



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de céramiques composites carbonitrure de titane-zircone

Eric Barbier

► **To cite this version:**

Eric Barbier. Elaboration et caractérisation de céramiques composites carbonitrure de titane-zircone. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1991. Français. NNT: . tel-01774375

HAL Id: tel-01774375

<https://hal.science/tel-01774375>

Submitted on 23 Apr 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUEES
de LYON

N° d'ordre : 53 TD

THESE

présentée par

Eric BARBIER

Ingénieur de l'I.S.I.M. (Montpellier)

DOCTEUR en GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

*Elaboration et caractérisation de céramiques
composites carbonitruure de titane-zircone*

soutenue à Saint-Etienne le 20 Mars 1991

Composition du jury :

Monsieur	BAUMARD J.F	Président
Messieurs	FANTOZZI G.	Examineur
	SERVOIN J.L.	Examineur
	THEVENOT F.	Examineur
	BOUSSUGE M.	Rapporteur
	PASTOR H.	Rapporteur

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUEES
de LYON

N° d'ordre : 53 TD

THESE

présentée par

Eric BARBIER

Ingénieur de l'I.S.I.M. (Montpellier)

DOCTEUR en GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

*Elaboration et caractérisation de céramiques
composites carbonitrure de titane-zircone*

soutenue à Saint-Etienne le 20 Mars 1991

Composition du jury :

Monsieur	BAUMARD J.F.	Président
Messieurs	FANTOZZI G.	Examineur
	SERVOIN J.L.	Examineur
	THEVENOT F.	Examineur
	BOUSSUGE M.	Rapporteur
	PASTOR H.	Rapporteur



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. Philippe SAINT RAYMOND
Directeur délégué à la recherche : M. Michel DARRIEULAT
Directeur des études et de la formation : M. Jean-Pierre LOWYS
Secrétaire général : M. Jean.Claude PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Matériaux
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHAILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales)
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)



A ma mère,

**Sans l'amour, le dévouement et l'abnégation dont elle a fait
preuve pour élever ses enfants ce travail n'aurait pu exister.**



Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne dans le département Matériaux au sein de l'équipe Céramiques Spéciales dirigée par M. François THEVENOT, directeur de recherche. Je le remercie vivement pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et prodigué ses encouragements.

MERCI à

Monsieur BAUMARD, Professeur à l'ENSCI de Limoges, d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury,

Messieurs FANTOZZI, Professeur à l'INSA de Lyon et SERVOIN, Professeur à l'ESEM d'Orléans, pour leur participation au jury,

Messieurs PASTOR, Directeur des laboratoires du CERMEP et BOUSSUGE, ingénieur au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, pour l'attention et la perspicacité avec lesquelles ils se sont acquittés de leur rôle de rapporteur,

l'ensemble du jury pour le vif intérêt qu'il a porté à ce travail,

Patrice et Dominique pour les nombreux échanges scientifiques et les rapports amicaux que nous avons eus,

toute l'équipe des futurs ou déjà docteurs qui ont également contribué au bon déroulement de ma thèse, par leur aide, leurs conseils ou tout simplement par l'ambiance amicale qu'ils ont fait régner au sein du groupe.

Gaby, René et Paul tant pour leur aide technique que pour leur sympathie.

Je remercie Marie-Claude pour son aide dans les domaines de l'intendance et la logistique. Je lui dois également la dactylographie irréprochable de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	5
I-1 - Le carbonitride de titane	5
<i>I-1-1 - Structure cristallographique et propriétés</i>	
<i>I-1-2 - Synthèse du carbonitride de titane</i>	
<i>I-1-3 - Applications</i>	
I-2 - La zircone	7
<i>I-2-1 - Structure cristallographique</i>	
<i>I-2-2 - Les mécanismes de renforcement</i>	
II - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	19
II-1 - Caractérisation des poudres	19
<i>II-1-1 - Granulométrie</i>	
<i>II-1-2 - Microscopie électronique à balayage</i>	
<i>II-1-3 - Cristallographie</i>	
<i>II-1-4 - Fluorescence X</i>	
II-2 - Préparation des poudres	22
II-3 - Compression à chaud	23
II-4 - Caractérisation des échantillons frittés	26
<i>II-4-1 - Dosage de la quantité de phase monoclinique</i>	
<i>II-4-2 - Mesure des densités</i>	
<i>II-4-3 - Usinage et polissage</i>	
<i>II-4-4 - Résistivité électrique</i>	
<i>II-4-5 - Contrainte de rupture en flexion</i>	
<i>II-4-6 - Ténacité</i>	
<i>II-4-7 - Dureté</i>	
<i>II-4-8 - Résistance aux chocs thermiques</i>	
II-5 - Méthodologie de la recherche expérimentale	35
<i>II-5-1 - Introduction</i>	
<i>II-5-2 - Définitions</i>	
<i>II-5-3 - Matrices factorielles</i>	
<i>II-5-4 - La méthodologie appliquée aux mélanges</i>	
III - ETUDE DES PROPRIÉTÉS DE TIC_{1-X} NX-ZRO₂	55

III-1 - Elaboration des composites	55
<i>III-1-1 - Caractéristiques des poudres de départ</i>	
<i>III-1-2 - Préparation des poudres</i>	
<i>III-1-3 - Frittage des composites</i>	
<i>III-1-4 - Microstructures</i>	
<i>III-1-5 - Conclusion du § III-1</i>	
III-2 - Propriétés mécaniques dans le pseudo-ternaire	87
<i>III-2-1 - Stabilité de la phase quadratique de ZrO₂</i>	
<i>III-2-2 - Contraintes de rupture en flexion</i>	
<i>III-2-3 - Tenacité à la rupture</i>	
<i>III-2-4 - Dureté VICKERS</i>	
<i>III-2-5 - Conclusion du chapitre III-2</i>	
III-3 - Conclusion au chapitre III	105
IV - OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	111
IV-1 - Introduction	111
IV-2 - Evolution des propriétés en fonction du type de zircon	111
<i>IV-2-1 - Etude en fonction de la quantité en stabilisant</i>	
<i>IV-2-2 - Etude en fonction de la surface spécifique</i>	
IV-3 - Optimisation du cycle de frittage sous pression	116
<i>IV-3-1 - Introduction</i>	
<i>IV-3-2 - Choix de la matrice et des facteurs</i>	
<i>IV-3-3 - Discussion des résultats</i>	
<i>IV-3-4 - Conclusion du § IV-3</i>	
IV-4 - Résistance aux chocs thermiques	126
<i>IV-4-1 - Introduction</i>	
<i>IV-4-2 - Rappels théoriques</i>	
<i>IV-4-3 - Résultats expérimentaux et discussions</i>	
IV-5 - Conclusion du chapitre IV	135
V - RESISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DANS LE SYSTEME TiCN-ZrO₂	143
V-1 - Introduction	143
V-2 - Rappels théoriques	143
<i>V-2-1 - Comportement aux bornes</i>	
<i>V-2-2 - Méthodes du milieu effectif</i>	
V-3 - Résultats expérimentaux et discussion	151

V-4 - Conclusion du chapitre V	160
CONCLUSION GÉNÉRALE	163
ANNEXE	167
A-I - Avant-propos	167
A-II - Le diborure de zirconium, ZrB_2	167
A-III - Elaboration de ZrB_2-ZrO_2	170
<i>A-III-1 - Caractéristiques des poudres de départ</i>	
<i>A-III-2 - Mélange et compression à chaud des poudres</i>	
<i>A-III-3 - Discussion</i>	
A-IV - Conclusion	174



INTRODUCTION

Grâce à leurs propriétés remarquables à haute température, à leur inertie chimique, ainsi qu'à leur résistance à l'usure qu'elles combinent souvent avec d'autres atouts (faible conductivité thermique et coefficient de dilatation ...) les céramiques prennent une place croissante dans le développement des techniques.

Cependant, une expansion plus large des matériaux céramiques est liée à la résolution du problème de leur fragilité. Ce caractère inhérent aux céramiques et dépendant directement des propriétés déjà citées ne pourra être totalement éliminé. Néanmoins, la résistance à la rupture et la ténacité des céramiques peuvent être améliorées par l'optimisation des processus de fabrication visant à diminuer la taille des défauts critiques, mais aussi par des solutions plus originales comme la dispersion d'une seconde phase céramique (particules ou fibres).

Le renforcement des céramiques par des particules de zircono a prouvé son efficacité dans de nombreuses circonstances (renforcement de l'alumine, la mullite, Si_3N_4 et des SiAlON) et suscité une somme considérable de travaux souvent restreints au cas de l'alumine - zircono.

D'un autre côté, TiC , TiN et plus récemment Ti(C,N) ont attiré l'attention du monde scientifique et des industriels pour leurs excellentes propriétés intrinsèques (dureté, conductivité thermique et électrique ...). Toutefois, ces matériaux ne sont utilisés dans bien des cas qu'en association avec d'autres ou sous forme de revêtements obtenus par CVD ou PVD pour des outils de coupe. En effet, les carbonitrures possèdent des propriétés mécaniques beaucoup trop faibles lorsqu'ils sont utilisés comme phase pure ou comme pièce massive pour être employés dans l'industrie.

Il était donc intéressant d'effectuer un travail de recherche permettant d'étudier comment appliquer la technique déjà éprouvée du renforcement par la zircono à Ti(C,N) .

Les divers mécanismes de renforcement envisagés sont abordés dans le chapitre premier à l'occasion de quelques rappels bibliographiques au sujet de ZrO_2 et de Ti(C,N) .

Le second chapitre consacré à la description des appareils utilisés et des méthodes de caractérisation, apporte également des précisions sur la méthodologie de la recherche expérimentale qui nous a permis d'étudier le renforcement par ZrO_2 de la solution solide $Ti(C,N)$ de TiC jusqu'à TiN sur la base d'un nombre limité d'expériences. L'optimisation des paramètres du cycle de frittage a été aussi rendue plus aisée par l'utilisation de la méthodologie.

La description du processus d'élaboration et la recherche du meilleur composite $Ti(C,N)-ZrO_2$ est effectuée dans le chapitre 3, tandis que le quatrième chapitre traite l'optimisation du cycle de frittage sous charge pour le meilleur composite.

Dans le cinquième chapitre nous évoquerons l'étude réalisée sur la résistivité des composites étudiés.

Enfin dans l'annexe nous traitons le système ZrB_2-ZrO_2 et nous décrivons les problèmes rencontrés lors de l'élaboration de ce composite.

Dans le manuscrit le carbonitrure de titane sera noté indifféremment $Ti(C,N)$ ou par abus TiC,N ou $TiCN$.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES



I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I-1 - Le carbonitride de titane

I-1-1 - Structure cristallographique et propriétés

TiC_{1-x} N_x étant une solution solide continue entre TiC et TiN, la plupart de ses propriétés (densité, paramètres de maille, dureté) varie de façon continue et linéaire entre celles de TiC et TiN.

Dans le tableau I-1 nous donnons les principales propriétés physiques du carbonitride de titane à partir des propriétés des deux extrémités de la solution solide en indiquant si la propriété évolue linéairement entre ses deux bornes.

TiC_{1-x} N_x possède une structure cristalline cubique face centrée du type NaCl. La figure I-1 montre cette structure où les atomes de carbone et d'azote sont situés dans les sites octaédriques du réseau C.F.C. formés par les atomes métalliques. Les atomes de carbone et d'azote se répartissent de façon aléatoire dans les sites octaédriques. Le paramètre de maille obéit à la loi de VEGARD [4,5].

Il convient de noter aussi l'inertie chimique du carbonitride de titane, particulièrement envers les acides non oxydants (HCl, H₂SO₄ dilué, H₃PO₄) même à chaud [5]. Si la soude en solution aqueuse ne l'attaque pas, par contre il ne résiste pas à HF à chaud et à HNO₃ [5].

Il faut également signaler que TiCN possède en fonction de sa teneur en azote, une vaste palette de couleurs allant du jaune or au gris foncé en passant par le bronze et le violet, ce qui en fait un matériau apprécié en joaillerie.

I-1-2 - Synthèse du carbonitride de titane

Les diverses méthodes de synthèse relevées dans la littérature sont les suivantes :

- Mélange de TiN et TiC à 1700°C pendant 2h sous pression d'azote [4], ou pressé à chaud à 1600°C sous 3 GPa pendant 1h [5], ou bien encore fritté à 2435°C pendant 3-4h [3].

Propriétés	TiC	TiN	Remarques
Densité (g/cm ³)	4.93[1]	5.39[2]	
Point de fusion (°C)	3067[1,2]	2950[1,2]	Présence d'un maxima pour TiC _{0.5} N _{0.5} d'après [3]
Paramètre de maille (Å)	4.328[2]	4.24[2]	Evolution linéaire dans la solution solide [4,5]
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ /°C)	7.4[2]	9.35[2]	
Module d'Young (GPa)	460[6]	440[7] 620[8]	
Résistivité électrique (μΩ.cm)	52-68[1]	25-54[1]	Les valeurs de la littérature ne sont pas toujours en accord du fait de différences dans la stoechiométrie, la teneur en impuretés et la présence de porosité
Microdureté Vickers en kgf/mm ² (charge 100 gf)	3650[5]	2050[5]	Variation linéaire selon [5]

Tableau I-1 : Principales propriétés de la solution solide TiCN à partir des deux extrémités.

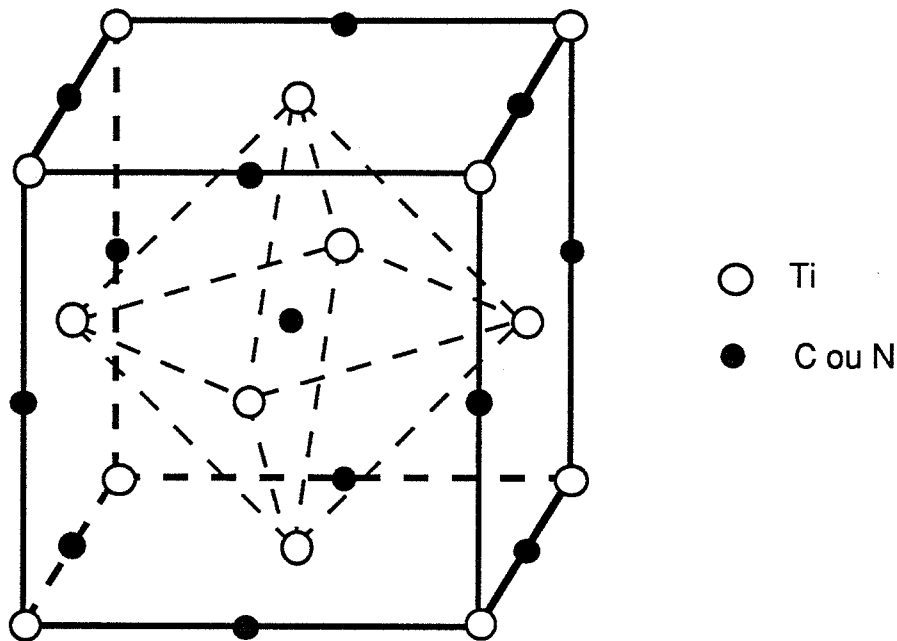


Figure I-1 : Structure cubique faces centrées type NaCl de TiC,N

- Nitration de TiC [9] ou d'un mélange titane et TiC [5].
- Carbonituration de TiO₂ sous atmosphère d'azote [10,5] ou d'ammoniac [10].
- Décomposition thermique d'un complexe formé de TiCl₄ et d'une amine ou d'un nitrile [5].
- Carbonituration d'une poudre de titane ou d'hydrure de titane à 800-1400°C par un composé organique gazeux (amine ou nitrile) [5].

1-1-3 - Applications

Outre l'application déjà citée en joaillerie pour la fabrication de boîtiers de montres, le carbonitride de titane est utilisé en tant que revêtement protecteur pour les outils de coupe et les pièces d'usure [11,12].

Ces dépôts ont permis d'augmenter la durée de vie et la vitesse des outils de coupe.

TiC,N utilisé avec des ajouts tels que Ni, Mo, Co et WC forme des cermets particulièrement performants pour des utilisations du type outils de coupe [5,13,14].

Enfin un mélange céramique TiC_{0,5}N_{0,5} - 20 % Cr₃C₂ - 10 % Al₂O₃ a montré de bonnes performances en tant qu'outil de coupe [15].

1-2 - La zircone

Jusqu'en 1975, seule la zircone totalement stabilisée était utilisée pour ses propriétés électrolytiques (conductivité ionique) et sa réfractarité (zircone électrofondue pour les fours à ultra haute température). Depuis cette date, on a découvert l'intérêt qu'une dispersion de zircone non stabilisée ou partiellement stabilisée pouvait avoir sur les propriétés mécaniques des céramiques [16].

La zircone est essentiellement produite à partir de zircon (ZrO₂-SiO₂) ou de baddeleyite provenant d'Australie, d'Afrique du Sud ou des U.S.A.

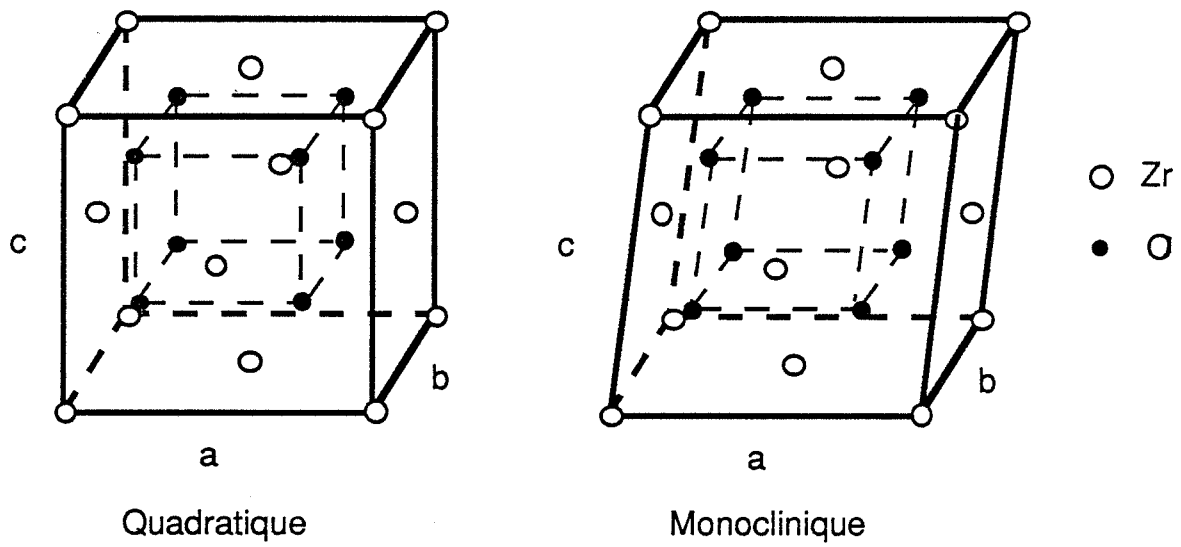


Figure I-2 : Structures cristallines des phases monoclinique et quadratique de la zircone.

propriétés	forme allotropique		
	monoclinique	quadratique	cubique
densité (g/cm ³)	5,56	6,1	varie avec le stabilisant
température de transformation (°C)	1170	2370	2680 (point de fusion)
coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ /°C)	$\alpha_a = 1,03$ $\alpha_b = 0,135$ $\alpha_c = 1,47$	$\alpha_a = 11,6$ $\alpha_b = 16,8$	7,5 - 13
Module d'Young (GPa)		140 - 200	

Tableau I-2 : Propriétés physiques de la zircone [17].

1-2-1 - Structure cristallographique [17]

La zircone possède trois variétés allotropiques dont deux jouent un rôle important dans les mécanismes de renforcement.

La phase cubique haute température de type fluorite (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) est stable du point de fusion 2680°C jusqu'à 2370°C. Entre 2370°C et 1170°C, la phase quadratique de type fluorite mais déformé (groupe d'espace $P4_2/nmc$) est stable (figure I-2), en dessous de 1170°C se produit une nouvelle distorsion du réseau et apparaît alors la phase monoclinique (groupe d'espace $P2_1/C$) représentée sur la figure I-2.

Transformation monoclinique-quadratique [18-19]

Plusieurs caractéristiques donnent à cette transformation son intérêt.

- D'abord elle est du type martensitique et possède de ce fait les propriétés suivantes :

- * elle se fait sans diffusion d'atomes hors de la maille élémentaire
- * elle s'apparente à un cisaillement de la maille
- * elle a lieu à une vitesse proche de celle du son.

- Le passage de la forme quadratique à monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume de la maille (de 3 à 5 %) fortement anisotrope qui est à l'origine de la non tenue à la cuisson et aux chocs thermiques des pièces de ZrO_2 pure, mais aussi des divers mécanismes de renforcement.

- La transformation est réversible mais avec une hystérésis de température.

- La température de la transformation dépend de divers facteurs qui sont :

- * la taille des particules de ZrO_2 (figure I-3) [20]
- * les contraintes appliquées sur la particule par son environnement (matrice) [21].
- * la présence d'un ajout (MgO , CaO , Y_2O_3 ou CeO_2) entrant en solution solide avec ZrO_2 et stabilisant ainsi la zircone sous une forme quadratique métastable (figure I-4) [22].

Les principales propriétés de ZrO_2 sont rassemblées dans le tableau I-2.

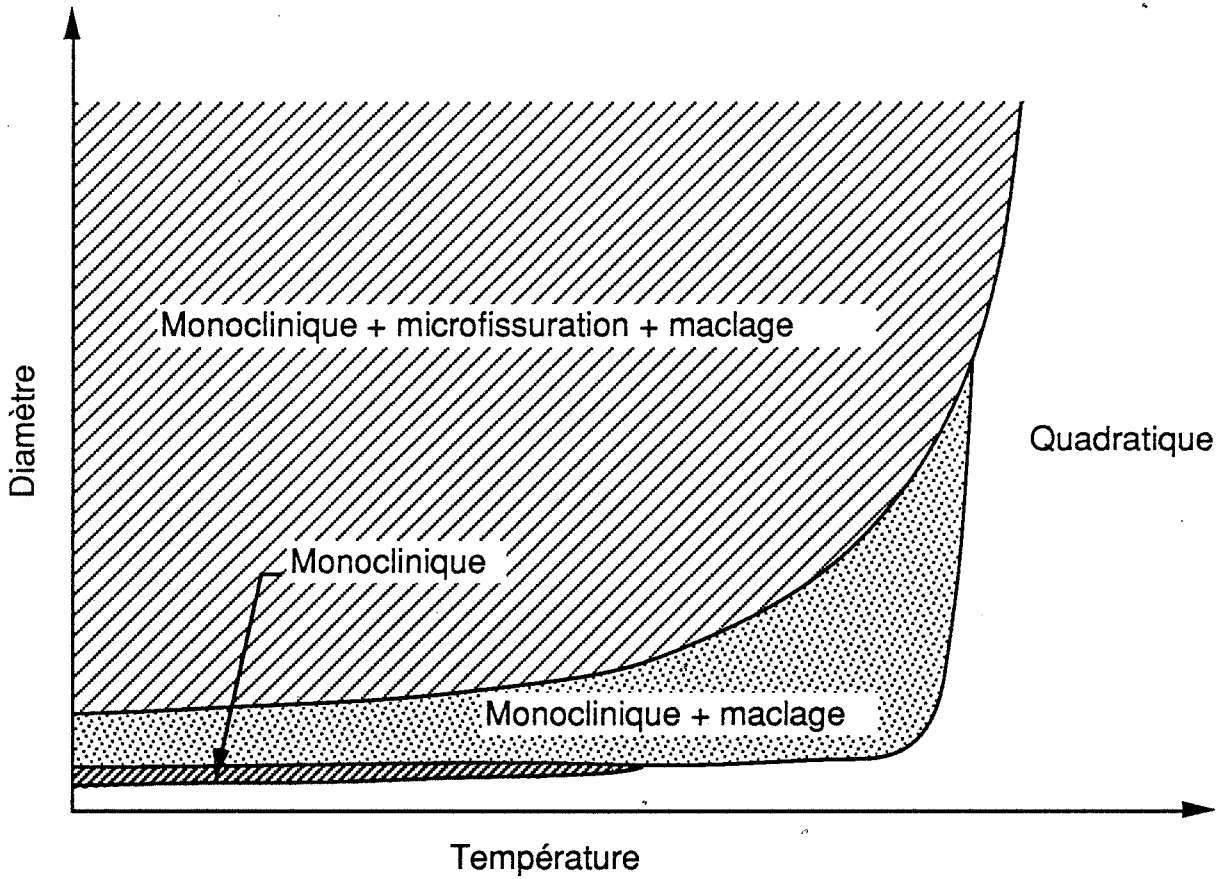


Figure I-3 : Domaine d'existence des différentes formes allotropiques de la zircon en fonction de la taille des grains et de la température d'après l'analyse de LANGE [20].

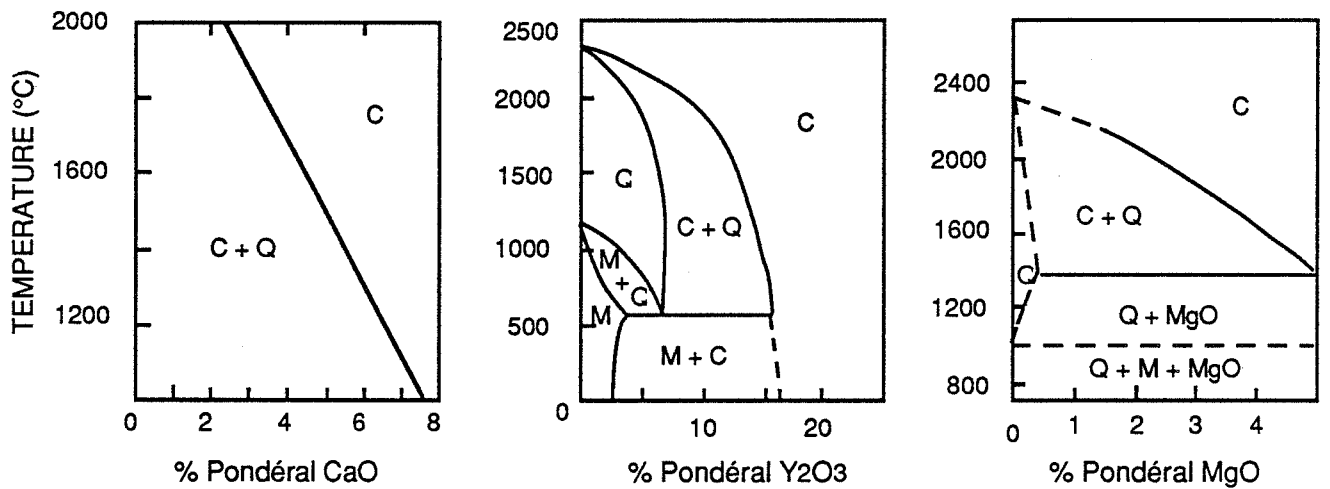


Figure I-4 : Diagrammes de phase dans les régions riches en zircon des systèmes ZrO_2 -CaO, ZrO_2 - Y_2O_3 et ZrO_2 -MgO.

1-2-2 - Les mécanismes de renforcement

Grâce à la transformation décrite ci-dessus, la dispersion de particules de zircono dans une matrice céramique peut améliorer considérablement ses propriétés mécaniques suivant deux mécanismes :

- la transformation de phase induite sous contrainte
- la microfissuration.

Ces mécanismes n'excluent pas la présence d'un renforcement du matériau par blocage de la fissure (crack arrest), déviation de la fissure (crack deflection) et multiplication des chemins de fracture (crack branching) comme on les rencontre dans tous les composites à dispersoïdes.

Depuis la mise en évidence de la possibilité de renforcement par ZrO_2 quadratique d'une matrice en zircono cubique par GARVIE, HANNINK et PASCOE [16], l'étude des mécanismes de renforcement a été suffisamment développée pour que nous nous limitions à une description succincte.

1-2-2-a - La microfissuration [23]

Dans ce cas, la transformation quadratique \rightarrow monoclinique des particules de ZrO_2 a lieu au cours du refroidissement après frittage. L'effet de volume dû au changement de phase crée des contraintes dans la matrice, entraînant la formation de microfissures (figure 1-5).

Lors de la rupture, ces microfissures dévient et divisent la macrofissure augmentant ainsi le chemin de rupture, ce qui amène un accroissement de l'énergie de rupture, et donc de ténacité.

Il faut remarquer que si le facteur d'intensité de contraintes K_c caractérisant la ténacité du matériau est augmenté par l'existence de microfissures, l'augmentation de la taille a des défauts critiques fait décroître la résistance à la rupture σ_r en vertu de la formule de Griffith [24] :

$$\sigma_r = \frac{K_c}{y \sqrt{\pi a}} \text{ où } y \text{ est un facteur géométrique}$$

dépendant de la géométrie de la fissure et de l'éprouvette.

C'est pourquoi il est important de ne pas provoquer de microfissures de grande taille, ni de connexions entre elles. Pour réaliser une microfissuration idéale, il faut optimiser la taille des particules de zircono et leur concentration [25].

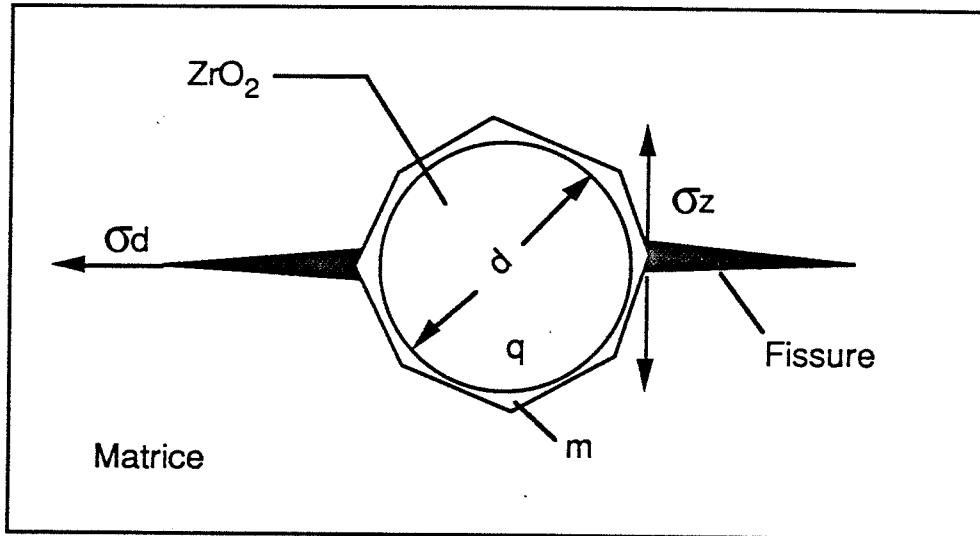
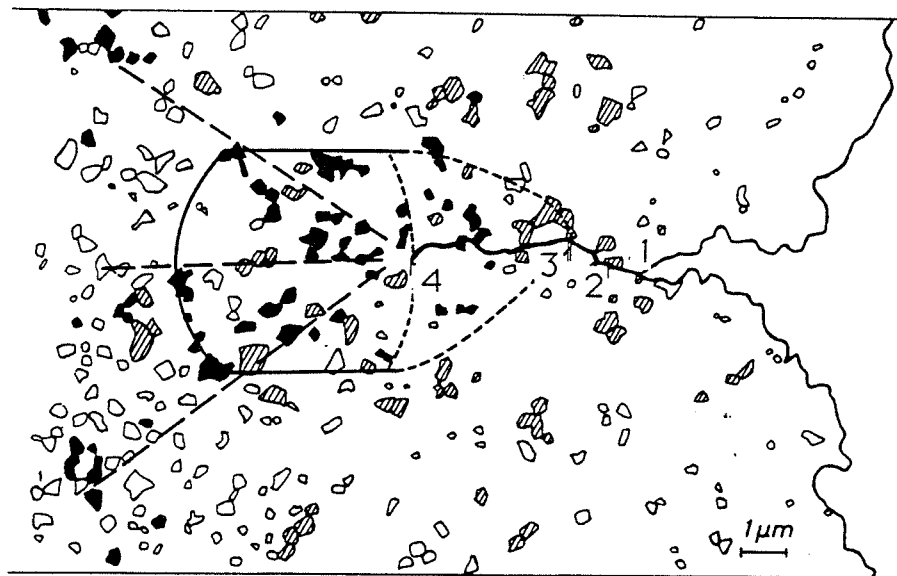


Figure I-5 : Particule de zircon dans une matrice céramique (q) avant et (m) après transformation quadratique \rightarrow monoclinique.





- 1-3  Grains de zircon transformés au cours de la propagation de la fissure du trou à la position 3.
- 3-4  Grains de zircon transformés lors de la propagation de la position 3 à 4.

Figure I-6 : Représentation schématique de la transformation des grains de ZrO₂ pendant la progression de la fissure[28].

1-2-2-b - Transformation de phase induite sous contraintes [26,27]

Pour des raisons multiples :

- petite taille des particules ;
- mise sous contraintes des particules par la matrice ;
- ajout d'un stabilisant (Y_2O_3 , CaO, MgO)

la zirconne peut rester à l'état quadratique métastable jusqu'à température ambiante.

Lors de la propagation d'une fissure sous l'effet des contraintes, il se forme au voisinage de celle-ci et particulièrement en front de fissure une concentration de contraintes telle que les particules de ZrO_2 métastables peuvent être amenées à se transformer en phase monoclinique sur le passage de la fissure (figure I-6).

L'augmentation de volume et les contraintes de cisaillement engendrées par la transformation martensitique provoquent la mise en compression de la matrice et ont tendance à refermer la fissure. Il faudra donc fournir une énergie supplémentaire pour permettre à la fissure de se propager, ce qui se traduit par un accroissement de la ténacité du composite.

Contrairement au mécanisme précédent, l'augmentation de K_c ne s'accompagne pas d'un accroissement de la taille des défauts critiques et peut ainsi se faire sans abaissement de la contrainte à la rupture.

Cette fois encore, la teneur en ZrO_2 , la taille des particules mais aussi la quantité de stabilisant doivent être optimisées. En effet, que la taille des grains soit trop grande ou la quantité d'ajout trop faible et les particules se transformeront toutes au cours du refroidissement, entraînant la microfissuration. Au contraire, si la quantité d'ajout est trop importante ou leur taille trop petite, les particules ne pourront pas se transformer même au cours de la rupture.

Au cours des chapitres suivants, nous déterminerons la possibilité de renforcer le carbonitrure de titane avec une dispersion de zirconne grâce aux mécanismes qui ont été présentés ci-dessus.



REFERENCES

- [1] HOLLECK H., Material selection for hard Coatings, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 4, n° 6, Nov/Dec (1986).
- [2] TOTH L.E., "Transition metal carbides and nitrides", Academic Press, New York et London, (1971).
- [3] AGTE C. et MOERS K., Z. Anorg. Chem., 198, 233, (1931).
- [4] SHIMADA M., SUZUKI T., KOIZUMI M., Fabrication and characterization for $TiC_{1-x}N_x$ ($0 < x < 1$) and $MO_2B_{2-x}C_x$ ($x = 0, 1.0, 2.0$) by high-pressure hot-pressing, Materials Letters, vol. 1, n° 5,6, (1983).
- [5] PASTOR H., Titanium-carbonitride-based Hard Alloys for Cutting Tools, Mat. Sci. Engin., A105/106, 401-409, (1988).
- [6] PASTOR H., "Les carbures réfractaires, 1ère partie", L'industrie Céramique, n° 709, 9/77.
- [7] FRANTSEVICH I.N., ZHURAKOVSKII E.A., LYASHCHENKO A.B., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat., 3, n° 1 (1967).
- [8] PORTNOI K.I., MUKASEEV A.A., GRIBKOV V.N., LEVINSKII Yu. V., Modulus of normal elasticity of porosity-free Titanium and Zirconium nitrides, Sov. Powder Met. Metal Ceram., Mai, 406-408, (1968).
- [9] ZELIKMAN A.N., GOROVITS N.N., Study of interaction between nitrogen and titanium carbide, Zh. Prikl. Khim., 31, 687, (1950).
- [10] MEERSON G.A., RAKITSKAYA E.M., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mat., 1, 80 (1965).
- [11] CHO J.S., NAN S.W., CHUN J.S., J. Mat. Sci. 17, (9), 2495-2502 (1982).
- [12] SANTHANAM A.T., GRAB G.P., Met. Powder Rep., 1987, 42, 12, 840-845, (1987).
- [13] PASTOR H., "Etat actuel et développement des matériaux durs et superdurs" Matériaux et techniques, 319-327, juillet-août (1987).
- [14] KIEFFER R., MEYER R., "Matériaux durs et carbures métalliques", Revue de Métallurgie, nov. (1977).
- [15] WATANABE T., DOUTSU T., SHOUBU K. et KAI Y., Hot-Pressing and Cutting Tool performance of Ti (CN) - Based Ceramics, Materials Science Forum, vol. 34-36, 561-565, (1988).
- [16] GARVIE R.C., HANNINK R.H., PASCOE R.T., Ceramic steel ?, Nature, 258, 12, 703-704, (1975).
- [17] STEVENS R., An Introduction to zirconia, Magnesium Elektron Ltd, Twickenham, U.K., 113, (1986).
- [18] WOLTEN G.M., Diffusionless phase transformation in Zirconia and Hafnia, J. Am. Ceram. Soc., 46, (9), 418-422, (1963).
- [19] KRIVEN W.M., FRASER W.L., KENNEDY S.W., The martensite cristallography of tetragonal zirconia, Advances in Ceramics, 3, A.H. HEUER, C.W. HOBBS, The Am. Ceram. Soc. Columbus, U.S.A., 82-97, (1981).

- [20] LANGE F.F., Transformation toughening - Effect of temperature and alloy on fracture toughness, J. Mat. Sci., 17, 225-234 (1982)
- [21] KRIVEN W.M., The transformation mechanism of spherical zirconia particles in alumina; Advances in Ceramics, 12, N. Claussen, M. Ruhle, A.H. Heuer, The Am. Ceram. Soc. Columbus, U.S.A., 64-77 (1984).
- [22] STUBICAN V.S., HELLMANN J.R., Phase equilibria in some zirconia systems, Advances in Ceramics, 3, A.H. HEUER, C.W. HOBBS, The Am. Ceram. Soc. Columbus, U.S.A., 25-36, (1981).
- [23] CLAUSSEN N., STEEB J., PABST R.F., Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull., 56 [6], 559-62, (1977).
- [24] GRIFFITH A.A., Trans. Roy. Soc. London, A221, 163-168, (1920).
- [25] HEUER A.H., CLAUSSEN N., KRIVEN W.M., RUHLE M., Stability of t-ZrO₂ particles in Ceramic Matrices, J. Am. Ceram. Soc., 65, [12], 642-650 (1982).
- [26] PORTER D.L., HEUER A.H., J. Am. Ceram. Soc., 60, [3-4], 183-184 (1977).
- [27] CLAUSSEN N., Stress induced transformation of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices, J. Am. Ceram. Soc., 61, [1-2], 85-86 (1978).
- [28] RUHLE M., STRECKER A., WAIDELICH D., KRAUS B., "In situ observations of stress-Induced phase transformations in ZrO₂ - Containing ceramics", Advances in Ceramics, 12, N. Claussen, M. Ruhle, A.H. Heuer, The Am. Ceram. Soc. Columbus, U.S.A., 64-77 (1984).

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II - METHODES EXPERIMENTALES

II-1 - Caractérisation des poudres

II-1-1 - Granulométrie

Afin de vérifier les données des fournisseurs et de déterminer la répartition granulométrique des poudres après leur broyage par attrition nous disposons :

- d'un granulomètre laser MALVERN 2200 permettant d'explorer une gamme de taille de 1.9 à 188 μm ,
- d'un microgranulomètre NICOMP modèle 270 pour analyser les poudres submicroniques.

Le granulomètre laser

Pour mesurer la répartition granulométrique, il utilise une méthode basée sur la diffraction d'un faisceau laser néon-hélium à travers une suspension de la poudre.

Les faisceaux diffractés d'une poudre isodiamétrique donnent naissance à des anneaux de diffraction dont le plus petit permet de calculer le diamètre des grains par la formule :

$$r = \frac{1.22\lambda}{a}$$

r = rayon du premier anneau sombre

λ = longueur d'onde du laser

a = rayon des grains

Dans le cas d'une répartition diamétrique, les anneaux s'étalent pour former des couronnes. L'appareil effectue alors diverses mesures sur l'étalement et l'énergie de ces couronnes, puis est capable à l'aide d'un calculateur CBM 3032 de donner la répartition granulométrique.

Le microgranulomètre NICOMP :

Il est utilisé pour mesurer la taille des particules de poudres submicroniques. Les mesures sont réalisées à partir de la focalisation d'un rayon laser sur une suspension

contenant des particules animées d'un mouvement brownien. L'intensité lumineuse diffusée est recueillie par un photomultiplicateur, puis traduite en impulsions électriques par un amplificateur discriminateur. Ensuite, un corrélateur établit la fonction de corrélation permettant d'aboutir à la répartition granulométrique.

Les observations sont toujours réalisées après une dispersion des poudres dans l'alcool éthylique à l'aide d'une sonde à ultrasons (description § II-2-1) pendant environ 5 minutes.

II-1-2 - Microscopie électronique à balayage

Les observations des poudres au microscope à balayage JEOL JSM-840 nous ont permis d'estimer la taille des grains et d'apprécier qualitativement leur morphologie.

La poudre à observer est d'abord dispersée dans de l'alcool éthylique par ultrasons.. Ensuite, une goutte de la suspension est déposée sur un support carbone. Après évaporation, on peut effectuer l'observation. Seule la poudre de ZrO_2 isolante nécessite une métallisation.

II-1-3 - Cristallographie

Réalisés à l'aide d'un diffractomètre à compteur linéaire (SIEMENS D500) couplé à un micro-ordinateur (digital PDP-11-23) et d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), les clichés de diffraction des rayons X effectués sur les poudres et les frittés nous ont permis:

- de contrôler la teneur x en azote dans les solutions solides $TiC_{1-x} N_x$
- de calculer la fraction volumique de ZrO_2 quadratique dans les poudres de départ et les frittés.

Pour effectuer ce dernier calcul nous avons appliqué la formule mise au point par HOMERIN et al. [1] tenant compte des facteurs de structure :

$$X_q = \frac{I_{(111)_q}}{C [I_{(11\bar{1})_m} + I_{(111)_m}] + I_{(111)_c}}$$

où X_q est la fraction volumique de ZrO_2 quadratique, $C = 1.381$ pour une anticathode en cuivre et $I_{(hkl)_i}$ se rapporte à l'intensité intégrée d'un pic (hkl) d'une phase i .

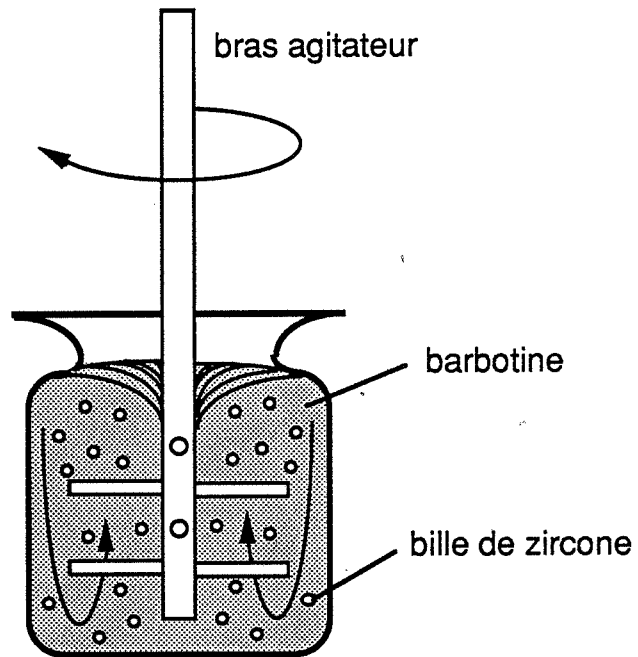


Figure II-1 : Schéma de l'attriteur et mouvement des billes pendant son fonctionnement.

II-1-4 - Fluorescence X

Cette technique a permis de contrôler le pourcentage de zircone supplémentaire amené par l'usure des billes de ZrO_2 employées au cours de l'attrition des poudres de carbonitrure. Nous avons utilisé un appareil PHILIPS PW/404 équipé d'un tube de rhodium pour l'excitation et d'un cristal analyseur LiF 220.

Les mesures ont été réalisées sur la raie K_{α} du zirconium excité par 55 kV et 50 mA. L'évaluation du pourcentage en ZrO_2 provenant des billes a été faite par comparaison aux résultats obtenus sur des mélanges étalons. A partir d'une grande teneur en ZrO_2 , il se produit un phénomène d'auto-absorption du Zr qui rend la mesure de plus en plus imprécise, c'est pourquoi nous nous sommes limités à étalonner jusqu'à 30 % de zircone.

II-2 - Préparation des poudres

Mélangeur à rouleaux :

Ce mélangeur de fabrication école est constitué de deux rouleaux parallèles. L'un est animé d'un mouvement rotatif permettant à une jarre en polyéthylène d'effectuer 120 rotations par minute, ce qui assure un bon mélange, compte tenu du diamètre de la jarre quelle que soit la taille des billes utilisées.

Désintégrateur à ultrasons :

Afin de détruire les agglomérats au sein de la barbotine nous avons utilisé un désintégrateur à ultrason VIBRA-CELL de Sonics et Materials.

Cet appareil transforme grâce à un transducteur céramique l'énergie électrique de 50 à 60 KHz en énergie ultrasonique à 20 KHz.

Le mouvement est transmis par une sonde en titane provoquant une alternance de compressions dans la barbotine. Un phénomène de cavitation ainsi que des microbulles peuvent apparaître à une fréquence de résonance, en raison des variations locales de pression. Le générateur de 600 W peut mener à des énergies de cavitation de 600 W/cm^2 au niveau du bout de la sonde (pour comparaison l'énergie de cavitation d'un bain à ultra sons est de 1 W/cm^2).

Attriteur :

L'attrition est une méthode de broyage par cisaillement permettant d'obtenir des finesses au dessous de 1 μm et une distribution granulométrique étroite. Si on attrite simultanément plusieurs poudres, l'attrition est un bon moyen de mélange.

L'attriteur (Netzsch type PR 015) est constitué d'une cuve de 500 ml revêtue d'une matière organique et d'un bras agitateur revêtu de téflon pour éviter la pollution des barbotines (figure II-1). L'arbre-agitateur permet par sa rotation un mouvement efficace des billes.

Pour nos mélanges nous avons utilisé approximativement 1200 g de billes en ZrO_2 (diamètre : 1,4 - 2,36) totalement stabilisée par MgO.

Séchage et tamisage :

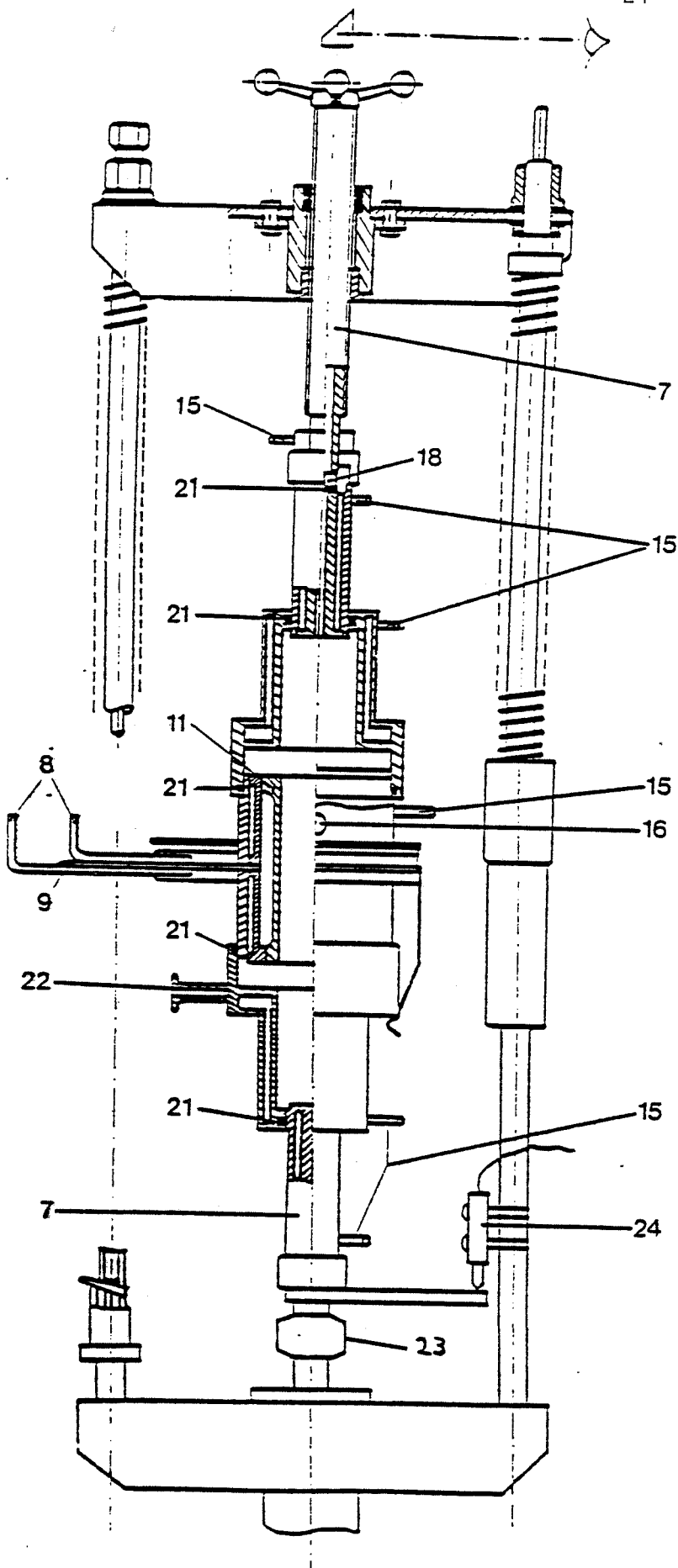
Les barbotines ont été séchées à 100°C dans une étuve sous vide primaire. L'utilisation de plats pyrex larges et peu profonds évite les risques de sédimentation différentielle des composants par une évaporation plus rapide de l'éthanol. Après séchage la poudre est tamisée à l'aide d'un tamis de maille 200 μm .

Pressage :

Le pressage uniaxial est réalisé avec une presse QUIRI pouvant fournir une force de 20 tonnes. Ce type de pressage a été appliqué aux poudres avant leur compression à chaud. Dans ce cas la poudre placée dans une matrice en carbone est pressée jusqu'à 40 MPa.

II-3 - Compression à chaud

Les compressions uniaxiales à chaud ont été effectuées avec une presse de laboratoire DEGUSSA (type VS PgR 7/10) (Figure II-2) de 30 kW. La poussée est obtenue grâce à un système de vérin pneumatique à double action (force maximale 20 kN). Le réglage de la pression d'admission sur le vérin peut se faire aussi bien manuellement par un détendeur que par programmation.



LÉGENDE

1-Echantillon

Pièces en graphite à haute température

- 2-Poinçons et pastilles intermédiaires
- 3-Matrice
- 4-Cales de centrage

Pièces en pression

- 5-Piston inférieur
- 6-Piston supérieur
- 7-Transmission de la force
(vérin hydraulique en bas et vis de rappel en haut)

Chauffage et isolation

- 8-Arrivées de courant
- 9-Isolation électrique
- 10-Contact électrique
- 11-Résistor graphite
- 12-Feutre de graphite, isolant thermique
- 13-Feutre de graphite et laine de silice, isolant thermique et électrique
- 14-Plaque d'alumine, isolant thermique et électrique
- 15-Circuits d'eau de refroidissement

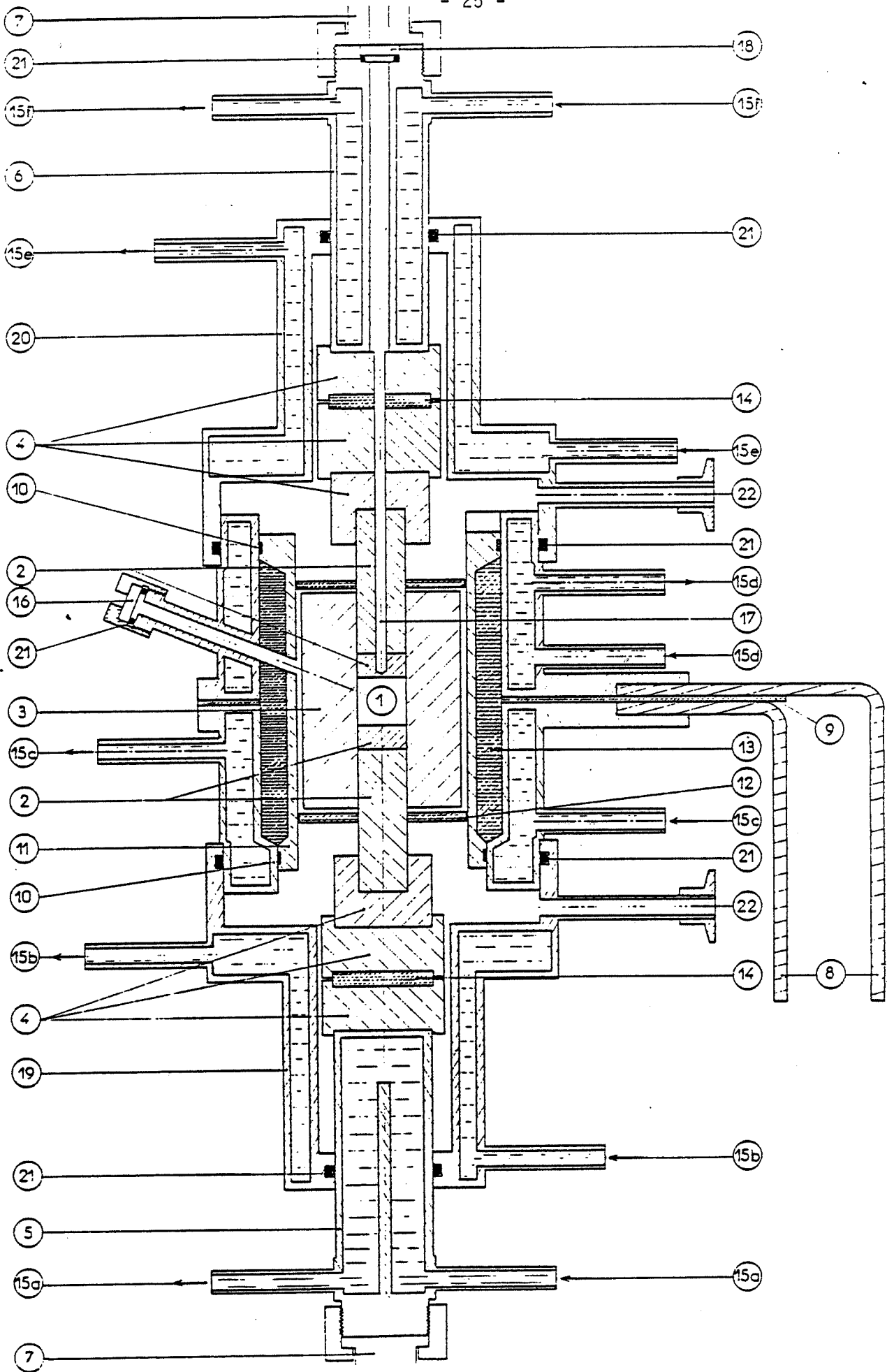
Enceinte et vide

- 16-Hublot de visée pyrométrique radiale
- 17-Perçage pour la visée radiale
- 18-Hublot de visée pyrométrique axiale
- 19-Cloche inférieure
- 20-Cloche supérieure
- 21-Joints de vide
- 22-Prises de vide ou de circulation des gaz

Mesure

- 23-Capteur de pression
- 24-Capteur de déplacement

Figure II-2 : Schéma de principe de la presse à chaud DEGUSSA [2].



Le chauffage est assuré par un résistor graphite couplé à un générateur basse tension-haute intensité (température maximale 2500°C). L'emploi du graphite réclame l'utilisation d'une atmosphère neutre (N₂ ou Ar) ou d'un vide primaire (au moins 5.10⁻¹ torr).

La température est mesurée au niveau de la surface externe de la matrice en carbone, par visée latérale, avec un pyromètre à radiation infra-rouge du type IRCON 22B30 équipé de deux modules d'échelle MODLINE II 9/16 et 15/30 couvrant l'intervalle 900°C-3000°C. Une seconde mesure ponctuelle, réalisée par l'utilisateur, est possible par visée axiale (les pistons étant percés jusqu'à 1 mm de l'échantillon) à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament (KELLER type PD 10AF3).

Le retrait de l'échantillon au cours du frittage est mesuré par un capteur de déplacement inductif "IFELEC L50R" équipé d'un module d'alimentation "IFELEC type GDL". Le capteur placé sur le piston inférieur délivre une tension (ajustable de 0 à 2V) pour un déplacement de 50 mm.

La poudre à fritter est placée dans une matrice cylindrique en graphite de diamètre intérieur 20 mm. La paroi intérieure est recouverte de papier graphité pour faciliter l'extraction de l'échantillon fritté.

Des poinçons en graphite sont utilisés pour transmettre la pression à l'échantillon. Ces poinçons sont soumis au cours des expériences à un fluage et à une dilatation qui viennent s'ajouter au retrait lors de la mesure du déplacement. De MESTRAL [2] a montré que le retrait parasite des poinçons étant globalement linéaire en fonction de la température, il devient possible de le négliger quand on s'intéresse à l'évolution de la vitesse de densification.

Un système d'acquisition et de contrôle HP 3497 A couplé à un micro-ordinateur (OLIVETTI M19) régule la température et la pression en fonction du temps et permet la saisie des données (vide, température, pression, retrait, temps).

II-4 - Caractérisation des échantillons frittés

II-4-1 - Dosage de la quantité de phase monoclinique

L'appareillage et la formule utilisés sont décrits au chapitre II-3-1.

Après compression à chaud un premier cliché de diffraction aux rayons X nous renseigne sur la quantité de ZrO₂ déstabilisée au cours du refroidissement de l'échantillon.

Traitement	Meulage	Tronçonnage	Poli 15 μm	Poli 3 μm	Après frittage
Largeur intégrale *	0,95	0,75	0,55	0,48	0,45
I_{111q} surfacique **	3200	3700	3300	4250	4400
I_{111m} surfacique ***	300	350	600	80	60

* Rapport de l'aire sur la hauteur du pic (111) de la forme quadratique.

** Intensité en nombre de coups du pic (111) de la forme quadratique.

*** Intensité en nombre de coups du pic (111) de la forme monoclinique.

Tableau II-1 : Evolution des largeurs et des intensités des raies de diffraction de la zirconie en surface du composite en fonction de l'usinage. Mesures effectuées sur un composite $\text{TiC}_{0,33}\text{N}_{0,67}$ contenant 50% vol. de ZrO_2 (3 moles % de Y_2O_3).

Nous pouvons ainsi présumer de l'existence de microfissures au sein de l'échantillon. Pour déterminer la quantité de zirconne effectivement déstabilisée au cours du seul refroidissement, il convient d'opérer avant tout meulage de la surface de l'échantillon. En effet, cet usinage engendre des contraintes capables de déstabiliser la phase quadratique en surface et sur une certaine profondeur, ce qui rend erronés les résultats des dosages. Ajoutons, ici, que nous n'avons remarqué aucun effet de peau dû à la présence de papier graphite.

Un deuxième cliché de diffraction est effectué après usinage et polissage à la pâte diamantée 15 μm pour évaluer dans quelle proportion la zirconne est susceptible de se transformer sous l'effet de contraintes.

Des spectres de diffraction ont été réalisés pour divers traitements de la surface de l'échantillon et comparés à celui obtenu après compression à chaud.

Nous avons remarqué que le meulage de la surface entraînait un élargissement des raies assez marqué (tableau II-1) qui correspond à des déformations du réseau cristallin de ZrO_2 sous l'effet des contraintes engendrées par le meulage. Malgré la présence de contraintes, le spectre montre une diminution de la quantité de zirconne monoclinique par rapport aux autres traitements. Les intensités surfaciques des pics de zirconne quadratique sont également moins importantes dans ce cas. Nous en déduisons donc un arrachement des grains de zirconne au cours du meulage, qui a ensuite été vérifié par une observation au M.E.B. De plus le déchaussement des grains de zirconne transformée est plus facile puisque les contraintes provoquées par la transformation de phase ont affaibli le joint de grain autour de la particule de zirconne monoclinique.

Les clichés des surfaces après tronçonnage présentent un élargissement des raies de diffraction et un arrachement des grains moins importants que dans le cas précédent. Mais les résultats du dosage sont, ici, assez peu reproductibles.

Les clichés effectués sur une surface polie à la pâte diamantée de 15 μm pendant 3 minutes montrent un élargissement des raies plus faible. Mais pour ce traitement nous obtenons une quantité maximale de ZrO_2 monoclinique car l'arrachement des grains de zirconne est quasiment nul ; c'est pourquoi nous l'avons choisi pour réaliser le cliché permettant d'évaluer de façon qualitative la quantité de zirconne déstabilisée sous l'effet de contraintes.

Si le polissage est poursuivi jusqu'à la pâte diamantée de 3 μm , on remarque la disparition de l'élargissement des pics et une quantité en ZrO_2 déstabilisée voisine de celle mesurée immédiatement après frittage.

II-4-2 - Mesure des densités

Les densités théoriques de $TiC_{1-x}N_x$ sont déterminées par la loi des mélanges à partir des densités de TiC et TiN (Tableau I-1). En tenant compte du dosage des phases de la zirconite par diffraction des rayons X, la densité théorique peut être écrite :

$$d_{th} = \frac{[(1-x) \times 4.93 + x \times 5.39] \times \%vol.TiCN + [\%mono \times 5.56 + \%quad \times 6.1] \times \%vol.ZrO_2}{100}$$

La densité apparente de l'échantillon est mesurée par "poussée dans l'eau" d'après la formule :

$$d_{app.} = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \times d_{eau}$$

$d_{app.}$ = densité apparente de l'échantillon ($g.cm^{-3}$)

d_{eau} = masse volumique de l'eau à la température d'essai ($g.cm^{-3}$)

M_1 = masse de l'échantillon sec [g]

M_2 = masse de l'échantillon imprégné par l'eau sous vide, dans l'eau (g)

M_3 = masse de l'échantillon imprégné par l'eau sous vide.

Lorsque l'échantillon ne contient pas de porosité ouverte les masses M_1 et M_3 sont identiques.

II-4-3 - Usinage et polissage

Les pastilles (\varnothing 20 mm, $H \approx 10$ mm) issues de la presse à chaud sont découpées sous forme de barrettes de dimensions $20 \times 4 \times 3$ mm³. Ces barrettes ont été obtenues par tronçonnage avec une scie diamantée. La technique de découpage par l'électroérosion a été testée avec les échantillons les moins conducteurs et les résultats ont été concluants. Néanmoins, nous avons choisi le tronçonnage pour sa rapidité.

Les barrettes ainsi obtenues ont été ensuite polies sur un disque diamanté 20 μ m, puis successivement à la pâte diamantée 15, 6 et 3 μ m sur feutre pendant 3, 5 et 10 minutes. Ce polissage a pour but d'éliminer les défauts dus à l'usinage mais aussi de relâcher les contraintes en surface de l'échantillon (Tableau II-1). Les arêtes ont été chanfreinées jusqu'au papier SiC 1000.

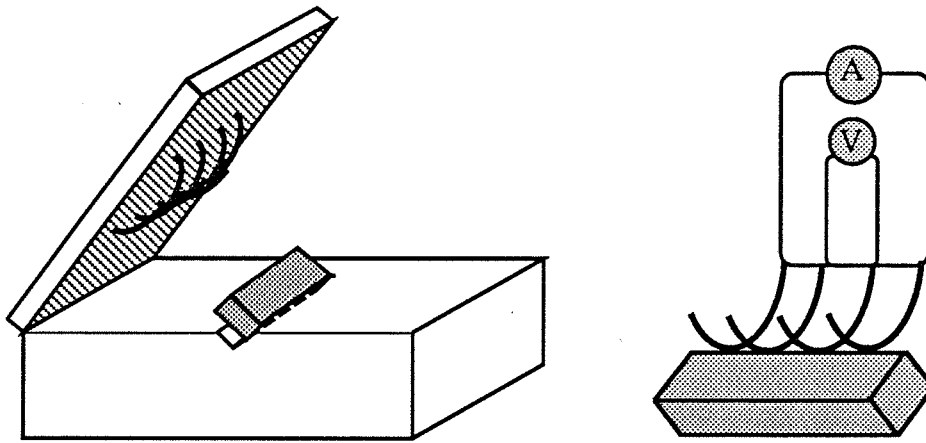


Figure II-3 : Montage pour mesure de la résistivité par la méthode quatre points linéaires.

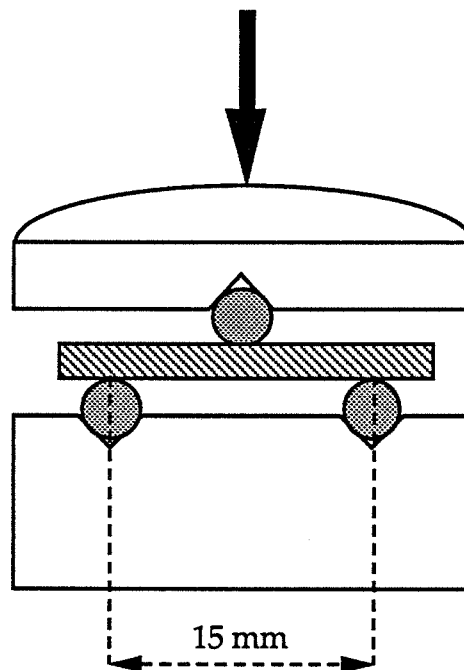


Figure II-4 : Cellule en alumine pour essai de flexion 3 points.

II-4-4 - Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées par la méthode des quatre points linéaires sur les arêtes chanfreinées (papier SiC 1000) des barrettes (Figure II-3). Tandis que par les bornes extérieures passe un courant continu stable de 1A, on mesure la chute de tension entre les bornes intérieures. La résistivité peut alors être calculée par la formule :

$$\rho = \frac{V l \cdot h}{I L}$$

où ρ : résistivité électrique [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]

V : chute de tension [μV]

I : intensité du courant [A]

L : distance entre les deux bornes intérieures [cm]

h : hauteur de la barrette [cm]

l : largeur de la barrette [cm]

L'erreur principale est due à L par construction du montage. Les contacts électriques sont assurés par des lames ressorts en cuivre. La reproductibilité et la stabilité des mesures reproduites sur les quatre arêtes des quatre barrettes d'un échantillon nous permet de penser qu'il n'y a pas de résistance de contact perturbant nos mesures.

II-4-5 - Contrainte de rupture en flexion

L'essai de traction, essai de routine pour les métaux de comportement élasto-plastique, n'est que peu utilisé pour les matériaux céramiques au comportement fragile à cause de difficultés technologiques de mise en oeuvre. Les contraintes de rupture des céramiques sont donc caractérisées en flexion 3 ou 4 points.

Du fait de leurs dimensions assez faibles, nos éprouvettes ont été sollicitées en flexion 3 points. La cellule d'essai (Figure II-4) (20 x 3 x 4) est constituée de deux platines en alumine et de trois cylindres également en alumine servant de point d'appui. Les essais sont effectués à vitesse de traverse constante (0,1 mm/min) sur une machine "INSTRON N° 0004".

La contrainte à rupture au niveau de la face en tension est calculée avec la formule suivante :

$$\sigma_{rf} = \frac{3 PL}{2 lh^2}$$

- où σ_{rf} : contrainte de rupture en flexion [MPa]
P : charge à la rupture [N]
l : largeur de l'éprouvette [mm]
h : hauteur de l'éprouvette [mm]
L : distance entre les deux points d'appui inférieurs [mm].

II-4-6 - Ténacité

Le facteur critique d'intensité de contrainte, K_{Ic} peut être mesuré par diverses techniques. Les plus conventionnelles sont :

- l'éprouvette entaillée et sollicitée en flexion (S.E.N.B.)
- la double torsion (D.T.) utilisant une éprouvette plane, entaillée sur la longueur et fléchie à une des extrémités.
- l'éprouvette de double cantilever entaillée (D.C.B.).

Ces techniques donnent de bons résultats mais elles sont destructrices et nécessitent un grand nombre d'éprouvettes.

Aussi dans notre étude nous utiliserons le principe de l'indentation pour les mesures de ténacité. On distingue deux méthodes :

- la méthode du défaut contrôlé
- la mesure par la longueur de fissuration.

Nous avons utilisé la deuxième méthode pour sa facilité d'emploi et sa faible consommation en matériau. Nous en verrons les défauts plus loin. La technique consiste à réaliser une empreinte VICKERS puis à mesurer en surface la taille des fissures provoquées par le pénétrateur.

Pour de plus amples renseignements concernant l'aspect théorique de cette méthode nous conseillons au lecteur de se reporter aux articles publiés sur ce sujet [3,4,5].

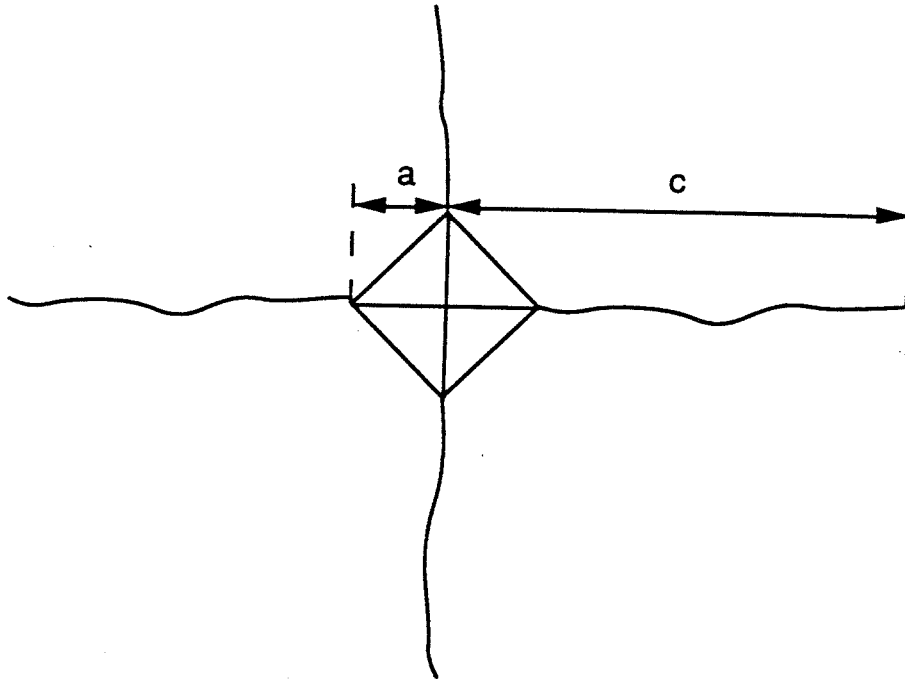


Figure II-5 : Empreinte et fissures engendrées par indentation VICKERS.

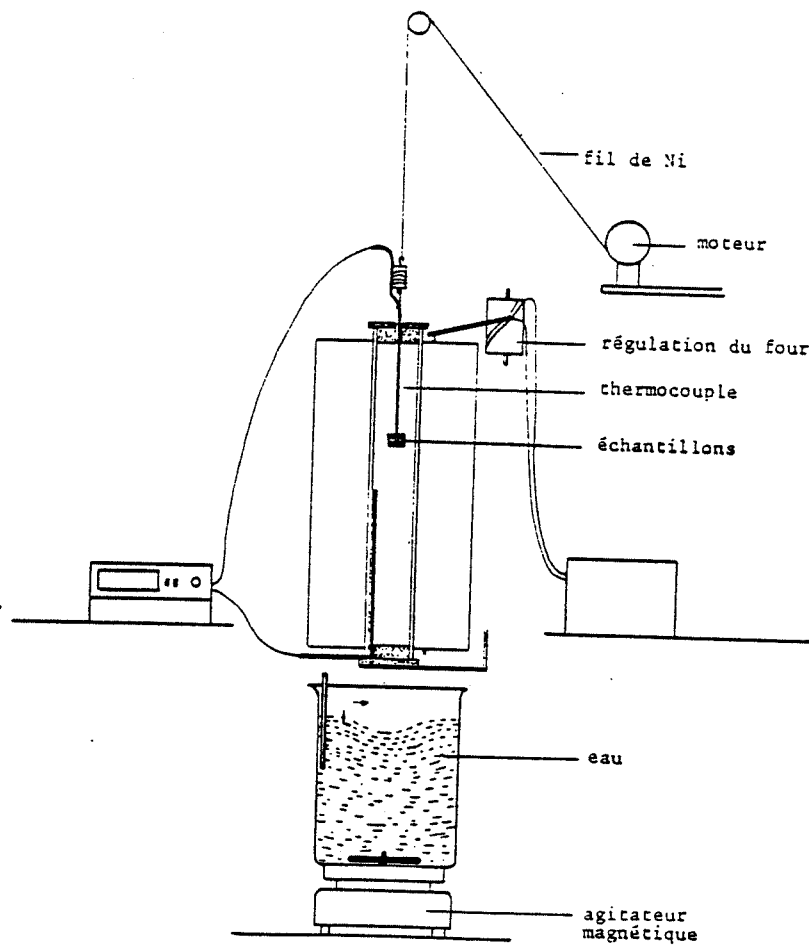


Figure II-6 : Dispositif de trempe à l'eau.

Pour le calcul du facteur critique d'intensité de contrainte nous avons utilisé la relation suivante développée à partir d'une approche semi-empirique [5] :

$$K_{Ic} = 16 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right)$$

E : Module d'Young [GPa]

H_v : dureté Vickers [GPa]

P : charge appliquée [N]

C : longueur de la fissure [μm]

K_{Ic} : facteur d'intensité de contrainte [MPa.√m].

Si la charge appliquée lors de l'indentation a été correctement choisie, l'empreinte se présente comme sur la figure II-5. Pour que la mesure soit valable, il ne doit se produire aucun écaillage et la condition $c > 2a$ doit être remplie. Le polissage de la surface à indenter doit être minutieux afin d'éviter toute contrainte résiduelle avant indentation. L'estimation précise de la longueur de la fissure reste l'inconvénient majeur de cette méthode car il est parfois difficile d'estimer où la fissure s'arrête. A cette erreur, on doit ajouter celles sur la mesure de la dureté et sur le module d'Young qui n'est souvent connu que par la littérature. Dans notre étude, nous mesurons le module d'Young de nos composites en utilisant le GRINDO-SONIC. Cet appareil mesure la fréquence d'un phénomène vibratoire causé par un choc sur l'éprouvette. A partir de la connaissance de la fréquence, des dimensions et du poids de l'échantillon on peut déduire analytiquement le module d'Young.

II-4-7 - Dureté

La dureté des composites est mesurée par indentation Vickers avec un microduromètre en utilisant une charge de 500g. La charge a été choisie suffisamment grande pour que l'empreinte obtenue couvre plusieurs grains sans provoquer de fissuration. La dureté VICKERS est alors calculée par la relation :

$$H_v = \frac{1854.4 P}{D^2}$$

avec H_v : dureté Vickers [GPa]

P : charge appliquée [N]

D : dimension de la diagonale de l'empreinte [μm].

II-4-8 - Résistance aux chocs thermiques

La résistance aux chocs thermiques peut être évaluée grâce à la mesure de la résistance à la flexion après une trempe dans l'eau froide pour différentes températures de maintien dans un four. Pour chaque température, trois éprouvettes ($20 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$) sont progressivement descendues, pour éviter un choc thermique ascendant, vers la zone chaude d'un four (Figure II-7). Elles sont ensuite maintenues jusqu'à équilibre thermique dans la zone chaude. Un thermocouple situé à la hauteur des échantillons permet la vérification de la température. Les barrettes sont trempées dans un b cher d'eau (  20 C) fortement agit  pour éviter le phénomène de caléfaction. La différence de température entre le four et l'eau est considérée comme ΔT de trempe.

II-5- Méthodologie de la recherche expérimentale

II-5-1 - Introduction

Les progrès scientifiques permettent aujourd'hui, grâce à des appareils de plus en plus performants, d'observer de façon plus précise les phénomènes étudiés et d'acquérir un grand nombre d'informations à leur sujet. Mais, en amont, la réflexion sur la stratégie de la recherche expérimentale reste assez en retrait en comparaison à cette explosion de moyens d'investigation. Pourtant, il n'est pas rare que, malgré la multiplication des mesures certaines informations viennent à manquer ou que, des impératifs économiques et de temps demandent une réduction du nombre d'expériences. L'adoption d'une stratégie de recherche soigneusement élaborée avant l'expérimentation permet alors, de diminuer le nombre d'expériences ainsi qu'une interprétation des résultats plus facile et plus fiable.

L'essentiel de la méthodologie de la recherche expérimentale consiste à décrire, prévoir et expliquer le phénomène étudié en trouvant les relations de causes à effets existant entre les facteurs (voir à II-5-2-b) des expériences et les réponses (voir à II-5-2-f) aux expériences.

Le professeur R. PHAN-TAN-LUU et son équipe [6,7,8] ont étudié et mis en pratique divers plans expérimentaux (voir à II-5-2-e) en fonction des objectifs envisagés et ont recensé leurs avantages et leurs inconvénients.

Dans sa démarche R. PHAN-TAN-LUU privilégie la réflexion sur l'expérimentation et recommande d'adopter le déroulement suivant :

- Formulation claire du problème étudié, des objectifs poursuivis et des contraintes (temps, coûts ...)
- Recensement des données existantes (bibliographie) et utilisation de celles-ci pour établir le domaine expérimental (voir § II-5-2-a) et définir les paramètres (§ II-5-2-b).
- Elaboration d'une stratégie expérimentale, c'est-à-dire choix des expériences à effectuer en fonction des objectifs fixés, des moyens à notre disposition et des informations désirées.
- Réalisation des expériences et collecte des valeurs des réponses (voir § II-5-2-f).
- Déduction des réponses aux questions posées, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un modèle mathématique empirique.

II-5-2 - Définitions

Nous allons dans un premier temps rappeler la définition de termes que nous retrouverons souvent par la suite.

II-5-2-a - Domaine expérimental

Avant toute étude, il convient de définir le domaine expérimental qui est l'espace dans lequel varieront les facteurs que nous avons choisis. C'est à l'intérieur de ce domaine que seront répartis les points expérimentaux et que nous étudierons la fonction de réponse.

II-5-2-b - Facteurs

Nous appelons facteurs, tous les paramètres qui peuvent avoir ou sont supposés avoir une influence sur le phénomène étudié. Les facteurs sont considérés comme causes possibles des réponses. Dans notre étude les facteurs sont les fractions volumiques des constituants ou les paramètres du frittage (température, temps, pression ...).

II-5-2-c - Matrice d'expériences

		j → k (nombre de facteurs)				
		X_1	X_2	X_3	X_k
i ↓ N (nombre d'expériences)	1	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{1k}
	2	x_{21}	x_{22}	x_{23}	x_{2k}
	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮
	⋮	⋮	⋮		x_{ij}	⋮
	N	x_{N1}	x_{N2}	x_{N3}	x_{Nk}

X_j est le jème facteur.

x_{ij} est la valeur ou le niveau du jème facteur dans l'expérience i.

Figure II-7 : Représentation matricielle utilisée en méthodologie de la recherche expérimentale.

nombre de facteurs k	degré du polynome			
	1	2	3	4
2	3	6	10	15
3	4	10	20	35
4	5	15	35	70
5	6	21	56	126
k	k+1	$\frac{(k+2)!}{2(k)!}$	$\frac{(k+3)!}{6(k)!}$	$\frac{(k+4)!}{24(k)!}$

Tableau II-2 : Nombre de coefficients de l'équation polynomiale en fonction de son degré et du nombre de facteurs.

En méthodologie de la recherche expérimentale, l'ensemble des expériences à exécuter est représenté sous forme matricielle, les lignes correspondant aux expériences et les colonnes aux facteurs (voir Figure II-7).

II-5-2-d - Modèle mathématique

L'expérimentateur, ignorant presque tout de la relation liant les k facteurs x_i à la réponse Y , va se contenter d'un modèle empirique. Ce modèle doit être capable de déterminer avec le moins d'erreur possible la valeur de la réponse en un point du domaine où aucune expérience n'a été réalisée. Un tel modèle prévisionnel peut avoir de nombreuses applications (étalonnage, interpolation, recherche d'optimum (s) ...).

Le problème consiste donc à déterminer la fonction f , appelée fonction de réponse, qui lie la réponse Y aux k paramètres de l'expérience.

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

En faisant les deux hypothèses suivantes :

- le phénomène ne présente pas de discontinuité dans le domaine étudié,
- la surface de réponse n'est pas trop complexe (fortes variations en présence de maximums locaux par exemple),

la fonction f infiniment dérivable peut être développée en série de TAYLOR au voisinage du centre d'intérêt.

On obtient ainsi une représentation polynomiale qui, pour deux paramètres, est la suivante :

$$f(x_1, x_2) = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + B_{12}x_1x_2 + \dots$$

On peut, à l'aide des réponses aux expériences, en faisant varier les paramètres de façon judicieuse avoir une estimation des coefficients B de la fonction.

D'après le tableau II-2 on remarque que plus le degré du polynôme ou le nombre de facteurs augmente, plus le nombre des coefficients à estimer devient grand et donc le nombre d'expériences à effectuer devient prohibitif.

II-5-2-e - Plan d'expériences

Bien souvent les notions de plan d'expériences et de matrice d'expériences sont confondues. En fait celle de plan d'expériences revêt un sens beaucoup plus large ; elle constitue une stratégie souple qui permet la réalisation de ses objectifs à partir d'une ou plusieurs matrices d'expériences. Un plan doit prévoir un changement éventuel de la stratégie adoptée en fonction des informations reçues en cours d'expérimentation.

II-5-2-f - Réponse

Une réponse est le résultat expérimental d'une expérience ; ce peut être une propriété qualitative ou quantitative. Dans notre cas les réponses seront par exemple : la densité, le module de rupture en flexion et la résistivité électrique.

II-5-3 - Matrices factorielles

Les matrices factorielles [8,9] sont les plus couramment employées malgré la persistance d'une vieille stratégie consistant à faire varier successivement chacun des facteurs, les autres restant constants et ce en dépit du "coût" en expériences et de l'oubli des interactions entre facteurs.

On parle d'interaction entre facteurs lorsque l'influence d'un facteur sur la réponse dépend de la position des autres facteurs dans le domaine étudié.

Les matrices factorielles 2^k où k est le nombre de facteurs sont faciles à construire et à utiliser.

Elles sont à deux niveaux, c'est-à-dire que les facteurs à étudier ne peuvent prendre que deux valeurs symbolisées par + et - dans la matrice ci-après, si le facteur 1 représente un temps de palier et que ce temps a été choisi de 30 min et 2h, il sera de 30 min au cours de l'expérience n° 1 et de 2h au cours de l'expérience n° 2. La matrice est construite de façon à ce que la colonne i soit une alternance de 2^{i-1} fois le signe - et 2^{i-1} fois le signe +.

Les colonnes des interactions sont construites en faisant le produit des colonnes des facteurs concernés.

Les effets de tous les facteurs et les interactions sont aisément obtenus en réalisant la somme des réponses pondérées par les signes figurant dans la colonne de l'effet recherché et en divisant par le nombre d'expériences. Ainsi l'effet du facteur 1 sera :

$$\frac{-Y_1+Y_2-Y_3+Y_4-Y_5+Y_6-Y_7+Y_8-Y_9+Y_{10}-Y_{11}+Y_{12}-Y_{13}+Y_{14}-Y_{15}+Y_{16}}{16}$$

Dans la pratique il est peu fréquent que l'on désire connaître la totalité des interactions entre facteurs. En effet on peut souvent juger que certaines interactions du premier ordre sont négligeables ; les interactions de degrés supérieurs ont une signification physique difficile à appréhender, de plus elles sont souvent négligeables et ainsi négligées. Les matrices factorielles complètes comme nous venons de les présenter sont donc assez rarement utilisées car elles réclament un nombre d'expériences, N, croissant rapidement avec le nombre de facteurs, $k = N = 2^k$.

Matrice factorielle complète 2⁴.

	Facteurs				Interactions				Réponse
	1	2	3	4	1.2	1.3	...1.2.3	...1.2.3.4	
1	-	-	-	-	+	+	-	+	Y ₁
2	+	-	-	-	-	-	+	-	Y ₂
3	-	+	-	-	-	+	+	-	Y ₃
4	+	+	-	-	+	-	-	+	Y ₄
5	-	-	+	-	+	-	+	-	Y ₅
6	+	-	+	-	-	+	-	+	Y ₆
7	-	+	+	-	-	-	-	+	Y ₇
8	+	+	+	-	+	+	+	-	Y ₈
9	-	-	-	+	+	+	-	-	Y ₉
10	+	-	-	+	-	-	+	+	Y ₁₀
11	-	+	-	+	-	+	+	+	Y ₁₁
12	+	+	-	+	+	-	-	-	Y ₁₂
13	-	-	+	+	+	-	+	+	Y ₁₃
14	+	-	+	+	-	+	-	-	Y ₁₄
15	-	+	+	+	-	-	-	-	Y ₁₅
16	+	+	+	+	+	+	+	+	Y ₁₆

Les utilisateurs préfèrent employer les matrices factorielles fractionnaires avec lesquelles on peut mieux adapter le nombre d'expériences au nombre d'effets et

d'interactions recherchées. Maintenant le nombre d'expériences est $N = 2^{(k-l)}$ où l est appelé le nombre de générateurs indépendants. La construction de la matrice factorielle fractionnaire 2^{4-1} est réalisée de la même façon que la précédente pour les trois premières colonnes. La quatrième colonne est obtenue par une combinaison des premières. Le choix de cette combinaison est laissé à l'utilisateur en fonction des effets et des interactions qu'il a estimé important de connaître et qu'il souhaite extraire.

Matrice factorielle fractionnaire 2^{4-1} :

	Facteurs				Interactions				Réponse
	1	2	3	4	1.2	3.4	...1.2.3	...1.2.3.4	
1	-	-	-	-	+	+	-	+	Y_1
2	+	-	-	+	-	-	+	+	Y_2
3	-	+	-	+	-	-	+	+	Y_3
4	+	+	-	-	+	+	-	+	Y_4
5	-	-	+	+	+	+	+	+	Y_5
6	+	-	+	-	-	-	-	+	Y_6
7	-	+	+	-	-	-	-	+	Y_7
8	+	+	+	+	+	+	+	+	Y_8

Dans notre exemple, la colonne 4 est une combinaison (produit) des trois premières colonnes.

Nous remarquons que, contrairement à la matrice factorielle complète, certaines colonnes possèdent une structure identique. Ainsi les colonnes 4 et 123 sont les mêmes, ce qui signifie que le résultat du calcul de l'effet du facteur 4 (L_4) sera augmenté de l'interaction entre les facteurs 1,2 et 3.

$$L_4 = \frac{-Y_1 + Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8}{8}$$

L4 est le résultat de l'effet du facteur 4 sur la réponse Y augmenté de l'effet d'interaction entre les facteurs 1, 2, 3 (qu'on note $L_4 = 4 + 123$). Les interactions entre les facteurs 1.2 et 3.4 seront confondues.

En recensant toutes les colonnes identiques entre elles on dresse la liste suivante des effets et interactions confondues.

$$L_1 = 1 + 234$$

$$L_2 = 2 + 134$$

$$L_3 = 3 + 124$$

$$L_4 = 4 + 123$$

$$L_5 = 12 + 34$$

$$L_6 = 13 + 24$$

$$L_7 = 14 + 23$$

$$L_0 = \sum_i \frac{Y_i}{N} + 1234$$

Dans cet exemple si l'expérimentateur a jugé bon de considérer comme négligeables les interactions d'ordre supérieur à 1 (interaction entre 3 facteurs ou plus), alors les effets de tous les facteurs seront connus. Si de plus il a estimé que seules les interactions entre les facteurs 1 et les autres sont importantes, alors il pourra également connaître celles-ci (ainsi l'interaction des facteurs 1.3 est importante, 2.4 ne l'étant pas, L6 sera réduite à l'interaction de 1.3).

Par contre dans le cas où aucune interaction du premier ordre n'est négligeable, elles demeureront inséparables.

II-5-4 - La méthodologie appliquée aux mélanges

Soit n constituants possédant chacun leurs qualités et leurs défauts propres, il est courant d'essayer de mélanger ces constituants afin de corriger les défauts et d'améliorer les qualités pour finalement obtenir un mélange aux propriétés supérieures à celles des constituants pris séparément.

Une stratégie classique pour connaître la composition optimale d'un tel mélange est de procéder par une étude systématique qui nécessite souvent un nombre considérable d'expériences. Dans le cadre de notre étude un simple quadrillage du domaine expérimental

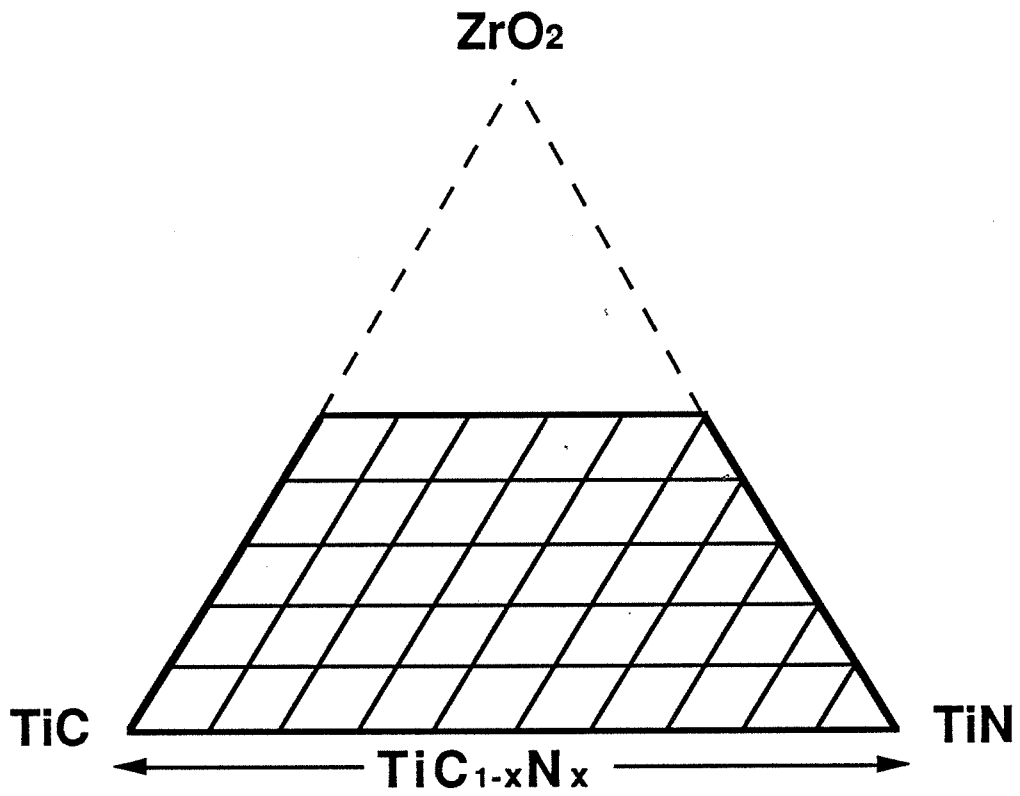


Figure II-8 : Domaine expérimental avec quadrillage tous les 10% volumiques.

chaque 10 % volumique mène à élaborer et caractériser quelque 51 compositions (figure II-8).

Par une approche méthodologique, il est possible de réduire de façon conséquente le nombre des compositions nécessaires. La méthode utilisée permet, à l'aide de quelques compositions réparties judicieusement au sein du domaine expérimental, de construire un modèle mathématique qui décrit et prédit la propriété étudiée dans tout le domaine [6,10,11].

Les problèmes de mélanges se distinguent par deux points spécifiques à définir : le domaine expérimental, et la forme du modèle mathématique.

II-5-4-a - Domaine expérimental

Dans le cas des mélanges, les facteurs sont les proportions de chaque constituant (proportion volumique en ce qui nous concerne). Ils ont donc deux particularités importantes :

- leur somme est égale à 1, ils ne sont pas indépendants
- leurs valeurs sont des nombres sans dimension, parfaitement comparables et variant entre 0 et 1.

II-5-4-b - Modèles mathématiques

Nous allons voir que les particularités du domaine expérimental ont des conséquences sur la forme analytique des modèles mathématiques. Ainsi la contrainte $\sum X = 1$ amène la suppression de certains termes du modèle polynomial général qui est choisi comme modèle mathématique. Si nous considérons un mélange de trois constituants d'indices 1, 2 et 3 où il y a additivité des propriétés, le modèle mathématique du premier ordre sera de la forme :

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3$$

avec Y : la réponse expérimentale
 X_i : la proportion du constituant i
 α_i : le coefficient du modèle

On peut aussi écrire :

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

avec $\beta_1 = \alpha_0 + \alpha_1$; $\beta_2 = \alpha_0 + \alpha_2$ et $\beta_3 = \alpha_0 + \alpha_3$
puisque $X_1 + X_2 + X_3 = 1$.

A partir de ce modèle on peut prévoir la valeur de Y pour toutes les compositions. Une expérience pour chaque constituant pur suffit pour déterminer les coefficients β_i . L'ajout de points tests permet d'évaluer la validité du modèle. Si la différence entre la réponse expérimentale et la valeur théorique calculée par le modèle est trop importante pour être attribuée à l'erreur expérimentale, il faut alors passer au modèle d'ordre 2 de la forme :

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_{12} X_1 X_2 + \alpha_{13} X_1 X_3 + \alpha_{23} X_2 X_3 + \alpha_{11} X_1^2 + \alpha_{22} X_2^2 + \alpha_{33} X_3^2$$

qui peut s'écrire :

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

$$\text{avec } \beta_i = \alpha_0 + \alpha_i + \alpha_{ii}$$

$$\beta_{ij} = \alpha_{ij} - \alpha_{ii} - \alpha_{jj}$$

puisque $\sum X_i = 1$

Les coefficients β_{12} , β_{13} et β_{23} sont caractéristiques des interactions entre les constituants pris deux à deux.

Dans le cas où ce modèle ne traduirait pas le phénomène convenablement, on peut prendre en compte l'interaction entre les 3 constituants, β_{123} , le modèle ainsi construit s'appelle "modèle cubique réduit". Il est de la forme suivante :

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3$$

Ce modèle peut encore s'avérer insuffisant pour décrire les évolutions d'une réponse. Il y a lieu alors, de tester le modèle d'ordre supérieur, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le modèle adéquat soit trouvé.

II-5-4-c - Matrices d'expériences

Si le nombre des constituants du mélange est q, le domaine expérimental est un hyperpolyèdre régulier à q sommets dans un espace à q - 1 dimensions. Ainsi pour 3 constituants le domaine est représenté par un triangle équilatéral.

Dans ce cas les réseaux simplex de SCHEFFE [12] proposent des matrices d'expériences capables d'évaluer les coefficients des modèles polynomiaux déjà présentés avec un minimum

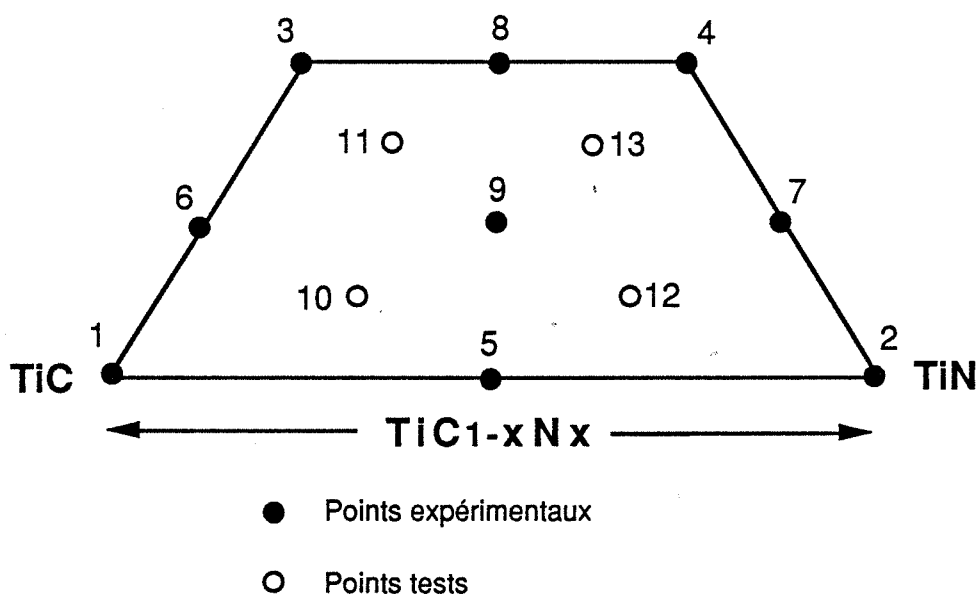


Figure II-9 : Position des compositions utilisées pour le développement d'un modèle cubique réduit.

d'expériences. Notre étude porte sur le binaire $TiC_{1-x} N_x - ZrO_2$, mais la fraction x en atomes d'azote étant variable ($0 < x < 1$) nous nous plaçons en fait dans le diagramme ternaire $TiC-TiN-ZrO_2$ (voir figure II-8 et II-9). Le domaine expérimental dans lequel nous évoluons n'est pas un hyperpolyèdre régulier (triangle équilatéral pour 3 constituants) car nous nous sommes imposés une contrainte supplémentaire sur la composition en ZrO_2 (0-50 % vol.). En effet, nous nous sommes proposés d'étudier le renforcement de $TiCN$ par la zircone c'est pourquoi il ne nous est pas paru utile de dépasser 50 % vol. de zircone. Au-delà de cette composition, le composite, essentiellement constitué de ZrO_2 , perdrait alors de son intérêt provenant en grande partie des propriétés du carbonitride de titane.

L'établissement d'une matrice d'expériences dans un domaine quelconque est un des problèmes les plus délicats. Heureusement notre cas ne comporte que trois constituants et une seule contrainte (% vol. $ZrO_2 < 50$). D'après la théorie des plans d'expériences, les points expérimentaux ne peuvent pas être quelconques, leur distribution doit posséder une sorte de "symétrie" et de "régularité" dans l'espace. Mc LEAN et ANDERSON [13] ont proposé, pour ce type de problèmes, des plans dont les compositions à étudier se situent :

- aux sommets du domaine,
- aux isobarycentres des faces et des arêtes,
- au barycentre.

De cette manière, nous avons pu déterminer les compositions à élaborer et à caractériser dans notre domaine (figure II-9 et tableau II-3).

Le développement d'un modèle linéaire nécessite les quatre compositions aux sommets. Avec l'addition de quatre autres points au milieu de chaque arête, un polynôme du second degré peut être mis en place, et si on ajoute encore le point au centre du domaine, on peut générer un modèle cubique réduit. Tous les points non utilisés pour le calcul des coefficients du modèle servent de points tests. Les points tests du modèle cubique réduit ont été choisis pour vérifier la validité de ce modèle, en respect avec les critères de "symétrie" et "régularité" dans l'espace, en fonction des trois solutions solides dont nous disposons ($TiC_{0,3} N_{0,7}$, $TiC_{0,5} N_{0,5}$, $TiC_{0,7} N_{0,3}$).

Nous remarquons que la connaissance de chaque modèle réclame plus de compositions qu'il n'en est théoriquement nécessaire. Le modèle de degré 2 réclame la connaissance de huit expériences alors qu'on doit estimer la valeur de six coefficients. Les réseaux simplex de SCHEFFE n'ont pas cet inconvénient, ils possèdent une efficacité R de 100 %, c'est-à-dire que le rapport du nombre de coefficients à évaluer sur le nombre d'expériences à exécuter est de 1. En fait, dans l'étude qui nous concerne, l'existence d'une contrainte pour une phase et la forme du domaine donnent des matrices d'expériences qui n'ont pas des propriétés

	ZrO ₂	TiC _{1-x} N _x	modèle polynomial			
	% volumique	x	1er degré	2ème degré	cubique réduit	
1	0	100	0	calcul	calcul	calcul
2	0	100	1	calcul	calcul	calcul
3	50	50	0	calcul	calcul	calcul
4	50	50	1	calcul	calcul	calcul
5	0	100	0,5	test	calcul	calcul
6	25	75	0	test	calcul	calcul
7	25	75	1	test	calcul	calcul
8	50	50	0,5	test	calcul	calcul
9	25	75	0,5		test	calcul
10	12,5	87,5	0,33			test
11	37,5	62,5	0,33			test
12	12,5	87,5	0,67			test
13	37,5	62,5	0,67			test

Tableau II-3 : Matrice d'expérience employée dans notre étude et compositions utilisées pour le calcul des coefficients et la vérification du modèle polynomial en fonction de son degré.

optimales, aussi est-il plus sûr d'avoir un peu plus d'expériences que nécessaire pour le calcul des coefficients.

Par contre, notre matrice permet une démarche séquentielle : les points de l'étape précédente servent à construire le modèle suivant. Dans un premier temps seule la réalisation des huit premières expériences est nécessaire. Ce n'est qu'à partir du moment où le modèle du premier degré n'est pas vérifié par les quatre points tests qu'on rajoute un point qui, intégré aux autres, va être utilisé pour évaluer la validité du modèle du deuxième ordre.

II-5-4-d - Calcul des coefficients du modèle

Ce calcul peut être fait soit directement par simple inversion de la matrice si celle-ci est inversible, soit par la méthode des moindres carrés.

La méthode des moindres carrés est utilisée si la matrice n'est pas inversible ou si l'on souhaite prendre en compte plus de points expérimentaux que de coefficients à calculer. Le calcul se fait à l'aide d'un ordinateur et du logiciel NEMROD (New Efficient Methodology for Research using Optimal Design) mis au point au L.P.R.A.I. de l'Université d'Aix-Marseille III. L'expression utilisée est la suivante :

$$B = (X'X)^{-1} X'Y$$

avec B : vecteur des estimations des coefficients recherchés,
X : matrice du modèle
X' : matrice transposée de X
(X'X)⁻¹ : matrice inverse de X'X
Y : vecteur des réponses (résultats expérimentaux).

Les modèles mathématiques ainsi obtenus étant d'une interprétation peu aisée, une interprétation graphique utilisant des courbes d'isoreponse, semblables aux courbes de niveau employées dans les cartes de géographie, est utile pour avoir une vision claire de l'évolution d'une propriété dans le domaine expérimental.

Notons enfin que la méthodologie de la recherche expérimentale a été déjà appliquée avec succès au cas des céramiques par De MESTRAL [14,15] dans une étude concernant le diagramme ternaire TiB₂-TiC-SiC.

Dans le cadre d'une étude exploratoire sur un composite méconnu, la méthodologie de la recherche expérimentale nous est apparue comme un outil utile, capable de fournir une grande quantité de renseignements à partir d'un nombre réduit d'expériences.

REFERENCES

- [1] FILLIT R., HOMERIN P., SCHAFER J., BRUYAS H., THEVENOT F. ;Quantitative XRD analysis of zirconia-toughened alumina ceramics, J. Mat. Sci. 22, 3566-3570 (1987).
- [2] De MESTRAL F. ; thèse n° 41TD, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne, (1990).
- [3] LAWN B.R., MARSHALL D.B. ; Elastic/plastic indentation damage in ceramics : the median/radial crack system, J. Am. Ceram. Soc., 62 [7-8], 347-50, (1979).
- [4] LAWN B.R., EVANS A.G., MARSHALL D.B. ; Elastic/plastic indentation damage in ceramics : the median/radial crack system, J. Am. Ceram. Soc., 63 [9-10], 574-81, (1980).
- [5] ANSTIS G.R., CHANTIKUL P., LAWN B.R., MARSHALL D.B. ; A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I, Direct crack measurements, J. Am. Ceram. Soc., 64 [9], 533-38, (1981).
- [6] MATHIEU D., PHAN-TAN-LUU R. and FENEUILLE D., "Méthodologie de la recherche expérimentale", publications du L.P.R.A.J., Université d'Aix-Marseille III, (1980).
- [7] FARGIN E., SERGENT M., MATHIEU D. and PHAN-TAN-LUU R., "Approche méthodologique de la recherche expérimentale", Bio-Sciences, 4 (4), 77-82 (1985).
- [8] PHAN-TAN-LUU R., BAZARD D. et al., "Application de la méthodologie de la recherche expérimentale", Ind. Alimentaires et agricoles", 5, 441-51 (1979).
- [9] BOX G.E.P., HUNTER W.G. and HUNTER J.S., "Statistics for experimenters", ed. J. Wiley, New-York (1978).
- [10] BOUTEVIN B., RIGAL G. et al., "Optimisation des propriétés d'un revêtement à base d'un mélange d'émulsions aqueuses et de charges minérales", Double liaison - Chimie des peintures, n° 306, Mars (1981).
- [11] SERGENT M., MATHIEU D. and PHAN-TAN-LUU R., "Méthodologie de la recherche expérimentale appliquée aux mélanges de vins provenant de différents cépages", Revue Française d'Oenologie, 98, 36-43 (1985).
- [12] SCHEFFE H., J. Roy Stat. Soc., B-20, 344-360 (1958).
- [13] Mc LEAN R.A. and ANDERSON V.L.; Extreme vertices design of mixture experiments, Technometrics, 8, 447-454 (1966).
- [14] De MESTRAL F., THEVENOT F., "Optimization of Mechanical Properties in the Ternary System TiB_2 -TiC-SiC, using Optimal Design", Proceedings du 12th international plansee seminar 1989, vol. 2, 557-575, Reutte, Tirol, Autriche.
- [15] De MESTRAL F., THEVENOT F., "Boride-carbide Composites : TiB_2 -TiC-SiC", R. Freer (éd.), The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, 457-481; 1990 Kluwer Academic Publishers.

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES DE TiC_{1-x}N_x-ZrO₂

III - Etude des propriétés de $TiC_{1-x} N_x - ZrO_2$ dans le pseudo-ternaire

III-1 - Elaboration des composites

III-1-1 - Caractéristiques des poudres de départ

Pour réaliser notre étude, nous disposons de trois nuances de carbonitride de titane : $TiC_{0,7} N_{0,3}$, $TiC_{0,5} N_{0,5}$, $TiC_{0,3} N_{0,7}$ ainsi que de TiC et TiN. Les caractéristiques de ces poudres, données par le fournisseur (H.C. STARCK, F.R.G.) sont présentées dans le tableau III-1.

Signalons que la taille moyenne des particules déterminée par F.S.S.S. (FISCHER SUB SIEVE SIZER) est calculée à partir de la surface spécifique, elle-même déterminée à partir de la mesure de perte de charge dans le bouchon poreux réalisé avec la poudre considérée.

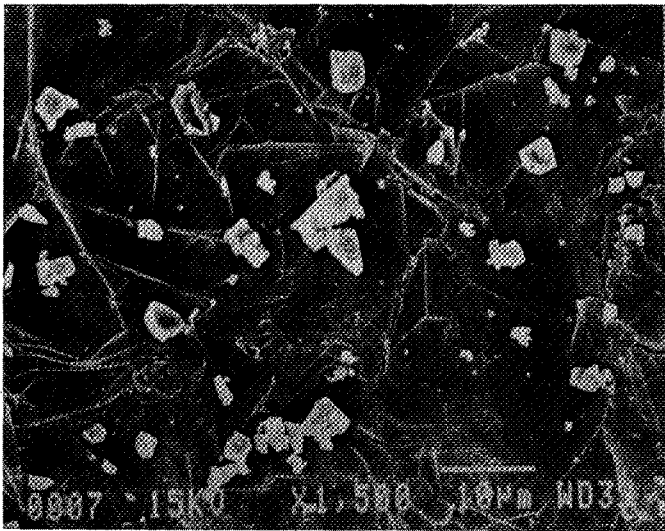
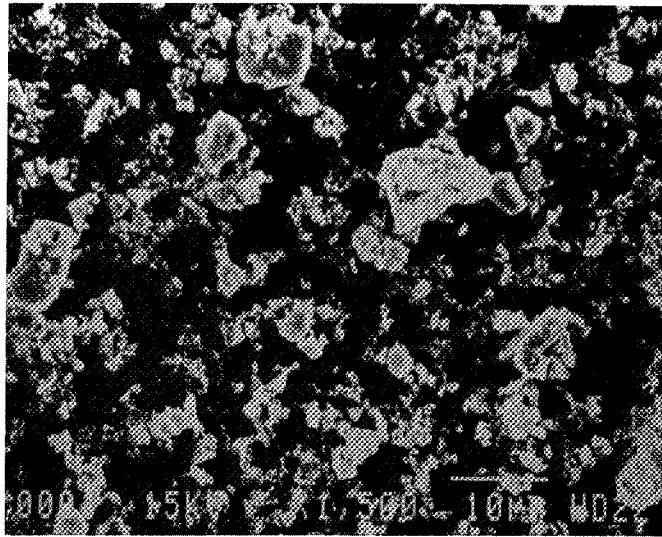
Dans le tableau III-2 sont résumées les caractéristiques que nous avons recueillies par nos propres mesures. Au cours des mesures granulométriques nous avons remarqué que toutes les poudres possédaient une répartition granulométrique assez large. Parmi les granulomètres que nous avons à notre disposition aucun ne pouvait couvrir une répartition aussi étendue. Nous avons finalement choisi d'employer le granulomètre laser qui donnait plus d'informations.

Les mesures au granulomètre laser, en accord avec les données du fournisseur, montrent que la poudre $TiC_{0,5} N_{0,5}$ est la plus grossière tandis que la nuance $TiC_{0,7} N_{0,3}$ est la plus fine.

L'examen des poudres au microscope électronique à balayage confirme l'étendue de la répartition granulométrique (Figure III-1-a à e). Des grains qui ont une taille inférieure à $1 \mu m$ cotoient des particules avoisinant les $10 \mu m$. On remarque également la plus grande finesse de la poudre de $TiC_{0,7} N_{0,3}$.

Les compositions des trois solutions solides ont été vérifiées par diffraction des rayons X à partir des paramètres de maille des solutions solides et des corps purs en appliquant la loi de VEGARD. La légère différence que nous trouvons dans deux des solutions solides est confirmée par le calcul effectué à partir de l'analyse chimique (Tableau III-1). C'est

a) TiC



b) TiCo_{0,67}No_{0,33}

c) TiCo_{0,5}No_{0,5}

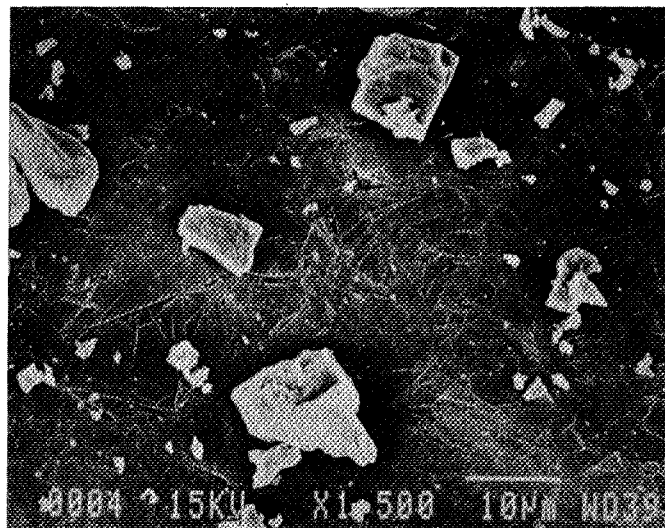
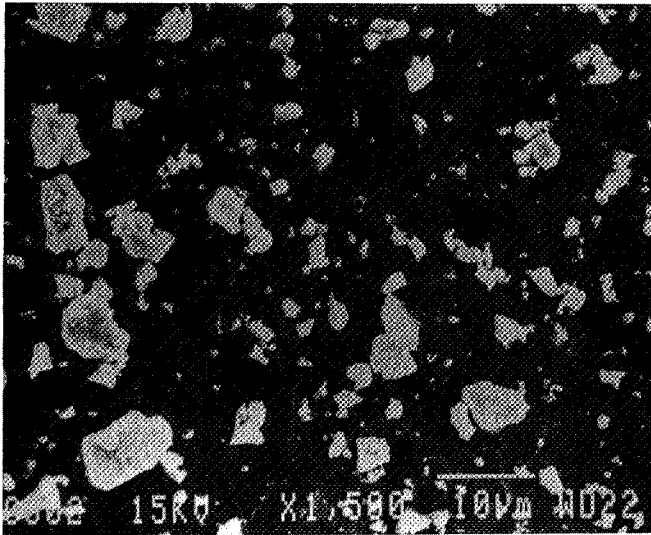
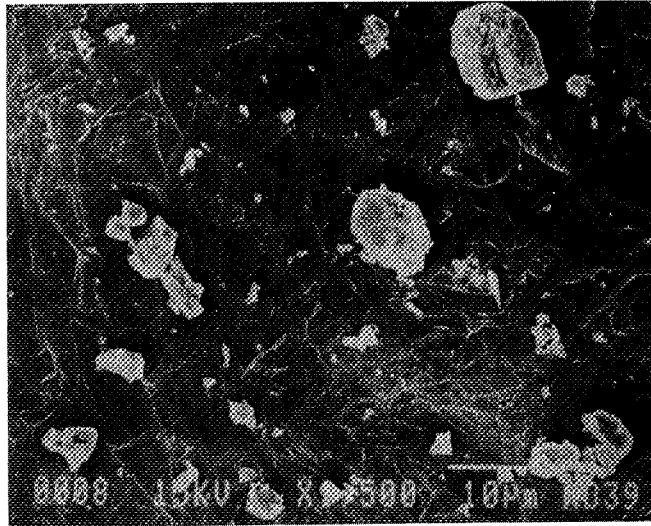


Figure III-1 a,b,c : Morphologie des poudres de carbonitride de titane de départ

d) $\text{TiC}_{0,33}\text{N}_{0,67}$



e) TiN

Figure III-1 d,e : Morphologie des poudres de carbonitruure de titane de départ

Analyse chimique	TiC	TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,3} N _{0,7}	TiN
Ti (%)	--	> 76	> 77,8	> 76	> 77
N (%)	0,087	6,8	10,6	14,3	22,2
C (%)	19,3	13,3	10,12	6,8	0,03
O (%)	0,58	0,8	0,53	0,85	0,8
F.S.S.S. *	1,35	1,2	1,7	1,6	1,6

Tableau III-1 : Caractéristiques des poudres de départ données par le fournisseur.

* diamètre de grain équivalent FISCHER, μm .

	TiC	TiC _{0,7} N _{0,3}	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,3} N _{0,7}	TiN
plage de mesure d'apparition des plus gros grains (μm)	8-6,2	6,2-4,8	13-10	10-8	10-8
% pondéral de grains sous 1,9 μm	38	49	43	38	38
Composition de la solution solide d'après le paramètre de maille		TiC _{0,67} N _{0,33}	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,33} N _{0,67}	

Tableau III-2 : Caractéristiques des poudres de départ.

pourquoi nous considérons désormais que nous disposons des trois nuances suivantes : $\text{TiC}_{0,67} \text{N}_{0,33}$, $\text{TiC}_{0,5} \text{N}_{0,5}$ et $\text{TiC}_{0,33} \text{N}_{0,67}$.

Les caractéristiques des diverses poudres de zircone (PECHINEY, CRICERAM) que nous avons utilisées au cours de nos travaux sont recensées dans le tableau III-3. Nous constatons que, lorsque la surface spécifique varie de 8,5 à 30 m^2/g , la taille moyenne des agglomérats décroît de 0,7 à 0,2 μm et la fraction de phase monoclinique diminue de 0,83 à 0,16.

De façon à abrégé la dénomination des poudres tout en donnant au lecteur un maximum d'informations sur celles-ci nous avons adopté une notation simplifiée. Ainsi après la lettre Z représentant ZrO_2 , un chiffre apparaît correspondant au pourcentage molaire en Y_2O_3 juste devant la lettre Y mise pour Y_2O_3 et un dernier chiffre donnant la surface spécifique de la poudre de zircone. De cette façon $\text{TiC}_{0,67} \text{N}_{0,33} 25\% \text{Z}3\text{Y}12$ définit un composite contenant outre 75 % volumique de $\text{TiC}_{0,67} \text{N}_{0,33}$, 25 % volumique de zircone de surface spécifique 12 m^2/g partiellement stabilisée par 3 moles % d' Y_2O_3 .

Dans certains matériaux, la zircone a été stabilisée avec 1,2 ou 6 moles % de Y_2O_3 .

La poudre d'oxyde d'yttrium alors employée pour stabiliser la zircone, selon nos besoins, a été fournie par Rhône-Poulenc (nuance 4CN "Ceramic Grade").

III-1-2 - Préparation des poudres

Afin que le renforcement du carbonitride de titane par la zircone ait lieu dans les meilleures conditions possibles, il est absolument nécessaire d'obtenir une bonne dispersion des deux phases, ce qui peut être assuré par un mélange adéquat des poudres de départ.

Dans un premier temps nous avons entrepris d'effectuer un mélange classique. Les poudres sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique dans de l'alcool éthylique anhydre afin d'éviter une éventuelle hydrolyse des constituants. La barbotine versée dans un pot de polyéthylène avec des billes de ZrO_2 est ensuite mélangée pendant 72 heures au mélangeur à rouleaux, puis séchée et tamisée.

Comme on peut le constater sur la figure III-2-a, ce procédé ne désagglomère pas correctement le carbonitride de titane (en noir sur la photo) ce qui crée de larges hétérogénéités de TiCN contenant de gros pores.

Pour aider à la désagglomération, une étape utilisant un traitement par ultrasons de la barbotine a été rajoutée à la méthode précédente. Cette étape est efficace puisque sur la

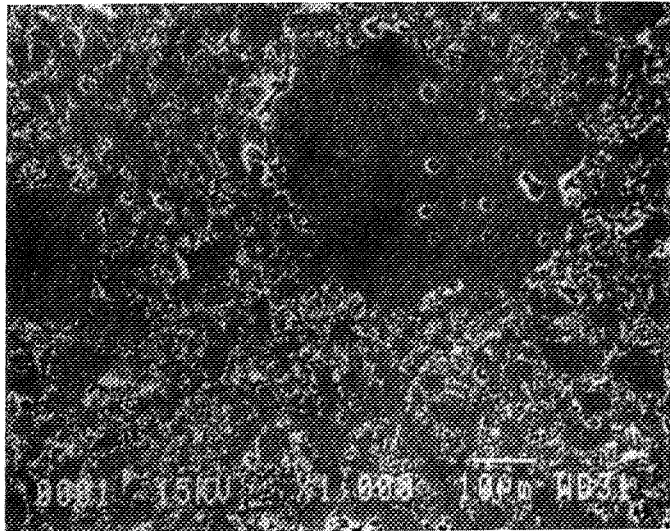
nom	Surface spécifique (m ² /g)*	Taille moyenne des agglomérats (μm)**	% en phase monoclinique
Z3Y6	8,5	0,7	83
Z3Y12	12,7	0,48	67
Z3Y18	17,3	0,27	33
Z3Y30	29	0,19	16
Z0Y12	12,8	—	≥99

* Mesure B.E.T. effectuées par le fournisseur.

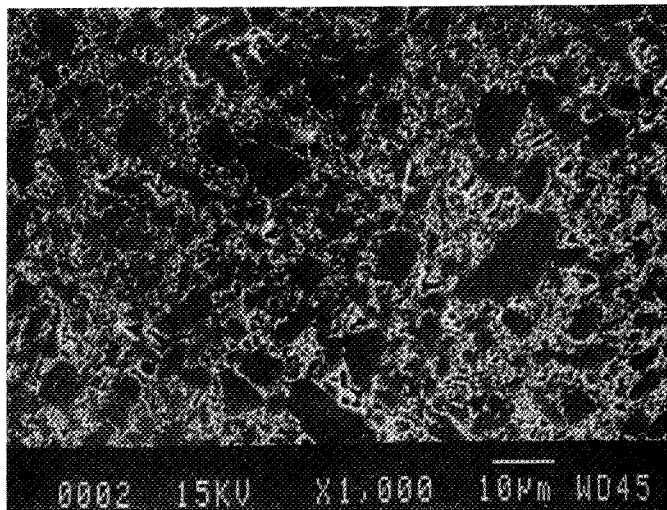
** Mesure par sédimentation (Sedigraph) données par le fournisseur.

Tableau III-3 :Caractéristiques des poudres de zircone (CRICERAM).

a) agitation magnétique et mélangeur à rouleaux



b) agitation magnétique, dispersion par ultrasons et mélangeur à rouleaux



c) agitation magnétique, dispersion par ultrasons et attrition (4 heures)

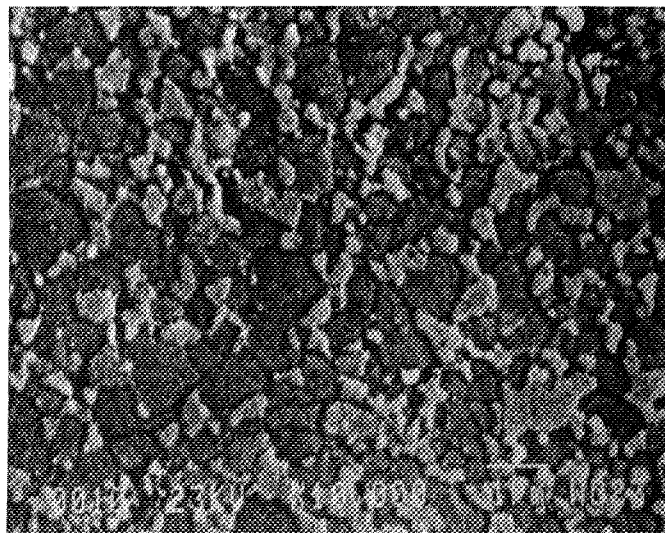


Figure III-2 a,b,c : Microstructures d'un composite fritté $\text{TiC}_{0,67}\text{N}_{0,33}$ contenant 21 % de ZrO_2 pour différents modes de mélanges.

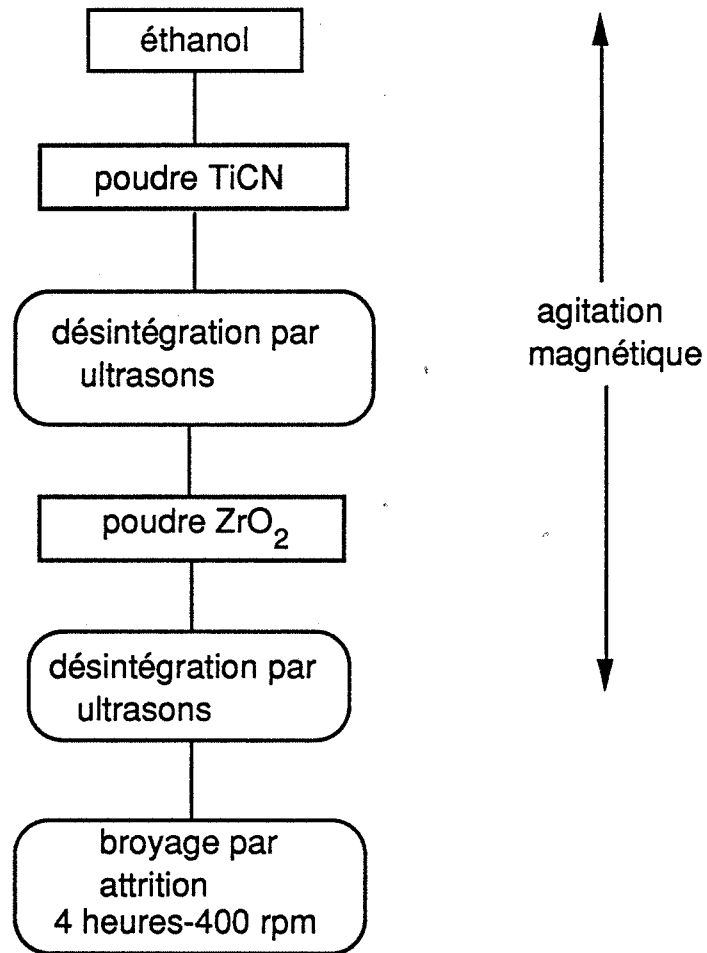


Figure III-3 : Organigramme de la méthode de mélange des poudres.

figure III-2-b on constate l'absence des larges hétérogénéités observées sur la figure III-2-a. Les hétérogénéités restantes, plus petites, ne possèdent pas de porosité intragranulaire et leur taille est voisine de celle des plus gros grains observés dans la poudre de départ au M.E.B. et détectés au granulomètre laser. Cette microstructure n'est donc due qu'à la largeur de la répartition granulométrique de TiCN et ne pourra plus être améliorée par un procédé de mélange, aussi efficace soit-il.

Pour obtenir une microstructure homogène, il est donc indispensable de broyer les poudres. Le broyage a pour autre avantage d'homogénéiser les répartitions granulométriques des poudres de départ, ce qui est souhaitable puisqu'on désire comparer les propriétés de divers composites entre eux. La dureté élevée des poudres nécessite un procédé de broyage efficace, ce qui est le cas du broyage par attrition qui possède aussi comme intérêt d'être rapide. La méthode qui a été finalement employée pour tous nos mélanges est présentée sous forme d'un organigramme, figure III-3. On remarque que le procédé d'attrition a également permis la dispersion des poudres puisqu'il a été employé sur la barbotine contenant la zircone et TiCN.

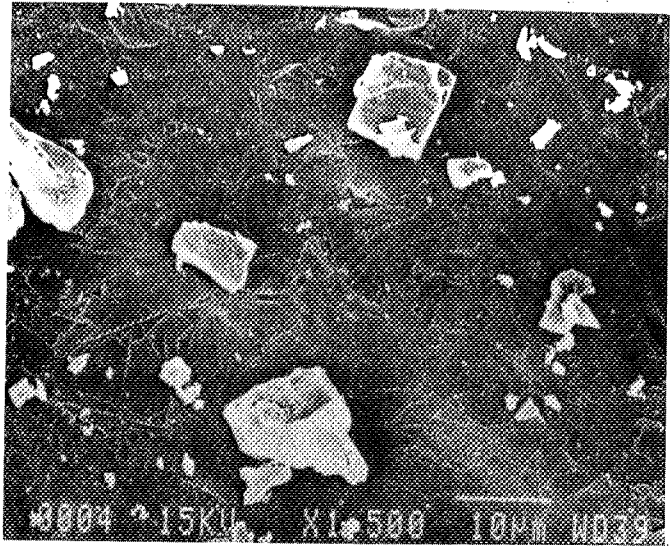
Les photos des poudres attritées vues au M.E.B. (Figure III-4-a, b, c) ainsi que le tableau III-4 montrent que l'attrition doit durer 4 heures pour produire une réduction très significative de la taille des grains. Une durée de 2 heures, bien que moins polluante, ne réduit que de moitié la taille maximale des grains qui reste d'environ 5 μm .

Un des défauts majeurs du broyage par attrition est qu'il entraîne une pollution importante. Dans notre cas la pollution par un corps étranger de nos dispersions a pu être évitée en revêtant d'une matière organique les éléments du broyeur en contact avec la barbotine et par l'emploi de billes de broyage en zircone. Néanmoins par fluorescence X nous avons observé une augmentation du taux final de zircone dans les barbotines. Cette zircone supplémentaire, introduite par l'usure des billes, est totalement stabilisée par MgO et ne participe pas au renforcement par transformation de phase.

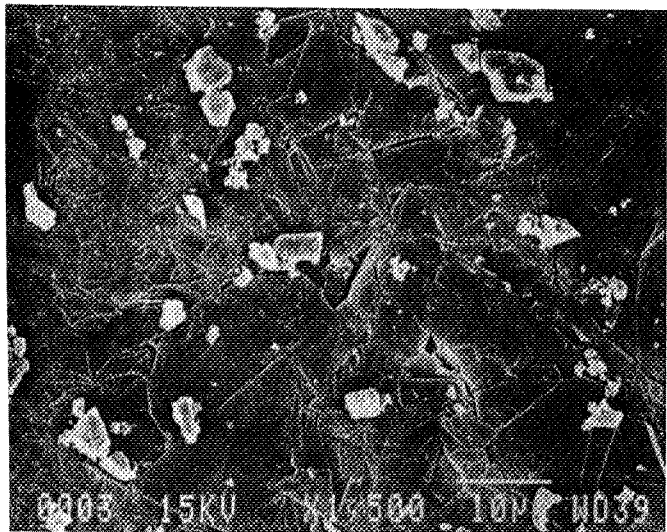
Pour certains mélanges nous avons pu obtenir le pourcentage volumique en ZrO_2 polluante (Tableau III-5). Nous remarquons que la pollution augmente avec la fraction en atomes de carbone dans la solution solide et ceci en relation avec la dureté croissante de la solution solide de TiN vers TiC; elle diminue lorsque le pourcentage volumique en ZrO_2 dans la barbotine augmente puisque la proportion en phase dure TiCN responsable de l'usure décroît.

Pour les mélanges contenant plus de 25 % de ZrO_2 , les mesures n'ont pas pu être réalisées à cause d'un phénomène d'auto-absorption de la zircone. On peut néanmoins donner une estimation de la pollution en fonction, des valeurs déjà en notre possession pour des

a) poudre non attritée



b) poudre attritée 2 heures



c) poudre attritée 4 heures

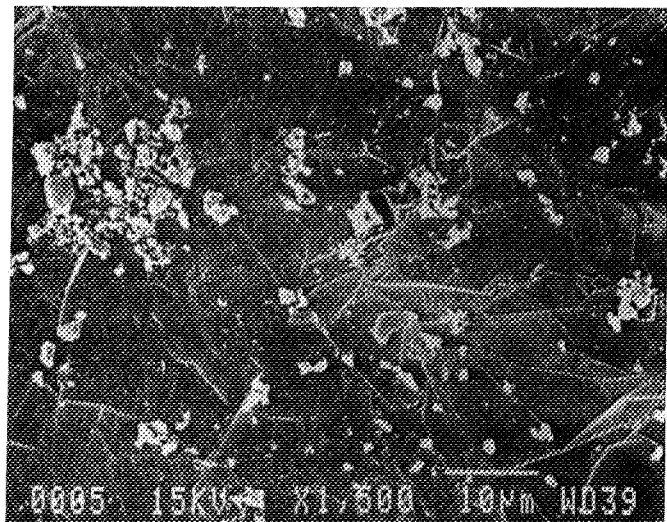


Figure III-4 a,b,c : Evolution de la morphologie de la poudre de $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ en fonction de différents temps d'attrition.

temps d'attrition (h.)	0	2	4
% de ZrO ₂ dû à l'usure des billes	0	6	10,5
plage de mesure des plus gros grains (μm)	13-10	6,2-4,8	<1,9
% de grains sous 1,9 μm	43	63	100

Tableau III-4 : Granulométrie et pollution de la poudre de TiC_{0,5}N_{0,5} en fonction du temps d'attrition.

Teneur en ZrO ₂ avant attrition (% vol.)	% volumique final en ZrO ₂ (% ajouté par pollution)				
	TiC	TiC _{0,67} N _{0,33}	TiC _{0,5} N _{0,5}	TiC _{0,33} N _{0,67}	TiN
0	13 (13)		10 (10)		4 (4)
12,5		21 (8,5)		18,5 (6)	
25	34 (9)		33 (8)		26,5
37,5		43* (5,5)		42* (4,5)	
50	56* (6)		54* (4)		50* (0)

* Valeur estimée à partir de l'évolution des valeurs obtenues par fluorescence X.

Tableau III-5 : Teneur en ZrO₂ des mélanges après une attrition de 4 heures.

teneurs plus faibles et de leur évolution. La mesure de la densité d'échantillons totalement denses a pu par la suite apporter une confirmation de nos estimations.

III-1-3 - Frittage des composites

Au cours de ce paragraphe nous utiliserons uniquement de la zircone partiellement stabilisée avec 3 moles % de Y_2O_3 .

III-1-3-a - Réactivité entre TiCN et ZrO_2 (3Y12)

BANNISTER et BARNES [1] ont montré que le dioxyde de titane TiO_2 était soluble jusqu'à 20 moles % dans la zircone quadratique et formait une solution solide $(Ti,Zr)O_2$. Ils ont également mis en évidence que la présence du titane dans ZrO_2 entraînait une chute de la température de transformation de la phase quadratique en monoclinique.

Au cours de leur étude des composites TiCN- ZrO_2 , GROSS et al. [2], s'appuyant sur les travaux de BANNISTER et BARNES, ont attribué la présence d'une forte proportion de phase quadratique métastable dans les échantillons élaborés sans Y_2O_3 , non seulement à l'effet de la matrice, mais aussi à la grande quantité d'ions titane. De même TELLE et al. [3] expliquent une stabilité anormale de la zircone quadratique dans le composite TiB_2-ZrO_2 par la présence de Ti dans ZrO_2 . Mais une autre étude [4] nous indique qu'au cours des mesures de spectroscopie X par dispersion d'énergie, la concentration en titane dans ZrO_2 peut être sérieusement surestimée et que la quantité de titane dans la zircone serait très faible, voire nulle, d'après les mesures utilisant la spectroscopie par perte d'énergie d'électrons.

Pour savoir quelle était exactement la réactivité entre les deux phases de notre système, les faces polies de pastilles denses de zircone (3Y12) d'un côté et de l'autre de TiC, $TiC_{0,67}N_{0,33}$, $TiC_{0,5}N_{0,5}$, $TiC_{0,33}N_{0,67}$ ou TiN ont été maintenues en contact dans la presse à chaud à 1700°C pendant 30 minutes sous 40 MPa et sous azote, puis les diverses interfaces ont été étudiées.

Dans tous les cas les deux pastilles se décollent instantanément à la sortie de la matrice de pressage. Cette absence de cohésion est un indice montrant qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux phases. Une étude à la microsonde X au voisinage de l'interface ne montre ni diffusion de titane dans la zircone, ni celle de zirconium dans la phase non oxyde. Par diffraction des rayons X nous n'observons pas de variation du paramètre de maille de la zircone dans un mélange contenant 50 % volumique de chaque phase.

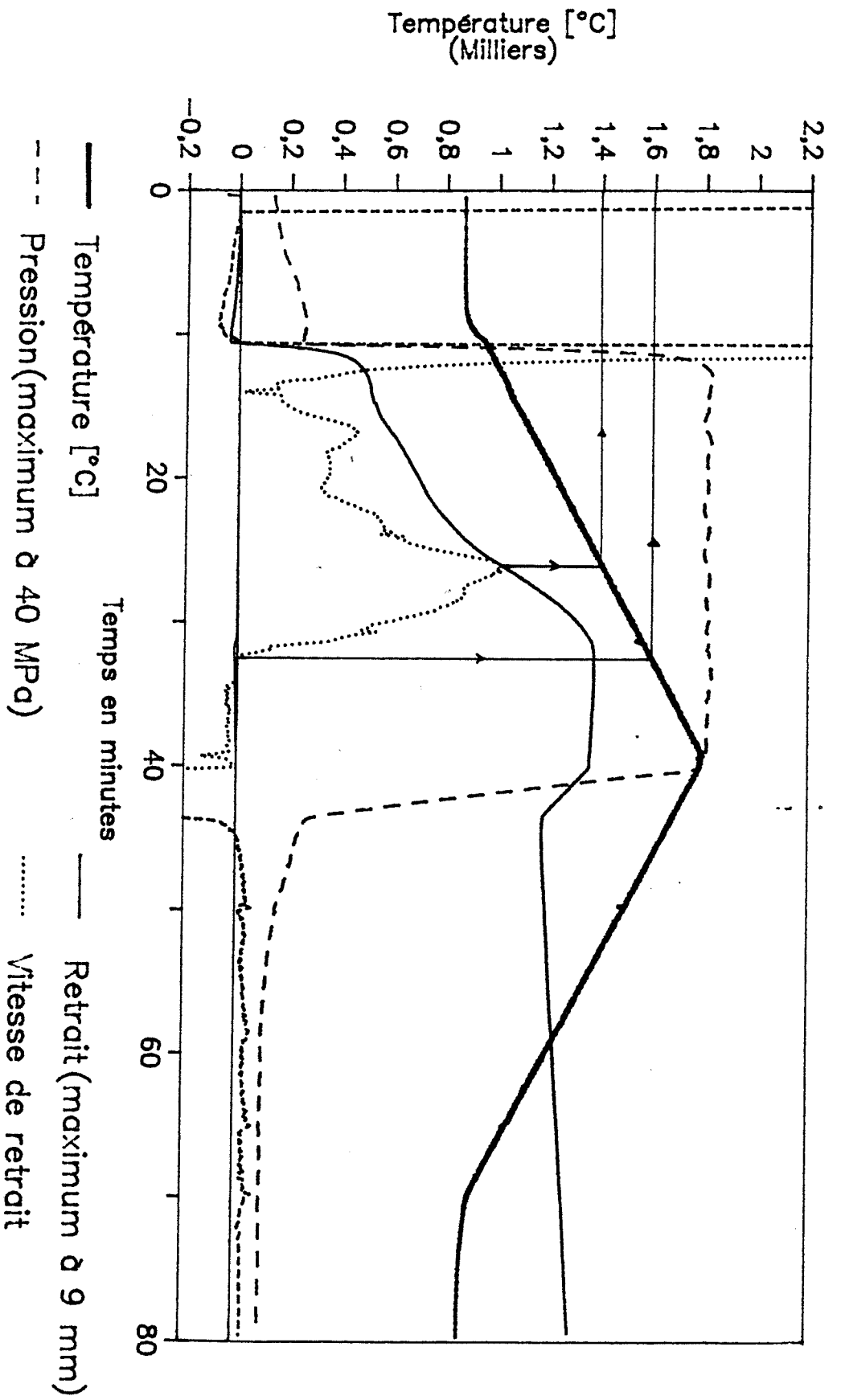


Figure III-6 : Figure obtenue à partir des données stockées au cours du pressage à chaud.
Composite $TiC_{0,67}N_{0,33}$ attrité (11 % de ZrO_2 apporté par l'usure des billes).

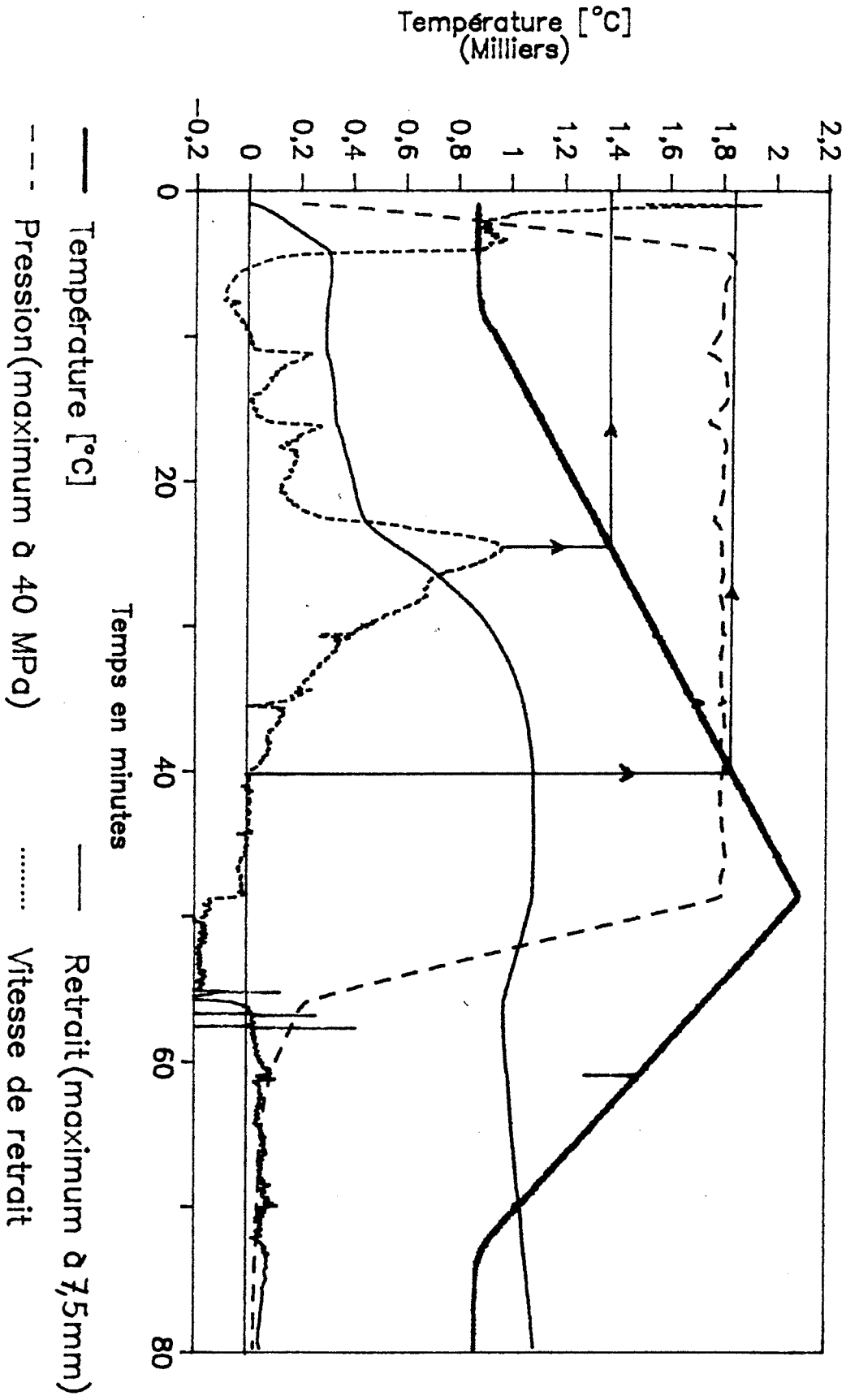


Figure III-5 : Figure obtenue à partir des données stockées au cours du pressage à chaud.
Composite $TiC_{0,67}N_{0,33}$ 10%Z3Y12 non attrité.

Nous en concluons l'absence de réactivité décelable entre la zircone et le carbonitride de titane quelle que soit sa composition au moins jusqu'à 1700°C pour les temps de frittage employés.

III-1-3-b - Choix du cycle de compression à chaud

Les propriétés mécaniques et électriques d'un composite dépendent, en dehors de sa composition, de sa densité relative et de sa microstructure. Pour pouvoir appliquer la méthodologie de la recherche expérimentale aux propriétés auxquelles nous nous intéressons et les décrire par un modèle qui dépende seulement de la composition du matériau, il est nécessaire d'élaborer des matériaux à densité relative et microstructure comparables. Pour atteindre ce but, il faut trouver un cycle de compression à chaud propre à chaque mélange de façon à parvenir à une densité maximale en évitant le grossissement des grains. En effet, un même cycle ne peut être adopté quel que soit le matériau puisque l'aptitude au frittage varie en fonction de la composition. D'abord, nous effectuons un premier cycle pour chaque composition jusqu'à la fin complète du frittage. A partir des données enregistrées au cours des expériences (Figure III-5 & 6) nous déterminons la température du dernier maximum de vitesse de densification et la fin du frittage (vitesse de densification nulle). A l'aide de ces résultats nous élaborons les composites suivant le cycle caractéristique ci-dessous (Figure III-7) :

- vitesse de montée et de descente en température de 30°C/min
- température de palier fixée entre la température du dernier maximum de densification et la température de fin de frittage
- temps de palier de 15 minutes
- pression à 40 MPa appliquée de 950°C jusqu'à la fin du palier de température
- atmosphère d'azote.

Un tel cycle nous a donné satisfaction, les matériaux ainsi frittés ont des densités assez voisines comprises entre 97 et 98,5 %. Comme nous le verrons par la suite, les microstructures de la plupart des mélanges sont à peu près semblables.

III-1-3-c - Etude de la compression à chaud

La comparaison des figures III-5 et 6 montre une amélioration de l'aptitude au frittage lorsque les poudres ont été attritées. Néanmoins le maximum de vitesse de retrait reste à la même température. L'existence de grosses particules dans la poudre non attritée explique pourquoi le frittage se prolonge jusqu'à 1850°C alors qu'il se termine à 1600°C lorsque la

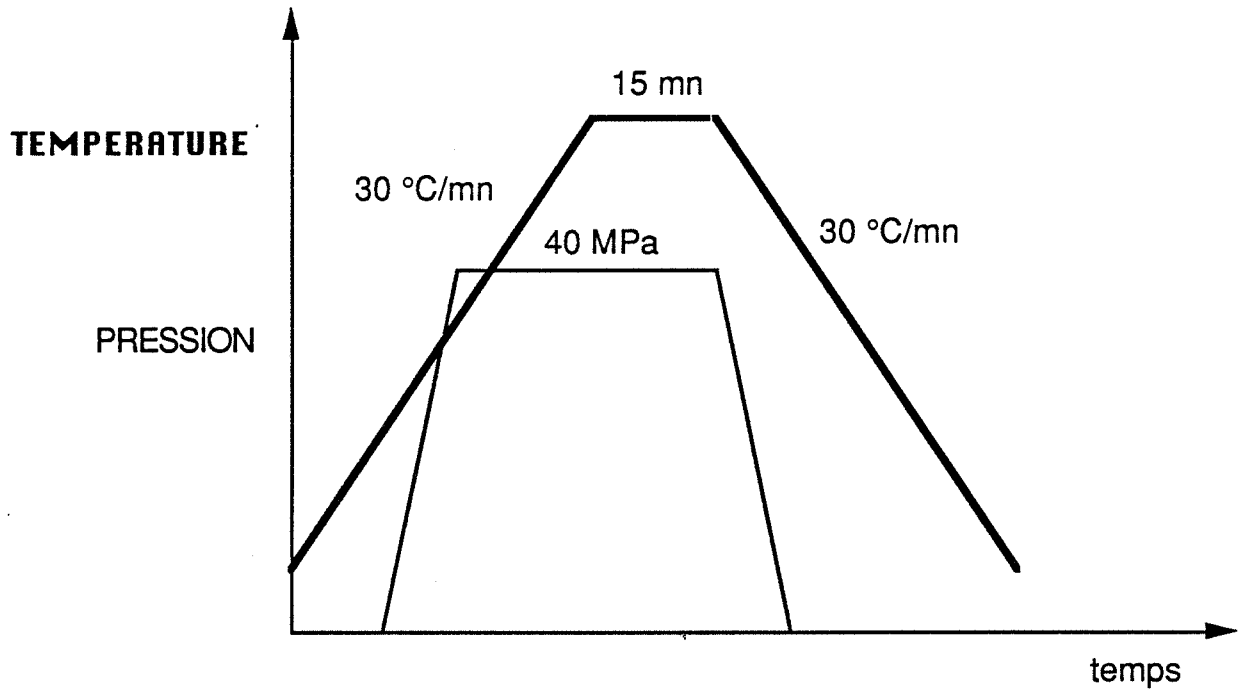


Figure III-7 : Cycle caractéristique de compression à chaud.

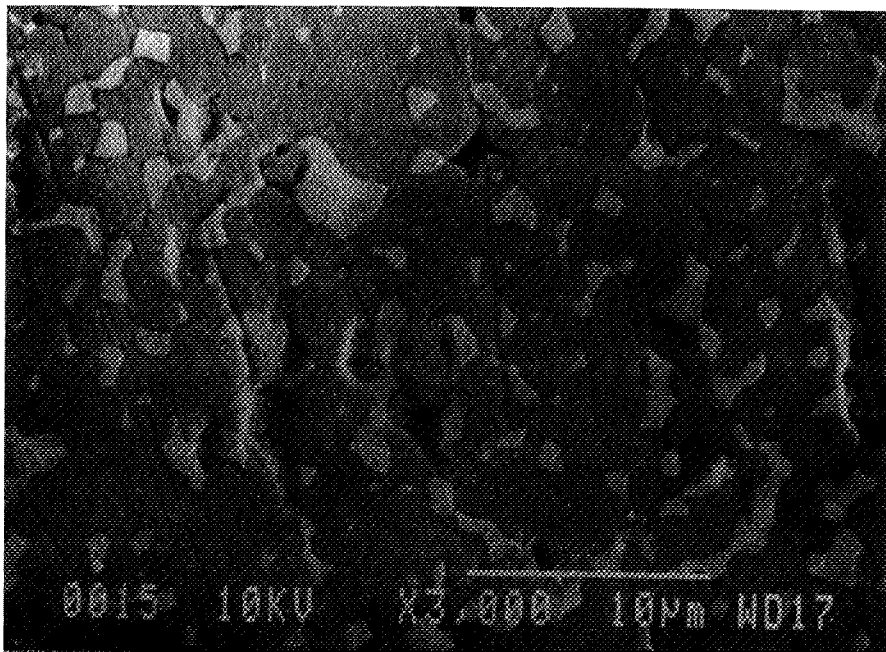


Figure III-8 : Microstructure d'un composite $TiC_{0,33}N_{0,67}$ 12,5 % Z3Y12 fritté à 1850 °C montrant l'existence d'une porosité entre les grains de TiCN.

ZrO ₂	TiC _{1-x} N _x		Température expérimentale de fin de frittage (°C)	Température obtenues à partir du modèle polynomial cubique réduit
% volumique		x		
13	87	0	1690	1690
34	66	0	1500	1518
56	44	0	1390	1391
21	79	0,33	1550	1620
43	57	0,33	1480	1501
10	90	0,5	1650	1649
33	67	0,5	1550	1554
54	46	0,5	1450	1446
18,5	81,5	0,67	1600	1601
42	58	0,67	1500	1495
4	96	1	1640	1640
26,5	73,5	1	1460	1505
50	50	1	1400	1401
100	0	—	1300	1300

Tableau III-6 : Valeurs expérimentales et théoriques de la température de fin de densification pour les diverses compositions élaborées. Les points qui n'ont pas été utilisés pour le calcul du modèle sont en caractères gras.

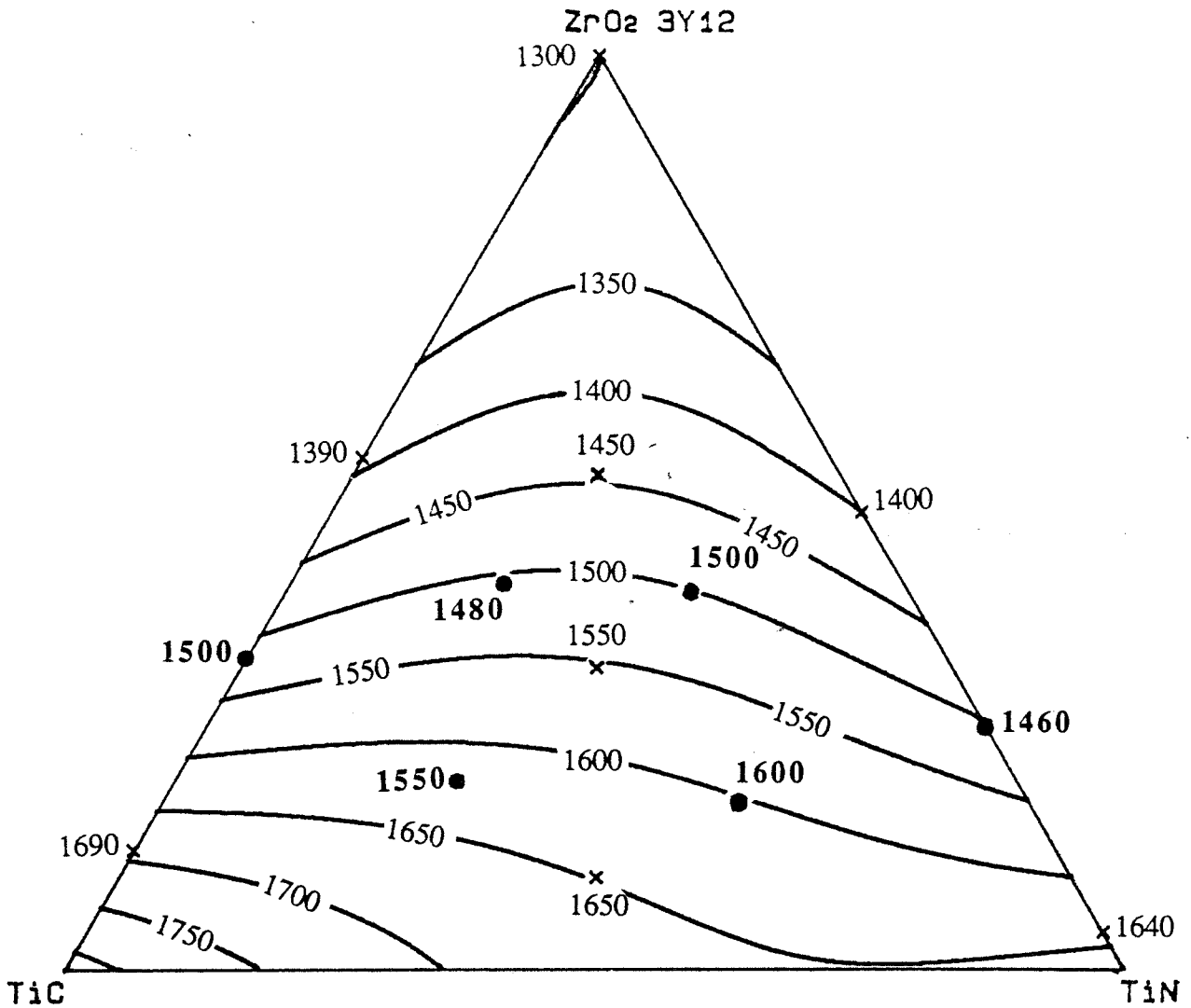


Figure III-9 : Courbes d'isotempérature de fin de densification ($^{\circ}C$) tracées à partir d'un modèle polynomial cubique réduit, et valeurs expérimentales de cette température pour les 14 compositions élaborées. Les points noirs et les valeurs en caractères gras sont les points tests.

poudre a été broyée. On sait en effet que l'aptitude au frittage décroît quand la taille du grain augmente.

L'amélioration constatée pour $TiC_{0,67} N_{0,33}$ contenant environ 10 % de zircone est vraie quelle que soit la nuance du carbonitride de titane. Toutefois, elle devient moins marquée pour des matériaux contenant un taux en ZrO_2 important (> 25 % vol.).

Nous avons aussi remarqué que tous les composites atteignaient rapidement une densité de 98 % environ ; mais, que les derniers pores étaient difficiles, voire impossibles à éliminer, même en augmentant la température. Nous observons sur la figure III-8 l'existence d'une porosité résiduelle aux joints de grains de la phase non oxyde (en noir sur la photo).

Nous avons visualisé dans le diagramme ternaire la température de fin de frittage (Figure III-9) grâce à un modèle mathématique que nous avons établi en utilisant le logiciel NEMROD pour les valeurs des points présentées dans le tableau III-6. Dans ce tableau on trouve encore les coordonnées et les valeurs expérimentales des points tests utilisés pour la vérification du modèle, ainsi que les valeurs théoriques. Le modèle qui s'est révélé le plus favorable est un modèle cubique réduit de la forme suivante :

$$Y = 1300 X_1 + 1821 X_2 + 1667 X_3 \\ - 564 X_1 X_2 - 333 X_1 X_3 - 289 X_2 X_3 + 2368 X_1 X_2 X_3$$

où Y est la température de fin de densification et X_i la fraction volumique du composant i avec 1 = ZrO_2 , 2 = TiC et 3 = TiN.

Ce modèle a été construit sur la totalité du diagramme ternaire à l'aide d'une matrice d'expérience qui est un réseau simplex de SCHEFFE en l'absence de pollution due à l'usure des billes. Cette pollution nous amène à utiliser des compositions sur les diagrammes plus riches en zircone que les compositions qui auraient dû être utilisées théoriquement pour obtenir les coefficients du modèle avec la plus grande fiabilité possible (comparer les tableaux II-3 et III-6 et les figures II-9 et III-9).

La figure III-9 révèle une amélioration très nette de l'aptitude au frittage du mélange quand la teneur en zircone augmente, ce qui avait déjà été observé au cours d'une étude précédente sur le binaire TiCN- ZrO_2 [2]. BARNIER et al. [5] avaient également observé une augmentation de la frittabilité de $ZrO_x C_y$ avec l'addition de zircone.

En accord avec VIL'K et KLIMASHIN [6] nous constatons aussi que l'aptitude au frittage croît avec le taux d'azote dans le carbonitride. Toutefois cette évolution tend à disparaître lorsqu'on ajoute de plus en plus de ZrO_2 .

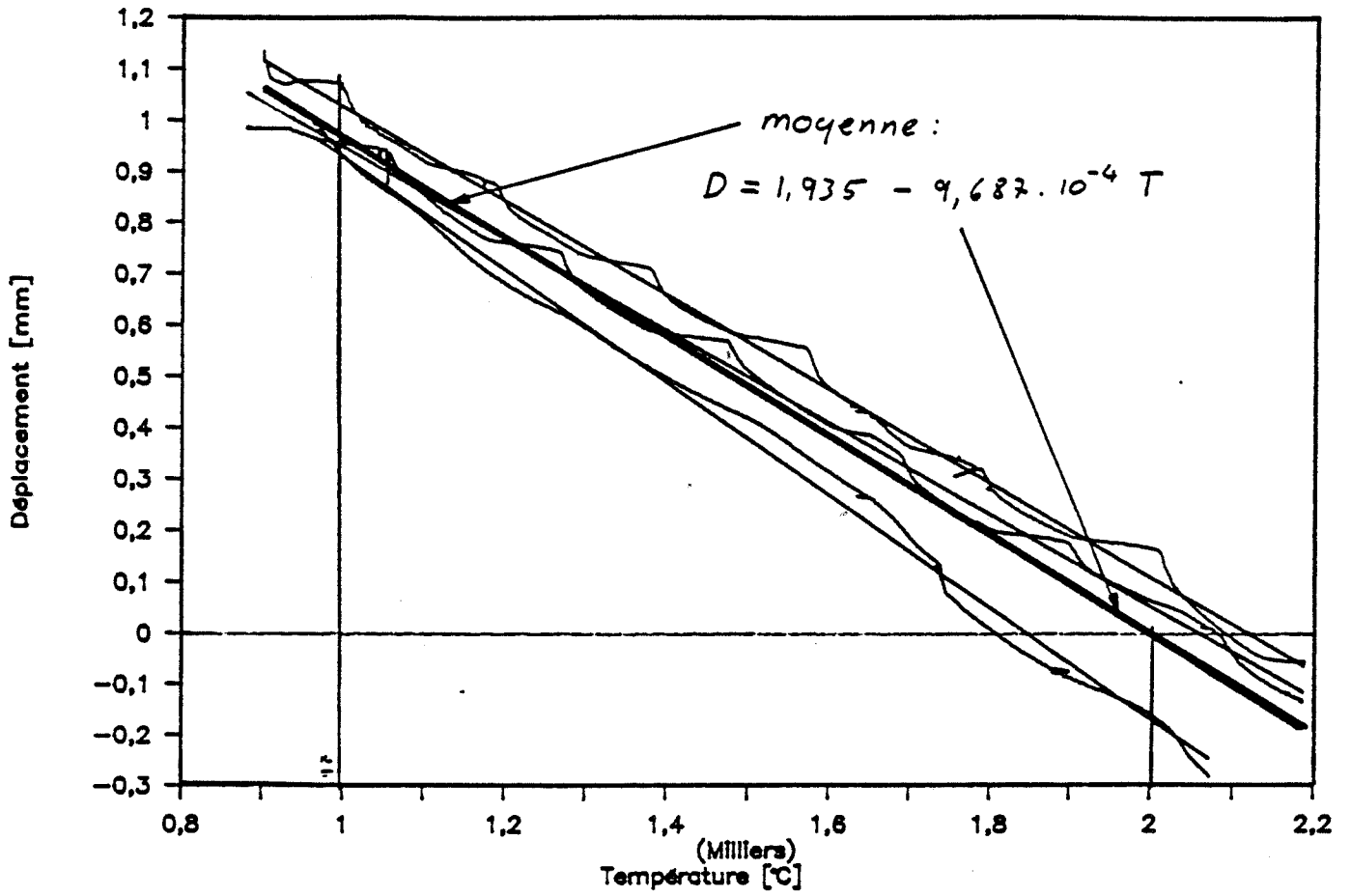


Figure III-10 : Dilatation enregistrée sur la presse à chaud au cours d'essais à blanc réalisés par DE MESTRAL [13].

Pour déterminer l'évolution de l'aptitude au frittage de TiCN en fonction de la quantité de ZrO₂ ajoutée, la seule donnée de la température de fin de frittage ne suffit pas et ne donne qu'une information restreinte. Pour cerner les phénomènes qui ont lieu au cours du frittage il nous faut comparer pour différentes teneurs en ZrO₂ l'évolution de la densité ou de la dérivée de la densité par rapport au temps, en fonction de la température.

Pendant une compression à chaud, on ne peut pas suivre directement les variations de la densité de l'échantillon, mais on peut y avoir accès grâce à la mesure du déplacement à chaque instant, d_t et à la connaissance de la densité à vert ρ_v , de la densité finale ρ_f et du déplacement final d_f . Sachant que la section R et la masse M de l'échantillon restent constantes pendant la compression à chaud, on peut écrire que la dimension l_t de l'échantillon à l'instant t est :

$$l_t = l_f + d_f - d_t$$

et que :

$d_f = l_0 - l_f$ où l_0 est la longueur initiale de l'échantillon.

A partir de là, on peut aisément arriver à l'expression de la densité à chaque instant :

$$\rho_t = \frac{d_f \rho_v \rho_f}{(d_f - d_t) \rho_f + d_t \rho_v}$$

Par l'intermédiaire d'un ordinateur, il est facile de calculer point par point la dérivée de la densité par rapport au temps.

Comme l'a fait remarquer PASTOR [7] dans une publication synthétique sur le pressage à chaud, et comme l'a ensuite montré BRODHAG [8], la valeur de la densité, telle que nous l'avons formulée ci-dessus, est entachée d'erreurs qui peuvent être non négligeables.

Dans notre calcul, d_f et d_t sont mesurés à des températures différentes de la température ambiante. Aux déplacements réels sont donc ajoutées des erreurs dues à la dilatation linéaire de l'échantillon ; cette erreur est relativement faible de l'ordre de 0,1 mm, par rapport aux retraits enregistrés 10 mm environ. La dilatation des pistons est mesurée en même temps que le retrait dû au frittage de l'échantillon du fait du dispositif de mesure. Des essais à blanc ont permis de montrer qu'entre 1000°C et 2000°C le système se dilate d'à peu près 1 mm de façon linéaire en fonction de la température pour une pression de 40 MPa (Figure III-10). Cette dilatation ne peut pas être négligée, aussi nous avons dû en tenir compte au cours du calcul de la densité pendant le frittage.

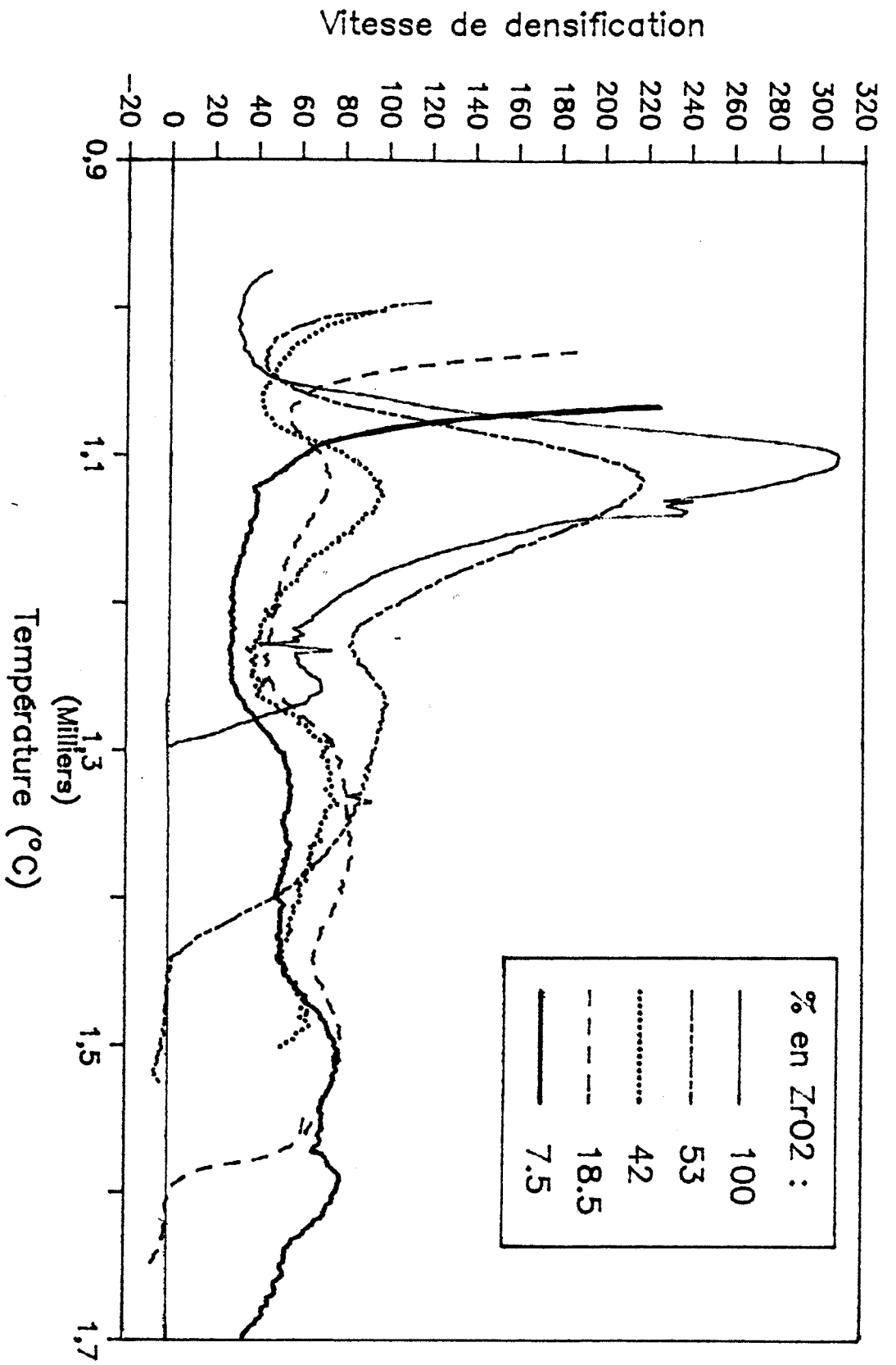


Figure III-11 : Evolution de la vitesse de densification en fonction de la température en cours de compression à chaud pour différentes teneurs en zircone 3Y12.

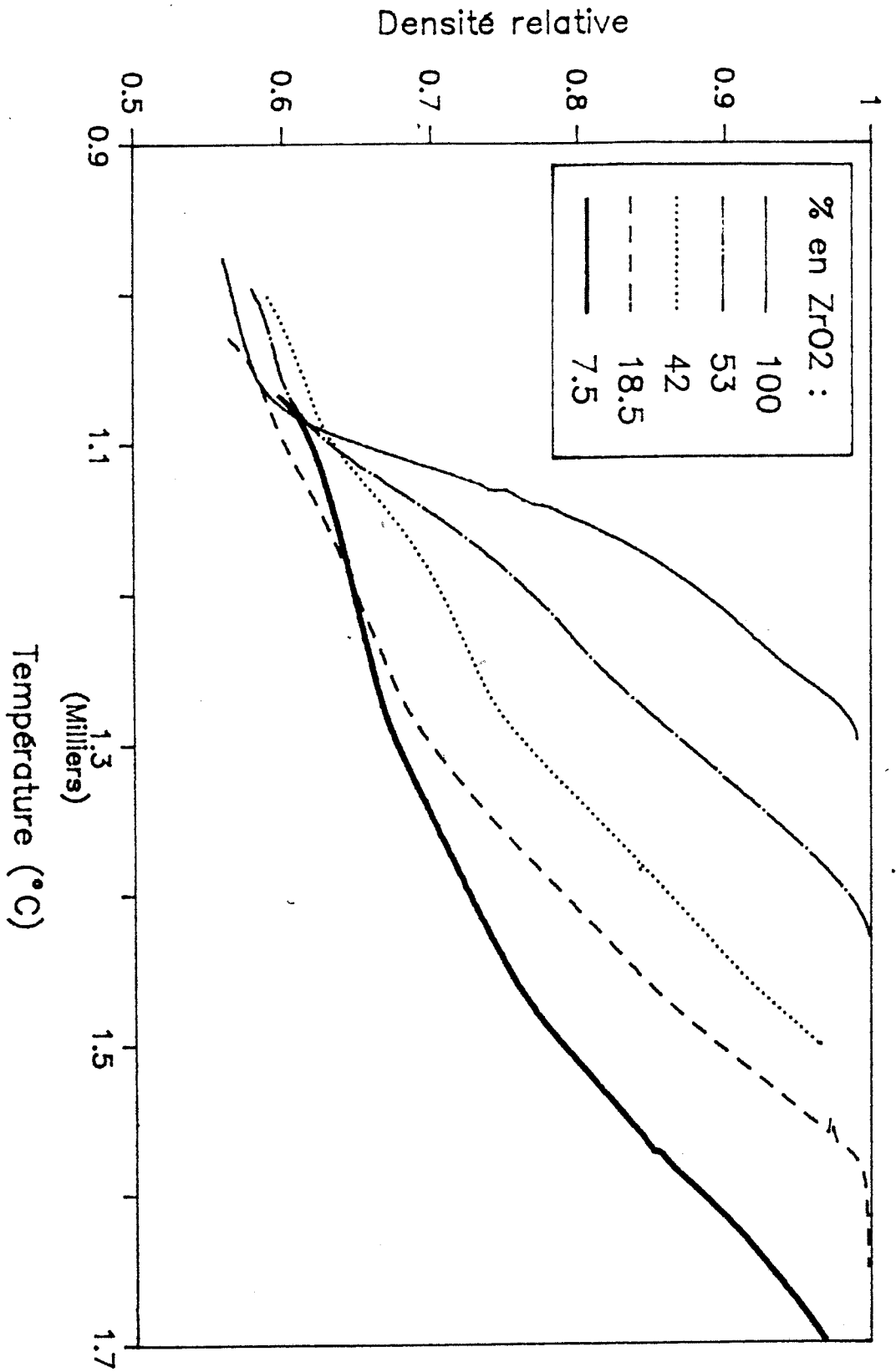


Figure III-12 : Variation de la densité relative en fonction de la température en cours de compression à chaud pour diverses teneurs en zircone 3Y12.

Pour pouvoir comparer les courbes des diverses compositions nous devons travailler avec les densités relatives.

Aux alentours de 1120°C on observe un pic de vitesse de densification (Figure III-11) que nous attribuons au frittage de la zircone (3Y12). En effet, ce pic est très important et unique pour ZrO_2 , puis il diminue lorsque le taux de ZrO_2 décroît dans le composite et disparaît pour un mélange contenant presque uniquement la phase carbonitruure. Nous remarquons sur la figure III-12 que les densités relatives entre les différentes compositions se détachent les unes des autres dans cette phase du frittage qui débute vers 1050°C et, s'éloignent de plus en plus. Au delà de 1225°C, les évolutions de densité relative des différents composites deviennent "parallèles".

Observons maintenant de manière plus précise ce qui se passe lors de cette étape entre 1050°C et 1225°C. D'après les courbes de densité relative (Figure III-12) il est possible de calculer pour chaque composition le gain de densité acquis dans cet intervalle de température (colonne 3 du tableau III-7). Sans tenir compte de l'effet des 7,5 % de ZrO_2 dus à la pollution, on peut considérer qu'un échantillon de $TiC_{0,33} N_{0,67}$ pur (dernière ligne) gagnerait lors de cette phase du frittage 6,5 % de densité relative. En multipliant ce dernier gain par le pourcentage volumique en phase carbonitruure dans chaque composite, on obtient le gain de densité attribuable au seul frittage de $TiC_{0,33} N_{0,67}$ entre 1050 et 1225°C (colonne 4 du tableau III-7). Lorsqu'on le retranche au gain total de densité (colonne 3) on a alors l'augmentation de densité attribuée à ZrO_2 (colonne 5).

Sachant qu'un échantillon de zircone pure gagne 33,5 % de densité relative, on peut connaître l'accroissement de densité qui aurait pu être obtenu en théorie dans chaque composition (colonne 6) si toute la zircone avait fritté en bloc : pour cela on multiplie 33,5 % par la fraction volumique en zircone dans chaque mélange.

En comparant les colonnes 5 et 6, on constate que l'accroissement de densité de la zircone tend vers sa valeur théorique (colonne 6) avec l'augmentation de sa teneur. En effet plus on ajoute de zircone et plus les grains de zircone sont susceptibles d'être en contact et de former un squelette qui frittera.

La Figure III-13 montre que même si la zircone est bien répartie, il existe des contacts entre particules de ZrO_2 et ce même pour des quantités de ZrO_2 de 18,5 % volumique.

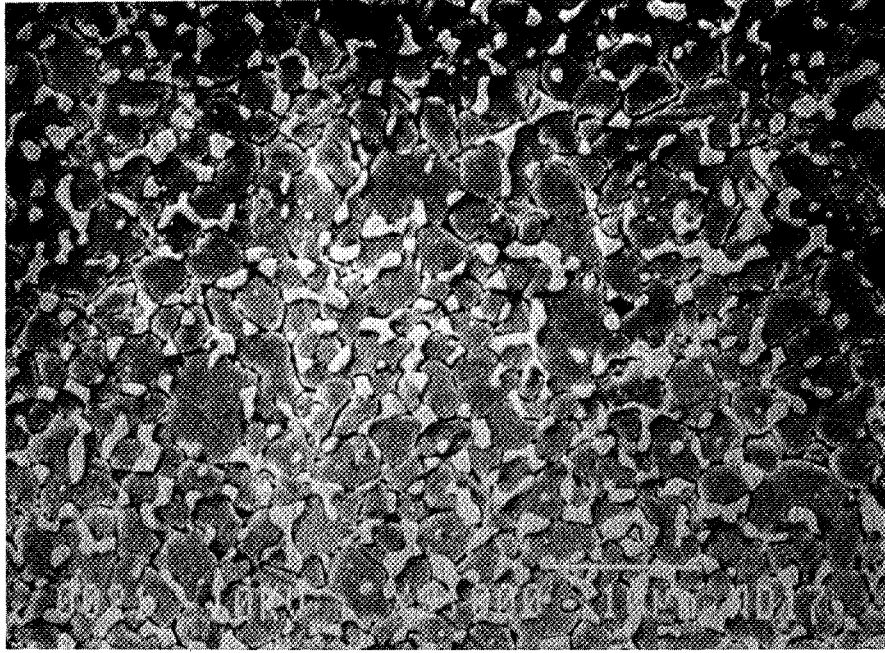


Figure III-13 : Microstructure d'un composite $\text{TiC}_{0,33}\text{N}_{0,67}$ contenant 18,5 % de ZrO_2 après frittage pendant 15 min. à 1600°C sous 40 MPa (X2000).

Teneur en ZrO ₂ du composite (% vol.)	Densité à 1050 °C (%)	Densité à 1225 °C (%)	Gain de densité entre 1050 et 1225 °C (%)	Gain de densité attribué à TiCN (%)	Gain de densité expérimental (%)*	Gain de densité maximum théorique attribué à ZrO ₂ (%)
100	58	91,5	33,5	0	33,5	33,5
53	60	79,5	19,5	3	16,5	17,75
42	61	72	11	3,5	7,5	14
18,5	58	66	8	5	3	6,2
7,5	59	65,5	6,5	6,5	0	2,5

* Ce gain est dû aux fritages entre grains de ZrO₂ et éventuellement grains de ZrO₂ et de TiCN

Tableau III-7 : Evolution de la densité des composites en fonction de la teneur en ZrO₂, au cours de la phase de densification de la zircone.

La colonne 5 traduit non seulement le frittage intergrains de ZrO_2 mais aussi intergrains ZrO_2 et TiCN ; comme le résultat est toujours inférieur au frittage théorique de la zircone seule (colonne 6), il n'y a pas probablement de gain de densité au frittage entre ZrO_2 et TiCN - et donc il n'y a pas intrinsèquement d'activation du frittage de TiCN par la présence de ZrO_2 mais tout simplement frittage des grains de zircone en contact.

A des températures plus élevées, nous envisageons une activation du frittage du carbonitride de titane par la zircone du fait de sa plasticité. La forme des grains de ZrO_2 (Figure III-3) est en accord avec une telle hypothèse.

III-1-4 - Microstructures

Les microstructures des 13 mélanges que nous avons élaborés sont présentées dans les figures III-14 à 26. Elles ont été obtenues après attaque chimique par un mélange de composition suivante : 1/3 HF, 1/3 HNO_3 , 1/3 H_2O qui n'a permis de ne révéler que la phase carbonitride de titane. Une attaque thermique telle que celle employée pour les composites $Al_2O_3-ZrO_2$ n'était pas envisageable à cause des possibilités d'oxydation de TiCN. Nous remarquons que la microstructure est très fine et reste semblable d'un mélange à l'autre. Un grossissement des grains peut être noté uniquement dans le cas des composés purs. Pour TiN pur les grains ont fortement grossi probablement du fait de la pollution en ZrO_2 qui n'est pas suffisamment importante pour jouer le rôle d'inhibiteur de croissance des grains comme dans les autres matériaux.

III-1-5 - Conclusion du § III-1

Une étude de la préparation des poudres nous a permis d'améliorer considérablement les microstructures des composites TiCN- ZrO_2 , ainsi que leur frittabilité grâce à l'utilisation du broyage par attrition.

L'étude du frittage des composites par l'intermédiaire de la méthodologie de la recherche expérimentale et par le calcul de l'évolution de la densité pendant le pressage à chaud a mis en évidence une activation du frittage du composite par la zircone.

Nous avons également choisi un cycle de compression à chaud permettant de préparer des matériaux à microstructure et densité équivalentes et ainsi d'utiliser la méthodologie de la recherche expérimentale pour décrire l'évolution des propriétés mécaniques que nous allons étudier.

Figure III-14 :
TiC-13 % ZrO₂ (pollution
par les billes).

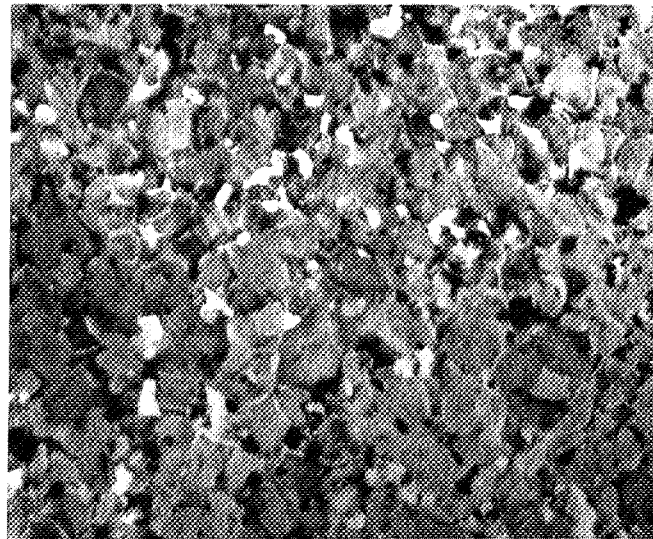


Figure III-15 :
TiC-34 % ZrO₂

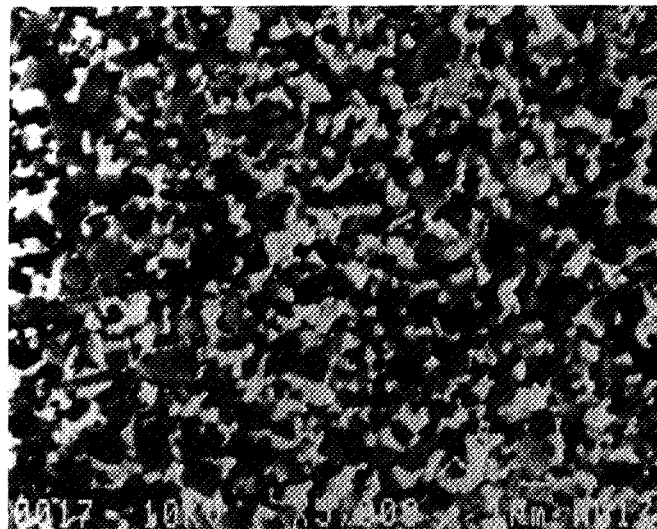


Figure III-16 :
TiC-56 % ZrO₂

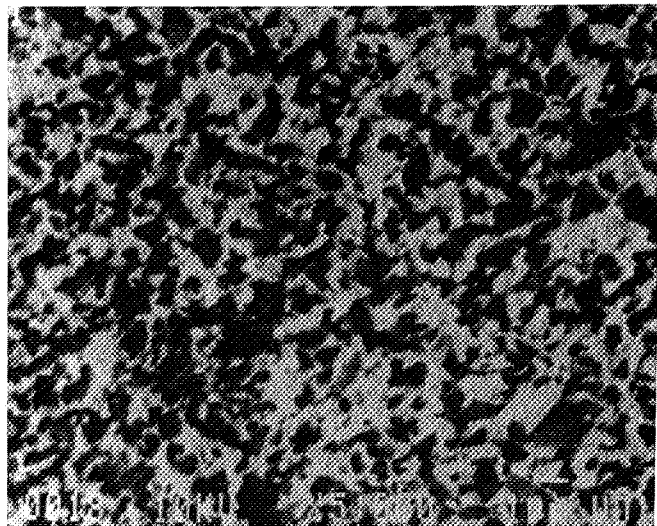


Figure III-17 :
 $\text{TiCo}_{0,67}\text{N}_{0,33}$ -21 % ZrO_2 .

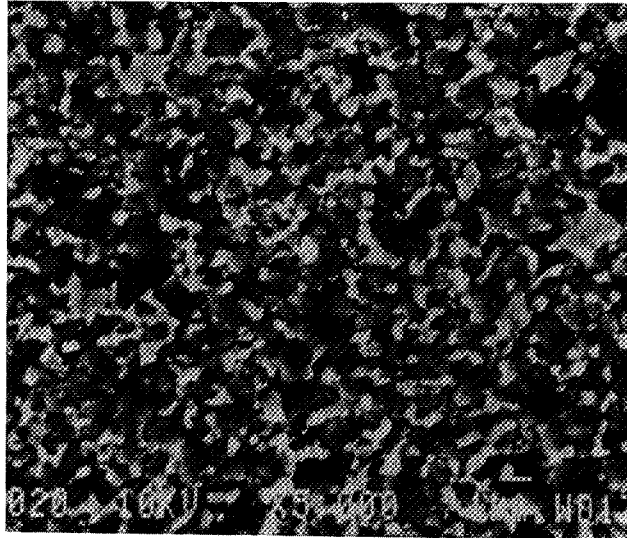


Figure III-18 :
 $\text{TiCo}_{0,67}\text{N}_{0,33}$ -43 % ZrO_2

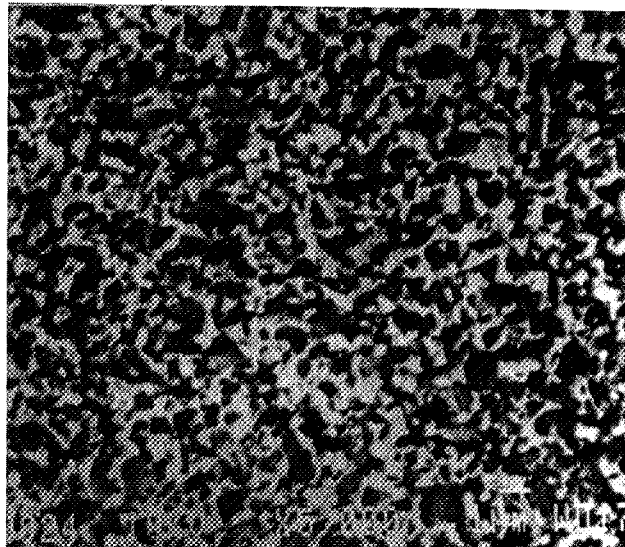


Figure III-19 :
 $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ -10 % ZrO_2
(pollution par les billes).

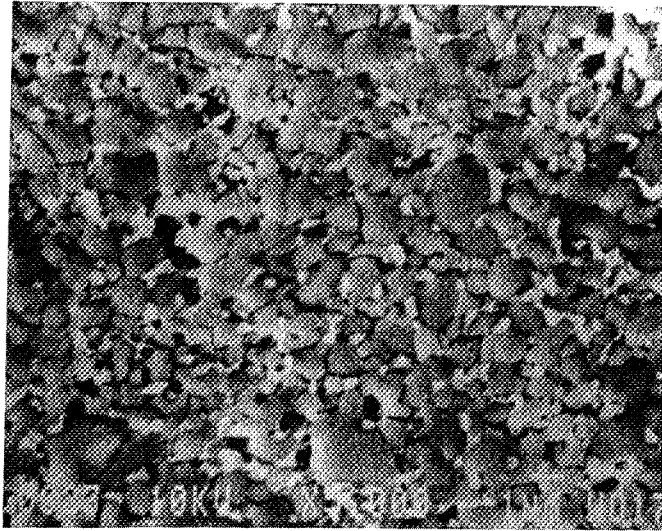


Figure III-20 :
 $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ -33 % ZrO_2

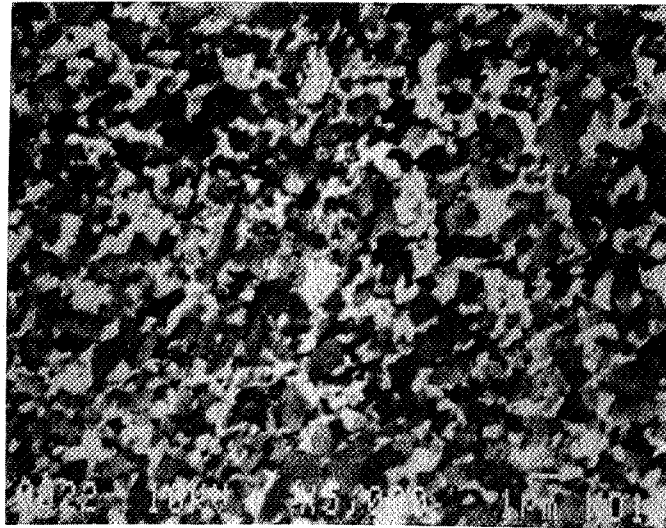


Figure III-21 :
 $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ -54 % ZrO_2

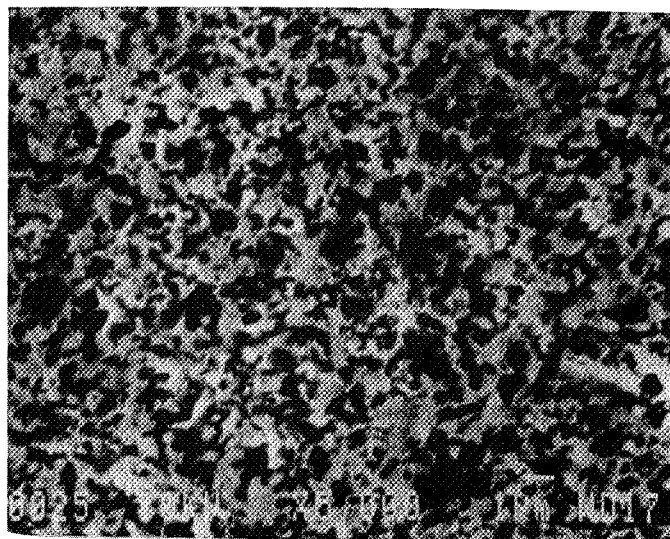


Figure III-22 :
 $\text{TiC}_{0,33}\text{N}_{0,67}$ -18,5 % ZrO_2 .

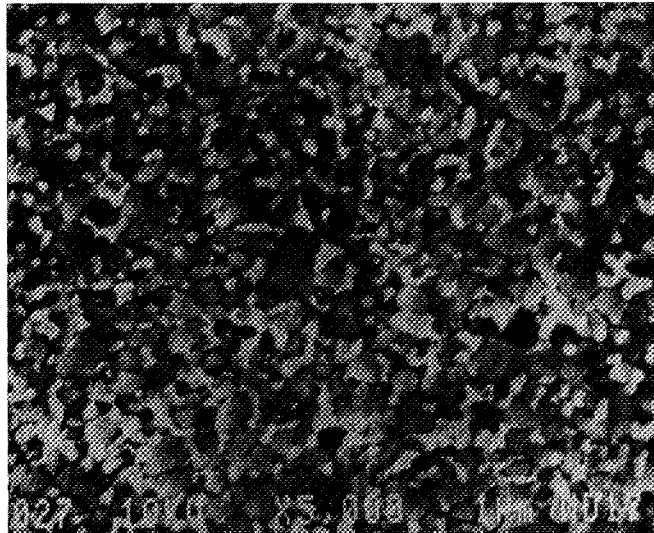


Figure III-23 :
 $\text{TiC}_{0,33}\text{N}_{0,67}$ -42 % ZrO_2

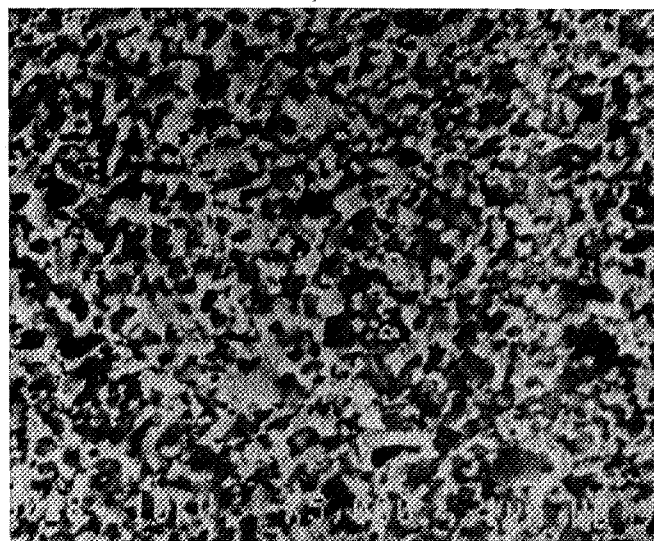


Figure III-24 :
TiN-4 % ZrO₂ (pollution par
les billes).

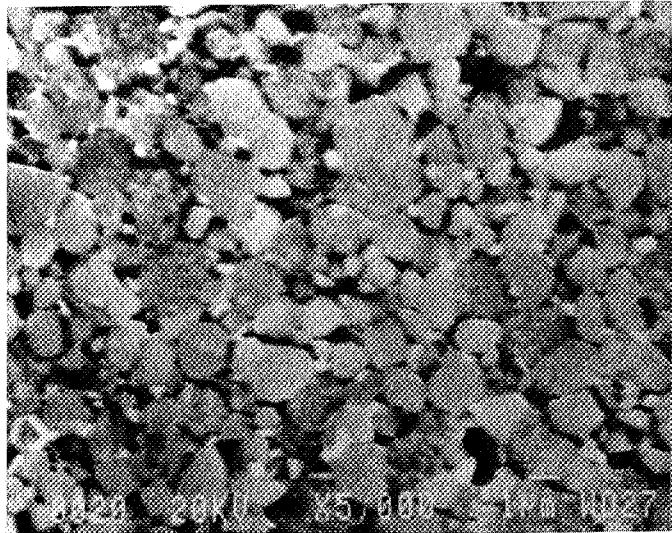


Figure III-25 :
TiN-26,5 % ZrO₂

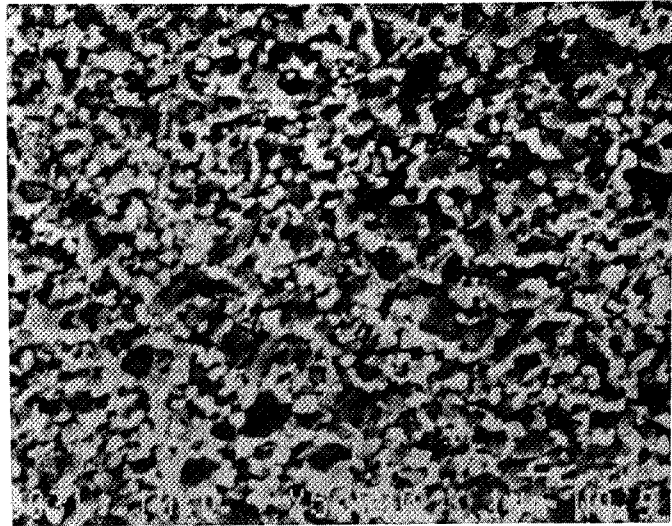
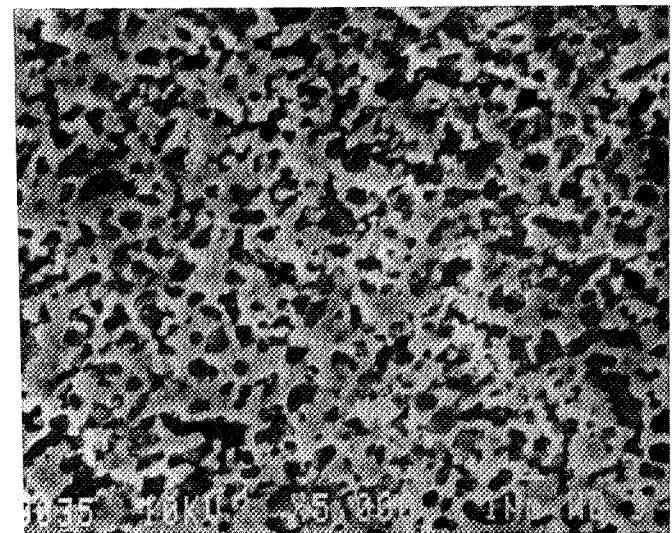


Figure III-26 :
TiN-50 % ZrO₂



III-2 - Propriétés mécaniques dans le pseudo-ternaire

III-2-1 - Stabilité de la phase quadratique de ZrO_2

La zircone provenant de l'usure des billes étant totalement stabilisée, nous ne tiendrons compte ici que de la teneur en zircone susceptible de se transformer c'est-à-dire la zircone mélangée au départ (ZrO_2 , 3Y12).

Etant donnée l'influence de la transformation de phase de la zircone sur les propriétés mécaniques (voir § 1-2-2), il est indispensable, avant toute interprétation des résultats sur ces propriétés, de connaître les teneurs en ZrO_2 susceptibles de se transformer, dans toutes les compositions élaborées. Dans le tableau III-8, nous découvrons que seuls les composites contenant du carbure de titane (n° 2,3) et le mélange $TiC_{0,5} N_{0,5}$ -50%Z3Y12 (n° 8) renferment de la zircone monoclinique après frittage. Après meulage et polissage à 15 μm , traitement qui donne une idée de la quantité de ZrO_2 qui peut changer de phase par transformation induite sous contrainte et sans arrachement de particules (voir § II-4-1), deux nuances (n° 4 et 9) seulement parmi celles contenant de la zircone ne possèdent pas de zircone monoclinique. Dans le ternaire (Figure III-27), on met donc en évidence trois zones distinctes :

- une première zone où aucune transformation n'a été observée,
- une seconde dans laquelle la q- ZrO_2 ne se transforme que sous l'effet d'une contrainte,
- et une dernière où une partie de la q- ZrO_2 a pu se transformer au cours du refroidissement pendant le frittage.

La zircone peut se transformer pour plusieurs raisons qui sont fonction de la température de frittage, de la teneur en ZrO_2 et de la fraction atomique en azote de TiC,N .

Il existe une taille critique, au-dessus de laquelle toute particule se transforme directement au refroidissement (dc) et une autre au-dessous de laquelle les grains restent à l'état quadratique même sous l'effet de contraintes (d'c).

Dans notre étude, l'augmentation de la température de compression à chaud se conjuguant avec une diminution du pourcentage en ZrO_2 , il n'apparaît pas (voir Figure III-14-2-b) de grossissement du grain de la zircone pouvant mener à une augmentation consécutive de la teneur en phase monoclinique.

La différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice et des particules provoque des contraintes de tension lors du refroidissement qui sont susceptibles

	ZrO ₂ 3 mol.% Y ₂ O ₃	TiC _{1-x} N _x		% vol. en ZrO ₂ monoclinique	
	% volumique		x	Après frittage	Après usinage et polissage jusqu'à 15 μm
1	0	100	0	0	0
2	25	75	0	10	36
3	50	50	0	4	24
4	12,5	87,5	0,33	0	0
5	37,5	62,5	0,33	0	18
6	0	100	0,5	0	0
7	25	75	0,5	0	4
8	50	50	0,5	≈ 2	21
9	12,5	87,5	0,67	0	0
10	37,5	62,5	0,67	0	15
11	0	100	1	0	0
12	25	75	1	0	14
13	50	100	1	0	18

Tableau III-8 : Taux en zircone monoclinique pour les différentes compositions préparées.

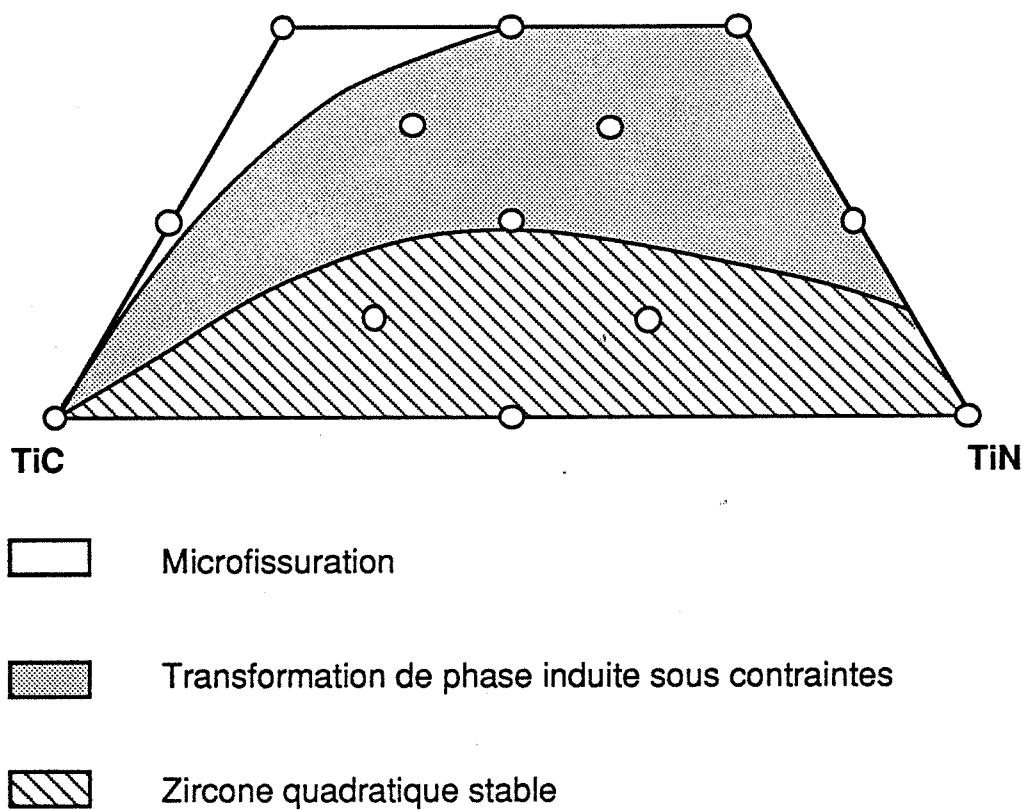


Figure III-27 : Stabilité de la zircone dans le domaine $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x\text{-ZrO}_2$.

d'entraîner la transformation des particules de ZrO_2 [9,10]. Les contraintes engendrées par une variation de température ΔT , dans un composite particulaire, peuvent être calculées en résolvant un problème thermoélastique bien connu, grâce à l'emploi d'un modèle simplifié utilisant une sphère composite constituée d'une particule sphérique isolée dans une seconde phase. On trouve, ainsi, que la contrainte radiale agissant à une distance r de la particule sphérique s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma_R = - \frac{PR^3}{r^3}$$

où R est le rayon de la particule

r la distance depuis le centre de la particule

$$e t P = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}}$$

avec $\alpha_{m,p}$; $\nu_{m,p}$; $E_{m,p}$ les coefficients de dilatation thermique, les coefficients de Poisson et les modules d'élasticité de la matrice et de la particule. ΔT est la différence entre les températures, finale et initiale (ici $\Delta T < 0$). En accord avec le fait que la différence entre les coefficients de dilatation est plus importante entre TiC ($\alpha = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et q- ZrO_2 ($\alpha_{[001]} = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_{[100]} = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) qu'entre TiN ($\alpha = 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et q- ZrO_2 ; la contrainte radiale de tension devient plus forte lorsque la fraction en C augmente dans la matrice TiCN et en conséquence le taux de particules transformées croît.

Par contre il est possible que le taux en phase monoclinique diminue avec l'augmentation de la teneur en zircone car : (i) les contraintes (tension) exercées par la matrice sont moins efficaces lorsque la particule se trouve en contact avec une ou même plusieurs autres particules de ZrO_2 au lieu d'être isolée au sein de la matrice, (ii) la température de frittage plus faible évite le grossissement des grains de ZrO_2 .

C'est ce qui semble se passer pour TiC- ZrO_2 . Mais pour le carbonitride de titane l'effet produit est le contraire, autrement dit plus le taux en zircone augmente et plus la zircone quadratique a tendance à se déstabiliser. Bien que nous n'ayons pu trouver l'éclaircissement à ce phénomène qu'après des expériences ultérieures (§ IV-3) nous allons cependant l'évoquer dès maintenant. En faisant varier la température de frittage nous avons constaté que ZrO_2 était d'autant plus stable que la température était élevée pour un mélange $TiC_{0,33} N_{0,67}$ -50%Z3Y6 (Tableau III-9).

Or si on élabore un composite TiC-50%Z3Y12 à des températures croissantes on remarque que le taux de transformation augmente et devient si important à 1700°C (%m- $ZrO_2 = 36\%$) que le matériau se détériore dès sa sortie de la presse à chaud. Il nous faut donc invoquer l'influence de l'azote pour expliquer la stabilisation anormale de ZrO_2 avec

Température (°C)	Teneur en ZrO ₂ monoclinique	
	après frittage	après polissage jusqu'à 15 µm
1450	9	25
1500	6	20
1550	0	9
1700	0	0

Tableau III-9 : Taux en ZrO₂ monoclinique en fonction de la température pour TiC_{0,33}N_{0,67} 50 Z3Y6 fritté sous charge (40 MPa).

Ti(C,N). CLAUSSEN et JAHN [11] avaient déjà remarqué que l'azote pouvait stabiliser ZrO_2 sous forme cubique dans le composite $Si_3N_4-ZrO_2$. D'après une étude de CHENG et THOMPSON [12], l'azote est capable de stabiliser la zircone sous une forme quadratique t'. D'après ces auteurs, la phase quadratique t' apparaît dès $1400^\circ C$ lorsque de la zircone est frittée dans une atmosphère d'azote. A partir de $1600-1650^\circ C$ toute la zircone se retrouve sous la forme t' et, à partir de $1700^\circ C$, seule la forme cubique est détectée. Le taux d'azote nécessaire à la formation de la phase t' est inférieur à 1 % en poids.

Dans notre cas nous n'avons observé aucune variation notable du paramètre de maille en fonction de la température. Toutefois cette variation étant très faible, il est tout à fait possible que l'appareillage dont nous disposions ne nous ait pas permis sa détection. Notons également que la zircone cubique ajoutée au cours de l'étape d'attrition peut masquer l'existence de ces phases.

Nous avons donc attribué à l'azote la stabilité anormale des composites contenant TiCN- ZrO_2 . D'après la figure III-27 et le tableau III-8, on constate distinctement que la stabilité devient plus élevée quand la fraction en N dans Ti(C,N) augmente et quand la température de pressage à chaud croît. Ce phénomène ne va pas être sans influence sur le comportement mécanique des composites.

III-2-2 - Contraintes de rupture en flexion

III-2-2-a- Introduction

Le développement d'un modèle mathématique nécessite de prendre en compte la pollution en ZrO_2 bien qu'elle ne joue aucun rôle dans le renforcement par transformation de phase. Une partie, et même parfois la totalité de la zircone partiellement yttrée que nous rajoutons n'entre pas aussi en jeu dans le renforcement par transformation de phase étant donné qu'elle est parfois surstabilisée par N. Dans le tableau III-10, nous présentons la nouvelle matrice d'expérience dans laquelle la pollution est comptabilisée. Les compositions utilisées ne sont plus à leur position optimale que nous avons fixées (voir tableau II-3 et § II-5-4-c) ; aussi les valeurs des coefficients du modèle seront connues avec une précision moins bonne.

D'après les valeurs expérimentales (tableau III-10) mesurées sur six éprouvettes et leur écart-type, nous notons que la précision de la mesure est comprise entre 5 et 15 %. De plus il est couramment admis que la valeur d'un module de rupture en flexion n'est connue qu'à 10 % près, dans les meilleurs des cas du fait de la dispersion des résultats causée par la

	ZrO ₂	TiC _{1-x} N _x		contraintes de rupture expérimentales (MPa)	contraintes de rupture théoriques (MPa)	
	% volumique		x		Modèle polynomial du 2ème degré	Modèle cubique réduit
1	13	87	0	1000 ± 94	989	989
2	4	96	1	385 ± 15	406	406
3	56	44	0	915 ± 120	865	900
4	50	50	1	1385 ± 160	1398	1430
5	10	90	0,5	700 ± 95	690	693
6	34	66	0	755 ± 75	797	781
7	26,5	73,5	1	1005 ± 165	963	948
8	54	46	0,5	1085 ± 10	1123	1056
9	33	67	0,5	735 ± 65	points tests 887	760
10	21	79	0,33	770 ± 75	794	points tests 714
11	43	57	0,33	1000 ± 65	914	810
12	18,5	81,5	0,67	760 ± 55	743	676
13	42	58	0,67	1145 ± 60	1068	967

Tableau III-10 : Valeurs expérimentales et théoriques de la résistance à la rupture en flexion pour les diverses compositions élaborées. Les écarts supérieurs à 10 % entre les valeurs expérimentales et théoriques sont en caractères gras.

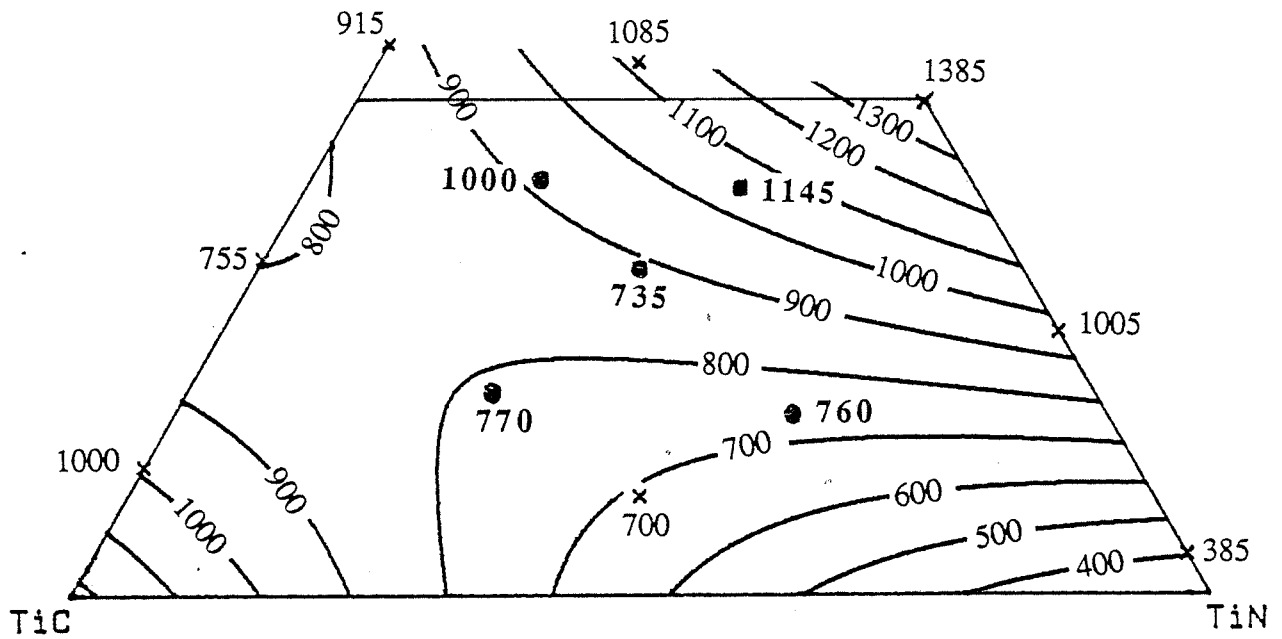


Figure III-28-a : Courbes d'isocontrainte de rupture (MPa) obtenues avec le modèle polynomial du second degré et valeurs expérimentales pour les 13 compositions élaborées. Les points noirs désignent les points tests

fragilité des céramiques. Pour qu'un modèle soit estimé valide, l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour les points tests ne doit pas dépasser 10 %.

III-2-2-b- Modèles mathématiques

Grâce au logiciel NEMROD, nous avons pu utiliser une régression polynomiale et construire les modèles du 2ème degré et cubique réduit. Le tableau III-10 donne les valeurs théoriques obtenues avec ces modèles.

Le modèle du second degré décrivant le mieux le phénomène est le suivant :

$$Y = 1823 X_1 + 1233 X_2 + 293 X_3 \\ - 2835 X_1 X_2 + 1358 X_1 X_3 - 554 X_2 X_3$$

où Y est la contrainte de rupture en flexion trois points [MPa]

X_i la fraction volumique du constituant i avec

1 =	ZrO ₂
2 =	TiC
3 =	TiN

La figure III-28-a montre les courbes d'iso-contrainte de rupture tracées à partir de ce modèle.

III-2-2-c- Interprétation des résultats

Bien que le modèle du second degré s'approche de très près des valeurs expérimentales qui ont servi à l'établir, il ne serait pas sérieux de décrire la contrainte de rupture en flexion à l'aide de ce modèle et ceci pour plusieurs raisons. D'abord, le composite TiC_{0,5} N_{0,5}-33%Z3Y12 (composite n° 9) présente une valeur expérimentale de 735 MPa assez éloignée de sa valeur théorique 890 MPa. Ce point test se trouve donc en dehors de l'intervalle de confiance que nous nous étions fixé (équation § III-2-2-b).

Le modèle prédit un module de rupture de 1230 MPa pour TiC pur ($X_1 = 0$; $X_2 = 1$; $X_3 = 0$). Or, on sait d'après les données de la littérature [13,14] que le carbure de titane a un module de rupture bien inférieur (500 MPa à 850 MPa).

De même, d'après la figure III-28-a, une contrainte de rupture de 1200 MPa est prévue pour le mélange TiC_{0,39} N_{0,67}-50%Z3Y12, nous verrons au chapitre IV suivant qu'une telle contrainte n'a jamais été atteinte.

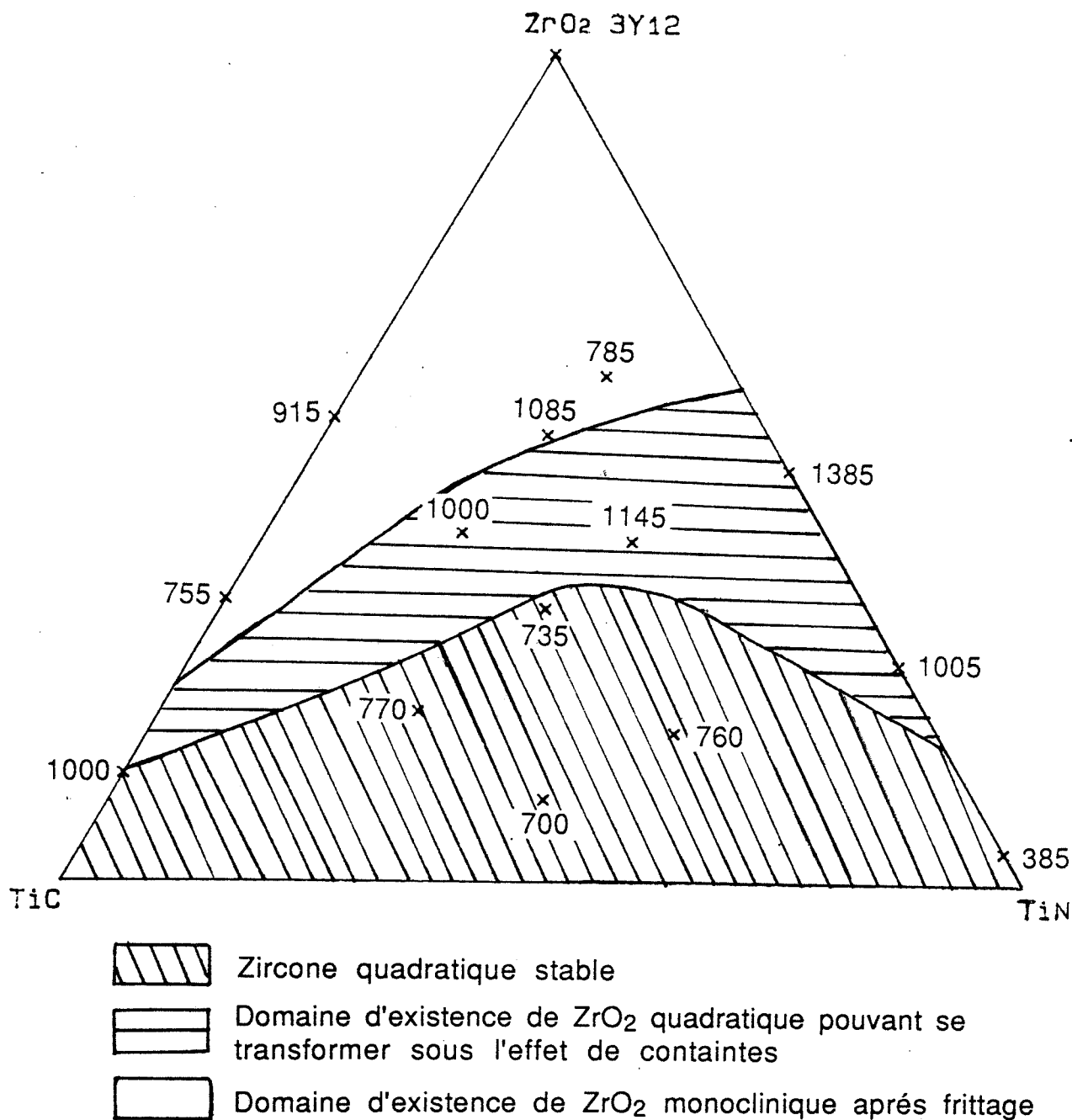


Figure III-28-b : Zones de stabilité de la zirconone dans le domaine étudié et valeurs expérimentales des contraintes de rupture (MPa) des différentes compositions élaborées.

En fait, la propriété étudiée ne varie pas seulement avec la composition mais aussi avec la quantité de pollution en c-ZrO₂ stable et avec le taux en zircone transformée qui lui-même dépend du taux en azote, de la température de frittage et du pourcentage en ZrO₂. L'évolution de la contrainte de rupture est donc beaucoup trop compliquée pour pouvoir être décrite par un modèle du second degré ou cubique réduit. Une description plus juste de la contrainte de rupture dans tout le domaine réclamerait soit une augmentation du degré du polynôme, soit une division du domaine en plusieurs domaines plus petits dans lesquels une fonction simple pourrait être envisagée.

Les deux solutions, en tous cas, signifient une augmentation du nombre de compositions à élaborer et des points pour des compositions de la solution solide que nous ne possédons pas et qu'il faudrait préparer.

Néanmoins, les résultats sur les modules de flexion mis en parallèle avec les taux en m-ZrO₂ expliquent l'évolution de la propriété au sein du diagramme. Dorénavant, faisant abstraction des courbes du modèle, nous n'allons considérer que les valeurs numériques mesurées pour les mélanges (fig. III-28 b). Du côté TiC-ZrO₂ et pour des faibles teneurs en azote dans TiCN, la contrainte de rupture devrait augmenter lentement et régulièrement avec le pourcentage en ZrO₂. En effet, le pourcentage en zircone monoclinique déstabilisée après frittage, responsable des microfissures nuisibles à l'augmentation du σ_f , décroît avec l'ajout de ZrO₂ (composites 2 et 3, tableau III-8).

Cette diminution du taux de m-ZrO₂ est due :

- à la température de frittage décroissante qui empêche la coalescence des grains de ZrO₂.
- à l'effet des contraintes exercées par la matrice qui sont de moins en moins efficaces pour stabiliser la zircone quand la teneur de celle-ci augmente (voir explications au § III-2-1).

TiC contenant 13 % vol. de ZrO₂ provenant des billes d'attrition (composition n° 1) (tableau III-10) montre un module de rupture élevé et vraisemblablement différent de ce qu'il aurait dû être si cette zircone était partiellement stabilisée. Dans ce composite, la contrainte de rupture de 1000 MPa n'est due qu'aux effets de blocage, déviation ou division de fissures par les particules très fines de zircone des billes d'attrition.

Pour des teneurs plus importantes en N (x : 0,3 à 0,7) dans TiCN, dans un premier temps, le module de rupture augmente de façon régulière et lente pour de faibles taux de ZrO₂ (< 35 % vol.). En effet les températures de frittage élevées (> 1500°C) entraînent une forte diffusion de l'azote dans ZrO₂ qui est ainsi artificiellement surstabilisé. La contrainte de rupture n'augmente alors que sous l'effet de mécanismes (blocage, déviation et division de

	ZrO ₂	TiC _{1-x} N _x		ténacités expérimentales (MPa.m ^{1/2})	ténacités théoriques (MPa.m ^{1/2})	
	% volumique		x		Modèle polynomial du 2ème degré	Modèle cubique réduit
1	13	87	0	3,6 ± 0,3	3,8	3,8
2	4	96	1	3,3 ± 0,2	3,2	3,2
3	56	44	0	4,5 ± 0,3	4,95	5
4	50	50	1	4,6 ± 0,5	4,4	4,4
5	10	90	0,5	3,9 ± 0,4	3,8	3,8
6	34	66	0	5,5 ± 0,5	4,9	4,9
7	26,5	73,5	1	3,9 ± 0,3	4,2	4,2
8	54	46	0,5	5 ± 0,2	4,7	4,7
9	33	67	0,5	4,5 ± 0,5	4,8	4,8
					points tests	
10	21	79	0,33	4,2 ± 0,1	4,4	4,2
11	43	57	0,33	4,6 ± 0,3	5	4,7
12	18,5	81,5	0,67	4,1 ± 0,4	4,2	4,4
13	42	58	0,67	4,3 ± 0,5	4,7	4,9

Tableau III-11 : Valeurs expérimentales et théoriques de la ténacité pour les diverses compositions élaborées. Les écarts supérieurs à 10 % entre les valeurs expérimentales et théoriques sont en caractères gras.

fissures) rencontrés dans la plupart des composites à dispersoïdes. Ensuite, en accord avec une déstabilisation de ZrO_2 par transformation induite le module de rupture augmente, puis diminue avec l'apparition de la microfissuration (% vol. $ZrO_2 > 50$ %). Quand le pourcentage en ZrO_2 augmente, la température de frittage diminue et l'azote ne stabilise plus ZrO_2 .

La stabilisation de ZrO_2 persiste dans le cas de TiN jusqu'à 50 % vol. de ZrO_2 au moins ($\sigma_f = 1385$ MPa). Mais pour $TiC_{0,33} N_{0,67}$ la fraction atomique d'azote étant moins importante, l'apparition de ZrO_2 déstabilisée au cours du stade de refroidissement entraîne une chute de la contrainte de rupture pour 50 % vol. de zircon (voir chap. IV, $\sigma_f = 1050$ MPa au maximum pour $TiC_{0,67} N_{0,33}$ -50%Z3Y12). Le composite $TiC_{0,33} N_{0,67}$ -60%Z3Y12 présente un module de rupture encore plus faible (780 ± 50).

Les explications données dans ce paragraphe paraissent quelque peu spéculatives, mais elles sont fournies d'après la connaissance de l'intégralité des résultats et trouveront confirmation dans les mesures de ténacité et de résistivité électrique.

III-2-3 - Ténacité

III-2-3-a - Introduction

La ténacité a été mesurée par indentation Vickers. Le module d'Young utilisé pour le calcul de la ténacité a été déterminé à l'aide d'un appareil GRINDO-SONIC qui mesure la fréquence d'un phénomène vibratoire causé par un choc sur l'éprouvette [15]. Ces mesures ont montré que la loi des mélanges était relativement bien suivie et ont confirmé les données de la littérature pour TiC, ZrO_2 et TiN (respectivement 450-460 GPa, 200 GPa, et 400 GPa [16]).

Comme pour les contraintes de rupture, le développement d'un modèle mathématique nécessite de comptabiliser la pollution avec la zircon que nous ajoutons.

D'après les valeurs expérimentales et les écart-types obtenus par huit mesures (tableau III-11) nous notons que l'écart-type est compris entre 3 et 10 % de la valeur de la mesure. Cependant, en considérant les erreurs introduites par la technique de mesure et la reproductibilité moyenne de ces mesures, il nous paraît raisonnable d'estimer un intervalle de confiance de ± 10 % de la valeur théorique pour la valeur expérimentale.

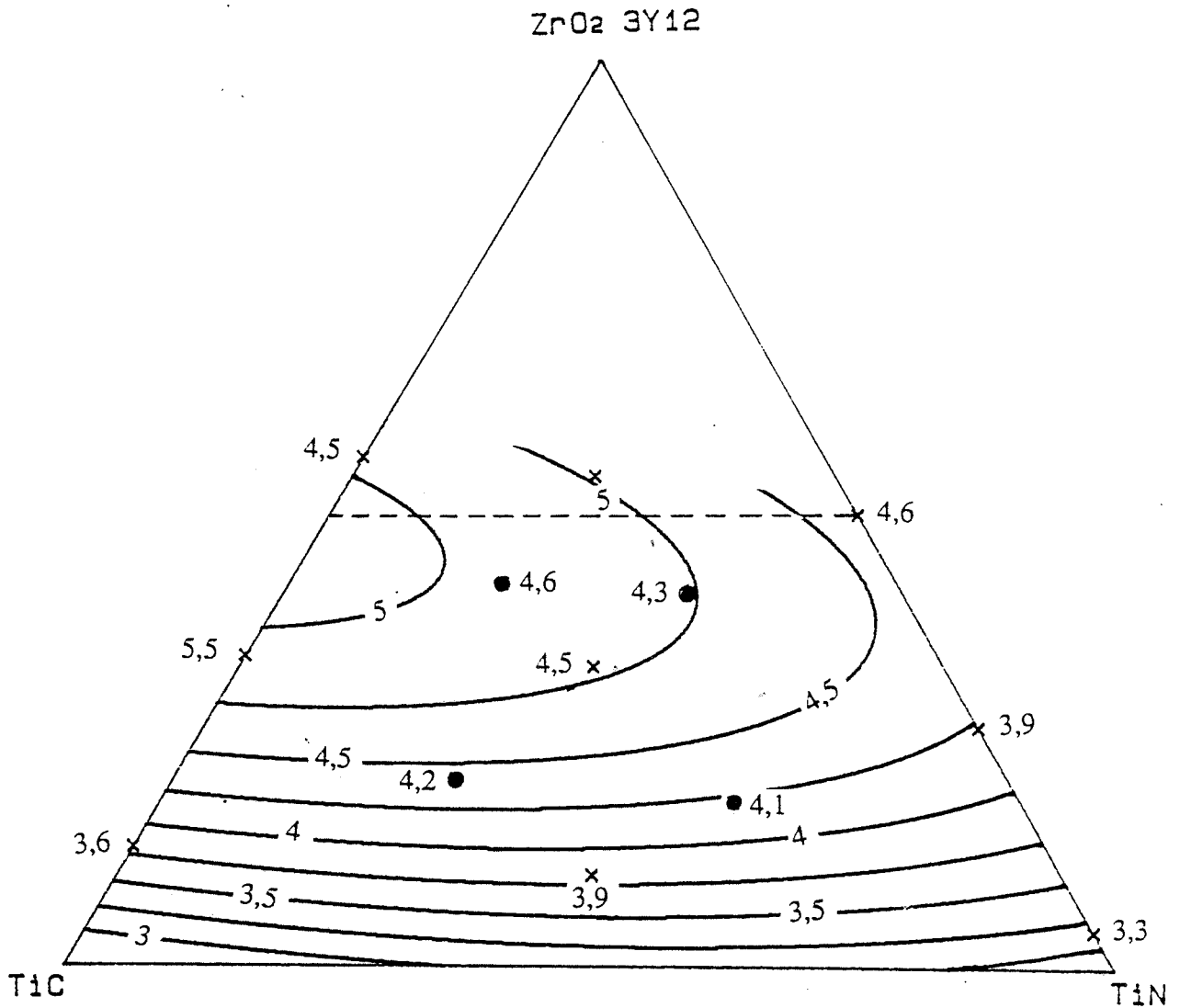


Figure III-29 : Courbes d'isoténacité (MPa.√m) tracées à l'aide d'un modèle polynomial du second degré et valeurs expérimentales pour les 13 compositions élaborées. Les points noirs désignent les points tests n'ayant pas participé au calcul du modèle.

III-2-3-b - Modèles mathématiques

Dans le tableau III-11 nous constatons que le modèle convenant le mieux à la description est le modèle polynomial du deuxième degré suivant :

$$Y = 1,5 X_1 + 2,6 X_2 + 2,9 X_3 \\ + 12 X_1 X_2 + 8,8 X_1 X_3 + 1,3 X_2 X_3$$

où Y est la ténacité en MPa. \sqrt{m}

et K_i la fraction volumique du constituant i avec

1 =	ZrO ₂
2 =	TiC
3 =	TiN

La figure III-29 montre les courbes d'isoténacité tracées à partir de ce modèle.

III-2-3-c - Interprétation des résultats

Malgré la présence de 13 % vol. et de 10 % vol. de ZrO₂ totalement stable (pollution des billes) sous une forme très fine dans les matériaux composés de TiC et TiC_{0,5}N_{0,5} sans ajout (composition n° 1 et 5), la ténacité est faible (Figure III-29).

Avec l'ajout de zircone, le gain de ténacité n'est pas important mais augmente régulièrement.

Seul le composite TiC-34%Z3Y12 (composition n° 6) dans lequel une transformation non négligeable de la zircone pendant l'étape de refroidissement au cours du frittage a été mise en évidence, exhibe une ténacité très satisfaisante de 5,5 MPa \sqrt{m} . Le phénomène de microfissuration semble donc avoir une influence beaucoup plus marquée sur la ténacité que la transformation de phase induite sous contrainte.

III-2-4 - Dureté Vickers

III-2-4-a - Introduction

Dans notre bibliographie [17] (chapitre § I-1) nous avons présenté TiC comme un matériau très dur (Hv = 36,5 GPa) tandis que TiN l'est nettement moins (Hv = 20,5 GPa). La dureté de ZrO₂ est de l'ordre de 12 GPa.

	ZrO ₂	TiC _{1-x} N _x		duretés expérimentales (GPa)	duretés théoriques (GPa) modèle polynomial du 2ème degré
	% volumique		x		
1	13	87	0	23,2 ± 1	23,3
2	4	96	1	18,2 ± 0,3	18,2
3	56	44	0	15,6 ± 0,6	15,9
4	50	50	1	15,4 ± 0,4	15,5
5	10	90	0,5	20 ± 0,5	20
6	34	66	0	19,3 ± 0,8	19,1
7	26,5	73,5	1	16,8 ± 0,4	16,8
8	54	46	0,5	16 ± 0,3	15,5
9	33	67	0,5	17,1 ± 0,3	17,3
					points tests
10	21	79	0,33	17,6 ± 0,3	19,4
11	43	57	0,33	15,8 ± 0,5	16,7
12	18,5	81,5	0,67	18,7 ± 0,5	18,2
13	42	58	0,67	17,5 ± 0,7	16,2

Tableau III-12 : Valeurs expérimentales et théoriques en dureté VICKERS des diverses compositions élaborées.

Dans le cas de la dureté, il ne fait aucun doute que la zircone apportée par l'usure des billes doit être prise en compte.

Le tableau III-12 nous montre que l'écart-type sur les mesures de dureté est toujours inférieur à 1 GPa. C'est pourquoi l'intervalle de confiance sur lequel nous fixerons la validité d'un modèle sera de 10 %.

III-2-4-b - Modèles mathématiques

D'après le tableau III-12 nous remarquons que le modèle le mieux adapté à la description de la dureté est celui d'ordre 2. Pour les autres modèles les points tests ont des valeurs qui n'entrent pas dans l'intervalle de confiance que nous avons prévu.

Le modèle polynomial choisi s'écrit :

$$Y = 13,6 X_1 + 26,5 X_2 + 18,5 X_3 \\ - 13,5 X_1 X_2 - 1,9 X_1 X_3 - 4,3 X_2 X_3$$

où Y est la valeur calculée de la dureté (GPa),

et X_i la fraction volumique du constituant i avec

1 =	ZrO ₂
2 =	TiC
3 =	TiN

Les courbes d'iso-dureté calculées à l'aide de ce modèle sont tracées sur la figure III-30.

III-2-4-c - Interprétation des résultats

En raison de la faible dureté de la zircone, on constate que la dureté du composite décroît tandis que le taux en ZrO₂ augmente.

La différence de dureté entre TiC et TiN très forte pour les composés purs, se réduit fortement avec l'ajout de ZrO₂ et disparaît lorsque le pourcentage en ZrO₂ atteint 50 % volumique.

Nous allons voir dans le chapitre suivant que l'existence d'une microfissuration est capable de réduire sensiblement la dureté d'environ 1 à 2 GPa.

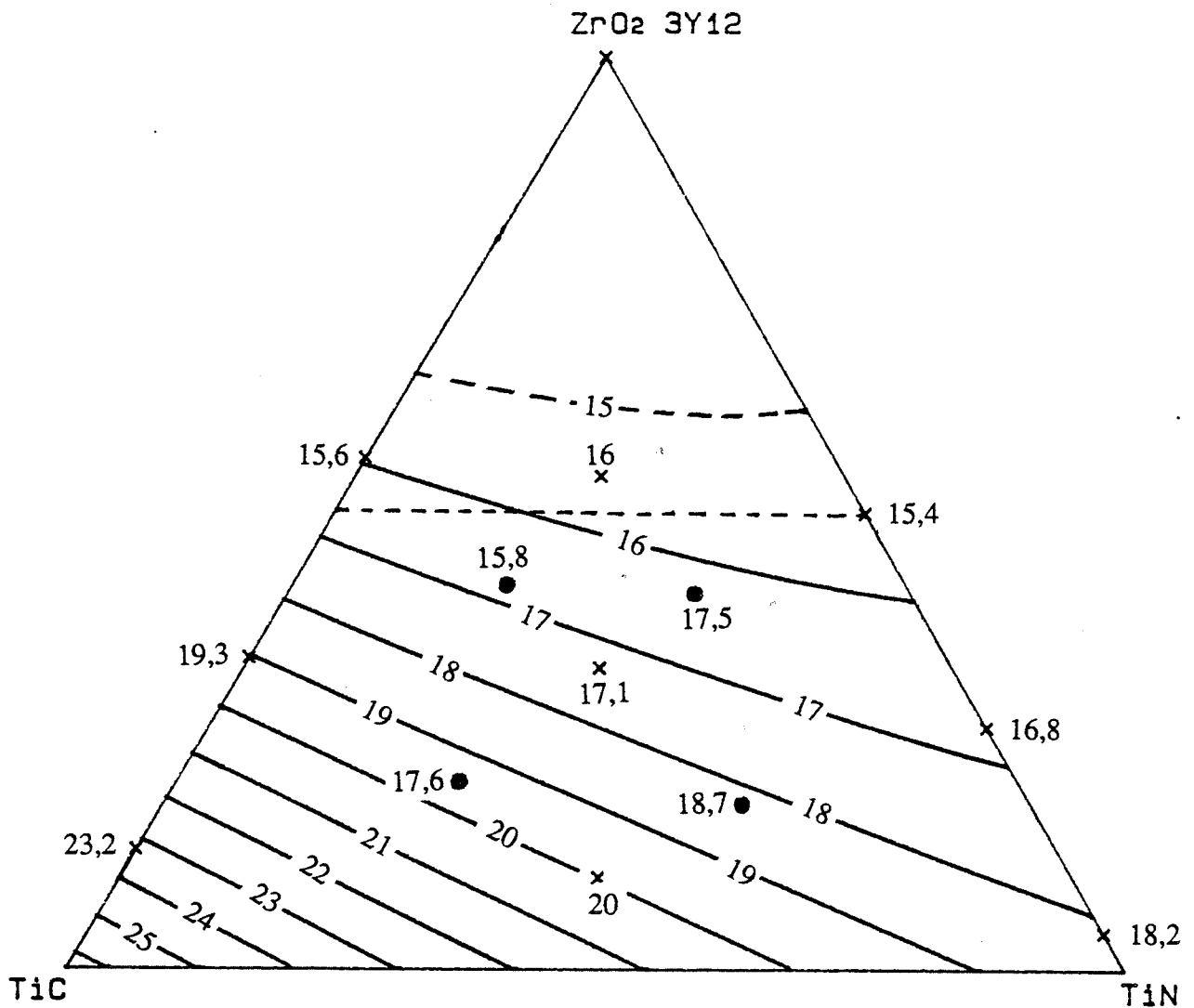


Figure III-30 : Courbes d'isodureté (GPa) tracées à l'aide d'un modèle polynomial du second degré et valeurs expérimentales pour les 13 compositions élaborées. Les points noirs désignent les points tests utilisés pour vérifier la validité du modèle.

Les échantillons contenant du TiC sont microfissurés, leur dureté est donc inférieure à celle qu'elle aurait dû être si cette microfissuration n'avait pas existé. Il est donc probable qu'une différence de dureté entre TiC et TiN persiste pour un ajout de 50 % vol. de ZrO₂.

III-2-5 - Conclusions du § III-2

L'évolution du taux en zircone monoclinique dans le domaine étudié s'est révélée complexe du fait de l'existence vraisemblable d'une stabilisation de ZrO₂ par l'azote, variant avec la fraction en N dans le carbonitrure et la température de frittage. La contrainte de rupture étant influencée par le taux de ZrO₂ transformée, son évolution présente également une complexité qui fait obstacle à sa description par un modèle mathématique simple. La microfissuration a été mise en évidence par l'existence concomitante de zircone monoclinique après frittage, d'une faible contrainte de rupture et d'une ténacité élevée.

Nous avons constaté qu'à une forte transformation de phase induite sous contrainte correspondait une résistance à la flexion élevée et qu'à une transformation s'étant produite au cours de l'étape de refroidissement du frittage était liée une bonne ténacité.

Pour la dureté nous avons pu trouver un modèle puisque cette propriété est moins sensible aux variations de teneur en ZrO₂ monoclinique. Toutefois l'existence de microfissures peut réduire légèrement la dureté qui diminue avec l'ajout de ZrO₂.

III-3 - Conclusion au chapitre III

Dans ce chapitre nous avons appliqué un cycle de préparation des poudres et de compression à chaud permettant d'obtenir une densité semblable et des microstructures homogènes et identiques pour tous nos matériaux. Une activation du frittage par ZrO₂ a été constatée.

L'étude sur la déstabilisation de la zircone a permis d'expliquer les variations de la contrainte de rupture en flexion et de la ténacité. L'évolution de la dureté a également été étudiée.

Un module de rupture de 1385 MPa a été atteint pour un composite de nitrure de titane contenant 50 % volumique de ZrO₂. Tandis qu'un matériau en carbure de titane avec 34 % volumique de ZrO₂ exhibe une ténacité à la rupture de 5,5 MPa \sqrt{m} .

Par l'optimisation du cycle de pressage à chaud pour une composition choisie on devrait associer un module de rupture élevé et une bonne ténacité.

REFERENCES

- [1] BANNISTER M.J. and BARNES J.M., "Solubility of TiO₂ in ZrO₂", J. Am. Ceram. Soc., 69 [11] C269-C271 (1986).
- [2] GROSS V., HAYLOCK J. and SWAIN M.V., "Transformation toughened titanium carbonitride zirconia composites", Materials Science Forum Volumes 34-36, 555-559 (1988).
- [3] TELLE R., MEYER S., PETZOW G., FRANZ E.D., "Sintering behaviour and phase reactions of TiB₂ with ZrO₂ additives", Mat. Sc. and Engin. A105/106, 125-129 (1988).
- [4] HANNINK R.H.J., and MUDDLE B.C., "Microstructures of zirconia non oxide composites", Materials Science Forum Volumes 34-36, 543-547 (1988).
- [5] BARNIER P. and THEVENOT F., "Synthesis and hot-pressing of single phase ZrC_xO_y and two phases ZrC_xO_y-ZrO₂ materials", Int. J. High Tech. Ceram., 2, 291-307 (1986) ; Silic. Indus., 9-10, 133-142 (1988).
- [6] VIL'K Yu.N. and KLIMASHIN G.M. "Effect of carbon on the sinterability of highly dispersed powders corresponding to the TiN-TiC section of the titanium-carbon nitrogen system and the properties of the specimens made from them", Ogneupory, 12, 18-21 (1987).
- [7] PASTOR H., "La cinétique du frittage sous pression", Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., t. 9, 251-264 (1972).
- [8] BRODHAG C., "Etudes sur le bore et les composés interstitiels du bore alpha. Traitement infographique des cinétiques de frittage sous charge", thèse d'état, Université de Limoges, France (1983).
- [9] SELSING J., "Internal Stresses in Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 44 (8), 419 (1961).
- [10] HEUER A.H., CLAUSSEN N., KRIVEN W.M. and RUHLE M., "Stability of Tetragonal ZrO₂ particles in Ceramic Matrices", J. Am. Ceram. Soc., 65 (12), 642-650 (1982).
- [11] CLAUSSEN N. and JAHN J., "Mechanical properties of sintered and hot-pressed Si₃N₄-ZrO₂ composites", J. Am. Ceram. Soc. 61, 94-95 (1978).
- [12] CHENG Y., THOMPSON D.P., "Nitrogen-containing tetragonal zirconia", Communication à JENI 8, 11-12 Oct. 1990, Saint-Etienne.(ef. Groupe Français de la Céramique, Paris).
- [13] De MESTRAL F., "Elaboration et caractérisation de céramiques composites dans le système ternaire TiB₂-TiC-SiC ; application de la méthodologie de la recherche expérimentale", thèse N° 41TD, Ecole des Mines, Saint-Etienne, 14 Septembre 1990.
- [14] GLASER F.W. and IVANICK W., "Sintered Titanium Carbide", J. Metals, 387-390 (1952).
- [15] GLANDUS J.C., "Rupture fragile et résistance aux chocs thermiques de céramiques à usages mécaniques", Thèse, n° 15-81, Université de Limoges, 17 Décembre 1981.

- [16] FRANTSEVITCH I.N., ZHURAKOVSKII E.A. and LYASHCHENKO A.B., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat., 3, n° 1 (1967).
- [17] PASTOR H., "Titanium-carbonitride-based Hard alloys for cutting Tools", Mat. Sci. Engin., A105/106, 401-409 (1988).

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DES PROPRIETES MECANIQUES

IV - OPTIMISATION DES PROPRIETES MECANIQUES

IV-1 - Introduction

D'après le chapitre précédent nous connaissons maintenant l'évolution globale des propriétés mécaniques avec la composition du mélange et quelles en sont les causes. Nous allons utiliser ces connaissances pour améliorer les propriétés d'un composite du domaine. Notre choix s'est porté sur le mélange $\text{TiC}_{0,33} \text{N}_{0,67}$ - 50 vol.% ZrO_2 . En effet cette nuance de carbonitride est proche de TiN-50\%Z3Y12 pour lequel nous avons trouvé la résistance à la flexion la plus élevée, mais associée à une ténacité assez moyenne. Notre but sera d'obtenir pour la composition choisie une bonne ténacité à la rupture sans dégrader le module de rupture en flexion. A cette fin il faudra jouer sur la déstabilisation de la zircone au cours du refroidissement durant le frittage et par transformation de phase induite sous contraintes. C'est pourquoi nous allons étudier la variation des propriétés mécaniques en fonction de la zircone utilisée (surface spécifique et taux en Y_2O_3).

L'étape de compression à chaud a sans doute aussi une influence sur les propriétés mécaniques, nous avons donc optimisé cette étape.

IV-2 - Evolution des propriétés en fonction du type de zircone

IV-2-1 - Etude en fonction de la quantité en stabilisant

Nous rappelons que la phase quadratique de la zircone est stabilisée par la dissolution de Y_2O_3 . En faisant varier la fraction molaire en ajout de Y_2O_3 on peut pratiquement faire varier le taux de zircone quadratique à volonté.

En ce qui nous concerne le tableau IV-1 présente les diverses fractions en ZrO_2 monoclinique et les propriétés mécaniques pour différentes quantités de Y_2O_3 après une compression à chaud opérée sous 40 MPa à 1450°C pendant 15 minutes.

Il apparaît une dégradation du matériau pour des teneurs en Y_2O_3 de 1 et 2 moles %. Dès sa sortie de la matrice de compression, le composite contenant 1 % de Y_2O_3 se brise et le mélange contenant 2% de Y_2O_3 montre des fissures visibles à l'oeil nu. Le carbonitride de titane est donc assez sensible à la microfissuration et même un pourcentage peu important en zircone transformée (15 % volumique par rapport au volume total de matière) peut être nuisible et endommager le matériau. Il faut donc prendre soin de bien stabiliser la zircone

% molaire en Y_2O_3	% en ZrO_2 monoclinique		contrainte de rupture en flexion(MPa)	ténacité (MPa. \sqrt{m})
	après frittage	après polissage jusqu'à 15 μm		
1	87	97	brisé	—
2	28	50	macrofissuré	—
3	0	9	1050 \pm 90	4.6 \pm 0.4
6	0	0	815 \pm 85	4.3 \pm 0.3

Tableau IV-1 : Teneur en ZrO_2 monoclinique et propriétés mécaniques d'un composite $TiC_{0.33}N_{0.67}$ -50% ZrO_2 (12 m²/g) en fonction du % molaire en Y_2O_3 .

	1450 °C, 30 mn, 40 MPa		1550 °C, 1 h., 40 MPa		ZrO ₂ non attrité 1550°C, 1 h., 40 MPa	
surface spécifique (m ² /g)	% en ZrO_2 monoclinique					
	après frittage	après polissage jusqu'à 15 μm	après frittage	après polissage jusqu'à 15 μm	après frittage	après polissage jusqu'à 15 μm
6	9	25	0	9	7	18
12	0	9	0	3	0	5
18	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0

Tableau IV-2 : Teneur en ZrO_2 monoclinique pour différents cycles d'élaboration en fonction de la surface spécifique.

utilisée pour le renforcement et prendre garde de ne pas utiliser des conditions de frittage qui entraîneraient une forte déstabilisation. Nous avons déjà évoqué le cas d'un composite TiC-30%ZrO₂ fritté sous charge à 1700°C et contenant 36 % de ZrO₂ monoclinique qui était endommagé dès sa sortie de la presse (cf. § III-2-1).

Si le meilleur résultat en ce qui concerne la contrainte de rupture en flexion se situe sans équivoque à 3 % molaire de Y₂O₃, la ténacité à la rupture par contre n'est pas améliorée d'une manière nette.

Les bonnes valeurs obtenues dans le cas où la zircone est complètement stable (ZrO₂ stabilisée par 6 moles % de Y₂O₃) prouvent que l'interaction de la fissure avec la phase dispersée contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau.

IV-2-2 - Etude en fonction de la surface spécifique

La stabilité de la phase quadratique dépend non seulement de la quantité en stabilisant, mais aussi de la taille des grains de ZrO₂ [1,2]. C'est pourquoi après avoir choisi de travailler avec de la zircone stabilisée par 3 % molaire de Y₂O₃, nous allons essayer d'affiner encore les propriétés mécaniques en utilisant diverses surfaces spécifiques de ZrO₂.

Les caractéristiques des poudres employées sont décrites dans le § III-1-1. Dans un premier temps, pour les quatre surfaces spécifiques utilisées, la poudre de ZrO₂ n'a été ajoutée qu'après l'attrition du carbonitride de titane afin que le broyage ne modifie pas sa surface spécifique. L'emploi d'un mélange par ultra-sons a apporté une bonne dispersion des poudres. Le frittage de ces composites à 1550°C pendant 1h sous 40 MPa a été réalisé puis nous avons testé leurs propriétés mécaniques qui se sont avérées assez décevantes (figure I-1-2-3).

Nous avons donc choisi de renouer avec l'organigramme de mélange employé jusqu'à présent et d'ajouter la poudre de ZrO₂ au TiCN avant attrition. Nous supposons que si l'étape d'attrition modifie la surface spécifique initiale de la zircone, la différence de granulométrie entre les différentes poudres au départ restera tout de même conservée. Pour chaque poudre deux cycles ont été réalisés, le premier à 1450°C pendant 30 mn sous 40 MPa et le deuxième à 1550°C pendant 1h sous 40 MPa. Les résultats concernant les taux en phase monoclinique sont exposés dans le tableau IV-2, tandis que les propriétés mécaniques sont présentées dans les figures IV-1 à 3.

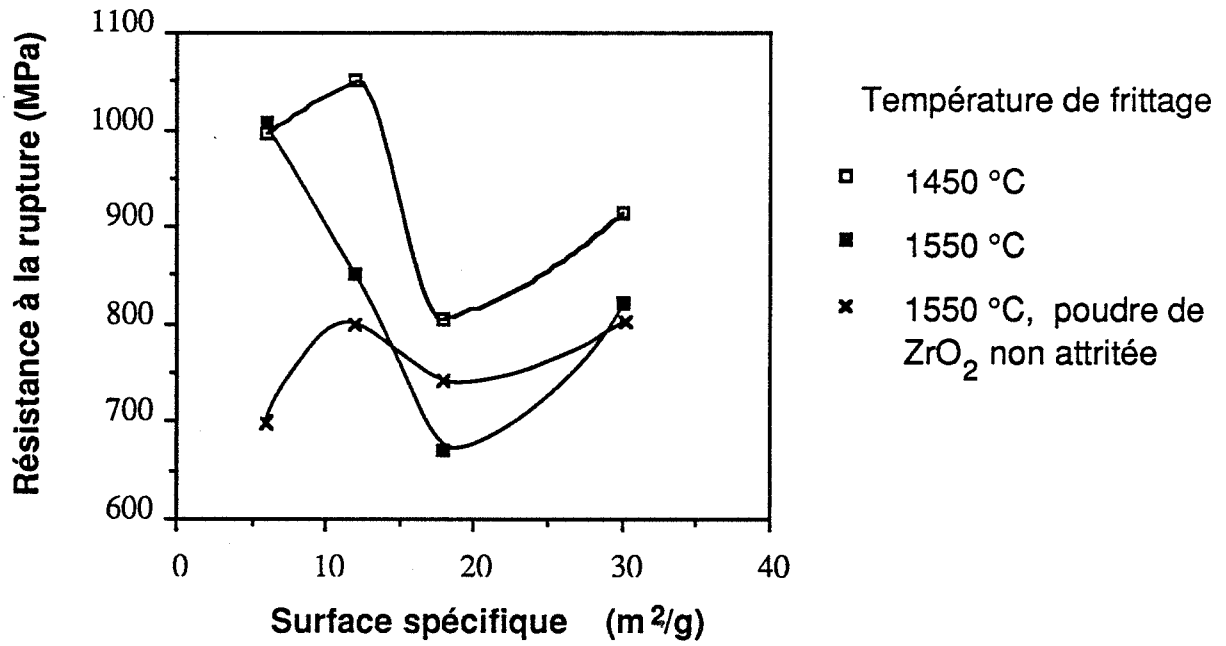


Figure IV-1 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la surface spécifique.

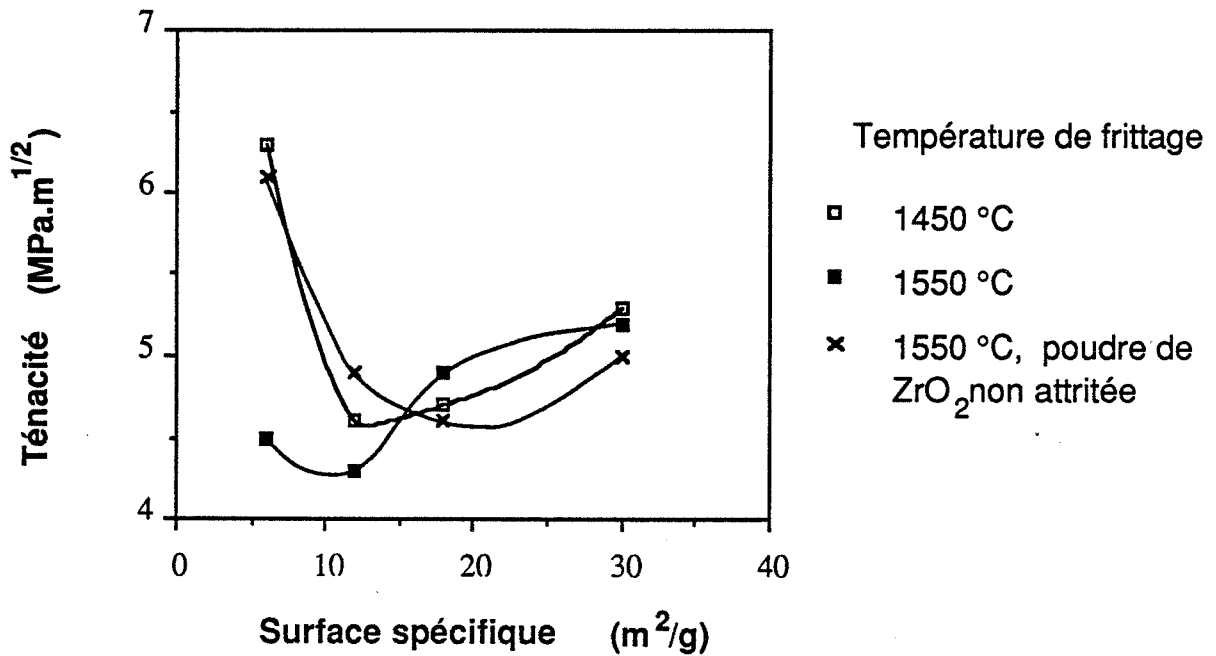


Figure IV-2 : Evolution de la ténacité en fonction de la surface spécifique de la zircone.

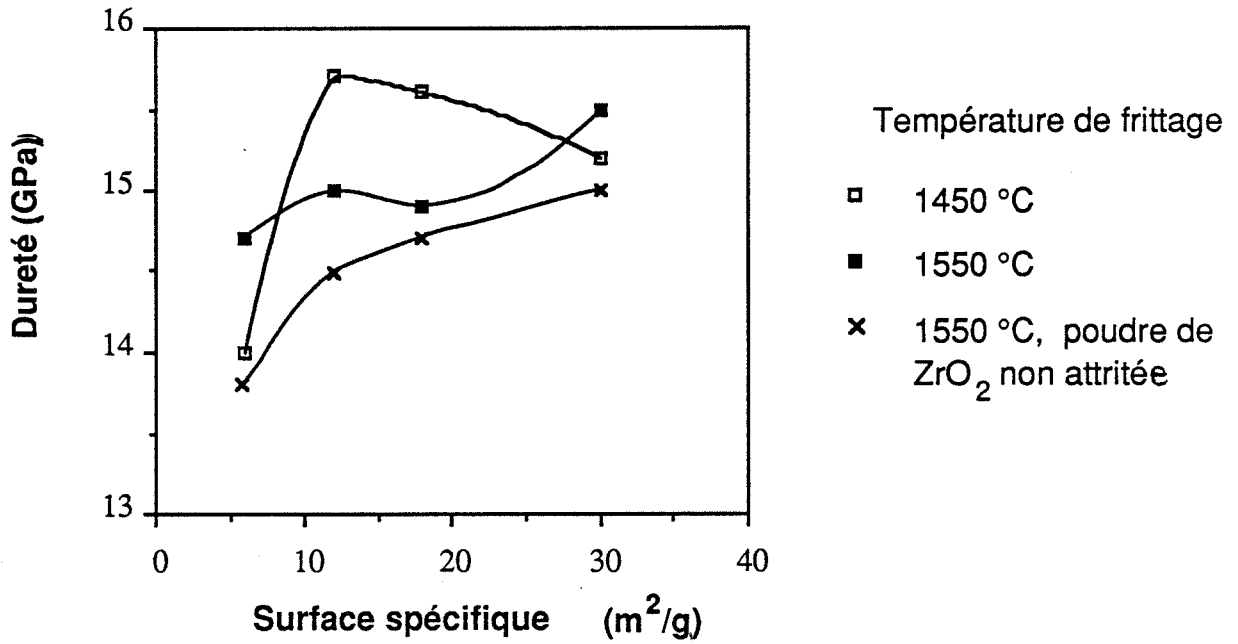
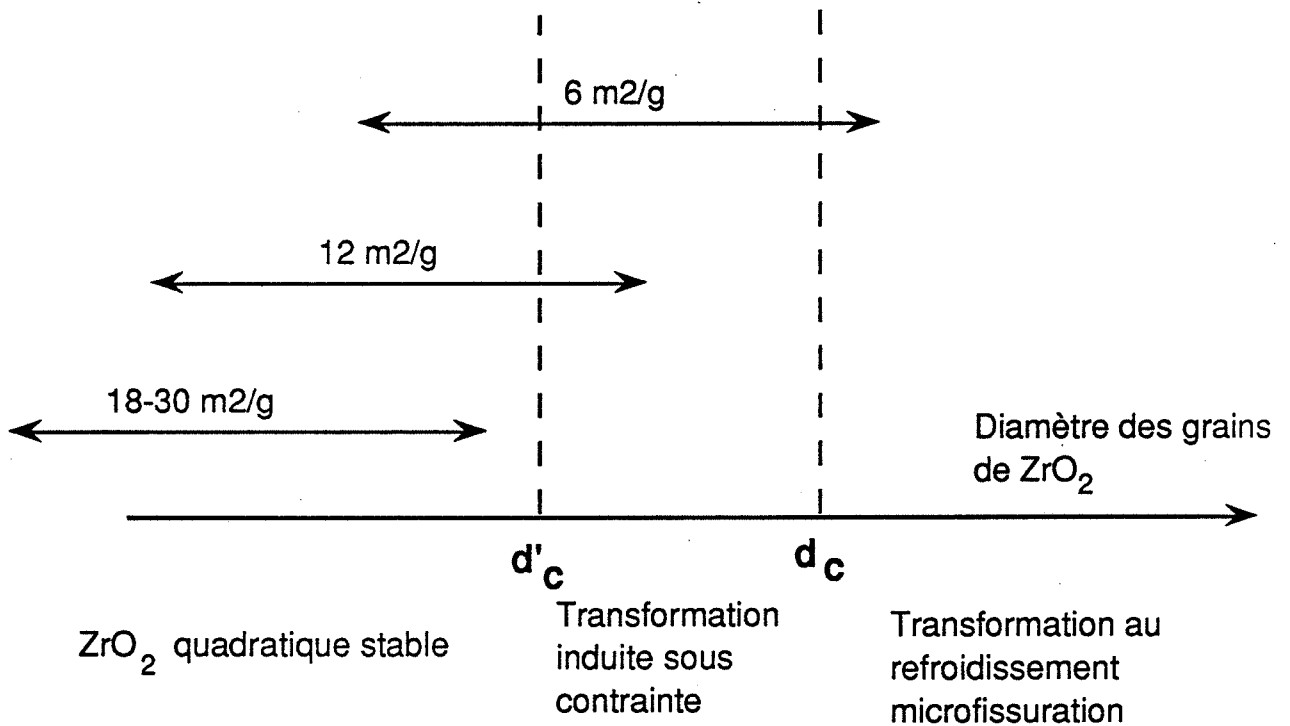


Figure IV-3 : Dureté en fonction de la surface spécifique de la zircone.



Echantillons frittés à 1450 °C sous 40 MPa pendant 30 minutes

Figure IV-4 : Situation de la répartition granulométrique des grains de zircone par rapport aux diamètres critiques d_c et d'_c en fonction de la surface spécifique de la poudre de départ.

Quel que soit le mode préparatoire ou le cycle de frittage, nous ne détectons pas de zirconite monoclinique pour les poudres de surfaces spécifiques initiales de 18 à 30 m²/g. Dans le fritté tous les grains de ZrO₂ ont donc une taille inférieure à la taille critique d'_c au dessus de laquelle une déstabilisation se produit par transformation de phase induite sous contrainte (Figure IV-4). D'après les taux en zirconite monoclinique mesurés, la poudre de 12 m²/g possède dans le fritté, une fraction de grains de diamètre supérieur à d'_c mais tous les grains ont une taille inférieure à d_c, la taille critique de transformation au refroidissement. La poudre à 6 m²/g initialement possède des grains de taille supérieure à d_c après compression à chaud si celle-ci est effectuée à 1450°C ou si la poudre n'est pas attritée. L'élévation de la température de frittage entraîne une plus grande stabilité de la zirconite quadratique due à la diffusion d'azote dans le réseau. En accord avec les teneurs en ZrO₂ monoclinique mesurées, on s'aperçoit que l'attrition de ZrO₂ entraîne une diminution de la taille des grains de ZrO₂. Comme nous l'avons envisagé, les différences granulométriques entre les poudres subsistent même après broyage puisque l'évolution du taux en ZrO₂ déstabilisée reste la même en fonction de la surface spécifique.

Les meilleures propriétés mécaniques sont atteintes lorsqu'une transformation de phase intervient. Pour la résistance à la flexion, les meilleurs résultats sont obtenus avec les taux de transformation induite les plus élevés, tandis que pour la ténacité une amélioration très nette est visible lorsqu'il y a eu transformation de phase au cours du refroidissement. Les propriétés des matériaux ne subissant pas de transformation de phase sont voisines de celles obtenues lorsque la zirconite est totalement stabilisée avec 6 moles % de Y₂O₃ bien que la poudre de surface spécifique 30 m²/g montre des résultats légèrement supérieurs, vraisemblablement dus à une granulométrie très fine.

Une légère diminution de la dureté est à signaler pour les échantillons microfissurés. Du fait des excellentes propriétés mécaniques ($\sigma_f = 995$ MPa et $K_{Ic} = 6,3$ MPa. \sqrt{m}) qu'exhibe le composite contenant la poudre de ZrO₂ de 6 m²/g stabilisée par 3 moles % de Y₂O₃, nous avons choisi de l'employer dans l'élaboration de nos futurs composites pour l'optimisation du cycle de compression à chaud.

IV-3 - Optimisation du cycle de frittage sous pression

IV-3-1 - Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons amélioré la méthode de préparation des poudres, puis nous avons opté pour une nuance de carbonitride de titane situé dans la région du domaine expérimental où les meilleures propriétés ont été obtenues ; ensuite dans le premier paragraphe de ce chapitre nous avons essayé d'améliorer encore le composite en

choisissant une poudre de zircone adéquate. Dans ce paragraphe nous espérons faire progresser une nouvelle fois le composite en optimisant le cycle de frittage sous charge.

A cette fin, nous allons utiliser une matrice factorielle fractionnaire que nous avons décrite dans le § II-5-3 et en voir cette fois les avantages d'un point de vue pratique.

IV-3-2 - Choix de la matrice et des facteurs

Dans un premier temps, nous allons déterminer les facteurs qui peuvent avoir une influence sur le frittage et, par répercussion, sur les propriétés mécaniques du composite. Il va falloir considérer bien sûr les effets de la température, du temps de palier et de la pression. Nous avons jugé que les effets de paramètres tels que la vitesse de montée en température ou en pression, le moment de la mise en pression etc ... étaient relativement faibles face à ceux des trois facteurs majeurs (température, pression, temps de palier). Du fait des différences entre les coefficients de dilatation thermique des deux constituants et de la sensibilité à la microfissuration du matériau, nous avons estimé que l'influence de la vitesse de descente en température pouvait avoir une certaine importance.

Le tableau IV-3 nous présente les deux valeurs choisies pour les quatre facteurs. Dans le cadre de notre optimisation, nous désirons avoir des matériaux denses au moins à 98 %. En effet il nous paraît difficile de comparer des matériaux de densités différentes. Le choix des valeurs hautes et basses s'est donc fait de façon à ce que, quelle que soit la combinaison, nous possédions un composite dense. Pour la combinaison la plus défavorable au frittage soit 1500°C pendant 20 minutes sous 20 MPa avec une vitesse de descente en température de 30°C/mn, la densité relative de l'échantillon est de 98,2 %.


Facteurs	Symboles	Valeurs basses (-)	Valeurs hautes (+)
Vitesse de descente en température		10 °C/min.	30 °C/min.
Température	T	1500 °C	1700 °C
Temps de palier	t	20 min.	60 min.
Pression	P	20 MPa	40 MPa

Tableau IV-3 : Valeurs qui seront prises par les facteurs étudiés au cours des compressions à chaud du plan d'expériences.

	↙ (°C/min.)	T (°C)	t (min.)	P (MPa)	teneur en m-ZrO ₂ (%vol.)		densité relative	contrainte de rupture (MPa)	ténacité ± 10% (MPa.m ^{1/2})	dureté ± 0,5 GPa (GPa)
					après frittage	après polissage à 15 µm				
1	10	1500	20	20	0	14	98,7	1010 ± 140	4,5	14,4
2	30	1500	20	40	6	25	98,6	830 ± 60	6,8	14,3
3	10	1700	20	40	0	0	99,55	1055 ± 150	4,2	15,4
4	30	1700	20	20	0	0	99	800 ± 70	4,4	14,7
5	10	1500	60	40	12	32	98,3	705 ± 90	7	13,9
6	30	1500	60	20	0	16	99	870 ± 60	4,7	14,5
7	10	1700	60	20	0	0	99,55	955 ± 125	4,25	15,5
8	30	1700	60	40	0	0	99,25	735 ± 70	3,9	14,6

Tableau IV-4 : Matrice factorielle fractionnaire 24-1 utilisée pour l'optimisation des paramètres de compression à chaud et réponses (densité relative, ténacité, dureté, ...) aux expériences.

Nous devons maintenant choisir la matrice grâce à laquelle nous trouverons les effets et les interactions jugés intéressants. Nous avons opté pour une matrice factorielle 2^{4-1} identique à celle présentée dans le § II-5-3. Le tableau IV-4 présente à nouveau cette matrice dans le cas réel.

Une telle matrice d'expérience nous permet d'évaluer l'importance des effets de tous les facteurs, puisque les interactions du second ordre avec lesquelles ils sont confondus sont supposées négligeables dans notre cas. Les interactions du premier ordre entre facteurs sont liées deux à deux et ne pourront être séparées.

IV-3-3 - Discussion des résultats

Pour chaque expérience nous avons mesuré les réponses suivantes : la densité relative, le taux en ZrO_2 monoclinique, la contrainte de rupture en flexion, la ténacité à la rupture et la dureté. Les propriétés mécaniques se trouvent dans le tableau IV-4.

Nous remarquons d'abord que même si la densité relative varie peu, elle est inférieure ou égale à 99 % pour les échantillons frittés à $1500^\circ C$, tandis qu'elle est supérieure à cette valeur si l'échantillon est fritté à $1700^\circ C$. En accord avec la présence de microfissures, les densités les plus faibles sont trouvées pour les échantillons possédant une fraction de zircone qui s'est transformée au refroidissement.

L'évolution du taux en zircone monoclinique est curieuse puisque celui-ci augmente avec une diminution de la température. Ce phénomène n'ayant pas lieu dans un mélange carbure de titane-zircone, nous en concluons une stabilisation de la zircone par la diffusion de l'azote à haute température.

Dans le tableau IV-5, nous avons condensé l'effet des facteurs et les interactions entre facteurs pour chaque réponse étudiée. Toutes les indications concernant les calculs de ces valeurs ont déjà été données dans le § II-5-3.

L'influence des interactions doit être considérée avec précaution. En effet, si dans le cas de la ténacité, la valeur de $-0,65 \text{ MPa}\cdot\sqrt{m}$ pour l'interaction entre la vitesse de descente en température et la température et l'interaction entre la température et la pression ne peut être attribuée qu'à l'interaction entre la température et la pression, il est parfois impossible de savoir exactement quelle est la part de chaque interaction dans le chiffre final lorsqu'elles sont combinées. Par exemple pour l'effet combiné des interactions entre vitesse de refroidissement et température et entre temps de palier et pression sur la résistance à la

Facteurs et interactions conjuguées	Densité relative (%)	% m-ZrO ₂ après polissage à 15 µm	contrainte de rupture (MPa)	Ténacité (MPa.√m)	Dureté (GPa)
↓	≈ 0	≈ 0	-61	≈ 0	≈ 0
T	0,35	- 11	16	- 0,8	0,4
t	≈ 0	≈ 0	-54	≈ 0	≈ 0
P	≈ 0	3,5	-40	0,5	≈ 0
↓T + tP	- 0,2	≈ 0	-58	≈ 0	≈ 0
↓t + TP	≈ 0	- 3,5	48	-0,65	≈ 0
↓P + Tt	≈ 0	≈ 0	12	≈ 0	≈ 0
Valeur moyenne de la réponse	9 9	11	870	5	14,7

Tableau IV-5 : Influence des facteurs et des interactions entre facteurs pour chaque réponse étudiée.

flexion, nous trouvons - 58 MPa. Mais il ne nous est pas possible de savoir quelle part prend chaque interaction dans la variation du module de rupture de - 58 MPa.

On peut néanmoins accéder à des informations au sujet des interactions en effectuant pour les deux facteurs nous intéressant les moyennes des réponses aux expériences dans lesquelles :

- ils sont tous deux à leur valeur basse,
- le premier est à sa valeur basse, le second à sa valeur haute,
- les deux sont à leur valeur haute
- le premier est à sa valeur haute, le second à sa valeur basse.

Dans le cas de la ténacité et pour l'interaction entre la température et la pression nous avons le tableau suivant :

	T (-)	T (+)
P (+)	$\frac{K_{Ic} \text{ exp.2} + K_{Ic} \text{ exp.5}}{2}$	$\frac{K_{Ic} \text{ exp.3} + K_{Ic} \text{ exp.8}}{2}$
P (-)	$\frac{K_{Ic} \text{ exp.1} + K_{Ic} \text{ exp.6}}{2}$	$\frac{K_{Ic} \text{ exp.4} + K_{Ic} \text{ exp.7}}{2}$

qui devient après remplacement par les résultats des expériences :

	T (-)	T (+)
P (+)	6,9	4,05
P (-)	4,6	4,3

Nous faisons remarquer que les moyennes sont bien représentatives de l'état des deux facteurs et ne dépendent pas des valeurs prises par les deux autres paramètres puisque lorsqu'une moyenne est effectuée par exemple pour T(+) et P(+), les deux autres facteurs (temps de palier et vitesse de descente en température) se trouvent tantôt tous les deux à leur valeur haute (expérience 8), tantôt l'ensemble à leur valeur basse (expérience 3). L'effet des autres facteurs s'annule donc au cours du calcul de la moyenne.

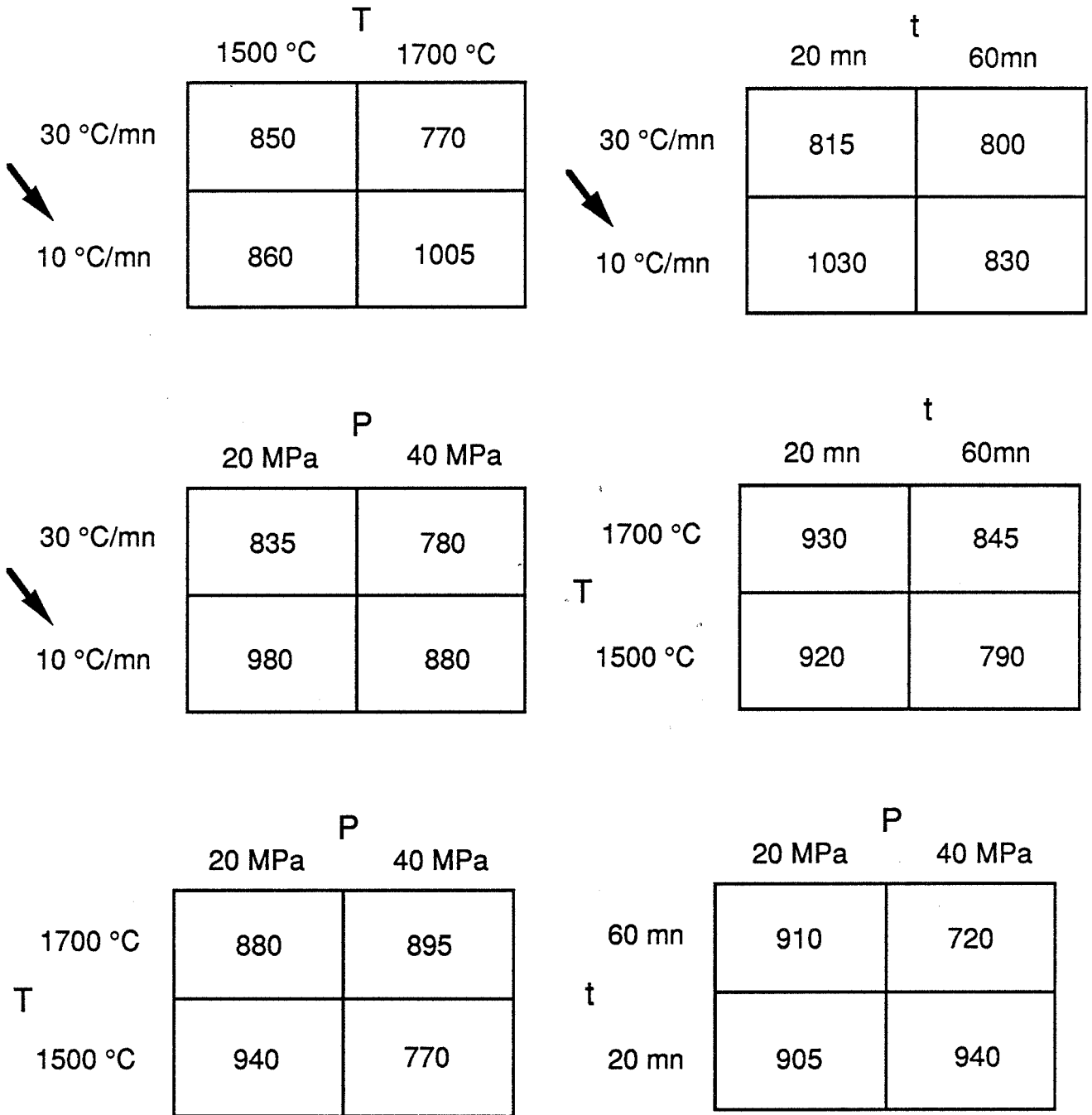


Figure IV-5 : Interactions entre les paramètres de compression à chaud pour la contrainte de rupture.

Dans l'exemple suivi nous notons une interaction très forte entre la température et la pression. Ainsi à 40 MPa le fait d'augmenter la température de 1500 à 1700°C (expériences n° 2, 5 et 3, 8) entraîne une chute de la ténacité de 2,9 MPa.√m alors qu'à 20 MPa la même variation (expériences n° 1,6 et 4,7) ne fait diminuer la ténacité que de 0,3 MPa √m.

La vitesse de descente en température :

L'effet de ce paramètre ne se fait ressentir que pour la résistance à la rupture ; son influence est assez forte puisqu'elle est capable d'augmenter cette résistance de 120 MPa lorsqu'on diminue la vitesse de descente de 30°C/mn à 10°C/mn (tableau IV-5). Son effet se fait surtout ressentir aux températures de frittage élevées (Figure IV-5, interaction ↓T). A 1500°C il est masqué ou inopérant à cause du phénomène de transformation de phase. Contrairement à la microfissuration, dans ce cas la chute de la résistance à la flexion ne s'accompagne pas d'une amélioration de la ténacité.

La température

Du fait de son influence sur la stabilité de la zircone (Figure IV-6), l'action de la température est la plus déterminante sur la densité, mais aussi sur la dureté et la ténacité. Le gain de 0,7 % apporté à la densité au cours de l'augmentation de la température de 1500°C à 1700°C est certes faible mais significatif par rapport aux effets des autres facteurs, nous avons vu auparavant quelle en était la raison (Tableau IV-5).

		P	
		20 MPa	40 MPa
T	1700 °C	0	0
	1500 °C	15	28,5

Figure IV-6 : Influence (en % vol.) de l'interaction entre la température de palier et la pression sur le pourcentage en ZrO₂ transformé après un polissage jusqu'à 15 μm.

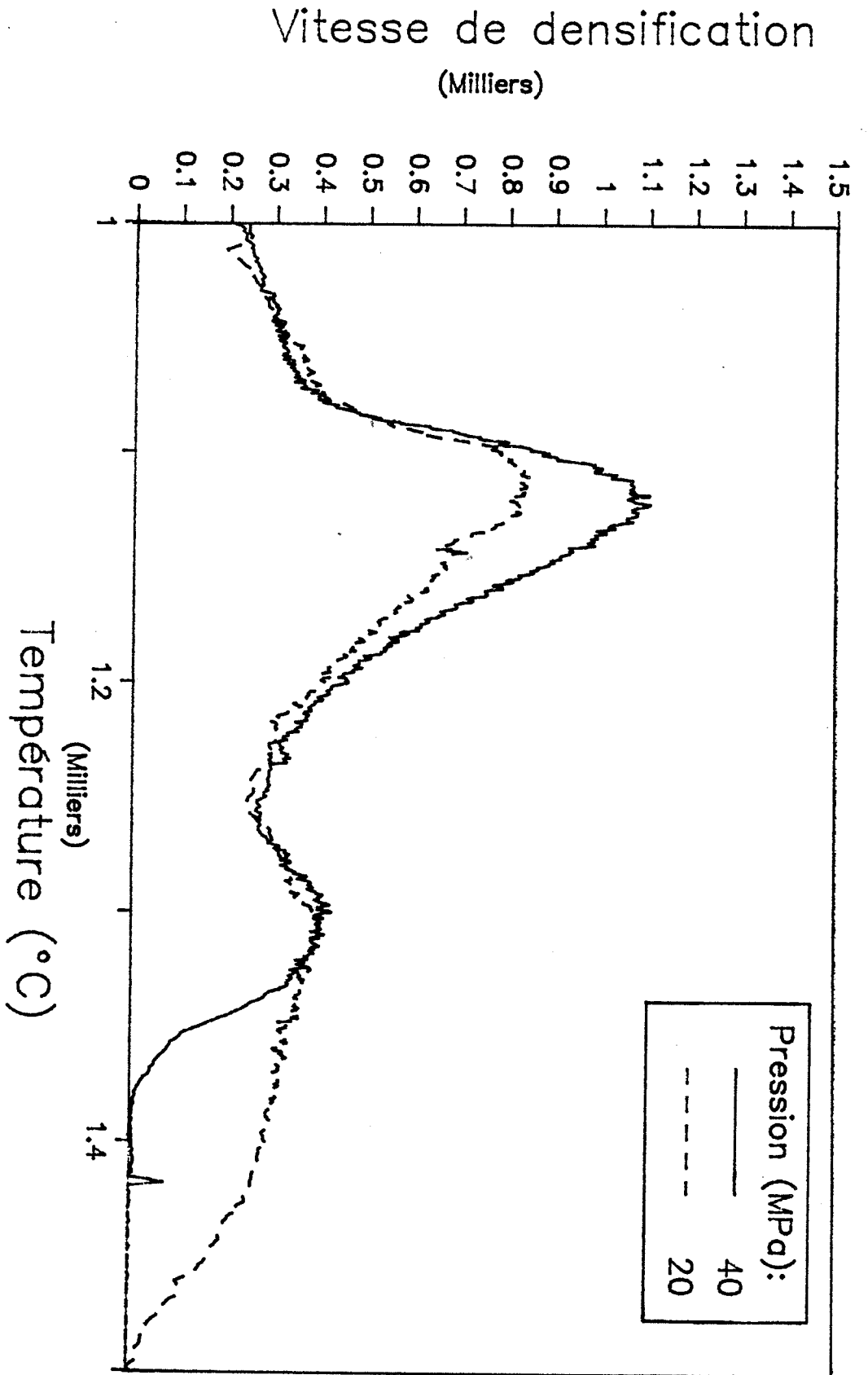


Figure IV-7 : Courbes de vitesse de densification en fonction de la température pour des composites $TiC_{0,33}N_{0,67} 50Z3Y6$ frittés à 20 et 40 MPa .

En ce qui concerne la dureté, nous avons déjà évoqué (§ III-2-4-c) l'effet de la microfissuration sur cette propriété. Si l'influence de la température n'est que + 0,4 GPa pour une différence de 100°C (Tableau IV-5), on remarque dans les expériences qu'un échantillon microfissuré (expériences 2,5) peut voir diminuer sa dureté de plus de 1 GPa. La ténacité n'est augmentée en moyenne que de 0,8 MPa \sqrt{m} pour une diminution de 100°C (Tableau IV-5). Mais combinée à une pression de 40 MPa ce gain avoisine les 2,9 MPa \sqrt{m} (voir le diagramme d'interaction TP) quand la température chute de 1700 à 1500°C. La ténacité atteint alors des valeurs très proches de 7 MPa \sqrt{m} (expériences 2,5) du fait de la présence de microfissures engendrées par le changement de phase de la zirconie pendant la descente en température du cycle de frittage. Le phénomène de transformation induite n'augmente pratiquement pas la ténacité.

Si la température ne semble pas avoir de prise sur la résistance à la flexion (Tableau IV-5) ce n'est qu'une apparence car de très forts effets d'interactions existent entre la température et la vitesse de descente en température, et entre la pression et la température (Figure IV-5). Ainsi, à haute pression (40 MPa) la contrainte de rupture va diminuer de 120 MPa avec la température, tandis qu'à basse pression elle augmente sensiblement (Figure IV-5). La microfissuration est évidemment la cause de cette chute de la contrainte de rupture.

Le temps de palier :

Le passage d'un temps de palier de 1h à 20 mn améliore le module de rupture en flexion de 110 MPa (Tableau IV-5). L'interaction avec la pression est très forte (Figure IV-5). Pour expliquer l'évolution de la contrainte de rupture avec le temps, il faut envisager un grossissement du grain qui s'accroît lorsqu'on allonge le temps de palier. La coalescence des grains est plus forte quand la pression est élevée car le frittage se termine plus rapidement et à des températures beaucoup plus basses (Figure IV-7).

La pression :

Ce paramètre, même s'il est moins influent que la température, joue un rôle assez important sur la déstabilisation de la zirconie (Figure IV-6). A 1500°C, la pression doit être à 40 MPa si l'on veut obtenir une transformation lors du refroidissement et une microfissuration (expériences 2 et 5, tableau IV-4). A 20 MPa, les grains ne se transforment pratiquement que sous l'effet de contraintes (expériences 1 et 6, Tableau IV-4). Nous en déduisons que sous 40 MPa il s'est produit un léger grossissement du grain qui, en modifiant leur taille, permet à certains grains d'avoir des diamètres supérieurs au diamètre critique de transformation au refroidissement. Le grain grossit sous 40 MPa car le frittage est terminé à 1400°C alors que, sous 20 MPa, la densification n'est finie qu'à 1500°C (Figure IV-7).

IV-3-4 - Conclusion du § IV-3

D'après les observations ci-dessus, on distingue plusieurs classes de matériaux en fonction du cycle de compression à chaud (Tableaux IV-4).

A basse température une première catégorie est obtenue pour une pression basse, elle est caractérisée par une résistance à la flexion avoisinant 900-1000 MPa mais une ténacité assez faible de 4,5 MPa. \sqrt{m} (expériences n° 1 et 6). La deuxième sorte de composites est élaborée pour une pression forte et possède une contrainte de rupture moyenne, autour de 800 MPa mais une ténacité élevée proche de 7 MPa. \sqrt{m} (expériences 2 et 5). A haute température la première classe de matériaux obtenue avec une vitesse de descente en température lente exhibe une bonne résistance à la flexion d'environ 1000 MPa mais une ténacité faible, à peine supérieure à 4 MPa. \sqrt{m} (expériences 3 et 7) ; la deuxième catégorie est préparée avec une vitesse de descente en température rapide et montre des résistances à la flexion assez moyennes, inférieures à 800 MPa associées à des ténacités plutôt faibles d'environ 4 MPa. \sqrt{m} (expériences 4 et 8). Nous notons après cette synthèse qu'il est particulièrement difficile d'élaborer un composite associant ténacité élevée et bonne résistance à la flexion. Cependant dans le § IV-2-2 un matériau fritté à 1450°C pendant 30 min sous 40 MPa montrait une résistance à la flexion de 995 MPa et une ténacité de 6.1 MPa. \sqrt{m} . Il semble difficile de réaliser mieux.

IV-4 - Résistance aux chocs thermiques

IV-4-1 - Introduction

Il nous a paru intéressant d'observer les différences de comportement aux chocs thermiques des divers types de matériaux que nous avons caractérisés au paragraphe précédent.

Nous avons jugé les propriétés des composites frittés à 1700°C avec une vitesse de descente en température de 30°C/mn trop faibles pour que l'étude de leur résistance aux chocs thermiques présente quelque intérêt ; c'est pourquoi nous avons testé trois classes de matériaux qui sont constituées par des composites qui :

- ont subi une microfissuration,
- possèdent une partie de la zircone quadratique métastable susceptible de se transformer sous contrainte,
- sont composés de zircone totalement stabilisée par l'azote.

Pour réaliser cette étude nous avons caractérisé par divers écarts de températures, la résistance à la rupture et le taux de ZrO₂ monoclinique après trempe à l'eau.

IV-4-2 - Rappels théoriques

Lorsqu'un matériau est soumis à un gradient de température, les diverses parties de son volume ne peuvent se dilater ou se contracter librement, ce qui engendre des contraintes. Si nous considérons, par exemple, une pièce portée à 100°C que l'on plonge dans un bain d'eau glacée à 0°C, dans les premiers instants la surface atteindra la nouvelle température tandis que le cœur sera encore à 100°C. La surface contrainte par le volume resté à 100°C, ne peut se contracter librement et des contraintes de tension apparaissent à la périphérie tandis que le cœur est sollicité en compression.

Le comportement des matériaux face à ces contraintes thermiques a été décrit par deux approches théoriques que nous exposons ci-dessous.

IV-4-2-a - Analyse thermo-élastique [3,4,5]

Dans le cas général d'un matériau homogène, isotrope, et d'un état de sollicitation biaxiale, l'analyse du champ des contraintes d'origine thermique lorsqu'on s'oppose à sa libre déformation conduit à l'expression suivante :

$$\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu} \quad (1)$$

- où σ : contrainte en MPa
E : module d'Young en MPa
 α : coefficient de dilatation thermique en °C⁻¹
 ΔT : écart entre la température finale et initiale en °C
 ν : coefficient de Poisson.

La rupture du matériau se produit lorsque l'écart de température est tel que la contrainte thermique devient égale à la contrainte de rupture.

Connaissant la contrainte de rupture σ_r , on peut évaluer de manière théorique la différence de température critique ΔT_c .

$$\Delta T_c = R = \frac{(1-\nu)\sigma_r}{E\alpha} \quad (2)$$

En fait, cette expression définit l'écart de température critique minimal pour lequel est susceptible de se produire la dégradation du matériau et n'est valable que pour des chocs thermiques sévères (ou durs) pour lesquels l'extérieur du solide atteint instantanément sa température finale, ce qui n'est pratiquement jamais rencontré.

En réalité, ΔT_c peut être beaucoup plus élevé et dépend de la "dimension moyenne" de l'échantillon r_m , du coefficient d'échange superficiel de chaleur h et de la conductivité thermique k de l'échantillon.

Pour prendre en compte les conditions réelles du choc thermique et caractériser sa sévérité on utilise le nombre de Biot :

$$\beta = \frac{r_m h}{k}$$

Si $\beta > 2$ le choc peut être qualifié de sévère et les équations (1) et (2) sont utilisées avec une bonne approximation.

Si $\beta < 2$ le choc est peu sévère (ou mou), la relation (2) s'écrit alors :

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_r(1-\nu)}{E\alpha} \times \frac{1}{N\beta}$$

où N est une constante ($N = 0,31$ pour h faible)

ou encore :

$$\begin{aligned} \Delta T_c &= \frac{k\sigma_r(1-\nu)}{E\alpha} \times \frac{1}{Nr_m h} \\ &= \frac{R'S}{h} \end{aligned}$$

$R' = kR$ nouveau paramètre de résistance à la fissuration par choc thermique et S facteur géométrique.

D'après l'analyse de R et R', une bonne résistance à la fissuration par chocs thermiques s'obtient pour des matériaux possédant de hautes valeurs de σ_R et de conductibilité thermique, et de faibles valeurs de E, α et ν .

IV-4-2-b - Analyse énergétique [6,7]

Contrairement à la théorie précédente basée sur la formation de macrofissures à partir d'un écart de température critique, cette approche suppose l'existence de défauts (microfissures de Griffith) dans le matériau et étudie leur évolution au cours d'un choc thermique en considérant que l'énergie élastique emmagasinée au cours du choc thermique sert de force motrice pour la propagation des fissures préexistantes.

Pour développer son modèle Hasselman adopte de nombreuses et restrictives hypothèses :

- Aucune relaxation des contraintes par microfissuration, fluage ou microplasticité ne doit intervenir,
- Les défauts sont supposés tous identiques, de forme circulaire et régulièrement répartis dans le solide.
- La propagation est radiale et intéresse simultanément tous les défauts,
- Il n'y a aucune interaction entre les champs de contraintes de deux défauts voisins.

Ensuite, dans son analyse, Hasselman traite l'énergie totale comme la somme de l'énergie élastique et de l'énergie de surface des fissures, en dérivant cette énergie totale pour un volume unité par rapport à la longueur l de la fissure et en recombinaison, il en déduit la température critique en fonction de la longueur des défauts :

$$\Delta T_c = \left[\frac{\pi \gamma (1-2\nu)^2}{2E r_m^2 (1-\nu)} \right]^{1/2} \left[1 + \frac{16(1-\nu)^2 N l^3}{9(1-2\nu)} \right]^{-1/2}$$

où γ est l'énergie de surface

N le nombre de fissures par unité de volume

Cette relation est illustrée par la courbe en gras dans la figure IV-8, qui sépare une région où la fissure est stable d'une autre où la fissure progresse. Pour des fissures courtes (à gauche du minimum), si $\Delta T > \Delta T_c$, alors l'énergie dégagée après amorçage de la propagation est supérieure à l'énergie de surface, et cette énergie excédentaire est transformée en une énergie cinétique de propagation de la fissure. La fissure s'agrandit

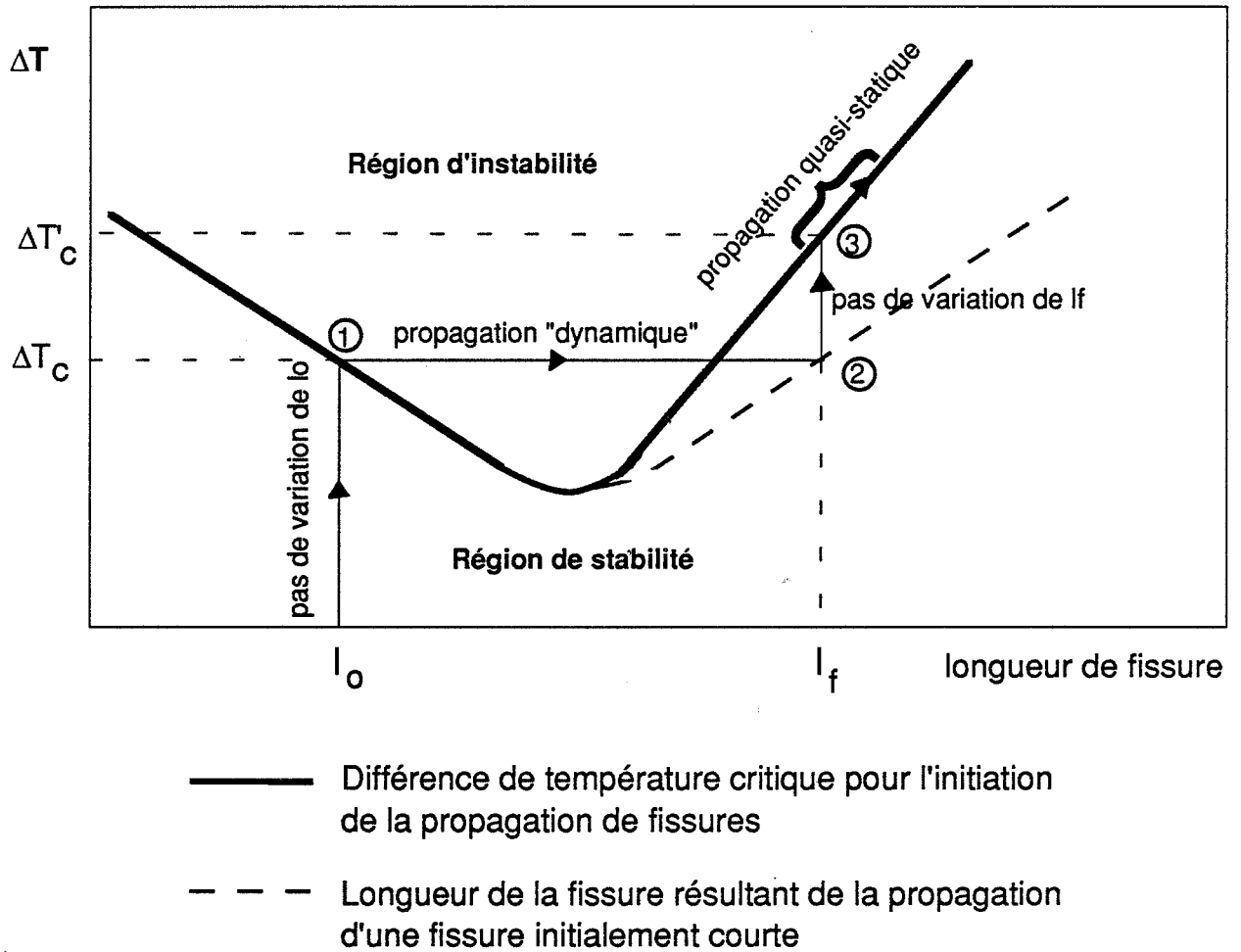


Figure IV-8 : Ecart critique de température en fonction de la longueur de fissure d'après HASSELMAN [7].

jusqu'à ce que l'énergie de surface ait absorbé la totalité de l'énergie cinétique (1→2 figure IV-8). Les longueurs finales l_f des fissures sont représentées par la courbe en pointillés sur la figure IV-8 et suivant l'équation suivante :

$$l_f = \left[\frac{3(1-2\nu)\sigma_r^2}{4\pi N\gamma E} \right]^{1/2}$$

La courbe en pointillés étant sous la courbe en gras, la fissure finale est sous-critique; pour la faire progresser une augmentation de ΔT_c est nécessaire (2→3 figure IV-8). Contrairement aux petites fissures qui se propagent "dynamiquement" quand ΔT_c est atteint, les fissures plus grandes se propagent "quasi-statiquement" (au-delà de 3 figure IV-8).

La variation de la contrainte de rupture est montrée sur la figure IV-9. Tant que ΔT_c n'est pas atteint aucune modification de la résistance à la rupture ne se produit. Quand ΔT_c est atteint, si les fissures sont petites, elles vont se propager cinétiquement et leur changement soudain de longueur va entraîner une forte chute de la résistance à la rupture (1→2 figure IV-9). Puis, la nouvelle fissure étant sous-critique, il faudra imposer au matériau un nouvel écart de température $\Delta T_c'$ pour la faire progresser. Entre ΔT_c et $\Delta T_c'$ la contrainte à la rupture ne varie pas (2→3 figure IV-9). Lorsque la trempe est plus sévère ($\Delta T > \Delta T_c'$), la fissure évolue quasi-statiquement et la contrainte décroît régulièrement (au-delà de 3 figure IV-9).

Dans cette approche, le paramètre de résistance à l'endommagement par choc thermique est utilisé :

$$R'''' = \frac{\gamma E}{\sigma_r^2 (1-\nu)}$$

On remarque dans ce cas que la résistance à l'endommagement est d'autant plus grande que γ et E sont élevés et que la contrainte de rupture est faible. Ces conditions sur le module d'élasticité et la contrainte de rupture sont en contradiction directe avec celles énoncées pour éviter l'amorçage de microfissures. En général, on observe comme conséquence de cette incompatibilité que les matériaux avec de fortes valeurs pour les paramètres R et R' ont une bonne résistance à l'amorçage de fissures par chocs thermiques, mais lorsqu'elles apparaissent, leur propagation est catastrophique (Figure IV-9). D'un autre côté, les matériaux possédant de bonne résistance à l'endommagement (R'''' élevé), montrent de faibles résistances à l'amorçage des fissures (Figure IV-9). Ces deux comportements

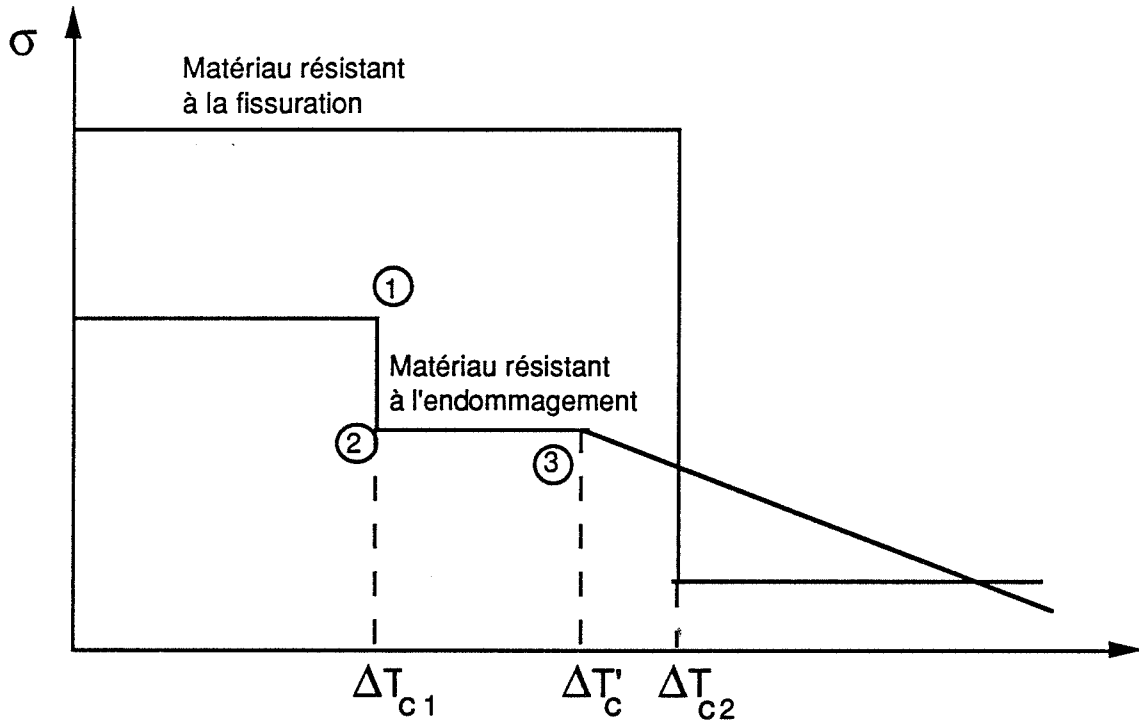


Figure IV-9 : Evolution de la contrainte de rupture en fonction de la température de trempe.

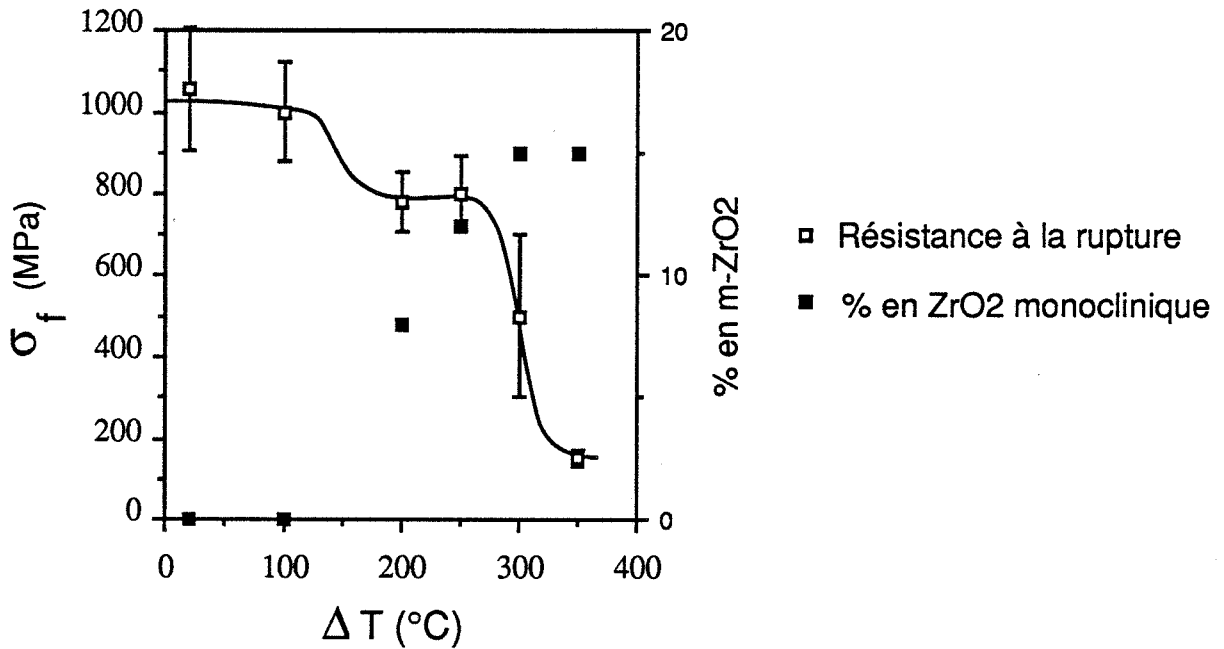


Figure IV-10 : Résistance aux chocs thermiques du composite $TiC_{0,67}N_{0,33}-50\%ZrO_2$ fritté selon le cycle3.

différents en chocs thermiques et les exigences contradictoires sur les propriétés du matériau nous obligent à un choix en fonction des applications envisagées.

Pour des pièces telles que les turbines ou les céramiques à usage électronique dans lesquelles on ne peut tolérer la formation de fissures, on recherche plutôt une augmentation des paramètres R et R'.

Pour les briques de fours, les boucliers thermiques pour l'aérospatiale on choisit des matériaux qui peuvent subir une microfissuration précoce mais qui résistent à la propagation des fissures, le matériau continuant à fonctionner de manière satisfaisante malgré la présence de fissures.

IV-4-3 - Résultats expérimentaux et discussion

Les matériaux issus des expériences 1,2,3 de la matrice factorielle fractionnaire présentée dans le tableau IV-4 ont été testés en choc thermique. Les figures IV-10, 11 et 12 donnent l'évolution de la contrainte de rupture en flexion σ_r et du taux en ZrO₂ monoclinique en fonction de la différence de température ΔT .

Le matériau provenant du cycle 3 possède au départ une résistance à la rupture élevée (1050 MPa), mais une faible ténacité (4,2 MPa. \sqrt{m}). A la suite du choc thermique, du fait des contraintes de tension développées en surface, une faible quantité de zircone est susceptible de se transformer en phase monoclinique entraînant ainsi une microfissuration et une augmentation de la taille du défaut critique qui expliqueraient la chute de résistance à la rupture au début de la courbe (Figure IV-10). La déstabilisation de ZrO₂ a été observée en surface et ne se produit très certainement que sur une faible profondeur. En effet, au cours d'un choc thermique, les contraintes de traction sont maximales en surface et diminuent lorsqu'on s'en éloigne pour devenir des contraintes de compression au coeur de l'échantillon (Figure IV-13). Vers 300°C, on observe une chute brutale du module de rupture en flexion, tandis que l'écart type croît. La différence de température critique ΔT_c a été fixée à 300°C, valeur qui est très proche de celle calculée à partir de l'analyse thermoélastique : $\Delta T_c \approx 290^\circ\text{C}$ avec $\sigma_r = 1050 \text{ MPa}$, $E = 300 \text{ GPa}$, $\alpha = 9.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\nu = 0,25$.

Le matériau provenant du cycle 1 possède également une bonne contrainte de rupture (1010 MPa) et une faible ténacité (4,5 MPa \sqrt{m}) attribuée à l'absence de formation de zircone monoclinique au cours du refroidissement après le frittage.

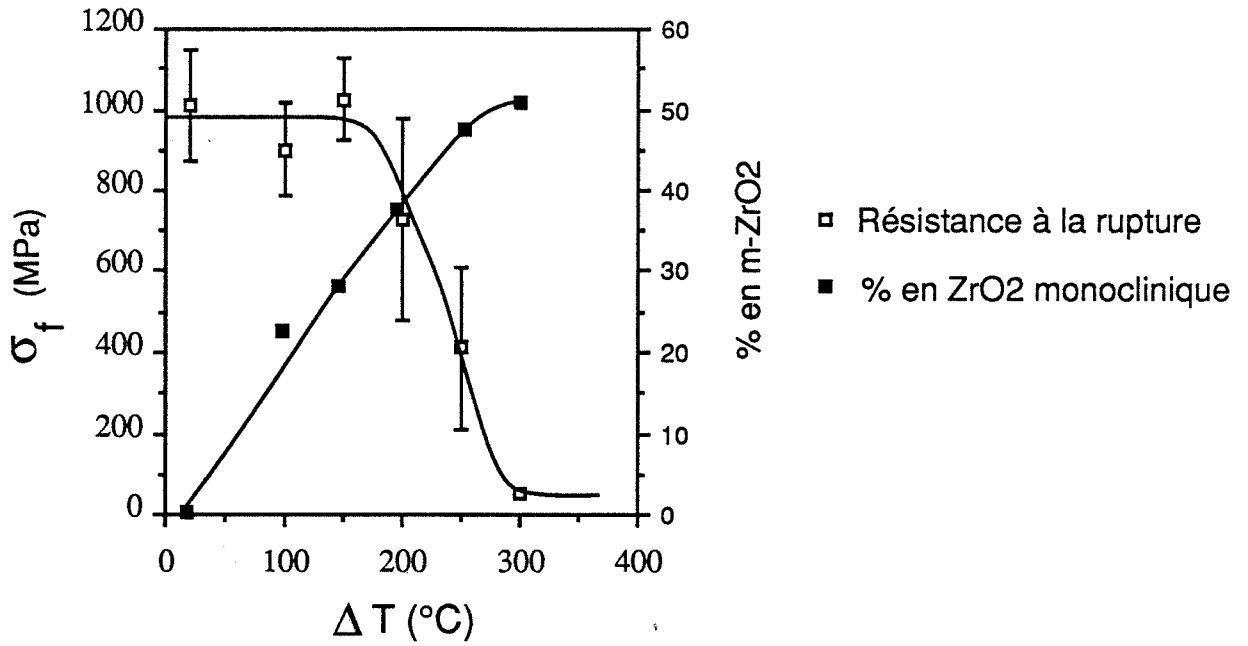


Figure IV-11 : Résistance aux chocs thermiques du composite TiC_{0,67}N_{0,33}-50%Z3Y6 fritté selon le cycle 1.

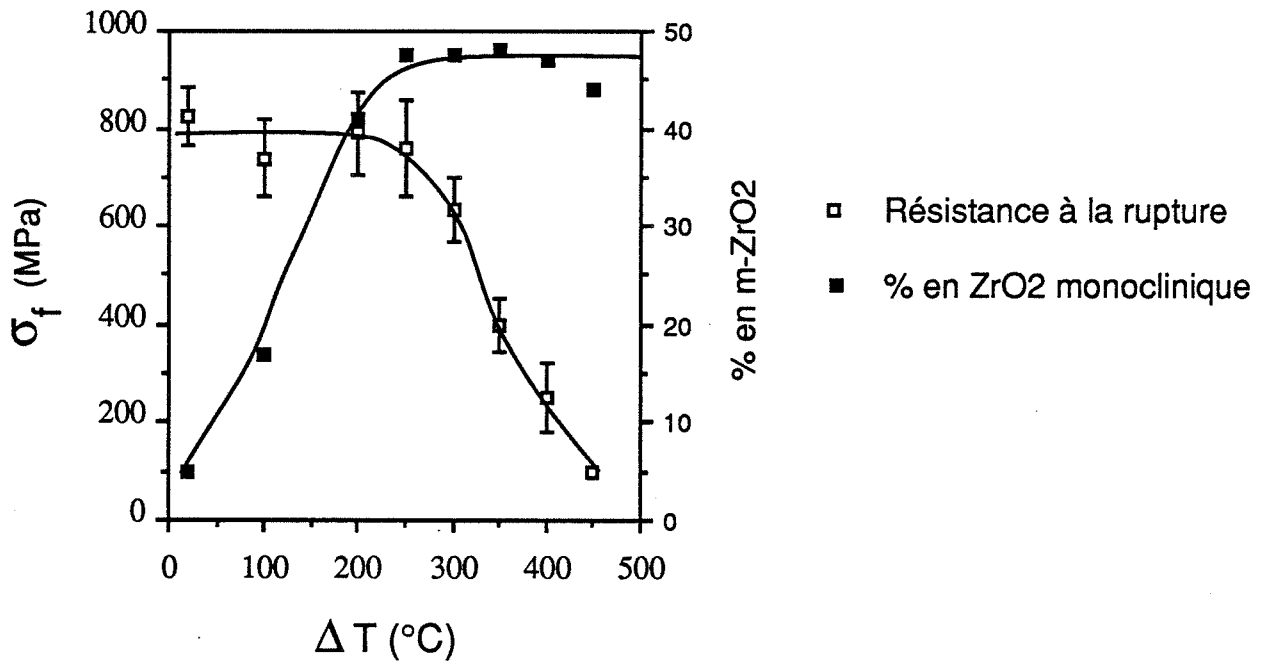


Figure IV-12 : Résistance aux chocs thermiques du composite TiC_{0,67}N_{0,33}-50%Z3Y6 fritté selon le cycle 2.

Dans ce cas, ZrO_2 n'est pas aussi stabilisé par l'azote que dans le matériau précédent du fait de la température de frittage plus faible et on s'aperçoit que le taux en phase monoclinique augmente fortement avec ΔT (Figure IV-11).

Rapidement, la microfissuration se transforme en macrofissuration et le matériau se détériore bien avant l'écart de température critique calculé par l'analyse thermoélastique ($\Delta T_c \approx 280^\circ C$).

Le matériau issu du cycle 2 révèle au départ une contrainte de rupture plus faible (830 MPa) que dans les cas précédents mais une ténacité assez élevée $6,8 \text{ MPa } \sqrt{m}$ du fait de l'existence de microfissures provoquées par la transformation de ZrO_2 . Comme dans le cas précédent, les contraintes de tension en surface augmentant avec ΔT , la quantité de zircon transformée en surface croît rapidement. Mais, contrairement au matériau du cycle 1, les défauts en surface créés par la transformation trop importante de la zircon ne conduisent pas à la dégradation du matériau. Dans le composite issu du cycle 1 les défauts en surface pouvaient se propager facilement jusqu'au coeur du matériau, mais dans le cas présent (cycle 2) la masse du matériau est microfissurée et ralentit la propagation des fissures. La contrainte de rupture décroît relativement lentement avec la température de trempe du fait de la forte ténacité du composite de départ (Figure IV-12) et montre une très bonne résistance à l'endommagement par choc thermique.

IV-5 - Conclusion du chapitre IV

Au cours de ce chapitre pour une nuance de carbonitride ($TiC_{0,33} N_{0,67}$) et un taux de zircon (50 % vol) donnés, nous avons fait varier la fraction molaire de Y_2O_3 , la surface spécifique de ZrO_2 et les conditions de frittage dans le but de découvrir le composite possédant les propriétés mécaniques optimales.

Dans un premier temps, nous avons découvert que les meilleures propriétés étaient obtenues avec la zircon à $6 \text{ m}^2/\text{g}$ stabilisée par 3 moles% d'oxyde d'yttrium.

L'emploi d'un plan d'expérience nous a permis par la suite d'optimiser le cycle de compression à chaud avec un nombre minimal d'expériences. En fonction des paramètres du frittage on a pu séparer divers types de matériaux se distinguant par leurs propriétés mécaniques et la stabilité de la zircon.

Trois de ces matériaux ont été testés en choc thermique. Leur comportement a été expliqué suivant leurs caractéristiques avant le choc thermique et le taux de déstabilisation de ZrO_2 au cours de l'expérience. Les composites comportant de la zircon transformée au

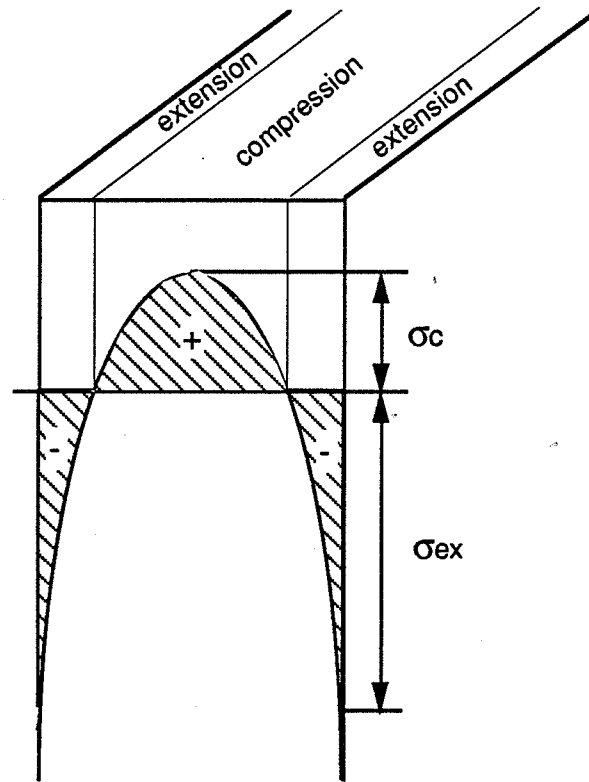


Figure IV-13 : Distribution des contraintes dans une plaque brusquement refroidie à sa surface.

cours de l'étape de refroidissement pendant le frittage et donc de la microfissuration; ont montré une excellente résistance à l'endommagement.



REFERENCES

- [1] HEUER A.H., CLAUSSEN N., KRIVEN W.M., RUHLE M., "Stability of tetragonal ZrO₂ particles in Ceramics Matrices", J. Am. Ceram. Soc., 65, 12, 642-50 (1982).
- [2] ANDERSON G.A., GREGGI Jr., GUPTA T.K., "Diffusionless Transformations in Zirconia Alloys", Science and technology of zirconia II, advances in ceramics, vol. 12, Claussen N., Manfred R., Heuer A.H., Columbus, Ohio (1983), 78-85.
- [3] GLANDUS J.C., "Rupture fragile et résistance aux chocs thermiques de céramiques à usages mécaniques", Thèse n° 15-81, Université de Limoges, (1981).
- [4] ORANGE G., "Propriétés mécaniques et comportement élastique des matériaux", G.E.M.P.P.M., INSA.
- [5] KINGERY W.D., Introduction to ceramics, John Wiley and Sons, New York (1960).
- [6] HASSELMAN D.P.H., "Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock", J. Am. Ceram. Soc. 46, 535-540 (1963).
- [7] HASSELMAN D.P.H., J. Am. Ceram. Soc., 52, 600 (1969).

CHAPITRE V

RESISTIVITE ELECTRIQUE DANS LE SYSTEME TiCN-ZrO₂

V - Résistivité électrique dans le système TiCN-ZrO₂

V-1 - Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la résistance électrique des composites TiCN-ZrO₂ et à la compréhension des phénomènes influençant cette propriété. Nous allons dans un premier temps recenser les principales théories développées pour modéliser la résistance électrique des composites. Ensuite nous rechercherons le modèle le plus proche des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de notre étude et tenterons d'expliquer d'éventuelles déviations par rapport à la théorie.

V-2 - Rappels théoriques

La littérature est riche en modèles théoriques capables de décrire la conductivité électrique des mélanges binaires [1]. Ces modèles sont applicables si le mélange se présente comme microscopiquement hétérogène, mais homogène à l'échelle macroscopique. Les dimensions des différentes entités doivent être assez grandes (> 100 Å) pour que les relations utilisées soient applicables.

Nos composites vérifient les assertions précédentes puisque la taille des grains est supérieure à 10 nm (100 Å) et qu'à une échelle macroscopique ils peuvent être considérés comme un solide quasi-homogène avec ses propres caractéristiques. En général les développements des modèles de conductivité ont été réalisés sur la base des résultats obtenus dans des problèmes diélectriques. En effet dans les deux cas il existe une relation linéaire entre un flux et le champ électrique :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

avec D l'induction électrique, ϵ la permittivité et E le champ électrique.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

où j est le flux de courant et σ la conductivité électrique.

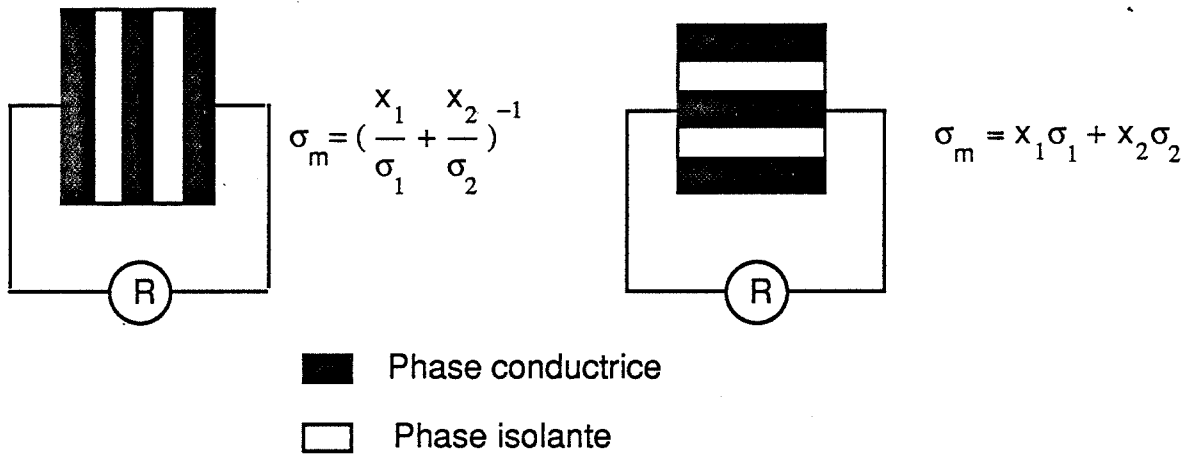


Figure IV-1 : Bornes de WIENER [2]

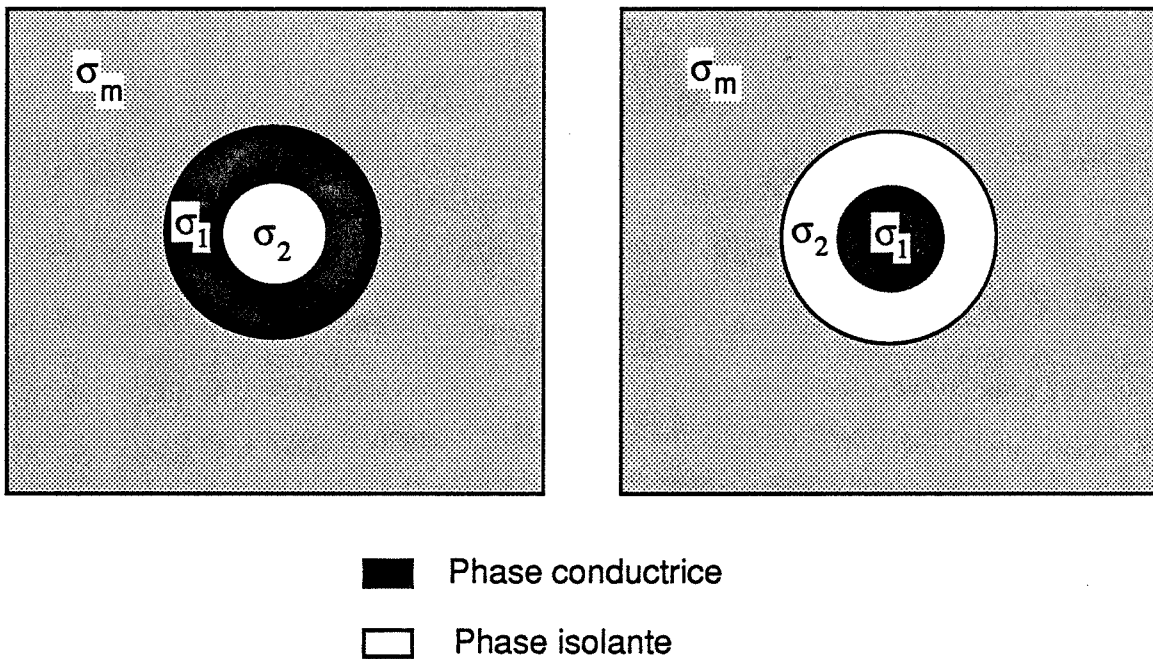


Figure V-2 : Bornes d'ASHIN-SHTRICKMAN [3] obtenues d'après la description de KERNER [5].

E jouant le même rôle dans les deux problèmes, et D et j ayant des rôles similaires, il est possible de remplacer ϵ par σ dans les équations des problèmes diélectriques.

V-2-1 - Comportement aux bornes

L'exactitude avec laquelle peut être prédite la conductivité d'un composite croît avec la connaissance de la géométrie du système (géométrie et répartition des phases).

Lorsque seules les concentrations des deux phases sont connues, on peut affirmer que la conductivité du composite sera comprise entre deux bornes établies par WIENER [2] et ce quelle que soit la géométrie et la répartition des phases.

En effet, les bornes de WIENER (Figure V-1) correspondent à des couches alternées des deux phases. Quand les couches sont disposées en série la conductivité est minimale, les couches les moins conductrices s'opposant au passage du courant. Par contre lorsque les couches sont en parallèle la conductivité est maximale pour le système.

Pour un matériau biphasé macroscopiquement homogène et isotrope (ce n'était pas le cas auparavant) dont on ne connaît que les fractions volumiques des deux phases, les meilleures bornes possibles sont celles de HASHIN et SHTRIKMAN [3] :

$$\sigma_m = \sigma_2 + \frac{V_1}{\frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{V_2}{3\sigma_2}}$$

lorsque le matériau 1 est la phase particulière et le matériau 2 la matrice,

$$\sigma_m = \sigma_1 + \frac{V_2}{\frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{V_1}{3\sigma_1}}$$

dans le cas contraire.

V_1 et V_2 sont les fractions volumiques des phases 1 et 2.

Si des informations supplémentaires sont connues à propos de la structure géométrique du composite, alors des bornes plus resserrées peuvent être mises en place. La connaissance de ces informations passe par l'établissement d'une fonction de corrélation à n-points.

V-2-2 - Méthodes du milieu effectif

Dans ces méthodes on divise le composite en éléments de base, puis on fait l'hypothèse que chacune de ces cellules unités est plongée dans un milieu homogène dont la conductivité σ_m est la conductivité du composite.

Au cours de ses travaux, KERNER [5] choisit une inclusion sphérique de matériau 1 entourée d'une coquille de matériau 2 comme cellule de base (Figure V-2) qu'il considère comme enrobée dans un milieu homogène de conductivité identique à celle du composite. En choisissant les dimensions de la particule et de la coquille de façon à ce que les fractions volumiques des deux phases dans l'élément de base soient les mêmes que celles du composite, HASHIN [4] a montré que la solution de KERNER était identique à celle d'HASHIN - SHTRIKMAN. Dans son approche LANDAUER [6,7] considère une particule sphérique comme élément unité. La figure V-3 montre le milieu biphasé comme l'envisage LANDAUER. La particule de matériau 1 hachurée est entourée par un mélange des deux phases mais il suppose que le milieu l'environnant est homogène, de conductivité σ_m .

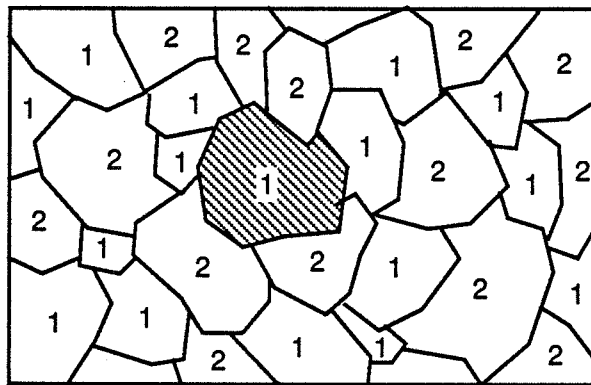


Figure V-3 : Mélange biphasé comme le conçoit LANDAUER [6,7] pour la réalisation de son modèle.

Soit E le champ électrique, loin de la particule, le moment dipolaire de la particule sera alors :

$$p_1 = E a_1^3 \left[\frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} \right]$$

où a_1 est le rayon de la particule de matériau 1 de conductivité σ_1 . L'existence de ce dipôle produit un champ électrique moyen de $-4\pi p$, qui modifie le champ électrique E . Les autres particules neutralisent en moyenne la distorsion engendrée par ce dipôle. Et en fait l'influence moyenne de tous les dipôles sur le champ E est nulle :

$$-4\pi(P_1 + P_2) = 0$$

$$P_1 + P_2 = 0$$

S'il y a N_1 dipôles de matériau 1 et N_2 de matériau 2 par unité de volume l'équation s'écrit :

$$N_1 a_1^3 E \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{\sigma_1 + 2\sigma_m} + N_2 a_2^3 E \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)}{\sigma_2 + 2\sigma_m} = 0$$

ou encore

$$V_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} + V_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + 2\sigma_m} = 0$$

Cette équation est du second degré en σ_m et possède une seule solution positive :

$$\sigma_m = \frac{1}{4} [A + (A^2 + 8\sigma_1\sigma_2)^{1/2}]$$

avec $A = (3V_2 - 1)\sigma_2 + (3V_1 - 1)\sigma_1$

Dans les figures V-4 et V-5 les bornes de WIENER, HASHIN-SHTRIKMAN et le modèle de LANDAUER sont appliqués dans le cas d'une faible différence de conductivité ($\sigma_1/\sigma_2 = 10$) et pour un contraste de conductivité élevé ($\sigma_1/\sigma_2 = 10^{10}$).

Dans le cas d'une forte différence de conductivité entre les phases les équations peuvent aisément se simplifier. Ainsi les bornes de WIENER deviennent :

$$\sigma_m = V_1 \sigma_1 \quad \text{et} \quad \sigma_m = \sigma_2/V_2,$$

celles d'ASHIN-SHTRIKMAN :

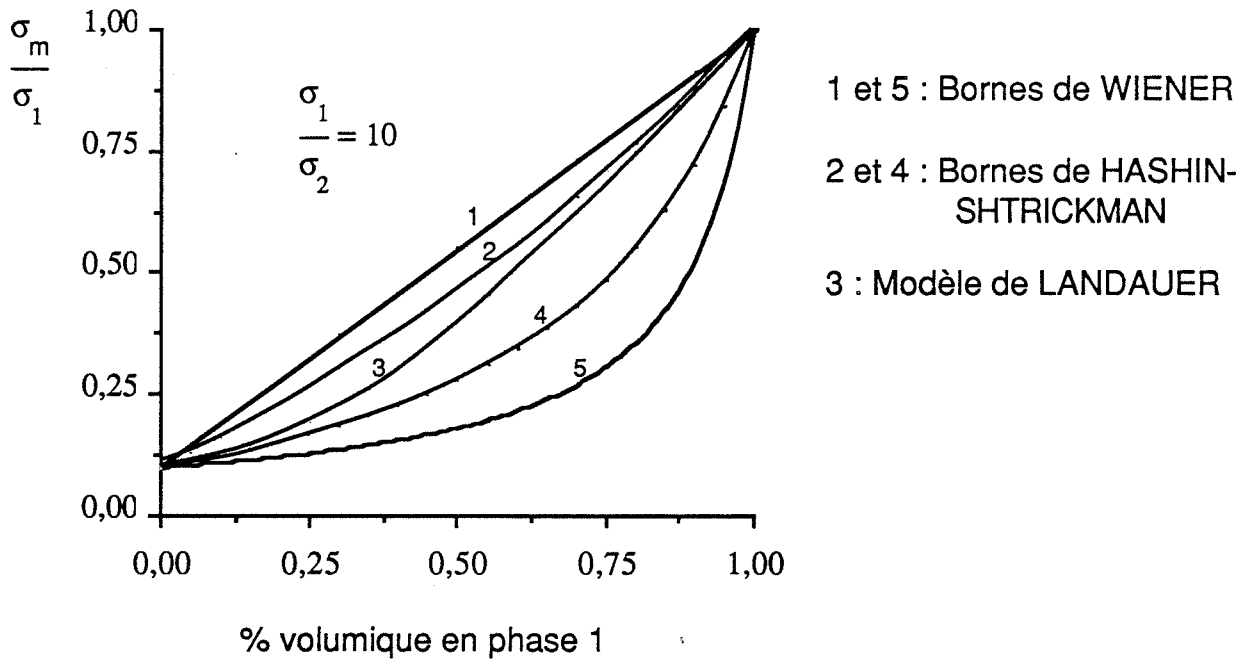


Figure V-4 : Variation de la conductivité d'un mélange binaire en fonction de la concentration en phase 1 pour $\sigma_1/\sigma_2 = 10$.

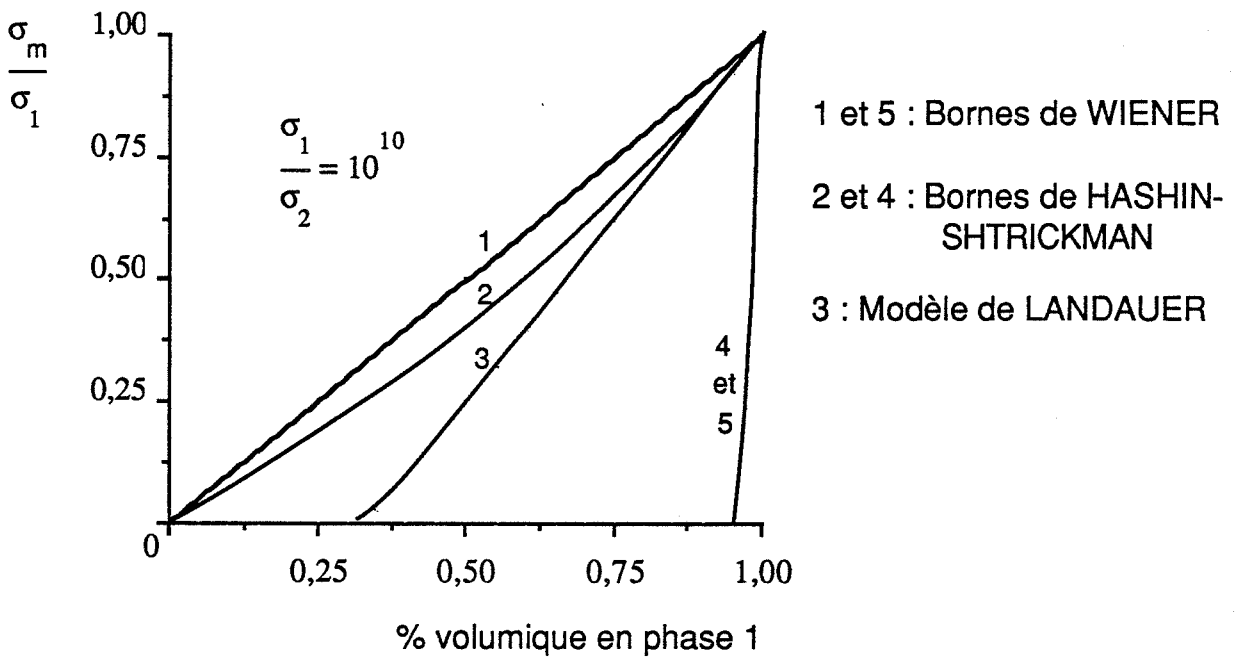


Figure V-5 : Variation de la conductivité d'un mélange binaire en fonction de la concentration en phase 1 pour $\sigma_1/\sigma_2 = 10^{10}$.

$$\sigma_m = 2\sigma_1 \frac{V_1}{3 - V_1} \text{ et } \sigma_m = \sigma_2 \left(3 \frac{V_1}{V_2} + 1 \right)$$

et l'équation de LANDAUER peut s'écrire :

$$\sigma_m = \sigma_1 \left(\frac{3V_1 - 1}{2} \right)$$

On remarque évidemment que les bornes d'ASHIN-SHTRICKMAN sont à l'intérieur de celles de WIENER (Figure V-4 et V-5).

Lorsque la différence de conductivité entre les phases et la teneur en une des phases sont faibles, les bornes supérieures et inférieures d'ASHIN-SHTRICKMAN sont assez proches pour donner une bonne approximation de la conductivité quelle que soit la microstructure du composite (Figure V-4). Pour des fractions volumiques situées entre 0,25 et 0,75 ou de forts contrastes de conductivité entre les deux phases, la prédiction de la conductivité expérimentale d'un mélange par ces bornes devient inutile (Figure V-4 et V-5), si on ne se trouve pas dans le cas d'un matériau présentant une microstructure identique à celle de la figure V-2.

Le modèle de LANDAUER paraît être le plus proche de la réalité expérimentale dans notre étude (voir microstructures Figures III-14 à 26). De plus, il est en accord avec la solution des grains de phase 1 enrobés de phase 2 (borne inférieure d'ASHIN-SHTRICKMAN courbe 4) pour de faibles concentrations ($x_1 = 0$) en conducteur et avec le modèle des grains de phase 2 enchâssés dans la phase 1 (borne supérieure d'ASHIN-SHTRICKMAN - courbe 2) pour de fortes concentrations en conducteur ($x_1 = 1$).

Pour un contraste de conductivité élevée entre phases (Figure V-5), le modèle de LANDAUER prédit un seuil de percolation. Ce qui est conforme à la réalité car, dans le cas de particules conductrices noyées dans une matrice isolante, la conductivité reste proche de celle de la matrice, mais lorsque la phase conductrice atteint une certaine fraction volumique, il se forme une chaîne infinie de particules conductrices en contact et la conductivité du mélange augmente soudain très fortement. Par contre LANDAUER ne fixe pas convenablement la fraction volumique de phase conductrice pour laquelle apparaît le seuil de conductivité. En effet son modèle donne un seuil de percolation pour un tiers volumique en phase conductrice ce qui n'est pratiquement jamais rencontré.

D'après les travaux réalisés par KIRKPATRICK [8,9] sur la conductivité de mélanges binaires de conducteur et d'isolant au voisinage du seuil de percolation, la fraction volumique d'apparition de ce seuil varie fortement avec la coordinence des particules conductrices.

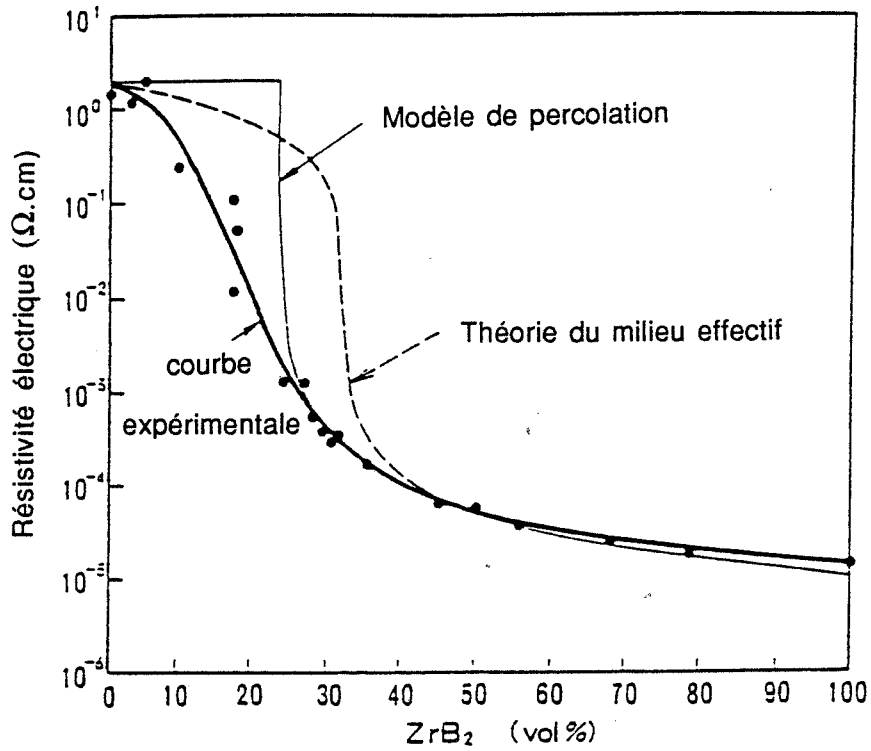


Figure V-6 : Résistivité électrique d'un composite SiC-ZrB₂ en fonction de sa fraction volumique en ZrB₂. Résultats théoriques et expérimentaux d'après TAKAHASHI et JIMBOU [11].

Pour des mélanges comme ceux que nous avons à traiter le seuil de percolation est situé entre 15 et 17 % de phase conductrice. Il est donc assez éloigné des concentrations que nous utilisons au cours de notre étude, c'est pourquoi nous n'irons pas plus loin au sujet de la percolation. Nous signalons cependant un article intéressant de DAVIDSON and TINKHAM [10] formulant un modèle qui corrige la théorie du milieu effectif de LANDAUER au voisinage du seuil de percolation.

V-3 - Résultats expérimentaux et discussion

Dans les pages suivantes, nous allons comparer les conductivités expérimentales de nos matériaux aux conductivités théoriques issues du modèle de LANDAUER. Du fait du caractère très isolant de ZrO_2 , de la forte conductivité de TiCN et des concentrations utilisées, l'emploi des bornes est inutile dans notre étude.

TAKAHASHI et JIMBOU [11] ont montré que le modèle du milieu effectif décrivait parfaitement la conductivité d'un composite SiC-ZrB₂ lorsque le pourcentage volumique en phase conductrice dépassait 40 % (Figure V-6). En effet, ce modèle, comme nous l'avons vu, reflète bien la réalité tant que les matériaux étudiés ne se trouvent pas trop proches du seuil de percolation. Dans notre étude, la fraction volumique en phase conductrice est au minimum voisine de 0,5.

Sur les micrographies de nos composites (§ III-1-4), on ne distingue aucune anisotropie due au pressage à chaud et la forme des grains peut être considérée comme globalement sphérique.

Dans un premier temps, nous avons recherché les conductivités des trois nuances de carbonitride, de TiC et TiN. Les résultats sont regroupés dans la figure V-7. Les conductivités de TiC et TiN sont en accord avec les données de la littérature ce qui confirme la validité de la méthode de mesure (voir § II-4-4).

On remarque que l'évolution de la conductivité électrique de TiCN suit approximativement la loi de VEGARD.

Le tableau V-1 présente les valeurs expérimentales des résistances électriques mesurées sur les 13 mélanges, du ternaire pour lesquels les propriétés mécaniques ont déjà été étudiées. A l'aide du logiciel NEMROD, nous avons tenté de développer un modèle polynomial susceptible de décrire la résistivité au sein du ternaire en fonction des fractions volumiques. Aucun modèle ne s'est révélé satisfaisant.

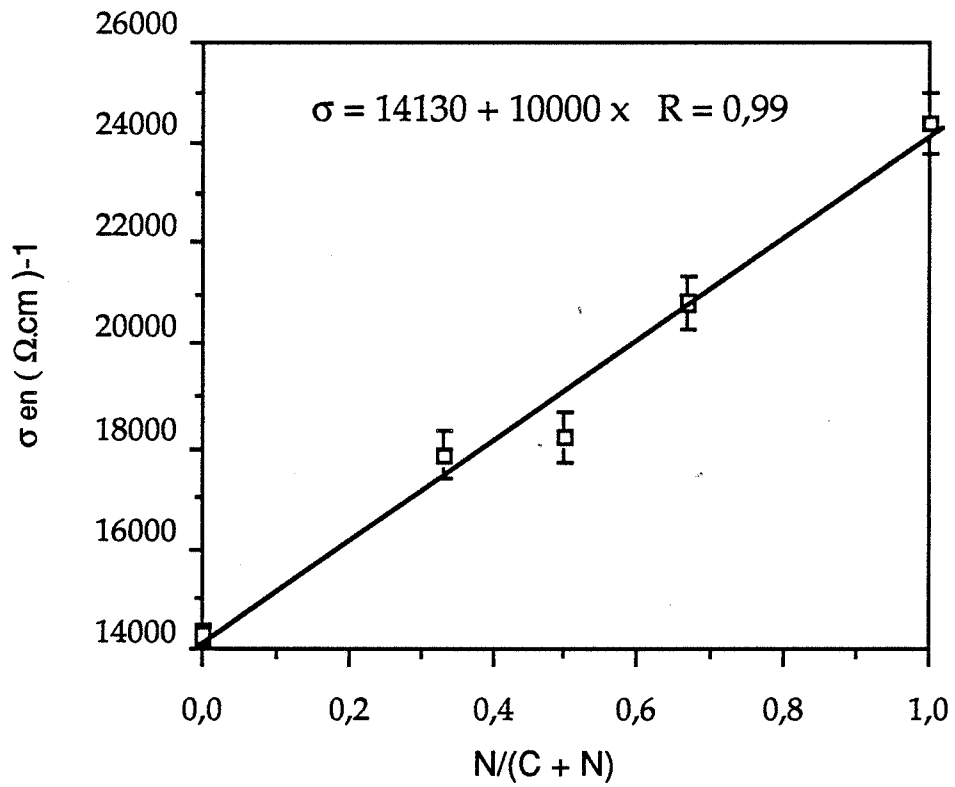


Figure V-7 : Droite de régression pour la variation de la conductivité avec la composition de $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

	ZrO ₂ 3Y12	TiC _{1-x} N _x		Résistivité électrique expérimentale (μΩ.cm)	Résistivité calculée à partir du modèle de LANDAUER (μΩ.cm)
	% volumique		x		
1	13	87	0	93 ± 1	87
2	4	96	1	45 ± 1	43
3	56	44	0	830 ± 78	438
4	50	50	1	280 ± 18	160
5	10	90	0,5	75 ± 1	60
6	34	66	0	325 ± 30	143
7	26,5	73,5	1	105 ± 2	66
8	54	46	0,5	475 ± 10	268
9	33	67	0,5	187 ± 5	100
10	21	79	0,33	88 ± 2	82
11	43	57	0,33	235 ± 9	158
12	18,5	81,5	0,67	90 ± 2	64
13	42	58	0,67	183 ± 5	126

Tableau V-1 : Valeurs expérimentales et théoriques (modèle de LANDAUER) de la résistivité électrique des divers composites élaborés.

	↙ (°C/min.)	T (°C)	t (min.)	P (MPa)	Teneur en m-ZrO ₂ (%vol.) après frittage	Résistivité (μΩ.cm)
1	10	1500	20	20	2	670 ± 84
2	30	1500	20	40	6	935 ± 90
3	10	1700	20	40	0	240 ± 10
4	30	1700	20	20	0	690 ± 55
5	10	1500	60	40	12	880 ± 120
6	30	1500	60	20	0	840 ± 60
7	10	1700	60	20	0	250 ± 8
8	30	1700	60	40	0	290 ± 18

Tableau V-2 : Matrice factorielle fractionnaire 24-1 utilisée pour déterminer l'effet des paramètres de compression à chaud sur la résistivité électrique d'un composite TiC_{0,33}N_{0,67}-50%Z3Y6.

Facteurs et interactions	↓	T	t	P	↓T + tP	↓t + TP	↓P + Tt
Effet sur la résistivité (μΩ.cm)	76	-220	-21	-26	46	-76	-76

Tableau V-3 : Influence des facteurs et des interactions entre facteurs sur la résistivité d'un composite TiC_{0,33}N_{0,67}-50%Z3Y6.

Le tableau V-1 montre aussi des écarts importants entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique de LANDAUER. On note que ces écarts augmentent avec le taux de ZrO_2 hormis pour les nuances contenant du carbure de titane.

Les résistivités des composites réalisés dans le cadre de l'optimisation du cycle de frittage sous pression (§ IV-3) vont nous permettre d'expliquer les raisons pour lesquelles la résistivité des matériaux est plus importante que ce qui est théoriquement prévu. Les résistivités électriques d'un composite $TiC_{0,33} N_{0,67}-50\%ZrO_2$ en fonction des paramètres de pressage à chaud sont réunies dans le tableau V-2. Le modèle théorique donne une valeur de $240 \mu\Omega.cm$ pour la résistivité de ce matériau.

Comme nous l'avons déjà fait avec les propriétés mécaniques, nous calculons l'influence des facteurs et des interactions entre facteurs sur la résistivité électrique. Le tableau V-3 présente les résultats de ces calculs.

On note que l'augmentation de la température de frittage entraîne un abaissement considérable de la résistivité du matériau. C'est pourquoi, dans le diagramme ternaire, étant donné que l'ajout de ZrO_2 diminue la température de frittage, l'écart entre la résistivité expérimentale et théorique s'accroît lorsqu'on se déplace vers les fortes concentrations en ZrO_2 .

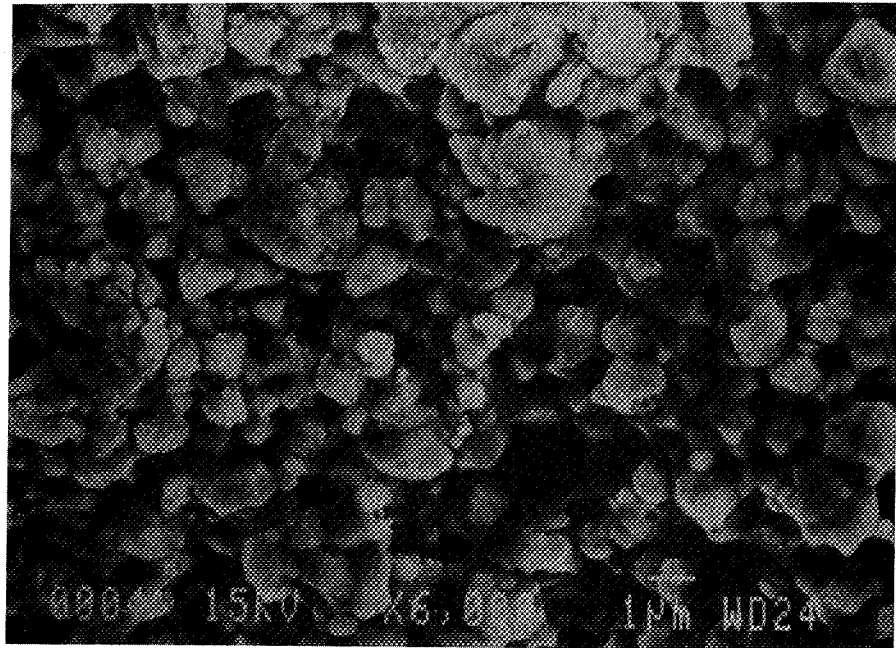
Pour que le modèle de LANDAUER soit vérifié, le passage du courant au joint de grain doit se faire sans discontinuité. Aux basses températures de frittage qui sont employées, la cohésion entre les grains de carbonitride ne se fait pas convenablement. Cette faible cohésion aux joints de grains constitue une barrière au passage des électrons, ce qui a pour conséquence de faire chuter la conductivité du composite.

Au cours du paragraphe III-1-3-c, nous faisons observer l'existence d'une porosité résiduelle de l'ordre de 2 à 3 % située aux joints de grain de la phase non oxyde. Cette porosité constitue une barrière au passage du courant. Elle résulte du mauvais frittage de la phase carbonitride de titane et vient confirmer l'hypothèse d'une interface peu cohérente entre grains de TiCN.

Les faciès de rupture d'échantillons de $TiC_{0,67}N_{0,33}-21\% ZrO_2$ frittés à $1550^\circ C$ et $1700^\circ C$ ont été comparés (Figure V-8 a et b).

L'échantillon fritté à $1550^\circ C$ se fracture de façon intergranulaire, ce qui prouve que l'interface n'est pas très cohésive tandis que l'échantillon fritté à $1700^\circ C$ possède un faciès de rupture intragranulaire pour les grains de TiCN.

a)



b)

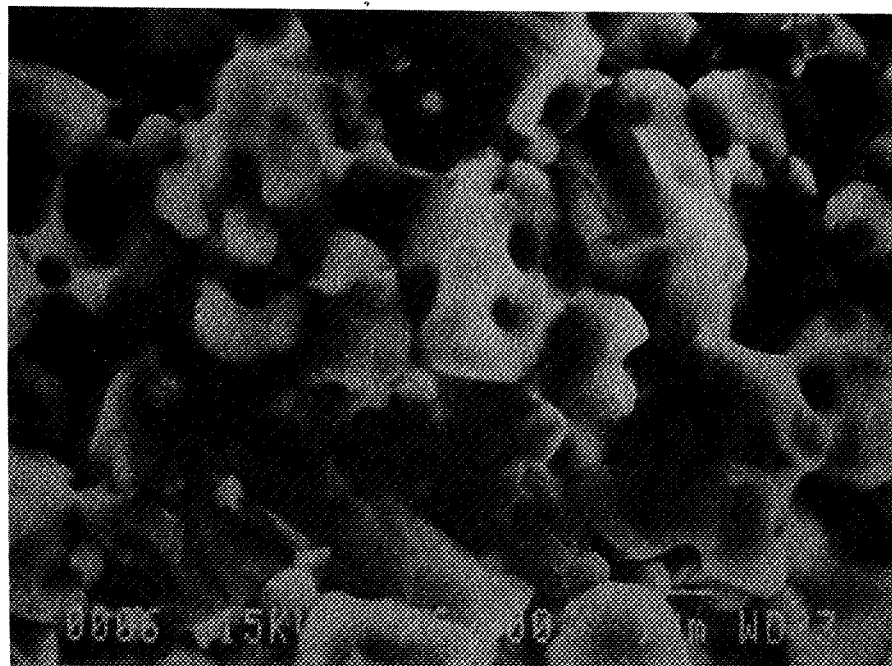


Figure V-8 : Faciès de rupture (X 6000) de composites $\text{TiC}_{0,67}\text{N}_{0,33}$ -
21% ZrO_2
a) pressé à chaud à 1550 °C
b) pressé à chaud à 1700 °C.

	ZrO ₂ 5Y12	TiC _{1-x} N _x		Résistivité électrique experimentale (μΩ.cm)	Résistivité calculée à partir du modèle de LANDAUER (μΩ.cm)
	% volumique		x		
1	13	87	0	93 ± 1	87
2	4	96	1	45 ± 1	43
3	56	44	0	470 ± 5	438
4	50	50	1	180 ± 3	160
5	10	90	0,5	73 ± 1	60
6	34	66	0	173 ± 2	143
7	26,5	73,5	1	75 ± 2	66
8	54	46	0,5	312 ± 5	268
9	33	67	0,5	105 ± 1	100
10	21	79	0,33	85 ± 2	82
11	43	57	0,33	160 ± 3	158
12	18,5	81,5	0,67	65 ± 1	64
13	42	58	0,67	150 ± 2	126

Tableau V-4 : Valeurs expérimentales et théoriques (modèle de LANDAUER) de la résistivité électrique des divers composites élaborés à 1700 °C sous 40 MPa pendant 30 mn.

Les microstructures des mêmes échantillons témoignent de l'existence d'un grossissement de grain quand la température augmente de 1550°C à 1700°C (Figure V-8 a et b). La densité des joints de grain par unité de volume est donc plus faible lorsque la température augmente. Les joints de grains pouvant être des obstacles au passage du courant, ceci permet d'expliquer également pourquoi lorsque la température croît la conductivité croît aussi pour devenir égale à celle envisagée par le modèle du milieu effectif.

Dans le tableau V-2, on constate que les valeurs de résistivité les plus importantes sont celles des matériaux contenant de la zircone sous la forme monoclinique. Nous avons aussi remarqué dans le tableau V-1 que l'écart entre valeurs théoriques et expérimentales était plus fort pour les matériaux contenant de la zircone monoclinique (n°3 et 6). Il n'est donc pas exclu que les microfissures engendrées par la transformation de phase de ZrO_2 aient pour effet de faire sensiblement chuter la conductivité des mélanges.

Maintenant que nous avons identifié les phénomènes entraînant la divergence entre les conductivités théoriques et expérimentales, nous allons vérifier dans le diagramme ternaire étudié la validité du modèle de LANDAUER lorsque ces phénomènes sont maîtrisés.

Nous avons vu que ce modèle pour un mélange conducteur-isolant comme c'est le cas dans notre étude s'écrivait :

$$\sigma_m = \sigma_{TiCN} \left(\frac{3V_{TiCN} - 1}{2} \right) \quad (1)$$

On a montré que la conductivité du carbonitride suivait la loi de VEGARD :

$$\sigma_{TiCN} = (1 - x) \sigma_{TiC} + x \sigma_{TiN}$$

On peut ainsi réécrire l'équation (1) :

$$\sigma_m = [(1 - x) \sigma_{TiC} + x \sigma_{TiN}] \left[\frac{3V_{TiCN} - 1}{2} \right]$$

Connaissant σ_{TiC} et σ_{TiN} , il est alors possible de calculer σ_m en tous points du diagramme ternaire TiC-TiN- ZrO_2 pour $V_{TiCN} > 1/3$.

Pour vérifier cette équation nous avons élaboré des matériaux à 1700°C afin d'assurer une interface cohésive entre les grains de TiCN et de permettre ainsi un meilleur passage du courant. Dans les composites contenant du carbure de titane, il nous a fallu ajouter 5 % mol.

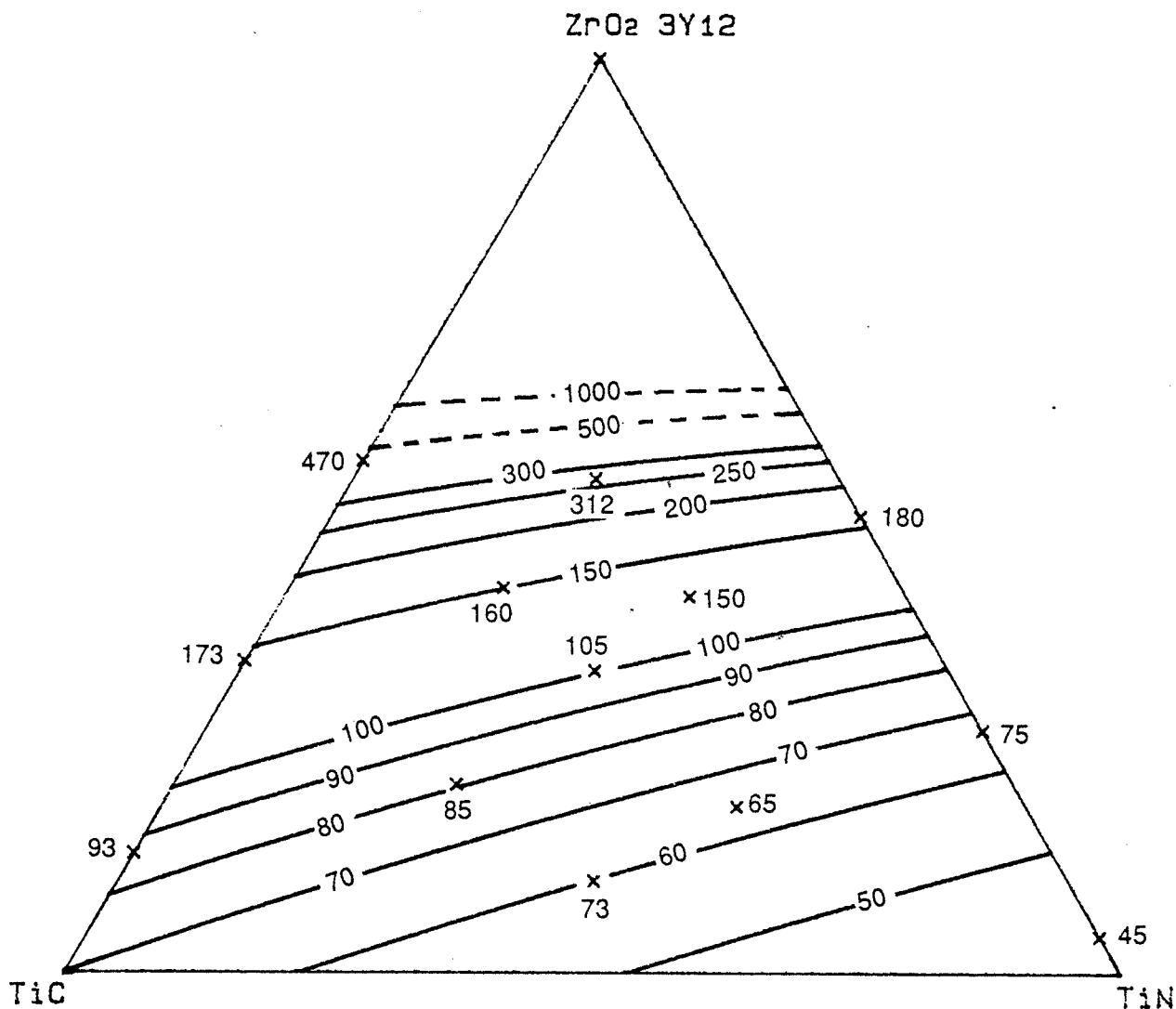


Figure V-9 : Courbes d'isoresistivité électrique ($\mu\Omega.cm$) tracées à l'aide du modèle de LANDAUER et valeurs expérimentales de la résistivité électrique des 13 compositions élaborées.

de Y_2O_3 au lieu de 3 % mol. pour éviter la transformation de phase de la zirconne puisque dans ce cas il n'y a pas de stabilisation par l'azote à haute température.

Les compositions des matériaux utilisés ainsi que leur résistivité expérimentale et théorique sont reportées dans le tableau V-4.

Nous remarquons qu'affranchis de tous les phénomènes susceptibles de modifier leur résistivité, les composites élaborés suivent relativement bien le modèle de LANDAUER. Dans la figure V-9, nous avons tracé les courbes d'isorésistivité engendrées par ce modèle pour mieux visualiser l'évolution de la résistivité. Les composites contenant une forte teneur en ZrO_2 s'écartent plus du modèle. On constate en effet que lorsque le pourcentage en ZrO_2 augmente, les courbes d'isorésistivité se resserrent et une petite erreur sur la fraction volumique en phase isolante peut entraîner des écarts importants dans la valeur de la résistivité attendue.

V-4 - Conclusion du chapitre V

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que la conductivité de nos matériaux vérifiait le modèle établi par LANDAUER. Nous avons mis en évidence qu'une déviation très marquée par rapport au modèle devait être prise en considération pour certaines conditions de frittage et compositions. Ainsi de basses températures de frittage et le phénomène de microfissuration peuvent entraîner une chute considérable de la conductivité électrique.

REFERENCES

- [1] TINGA W.R., VOSS W.A.G., BLOSSEY D.F., "Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory", J. Appl. Phys., 44, 9, 2897-3903 (1973).
- [2] WIENER O., Abh. Sachs. Ges. (akad.) Wiss, 32,509 (1912).
- [3] HASHIN Z. and SHTRIKMAN S., "A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials", J. Appl. Phys., 33, 10; 3125-3131 (1962).
- [4] HASHIN Z., "Assessment of the self consistent scheme approximation : conductivity of particulate composites", J. comp. Mat., 2,3, 284-300 (1968).
- [5] KERNER E.H., "The electrical conductivity of composite media", Proc. Phys. Soc. (B), 69, 802 (1956).
- [6] LANDAUER R., "The electrical resistance of binary metallic Mixtures", J. Appl. Phys., 23, 7, 779-784 (1952).
- [7] LANDAUER R., "Electrical conductivity in homogeneous media", Electrical Transport and optical properties of inhomogeneous media, GARLAND J.C. and TANNE D.B., New York (1978).
- [8] KIRKPATRICK S., "The nature of percolation channels", Solid State Commun, 12, 1279-1283 (1973).
- [9] KIRKPATRICK S., "Percolation and conduction", Rev. Mod. Phys., 45, 4, 574-588 (1973).
- [10] DAVIDSON A. and TINKHAM M., "Phenomenological equations for the electrical conductivity of microscopically inhomogeneous materials", Phys. Rev., 13, 8, 3261-3267 (1976).
- [11] TAKAHASHI K. and JIMBOU R., "Effect of uniformity on the electrical resistivity of SiC-ZrB₂ ceramic composites", J. Am. Ceram. Soc., 70, 12, C-369- C-373 (1987).

CONCLUSION

La littérature étant très pauvre sur le sujet, l'étude du composite Ti(CN)-ZrO₂ exposée dans ce mémoire se devait d'être aussi étendue que possible pour éclaircir et "défricher" au maximum ce sujet, afin d'en dégager une connaissance générale qui permette de trouver les voies dans lesquelles seront menées d'éventuelles futures études sur ce thème.

C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier les propriétés mécaniques, la résistivité électrique et l'aptitude au frittage dans la quasi totalité du binaire TiC_{1-x}N_x-ZrO₂, en limitant l'ajout de ZrO₂ (partiellement stabilisée par 3 mol.% de Y₂O₃) à 50 % volumique. Un travail aussi vaste n'a pu être mené à bien qu'avec l'aide de la méthodologie de la recherche expérimentale. Grâce à la méthodologie, nous avons pu en élaborant et caractérisant un minimum de composites, décrire, expliquer et parfois même modéliser par une fonction polynomiale l'évolution des propriétés du composite dans la totalité du domaine étudié.

Ainsi, nous avons mis en évidence l'amélioration de l'aptitude au frittage sous charge du composite avec l'ajout de ZrO₂ et décrit l'évolution de la température de fin de densification par un modèle polynomial cubique réduit.

Les variations du module de rupture en flexion ont été expliquées, mais n'ont pas pu être décrites de manière satisfaisante par un modèle simple. En accord avec les phénomènes de renforcement dus à la transformation de la zircone observés dans d'autres composites (Al₂O₃-ZrO₂), on trouve des modules de rupture maxima lorsqu'il y a transformation induite sous contrainte (TiN-50 % ZrO₂ = 1385 MPa) et minima quand il se produit une microfissuration.

La ténacité suit un modèle du second degré ; elle augmente fortement avec la présence de microfissures comme c'est le cas pour de nombreuses céramiques renforcées par la zircone. La dureté qui diminue avec l'ajout de ZrO₂ et la présence de microfissures est également décrite par un modèle du deuxième ordre.

L'évolution de la stabilité de la zircone dans le domaine étudié n'a pu être expliquée que par une stabilisation de la zircone sous la forme d'une phase quadratique t' par l'azote. Cette stabilisation devient d'autant plus importante que la température de frittage et le taux d'azote dans le carbonitride croissent.

A partir des évolutions des propriétés déterminées ci-dessus, l'expérimentateur peut maintenant décider du matériau qu'il convient de choisir en fonction de l'application envisagée ou des contraintes qui lui sont imposées (faibles températures de frittage par exemple).

Pour une composition donnée, il est encore possible d'améliorer les propriétés mécaniques en faisant varier, par exemple, la surface spécifique de la zircone et son taux en stabilisant, ou en optimisant le cycle de compression à chaud. Une étude de ce type est rendue plus aisée, plus rapide et moins coûteuse en expériences, par l'emploi de plans d'expériences.

Après optimisation, une ténacité de $6,8 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ et une contrainte de rupture de 830 MPa ont été obtenues en compressant à chaud à 1500°C sous 40 MPa un composite de $\text{TiC}_{0,33}\text{N}_{0,67}$ contenant 50 % de ZrO_2 de surface spécifique $6 \text{ m}^2/\text{g}$, stabilisée par 3 moles % de Y_2O_3 . Les échantillons microfissurés par la transformation de ZrO_2 présentent une excellente résistance à l'endommagement, au cours d'un choc thermique.

Par ailleurs, dans le domaine $\text{Ti}(\text{C},\text{N})\text{-ZrO}_2$ (% vol. $\text{ZrO}_2 < 50$ %) nous avons établi que la conductivité électrique des mélanges suivait le modèle proposé par LANDAUER. Toutefois une déviation par rapport au modèle a été remarquée pour des basses températures de frittage et des échantillons microfissurés.

Cette étude a apporté une connaissance générale sur le composite jusqu'alors méconnu $\text{Ti}(\text{C},\text{N})\text{-ZrO}_2$ et devrait permettre d'aider à une exploration plus détaillée de ce matériau.

A cause de la stabilisation par l'azote, nombreux ont été les mélanges dont ZrO_2 était surstabilisé surtout pour de faibles teneurs en zircone ; il serait particulièrement intéressant de connaître le comportement de ces composites lorsque la zircone est capable de se déstabiliser au cours du refroidissement ou sous l'effet de contraintes.

Enfin une étude complète du frittage naturel de ces composites serait aussi indispensable, si on veut trouver des débouchés pratiques à ce matériau.

ANNEXE

Annexe

Elaboration du composite ZrB_2-ZrO_2

A-I - Avant-propos

Il ne nous est pas paru possible de passer sous silence les travaux réalisés sur le binaire ZrB_2-ZrO_2 , en raison d'une certaine somme de temps et de travail investie dans cette étude préliminaire qui devait constituer le sujet de thèse, mais aussi parce que c'est bien souvent dans les tentatives infructueuses que l'on trouve le plus d'enseignements.

L'élaboration de ce composite s'est avérée un échec pour les raisons que nous allons indiquer ci-dessous.

A-II - Le diborure de zirconium, ZrB_2 :

Dans un premier temps nous rappelons brièvement la nature, les propriétés et les applications du diborure de zirconium qui est le constituant majeur de notre composite.

ZrB_2 , comme la plupart des borures de formule MeB_2 , appartient au système hexagonal simple type AIB_2 [1] où alternent des couches successives d'atomes de bore et de métal (Figure A-1). Le rôle primordial joué par la liaison B-B fortement covalente explique le point de fusion élevé ($T_f = 3040^\circ C$) de ce composé, mais aussi ses principaux défauts, sa mauvaise aptitude au frittage et sa fragilité. Les propriétés du diborure de zirconium sont :

- sa réfractarité élevée,
- sa dureté ($H_v = 22$ GPa avec 50 g [1])
- sa bonne conductivité électrique ($\rho = 7-10 \mu\Omega.cm$ [1]),
- sa résistance aux chocs thermiques,
- sa stabilité sous l'action des métaux fondus, des alliages sous atmosphère inerte, réductrice ou sous vide.

Ces propriétés laissent envisager diverses applications. Parmi les plus couramment citées, se trouvent les emplois dans l'industrie nucléaire, les outils de coupe, la protection de thermocouples dans les bains de métaux fondus, en sidérurgie comme nacelle d'évaporation ou buse de pulvérisation [3].

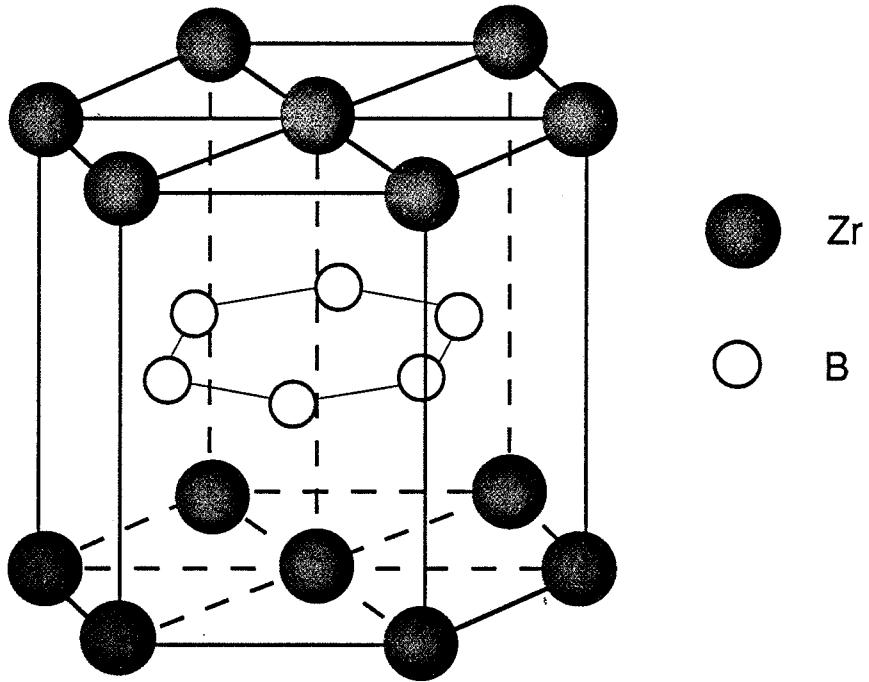


Figure A-1 : Réseau hexagonal de ZrB_2

plage de mesure d'apparition des plus gros grains (μm)	8 - 6,2				
% pondéral de grains sous 1,9 μm	35				
F.S.S.S. (finesse Fischer) μm	1,85				
Analyse chimique (%)	Zr	B	C	N	O
	79,1	19,6	0,13	0,25	0,9

Tableau A-1 : Principales caractéristiques de la poudre de ZrB_2 utilisée.

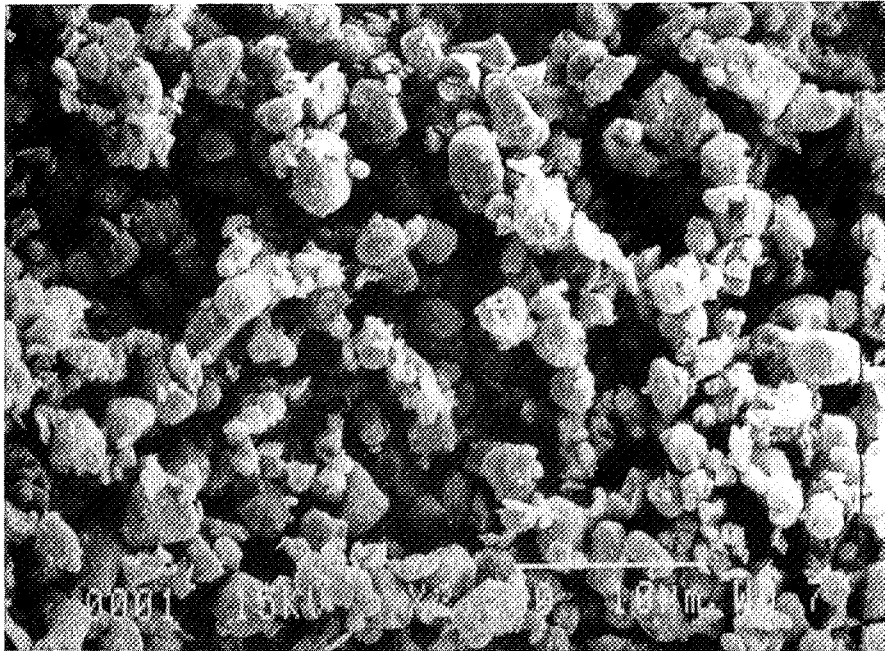


Figure A-2 : Morphologie de la poudre de ZrB_2 au MEB.

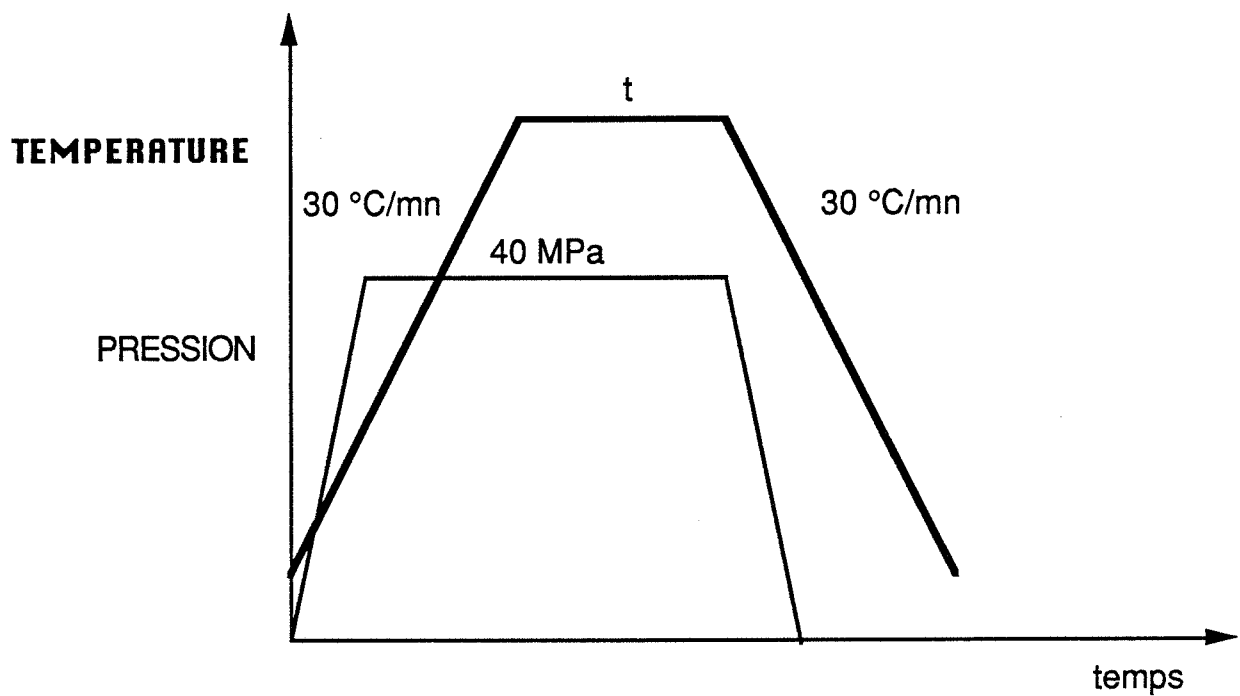


Figure A-3 : Cycle caractéristique de compression à chaud.

Le fait d'associer à ZrB_2 , des particules de zircone pourrait nous permettre d'éliminer ses principaux défauts.

ZrO_2 peut activer le frittage de ZrB_2 et grâce à son changement de phase améliorer les propriétés mécaniques de ZrB_2 .

A-III - Elaboration de ZrB_2 - ZrO_2 :

A-III-1 - Caractéristiques des poudres de départ

En ce qui concerne la zircone nous avons employé des poudres de surface spécifique de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ de CRICERAM (PECHINEY), nommées 3Y12 et 0Y12, dont les caractéristiques sont présentées au paragraphe III-1 de ce mémoire. La poudre de ZrB_2 provient de JNM (Japan New Metals), les caractéristiques données par le fournisseur, ainsi que nos propres mesures sont présentées dans le tableau A-1. L'observation de cette poudre au M.E.B. (Figure A-2) montre des grains sphériques de 3 à $4 \mu\text{m}$ de diamètre maximum.

A-III-2 - Mélange et compression à chaud des poudres

Les poudres ont été mélangées dans l'alcool sous agitation magnétique et désagglomérées par ultrasons. La barbotine est ensuite versée dans un pot en polyéthylène avec des billes de ZrO_2 pour être mélangée pendant 72 heures au mélangeur à rouleaux, puis séchée et tamisée.

Pour être frittée sous pression la poudre est placée dans une matrice en carbone. Tous les cycles de compression à chaud se sont déroulés selon le schéma de la figure A-3.

Aucune réactivité entre les deux composés n'a été détectée jusqu'à 2100°C , ni par analyse par diffraction des rayons X d'un mélange à 50 % volumique en ZrO_2 , ni par le couple de diffusion que nous avons réalisé, ce qui est confirmé par le fait que l'existence des oxyborures n'a encore jamais été prouvée.

On remarque sur la figure A-4 que l'introduction de ZrO_2 permet effectivement d'activer le frittage de ZrB_2 . La figure A-5 montre que malgré l'amélioration de l'aptitude au frittage fournie par la zircone le composite fritte à des températures considérablement élevées.

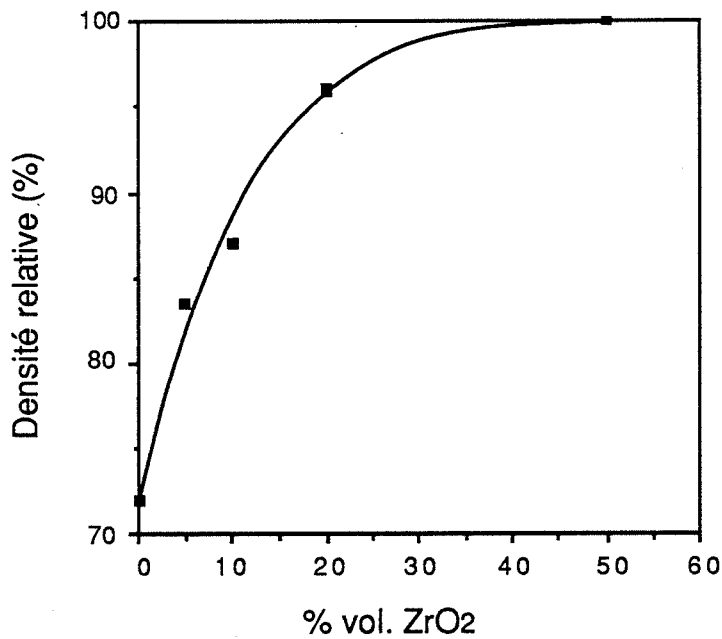


Figure A-4 : Evolution de la densité des composites ZrB_2-ZrO_2 (3Y12) en fonction de la teneur en zircone. Tous les matériaux ont été frittés à 2000 °C sous 40 MPa pendant 30 mn.

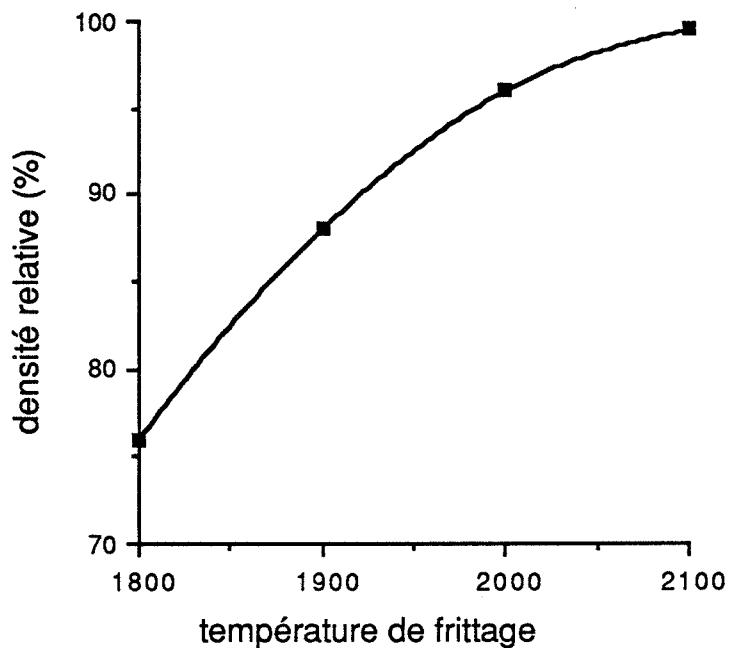


Figure A-5 : Evolution de la densité relative avec la température de palier. Les compressions à chaud ont toutes été effectuées sous 40 MPa pendant 30 mn sur des composites contenant 20 % vol. de ZrO_2 3Y12.

A-III-3 - Discussion

La plupart des échantillons élaborés se sont révélés très fragiles et se sont fissurés ou brisés pendant l'usinage (meulage ou tronçonnage). En effet pour obtenir une bonne densité ces composites sont frittés à des températures très élevées qui entraînent un fort grossissement du grain de zircone (Figure A-6). Ces grains de zircone sont beaucoup trop gros pour être maintenus sous forme quadratique métastable. On trouve 40 % de zircone monoclinique dans des échantillons contenant 3 moles % d' Y_2O_3 frittés à $2000^\circ C$. La transformation de la zircone, au lieu d'une microfissuration, provoque la macrofissuration de la matrice trop fragile (Figure A-7) et la dégradation du matériau.

Le seul échantillon sur lequel nous ayons pu réaliser des essais de flexion trois points contient 20 % de ZrO_2 stabilisé par 5 moles % d'oxyde d'yttrium. Ce composite dont la totalité de la zircone est restée sous forme quadratique a atteint une résistance à la rupture de 620 MPa. La microstructure de ce composite observée au M.E.B. (Figure A-6), montre un déchaussement des grains de ZrO_2 probablement dû aux contraintes de tension engendrées lors du refroidissement par la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice α_m et des particules α_p . Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe III-2-1, SELSING a exprimé dans ce cas la contrainte radiale agissant à une distance r d'une particule supposée sphérique par :

$$\sigma_R = - \frac{PR^3}{3r}$$

où R est le rayon de la particule

et r la distance depuis le centre de la particule.

$$\text{et } P = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) \Delta T}{\frac{1 + \nu_m}{2E_m} + \frac{1 - 2\nu_p}{E_p}}$$

avec $\alpha_{m,p}$; $\nu_{m,p}$; $E_{m,p}$ les coefficients de dilatation thermique, les coefficients de Poisson et les modules d'élasticité de la matrice et de la particule. ΔT est la différence entre les températures finale et initiale.

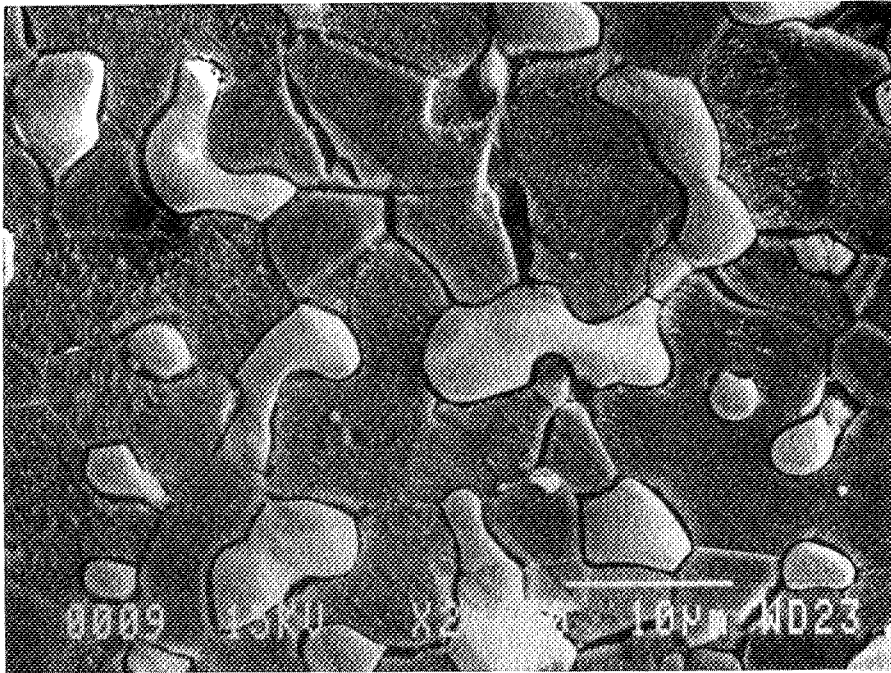


Figure A-6 : Microstructure (X2000) d'un composite ZrB_2 -20% ZrO_2 (5 moles % Y_2O_3) fritté à 2100 °C sous 40 MPa montrant le déchaussement des grains de zirconie.

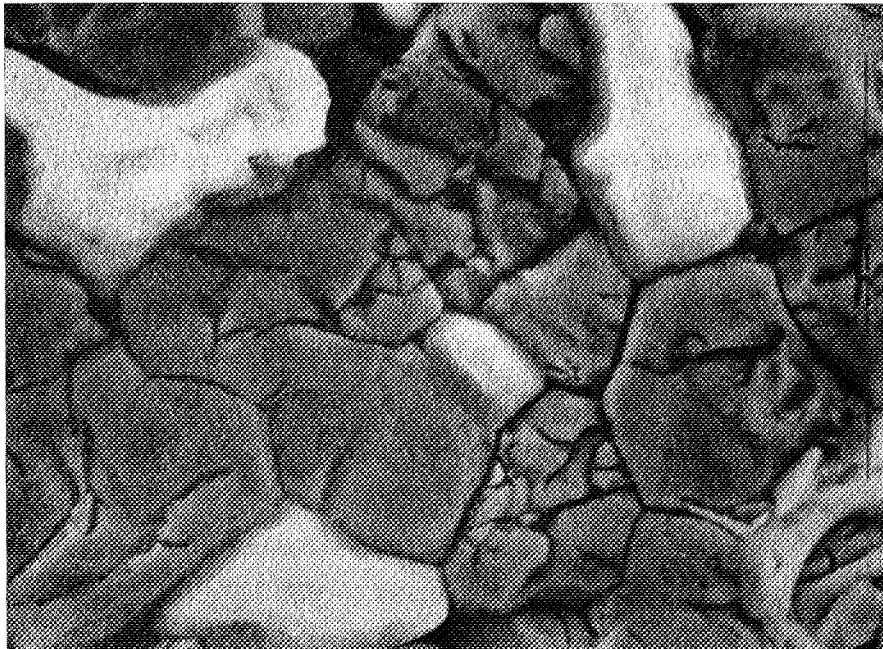


Figure A-7 : Microstructure (X7000) d'un composite ZrB_2 -20% ZrO_2 (3 moles % Y_2O_3) fritté à 2000 °C sous 40 MPa montrant les fissures provoquées par la transformation de la zirconie.

Pour évaluer la contrainte à l'interface particule-matrice nous utilisons les valeurs suivantes :

$$E_m = 430 \text{ GPa}$$

$$\nu_m = 0,14$$

$$\alpha_m = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$E_p = 200 \text{ GPa}$$

$$\nu_p = 0,3$$

$$\alpha_p = 14,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

α_p est une valeur moyenne entre le coefficient de dilatation de l'axe a ($11,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et celui de l'axe c ($16,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

CLAUSSEN [4] propose de prendre une température initiale de 1000°C pour le calcul de P. 1000°C correspond en effet à la température au-dessous de laquelle les contraintes ne sont plus relaxées.

Une contrainte de 2500 MPa a été trouvée au niveau de l'interface particule-matrice , son importance explique le déchaussement des grains de ZrO_2 observé sur la figure A-6. Cette contrainte importante imposée aux particules de zircone quadratique peut être relaxée par l'augmentation de volume associé à la transformation de phase de ZrO_2 [5]. C'est pourquoi, cette contrainte de tension venant s'associer au phénomène de grossissement du grain, la zircone a une forte tendance à se déstabiliser.

A-IV - Conclusion

Au cours de cette étude nous avons montré les difficultés rencontrées dans l'élaboration d'un composite $\text{ZrB}_2\text{-ZrO}_2$. En effet la grande réfractarité de ZrB_2 , nous oblige à utiliser des températures de frittage très élevées malgré l'activation apportée par la zircone et la technique de compression à chaud employée. L'emploi de ces hautes températures mène à un fort grossissement du grain de zircone qui se transforme alors en phase monoclinique et entraîne la microfissuration de la matrice fragile.

La différence entre les coefficients de dilatation des deux phases produit des contraintes de tension énormes à l'interface et provoque une décohésion entre particules et matrice entraînant des résistances à la rupture médiocres ($\approx 620 \text{ MPa}$).

Ces contraintes de tension provoquent également la déstabilisation de la zircone quadratique lorsqu'elle est partiellement stabilisée.

L'emploi d'ajout pour abaisser la température de frittage et éviter un grossissement, des grains est envisageable mais il faut alors craindre une chute des propriétés de la céramique à hautes températures.

Les études réalisées sur le composite TiB_2-ZrO_2 [6,7], ont donné de bons résultats. En effet dans ce cas la différence entre les coefficients de dilatation est beaucoup plus faible et de ce fait les contraintes de tension à l'interface moins importantes ($P = 1500$ MPa). De plus TELLE et al. [7] ont montré qu'il pouvait y avoir une stabilisation de ZrO_2 par diffusion du titane de TiB_2 dans ZrO_2 .



REFERENCES

- [1] THOMPSON R., The chemistry of metal borides and related compounds, Brotherton R.J. et Steinberg H., Pergamon press, Oxford and New-York (1969).
- [2] HAAG H., "Métaux réfractaires et leurs composés, Matériaux et techniques, Fév-Mars , 71-75 (1980).
- [3] MEYER R. et PASTOR H., Les borures réfractaires : Etude particulière des borures de titane et de zirconium préparation, propriétés et applications, Bul. Soc. Franc. Ceram., 66, 59-80 (1965).
- [4] CLAUSSEN N., Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstabilized ZrO_2 dispersed phase, J. Am. Ceram. Soc., 59, 49-51 (1976).
- [5] HEUER A.H., CLAUSSEN N., KRIVEN W.M. and RUHLE M., Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices, J. Am. Ceram. Soc., 65 (12), 642-650 (1982).
- [6] WATANABE T., SHOUBU K., Mechanical properties of Hot-Pressed TiB_2 - ZrO_2 composites, J. Am. Ceram. Soc. 68 [2], C.34-C.36 (1985).
- [7] TELLE R., MEYER S., PETZOW G., FRANZ F.D., Sintering behaviour and phase reaction of TiB_2 with ZrO_2 additives, Mat. Soc. Engin., A/105/106, 125-129 (1988).



RESUME

L'aptitude au frittage sous charge et les propriétés mécaniques ont été étudiées dans le binaire carbonitride de titane-zircone, à l'aide de la méthodologie de la recherche expérimentale. Un plan d'expériences a permis de décrire, expliquer et modéliser sous forme de fonctions polynomiales l'évolution de ces propriétés, en n'élaborant et caractérisant qu'un nombre limité de compositions, dans un diagramme ternaire : zircone, carbure et nitrure de titane. L'aptitude au frittage sous pression du composite est améliorée par l'ajout de zircone. Les propriétés mécaniques sont étroitement liées au taux de transformation de la zircone.

Nous avons également remarqué que la zircone pouvait être stabilisée par l'azote pour les températures de frittage les plus élevées. Pour une composition présentant de bonnes caractéristiques mécaniques, afin d'améliorer encore ces dernières, nous avons optimisé la surface spécifique de la zircone, la teneur en stabilisant et les paramètres du frittage. Nous avons ensuite étudié la résistance aux chocs thermiques.

Enfin nous avons mis en évidence que la résistivité électrique des composites suivait en général le modèle de LANDAUER.

MOTS-CLES : carbonitride de titane - zircone - céramique - composite - propriétés mécaniques - résistivité - renforcement - modélisation.