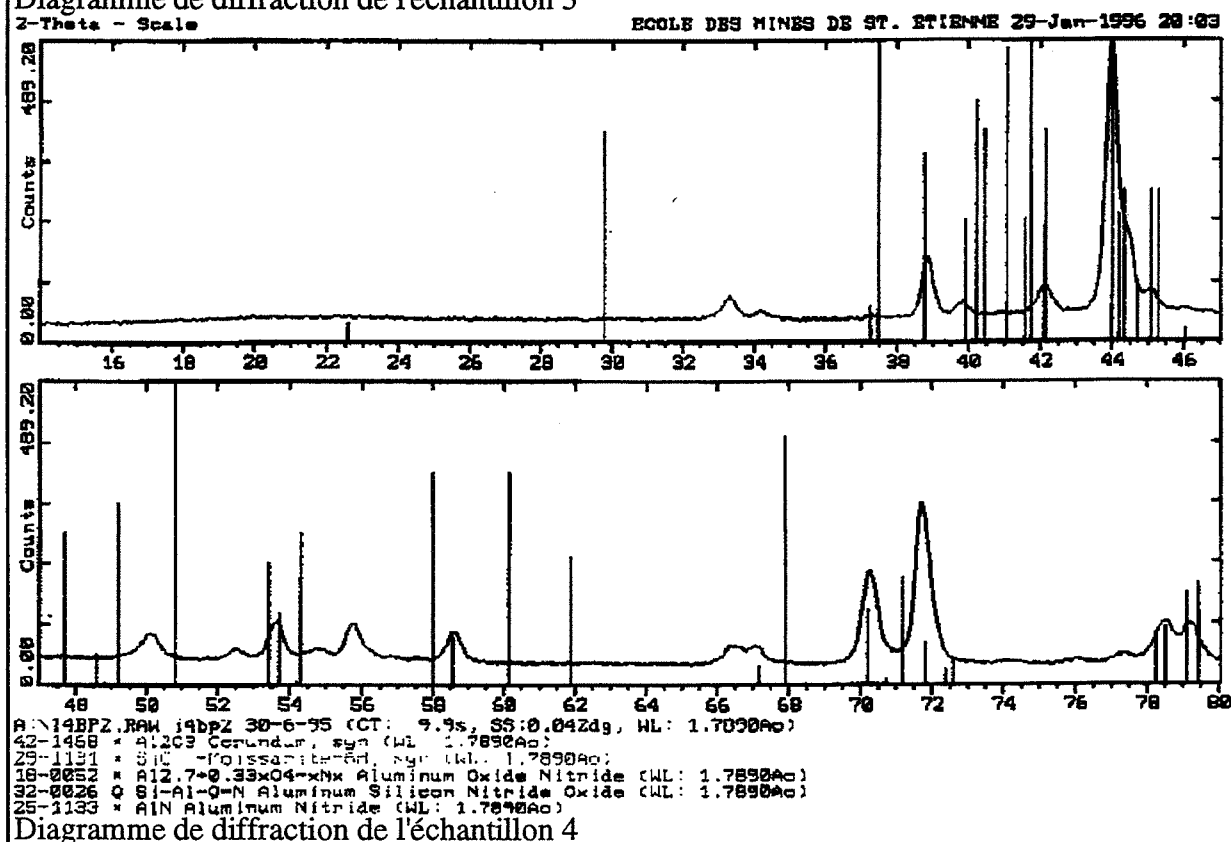
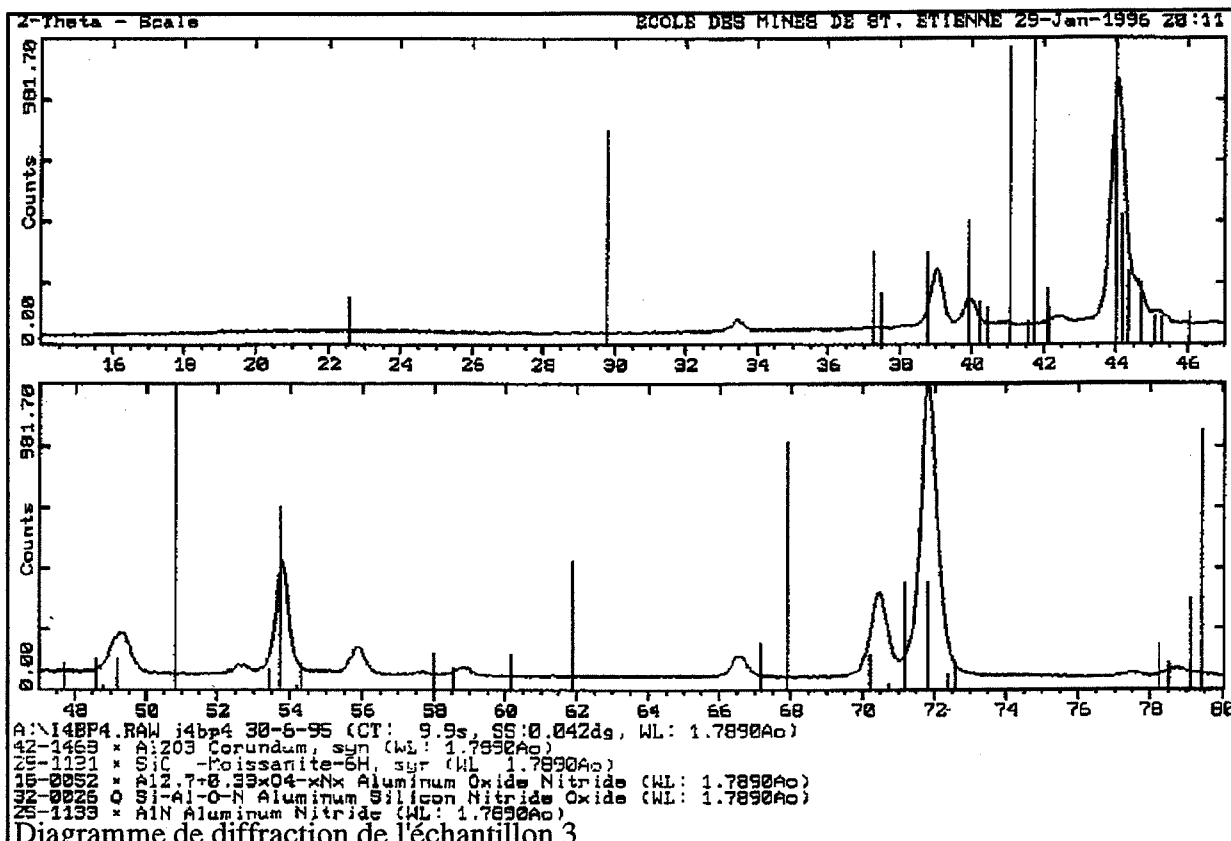


Diagramme de diffraction de l'échantillon 2



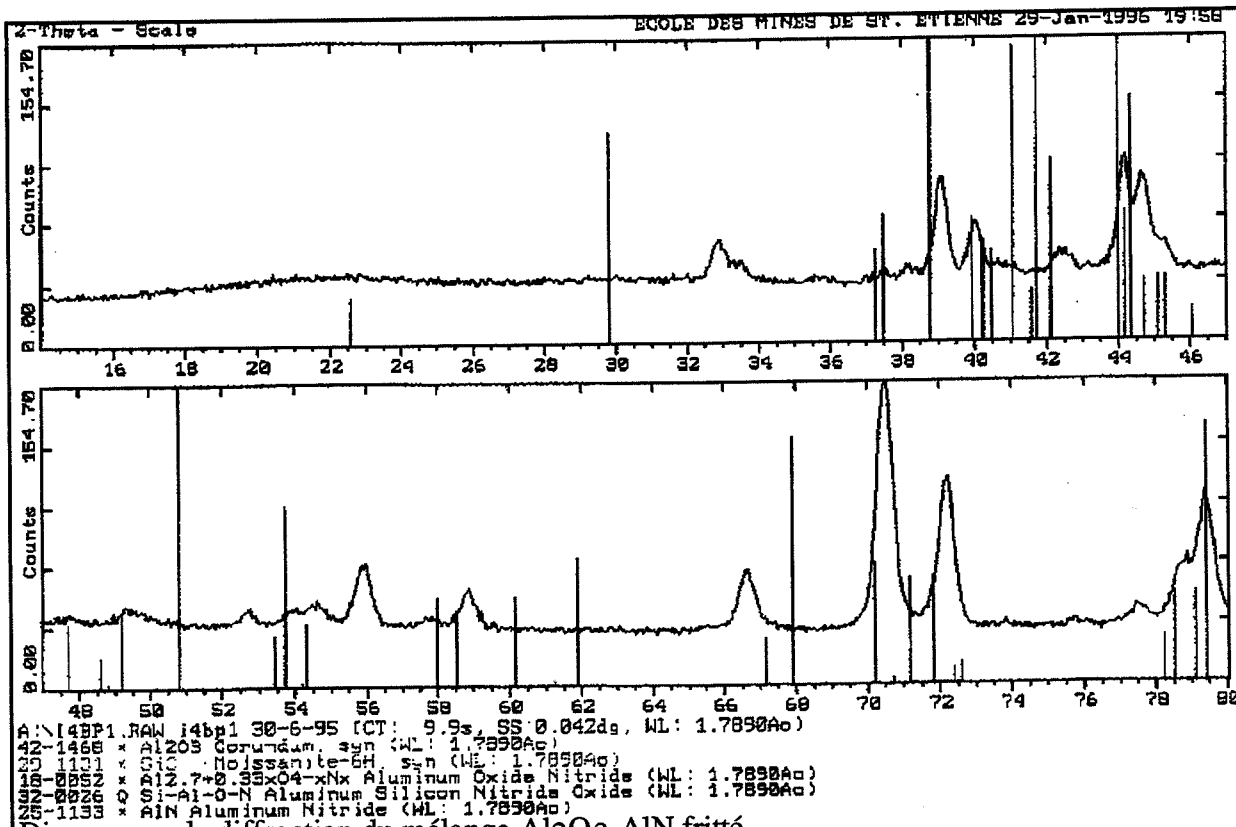


Diagramme de diffraction du mélange Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN fritté

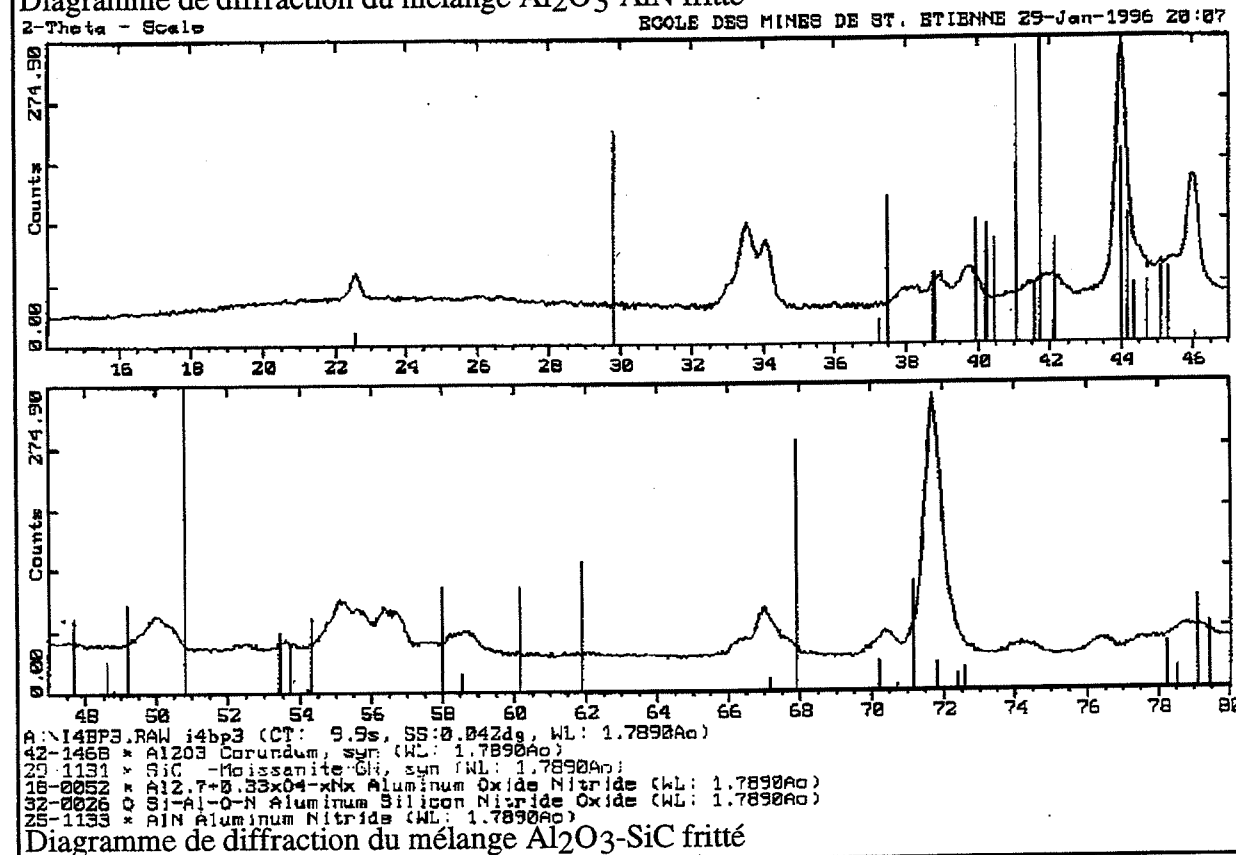
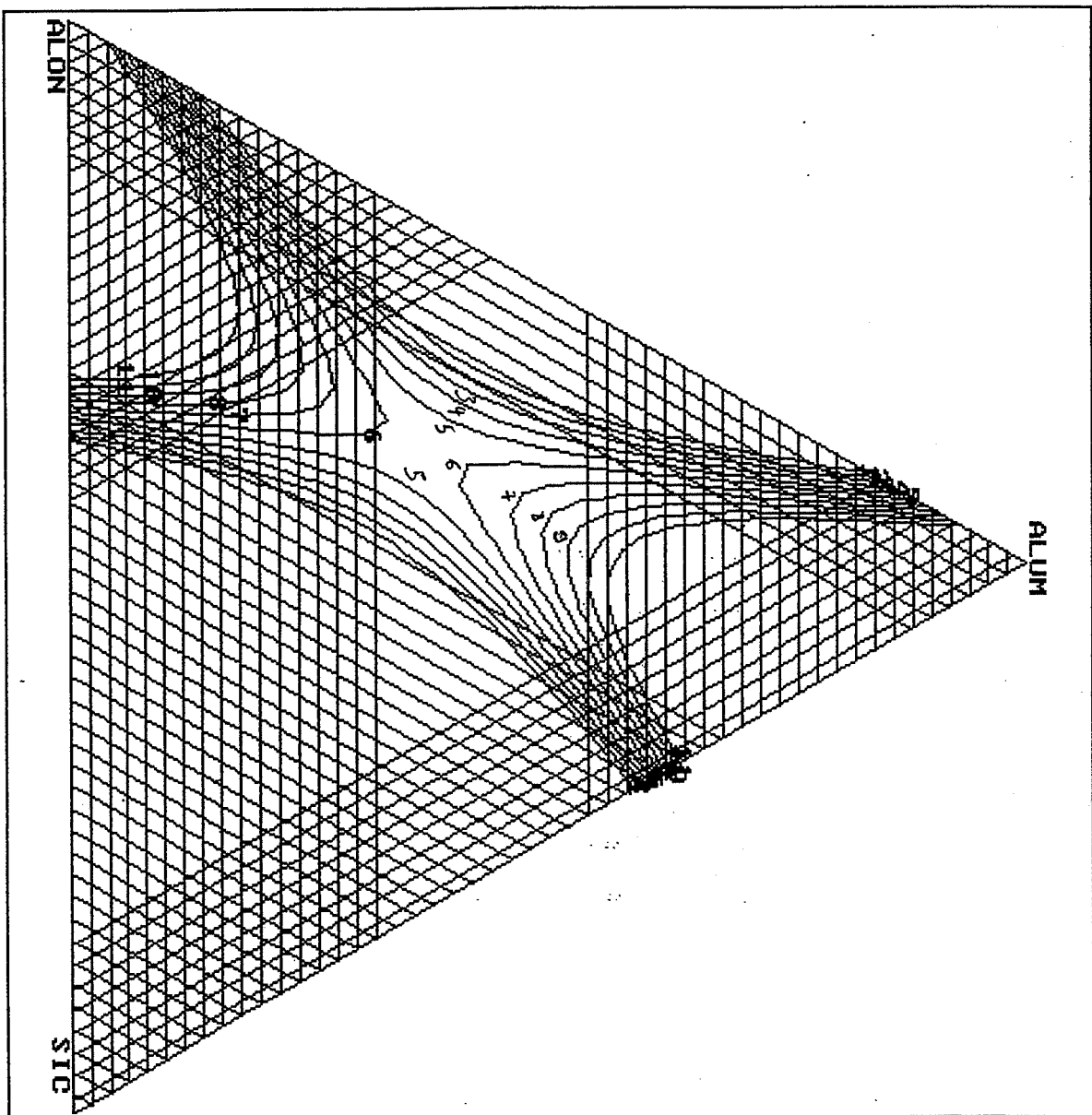


Diagramme de diffraction du mélange Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC fritté



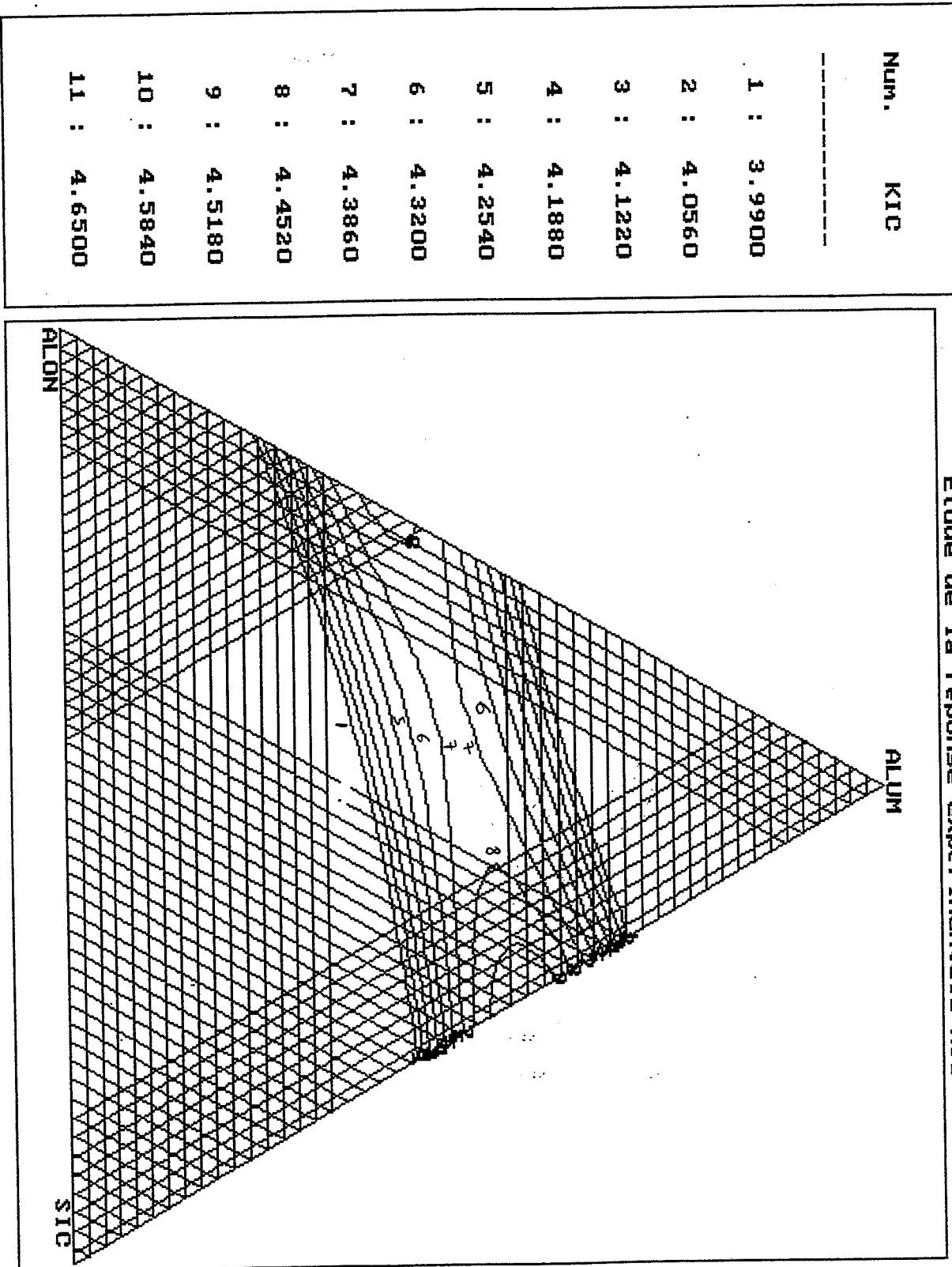
**modèle du module de rupture, plaquettes de 3  $\mu\text{m}$**

Num.	SIGM
1 :	263.00
2 :	309.00
3 :	355.00
4 :	401.00
5 :	447.00
6 :	493.00
7 :	539.00
8 :	585.00
9 :	631.00
10 :	677.00
11 :	723.00



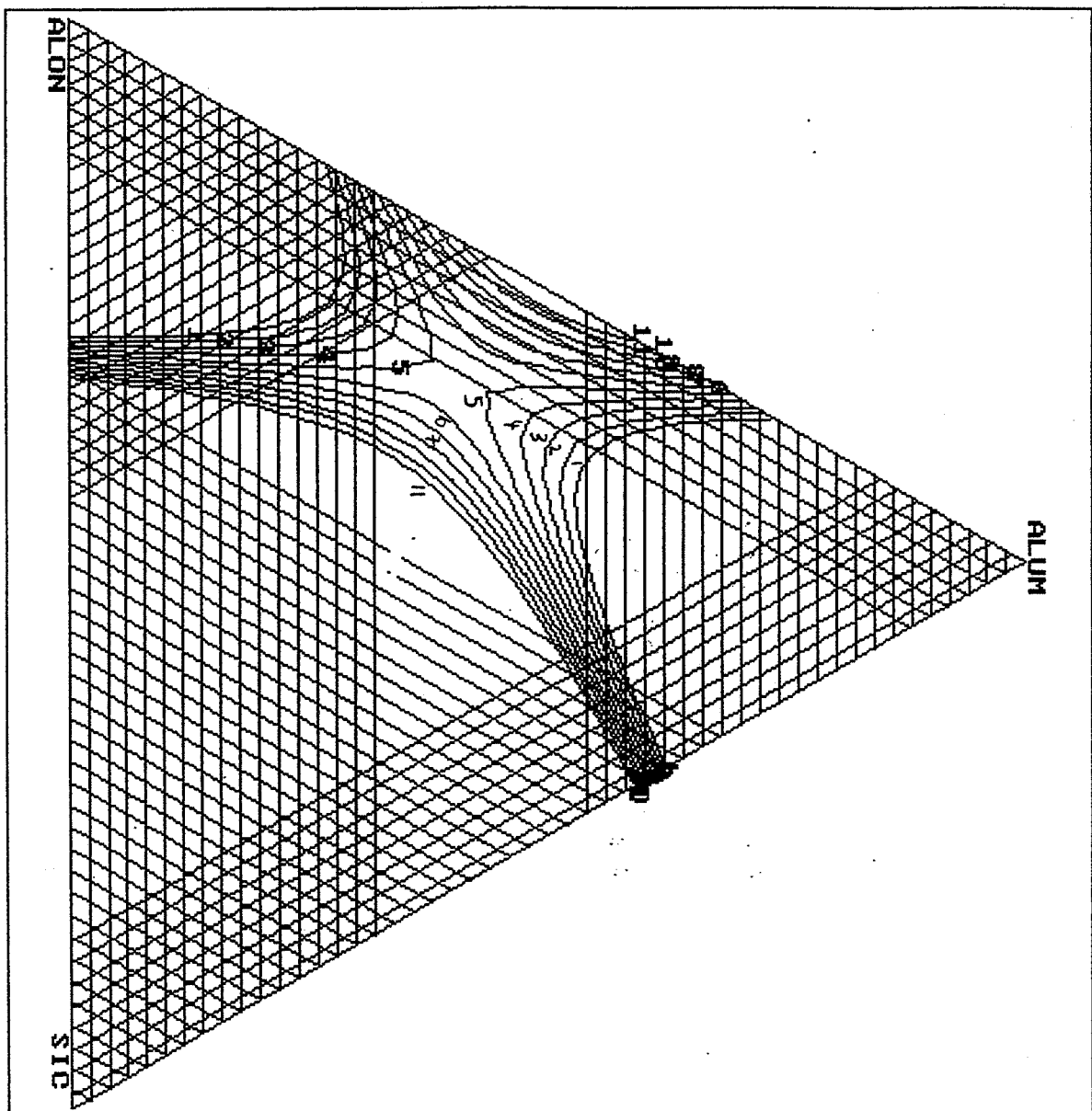
**modèle de la ténacité, plaquettes de 3 µm**

Etude de la réponse expérimentale KIC



**modèle de la dureté, plaquettes de 3 µm**

Num.	HU
1 :	1659.00
2 :	1686.80
3 :	1714.60
4 :	1742.40
5 :	1770.20
6 :	1798.00
7 :	1825.80
8 :	1853.60
9 :	1881.40
10 :	1909.20
11 :	1937.00



Etude de la réponse expérimentale HU

- (AZA) 153**  
AZAROFF L.A., KAPLOW R., KATO N., WEISS R.J., WILSON A.J.C. et YOUNG R.A.  
"X-Ray Diffraction"  
Ed. Mc Graw-Hill Book Company
- (CHA81) 145**  
CHANTIKUL P., ANSTIS G.R. LAWN B.R. et MARSHALL D.B.  
"A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Toughness : I  
Strength Method"  
J. Am. Ceram. Soc., vol. 64, [9], (1981), 533-538
- (DÖR79) 155**  
DÖRNER P., GAUCKLER J.L., KRIEG H., LUKAS H.L., PETZOW G. et WEISS J.  
"On the Calculation and Representation of Multicomponent Systems"  
CALPHAD 3, (1979), 241-257
- (EVA76) 144**  
EVANS A.G. et CHARLES E.A.  
"Fracture Toughness Determination by Indentation"  
J. Am. Ceram. Soc., vol. 59, [7-8], (1976), 371-372
- (LAU87) 144**  
LAUGIER M.T.  
"New Formula for Indentation Toughness in Ceramics"  
J. Mater. Sci. Letters, [6], (1987), 355-356
- (LAW80) 144**  
LAWN B.R., EVANS A.G. et MARSHALL D.P.  
"Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics : The Median/Radial Crack System"  
J. Am. Ceram. Soc., vol. 63, [9-10], (1980), 574-581
- (LEB92) 148**  
LE BARS N.  
"Relation entre la Structure des Couches Adsorbées, l'Etat de Dispersion et les  
Propriétés Rhéologiques dans les Suspensions concentrées de Poudres Céramiques"  
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans en Sciences Physiques, (1992)
- (NII82) 144**  
NIIHARA K., MORENA R. et HASSELMAN D.P.H.  
J. Mater. Sci. Letters, [1], (1982), 13-16
- (PER91) 148**  
PERRIN J.M.  
"Propriétés de Surfaces d'Alumines : Influence d'Impuretés Minérales, du Broyage et  
de Traitements Thermiques. Relation avec l'Adsorption de Polymères"  
Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, (1991)
- (PON91) 147**  
PONTHIEU E., LECLERCQ L., BECHARA R. et GRIMBLOT J.  
"Proposal of a Composition Model for Commercial AlN Powders"  
J. Euro. Ceram. Soc., 8, (1991), 233-241
- (WIL92) 155**  
WILLEMS R.  
"Preparation and Properties of Translucent  $\gamma$ -Aluminium Oxynitride"  
PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, (1992)





## RESUME

Les outils de coupe céramiques permettent, par l'augmentation des vitesses de coupe, l'amélioration des rendements d'usinage. Ce travail a consisté à développer un composite à matrice alumine 80- oxynitride d'aluminium 20vol.% renforcé par du carbure de silicium sous deux morphologies : poudre et plaquette. Les études ont porté sur les améliorations du procédé de fabrication et l'évaluation du comportement en frottement et en coupe d'un acier dur (Z38CDV5) et un superalliage base nickel (INCONEL 718)

Outre l'intérêt de la formation in situ de l'oxynitride d'aluminium (réaction alumine-nitride d'aluminium) au cours du frittage sur la densification finale, il est montré qu'une homogénéisation par attrition conduit à un certain renforcement de la matrice. Les propriétés mécaniques du matériau à poudre optimisé sont maintenues jusqu'à 1000°C. Concernant le composite à plaquettes, on observe une réactivité identique à celle du composite à poudre, mais à une température plus basse. On obtient les valeurs maximales de ténacité ( $7\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) pour un diamètre moyen de  $8\mu\text{m}$  et une teneur en plaquettes de 20 vol.%. La combinaison des deux morphologies de renfort conduit à un matériau de ténacité équivalente à celle du composite contenant de la poudre de SiC.

Dans les conditions de frottement testées (faible pression), l'usure des composites face à l'acier est négligeable; face à l'Inconel l'usure n'est plus négligeable : l'utilisation d'une poudre très fine ( surface spécifique =  $15\text{m}^2/\text{g}$ ) de SiC n'est pas favorable, et un taux d'oxynitride de 20 vol.% ne doit pas être dépassé. Les essais de coupe, réalisés à l'Ecole Centrale de Nantes, Laboratoire Matériaux, montre l'intérêt des composites renforcés par la poudre pour le tournage d'aciers de haute dureté.

### MOTS-CLES :

composite, céramique

alumine, oxynitride d'aluminium, carbure de silicium

renforcement, usinage, frottement