Elaboration et caractérisation de composites céramiques réfractaires SiAlON-nitrure de bore

Cecile Doche

▶ **To cite this version:**

Cecile Doche. Elaboration et caractérisation de composites céramiques réfractaires SiAlON-nitrure de bore . Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale superieure des Mines de Saint-Etienne, 1996. Français. NNT : . tel-01775224

HAL Id: tel-01775224
https://hal.science/tel-01775224v1

Submitted on 24 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 POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

N° d'ordre : 139 TD

THESE

présentée par

Cécile Doche

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

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

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES CERAMIQUES REFRACTAIRES SiALON-NITRURE DE BORE

Soutenue à Saint-Etienne le 7 Mai 1996

Président :	Monsieur	Paul GOURSAT	Université de Limoges
Rapporteurs :	Messieurs	Michel BOUSSUGE	Ecole des Mines de Paris
		Paul GOURSAT	Université de Limoges
Examinateurs :	Messieurs	Nicolas EUSTATHOPOULOS	INPG
		Jacques POIRIER	Sollac Dunkerque
		François THEVENOT	Ecole des Mines de St-Etienne
		Jean-Claude VIALA	Université de Lyon

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

N° d'ordre : 139 TD

THESE

présentée par

Cécile Doche

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

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

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES CERAMIQUES REFRACTAIRES SiALON-NITRURE DE BORE

Soutenue à Saint-Etienne le 7 Mai 1996

Président :	Monsieur	Paul GOURSAT	Université de Limoges
Rapporteurs :	Messieurs	Michel BOUSSUGE	Ecole des Mines de Paris
		Paul GOURSAT	Université de Limoges
Examinateurs :	Messieurs	Nicolas EUSTATHOPOULOS	INPG
		Jacques POIRIER	Sollac Dunkerque
		François THEVENOT	Ecole des Mines de St-Etienne
		Jean-Claude VIALA	Université de Lyon

Thèse préparée au Département Céramiques Spéciales du Centre SMS de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sous la direction de F. Thévenot, Directeur de Recherche.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Si_3N_4, Si_3N_4-BN : la compression à chaud.

A- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

I- LE NITRURE DE SILICIUM 5

a)- La structure cristalline

b)- Le frittage

c)- Propriétés

d)- Applications

II- LE COMPOSITE Si_3N_4-BN 11

a)- Introduction

b)- Elaboration

c)- Propriétés

1)- L'anisotropie

2)- Les propriétés mécaniques

2-1)- Le module de Young

2-2)- Propriétés de rupture : résistance à la flexion et ténacité

2-3)- Dureté - Propriétés tribologiques

3)- Les propriétés thermiques

3-1)- Conductivité thermique

3-2)- Résistance aux chocs thermiques

4)- Résistance à l'oxydation

d)- Applications

B- ELABORATION.

I- LES MATIERES PREMIERES 21

II- MISE EN SUSPENSION 22

III- LE FRITTAGE DES ECHANTILLONS 23

IV- LA DENSIFICATION 25
a)- Mesure de la masse volumique et de la porosité
1)-La poussée d'Archimède
2)- Le pycnomètre à hélium
3)- Remarque
b)- Influence de la température de frittage
c)- Influence du taux de BN

V- ANALYSE AUX RAYONS X 28
a)- Le mélange de poudres
b)- Influence de la température de frittage
c)- Influence du taux de BN

VI- MICROSTRUCTURES 30
a)- Influence de la température de frittage
b)- Influence du taux de BN

VII- CONCLUSION 33

C- LE PRECURSEUR

I- INTRODUCTION 34

II- MODE OPERATOIRE 34

III- RESULTATS 36
a)- Analyse aux rayons X
b)- Densité
c)- Microstructure

IV- CONCLUSION 40

D- CONCLUSION

REFERENCES

CHAPITRE III : SiAlON, SiAlON-BN : le frittage naturel.

A- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

I- L'OXYNITRURE DE SILICIUM ET D'ALUMINIUM OU SIALON 49

a)- Introduction

b)- Le diagramme de phase

c)- Les différents SiAlONs

d)- Le système MeSiAlON

e)- Propriétés

f)- Applications

II- LE COMPOSITE SiAlON-BN 61

a)- Introduction

b)- Elaboration

c)- Propriétés

1)- L'anisotropie

2)- Les propriétés mécaniques

2-1)- Le module de Young et la résistance à la flexion

2-2)- La ténacité

3)- Les propriétés thermiques

3-1)- Conductivité thermique

3-2)- Résistance aux chocs thermiques

d)- Applications

B- ELABORATION.

I- LES MATIERES PREMIERES 66

II- NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS 67

a)- Le taux de substitution

b)- Le composite SiAlON-BN

c)- Le taux d'aide au frittage

d)- La nature de l'ajout

e)- Les conditions de frittage

f)- Tableau récapitulatif et nomenclatures

III- MISE EN SUSPENSION 70

IV- LE FRITTAGE DES ECHANTILLONS 70

V- ANALYSE AUX RAYONS X 70

a)- Le mélange de poudres

b)- Les frittés

1)- Influence du taux de substitution z

2)- Influence du BN

3)- Influence du taux d'aide au frittage

4)- Influence de la nature de l'ajout

5)- Influence des conditions de frittage

5-1)- Influence de la température de frittage

5-2)- Influence du temps de frittage

VI- LA DENSIFICATION 75

a)- Introduction

b)- Influence du taux de substitution

c)- Influence du taux d'ajout

d)- Influence de la nature de l'ajout

e)- Influence des conditions de frittage

1)- Influence de la température

2)- Influence du taux de frittage

VII- MICROSTRUCTURES 80

a)- Influence du taux de substitution

b)- Influence du taux d'ajout

c)- Influence de la nature de l'ajout

d)- Influence des conditions de frittage

C- CONCLUSION

REFERENCES

CHAPITRE III : Les propriétés mécaniques.

A- LE MODULE D'ELASTICITE.

I- PRINCIPE DE LA MESURE 95

II- LES RESULTATS 96

III- CAS DES SIALONS 98

B- LA DURETE VICKERS.

I- PRINCIPE DE LA MESURE 99

II- RESULTATS EN COMPRESSION A CHAUD 99

III- CAS DU PRECURSEUR 100

IV- RESULTATS EN FRITTAGE NATUREL 101

C- LA RESISTANCE A LA RUPTURE.

I- PRINCIPE DE LA MESURE 103

II- RESULTATS EN COMPRESSION A CHAUD 103

a)- Influence de la température de frittage

b)- Influence du taux de BN

III- CAS DU PRECURSEUR 105

IV- RESULTATS EN FRITTAGE NATUREL 106

D- LA TENACITE.

I- PRINCIPE DE LA MESURE 109

II- RESULTATS EN COMPRESSION A CHAUD 110

III- RESULTATS EN FRITTAGE NATUREL 110

E- CONCLUSION.

REFERENCES

CHAPITRE IV : Résistance aux conditions thermiques d'utilisation.

A- LA RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES.

I- PRINCIPE DE LA MESURE 117

II- METHODE EXPERIMENTALE 119

III- RESULTATS EN COMPRESSION A CHAUD 120

IV- RESULTATS EN FRITTAGE NATUREL 122

a)- Généralités

b)- Influence du taux de BN

c)- Influence du taux de substitution

d)- Influence du taux d'ajouts

e)- Influence de la nature de l'ajout

f)- Influence des conditions de frittage

g)- Conclusion

B- LA RESISTANCE A L'OXYDATION.

I- PRINCIPE DE LA MESURE 127

II- METHODE EXPERIMENTALE 128

III- RESULTATS 129

a)- Généralités

b)- Influence du taux de substitution

1)- Résultats (SiAlONs seuls)

2)- Discussion

2-1)- Cas z = 0

2-2)- Au-dessus de 1300°C

3)- Influence du BN

c)- Influence du taux d'ajouts

1)- Résultats (SiAlONs seuls)

2)- Discussion

2-1)- En montée de température

2-1)- En palier de température

3)- En présence de BN

d)- Influence de la nature de l'ajout

1)- Résultats

2)- Discussion

3)- Influence du taux de BN

e)- Influence des conditions de frittage

1)- La température de frittage

2)- La durée du palier de frittage

IV- CONCLUSION 167

C- LA CORROSION PAR L'ACIER LIQUIDE.

I- METHODE DU DOIGT PLONGEANT 168

a)- Principe de la méthode

b)- Conditions de l'expérience

1)- Choix de l'acier

2)- Echantillons testés

c)- Résultats

1)- Observation macroscopique

2)- Observation microscopique

3)- Analyse X

d)- Conclusion

II- LA METHODE DE L'AUTOCREUSET 171

a)- Principe de la méthode

b)- Résultats

1)- Observation macroscopique

1.1)- En fonction de z

1.2)- En fonction du pourcentage d'ajouts

1.3)- En fonction de la nature des ajouts

1.4)- En fonction des conditions de frittage

2)- Observation microscopique

2.1)- Le fer

2.2)- Les échantillons

3)- Analyse aux rayons X

c)- Conclusion

REFERENCES

CONCLUSION 179

ANNEXE I : CALCUL DU RENDEMENT CERAMIQUE DU PRECURSEUR

ANNEXE II : CALCULS A PARTIR DU DIAGRAMME DE PHASE

ANNEXE III : LES DIFFERENTS SIALONS

ANNEXE IV : FICHE DETACHABLE DES COMPOSITIONS

INTRODUCTION

Pour des applications sidérurgiques particulières (acier bas carbone), des tentatives de substitution du graphite par le nitrure de bore dans les réfractaires ont été envisagées, sans toutefois aboutir à des résultats satisfaisants jusqu'à présent. Dans notre laboratoire, une étude de la résistance à la corrosion de composites alumine-nitrure de bore a déjà été menée à bien. Cependant les réfractaires non oxydes tels que les nitrures et carbure de silicium possèdent des propriétés supérieures aux réfractaires oxydes tels que l'alumine en termes de résistance aux chocs thermiques et de résistance mécanique à haute température en milieu neutre.

Le nitrure de silicium possède une combinaison unique de propriétés : résistance à la flexion et dureté élevées, bonne résistance à l'usure, stabilité thermique jusqu'à 1900°C, résistance à l'oxydation et excellente résistance aux chocs thermiques. Ces propriétés ne peuvent cependant être atteintes que pour une densification maximale du matériau. Le nitrure de silicium étant un composé covalent, il possède un coefficient de diffusion trop faible pour pouvoir être fritté simplement en montée de température. Pour parvenir à la densification du matériau nous avons choisi deux méthodes :

1)- La compression à chaud qui a l'inconvénient d'être onéreuse et qui ne permet que l'élaboration de formes simples et nécessite donc un usinage après frittage.

2)- L'utilisation d'aides au frittage qui permettent la formation d'une phase liquide favorisant la densification du matériau. Les échantillons pourront être élaborés dans un four ce qui permet une production plus importante et de pièces de formes plus complexes qu'en compression à chaud. Lorsque 'alumine est utilisée comme aide au frittage, on forme une famille particulière de composés : les SiAlONs.

Cependant, en utilisant des aides au frittage nous ne pourrons pas éviter la dégradation des propriétés du matériau, surtout à température élevée. Pour tenter d'enrayer cette chute, nous avons décidé d'étudier les composites nitrure de silicium-nitrure de bore et SiAlON-nitrure de bore. En effet, le nitrure de bore possède une excellente résistance aux chocs thermiques, il n'est pas mouillé par les métaux liquides, et est doté d'une très bonne usinabilité.

Ce type de matériau est commercialisé par la société VESUVIUS pour des applications de joints, utilisés en coulée continue horizontale.

Nous avons choisi d'étudier les composites nitrure de silicium-nitrure de bore et SiAlONs-nitrure de bore dans le but de développer un matériau utilisable à haute température, résistant à l'oxydation, aux chocs thermiques et à la corrosion par les métaux fondus, en vue d'applications sidérurgiques.

Dans un premier temps, nous aborderons l'élaboration par compression à chaud du composite nitrure de silicium-nitrure de bore (Chapitre I). Après une brève revue bibliographique des travaux existants, nous décrirons la préparation du matériau. Les réfractaires sont fréquemment liés à partir d'une résine précurseur du carbone ; dans cette optique, il nous a semblé intéressant d'étudier un précurseur moléculaire du nitrure de bore et de comparer les matériaux issus de cette voie à ceux ne contenant que des plaquettes de nitrure de bore.

Dans un second chapitre, nous élaborerons le composite SiAlON-BN en frittage naturel à partir de différentes aides au frittage. Nous ferons varier les paramètres intervenant dans la composition et le procédé de fabrication du matériau pour évaluer leur influence.

Par la suite (Chapitre III), nous mesurerons les propriétés mécaniques de ces différents échantillons, et plus particulièrement le module d'élasticité, la dureté, la résistance à la flexion et la ténacité. Les matériaux à base de nitrure de silicium frittés en compression à chaud serviront de référence et permettront de définir les valeurs maximales pouvant être atteintes pour chaque propriété.

Pour finir (Chapitre IV), nous rechercherons les caractéristiques des composites en température en mesurant leur résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation et à la corrosion par les métaux fondus.

Chapitre I

Si_3N_4, Si_3N_4-BN :

la compression à chaud

A- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES :

I- Le nitrure de silicium :

Popper [POP.] et l'institut Gmelin (Frankfurt) ont répertorié, entre 1967 et 1992, dans l'American Chemical Abstract System, **plus de 3500 références** concernant les applications de Si_3N_4.

Notre but n'est pas de faire ici une revue exhaustive des articles parus sur Si_3N_4. Cela a déjà été mené à bien, notamment par G. Ziegler [ZIE.] en 1987, H. Lange [LAN.] en 1991, S. Hampshire [HAM.] en 1992 et F. Riley [RIL.] en 1993. Nous nous contenterons de quelques rappels. Le lecteur désirant des informations plus récentes pourra se référer aux actes du congrès de "Silicon Nitride 93" [HOF.1] et à ceux de l'atelier qui l'a suivi [HOF.2].

a)- La structure cristalline :

Le nitrure de silicium cristallise sous deux formes hexagonales α et ß. Les atomes de silicium sont situés au centre d'un tétraèdre d'atomes d'azote, chaque atome d'azote appartenant à trois de ces tétraèdres. Les phases α et ß diffèrent par l'empilement des couches de tétraèdres.

La phase α est métastable à température ambiante ; elle peut être stabilisée par des constituants secondaires (par exemple l'oxygène). Lorsque la température augmente, la phase α (formée de grains équiaxes) devient de plus en plus instable par rapport à ß-Si_3N_4 (grains aciculaires en bâtonnets). La transformation peut apparaître avec dissolution-reprécipitation par l'intermédiaire d'une phase liquide, phénomène intervenant au cours du frittage dès 1350°C. La réaction réversible ß → α n'a pas été mise en évidence à ce jour.

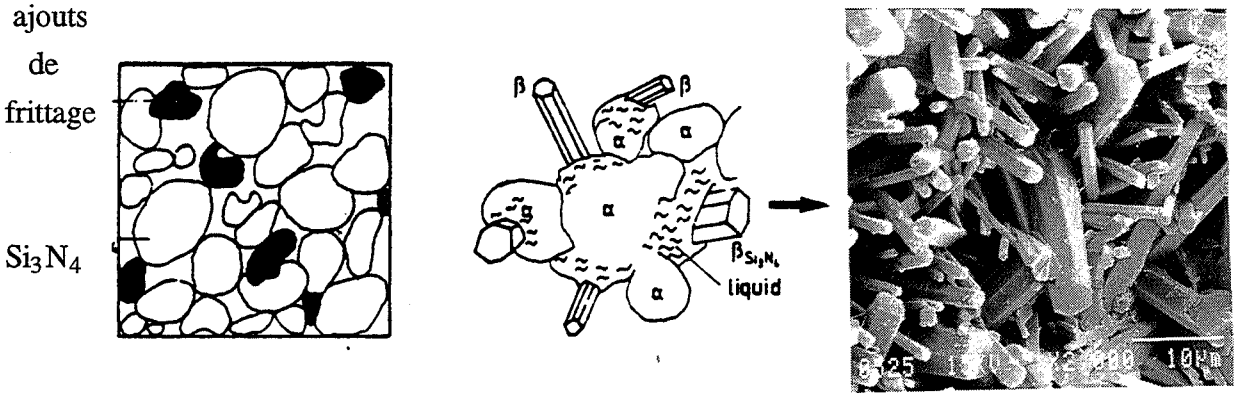
b)- Le frittage :

A cause du haut degré de covalence des liaisons Si-N, le frittage classique n'est pas applicable pour produire des céramiques Si_3N_4 denses sans ajouts. D'autres techniques ont donc été développées (tableau I.1), telles que la nitruration de blocs de silicium compacts (Reaction Bonded Silicon Nitride : R.B.S.N.) et leur frittage (Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride : S.R.B.S.N.), ou l'addition, aux poudres de Si_3N_4, d'aides au frittage pour créer une phase liquide au cours de la montée en température en frittage sans charge (Sintered Silicon Nitride : S.S.N.) ou sous charge uniaxiale (Hot Pressed Silicon Nitride : H.P.S.N.) ou isostatique (Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride : H.I.P.S.N.) ou sous pression de gaz (Gas Pressure Sintered Silicon Nitride : G.P.S.S.N.).

	R.B.S.N.	H.P.S.N.	S.S.N.	S.R.B.S.N.	H.I.P.S.N.	G.P.S.S.N.
(a)						
Matières premières	poudre Si	poudre Si_3N_4 + ajouts	poudre Si_3N_4 + ajouts	poudre Si + ajouts	→ **HIP 1** poudre Si_3N_4 + ajouts compactée (HIPSN)	→ **GPS 1** ≥ 1700°C ≥ 30min $P_{N_2} \leq 10$ MPa
Etapes du procédé	Moulage ↓ Nitruration ≤ 1420°C ≥ 72h	Compression à chaud ≥ 1700°C ≥ 0,5h ~ 30MPa	Moulage **GPS1 ↔HIP1** Frittage ≥ 1750°C ≥ 1h $P_{N_2} \geq 0{,}1$MPa → **HIP 3** → **GPS 2**	Moulage Nitruration ≤ 1420°C ≥ 72h **GPS3 ↔HIP2** Frittage ≥ 1750°C ≥ 1h $P_{N_2} \geq 0{,}1$MPa → **HIP 4**	→ **HIP 2** pièces RBSN avec ajouts (HIPRBSN) → **HIP 3** pièces Si_3N_4 pré-frittées (HIPSSN) → **HIP 4** poudres RBSN post-frittées (HIPSRBSN)	→ **GPS 2** ≥ 1700°C ≥ 1h $P_{N_2} \geq 10$ MPa → **GPS 3** ≥ 1800°C ≥ 1h $P_{N_2} \leq 10$ MPa
Produit final	Pièce finale	Usinage de la pièce finale	Pièce finale	Pièce finale		
(b)						
Retrait (%)	0		~ 15	~ 5	~ 15	~ 15
Usinage	non	Intensif	Faible	Faible	Faible	Faible
Porosité finale (%)	≥ 20	~ 0	< 3	< 5	~ 0	~ 0
Résistance à la flexion (MPa)	~ 300 (Tamb-1400°C)	≥ 700 (Tamb-1000°C)	≥ 700 (Tamb-1000°C)	≥ 700 (Tamb-1000°C)	≥ 700 (Tamb-1000°C)	≥ 800 (Tamb-1000°C)

Tableau I.1 : (a) Vue d'ensemble des étapes et des conditions typiques des différentes techniques de production des céramiques Si_3N_4.
(b) Caractéristiques des techniques du procédé.
[ZIE.], [LAN.]

Dans le cas du frittage à partir de poudres de Si_3N_4 en présence d'ajouts (oxydes ou non- oxydes), la densification et la microstructure sont contrôlées par le processus de frittage en phase liquide, formulé par Kingery : réarrangement, dissolution-reprécipitation et coalescence. Sur les bases de ces mécanismes la formation du nitrure de silicium dense peut être décrite de la façon suivante (Figure I.1) [ZIE.] :



Si_3N_4 + aides au frittage (par exemple MgO) ⟶ MgO + SiO_2 (surface) → silicates de magnésium liquides ⟶ α-Si_3N_4 ß-Si_3N_4 phase vitreuse

Figure I.1 : Modèle de dissolution-reprécipitation pour le frittage en phase liquide de Si_3N_4 (schéma) [ZIE.].

1)- Les aides au frittage réagissent pour former la phase liquide, avec des composés contenant l'oxygène, la silice (SiO_2) ou les oxynitrures, toujours présents à la surface des particules de Si_3N_4. Quand la quantité de phase liquide est assez élevée et sa viscosité suffisamment faible, le processus de réarrangement débute, induit par des forces capillaires.

2)- Avec l'augmentation de température, le processus de dissolution-reprécipitation commence, et est superposé au réarrangement.

Les particules de nitrure de silicium sont partiellement dissoutes (au-delà de 1400°C) dans la phase liquide. Ce processus est favorisé par la présence de petites particules et par l'utilisation de poudres contenant un taux élevé de phase α.

Grâce à la diffusion accélérée des espèces dissoutes dans le liquide silicaté par rapport à celle dans Si_3N_4 (la vitesse de diffusion est accrue d'environ 10 ordres de grandeur), la

vitesse de densification augmente. De plus, ce processus peut être amplifié par l'application simultanée d'une pression.

La phase ß-Si_3N_4 précipite à partir de la phase liquide, ce phénomène dépend de la composition de la poudre initiale :

* Si la poudre d'origine contient un grand nombre de particules ß ; les fines particules commencent à se dissoudre à cause de leur potentiel chimique plus élevé. Les espèces dissoutes précipitent de façon continue sur les particules de ß les plus grossières, de telle façon que leur énergie de surface soit minimisée. Cela conduit à de grands grains sphériques ou équiaxes.

* Si la poudre de départ contient seulement une faible concentration en grains ß, une sursaturation élevée dans la phase liquide est créée localement à cause du manque de noyaux ß. Cela conduit à une nucléation spontanée et à la cristallisation de grains ß en bâtonnets. Cette morphologie ß allongée est typique du nitrure de silicium dense préparé à partir de poudres riches en Si_3N_4-α ; la microstructure ainsi obtenue influe sur les propriétés mécaniques (ténacité élevée).

3)- La troisième étape du processus de frittage en phase liquide est la coalescence, qui ne contribue presque pas à la densification. Cependant, ici, le grossissement de grain intervient et il est accompagné d'un changement défavorable de la morphologie des bâtonnets en une structure plus équiaxe.

Les silicates liquides se solidifient durant le refroidissement principalement en phases amorphes ou partiellement cristallines qui sont disposées aux joints de grains ou aux points triples. La microstructure résultante est constituée de grains Si_3N_4-ß allongés (≈ 5 à 10 µm), de facteur d'élancement 5 à 10 et de grains de la phase α résiduelle, équiaxes (0,1 à 2 µm) ; les grains sont entourés d'un film vitreux.

Les paramètres de procédé importants sont :

- La nature de la poudre initiale (rapport des quantités de phase α/ß).
- La température et le temps de palier.
- La pression. (Une augmentation de pression semble accroître les effets d'orientation préférentielle des cristaux ß , perpendiculairement à l'axe de pression).
- L'atmosphère.
- Le type et la quantité d'ajouts de frittage.

De façon générale, la viscosité du liquide (nature des aides au frittage) a un effet important sur la morphologie des grains. Une relation a été trouvée entre la viscosité de la phase liquide et le facteur d'élancement des grains ß-Si_3N_4 précipités.

c)- Propriétés :

Un sommaire des différentes propriétés de Si_3N_4 dense et fritté par réaction est présenté dans le tableau I.2.

Structure cristalline: phase α hexagonale phase ß hexagonale	 axe a 0,775 - 0,777 nm axe c 0,516 - 0,569 nm c/a ~ 0,70 axe a 0,759 - 0,761 nm axe c 0,271 - 0,292 nm c/a 0,37
Température de décomposition (°C)	1900
Densité théorique ($g.cm^{-3}$) phase α phase ß	 3,168 - 3,188 3,19 - 3,202
Densité ($g.cm^{-3}$)	90 - 100% de la densité théorique*
Coefficient de dilatation thermique α (20-1500°C) ($10^{-6}.°C^{-1}$)	2,9 - 3,6
Conductivité thermique λ (T_{amb}) ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	15 - 50
Diffusivité thermique (T_{amb}) ($cm^2.s^{-1}$)	0,08 - 0,29
Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$)	700
Coefficient de Poisson ν	0,27
Résistivité électrique (T_{amb}) (Ω.cm)	~ 10^{13}
Microdureté (Vickers, MPa)	1600 - 2200
Module de Young E (T_{amb}) (GPa)	300 - 330
Résistance à la flexion σ_F (T_{amb}) (MPa)	400 - 950
Ténacité ($MPa.m^{1/2}$)	3,4 - 8,2
Résistance aux chocs thermiques paramètre $R = \sigma_F(1-\nu)/\alpha E$ (°C) et $R' = R\lambda$ ($10^3.W.m^{-1}$)	 R = 300 - 780 et R' = 7 - 32

* La densité théorique dépend du type et de la composition des aides au frittage (densité théorique de Si_3N_4 sans ajouts = 3,2 $g.cm^{-3}$).

Tableau I.2 : Propriétés des céramiques de nitrure de silicium [ZIE.].

De plus, il doit être noté que, dans le cas du pressage à chaud, l'effet d'orientation cause une différence dans les propriétés mécaniques mesurées parallèlement et perpendiculairement à la direction de pressage ($\sigma_\perp > \sigma_{//}$).

Propriétés mécaniques à haute température

Les propriétés à haute température sont fortement affectées par la nature de la phase vitreuse de joint de grain, à cause de son ramollissement à températures élevées.

La résistance à la flexion et la ténacité à la rupture diminuent habituellement à des températures supérieures à 1000°C. La comparaison des différents composés Si_3N_4 montre que les matériaux pressés à chaud, et comprimés isostatiquement à chaud ont des résistances à hautes températures supérieures aux matériaux frittés sans charge car la densification complète est achevée avec de plus basses quantités d'ajouts ou des ajouts plus réfractaires.

d)- Applications :

Si_3N_4 possède une combinaison unique de propriétés physiques, thermiques, mécaniques et chimiques qui le rendent particulièrement attrayant même si, prises individuellement, ces propriétés ne sont pas toujours optimales. Grâce à ces propriétés thermo-mécaniques, le nitrure de silicium (Si_3N_4) est un des matériaux les plus prometteurs dans les applications structurales à hautes températures [ZIE.]. En particulier, Si_3N_4 a une grande résistance aux températures élevées, une bonne résistance aux chocs thermiques, due à un bas coefficient de dilatation thermique, et une relativement bonne résistance à la corrosion par rapport à d'autres matériaux. De plus, la basse densité de Si_3N_4 (3,2 g/cm^3 $\approx$ 40% de la densité des superalliages) permet l'élaboration de pièces de faible masse. Cependant la phase liquide aux joints de grains, provenant des aides au frittage, engendre une croissance lente des fissures, une faible résistance aux sollicitations thermiques, une dégradation de la résistance à la flexion à haute température et des propriétés électriques.

Les applications potentielles de Si_3N_4 que l'on peut citer sont les moteurs de turbines à gaz, le remplacement de composants métalliques dans des appareillages à combustion interne, les moteurs diesel, les lance-fusées, les tubes laser...

D'autres applications industrielles sont en étude telles que les systèmes de conversion d'énergie, les échangeurs de chaleur industriels, les matériaux résistant à la corrosion pour la mise en forme des métaux et la réalisation de roulements à billes ou à rouleaux, de pièces de frottement et d'usure, d' outils de coupe...

II- Le composite Si_3N_4 - BN :

Ce sujet sera traité de façon plus approfondie et nous allons effectuer un état des connaissances à ce jour. Les premiers articles sur le composite émanent du laboratoire Air Force Wright Aeronautical en Ohio en 1981. Malheureusement, beaucoup d'articles sont écrits uniquement en japonais.

a)- Introduction :

Les propriétés des céramiques monolithiques peuvent être améliorées par la dispersion d'une seconde phase. Des renforcements (accroissement de la ténacité à la rupture) sont obtenus par le jeu de différences de coefficients de dilatation et constantes d'élasticité, ou de changement de phase (Al_2O_3 renforcé par la Zircone). Les propriétés thermomécaniques (par exemple la résistance aux chocs thermiques) peuvent être modifiées par l'addition de nitrure de bore, dans des matrices à modules de Young et de rupture relativement élevés ; comme, par exemple l'alumine [MAZ.].

Dans cette optique, les céramiques composites Si_3N_4-BN, alliant les excellentes propriétés mécaniques de Si_3N_4 et la bonne résistance aux chocs thermiques de BN, ont été développées. BN α en plaquettes se présente sous forme hexagonale du type du carbone graphite.

b)- Elaboration :

Le caractère covalent de Si_3N_4 et de BN induit une faible aptitude au frittage ; aussi la densification du composite Si_3N_4-BN est difficile. A partir du mélange des poudres les techniques de frittage sont :

* La compression uniaxiale à chaud (HP), la plus efficace, à 1700→1800°C sous ≈35 MPa, 30 à 60 minutes de palier, sous 0,1 Pa d'azote ou sous vide.

aides au frittage : 5% Y_2O_3 + 2% Al_2O_3 [IWA.], [MAZ.].
6% CeO_2. [MAZ.], [PAG.], [NII.].
5% MgO [IWA.].

Les échantillons obtenus présentent une porosité croissante avec le taux de BN : d = 94 % de la densité théorique pour 10 pds% BN ; d = 84 % pour 50 pds% BN ; [ISO.] ; (Figure I.2, [IWA.]).

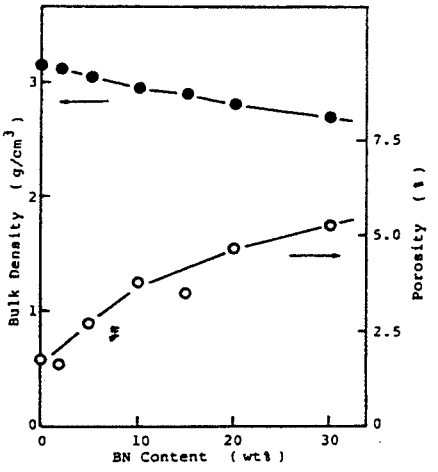


Figure I.2 : Variations de la densité et de la porosité des céramiques composites Si_3N_4-BN en fonction de la quantité de BN [IWA.].

* La compression isostatique à chaud (HIP), à 1900→2050°C sous ≈135 MPa d'argon, 2 heures de palier, permet d'atteindre une densification d'environ 99% [MIE.].

* Le frittage sous pression d'azote (0,9 MPa) à 1800°C, de mélanges de poudres contenant du nitrure de bore de grande surface spécifique (50 - 60 m^2/g), et des ajouts de frittage (5% Y_2O_3 + 2% Al_2O_3), conduit à des matériaux beaucoup plus poreux (8 à 18% de porosité pour 10 pds% de BN et 20 - 30% pour 40 pds% de BN), [ISO.].

* Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat graphite en utilisant des gaz Si_3Cl_4, NH_3, B_2H_6, H_2 , entre 1100°C et 1300°C, sous 30 à 70 torr de pression gazeuse totale ne donne que du nitrure de silicium amorphe [HIR.]. Cette technique peut éventuellement être suivie d'un frittage par compression à 1100 à 1500°C et 5 à 10 GPa [YOS.].

* Consolidation des poudres préformées de Si_3N_4 par infiltration de BN en phase vapeur, entre 1000 et 1200°C pendant 6h [SUG.].

* Frittage-réaction (par nitruration de pièces réalisées à partir de poudres de silicium et de BN, pressées isostatiquement et frittées à des températures de l'ordre de T= 1350-1380°C) [MUK.].

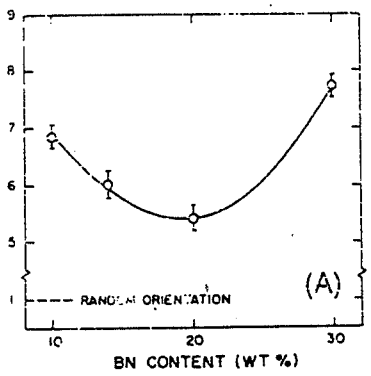
c)- Propriétés :

Nous citerons ici des propriétés de matériaux comprimés à chaud (HP), technique que nous utiliserons dans notre étude.

1)- L'anisotropie :

Le frittage par compression à chaud entraîne une orientation préférentielle des plaquettes de BN perpendiculairement à l'axe de compaction. L'analyse par diffraction des rayons X de la surface de composites Si_3N_4-BN, parallèle ou perpendiculaire à l'axe de pression, met en évidence cette anisotropie du matériau (Figure I.3) [NII.].

$$\left[\frac{\sum_{BN} I(00l)}{\sum_{BN,Si_3N_4} I(hkl)}\right]_{\perp} \Big/ \left[\frac{\sum_{BN} I(00l)}{\sum_{BN,Si_3N_4} I(hkl)}\right]_{//}$$



$$\left[\frac{\sum_{Si_3N_4} I(hk0)}{\sum_{BN,Si_3N_4} I(hkl)}\right]_{\perp} \Big/ \left[\frac{\sum_{Si_3N_4} I(hk0)}{\sum_{BN,Si_3N_4} I(hkl)}\right]_{//}$$

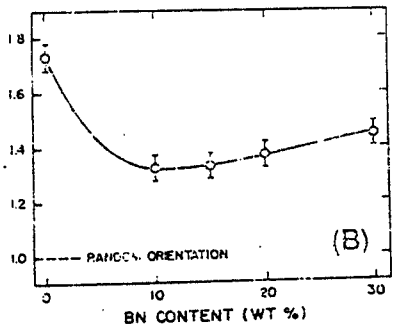


Figure I.3 : Rapport des intensités intégrées des pics de rayons X, perpendiculairement et parallèlement à l'axe de pression, pour les composites Si_3N_4-BN [NII.].
(A) BN ; (B) Si_3N_4.

On comprend facilement que les plaquettes de BN soient très orientées en fonction de l'axe de pression, toutefois Si_3N_4 a aussi une orientation préférentielle mais le degré d'orientation est diminué par la présence de BN, probablement parce qu'il interfère avec la direction de croissance des grains ß Si_3N_4, perpendiculaire à l'axe de pression.

Cette anisotropie se traduira au niveau de nombreuses propriétés telles que le module d'élasticité, le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et la diffusion.

2)- Les propriétés mécaniques :

2-1)- Le module de Young :

Le module de Young (comme le coefficient de Poisson) diminue quand le pourcentage en BN augmente. En effet, la facilité de clivage, perpendiculairement à l'axe de pression, aide à la formation de microfissures qui expliquent le module de Young (E) relativement bas des matériaux composites contenant des grains BN hexagonaux et le comportement anisotrope à la fracture. (Figure I.4, [MAZ.]).

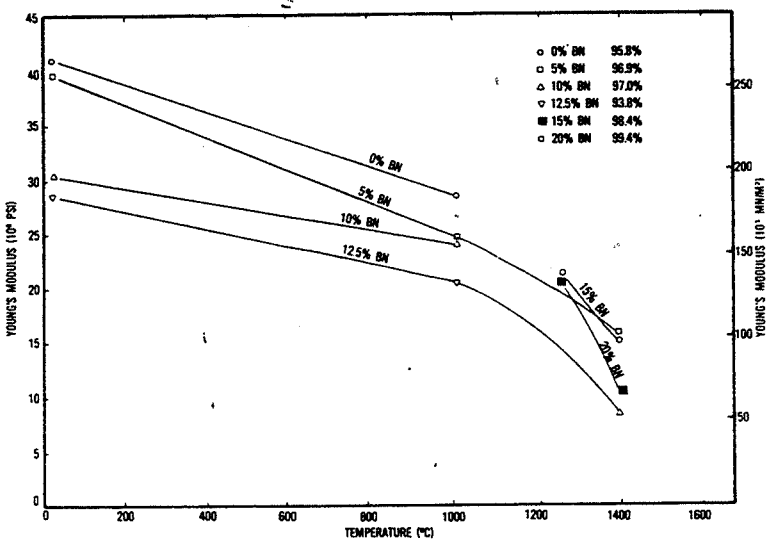


Figure I.4 : Module de Young en fonction de la température de Si_3N_4 + 6% CeO_2 + BN [MAZ.].

2.2)- Propriétés de rupture : résistance à la flexion et ténacité :

* La résistance à la flexion, à température ambiante, du composite est considérablement plus basse que celle de Si_3N_4 seul. A partir de 1000°C, ces valeurs chutent mais sont voisines pour le composite et Si_3N_4. (Figure I.5, [MAZ.]).

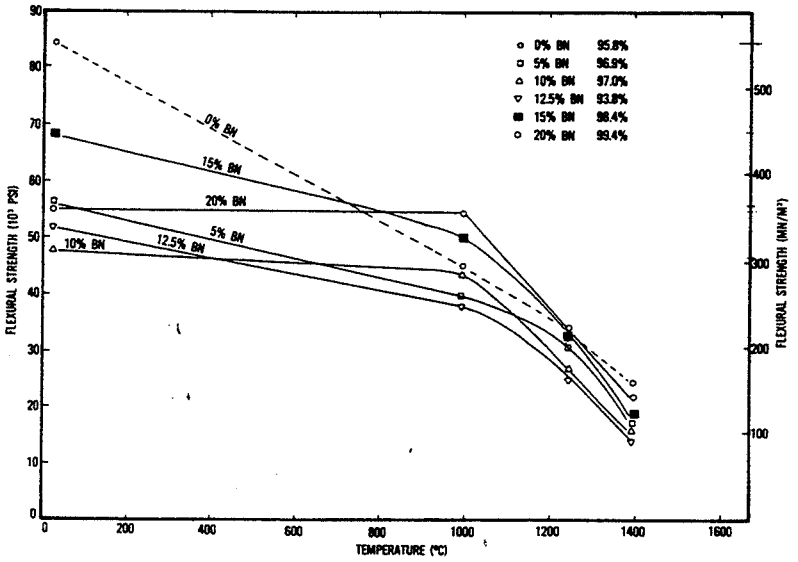


Figure I.5 : Résistance à la rupture en fonction de la température de Si_3N_4 + 6% CeO_2 + BN [MAZ.].

* La ténacité de Si_3N_4 (K_{1c}) est peu affectée par l'addition de BN, un maximum est observé pour une teneur de 5%. L'anisotropie se traduit au niveau des valeurs ($K_{1c} \perp$ = 6 MPa.m$^{1/2}$, K_{1c} // = 2 MPa.m$^{1/2}$), [RIC.]. (Figure I.6, [IWA.])

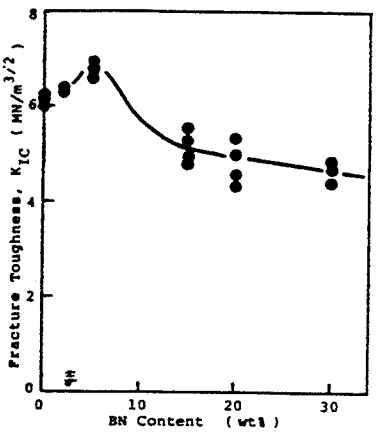


Figure I.6 : Effet de l'addition de BN sur la ténacité à la rupture [IWA.].

2.3)- Dureté - Propriétés tribologiques :

La dureté Vickers diminue rapidement avec l'augmentation du pourcentage en BN. (Figure I.7, [IWA.]).

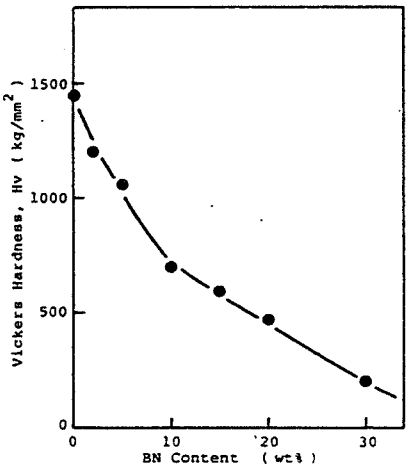


Figure I.7 : Effet de l'addition de BN sur la dureté Vickers [IWA.].

Néanmoins le taux d'usure (frottement pion-disque) a tendance à diminuer pour des teneurs en BN croissantes, et les coefficients de frottement sont faibles, ce qui confère au composite une bonne usinabilité. (Figure I.8, [IWA.])

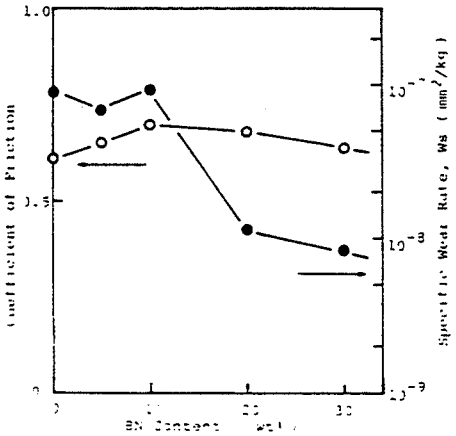


Figure I.8 : Coefficient de frottement et vitesse spécifique d'usure des céramiques composites Si_3N_4 - BN [IWA.].

3)- Les propriétés thermiques :

3-1)- Conductivité thermique :

La conductivité thermique des composites nitrure de silicium-nitrure de bore montre une anisotropie considérable en fonction de la direction de pressage à chaud, à cause de l'orientation cristallographique des particules de nitrure de bore. Cependant les céramiques Si_3N_4 sans BN montrent aussi une anisotropie due à l'orientation préférentielle des grains. L'anisotropie de la conductivité thermique augmente avec le pourcentage de BN, elle est maximale pour 30 pds% de BN.

A bas pourcentage de BN, la conductivité thermique diminue alors que la quantité de BN croît. Cela semble dû à la combinaison de deux effets séparés :

* la réduction dans le degré d'orientation préférentielle de Si_3N_4.
* les valeurs absolues et l'anisotropie de la conduction des particules de BN.

A pourcentage de BN élevé, on observe une augmentation de la conductivité thermique perpendiculairement à l'axe de pression parce que l'orientation préférentielle de BN augmente. (Figure I.9, [NII.])

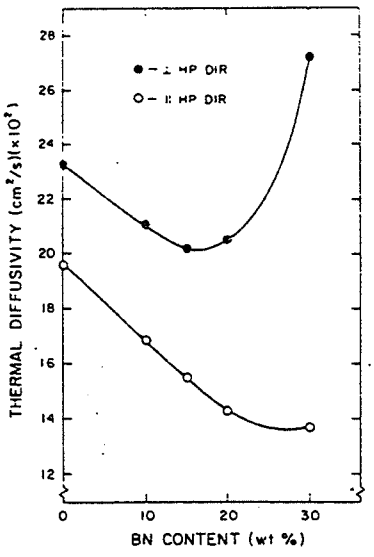


Figure I.9 : Conductivité thermique à température ambiante des composites Si_3N_4 - BN pour les deux directions relatives à l'axe de pression [NII.].

3.2)- Résistance aux chocs thermiques :

La résistance aux chocs thermiques, mesurée sur des échantillons poreux (frittés sans charge) [ISO.], augmente avec la quantité de BN ajoutée, car BN accroît la quantité de fine porosité et entraîne une microfissuration importante (Figure I.10). Le ΔT (température de trempe pour laquelle les propriétés mécaniques du matériau chutent) est d'environ 600°C pour Si_3N_4, et de 700 à 900°C en présence de BN.

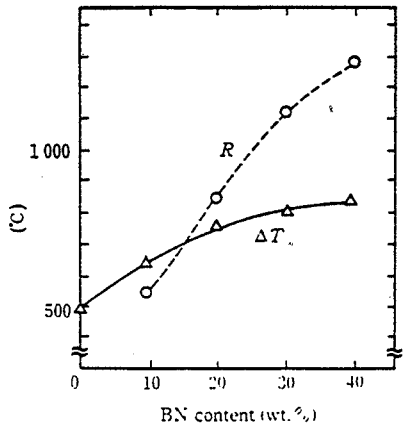


Figure I.10 : Résistance aux chocs thermiques de composites Si_3N_4 - BN [ISO.].

4)- Résistance à l'oxydation :

Le composite Si_3N_4-BN résiste plutôt bien à l'oxydation.
L'analyse thermogravimétrique (figure I.11, [GOG.]) montre que, jusqu'à 1000°C, on observe une faible perte de poids due à la désorption de substances adsorbées et à l'évaporation de B_2O_3, présent initialement en surface ou formé durant l'oxydation de BN qui commence à environ 900°C. Aux alentours de 1200°C, l'oxydation devient active avec un effet thermique notable. Vers 1400°C, la vitesse de gain de poids augmente, mais les effets exothermiques se changent en pics endothermiques du fait d'un accroissement important de la vitesse de vaporisation de B_2O_3. Durant le chauffage jusqu'à 1500°C et même à 1600°C, le processus ne change pas.

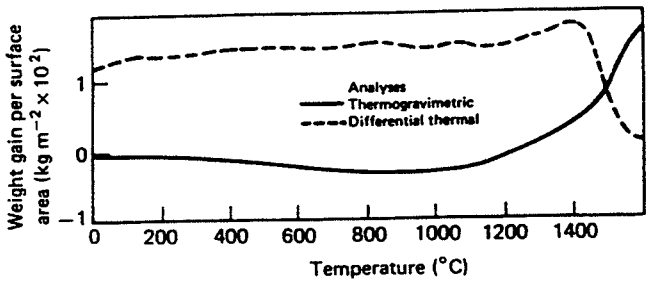


Figure I.11 : Thermogramme d'oxydation d'une céramique Si_3N_4 contenant 10% BN et 5% MgO, (vitesse de chauffe 15°C.mn^{-1}) [GOG.].

d)- Applications :

Les principales applications de ce composite sont :

- des éléments de machine utilisés à sec (parties en mouvement ne nécessitant pas de lubrification), (pièces d'usure) [IWA.], [WOY.].
- et surtout des pièces pour des installations de coulage de différents métaux fondus et des creusets pour traitement à chaud [ISO.].

Les propriétés d'anisotropie du composite Si_3N_4-BN peuvent être exploitées quand on veut par exemple un bon isolant thermique dans une direction et une conduction thermique élevée dans la direction perpendiculaire.

La résistance aux chocs thermiques, à l'oxydation, à la corrosion, ainsi que sa résistance à hautes températures et sa bonne usinabilité, font de ce composite Si_3N_4-BN un matériau important pour les applications réfractaires. Il est très utilisé face aux aciers, à l'aluminium, au cuivre et à d'autres alliages de ces métaux (tableau I.3), [ISO.].

Elaboration du métal	Al	Al	Cu-Zn	Cu-Zr	Cu-Su-Pb	Ni-Cr	Fe-Ni-Cr	Co-Cr
Température de fusion (°C)	700	700	1200	1200	1600	1600	1600	1600
Application	Tube de protection pour pompe magnétique	Tube pour coulée sous pression	Bague de rupture pour coulée semi-continue	Moule pour coulée verticale	Buse pour atomisation	Buse pour atomisation	Bague de rupture pour coulée horizontale continue	Bague de rupture pour coulée horizontale continue
Propriétés	-Résistance aux chocs thermiques -Résistance à l'érosion	-Résistance à l'érosion - Possibilité de moulage	-Résistance aux chocs thermiques -Résistance à l'érosion - Isolation	-Résistance aux chocs thermiques -Résistance à l'érosion	-Résistance aux chocs thermiques -Résistance à l'érosion	-Résistance aux chocs thermiques -Résistance à l'érosion	-Résistance aux chocs thermiques - Isolation -Résistance à l'érosion	-Résistance aux chocs thermiques - Isolation -Résistance à l'érosion
Matériaux conventionnels	RB-Si3N4 Si3N4 Sialon	Fonte fondue	Carbone	Carbone HP-BN	ZrO_2 NS-BN	ZrO_2 Al_2O_3 HP-BN	RB-Sialon-BN HP-BN HP-ZrO_2-BN	RB-Sialon-BN HP-BN HP-ZrO_2-BN

HP : compressé à chaud, NS : frittage naturel, RB : frittage réaction

Tableau I.3 : Applications de pièces en composite Si_3N_4 - BN pour la coulée de métaux [ISO.].

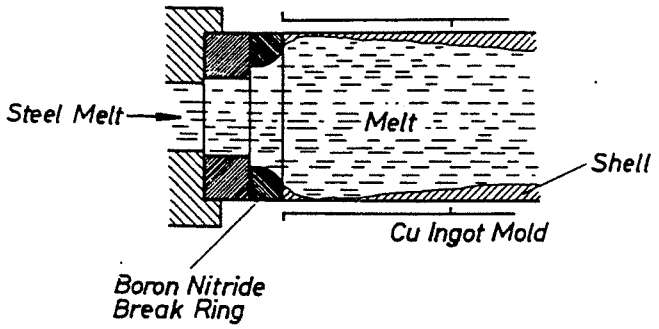


Figure I.12 : Schéma en coupe d'un moule pour la coulée continue horizontale [LIP.].

B- ELABORATION :

I- Les matières premières :

Poudre	Si_3N_4	BN Hexagonal
Désignation	Grade S1	Grade HPC
Fabricant	STARCK	UNION CARBIDE
Pureté (%)	Phase α (%) : 93,70	99,4%
Surface spécifique BET (m^2/g)	7,45	15
Taille des particules (µm)	0,65	Non communiquée
Densité apparente (g/cm^3)	0,3-0,5	0,20
Impuretés	Silice libre = 0,20% pds C = 0,17% pds O_2 = 1,96% pds Fe = 620 ppm Al = 410 ppm Ca = 60 ppm	O_2 = 0,4% C = 0,10% Autres impuretés métalliques = 0,05%
Remarques	Obtenu par nitruration de Si	Sous forme de plaquettes

Tableau I.4 : Caractéristiques des poudres données par le fabricant.

Caractéristiques	Y_2O_3 cubique		Al_2O_3
Fabriquant	Meldform Metals		Péchiney P772 SB
Pureté	99,99%		Non communiquée
Point de fusion	2415°C		Non communiqué
Densité	5,03 g/cm^3		Non communiquée
Impuretés ppm	$La_2O_3 < 10$	$CaO < 10$	$Na_2O = 450$
	$Pr_6O_{11} < 10$	$Fe_2O_3 < 5$	$SiO_2 = 625$
	$Nd_2O_3 < 10$	$PbO < 5$	$Fe_2O_3 = 235$
	Autres terres rares < 5	$CuO < 3$ $NiO < 3$	$CaO = 430$
	$SiO_2 < 20$	$MgO < 3$	
Taille des particules µm	3-7		non communiquée
Surface BET m^2/g	non communiquée		7
d_{50} laser (µm)	non communiqué		0,64

Tableau I.5 : Caractéristiques des aides au frittage fournies par les fabricants.

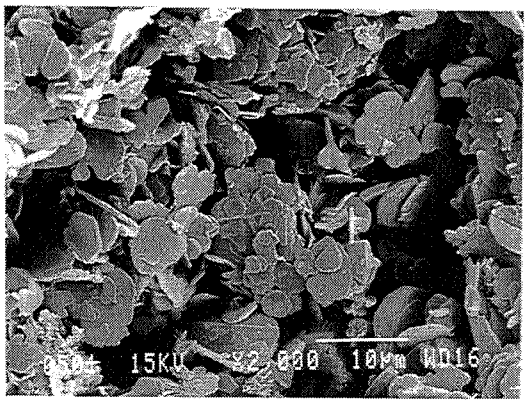
II- Mise en suspension

Pour éviter toute hydrolyse du nitrure de bore et du nitrure de silicium, le mélange doit s'effectuer par mise en suspension en milieu anhydre. Une étude précédente, effectuée au laboratoire [ABR.] a montré qu'entre l'éthanol, le méthanol, la butanone (ou MEK : "méthyl éthyl cétone"), la butanone est le meilleur milieu dispersif. Mais elle s'évapore trop rapidement. Pour éviter cet inconvénient on préfère utiliser l'azéotrope 66 vol.% de butanone-34 vol.% d'éthanol.

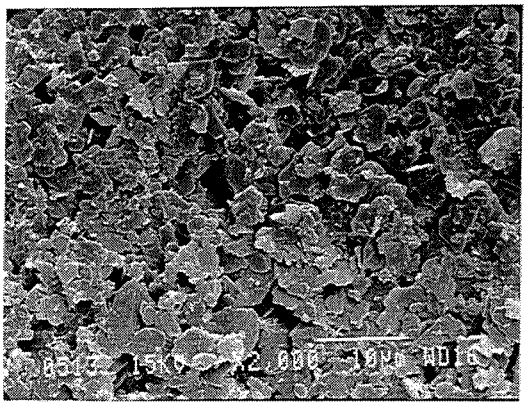
Afin de prévenir l'agglomération des particules, nous ajoutons un dispersant à effet stérique. Nos recherches [DOC.] ont montré l'efficacité du polymère polyvinyl pyrrolidone (PVP).

Nous utiliserons un procédé à barbotines séparées plus performant que celui à barbotine unique. Après avoir optimisé par viscosimétrie les quantités de dispersant et de solvant nécessaires, nous procèderons de la façon suivante pour tous nos mélanges (Figure I.14). La barbotine de Si_3N_4 est à 65 pds% de matière sèche, celle de BN étant à 33 pds%. Après avoir dissous le polyvinyl pyrrolidone dans l'azéotrope butanone-éthanol, nous ajoutons sous agitation magnétique dans la première barbotine l'oxyde d'yttrium, l'alumine (les aides au frittage) puis le nitrure de silicium, et dans la deuxième, le nitrure de bore.

Les temps de mélange et les vitesses de rotation pour le mélangeur à rouleau et l'attriteur ont été optimisées par granulométrie laser, suivie d'une étude en microscopie électronique en balayage (Figure I.13).



a) sans attrition.



b) après 5h d'attrition à 100trs/min.

Figure I.13 : Micrographies de poudres BN.

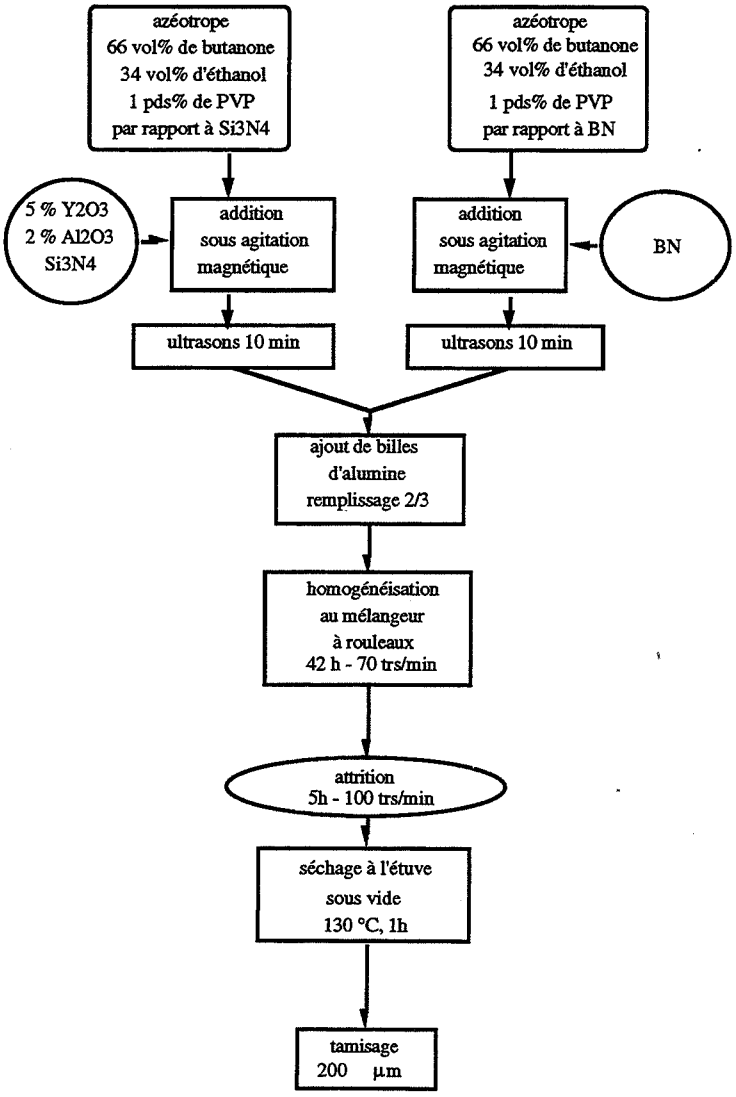


Figure I.14 : Organigramme de préparation des barbotines.

III- Le frittage des échantillons :

Les frittages ont été effectués par pressage à chaud. Nous avons utilisé deux presses pour la compression à chaud, de marque Degussa et LPA (Goliath).

La poudre est placée dans des matrices de graphite dont le diamètre interne est 20 mm lorsque l'on utilise la presse à chaud Degussa et 25 mm lorsque l'on utilise la presse à chaud Goliath. Ces matrices sont préalablement recouvertes de papier graphite pour faciliter le démoulage de l'échantillon. La poudre est alors comprimée à froid sous 40 MPa.

Avec la presse Degussa nous avons utilisé le programme suivant :

- Température : la vitesse de montée est de 15°C/min, le palier de frittage d'une heure à des températures s'échelonnant entre 1650 et 1950°C et la descente se fait à 30°C/min.

- Pression : la pression est gardée constante (10 MPa) pendant les 30 premières minutes du programme, puis elle est maintenue à 40 MPa jusqu'à la fin du palier. Pour le refroidissement la pression est relâchée. Les montées et descentes en pression se font en 2 minutes (Figure I.15). Le frittage se déroule sous azote.

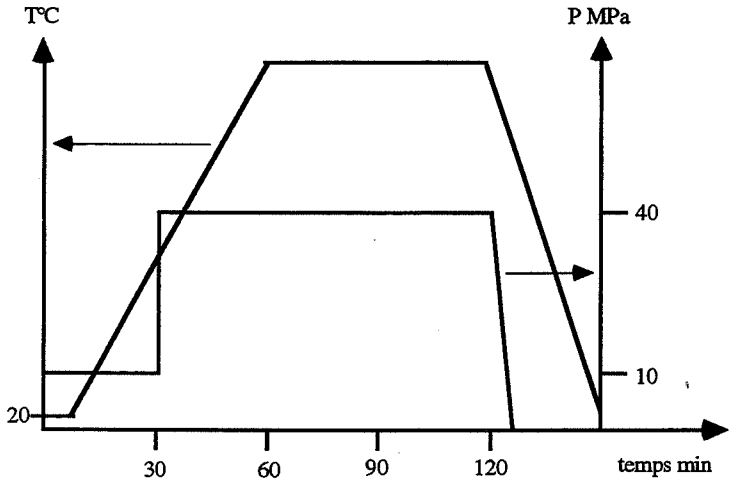


Figure I.15 : Programme de frittage avec la presse Degussa.

Avec la presse Goliath nous avons aussi le même type de programme :

- Température : le cycle est identique au précédent pour la montée et le palier, mais la descente s'effectue librement.

- Pression : dès le début, elle est portée à 35 MPa en 5 minutes, et maintenue à cette valeur jusqu'à la fin du palier (Figure I.16). Le frittage se déroule sous azote.

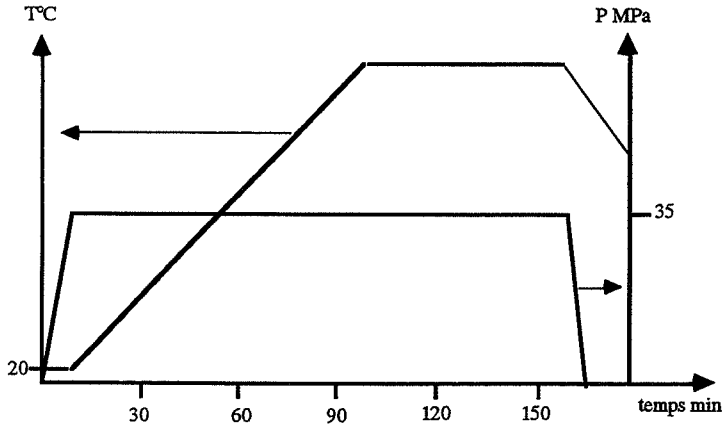


Figure I.16 : Programme de frittage avec la presse Goliath.

IV- La densification :

a)- Mesure de la masse volumique et de la porosité.

On utilise deux types de mesures, la poussée d'Archimède et le pycnomètre à hélium.

1)- La poussée d'Archimède.

La masse volumique apparente (d_a) des échantillons est mesurée suivant le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est d'abord pesé sec (m_s) puis immergé dans l'eau (m_e). La formule suivante donne la densité apparente de l'échantillon :

$$d_a = \frac{m_s}{m_s - m_e} \times d_{H_2O}$$

où d_{H_2O} est la masse volumique de l'eau (g/cm^3) à 20°C.

2)- Le pycnomètre à hélium.

Le pycnomètre à hélium mesure le changement de pression d'hélium dans un volume calibré, contenant un échantillon et détermine le volume de ce dernier. Il permet de mesurer la densité réelle, car les molécules d'hélium, plus petites que les molécules d'eau, pénétrent la porosité ouverte de l'échantillon sous l'effet de la pression.

Nous pouvons en conclure que lorsqu'on observe une faible différence entre la densité d'Archimède et la densité du pycnomètre à hélium, on est plutôt en présence de porosité fermée, alors qu'une forte différence provient essentiellement d'une porosité ouverte.

3)- Remarque :

La connaissance du processus de frittage qui entraîne l'apparition d'une phase amorphe aux joints de grain, nous conduit à formuler d'importantes réserves sur le calcul du taux de densification. En effet, celui-ci est obtenu par la formule :

$$\% \quad \text{densification} = \frac{d_{\text{mesurée}}}{d_{\text{théorique}}}$$

calculée d'après les concentrations des poudres initiales. Ce calcul ne peut tenir compte des phases amorphes inconnues en composition et quantité.

b)- Influence de la température de frittage :

Des échantillons de nitrure de silicium en présence d'ajouts (2 pds% Al_2O_3 + 5 pds% Y_2O_3), ainsi que les composites Si_3N_4 70 pds % - BN 30 pds%, contenant le même taux d'ajouts par rapport à la matrice, ont été comprimés à chaud entre 1650°C et 1950°C.

Cette composition (Si_3N_4 70% - BN 30%) a été choisie arbitrairement pour étudier l'influence de la température de frittage sur la densité, parce qu'elle était moyenne dans la zone que nous comptions étudier : Si_3N_4 100% - BN 0% → Si_3N_4 50% - BN 50%.

La densité présente de façon générale une augmentation avec la température.

Pour les échantillons ne contenant pas de nitrure de bore, les valeurs des densités obtenues par les deux méthodes sont voisines. Nous pouvons en déduire que, dès 1650 °C, toute la porosité est fermée et son pourcentage continue à diminuer quand la température de frittage augmente (Figure I.17). On constate que le taux de densification (98% de la densité théorique) n'évolue plus au-delà d'une température de frittage de 1750 °C.

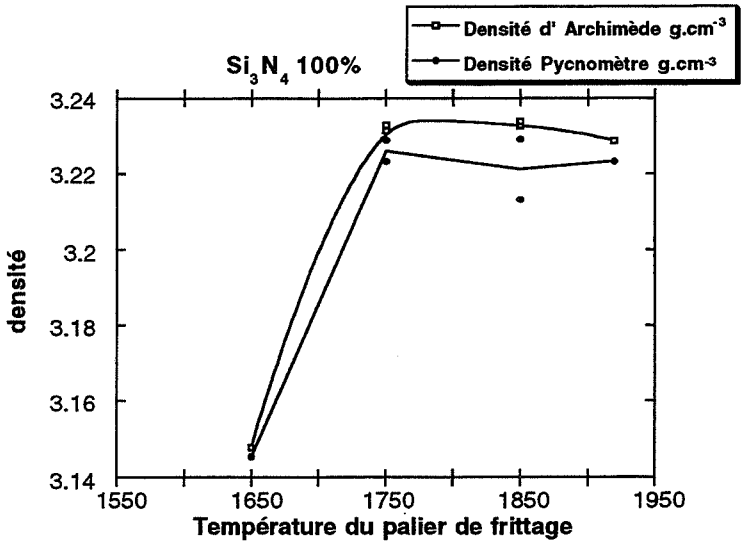


Figure I.17 : Evolution de la masse volumique de Si_3N_4, mesurée par la méthode d'Archimède et par le pycnomètre à hélium, en fonction de la température de frittage.

Pour les échantillons contenant du nitrure de bore, le pourcentage de densification (95%) est plus faible que pour le Si_3N_4 seul. La porosité, tout d'abord ouverte, ne se ferme que pour des températures de frittage de 1850 °C (Figure I.18). Ces deux faits peuvent être

rattachés à la présence de BN dont les plaquettes séparent les grains de nitrure de silicium, empêchent leur mouillage par la phase liquide et retardent le frittage.

Nous avons constaté une stabilisation du taux de densification lorsque la température du palier de frittage atteint 1850°C.

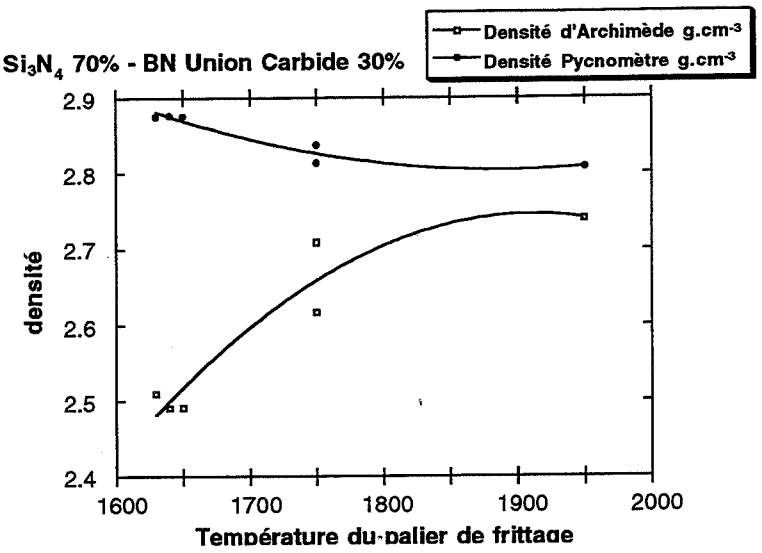


Figure I.18 : Evolution de la masse volumique mesurée par la méthode d'Archimède et par le pycnomètre à hélium, en fonction de la température de frittage pour Si_3N_4 70%-BN 30%.

c)- Influence du taux de BN :

Nous avons élaboré, par compression à chaud à 1850°C, le composite Si_3N_4 - BN en présence d'aides au frittage (2 pds% Al_2O_3 + 5 pds% Y_2O_3 par rapport à la matrice Si_3N_4). Le pourcentage de BN variait de 10 en 10 jusqu'à atteindre la composition Si_3N_4 50 % - BN 50 % ; cette dernière représente, en effet, la proportion maximale que l'on puisse trouver dans la littérature compte tenu de la faible aptitude au frittage des poudres de BN dans les conditions de manipulation courantes.

De façon générale, nous pouvons confirmer que la masse volumique des échantillons diminue quand le taux de BN augmente, ce qui est dû à la différence entre Si_3N_4 (d = 3,2) et BN (d = 2,27). Le taux de densification (écart à la densité théorique) réagit de même (de 98% pour Si_3N_4 à 92% pour 50% Si_3N_4-50% BN,) car BN est inhibiteur de frittage et l'augmentation du pourcentage de BN accroît la porosité du matériau. Cette évolution semble régulière et à peu près linéaire. (Figure I.19)

Nous avons observé que, quel que soit le taux de BN des composites, la porosité du matériau est fermée car le taux de densification (>92%) demeure toujours très important.

Les valeurs de densification obtenues sont plus élevées que celles rencontrées dans la littérature [ISO.] :

- d = 94% pour 10 pds% BN.
- d = 84% pour 50 pds% BN.

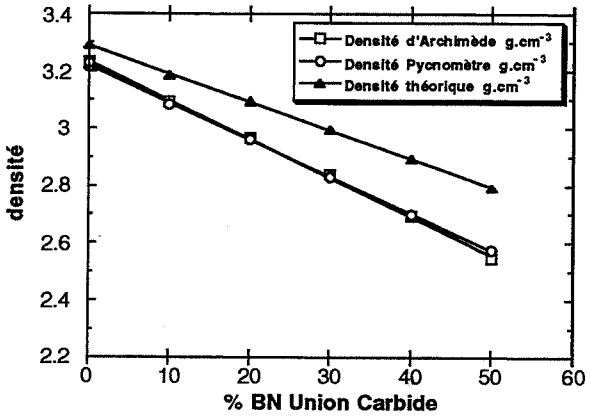


Figure I.19 : Evolution de la masse volumique mesurée par la méthode d'Archimède et par le pycnomètre à hélium en fonction du pourcentage de BN.

V- Analyse aux rayons X :

Nous avons identifié les phases cristallines présentes dans les poudres de départ, et dans les échantillons frittés par analyse par diffraction des rayons X à l'aide du système Dosophatex (licence ARMINES) (COURBON S.A.) couplé à un diffractomètre à compteur linéaire (PHILIPS) et d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,7890 Å).

Les enregistrements ont été effectués entre θ = 7° et θ = 40° avec un temps d'intégration de 120 secondes.

a)- Le mélange de poudres :

Les poudres que nous avons utilisées, possèdent toujours les deux formes α et β du nitrure de silicium ; mais la quantité de phase α est considérablement plus importante. Cette composition favorise le frittage. On parvient parfois à observer la présence d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) à la limite de résolution.

b)- Influence de la température de frittage :

En général, dans les produits finaux, nous n'avons retrouvé que les phases Si_3N_4 et BN; nous n'avons pas constaté la présence de composés intermédiaires entre ces deux phases.

Le frittage est régi par un processus en phase liquide. Cette phase est fusible à température élevée, (nous avons en effet observé des pertes de phase liquide sur nos échantillons) ; après refroidissement, l'analyse par diffraction des rayons X ne révèle pas que cette phase ait recristallisé, ce qui, pour les ajouts que nous avons employés, est en accord avec la littérature.

Le calcul du rapport des intensités relatives des pics (on mesure la hauteur des pics) ; à d = 2,893 Å pour Si_3N_4 α, et d = 2,489 Å pour Si_3N_4 β, nous a permis d'évaluer la variation du taux de β en fonction des conditions d'élaboration.

$$I_{\alpha/\beta} = \frac{I_{H.\,(d = 2{,}893\ \text{Å} - Si_3N_4\ \alpha)}}{I_{H.\,(d = 2{,}489\ \text{Å} - Si_3N_4\ \beta)}} \times 100$$

L'observation des phases présentes dans les échantillons frittés permet d'étudier la transformation α → β qui a lieu au cours du frittage. On constate en effet que, quand la température de frittage augmente, la proportion de phase α (facteur I) diminue jusqu'à devenir nulle pour des températures supérieures à 1750 °C. Cependant, on n'observe pas de différence entre Si_3N_4 seul et le composite. (Figure I.20).

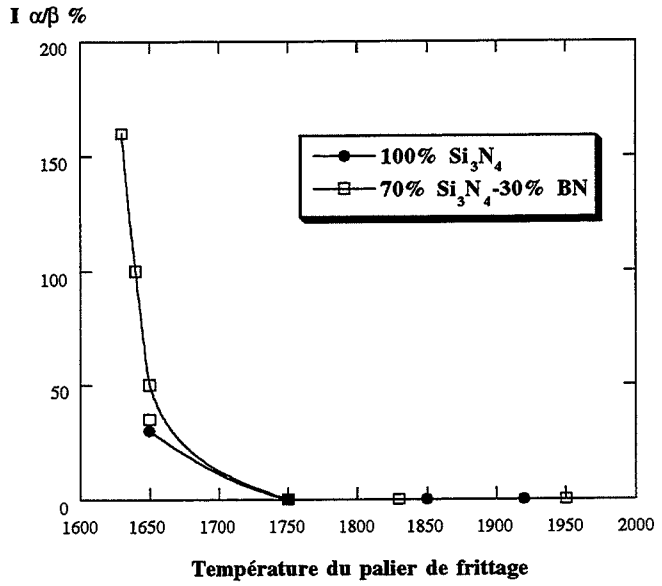


Figure I.20 : Proportion de phase α en fonction de la température du palier de frittage.

c)- Influence du taux de BN :

Comme précédemment, nous avons seulement retrouvé les phases Si_3N_4 et BN ; nous n'avons pas constaté la présence de composés intermédiaires entre ces deux phases.

Dans les échantillons frittés, on ne détecte pas la présence de la phase Si_3N_4 α ; on vérifie donc qu'à la température de frittage de 1850 °C la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est totale.

Nous avons pu constater le phénomène d'anisotropie décrit dans la bibliographie : le pic du BN est beaucoup moins important perpendiculairement que parallèlement à l'axe de pression à cause de l'orientation des plaquettes de BN.

VI- Microstructures :

Nous n'avons étudié que des faciès de rupture.

a)- Influence de la température de frittage :

Pour les échantillons ne contenant pas de nitrure de bore (Figure I.21), le nitrure de silicium possède une microstructure caractérisée par des grains polygonaux de taille sub-micronique de Si_3N_4 α, et des grains allongés, plus grands (3 à 5 μm), de Si_3N_4 β, avec des facteurs d'élancement de l'ordre de 5. Nous n'avons pas détecté de phase vitreuse aux joints de grains.

La microstructure des composites est dominée par la morphologie en plaquettes de BN qui ont une taille de 8 à 10 μm ; elles masquent les grains de Si_3N_4 (Figure I.22) ce qui empêche l'analyse du grossissement des grains de Si_3N_4 en fonction de la température de frittage. L'orientation des plaquettes est accentuée, quand la température de frittage augmente.

En accord avec la littérature [SIN.], nous avons constaté que chaque "grain" de BN se divise en de nombreuses plaquettes fines interconnectées ; elles sont séparées par des plans parrallèles d'épaisseur 0,1 à 0,3 μm.

Nous n'avons pas observé la morphologie de Si_3N_4 β en bâtonnets en présence de BN.

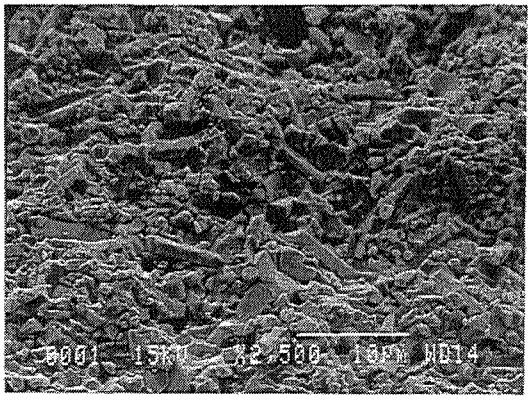


Figure I.21 : Faciès de rupture de l'échantillon Si_3N_4 Y_2O_3 5% Al_2O_3 2% fritté à 1850°C.

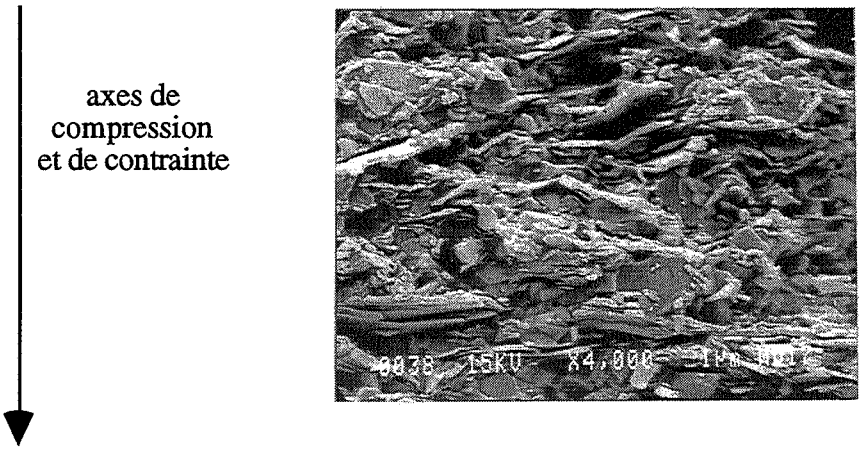


Figure I.22 : Faciès de rupture de l'échantillon Si_3N_4 70% BN 30% Y_2O_3 5%, Al_2O_3 2% fritté à 1850°C.

b)- Influence du taux de BN :

Nous pouvons observer l'évolution de la microstructure en fonction du taux de BN (Figure I.23).

Quand le pourcentage de BN augmente, le nombre de particules en plaquettes s'accroît. La taille de ces particules de BN est indifférente à la composition.

Les plaquettes séparent des régions contenant du Si_3N_4. La distribution de ces deux phases est hétérogène.

L'orientation des plaquettes de BN perpendiculaires à l'axe de compression à chaud semble plus importante lorsque le taux de BN augmente.

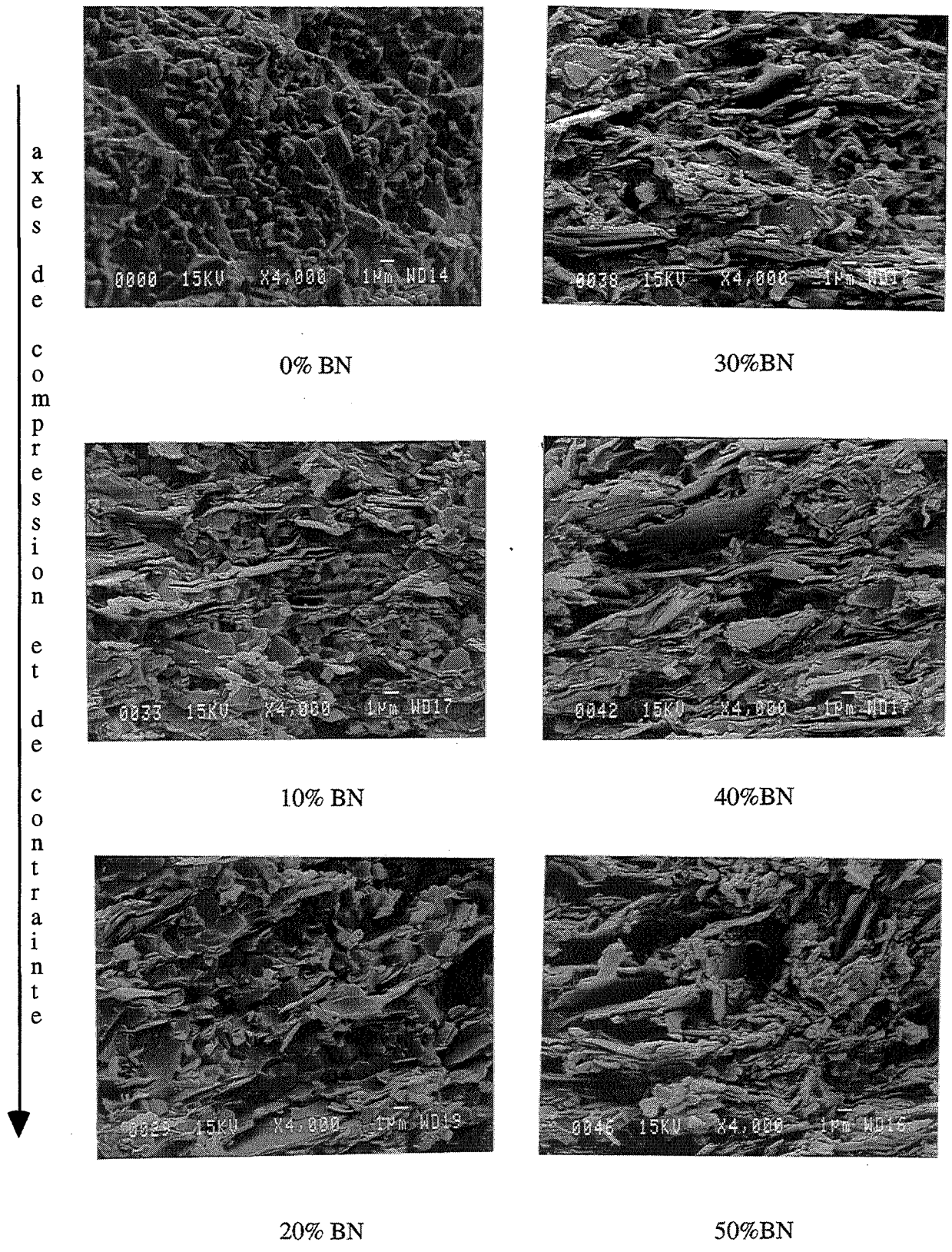


Figure I.23 : Faciès de rupture des échantillons en fonction du taux de BN.

VII- Conclusion :

Le but de ce travail était d'élaborer le composite nitrure de silicium - nitrure de bore par compression à chaud.

Nous avons, dans un premier temps, optimisé la dispersion de la poudre de nitrure de silicium, du mélange des poudres de nitrure de silicium et d'aides au frittage (Al_2O_3 et Y_2O_3), et des poudres du nitrure de bore. Ceci nous a permis de choisir la composition des barbotines de ces poudres.

Les matériaux montrent une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ totale à partir de 1750 °C ; toutefois ceux portés à 1850 °C présentent une porosité fermée. Nous avons donc décidé de poursuivre nos expériences à cette température de frittage de 1850 °C.

Ayant choisi une température de frittage, un balayage des compositions relatives de Si_3N_4 100 % - BN 0 % à Si_3N_4 50 % - BN 50 % a pu être effectué. Ces produits montraient une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ totale, la porosité fermée et l'anisotropie augmentant avec le taux de BN.

C- LE PRECURSEUR :

I- Introduction :

Nous avons vu dans la bibliographie que, pour améliorer l'homogénéité du composite Si_3N_4-BN, on utilise différentes techniques de préparation, telles que la métallurgie des poudres, la CVD et la CVI. Une des méthodes d'élaboration du nitrure de bore qui a récemment attiré l'attention [SCH.] consiste en la pyrolyse de polymères organiques précurseurs.

Les avantages de cette méthode sont :

* d'améliorer l'homogénéité du composite.
* de permettre une température de frittage plus basse.
* une pureté plus élevée
* l'élimination des liants, car les précurseurs sont liquides ou malléables, rendant la mise en forme très aisée et amenant la possibilité de préparer des films fins, des poudres, des fibres, des frittés.

Cependant, la densité du polymère étant plus faible que celle de la céramique finale, on assiste souvent à un phénomène de retrait important au cours de la pyrolyse, ce qui génère de nombreux défauts et n'empêche pas une certaine porosité due au dégagement des gaz de décomposition.

Si l'utilisation de précurseurs polymères a été réussie pour la production de carbure de silicium et de nitrure de silicium [WYN.], il n'existe que très peu de précurseurs intéressants du nitrure de bore et les prix de revient en sont très élevés [NAR.].

Récemment, Mlle F. Guilhon [GUI.] à l'université Claude Bernard de Lyon a étudié des précurseurs moléculaires liquides du nitrure de bore.

II- Mode opératoire :

Notre approche a été d'élaborer le composite Si_3N_4-BN en mélangeant la poudre de Si_3N_4 :

* avec et sans précurseur polymère de BN.
* avec et sans 10 pds.% de plaquettes de BN.
* avec et sans aides au frittage (5 pds% Y_2O_3, 2 pds% Al_2O_3), afin d'étudier le rôle d'activateur de frittage du précurseur. En effet, supprimer les oxydes serait favorable aux propriétés mécaniques à chaud du matériau. (Voir tableau I.6).

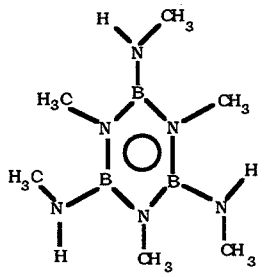
Nous avons utilisé le même procédé de mise en suspension que celui décrit au paragraphe B.

A l'université Claude Bernard de Lyon, la poudre tamisée a été dégazée à 150°C sous vide secondaire P ≈ 10^{-2} Pa (10^{-4} mbar), pendant 3 heures.

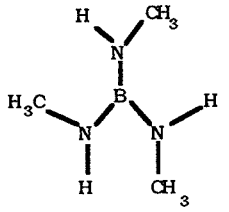
Le précurseur utilisé était le tris (méthylamino)borane (TMB) [BON.1 à 3], qui offre de nombreux avantages sur les autres précurseurs [PAI.]. En particulier, ce composé est un liquide fluide, possédant une très bonne mouillabilité, qui, par chauffage à 1000°C, se transforme graduellement, sans réaction gazeuse violente, en espèces polymères avant de donner finalement le nitrure de bore amorphe.

Des techniques standards d'atmosphère inerte sont utilisées pour éviter l'hydrolyse du polymère. Ce dernier est obtenu avec un rendement d'environ 65% par réaction entre BCl_3 et CH_3NH_2 dans le pentane [BON.1]. A température ambiante, le polymère subit spontanément un phénomène de cyclisation qui conduit finalement à un mélange stable contenant :

- 15 mol% de B,B',B"-tris(méthylamino)-N,N',N"-triméthylborazine ($NHCH_3BNCH_3)_3$



- 85 mol% d'aminoborane $B(NHCH_3)_3$



Ce produit a été utilisé pour imprégner les mélanges de poudres préparés à St-Etienne. Ce mélange homogène a ensuite été pyrolysé à 700°C pour l'échantillon III ou à 1050 °C pour les échantillons II et IV (15°.h^{-1} jusqu'à 400°C et 40°.h^{-1} jusqu'à 1000°C) sous flux d' ammoniac (0.1 l.h^{-1}). La poudre blanche résiduelle a été introduite dans des matrices de graphite sous boîte à gants, puis pressée uniaxialement dans les conditions décrites précédemment.

Le rendement céramique théorique du précurseur est de 27,51% (Annexe I), un calcul rapide nous conduit à déterminer que l'échantillon II contient 27,7 pds% de BN alors que les échantillons III et IV en contiennent 21,3 pds.% par rapport à Si_3N_4.

Les propriétés de ces échantillons seront comparées avec celles des composites pressés à chaud Si_3N_4-BN (0, 10, 15, 20, 30 pds.% de plaquettes BN avec 5 pds.% Y_2O_3 et 2 pds.% Al_2O_3 comme aides au frittage). Une céramique monolithique de Si_3N_4 sans ajouts comprimée à chaud sert de matériau de référence (I). Toutes les compositions étudiées sont décrites dans le tableau I.6.

Échantillon	I	II	III	IV	BN 0%	BN 10%	BN 15%	BN 20%	BN 21,3%	BN 27,7%	BN 30%
T°C de frittage	1780	1770	1765	1780	1800	1800	1800	1850	calculs	calculs	1830
Si_3N_4 Starck	+	+	+	+	+	+	+	+	Calcul théorique par une règle des mélanges à partir des deux compositions voisines BN20% et BN30%		+
5% Y_2O_3 + 2% Al_2O_3	-	+	-	-	+	+	+	+			+
BN (plaquettes)	-	+	-	-	-	+	+	+			+
BN (précurseur)	-	+ pyrolysé à 1050°C	+ pyrolysé à 700°C	+ pyrolysé à 1050°C	-	-	-	-			-
% total de BN	0%	27,7%	21,3%	21,3%	0%	10%	15%	20%			30%

Tableau I.6 : Compositions des matériaux étudiés.

III- Résultats :

a)- Analyse aux rayons X :

On constate l'absence de pics caractéristiques du BN en particulier en comparaison à BN 20% (figure I.24) ce qui s'expliquerait par le fait que le précurseur a peu ou mal recristallisé. En effet, les mesures, effectuées par la technique des infra-rouges, de F. Guilhon [GUI.] montrent aussi que BN reste sous forme amorphe.

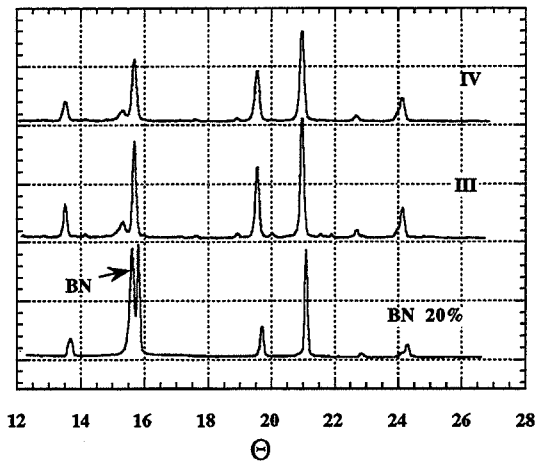


Figure I.24 : Spectrogrammes de diffraction X des échantillons BN 20%, III et IV. Comparaison du pic du BN.

b)- Densité :

Échantillon	I	II	III	IV	BN 0%	BN 10%	BN 15%	BN 20%	BN 21,3%	BN 27,7%	BN 30%
T°C de frittage	1780	1770	1765	1780	1800	1800	1800	1850	calculs	calculs	1830
Densité d'Archimède g/cm^3	3.11	2.91	3.04	3.03	3.23	3.08	2.99	2.95	2.92	2.79	2.74
Densité théorique g/cm^3	3.18	3.02	3.09	3.09	3.29	3.20	3.14	3.10	3.09	3.02	3.00
Porosité en %	2.2	3.6	1.6	1.9	1.8	3.7	4.8	4.8	5.5	7.6	8.7
% total de BN	0%	27,7%	21,3%	21,3%	0%	10%	15%	20%	BN30%		30%

Tableau I.7 : Densités des matériaux étudiés.

Par la suite, nous supposerons que la densité du BN issu du précurseur est la même que celle du BN issu des plaquettes.

Comme précédemment, nous constatons que la densité diminue quand le pourcentage de BN augmente, ce qui est dû à la différence de densité entre Si_3N_4 (d=3.2) et BN (d=2.27). Il est à noter que le précurseur réagit pour donner une phase BN car les densités des échantillons III et IV sont plus faibles que celles de l'échantillon I.

La porosité augmente avec la quantité de plaquettes de BN car BN est inhibiteur de frittage de Si_3N_4. En conséquence, la porosité des échantillons III et IV, qui ne contiennent pas de plaquettes, est bien plus faible que celle attendue BN 21,3%.

Cependant, la porosité des échantillons III et IV est aussi plus faible que celle de I, l'explication pourrait être que le précurseur est un activateur de frittage (ce qui a été confirmé par les courbes de densification du matériau (figure I.25). Ceci est conforté par le fait que la porosité de l'échantillon II est plus faible que celle attendue BN 27,7%.

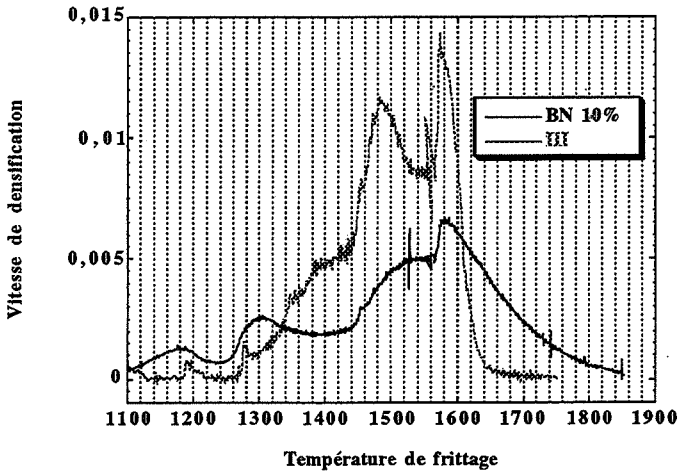


Figure I.25 : Comparaison des courbes de densification des matériaux BN10% et III.

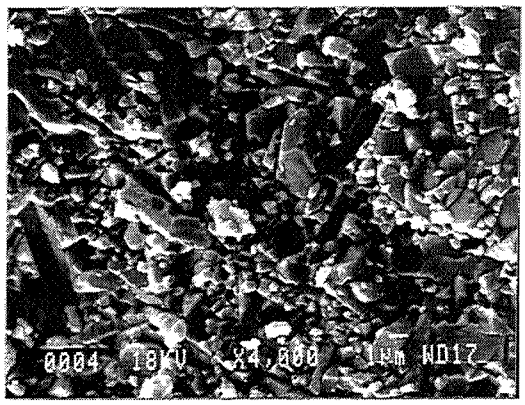
De plus l'échantillon I est plus poreux que BN 0% car il ne contient aucun activateur de frittage ni précurseur ni ajouts oxydes.

La température de pyrolyse ne semble pas affecter la densification du matériau (échantillons III et IV).

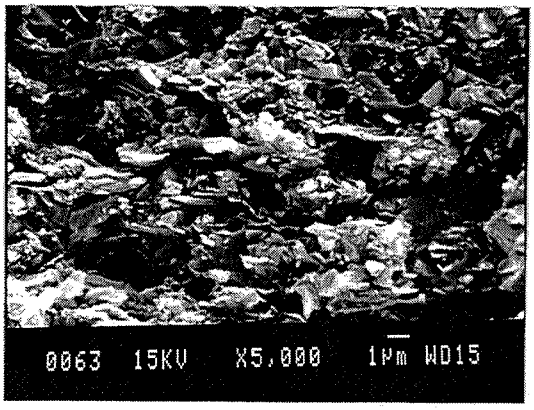
c)- Microstructure :

Nous avons observé les faciès de rupture au microscope électronique à balayage. (Figure I.26).

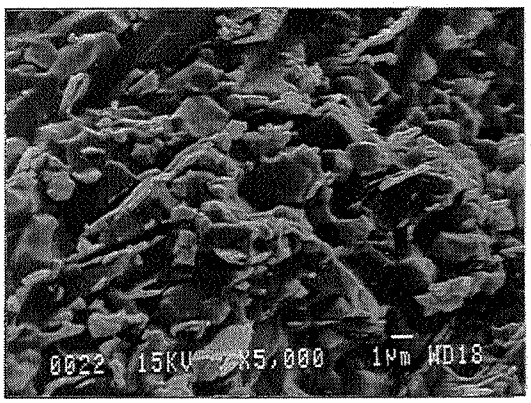
I



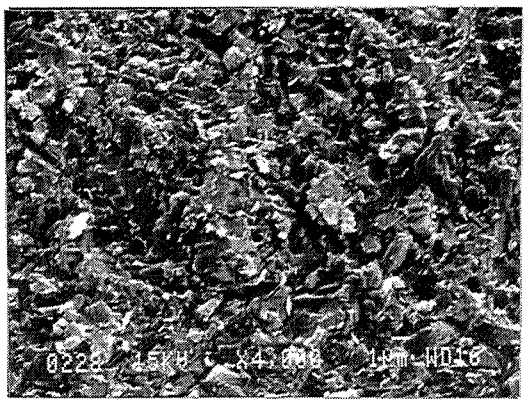
BN 0%



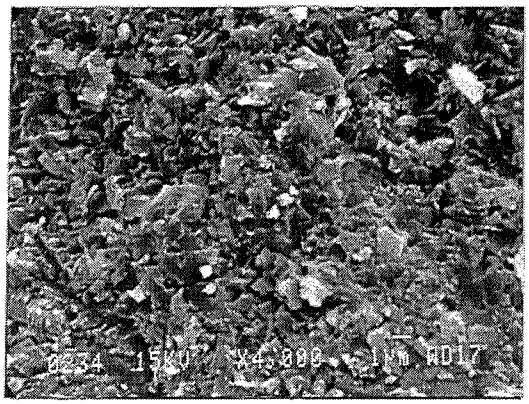
II



BN 10%



III



IV

Figure I.26 : Microstructures des échantillons étudiés.

Nous n'avons pas noté de différence de microstructure entre les échantillons I, III, et IV. Les particules de Si_3N_4 sous forme de bâtonnets sont plus nombreuses mais moins grandes dans ces échantillons que dans l'échantillon BN 0% ce qui est dû à l'absence d'aides au frittage oxydes.

Pour l'échantillon II, les plaquettes de BN visibles proviennent de la poudre de nitrure de bore initiale. Leur nombre est proche de celui de l'échantillon BN 10%. On observe nettement plus de fins débris ou particules claires. L'orientation des plaquettes reste pourtant très nette.

Les plaquettes de BN ne sont pas visibles pour les échantillons III et IV.

IV- Conclusion :

A l'issue de ces expériences, nous avons constaté :

- le nitrure de bore, formé à partir du TMB, bien que présent n'est pas cristallisé, ce qui a l'avantage de supprimer l'orientation du matériau causée par la forme de BN en plaquettes et pourrait améliorer la résistance à la rupture du matériau (voir chapitre III).

- les échantillons sont plus denses que leurs homologues obtenus à partir du mélange de poudres.

- en l'absence d'ajouts de frittage Y_2O_3 et Al_2O_3 , le précurseur a un rôle activateur.

- il n'y a pas de différences entre les échantillons issus des deux températures de pyrolyse du précurseur 700 et 1050°C.

D- CONCLUSION :

La recherche de matériaux utilisables pour des applications "hautes températures" a conduit au développement du nitrure de silicium pressé à chaud (HPSN). Ce matériau possède les caractéristiques mécaniques requises, mais la technique d'élaboration ne convient pas à la production de masse, et ne permet pas la réalisation de pièces de formes complexes. Dans la suite de ce travail, le matériau HPSN et le composite Si_3N_4-BN seront utilisés pour établir les propriétés de référence.

En conséquence des liaisons covalentes prédominantes, les coefficients de diffusion dans Si_3N_4 sont trop lents pour obtenir des matériaux denses par des méthodes de frittage classiques, à température inférieure à la température de décomposition. Une densification complète peut cependant être obtenue par le frittage en phase liquide ; la densification et les transformations de phase ayant lieu à travers un liquide eutectique composé d'ajouts, généralement oxydes, et de Si_3N_4. Les aides au frittage les plus communément utilisées sont : Y_2O_3, MgO, AlN, SiO_2, Al_2O_3, et les oxydes de terre rare.

Les études de ces aides au frittage ont conduit à la découverte d'une nouvelle famille de matériaux, pouvant être frittés sans pression jusqu'à densification complète : la solution solide d'oxydes métalliques dans les nitrures (ou Si-M-O-N).

Références

[ABR.] A. ABREAL
"Propriétés réfractaires des composites céramiques alumine-nitrure de bore"
Thèse en "Sciences et génie des matériaux"
Ecoles Nationales Supérieures des Mines de Saint-Etienne et de Paris.
(1994)

[BON.1] B. BONNETOT, B. FRANGE, F. GUILHON, H. MONGEOT
"Study of Tris(methylamino)borane as a precursor to Boron Nitride".
Main Group Metal Chemistry.
17 (1994), p. 583.

[BON.2] B. BONNETOT, J. ATCHEKZAI, B. FRANGE, F. GUILHON
H. MONGEOT
" Boron Nitride synthesis from aminoboranes and aminoborazines mixtures".
in Proceedings of the 11th Intern. Symposium on Boron, Borides and related Compounds,
edited by Jap. J. of Appl. Phys.
Series **10** (1994), p. 178.

[BON.3] B. BONNETOT, F. GUILHON, J. C. VIALA, H. MONGEOT
"Boron Nitride matrices and coatings obtained from tris(methylamino)borane. Application to the graphite protection against oxidation".
Chem. Mater.
7 (1995), p. 299.

[DOC.] C. DOCHE
"Elaboration et carctérisation de composites Si_3N_4-BN ".
DEA "Sciences et génie des matériaux"
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
Institut National Polytechnique de Grenoble
(1992).

[GOG.] Y.G. GOGOTSI, V.A. LAVRENKO
"The effect of carbide and nitride additives on the oxidation resistance of silicon nitride ceramics".
High Temperature Technology.
6, n° 2, (1988), p. 79-87.

[GUI.] F. GUILHON
"Obtention de nitrure de bore par pyrolyse de nouveaux précurseurs moléculaires".
Thèse "Sciences des matériaux et des surfaces"
Université Claude Bernard (Lyon)
N° 255-93 (1993)

[HAM.] S. HAMPSHIRE
"Engineering properties of nitrides".
Engineered Materials Handbook. Ceramics and glasses.
edited by ASM International. Materials Park Ohio.
4, (1992), p. 812-820.

[HIR.] T. HIRAI, H. GOTO, T. SAKAI
"Preparation of amorphous Si_3N_4-BN composite by chemical vapor deposition".
Materials Science Research.
ed. by R.F. Davis et al. Plenum press New-York.
17, (1984), p. 347-358.

[HOF.1] M.J. HOFFMANN, P.F.BECHER, G. PETZOW
"Silicon nitride 93".
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
Stuttgart, October 4-6 1993.
Key Engineering Materials.
edited by Trans. Tech. Publications. Switzerland.
89-91, (1994).

[HOF.2] M.J. HOFFMANN, G. PETZOW
"Tailoring of mechanical properties of silicon nitride ceramics".
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
edited by Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
(1994).

[ISO.] K. ISOMURA, T. FUKUDA, K. OGASAHARA, T. FUNAHASHI, R.UCHIMURA
"Machinable Si_3N_4-BN composite ceramics with high thermal shock resistance, high corrosion resistance"
UNITECR'89 PROCEEDINGS
edited by L. S. Trostel.
Journal of the American Ceramic Society.
(1989), p. 624-834.

[IWA.] M. IWASA, S. KAKIUCHI
"Mechanical and tribological properties of Si_3N_4-BN composite ceramics".
Japan Ceramic Society.
93, n° 10, (1985), p. 661-665.

[LAN.] H. LANGE, G. WOTTING, G. WINTER
"Silicon nitride - From powder analysis to ceramic materials."
Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
30, (1991), p. 1579-1597.

[LIP.] A. LIPP, K.A. SCHWETZ, K. HUNOLD
"Hexagonal boron nitride : fabrication, properties and applications."
Journal of the European Ceramic Society.
5, (1989), p. 3-9.

[LUT.] E.H. LUTZ, M.V. SWAIN
"Fracture toughness and thermal shock behavior of Silicon Nitride-Boron Nitride ceramics".
Journal of the American Ceramic Society.
75, n°1, (1992), p. 67-70.

[MAZ.] K.S. MAZDIYASNI, R. RUH
"High/low modulus Si_3N_4-BN composite for improved electrical and thermal shock behavior".
Journal of the American Ceramic Society.
64, n° 7, (1981), p. 415-419.

[MIE.] D.M. MIEKOWSKI, W.A. SANDERS
"Hot isostatic pressing of silicon nitride with boron nitride, boron carbide and carbon additions".
Journal of the American Ceramic Society.
72, n° 5, (1989), p. 840-843.

[MUK.] A.K. MUKHOPADHYAY, D. CHAKRABORTY
"Influence of some parameters on the strength and fracture toughness of reaction-bonded Silicon Nitride composites".
Materials Science and Engineering A.
122, n° 2, (1989), p. 173-182.

[NAR.] C. K. NARULA, R. SCHAEFFER, R.T. PAINE
"Synthesis of Boron Nitride ceramics from Poly(borazinylamine) Precursors"
Journal of the American Ceramic Society.
109 (1987), p. 5556.

[NII.] K. NIIHARA, L.D. BENSTEN, D.P.H. HASSELMAN, K.S. MAZDIYASNI
"Anisotropy effects in the thermal diffusivity of Si_3N_4-BN composites".
Communication of the American Ceramic Society.
C-117, sept. (1981).

[PAG.] R.A. PAGE, C.R. BLANCHARD-ARDID, W. WEI
"Effect of particulate additions on the contact damage resistance of hot-pressed Si_3N_4".
Journal of Materials Science.
23, n° 3, (1988), p. 946-957.

[PAI.] R.T. PAINE, C. K. NARULA
"Synthetic routes to Boron Nitride."
Chem. Rev.
30 (1990) 71.

[PAI.2] R.T. PAINE, L. G. SNEDDON
"Borazine-based polymers close in on commercial performance."
Chemtech (July 1994).
American Chemical Society.
(1994), p. 29-37.

[POP.] P.POPPER
"Applications of silicon nitride".
Key Engineering Materials.
edited by Trans. Tech. Publications. Switzerland.
89-91, (1994), p. 719-724.

[RIC.] R.W. RICE
"Capabilities and design issues for emerging tough ceramics".
Ceramic Bulletin.
63, n°2, (1984), p. 12-20.

[RIE.] R. RIEDEL
"From molecules to materials - A novel route for the synthesis of advanced ceramics".
Naturwissenschaften
82, (1995), p. 256-262.

[RIL.] F. RILEY
"Silicon nitride. A review".
Ceramic Technology International.
edited by Ian Birky. Sterling Publications Limited. (London & Hong-Kong).
(1993), p. 55-58.

[SCH.] W. R. SCHMIDT, W. J. HURLEY Jr., V. SUKUMAR, R. H. DOREMUS, L. V. INTERRANTE
"Polymer-derived Si_3N_4-BN composites"
in Proceedings of Mater. Res. Soc. Symp.
171 (1990) 79.

[SIN.] W. SINCLAIR, H. SIMMONS.
"Microstructure and thermal shock behaviour of BN composites"
Journal of Materials Science Letters.
6 (1987) p. 627-629.

[SUG.] K. SUGIYAMA, Y. OHSAWA
"Consolidation of Si_3N_4 powder-preform by infiltration of BN using the pulse CVI process".
Journal of Materials Science Letters.
7, (1988), p. 1221-1224.

[WOY.] M. WOYDT
"Ceramic-ceramic composites for dry sliding inclosed tribosystems."
American Ceramic Society Bulletin.
72, n° 1, (1993), p. 66-67.

[WYN.] K. J. WYNNE, R. W. RICE
"Ceramics via polymer pyrolysis."
Ann. Rev. Mater. Sci.
14 (1984), p. 297-334.

[YOS.] H. YOSHIHARA, A. ONODERA, K. SUITO, H. NAKAE, Y. MATSUNAMI, T. HIRAI
"Behaviour of B-N-Si under high pressure and high temperature."
Journal of Materials Science.
25, n° 11, (1990), p. 4595-4603.

[ZIE.] G. ZIEGLER, J. HEINRICH, G. WÖTTING
"Review. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride."
Journal of material science
22, (1987), p. 3041-3086.

Chapitre II

SiAlON, SiAlON-BN :

le frittage naturel

A- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES :

I- L' oxynitrure de silicium et d'aluminium ou SiAlON :

Comme pour Si_3N_4, nous nous contenterons de quelques rappels et nous renverrons le lecteur intéressé aux nombreuses revues sur le sujet.

Et tout d'abord, nous citerons les articles du "père" des SiAlONs : K. H. Jack [JAC. 1 à 6] qui a mis en évidence leur existence en Angleterre en 1972, en même temps qu' Y. Oyama [OYA.] au Japon. D'autres revues [ARR.], [HAM. 1 et 2], [WEI.], [PET.], [THO.] ont aussi été publiées. Nous n'oublierons pas celles très complètes de T. Ekström [EKS. 1 à 3] et la thèse d' E. Kasprzak [KAS.].

a)- Introduction :

Il est bien connu que la structure cristalline ß-Si_3N_4 peut accommoder jusqu'à au moins 60 pds.% d'Al_2O_3. Ainsi, les Sialons sont une série de composés oxynitrure d'Aluminium et de Silicium, résultant de la substitution à l'intérieur de la cellule unitaire ß-Si_3N_4 des sites atomiques Si^{4+} par Al^{3+}, et des sites N^{3-} par O^{2-} avec seulement une petite augmentation des paramètres de la maille hexagonale. Le degré de substitution est représenté par le nombre z dans $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$.

L'addition d'aides au frittage résulte en la formation d'une phase de joint de grain amorphe, limitant les propriétés mécaniques des matériaux basés sur Si_3N_4 aux températures élevées. Le développement de ces céramiques polycristallines avec de bonnes propriétés mécaniques dépendra non seulement des propriétés intrinsèques des nouvelles phases cristallines mais aussi de la taille de grain, de la morphologie et de la distribution des phases secondaires résiduelles.

La phase ß-$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, grâce à sa structure, a des propriétés physiques et mécaniques proches de ß-Si_3N_4 ; mais chimiquement elle est plus proche du comportement de Al_2O_3. C'est ainsi que le SiAlON présente une meilleure résistance à l'oxydation que Si_3N_4.

b)- Le diagramme de phase :

Les matériaux SiAlONs sont des dérivés isomorphes de Si_3N_4. Ils sont obtenus à partir d'un mélange de poudres Si_3N_4, Al_2O_3 , SiO_2 , AlN. Le frittage se fait entre 1550° et 2000°C.

Toutes les observations réalisées jusqu'à présent ont montré que l'on pouvait considérer le système Si_3N_4-Al_2O_3-SiO_2-AlN comme un système quasi-ternaire. Il peut donc être représenté dans un plan à une température donnée ; on suppose que toute réaction entre composés situés dans le plan conduit à un mélange de produits eux-mêmes situés dans ce plan. (Figure II.1). (Annexe II).

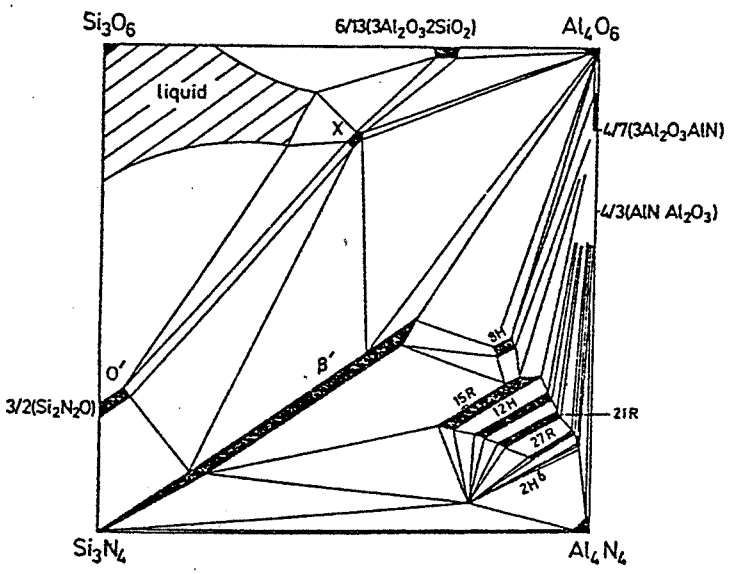


Figure II.1 : Diagramme de phase Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 - SiO_2 à 1700°C. [JAC.5].

Sur ce diagramme, quand on se déplace de la gauche vers la droite, $3Si^{4+}$ sont graduellement remplacés par $4Al^{3+}$ et du bas vers le haut $4N^{3-}$ sont remplacés par $6O^{2-}$. Chaque phase s'étend le long d'un axe où le rapport (M/X) entre atomes métalliques M (Al et Si) et non métalliques X (N et O) est constant. En effet, cela est contrôlé par les similarités et les différences de longueur de liaison :

Si-N (0,175nm) = Al-O (0,175nm)

Al-N (0,187nm) ≠ Si-O (0,162nm)

Ainsi, une extension le long de la direction de rapport (M/X) constant apparaît quand Si-N est remplacé par Al-O, mais, perpendiculairement à celle-ci, lorsque Al-N sera remplacé par Si-O, il y aura un petit domaine d'homogénéité de phase.

Ces diagrammes, donnés pour une température fixée, ne représentent pas nécessairement un équilibre thermodynamique.

c)- Les différents SiAlONs :

Le ß Sialon a une structure semblable à celle de ß Si_3N_4, où Si-N est substitué par Al-O. Le domaine d'existence de cette phase n'est pas limité à l'axe Si_3N_4-Al_2O_3 ou Si_3N_4-Al_3O_3N, mais s'étend à toute une région entre ces limites, le long de l'axe Si_3N_4-4/3(AlN.Al_2O_3), avec un accroissement linéaire des paramètres de maille de ß Si_3N_4 lorsque les concentrations en Al et O augmentent. (voir Annexe III).

Le α Sialon est une solution solide isostructurale de α Si_3N_4. Comme pour le ß Sialon, on a substitution de Si-N par Al-O mais aussi par Al-N. La neutralité électrique est préservée par la présence de cations métalliques (Li, Mg, Ca, Y, terres rares sauf La, Ce, Pr et Eu) en interstice dans la structure. Deux mécanismes de substitution peuvent jouer ; le premier est similaire à celui du ß Sialon avec n (Si + N) remplacés par n (Al + O) ; le second mécanisme est plutôt le remplacement de pm Si^{4+} par pm Al^{3+}, la balance électronique étant assurée par l'incorporation de m Me^{p+}. Le α Sialon a été plus profondément étudié dans le système YSiAlON.

La structure Si_2N_2O est reliée à la fois à SiO_2 et Si_3N_4. Si_2N_2O est construit à partir de tétraèdres SiN_3O qui sont liés ensemble pour former un réseau tridimensionnel. Le O' Sialon est le produit de la substitution de Si-N par Al-O dans l'oxynitrure de silicium Si_2N_2O, il a la même structure cristallographique. Cette phase s'étend selon l'axe Si_2N_2O-Al_2O_3 . Dans cette structure, tous les atomes d'oxygène sont connectés à deux atomes de silicium, comme dans la silice et les atomes d'azote et de silicium sont respectivement tri et quadricoordonnés, comme dans Si_3N_4.

La phase X, $Si_4Al_4O_{11}N_2$, apparaît comme constituant mineur lors de la production de ß-Sialons pour les hauts taux de substitution (phase O' pour les faibles). A 1760°C, le domaine adjacent à la phase ß du côté riche en SiO_2 est constitué de ß+ liquide. Cette phase liquide contribue à la densification lors du frittage et donne lors de la densification un mélange ß + X. La quantité de phase X (ou de phase O') augmente avec la teneur en Al_2O_3 et la température de frittage. La teneur en phase vitreuse au niveau des joints de grains augmente aussi. La présence de cette phase est néfaste aux propriétés du ß-Sialon. Un contrôle rigoureux du mélange de départ, en augmentant la teneur en AlN dans les mélanges Si_3N_4-AlN-SiO_2 ou Si_3N_4-AlN-Al_2O_3, permet de diminuer (voire de supprimer) la quantité de seconde phase, au détriment de la densification qui nécessite alors l'utilisation d'ajouts oxydes métalliques réfractaires, (MgO, Y_2O_3, ZrO_2 , CeO, CaO).

Les spectres de rayons X de la phase X ne sont pas toujours les mêmes et deux formes différentes low-X et high-X peuvent être distinguées. High-X, formé pour des compositions plus riches en silice, est un mélange de low-X et de verre. Structurellement, low-X est un super réseau de high-X, le paramètre de maille b de high-X est trois fois inférieur à celui de low-X.

Les polytypoïdes SiAlON sont des phases de compositions intermédiaires entre AlN et les ß Sialons. Ces phases sont des polytypes de type AlN contenant un excès d'atomes métalliques. Chaque polytype a un rapport M/X spécifique. leur structure est directement reliée à leur composition M_mX_{m+1} où M = Si + Al, X = N + O, m = 4, 5, 6, 7, 9, 11. Ces structures sont soit hexagonales, soit rhomboédriques ; elles possèdent un paramètre a semblable et diffèrent par leur paramètre c. Ces différences de compositions et de dimension de maille font que ces phases ne sont pas des polytypes ; cela a conduit à la dénomination de polytypoïdes.

Ces phases ont des structures basées sur celle de la wurtzite AlN. Selon l'axe c, leur structure consiste en n couches où n représente le nombre du symbole de Ramsdell. Dans les polytypoïdes rhomboédriques (nR), n est divisible par trois. Tous les blocs de n/3 couches sont identiques et sont décalés du bloc précédent d'une translation (2/3, 1/3, 1/3). Pour les polytypoïdes hexagonaux (nH), on a deux blocs contenant chacun n/2 couches. Ces blocs sont identiques et symétriques par rapport au plan de glissement c.

Des cations métalliques (Be, Mg,...) peuvent être incorporés dans ces structures à condition que la neutralité électrique et le rapport M/X soient respectés.

Les polytypoïdes SiAlONs ont été utilisés en remplacement de l'AlN pour la fabrication commerciale de ß-SiAlON. Ils évitent les problèmes d'hydrolyse rencontrés quand AlN est utilisé.

d)- Le système MeSiAlON :

Des additions d'un autre oxyde (ou nitrure) métallique étendront le diagramme de phase SiAlON en un système à 5 composants Me-Si-Al-O-N. De tels systèmes quinaires, peuvent être représentés (Figure II.2) par une double pyramide triangulaire dont les trois sommets équatoriaux sont occupés par les cations et les deux pôles par les anions N^{3-} et O^{2-}. Chacun des composés binaires (oxyde ou nitrure) est situé sur les arêtes qui convergent vers les deux pôles. Le domaine général des compositions peut alors se réduire à un prisme triangulaire droit inscrit dans la double pyramide.

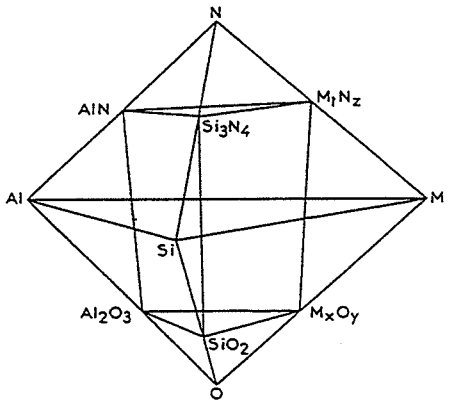


Figure II.2: Représentation du système quinaire Me-Si-Al-O-N.

Une voie pratique d'illustration est le prisme de Jänecke (Figure II.3) qui décrit schématiquement les positions des phases Sialons dans le système MeSiAlON. Avec les restrictions de valence et d'électroneutralité, le nombre de variables est diminué à un. Le système peut être représenté dans un espace tridimensionnel comme un système quasiquaternaire qui contient :

- six composés (les sommets du prisme constitués respectivement des trois oxydes et des trois nitrures),
- neuf sous systèmes binaires (les arêtes),
- deux sous systèmes ternaires (les bases triangulaires représentant les diagrammes pseudoternaires M-Si-Al-O et M-Si-Al-N),
- trois systèmes quaternaires réciproques (les faces carrées Si-Al-O-N, M-Si-O-N, et M-Al-O-N),
- les compositions quinaires étant situées à l'intérieur du prisme.

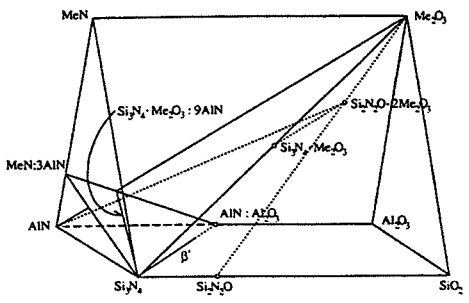


Figure II.3 : Représentation schématique du prisme de Jänecke du système Me-Si-Al-O-N

Dans un tel volume de composition toutes les phases solides ou liquides d'intérêt pour le développement de la plupart des céramiques basées sur Si_3N_4 peuvent être représentées.

La région de phase de α Sialon a une extension bidimensionnelle dans le plan Si_3N_4 - 4/3($AlN.Al_2O_3$) - MeN.3AlN du diagramme de phase MeSiAlON. Le ß SiAlON s'étend le long d'une ligne Si_3N_4 - 4/3($AlN.Al_2O_3$) et tombe ainsi sur un bord du plan mentionné ci-dessus.

La phase ß SiAlON est obtenue à partir de Si_3N_4 et Al_2O_3 en présence d'AlN. D'autres matériaux peuvent être envisagés pour obtenir une solution solide de type ß (avec M/X = 3/4). Jack [JAC. 3-4] a montré l'existence de telles solutions solides pour chacun des systèmes Si_3N_4-Al_2O_3-Be_2SiO_4, Si_3N_4-Al_2O_3-Li_2O, Si_3N_4-Al_2O_3-MgO. L'oxyde d'yttrium conduit lui-aussi à la formation d'un ß SiAlON dont la résistance mécanique à température ambiante est excellente.

On peut conclure que les spinelles réagiront pour donner des phases ß lorsque un composant du spinelle existe en coordination tétraèdrique. Ainsi, Zn, Cu, Fe II, etc..., produiront des sialons lorsqu'ils seront introduits à travers le spinelle approprié.

Les systèmes Y-SiAlONs ou SiAlYONs :

Y_2O_3 est un des ajouts oxyde les plus efficaces car un verre réfractaire se forme. C'est aussi le cas avec les oxydes de métaux de terre rare. Des additions de cet oxyde étendront le diagramme de phase à un système à 5 composants YSiAlON. Ces relations de phase dans le système YSiAlON sont schématiquement montrées dans le prisme de Jänecke. (Figure II.4). Les équivalents dans le prisme de Jänecke sont définis à partir des équations suivantes :

$$Al_{eq.} = 3Al_{at.} / (3Al_{at.} + 3Y_{at.} + 4Si_{at.})$$
$$Y_{eq.} = 3Y_{at.} / (3Al_{at.} + 3Y_{at.} + 4Si_{at.})$$
$$Si_{eq.} = 1 - Al_{eq.} - Y_{eq.}$$
$$O_{eq.} = 2O_{at.} / (2O_{at.} + 3N_{at.})$$
$$N_{eq.} = 1 - O_{eq.}$$

Il peut être montré que chaque point du prisme de Jänecke peut être décrit par la formule (voir annexe II) :

$$Si_{3(1-Al_{eq.}-Me_{eq.})}Al_{4Al_{eq.}}Y_{4Y_{eq.}}O_{6O_{eq.}}N_{4(1-O_{eq.})}$$
$$\text{avec } 0 \leq 1-Al_{eq.}-Y_{eq.} \leq 1$$

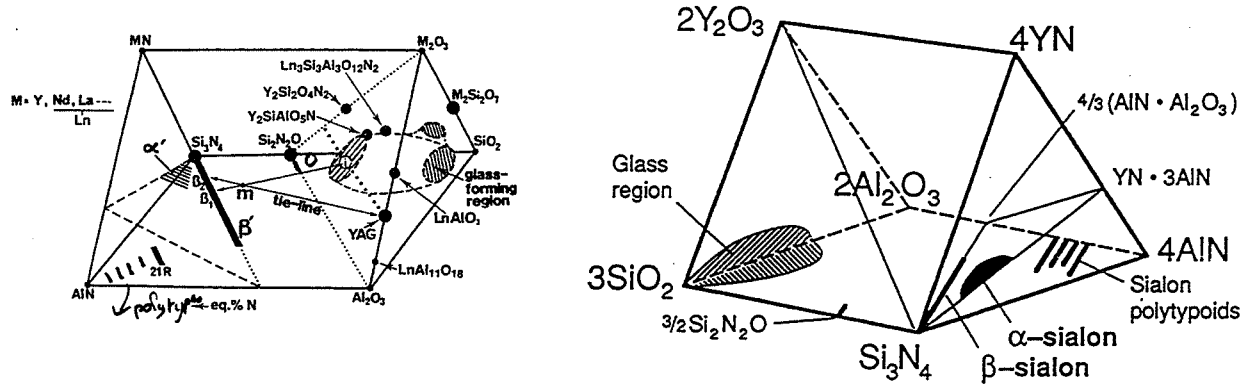


Figure II.4 : Représentation schématique du prisme de Jänecke du système Y-Si-Al-O-N [LEW.], [EKS.]

L' yttrium ne pouvant pas être incorporé dans la structure ß- Si_3N_4, il en résulte un matériau multiphasé.

Les différentes phases (voir annexe 3) qui apparaissent sur la représentation schématique du système Y-Si-Al-O-N peuvent être séparées en deux groupes : les phases cristallisées et les phases vitreuses.

1)- Les phases cristallisées :

* Pour les compositions quinaires les phases rencontrées sont du type α-Sialon $Y_xSi_{(12-4,5x)}Al_{4,5x}O_{1,5x}N_{(16-1,5x)}$ $(0,1 \leq x \leq 0,9)$. On a remplacement partiel de Si^{4+} par Al^{3+}. La compensation de charge se fait par addition du cation Y^{3+} en interstice dans la structure(Si,Al)-N. Y^{3+} n'a pas de coordination tétraèdrique et ne peut pas devenir un cation du réseau mais seulement agir comme un cation de modification.

* Cependant comme cation de modification et d'équilibre de charge, il donne lieu à différents nouveaux types d'oxynitrides, quatre phases quaternaires ont été identifiées :
- Une N-melilite contenant de l'azote $Y_2O_3.Si_3N_4$ qui, en termes structuraux, s'écrira $Y_2Si(Si_2O_3N_4)$.
- Une N-apatite azotée $Y_5(SiO_4)_3N$ (phase H).

- Une phase cuspidine (encore appelée wohlerite ou YAM) (phase J) $Y_4Si_2O_7N_2$, qui est isostructurale de l'aluminate d'yttrium $Y_4Al_2O_9$, avec laquelle elle forme une région de solution solide complète.
- Une N-α-wollastonite azotée $YSiO_2N$ (phase K).

* Les seuls composés ternaires, cristallisés sont situés sur les arêtes du prisme.
- Dans le système Y-Al-Si-N, ils sont tous dans le système binaire YN-Si_3N_4 et prennent la forme $Y_6Si_3N_{10}$, $Y_2Si_3N_6$, YSi_3N_5.
- Dans le système Y-Al-Si-O, on a des composés de type perovskites $YAlO_3$, disilicates d'yttrium ($Y_2Si_2O_7$ et Y_2SiO_5), et grenat d'yttrium et d'aluminium (ou YAG) $Y_3Al_5O_{12}$.

2)- Les phases vitreuses :

Les phases vitreuses Y-Si-Al-O-N prennent naissance sur la face oxygénée du prisme. Comme l'azote ne favorise pas de telles phases, le volume vitreux se retrécit quand on se rapproche de la phase purement azotée (ils n'existe pas de verres purement azotés). Ces phases vitreuses proviennent de la phase liquide nécessaire au frittage et gouvernent les propriétés des matériaux obtenus.

Cet exemple montre les grandes potentialités de créer des homologues azotés aux phases silicates connues. Dans ce cas, la possibilité de phases quaternaires élimine les impuretés dans Si_3N_4 et rend Y_2O_3 très utile comme agent de densification dans le pressage à chaud. Il existe des phases liquides formées dans les régions riches en silice présente à la surface des grains de Si_3N_4.

e)- Propriétés :

Les différences entre les propriétés intrinsèques des sialons et celle du nitrure de silicium sont faibles : hautes caractéristiques mécaniques à température élevée, décroissantes à partir d'un certain seuil. D'une façon générale, les propriétés rencontrées chez les SiAlONs sont :

- haut point de fusion
- grande dureté (due à une morphologie plutôt équiaxe)
- faible densité
- inertie chimique
- excellente résistance aux chocs thermiques car résistance mécanique élevée, bonne conductivité thermique et faible coefficient de dilatation thermique.

Cependant, la substitution de Si par Al influence indirectement le volume et la composition des phases secondaires qui ont un rôle déterminant, en particulier sur les propriétés à haute température.

Les aides au frittage, en plus de Al_2O_3 et AlN, nécessaires à la bonne densification du matériau, donnent lieu, dans la plupart des cas, à des phases intergranulaires résiduelles dans les matériaux SiAlONs (vitreuses ou cristallines), parce que les constituants de la phase liquide formée aux températures de frittage ne peuvent pas être complètement incorporés dans la structure Si_3N_4. Une conséquence négative de ce résultat est que la plupart des propriétés mécaniques et chimiques des céramiques à haute température sont en fait déterminées par les propriétés de la phase intergranulaire. C'est particulièrement le cas quand la phase est vitreuse (amorphe) et les caractéristiques de la céramique sont rapidement détériorées, à des températures supérieures à celle de la transition vitreuse, où la viscosité du verre décroît de façon significative. Ceci dit, il reste que les SiAlONs possèdent, en général, des caractéristiques de fluage et de résistance à la corrosion supérieures à celles des nitrures obtenus par frittage naturel, à cause d'une moindre présence de phase vitreuse aux joints de grains.

En plus des propriétés mécaniques, les propriétés chimiques à température élevée sont également importantes dans beaucoup d'applications et elles seront aussi affectées par les changements de composition.

Densité théorique ($g.cm^{-3}$)	3,23 - 3,26
Densité	90 - 100% de la densité théorique*
Coefficient de dilatation thermique (20-1500°C) ($10^{-6}.°C^{-1}$)	3,0 - 3,7
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) 25°C	15 - 22
1000°C	2,5
Coefficient de Poisson	0,23
Module de Weibull	8 - 14
Dureté (Vickers, MPa)	1400 - 2000
Module de Young (T amb.) (GPa)	300
Résistance à la flexion (MPa) 25°C	750 - 950
1350°C	300 - 550
Ténacité ($MPa.m^{1/2}$)	6,0 - 8,0
Température maximum d'utilisation (°C)	800-1300
Résistance aux chocs thermiques	ΔT_c = 300 - 550

* La densité théorique dépend du type et de la composition des aides au frittage.

Tableau II.1 : Propriétés des céramiques SiAlON-ß [HAM.2], [VES.].

La phase ß est celle qui a été le plus étudiée. A cause de sa structure, les propriétés mécaniques de la phase ß sont proches de celles de ß-Si_3N_4, mais elle possède un comportement chimique plus proche de Al_2O_3. La résistance à l'oxydation est meilleure que celle de Si_3N_4 probablement parce qu'une couche cohérente de mullite est formée sur la surface. Jack [JAC. 1 à 6] a testé la résistance à la corrosion par les métaux fondus (Al, Cu, Fe pur, fonte) de ce matériau, sans constater d'attaque du réfractaire et le métal reste inaltéré.

Un faible degré de substitution conduit à un matériau constitué de phase ß + phase vitreuse. Dans le cas d'un degré de substitution élevé (diminution du rapport N/O), on a un matériau formé de phase ß + phase intergranulaire cristallisée (YAG). Ces deux types de matériau ont des propriétés différentes. Le matériau "ß + verre" montre une bonne résistance jusqu'à 1000°C. Au-delà, la phase vitreuse conduit à une chute rapide des propriétés. Le matériau "ß + YAG" possède une résistance à l'ambiante inférieure, mais conserve un bon comportement jusqu'à 1400°C (contrainte à la rupture et fluage). Il est donc envisageable d'ajuster ce système en fonction de l'application visée. Quand le taux de substitution augmente, la résistance à l'oxydation est sensiblement accrue. La dureté et la ténacité se dégradent légèrement. Pour un taux variant de 0,25 à 4, la dureté Vickers (HV10) passe de 1700 à 1350, et la ténacité de 3,3 MPa$\sqrt{m}$ à 2,3 MPa$\sqrt{m}$. Mais l'absence de phase vitreuse aux joints de grains permet à ces matériaux de conserver leurs propriétés jusqu'à 1200°C.

La recristallisation de certaines phases peut aussi être obtenue par un traitement thermique post-frittage.

L'emploi, en tant qu'ajout de frittage, de l'oxyde d'yttrium plutôt que de l'oxyde de magnésium améliore les propriétés du sialon : on obtient alors des grains en aiguille (qui augmentent la ténacité) et des phases secondaires plus réfractaires. Certaines peuvent être recristallisées : les propriétés à chaud sont encore augmentées. Cependant, l'utilisation de Y_2O_3 peut conduire à des phases indésirables telles que les oxynitrures de silicium et d'yttrium. Ces dernières doivent être évitées si l'on veut que le matériau conserve son excellente résistance à la corrosion jusqu'à des températures comprises entre 800°C et 1200°C. En effet, l'oxydation de certaines de ces phases s'accompagne d'une augmentation de volume qui engendre des contraintes internes et provoque une fissuration du matériau. De même la dureté s'en trouve affectée surtout à haute température, mais leur contrainte à la rupture est augmentée. Il en est de même pour la ténacité à température ambiante, car les phases vitreuses aux joints de grains constituent des chemins privilégiés pour les fissures. En leur absence les liaisons entre grains sont fortes et les fissures se propagent transgranulairement.

La phase α n'est habituellement pas rencontrée lors de la fabrication de la phase ß. Pour une teneur en aluminium équivalente, les α-Sialons contiennent moins d'oxygène que les ß. On connaît peu de choses sur les propriétés du matériau α-SiAlON pur. La phase α possède une haute dureté et des performances à températures élevées qui en font un matériau d'intérêt pour les applications d'outil de coupe et d'usure. Sa conductivité thermique est bien plus faible que celle des nitrures de silicium.

En faisant varier la composition totale dans le système MeSiAlON, il est possible de faire varier le rapport de phase α SiAlON/(α + ß) SiAlON d'une façon contrôlée et cela donnera jour à une série de matériaux où la dureté et la ténacité pourront être fixées.

Les céramiques O'-Sialon peuvent être intéressantes pour leur résistance à l'oxydation à haute température. Pour des O'-Sialons élaborés avec Y_2O_3, les propriétés suivantes ont été obtenues :

- Module de rupture de l'ordre de 420MPa
- Dureté $1300 < H < 1550$
- Ténacité $3,5 < K_{Ic} < 4 MPa\sqrt{m}$.

La phase X Sialon apparaît comme un constituant mineur lors de la production de ß Sialons et sa quantité augmente avec la teneur en alumine et la température de frittage. La présence de cette phase est néfaste aux propriétés du ß Sialon.

Aucun des autres groupes de Sialon n'a été examiné aussi profondément que ß-Sialons, mais ils n'offrent pas des matériaux potentiellement plus intéressant pour les applications à résistances et températures élevées. Par contre, la région ß + 15R peut présenter de bonnes possibilités car beaucoup de polytypes AlN-sialons tels que le 15R ont une structure en aiguilles, qui, lorsqu'elle est engluée dans une matrice ß ne contenant pas de phases vitreuses provenant des régions riches en SiO_2, peut fournir une microstructure susceptible d'être bénéfique sur les propriétés de ce matériau (la ténacité en particulier).

f)- Applications :

Les céramiques SiAlONs ont été utilisées dans de nombreux cas où les matériaux doivent opérer à des contraintes et des températures élevées. L'idée du développement de ß-SiAlON (nom commercial Syalon) de Vesuvius-Zyalon Ltd (Shirley West Midlands UK) était d'obtenir un matériau aussi bon que Si_3N_4 à un coût moindre. Ce but a été rempli complètement et, de plus, pour certaines applications, les SiAlONs peuvent avoir un potentiel

plus important que Si_3N_4. Un avantage du SiAlON sur Si_3N_4 est que les techniques céramiques conventionelles telles que l'extrusion, le pressage, le coulage en barbotine peuvent être utilisées pour produire des formes complexes, et elles peuvent être frittées près de la densité théorique dans la plupart des atmosphères (azote, argon) à 1600°C.

Quelques exemples sont donnés ci-dessous [WIL.] :

- composants de moteurs (diesel ou pétrole) : chambres de précombustion, soupapes.
- moteurs de turbines à gaz.
- les outils de coupe.
- les pièces de frottement et d'usure (roulements à billes).
- des pièces utilisées en soudage (bouclier, busettes).
- des matrices d'extrusion.
- des matériaux résistant à la corrosion pour la mise en forme des métaux (inserts, busettes de coulée, joints de coulée).

II- Le composite SiAlON - BN :

Très peu d'articles évoquent le composite Sialon-BN et ils sont tous récents (depuis 1987). Ce matériau étant breveté par Vesuvius, la plupart des parutions le concernant émanent de chercheurs de cette entreprise et ont trait à la corrosion par les métaux fondus.

a)- Introduction :

Nous avons déjà vu l'intérêt de Si_3N_4-BN. Les composites Al_2O_3-BN [LEL.], [ABR.] sont aussi utilisés comme réfractaires dans de nombreuses applications. Ils combinent la dureté, la résistance à l'abrasion et la stabilité chimique de Al_2O_3 à l'inertie chimique, la résistance aux chocs thermiques et l'usinabilité de BN. Récemment, A. Shimpo [SHI.] a publié un article sur AlON-BN, montrant ses excellentes propriétés mécaniques à température élevée, sa résistance aux chocs thermiques améliorée par l'ajout de BN, et sa faible vitesse d'érosion dans l'acier fondu.

Les composites Sialons-BN ont été développés pour supprimer les barrières empêchant une application générale des Sialons en sidérurgie. Le BN apporte une conductivité thermique élevée pour améliorer la résistance aux chocs thermiques et un caractère lubrifiant qui augmente le non-collage et le non-mouillage du métal semi-solide sur les parois réfractaires. En fonction du taux de BN, les composites sont plus ou moins usinables, permettant la fabrication de pièces de formes plus complexes à des coûts plus bas. Cependant, BN inhibe la densification, ce qui conduit à une porosité plus élevée et à une résistance mécanique plus faible.

b)- Elaboration :

* Par compression uniaxiale à chaud (HP) à 1800°C pendant 1h, à partir d'un mélange des poudres Sialon et BN. Les échantillons obtenus présentent une porosité apparente de 3% et une densité d = 2,62 g/cm^3. Les auteurs [SIN.] n'ont pas constaté d'interactions entre le BN et le Sialon ; la liaison entre les zones contenant chacune de ces phases semble être mécaniquement faible. Les plaquettes de BN sont orientées perpendiculairement à l'axe de compression à chaud.

* Par frittage sans charge (ou naturel) [HAY.] à 1750°C pendant 6h sous N_2.

- après préréaction de poudres de précurseur Sialon par réduction carbothermale. [HOG.]
- à partir d'un mélange de poudres Si_3N_4, Al_2O_3 , AlN, Y_2O_3, et BN fritté sans charge. [HAY.] (voir Figure II.5 pour la porosité).

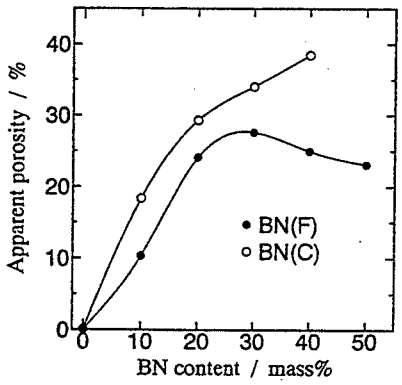


Figure II.5 : Variations de la porosité des céramiques composites SiAlON-BN en fonction de la quantité de BN [HAY.].

c)- Propriétés :

La fraction volumique de BN dans les composites affecte toutes les propriétés physiques, tribologiques et la résistance à la corrosion et à l'érosion. L'augmentation du taux de BN améliore la lubrification et diminue le collage du métal solidifié, toutefois la résistance et la dureté du composite restent raisonnablement élevées. Mais, des quantités plus élevées de BN diminuent aussi la résistance à la corrosion en augmentant la porosité et en permettant la pénétration du métal.

Les propriétés physiques du composite doivent être optimisées en fonction d'un besoin ou d'une application spécifique. [HOG.]

Le tableau II.2 présente les propriétés mécaniques du composite SiAlON-BN fabriqué par Vesuvius.

Densité théorique ($g.cm^{-3}$)		2,84
Coefficient de dilatation thermique (20-1200°C) ($10^{-6}.°C^{-1}$)		3,55
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	20°C	6,5
	800°C	6
Résistance à la flexion (MPa)	20°C	60
	1000°C	30
Température maximum d'utilisation (°C)		1600
Résistance aux chocs thermiques		ΔTC = 600-800

Tableau II.2 : Propriétés des céramiques SYAlON-BN commerciales (MIX 186) [VES.].

1)- L'anisotropie :

Comme pour les composites Si_3N_4-BN, le frittage par compression à chaud entraîne une orientation préférentielle des plaquettes de BN, avec respect des conditions de compaction dans le Sialon- BN.

2)- Les propriétés mécaniques :

2-1)- Le module de Young et la résistance à la flexion:

Le module de Young et la résistance à la flexion diminuent quand le pourcentage en BN augmente. (Figure II.6, [HAY.]).

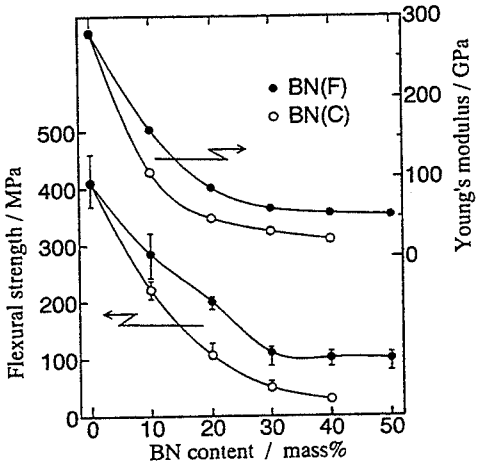


Figure II.6 : Module de Young et résistance à la flexion en fonction du pourcentage de BN [HAY.].

2.2)- La ténacité :

La ténacité chute sous l'effet de l'addition de BN. (Figure II.7, [HAY.])

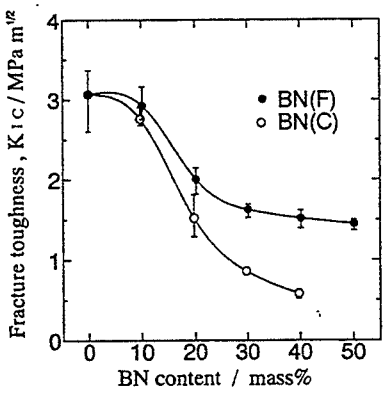


Figure II.7 : Effet de l'addition de BN sur la ténacité [HAY.].

3)- Les propriétés thermiques :

3-1)- Conductivité thermique :

La conductivité thermique varie entre 4 et 6 W/mK dans le cas du composite, il est de 21 pour le sialon pur.

3.2)- Résistance aux chocs thermiques :

La porosité est à la fois favorable et défavorable pour la résistance aux chocs thermiques. En-dessous d'un certain seuil, la porosité augmente la résistance à la propagation des fissures (ténacité) mais diminue la conductivité thermique et la résistance du matériau.

L'excellente résistance aux chocs thermiques des matériaux composites basés sur BN peut être reliée à leur microstructure. Quand une pièce est rapidement chauffée, les grains de BN réagissent par une dilatation anisotrope. Cette dernière, le long de l'axe c, peut être assimilée à une diminution de l'espace entre les plaquettes, et on s'attend donc à une faible dilatation thermique du matériau. En plus de ce mécanisme, les zones de plaquettes de BN fournissent des sites favorables pour la dissipation de l'énergie associée à la croissance de fissures.

d)- Applications :

Les propriétés du composite Sialon-BN doivent être ajustées en fonction de l'application désirée, pour satisfaire à une large utilisation dans le domaine des métaux ferreux et non-ferreux. Comme pour beaucoup de matériaux, les propriétés du composite Sialon peuvent être améliorées, soit en ajustant les propriétés de la phase de matrice, soit en changeant la nature et la liaison des phases entre la matrice et la dispersion, et/ou en changeant la fraction volumique de la phase secondaire.

Les principales pièces fabriquées (figure II.8) sont des joints et des busettes pour la coulée continue de l'acier, des composants de moules de coulage utilisés jusqu'à des températures de 1500°C, des petits creusets pour métaux précieux, des gaines de thermocouple.

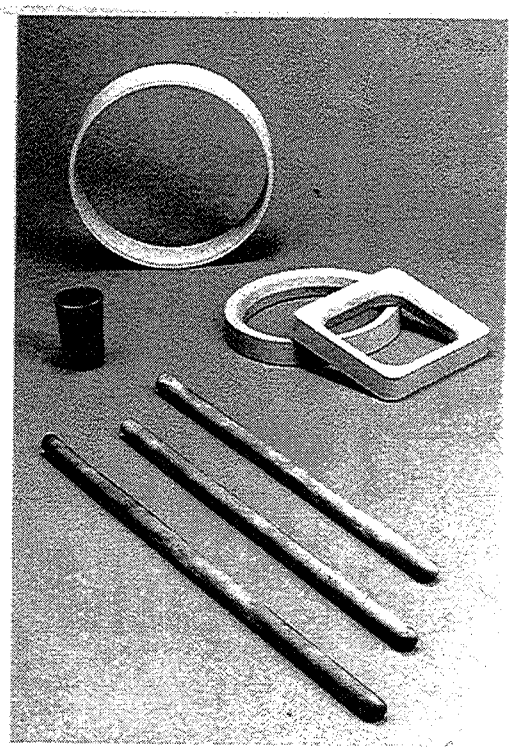


Figure II.8 : Quelques exemples de pièces en Sialon-BN fabriquées par Vesuvius [VES.].

B- ELABORATION :

I- Les matières premières :

Nous avons élaboré le matériau SiAlON et le composite SiAlON-BN.

Le SiAlON commercial, en poudre, prêt à fritter, existe (notamment chez UBE), mais il n'était pas disponible au moment de notre étude. Nous avons donc choisi de partir d'un mélange de poudres : Si_3N_4, Al_2O_3, AlN qui réagiront in situ, ce qui offre l'avantage de pouvoir faire varier le taux de substitution x du SiAlON.

Les poudres d'Al_2O_3, de BN et d'Y_2O_3 utilisées étaient les mêmes que celles citées au chapitre I.

Poudre	**Si_3N_4**	**AlN**	**Nd_2O_3**	**La_2O_3**	**CeO_2**
Désignation	Grade LC10N	Grade B			
Fabricant	Starck	Starck	Meldform metals	Meldform metals	Meldform metals
Pureté	Phase α : 94,9%		99,99%	99,99%	99,99%
Surface spécifique BET	13,8 m^2/g	3,4 m^2/g			
Taille des particules	0,52 µm	1,3 µm			
Densité apparente		0,3234 g/cm^3			
Impuretés	N = 38,71% C = 0,19% O = 1,59% Ca = 60ppm Fe = 150ppm Al = 450ppm	Al balance N = 33,5% C = 0,06% O = 1,65% Fe 0,006% Autres impuretés métalliques < 0,02%	Pr_6O_{11} < 20ppm CeO_2 < 20 ppm Autres terres rares < 50 ppm SiO_2 7 ppm CaO 20 ppm Fe_2O_3 7 ppm PbO < 1 ppm Al_2O_3 90 ppm MgO 3 ppm	Pr_6O_{11} < 10ppm Nd_2O_3< 10 ppm CeO_2 < 10 ppm CaO < 10 ppm Fe_2O_3 < 10 ppm	Mg 10 ppm Si 30 ppm

Tableau II.3 : Caractéristiques des poudres données par le fabricant.

II- Nomenclature des échantillons :

Pour les échantillons étudiés, nous avons voulu faire varier plusieurs paramètres :

a)- Le taux de substitution :

Nous avons préparé 3 types de mélange :

Poudre A : 95 pds.% Si_3N_4 + 5 pds.% Y_2O_3
Poudre B : 61 pds.% Si_3N_4 + 24 pds.% Al_2O_3 + 10 pds.% AlN+5 pds.%Y_2O_3
Poudre C : 31 pds.% Si_3N_4 + 46 pds.% Al_2O_3 + 18 pds.% AlN+5 pds.%Y_2O_3

D'après l'annexe 2, nous pouvons calculer le taux d'équivalents % pour chacun de ces mélanges ainsi que le taux de substitution z dans la formule $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$:

Poudre A :	eq.%Al = 0	eq.%O = 0	eq.%Y = 1,6	z = 0
Poudre B :	eq.%Al = 28,6	eq.%O = 20,6	eq.%Y = 1,8	z = 2,1
Poudre C :	eq.%Al = 59,1	eq.%O = 41,7	eq.%Y = 1,9	z = 4

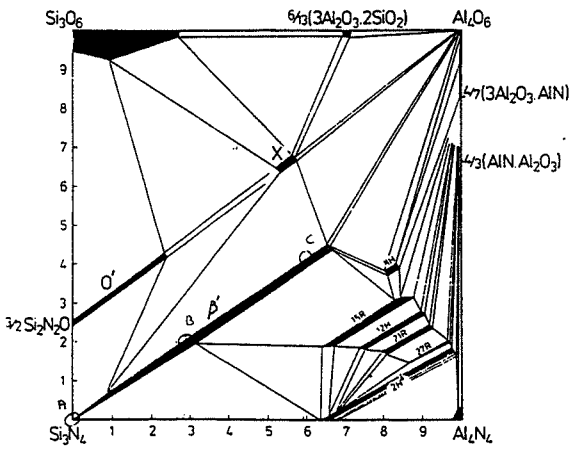


Figure II.9 : position des compositions étudiées dans le diagramme de phase SiAlON.

Remarque :

⇒ le pourcentage d'oxygène des poudres de Si_3N_4 (et d'AlN) n'est pas pris en compte, ainsi, en réalité, les compositions de départ seront légèrement au-dessus des compositions trouvées.

b)- Le composite Sialon-BN :

A chacune des compositions ci-dessus, nous avons ajouté 10 pds.% de BN de façon à obtenir :

Poudre D : Poudre A + 10 pds.% BN
Poudre E : Poudre B + 10 pds.% BN
Poudre F : Poudre C + 10 pds.% BN

c)- Le taux d'aide au frittage :

Pour les compositions B et E, nous avons fixé le taux d'Y_2O_3 à 0, 5, 10 et 15 pds%.

d)- La nature de l'ajout :

Nous avons testé d'autres oxydes de terre rare en remplacement d'Y_2O_3. D'après K. Negita [NEG.] qui a calculé les enthalpies libres de formation de quelques oxydes métalliques, Nd_2O_3, La_2O_3, et CeO_2 devraient être de meilleures aides au frittage que Y_2O_3.

e)- Les conditions de frittage :

Nous avons aussi fait varier la température du palier de frittage (1560, 1660, 1760°C) et la durée de ce palier (1/2 h, 1h, 2h).

f)- Tableau récapitulatif et nomenclatures :

Pour faciliter la lecture ce tableau se trouve aussi en annexe IV sous forme de fiche détachable.

Nom	eq.%Al	z	pds.% ajout	Nature de l'ajout	pds.% BN	Température de frittage	Temps de frittage
A5Y16601	0	0	5	Y_2O_3	0	1660°C	1h
B0Y16601	28,6	2,1	0	-	0	1660°C	1h
B5Y15601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1560°C	1h
B5Y16601/2	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1660°C	1/2h
B5Y16601	**28,6**	**2,1**	**5**	**Y_2O_3**	**0**	**1660°C**	**1h**
B5Y16602	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1660°C	2h
B5Y17601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1760°C	1h
B10Y16601	28,6	2,1	10	Y_2O_3	0	1660°C	1h
B15Y16601	28,6	2,1	15	Y_2O_3	0	1660°C	1h
B5N16601	28,6	2,1	5	Nd_2O_3	0	1660°C	1h
B5C16601	28,6	2,1	5	CeO_2	0	1660°C	1h
B5L16601	28,6	2,1	5	La_2O_3	0	1660°C	1h
C5Y16601	59,1	4	5	Y_2O_3	0	1660°C	1h
D5Y16601	0	0	5	Y_2O_3	10	1660°C	1h
E0Y16601	28,6	2,1	0	-	10	1660°C	1h
E5Y15601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1560°C	1h
E5Y16601/2	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1660°C	1/2h
E5Y16601	**28,6**	**2,1**	**5**	**Y_2O_3**	**10**	**1660°C**	**1h**
E5Y16602	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1660°C	2h
E5Y17601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1760°C	1h
E10Y16601	28,6	2,1	10	Y_2O_3	10	1660°C	1h
E15Y16601	28,6	2,1	15	Y_2O_3	10	1660°C	1h
E5N16601	28,6	2,1	5	Nd_2O_3	10	1660°C	1h
E5C16601	28,6	2,1	5	CeO_2	10	1660°C	1h
E5L16601	28,6	2,1	5	La_2O_3	10	1660°C	1h
F5Y16601	59,1	4	5	Y_2O_3	10	1660°C	1h

Tableau II.4 : Nomenclature des échantillons étudiés

III- Mise en suspension

Nous avons procédé dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre I.

IV- Le frittage des échantillons :

La poudre est placée dans des matrices d'acier et pressée de façon uniaxiale entre 850 et 1700 bars jusqu'à atteindre une densification de 56% de la densité théorique. Nous avons ensuite opéré un pressage isostatique à 4000 bars (400MPa) jusqu'à 63% de la densité théorique.

Nous avons effectué des frittages dans un four à résistance graphite (VAS) avec les caractéristiques suivantes :

- Creuset Al_2O_3
- Lit de poudre 50% Si_3N_4 - 50% BN (pour éviter les changements de composition et de trop grandes pertes de poids)
- atmosphère azote (0,1 MPa)
- vitesse de chauffe 15°C/min
- vitesse de refroidissement 15°C/min
- Température de frittage : 1590, 1660, 1780°C
- Temps de frittage : 30 min, 1h, 2h

V- Analyse aux rayons X :

a)- Les mélanges de poudres :

Nous avons étudié les mélanges aux rayons X. Ils ne contiennent que les constituants de départ, il n'y a donc pas de réaction entre les différentes poudres lors du mélange et l'AlN n'est pas hydrolysé.

L'intensité des pics dépend du pourcentage en poids des poudres de départ. Le nitrure de silicium que nous avons utilisé, possède toujours les deux formes α et β ; mais la quantité de phase α est considérablement plus importante ($I\alpha/\beta$ est très grand).

b)- Les frittés :

1)- Influence du taux de substitution z :

Nous avons calculé l'évolution du paramètre de maille à partir de 5 raies du diffractogramme X : (200), (101), (210), (201), (301), et en appliquant la loi suivante valable pour les mailles hexagonales :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} * \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Nous avons observé, comme montré dans la littérature, que les paramètres de la maille Sialon évoluent linéairement avec le taux de substitution z de $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$. (Figure II.10).

Les équations de droites sont :

$$a = 7{,}570 + 0{,}037 * z$$

$$c = 2{,}904 + 0{,}024 * z$$

alors que T. Ekström [EKS. 1] donne :

$$a = 7{,}603 + 0{,}030 * z$$

$$c = 2{,}907 + 0{,}026 * z$$

la différence peut s'expliquer par un problème de décalage des spectres que nous n'avons pas pu recaler faute d'utilisation d'un étalon interne. Cependant, la concordance reste assez bonne en ce qui concerne le paramètre c.

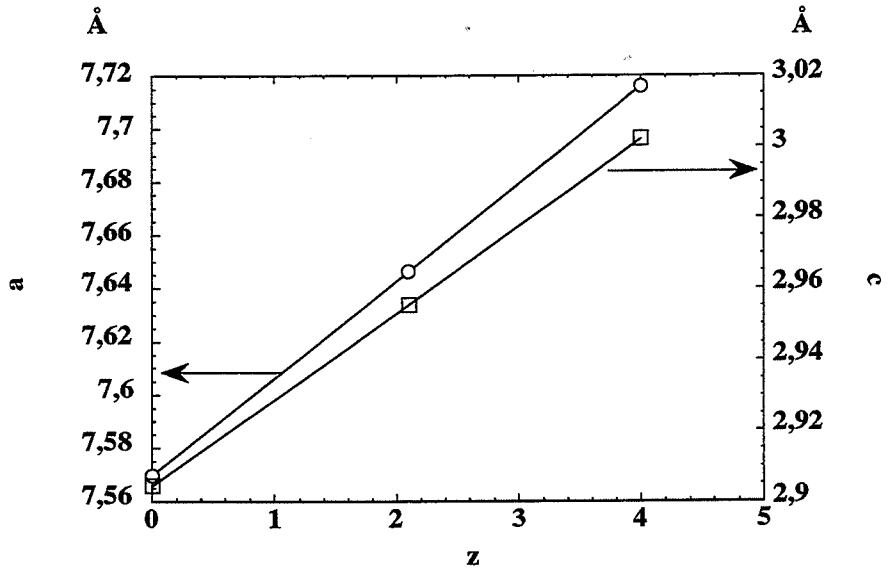


Figure II.10 : Paramètres de maille en fonction de z après un frittage à 1660°C

Les phases présentes après frittage varient aussi en fonction de z (Tableau II.5). En l'absence d'Al_2O_3, la réaction de transformation $\alpha \rightarrow ß$ n'est pas totale, il n'y a pas suffisamment d'aide au frittage. Pour des taux de substitution moyens on obtient le Sialon ß monophasé. Pour des quantités d'Al_2O_3 plus élevées, cette dernière réagit en partie avec l'oxyde d'yttrium pour donner une phase YAG ($Y_3Al_5O_{12}$); la stoechiométrie n'étant plus respectée, l'équilibre est déplacé vers des phases plus riches en Si_3N_4 et en AlN , on a donc

formation de Sialon 15R (voir diagramme de phase). Des résultats similaires, obtenus par compression à chaud, ont été reportés dans la littérature [HWA.]

Nom	Phases présentes	Iα/ß
A5Y16601	Si_3N_4 α Si_3N_4 ß	20 %
B5Y16601	Sialon ß	
C5Y16601	Sialon ß Sialon 15R (traces) YAG (traces) Al_2O_3 (traces)	
D5Y16601	Si_3N_4 α Si_3N_4 ß Melillite (traces) (?) Y_2O_3 (traces) BN	11 %
E5Y16601	Sialon ß BN	
F5Y16601	Sialon ß Sialon 15R (traces) BN Al_2O_3 (traces)	

Tableau II.5 : Phases présentes.

2)- Influence du BN :

Malheureusement, le pic principal du BN (002) est superposé avec le pic (200) de Si_3N_4 ou du Sialon ß. Il n'est possible de détecter sa présence que par un accroissement de ce dernier, les autres pics étant noyés dans le bruit de fond.

Nous n'avons pas constaté la présence de phase résultant de l'interaction de BN avec un autre constituant du système, ce qui montre encore une fois l'inertie de ce composé.

3)- Influence du taux d'aide au frittage :

A taux de Al_2O_3 équivalents, lorsque le pourcentage de Y_2O_3 est important (>5pds.%), les paramètres de maille diminuent et on en conclut que z décroît de même. En effet, il se forme une phase YAG (identifiable pour B15Y16601) qui consomme de l'alumine et donc déplace le Sialon ß vers Si_3N_4 et des z plus faibles (voir figure II.4). De plus, T. Ekström [EKS.1] a montré que l'ajout de 1 pds.% de Y_2O_3 engendre 2 à 3 vol.% de phase vitreuse, quantité qui augmente avec z.

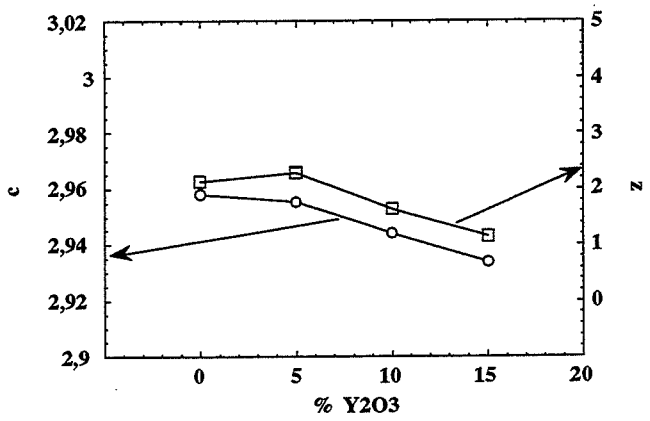


Figure II.11 : Influence du taux d'aide au frittage sur le paramètre de maille c et le taux de substitution z.

4)- Influence de la nature de l'ajout :

On n'observe pas de différence sur les spectres de diffraction lorsqu'on fait varier la nature de l'ajout. Le Sialon ß est seul à apparaître et aucune phase composée de l'ion métallique n'est décelable, il doit être totalement dissous dans des phases vitreuses de joint de grain.

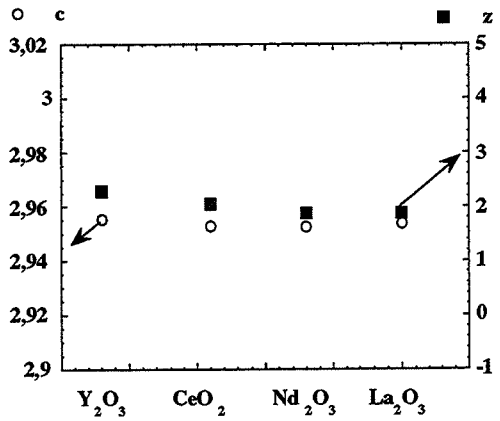


Figure II.12 : Calcul du paramètre de maille c et du taux de substitution z en fonction de la nature des différents ajouts.

5)- Influence des conditions de frittage :

5.1)- Influence de la température de frittage :

La température du palier de frittage n'influe pas sur le taux de substitution du Sialon ß, cependant elle joue sur la composition (voir tableau II.6). Mais nous n'observons que des traces et il est difficile d'en déduire quoi que ce soit.

Nom	Phases présentes	Iα/ß
B5Y15601	Sialon ß YAG (traces) $YAlO_3$ (traces)	
B5Y16601	Sialon ß	
B5Y17601	Sialon ß Sialon 15R (traces)	
E5Y15601	Sialon ß YAG (traces) Si_3N_4 α BN	10 %
E5Y16601	Sialon ß BN	
E5Y17601	Sialon ß Sialon 15R (traces) BN	

Tableau II.6 : Phases présentes.

5.2)- Influence du temps de frittage :

Nom	Phases présentes
B5Y16601/2	Sialon ß YAG (traces) Sialon 15R (traces)
B5Y16601	Sialon ß
B5Y16602	Sialon ß YAG (traces)
E5Y16601/2	Sialon ß BN
E5Y16601	Sialon ß BN
E5Y16602	Sialon ß Sialon 15R (traces) YAG (traces) BN

Tableau II.7 : Phases présentes.

Les remarques sont les mêmes que pour la température de frittage.

VI - La densification :

a)- Introduction :

D'après la littérature [EKS.], la densité de ß-Sialon monophasé peut être calculée comme (3,20 - 0,041z) $g.cm^{-3}$; X-SiAlON a une densité de ≈ 3,01 à 3,05 $g.cm^{-3}$; la densité de O'- Sialon diminuera légèrement par rapport à celle de l'oxynitrure (2,82 $g.cm^{-3}$) ; et celle du Sialon 15R a été mesurée à 3,084 $g.cm^{-3}$. Cependant, il n'est pas possible de faire un calcul fiable de la densité théorique d'une céramique SiAlON avec une composition totale spécifique parce qu'elle contient des phases intergranulaires, et à cause des difficultés de détermination des fractions volumiques moyennes des différentes phases. Pour établir expérimentalement la densité maximum des céramiques SiAlONs, celles-ci doivent être densifiées par HIP.

Les mesures de densité que nous avons effectuées au pycnomètre à hélium, sur les échantillons frittés, varient généralement de la même manière que la densité théorique calculée à partir des poudres. Cependant, elles sont inférieures d'environ 10% pour les Sialons et d'environ 15% pour les composites Sialon-BN. Dans ces cas-là, nous considérerons que ces mesures représentent la densité maximum du matériau. Nous comparerons ces valeurs à celles obtenues par la méthode d'Archimède.

Les pertes de poids avant et après frittage ont aussi été mesurées.

b)- Influence du taux de substitution :

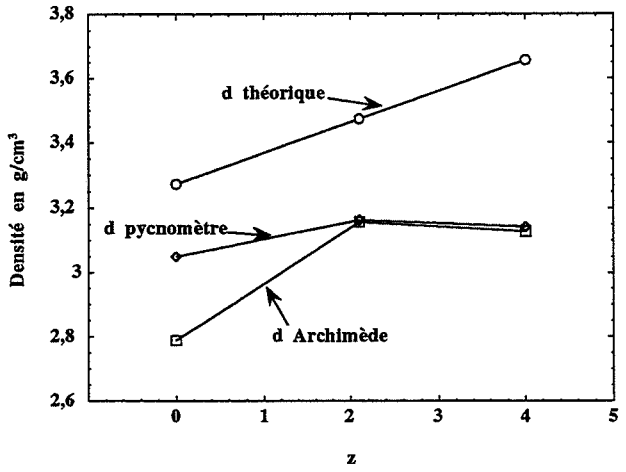


Figure II.13 : Influence du taux de substitution sur la densité des SiAlONs.

La densité théorique est calculée à partir des proportions du mélange des poudres.

La figure II.13 montre que la densité théorique des Sialons augmente avec z, contrairement à la littérature. La densité mesurée croît aussi, puis atteint un palier. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus aux rayons X. En effet, en absence de Al_2O_3 (z=0), le matériau ne contient pas assez d'aides au frittage pour pouvoir se densifier (la transformation α→ß n'est pas totale), la porosité est ouverte. Pour z=2,1, nous sommes en présence de Sialon ß monophasé, toute la porosité est fermée. Il en est de même pour de plus forts taux d'Al_2O_3, mais, dans ce cas-là, l'écart densité théorique-densité mesurée est plus important. Rappelons que ce composé contient d'autres phases de densité plus faible, notamment le Sialon 15R. De plus, ce matériau montre une perte de masse plus importante -2,5% contre -1,5% pour z=2,1.

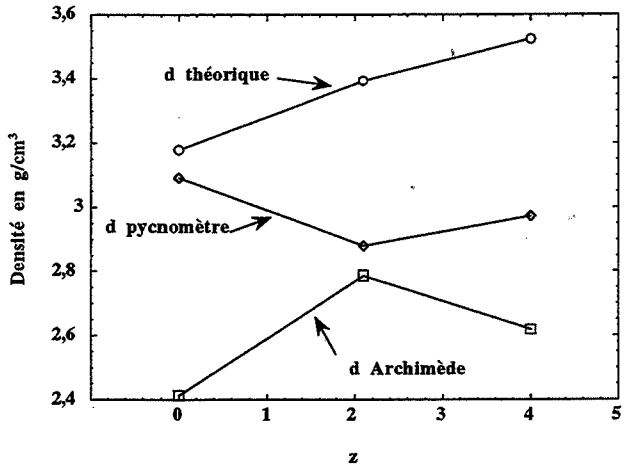


Figure II.14 : Influence du taux de substitution sur la densité du matériau Sialon- BN.

La figure II.14 présente les mêmes résultats en présence de BN. De façon générale, celui-ci diminue toujours la densité du matériau du fait de sa densité plus faible que celle du Sialon et de son caractère inhibiteur de frittage, comme nous l'avons vu au chapitre I. Les phénomènes sont les mêmes que ceux décrits précédemment, quoique plus accentués. La porosité reste toujours ouverte et elle est plus importante quand z=4 : ceci doit être relié au fait que, dans ce cas là, il ne se forme pas de phase YAG. Cette phase intercristalline permet de coller les grains Sialons aux points triples, elle diminue donc la porosité du matériau ; le BN en empêchant le contact entre les grains Sialons, interdit la formation de cette phase et, en conséquence, la densification du matériau. L'absence de cette phase YAG se traduit par une faible perte de masse (-1,9%).

La porosité du matériau (22%) sera encore plus importante lorsqu'il se forme peu de phase liquide z=0.

c)- Influence du taux d'ajout :

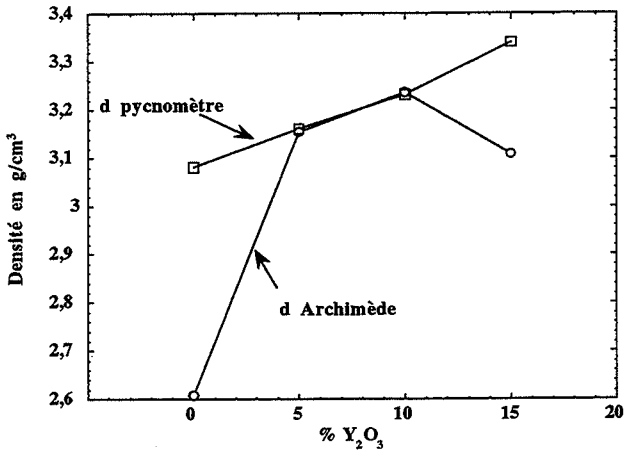


Figure II.15 : Influence du taux d'ajouts sur la densification.

En l'absence de Y_2O_3, le matériau est très poreux ; lorsque la quantité d'aide au frittage augmente, la densité du matériau croît car la densité de Y_2O_3 est importante (5,1 g/cm^3), et la porosité se ferme. Pour des taux importants d'ajout (15 pds.%), la porosité est de nouveau ouverte et macroscopiquement le matériau est très poreux et fissuré. Ceci ne peut s'expliquer par un départ d'espèces gazeuses car la perte de masse (-1,9%) reste du même ordre de grandeur. On constate une présence importante de phase YAG ; si l'on part de la réaction suivante :

$$3\,Y_2O_3 + 5\,Al_2O_3 \rightarrow 2\,Y_3Al_5O_{12}$$

on peut calculer les volumes des différentes mailles à partir des fiches ASTM :

$V_{Y_2O_3} = a^3 = (10{,}604)^3 = 1192{,}4$ Å^3
$V_{Al_2O_3} = a^2c\sqrt{3}/2 = (4{,}758)^2 * 12{,}991 * \sqrt{3}/2 = 254{,}7$ Å^3
$V_{Y_3Al_5O_{12}} = a^3 = (12{,}0089)^3 = 1731{,}8$ Å^3

Un bilan global des volumes donnera :

$$4850{,}7\ \text{Å}^3 \rightarrow 3463{,}6\ \text{Å}^3$$

soit une variation d'environ 30%.

De plus, le coefficient de dilatation thermique du YAG ($8{,}2 \times 10^{-6}$ °C^{-1}) est très supérieur à celui du Sialon-ß ($3{,}3 \times 10^{-6}$ °C^{-1}), ce qui conduit à un retrait beaucoup plus

important de la phase intergranulaire en présence de YAG en engendrant une porosité importante.

Lorsque le taux de Y_2O_3 est élevé, il se forme beaucoup de phase YAG qui, en cristallisant, engendre un taux de porosité tel que les pores communiquent entre eux et le matériau présente des fissures macroscopiques.

En présence de BN (figure II.16), ce phénomène n'apparait pas, mais la quantité de phase YAG formée est moitié moins importante que pour B15Y16601 (mesuré par l'intensité des pics de rayons X), car le BN empêche les contacts entre grains de Sialons.

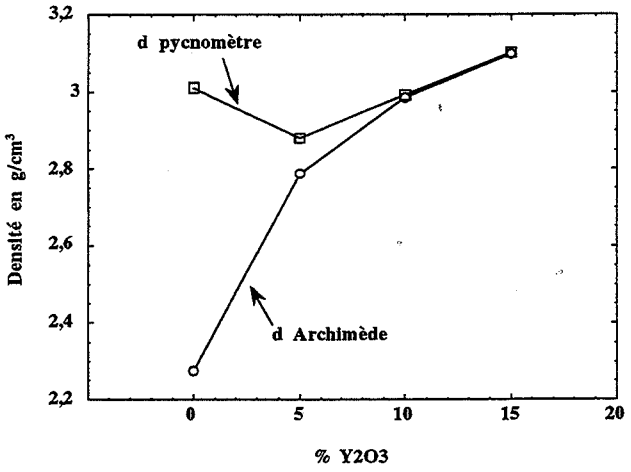


Figure II.16 : Influence du taux d'ajout sur la densité du composite Sialon-BN.

d)- Influence de la nature de l'ajout :

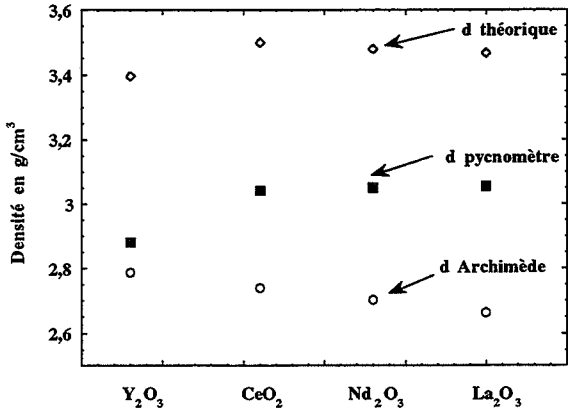


Figure II.17 : Influence de la nature de l'ajout sur la densité du composite Sialon-BN.

Nous n'avons pas observé de différences de densification en fonction de la nature de l'ajout de frittage : pour les matériaux Sialon la porosité est fermée. Cependant, en présence de BN (figure II.17), la porosité est ouverte et elle semble plus importante pour CeO_2, Nd_2O_3 et La_2O_3 que pour Y_2O_3. Le départ de matière est deux fois plus faible en présence de Y_2O_3 (-1,5%) que pour les autres ajouts (-3%), la perte de masse allant jusqu'à -3,7% pour l'échantillon B5L16601. N. Hirosaki [HIR.] a obtenu des résultats similaires. Il explique que les oxydes métalliques ont des points de fusion variables : 1690°C pour CeO_2, 2272°C pour Nd_2O_3, et 2350°C pour La_2O_3 ; l'eutectique du système M_2O_3 - SiO_2 se trouvera aàune température d'autant plus élevée que la température de fusion de M_2O_3 sera plus grande, et, en conséquence, la température de formation du liquide dans le système M_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4 sera repoussée vers de plus hautes températures, augmentant ainsi la température de frittage pour laquelle le matériau sera totalement dense.

e)- Influence des conditions de frittage :

1)- Influence de la température :

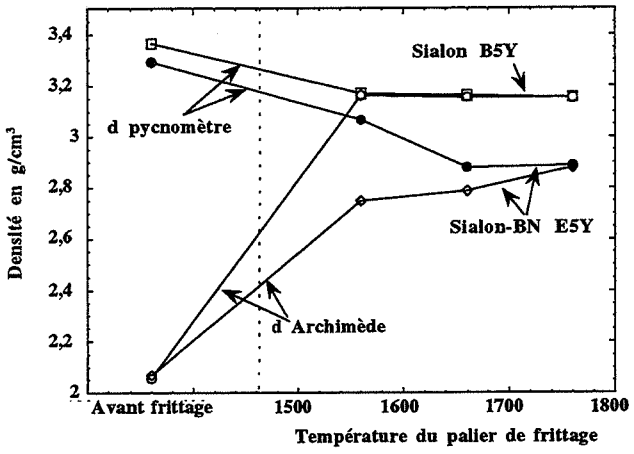


Figure II.18 : Influence de la température du palier de frittage sur la densification des Sialons et des composites Sialon-BN

Pour les échantillons ne contenant pas de BN, nous constatons que la densification est totale dès 1560°C contrairement aux résultats obtenus par compression à chaud qui montraient qu'un tel taux de densification n'était atteint que pour des températures supérieures à 1750°C.

En présence de BN, la densité est plus faible. A 1560°C le matériau n'est pas totalement fritté, la densité mesurée au pycnomètre est encore importante et on décèle

toujours la présence de Si_3N_4 α aux rayons X. Lorsque la température de frittage augmente, la porosité tout d'abord ouverte ne se ferme que pour des températures supérieures à 1750°C. Là encore, la présence importante de Al_2O_3, aide au frittage, peut expliquer les températures de densification plus faibles qu'en compression à chaud.

Les pertes de masse sont plus importantes à 1760°C (-2,5%) qu'à 1660°C (-1,5%).

2)- Influence du temps de frittage :

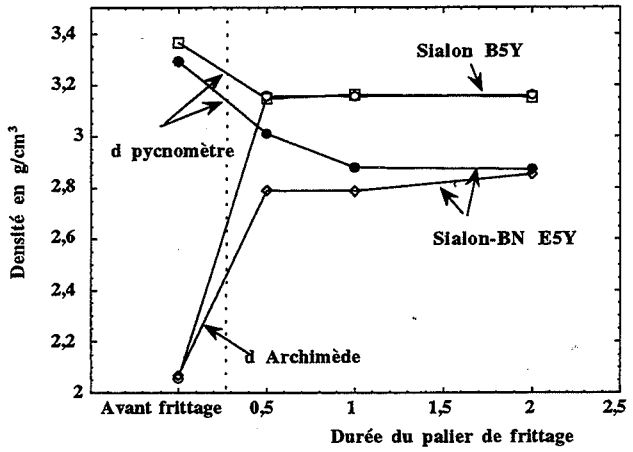


Figure II.19 : Influence de la durée du palier de frittage sur la densification des Sialons et des composites Sialon-BN

Pour les échantillons ne contenant pas de BN, nous constatons que la densification est totale au bout d'une demi-heure de palier.

En présence de BN, la transformation α → ß n'est totale que pour 1 heure de palier et la porosité n'est fermée que pour deux heures de palier.

VII- Microstructures :

L'étude des faciès de rupture nous aidera à mieux comprendre les phénomènes observés plus haut. Les grains de BN, sous forme de plaquettes, étant fortement arrachés lors du polissage, nous ne pouvons pas étudier ici les surfaces polies qui auraient été plus riches en enseignements que les faciès de rupture.

L'interprétation de l'évolution des morphologies a aussi pu être mis en évidence par l'examen de micrographies sous différents grossissements, qui ne sont pas reproduites ici.

a)- Influence du taux de substitution :

Pour z=0, la microstructure (Photo II.1) est principalement équiaxe, on n'aperçoit que quelques grains en bâtonnets, le matériau semble peu cohésif. Dans ce cas, le faible taux d'aide au frittage (seulement 5% Y_2O_3) n'a pas produit une quantité de phase liquide suffisante pour permettre le frittage complet du Si_3N_4. La rupture est intergranulaire.

Pour z=2,1, le matériau est plus dense (Photo II.2), on distingue de la porosité aux points triples (Photo II.23), les grains sont principalement en bâtonnets, sans que l'on puisse définir une orientation préférentielle. La rupture est transgranulaire.

Pour z=4, le taux de phase liquide lors du frittage augmentant, on assiste à un phénomène de coalescence : la taille des grains et des pores devient très importante, la rupture est aussi transgranulaire.

En présence de BN (Photos II.4 à II.6), la croissance en bâtonnets est empêchée par le BN en plaquettes. Celles-ci semblent être toujours entourées d'une certaine porosité, elles ne sont pas fortement liées à la matrice. L'évolution en fonction de z est similaire à celle décrite précédemment ; pourtant, pour z=4, malgré le grossissement des grains, la cohésion entre ceux-ci semble faible (Photo II.6).

b)- Influence du taux d'ajouts :

En l'absence de Y_2O_3, (Photo II.7) les grains se collent, mais la croissance en bâtonnets est faible, et on obtient un squelette très poreux. Lorsque le taux d'ajout augmente (Photo II.8), les grains s'allongent et le matériau est dense. Pour B15Y16601 (Photo II.9), on observe une importante porosité intergranulaire expliquant la chute de densité du matériau.

En présence de BN, les observations sont similaires, mais pour 10% de Y_2O_3, (Photo II.11), le matériau semble totalement dense, et, pour 15% (Photo II.12), on observe certains grains allongés.

Pour revenir sur la fissuration du matériau B15Y16601 qui ne se retrouve pas en présence de BN, nous montrons la microstructure de ce matériau dans les zones denses (Photo II.13) et dans les zones poreuses (Photo II.14) où l'on constate une grande décohésion entre les grains et la disparition de la phase intergranulaire. En présence de BN, (Photo II.15) la microstructure est uniforme et semblable à celle des zones denses de B15Y16601.

sans BN

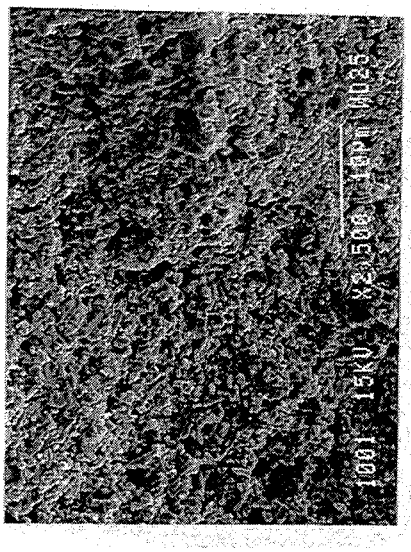


Photo. II.1
A5Y16601

Photo. II.2
B5Y16601

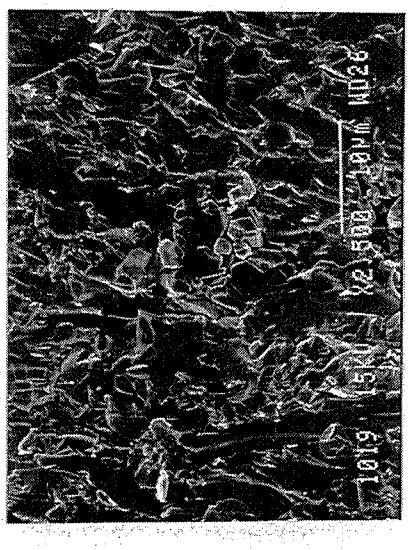


Photo. II.3
C5Y16601

avec BN

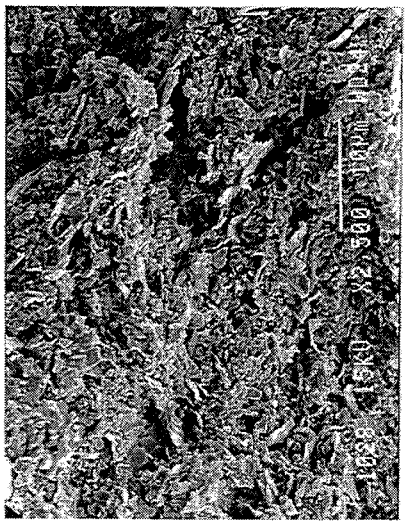


Photo. II.4
D5Y16601

Photo. II.5
E5Y16601

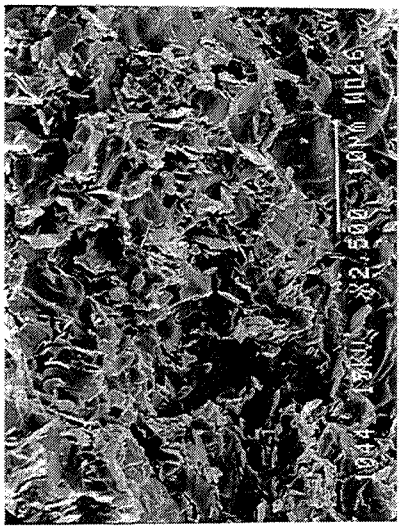


Photo. II.6
F5Y16601

z augmente

sans BN

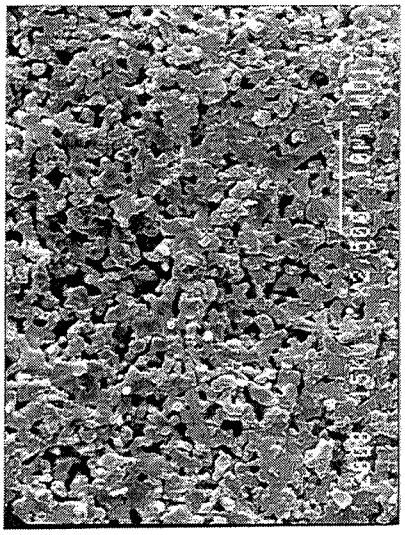


Photo. II.7
B0Y16601

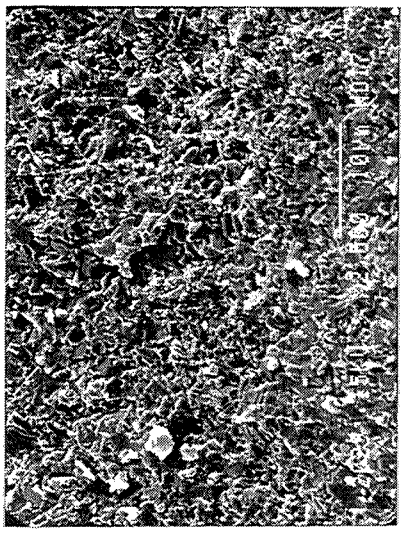


Photo. II.8
B10Y16601

Photo. II.9
B15Y16601

avec BN

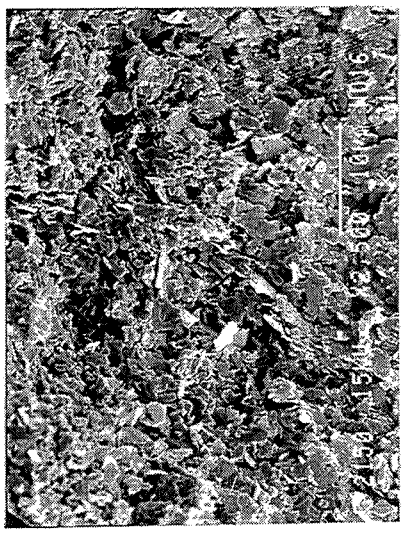


Photo. II.10
E0Y16601

Photo. II.11
E10Y16601

Photo. II.12
E15Y16601

%Y2O3 augmente

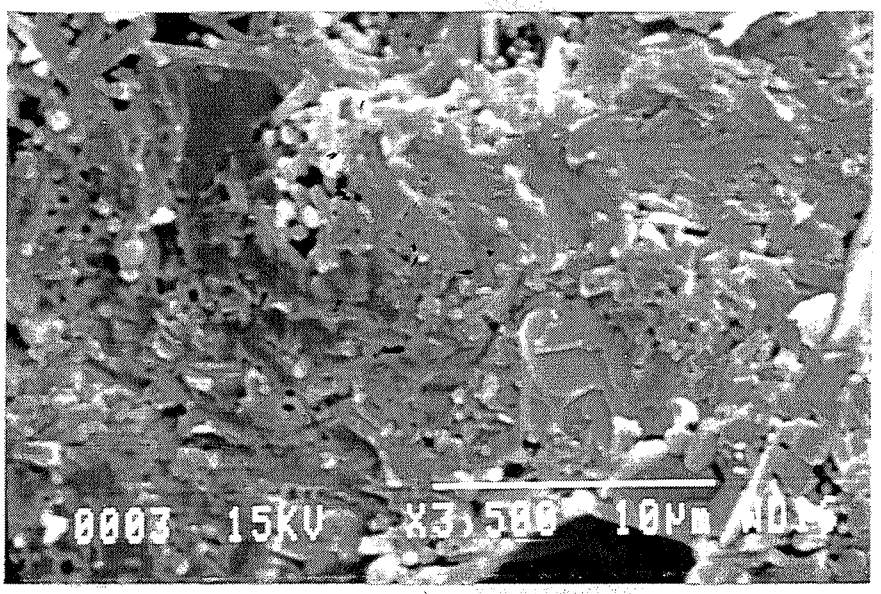


Photo II.13 : B15Y16601

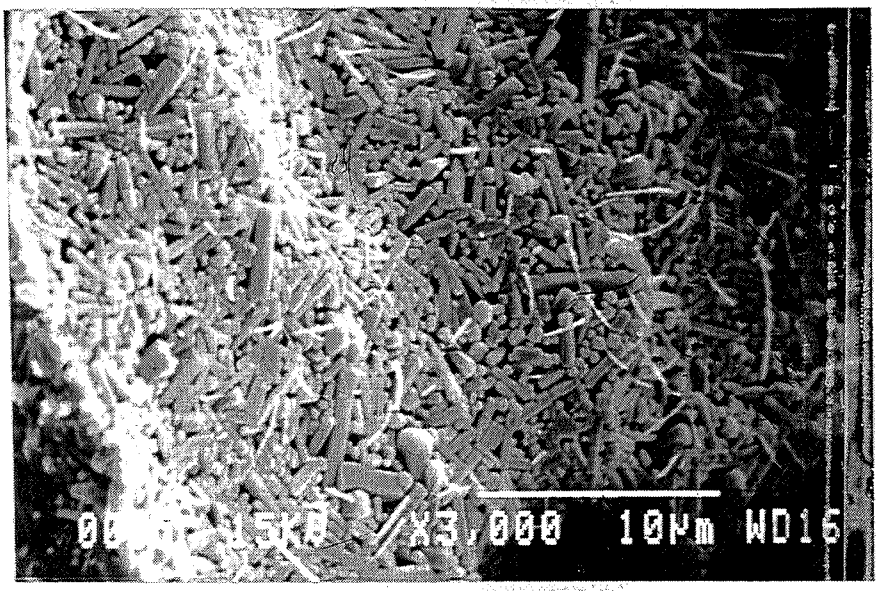


Photo II.14 : B15Y16601

Photo II.15 : E15Y16601

c)- Influence de la nature de l'ajout :

La nature de l'ajout ne semble pas jouer beaucoup, on observe simplement un allongement et un grossissement de grain légèrement plus important en présence de Nd_2O_3 et La_2O_3, qu'en présence de CeO_2. (Photos II.16 à II.18).

En présence de BN, une comparaison de E5Y16601 et E5L16601 (Photos II.19 et II.20) montre un grossissement de grains moins important et une cohésion plus faible dans le cas du La_2O_3. Cette microstructure peut expliquer la différence de densification entre ces deux matériaux.

d)- Influence des conditions de frittage :

Lorsque la température de frittage augmente (Photo II.21, II.23, II.25), la porosité (visible aux points triples) diminue et la taille de grain augmente. Il en est de même pour le temps de frittage (Photos II.22 à II.24).

Pour le composite Sialon-BN (Photos II.26 à II.30) les observations seront similaires, la porosité entourant les plaquettes de BN est beaucoup plus importante pour de faibles températures et temps de frittage. Les plaquettes ne semblent pas présenter d'orientation préférentielle.

sans BN

Photo. II.16
B5C16601

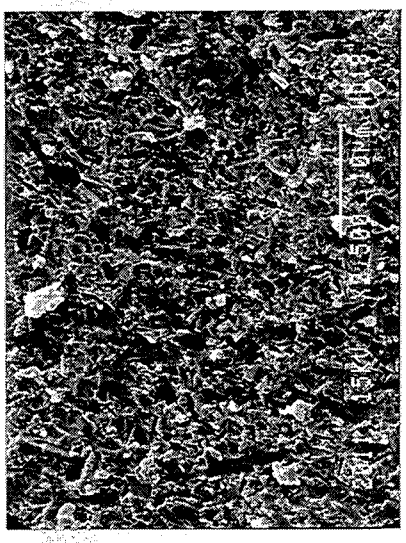


Photo. II.17
B5N16601

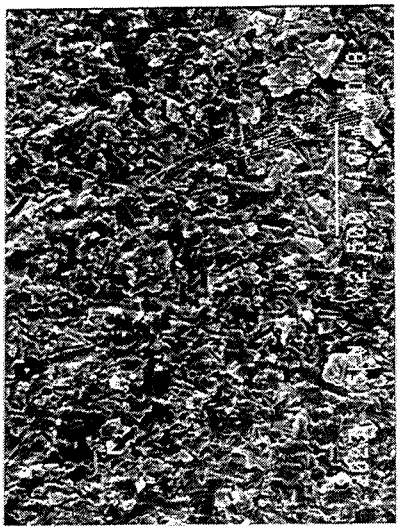


Photo. II.18
B5L16601

avec BN

Photo. II.19
E5Y16601

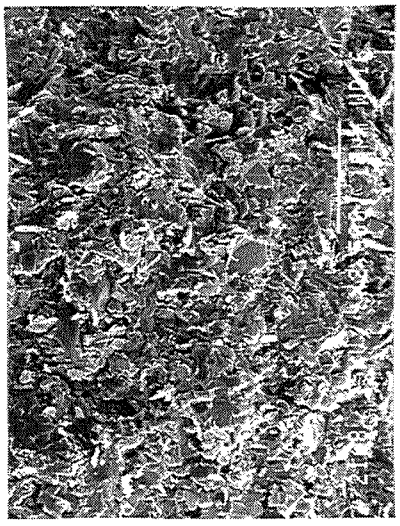
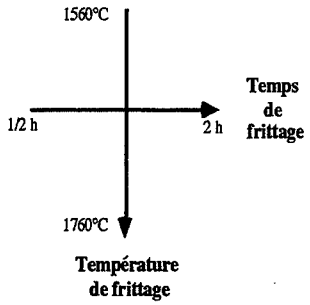


Photo. II.20
E5L16601

sans BN



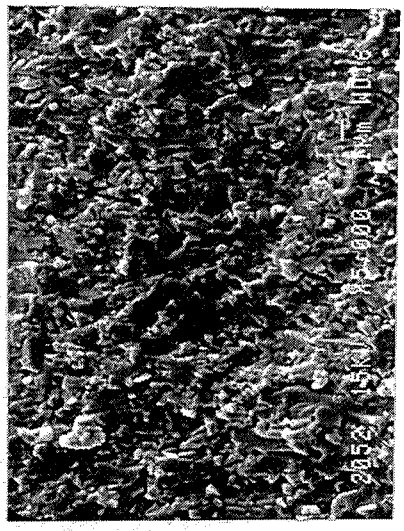


Photo. II.21
B5Y15601

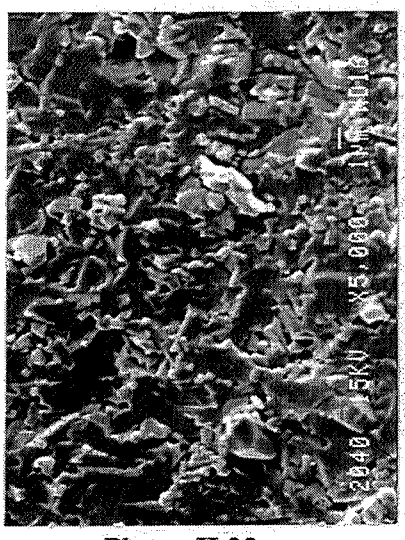


Photo. II.22
B5Y16601/2

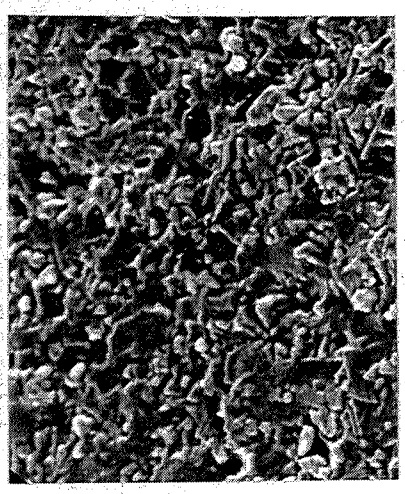


Photo. II.23
B5Y16601

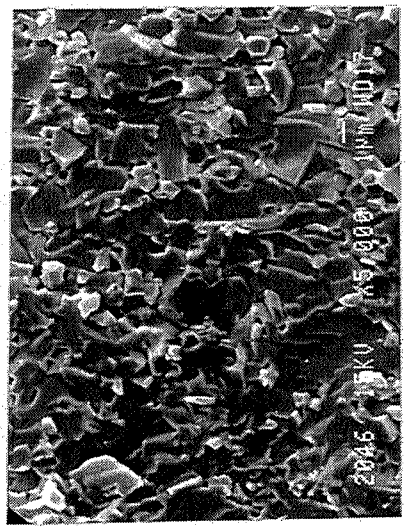


Photo. II.24
B5Y16602

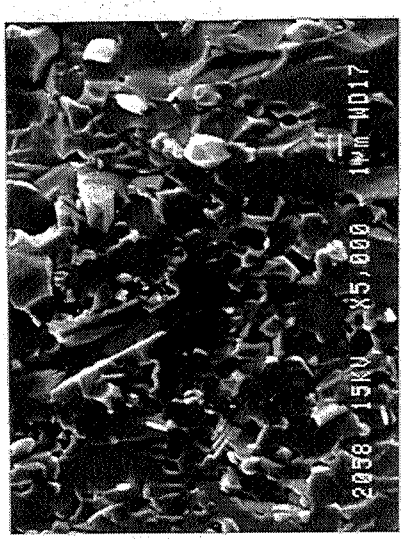


Photo. II.25
B5Y17601

avec BN

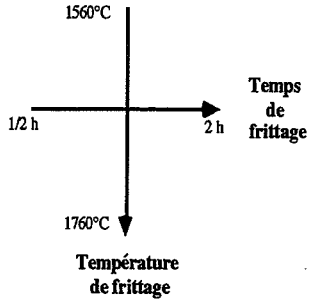


Photo. II.26
E5Y15601

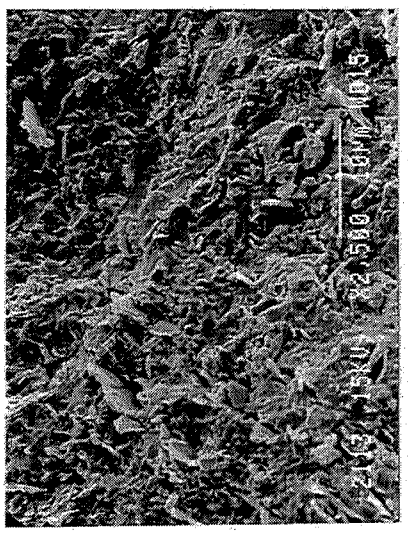


Photo. II.27
E5Y16601/2

Photo. II.28
E5Y16601

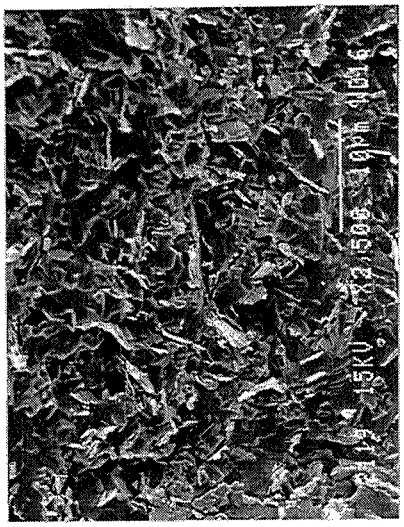


Photo. II.29
E5Y16602

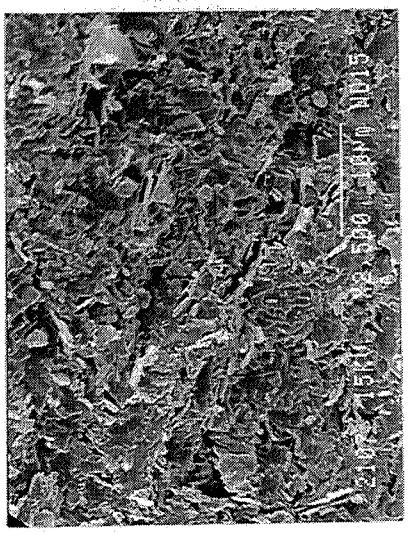


Photo. II.30
E5Y17601

C- CONCLUSION :

Cette étude a montré que les différents paramètres intervenant dans l'élaboration des Sialons : taux de substitution, taux d'ajout de frittage, nature de l'ajout de frittage, température et durée du palier de frittage, font varier la nature et la viscosité de la phase liquide se formant au cours du frittage. Ces changements produisent différentes phases, microstructures et densifications.

Nous allons pouvoir à présent observer l'influence de ces paramètres sur les propriétés de ces matériaux.

Références

[ABR.] A. ABREAL
"Propriétés réfractaires des composites céramiques alumine-nitrure de bore"
Thèse en "Sciences et génie des matériaux"
Ecoles Nationales Supérieures des Mines de Saint-Etienne et de Paris. (1994)

[ARR.] W. J. ARROL
"The Sialons - Properties and fabrication".
Ceramics for high performance applications. J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz (eds.)
in Proceedings of the Second Army Materials Technology Conference
Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts.
(1974), p. 729-738.

[EKS.1] T. EKSTROM, M. NYGREN
"Sialon ceramics".
Journal of the American Ceramic Society.
75, 2, (1992), p. 259-276.

[EKS.2] T. EKSTROM
"Sialon composite ceramics".
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
Stuttgart, October 4-6 1993.
Key Engineering Materials. edited by Trans. Tech. Publications. Switzerland.
89-91, (1994) p. 327-332.

[EKS.3] T. EKSTROM
"Sialon composite ceramics".
eds. : M.J. Hoffmann and G. Petzow
Tailoring of mechanical properties of silicon nitride ceramics.
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
edited by Kluwer Academic Publishers. Netherlands. (1994), p. 149-161.

[HAM.1] S. HAMPSHIRE, H. K. PARK, D. P. THOMPSON, K. H. JACK
"α' - Sialon ceramics".
Nature
274, n° 5674, (1978), p. 880-882.

[HAM.2] S. HAMPSHIRE
"Engineering properties of nitrides".
Engineered Materials Handbook. Ceramics and glasses.
edited by ASM International. Materials Park Ohio.
4, (1992), p. 812-820.

[HAY.] S. HAYAMA, M. OZAWA, S. SUZUKI
"Fracture energy and microstructure of β'-Sialon-BN composite".
Journal of the ceramic society of Japan
103, N°8, (1995), p. 833-837.

[HIR.] N. HIROSAKI, A. OKADA, K. MATOBA
"Sintering of Si_3N_4 with addition of rare-earth oxides".
Journal of the American Ceramic Society.
71, 3, (1988), C-144-C-147.

[HOG.] D. HOGGARD, G. RANCOULE, P. GUILLO, F. CAILLAUD
"Properties and microstructure of Sialon-BN composites".
Ceramic-ceramic composite. IIIrd International conference. (CCCIII).
Mons. Belgium. N° 4.10 (18-20 october 1994).

[HWA.] S.L. HWANG, I.W. CHEN
"Reaction hot-pressing of α'-β' SiAlON ceramics".
Journal of the American Ceramic Society.
77, 1, (1994), p. 165-171.

[JAC.1] K. H. JACK, W. I. WILSON
"Ceramics based on theSi-Al-O-N and related systems".
Nature (Physical Science)
285, nΥ 80, (1972), p. 28-29.

[JAC.2] K. H. JACK
"Nitrogen ceramics ".
Trans. & Journal of the british ceramic society
72, nΥ 8, (1973), p. 376-384.

[JAC.3] K. H. JACK
"The production of high-temperature, high-strength nitrogen ceramics".
Ceramics for high performance applications. J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz (eds.)
in Proceedings of the Second Army Materials Technology Conference
Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts.
(1974), p. 265-287.

[JAC.4] K. H. JACK
"Review. Sialons and related nitrogen ceramics ".
Journal of materials science
11, nΥ 6, (1976), p. 1135-1158.

[JAC.5] K. H. JACK
"Sialon tool materials".
Towards improved performance of tool materials.
in Proceedings of the international Conference
organized jointly by the National Physical Laboratory and the Metals Society
Teddington on 28-29 April 1981. The Metals Society (London)
(1982), p. 122-126.

[JAC.6] K. H. JACK
"Prospects for nitrogen ceramics ".
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
Stuttgart, October 4-6 1993.
Key Engineering Materials. edited by Trans. Tech. Publications. Switzerland.
89-91, (1994) p. 345-350.

[KAS.] E. KASPRZAK
"Ténacité, fluage et fissuration lente de composites à matrice base nitrure de silicium renforcée par des trichites de carbure de silicium"
Thèse en "Sciences et génie des matériaux"
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. (1993)

[LEL.] D.A. LELONIS
"Boron nitride tackles the though ones".
Ceramic Industry.
(1989), p. 57-60.

[LEW.] M.H. LEWIS
"Crystallisation of grain boundary phases in Silicon nitride and sialon ceramics".
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
Stuttgart, October 4-6 1993.
Key Engineering Materials. edited by Trans. Tech. Publications. Switzerland.
89-91, (1994) p. 333-338.

[NEG.] K. NEGITA
"Effective sintering aids for Si_3N_4 ceramics."
Journal of materials science letters.
4, (1985), p. 755-758.

[NIC.] K. G. NICKEL, G. PETZOW
"Phase diagrams-key to advanced ceramics development".
Solid state phenomena
25-26, (1992), p. 11-12.

[OYA.] Y. OYAMA, O. KAMIGAITO
"Solid solubility of some oxides in Si_3N_4".
Japan Journal of applied phys.
10, (1971), p. 1637.

[PET.] G. PETZOW, J. WEISS
"Phase relations and crystal chemistry in nitrogen ceramics"
Bulletin de la société chimique de Belgrade
46, N°5, (1981), p. 123-133.

[SHI.] A. SHIMPO, H. IDE, M. UEKI
"AlON and its composite ceramics".
Journal of the ceramic society of Japan
100, N°4, (1992), p. 504-508.

[SIN.] W. SINCLAIR, H. SIMMONS
"Microstructure and thermal shock behaviour of BN composites".
Journal of materials science letters
6, (1987), p. 627-629.

[THO.] D. P. THOMPSON
"α-β Sialon transformation"
eds : M.J. Hoffmann and G. Petzow
Tailoring of mechanical properties of silicon nitride ceramics"
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
edited by Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
(1994), p. 125-136.

[VES.] VESUVIUS
"Technology in ceramics".
Catologue des produits. Zyalons division. (1991).

[WEI.] J. WEISS
"Silicon nitride ceramics: composition, fabrication parameters and properties"
Ann. Rev. Mater. Sci.
11, (1981), p. 381-399.

[WIL.] I. WILSON
"Syalons - past, present and future".
Ceramic Technology International.
edited by Ian Birky. Sterling Publications Limited. (London & Hong-Kong).
(1993), p. 61-63.

Chapitre III

Les propriétés mécaniques

Nous avons caractérisé mécaniquement les matériaux formés par compression à chaud, en absence et en présence de précurseur, et ceux élaborés par frittage sans charge. Nous avons mesuré à température ambiante :

* le module de Young E par spectroscopie ultrasonore,
* la dureté Vickers H_v par indentation,
* la contrainte à la rupture σ_F en flexion trois points,
* la ténacité K_{Ic}.

Les propriétés des matériaux comprimés à chaud ont, en principe, été évaluées parallèlement à l'axe de compression.

A- LE MODULE D'ELASTICITE :

Ces mesures de module d'élasticité ou module de Young (E) ont été effectuées par J.F. COSTE à :

Institute for advanced materials
Non destructive evaluation unit
JRC - Ispra - Italie

I- Principe de la mesure :

Les valeurs du module de Young dépendent étroitement de la structure interne du matériau ; elles varient, non seulement, avec la nature des liaisons interatomiques, mais aussi avec la microstructure (porosité, inclusions, microfissuration...).

On utilise la technique de l'échographie ultrasonore dont l'avantage principal est d'être non-destructive. Cette méthode a été décrite dans la littérature [GAU.], elle consiste en la mesure des vitesses de propagation longitudinales (V_l) et transversales (V_t) d'ondes ultrasonores à l'intérieur d'un solide. Ces vitesses et la masse volumique (ρ) du matériau sont reliées directement au module de Young par la formule :

$$E = \rho \, [3V_l^2 - 4V_t^2] / [(V_l/V_t)^2 - 1] \qquad G = \rho \, V_t^2$$

où G est le module de cisaillement du matériau.

La fréquence du transducteur piézoélectrique, utilisé comme générateur d'ondes ultrasonores, était de 1MHz, la mesure de V_l se fait par immersion, celle de V_t par couplage à sec.

Les sources d'erreurs les plus importantes sont les mesures d'épaisseurs et de masse volumique du matériau, la précision de la méthode étant d'environ 1%.

II- Résultats :

Normalement, ces résultats sont valables pour des matériaux isotropes. Nous avons étudié des matériaux frittés par compression à chaud à 1750°C et 1850°C, et contenant jusqu'à 15pds% de plaquettes de BN. Des mesures ont été faites parallèlement et perpendiculairement à l'axe de compression à chaud. (Figure III.1).

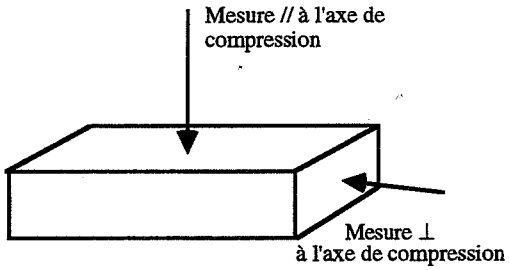


Figure III.1 : Direction des mesures en fonction de l'axe de compression à chaud.

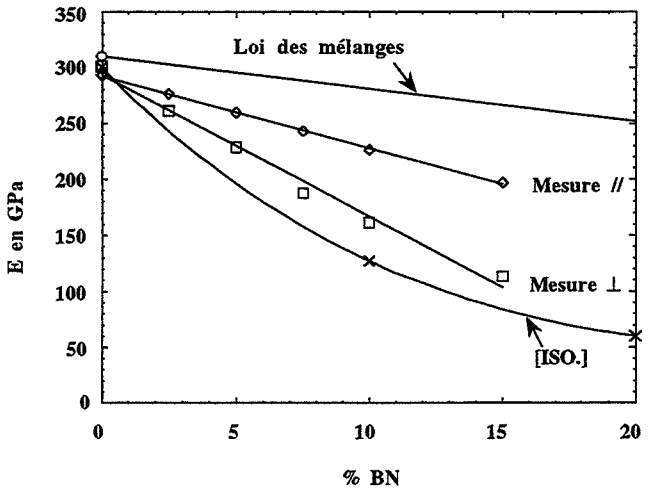


Figure III.2 : Influence du taux de BN et de la direction de mesure sur les valeurs du module de Young. (Frittage à 1850°C).

Sur la figure III.2, nous constatons que le module d'élasticité diminue avec le taux de BN. Ce fait est logique car le module de Young de BN fritté (20 GPa) est considérablement plus faible que celui de Si_3N_4 fritté (320 GPa). Cependant, si nous traçons une droite entre ces deux points, nous obtenons des valeurs bien supérieures à la réalité car la porosité, qui influe très peu (E = 0GPa) et est assimilable à BN, et surtout l'orientation (maximale pour 50% Si_3N_4 - 50% BN) du matériau ne sont pas prises en compte. La littérature [ISO.] montre que le module de Young suit plutôt une loi parabolique.

Les résultats obtenus pour une mesure perpendiculaire à l'axe de compression à chaud sont voisins de ceux décrits par K. Isomura, par contre les valeurs parallèlement à l'axe de compression sont supérieures, la différence augmentant avec le taux de BN. Là encore on peut mettre en évidence l'anisotropie du matériau ; en effet, si l'on considère la microstructure du matériau, (Photo III.1), on observe que la composition volumique du matériau est différente en fonction de l'axe étudié. Parallèlement, l'onde ultrasonore traverse les plaquettes sur le petit côté, la proportion de grains Si_3N_4 rencontrée est plus importante, le module de Young est plus élevé. Perpendiculairement, les plaquettes sont traversées selon leur plus grande longueur, leur volume devient proportionellement plus important ; le volume de la porosité, qui est située entre les feuillets constituant les plaquettes de BN et autour de ces dernières, augmente aussi, en conséquence le module de Young chute.

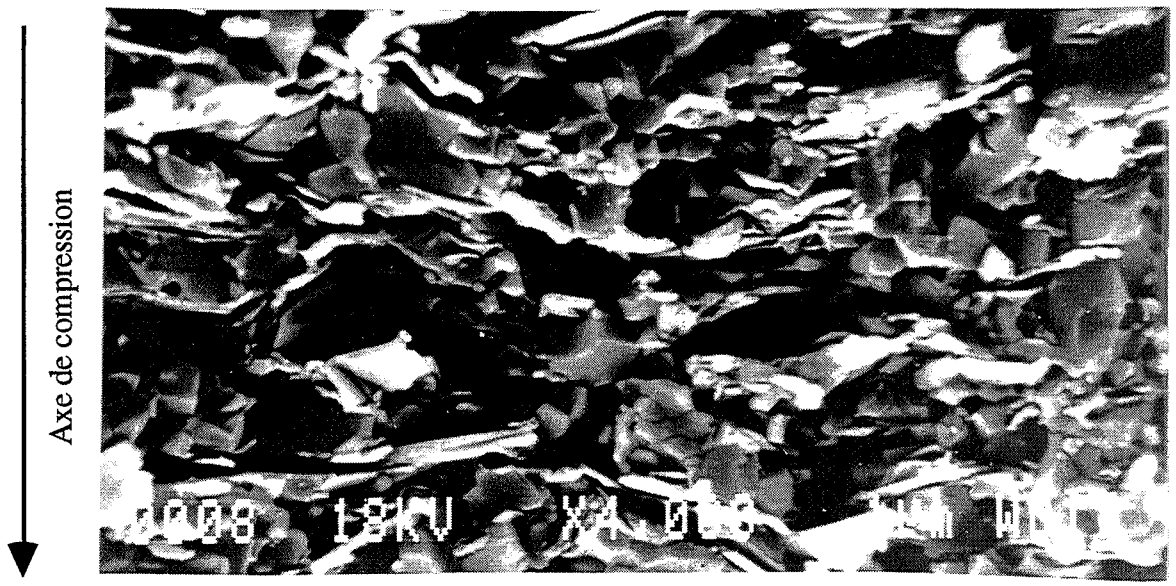


Photo III.1 : Faciès de rupture d'un échantillon contenant 15 pds.% de BN fritté à 1850°C.

Pour une température du palier de frittage de 1750°C (Figure III.3), en l'absence de BN, on note une différence importante (ΔE = 30GPa) entre les mesures parallèles et perpendiculaires à l'axe de compression. Plusieurs explications sont possibles :

- à 1750°C, la transformation α → ß pourrait ne pas être totale. L'étude aux rayons X nous a montré que l'on se trouvait à la limite de disparition de la phase α pour cette température. Mais cela signifierait que le module de Young de la forme α est différent de celui de la forme ß, ce qui n'est pas prouvé.

- à 1850°C, il a pu se produire un grossissement des grains ß, ce qui aura diminué leur facteur d'élancement et, en conséquence, l'anisotropie du matériau.

En présence d'une quantité suffisante de BN (15pds%) on commence à noter sur le module de Young, une influence de la différence de densification entre 1750°C et 1850°C. (Voir aussi le chapitre I).

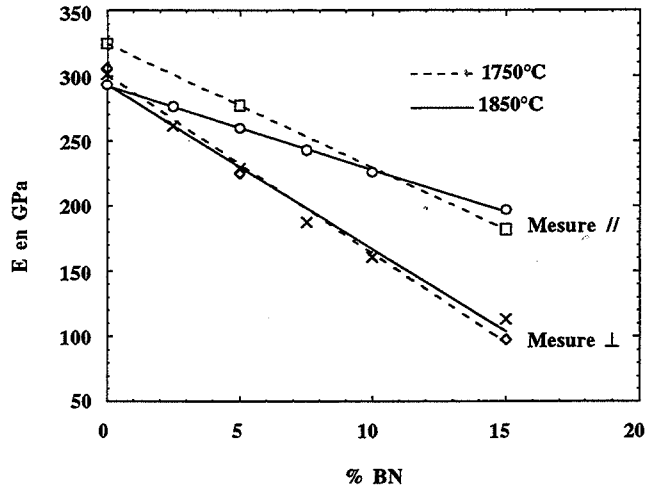


Figure III.3 : Influence de la température du palier de frittage sur l'évolution du module de Young en fonction du taux de BN

III- Cas des SiAlONs :

Nous regrettons de ne pas avoir pu effectuer ce type de mesure en fonction des différents paramètres sur nos matériaux SiAlONs et SiAlONs-BN. Rappelons que dans la littérature, la valeur du module de Young donnée pour le SiAlON est d'environ E = 288 GPa [WIL.].

D'autres mesures [PIE.] montrent que le module élastique diminue avec le taux de substitution z. E = 300 GPa pour z=0, E = 210 GPa pour z=2 et E = 180 GPa pour z=4.

B- LA DURETE VICKERS :

I- Principe de la mesure :

Les céramiques qui auront une valeur de dureté plus élevée, résisteront mieux à l'abrasion par des solides. C'est pourquoi cette propriété est importante dans la caractérisation des matériaux, même si elle est difficile à relier directement aux propriétés microstructurales du matériau. Elle fait en effet intervenir à la fois la nature des phases et la microstructure (inclusions, porosité, taille des grains, phases intergranulaires...). La dureté est déterminée par mesure des diagonales de l'empreinte carrée laissée par l'indentation d'un diamant appliqué à la surface du matériau sous une charge de 1 kg pendant 30 secondes. La valeur de la dureté Vickers H_v est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$H_v = \frac{18,544 \times P}{d^2} \qquad \text{en GPa}$$

où P est la pression appliquée en (g), et d est la diagonale d'indentation en µm.

Une moyenne de 10 mesures est utilisée pour chaque échantillon.

Les plaquettes de BN se soulèvent sous l'effet de l'indentation en masquant les bords de l'empreinte, on ne peut donc pas mesurer la dureté de composites contenant des taux importants de BN (> 15pds.%).

II- Résultats en compression à chaud :

La dureté diminue rapidement avec la quantité de plaquettes de BN (Figure III.4), car la dureté du BN (évaluée proche de 0 GPa) est très inférieure à celle de Si_3N_4 (16 GPa).

En fonction de la température de frittage, on note une évolution similaire à celle observée pour le module de Young (il existe en effet une relation linéaire entre la dureté et le module de Young traduisant un type de déformation purement élastique), la dureté du matériau est donc aussi très sensible à sa porosité. Il faut signaler cependant que les écarts sont très faibles et que les valeurs sont toujours comprises dans le même domaine d'erreur. Les écarts types sont plus importants pour 5 pds.% de BN car le matériau est plus hétérogène et on peut rencontrer soit des zones à plaquettes, soit des zones sans plaquettes. Dans le cas de BN 15%, les mesures sont plus difficiles du fait d'une grande quantité de plaquettes, les écarts-types seront aussi plus importants.

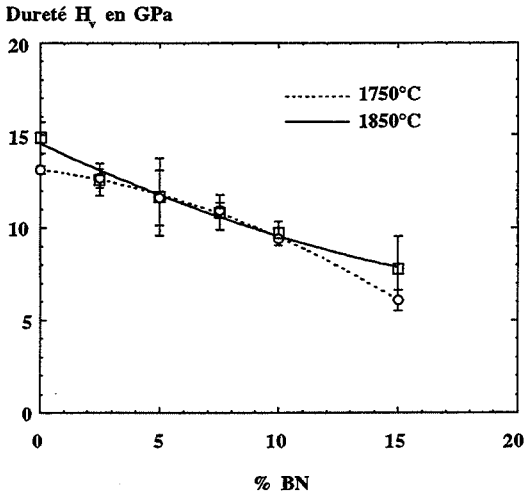


Figure III.4 : Influence de la température du palier de frittage sur l'évolution de la dureté en fonction du taux de BN.

III- Cas du précurseur :

Les mesures de la dureté Vickers des échantillons contenant du précurseur sont données en fonction de la composition des céramiques (Tableau III.1).

Échantillon	I	II	III	IV	BN 0%	BN 10%	BN 15%
T°C de frittage	1780	1770	1765	1780	1800	1800	1800
Si_3N_4 Starck	+	+	+	+	+	+	+
5% Y_2O_3 + 2% Al_2O_3	-	+	-	-	+	+	+
BN (plaquettes)	-	+	-	-	-	+	+
BN (précurseur)	-	+ pyrolysé à 1050°C	+ pyrolysé à 700°C	+ pyrolysé à 1050°C	-	-	-
% total de BN	0%	27,7%	21,3%	21,3%	0%	10%	15%
% porosité	2,2	3,6	1,6	1,9	1,8	3,7	4,8
Dureté en GPa	15,3	-	13,8	13,5	14,0	9,6	6,9
Ecart-type	± 0,3	-	± 0,4	± 0,4	± 0,5	± 0,4	± 1,1

Tableau III.1 : Composition et dureté des échantillons élaborés à partir de précurseur.

Comme précédemment, lorsque le taux de BN augmente, même sous forme de précurseur, la dureté décroît (I comparé à III ou IV). Cependant, en absence d'aides au frittage (I), la dureté est très supérieure à celle attendue. Les phases intergranulaires non-cristallisées ne se forme pas, la plasticité des phases intergranulaire n'entrera donc pas en jeu.

En présence de BN sous forme de précurseur, la dureté chute moins (≈ -10%) qu'attendu (≈ -60%) ; ceci est dû au fait qu'en présence de précurseur la morphologie du matériau est plus fine et plus homogène qu'en présence de plaquettes de BN. Rappelons aussi qu'en présence de précurseur, la porosité est plus faible qu'en présence de plaquettes, et que nous venons de voir que ce paramètre jouait sur les mesures de dureté Vickers. De plus, il n'y a pas de liaison entre les plaquettes de BN et les grains Si_3N_4, alors que dans le cas du précurseur on peut avoir une interaction plus forte Si_3N_4-BN : la dureté augmenera.

La température de pyrolyse n'influe pas.

L'utilisation d'un précurseur en lieu et place de plaquettes de BN serait donc profitable à cette propriété.

IV- Résultats en frittage naturel :

Nous avons étudié la dureté des matériaux frittés sans charge de différentes compositions et sous différentes conditions. (Figure III.5). Nous pouvons traiter ces résultats d'une façon globale en montrant, qu'en première approximation, les mesures de dureté évoluent de la même manière que la densité d'Archimède des échantillons. Nous mettons ainsi encore une fois en évidence l'influence prédominante de la porosité sur la dureté du matériau. Notons aussi que la dureté n'est pas sensible à l'élongation des grains SiAlON-ß.

La seule différence se situe au niveau de l'échantillon B15Y16601 qui présente une forte porosité ouverte qui ne se traduit pas par une baisse de dureté mais seulement par un écart-type plus important. Lorsque la taille de grains augmente, le nombre de joints de grains diminue, ces derniers causent habituellement une diminution de la dureté du matériau.

Par rapport aux résultats obtenus en compression à chaud, les valeurs de dureté sont comparables pour les échantillons ne contenant pas de BN. En présence de plaquettes, elles sont environ 20% plus faibles dans le cas du frittage naturel ce qui correspond pour une part à une densité plus faible de 10% et pour une autre part à une orientation plus aléatoire des plaquettes.

Ces résultats et la relation directe module de Young-dureté nous permettent de conclure que, dans le cas du Sialon, le module de Young devrait être voisin de celui de Si_3N_4, mais influencé par la porosité du matériau. Dans le cas du composite, il devrait être encore un peu plus faible que ceux trouvés pour Si_3N_4-BN.

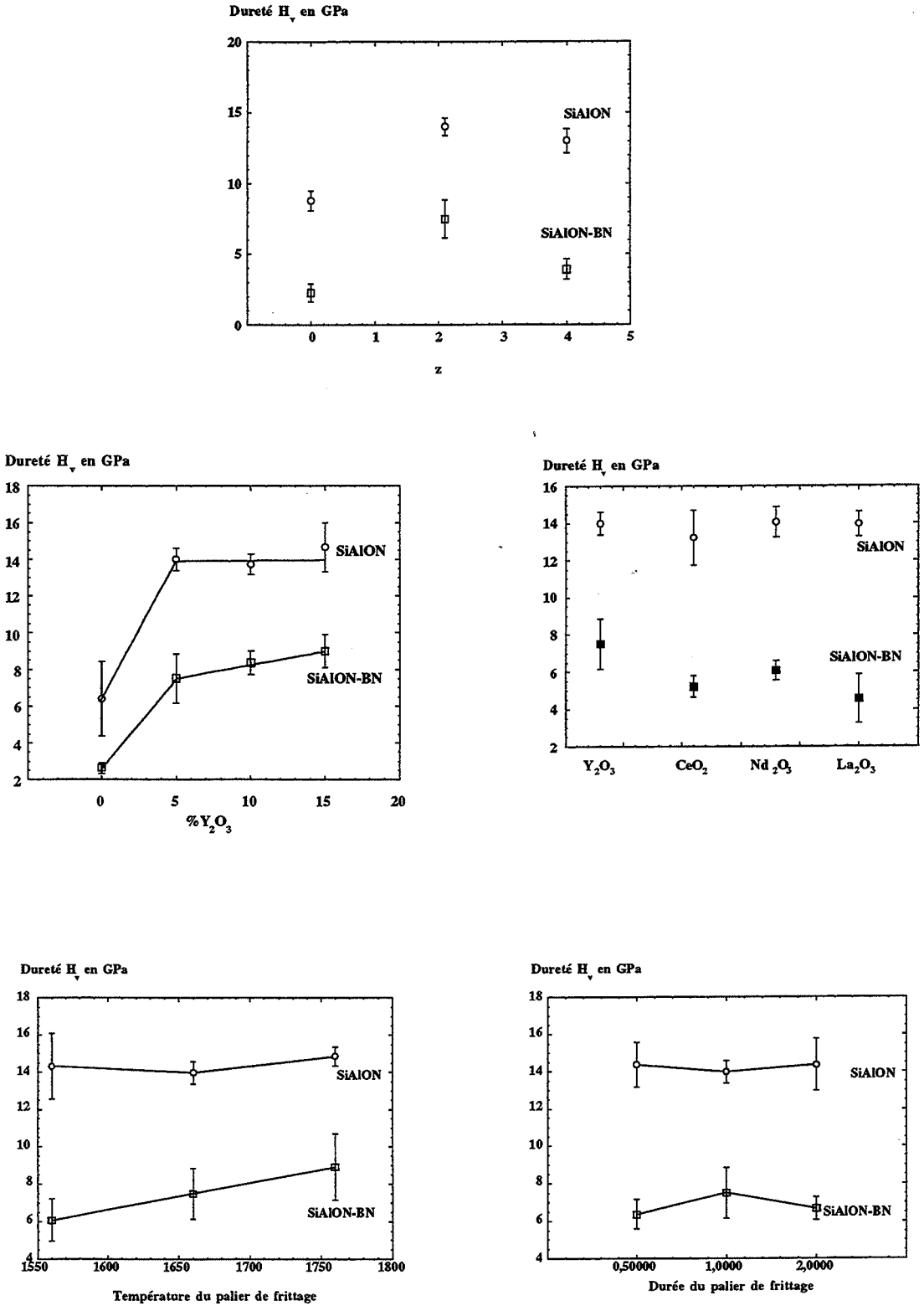


Figure III.5 : Influence des différents paramètres du frittage naturel sur la dureté Vickers.

C- LA RESISTANCE A LA RUPTURE :

La résistance à la rupture d'un matériau est grandement influencée par ses défauts (pores, inclusions, gros grains...), provenant à la fois des poudres de départ (impuretés, dispersion granulométrique...), des conditions d'élaboration (pressage, frittage...) et des conditions d'usinage (découpe, polissage...). La dispersion de taille, géométrie, localisation et orientation de ces défauts se traduira par une grande variabilité de la résistance à la rupture.

I- Principe de la mesure :

Nous avons effectué des mesures de résistance à la flexion (σ_F), en flexion 3 points, sur des éprouvettes (L = 4 x e = 3 x l = 23 mm^3) préalablement polies miroir et chanfreinées. Le montage est en alumine, la distance entre les appuis inférieurs est de 15 mm. Les essais sont effectués sur une machine de traction/compression INSTRON avec une vitesse de déplacement de traverse de 0,1 mm/min. La contrainte à la rupture au niveau de la face en traction est calculée par la formule :

$$\sigma_F = \frac{3 \times P \times L}{2 \times l \times h^2} \qquad \text{en MPa}$$

où P est la charge à la rupture (en N), L la distance entre les deux points d'appui inférieurs (15mm), l est la largeur de l'éprouvette (en mm) et h sa hauteur (mm).

Les valeurs sont généralement données après une moyenne sur six mesures.

II- Résultats en compression à chaud :

Les mesures sont effectuées en appliquant une charge dans la direction parallèle à l'axe de compression à chaud.

a)- Influence de la température de frittage :

Nous avons évalué la résistance à la rupture d'échantillons de nitrure de silicium en présence d'ajouts (2 pds% Al_2O_3 + 5 pds% Y_2O_3), ainsi que les composites Si_3N_4 70 pds % - BN 30 pds%, contenant le même taux d'ajouts par rapport à la matrice, comprimés à chaud entre 1650°C et 1950°C. Les valeurs de résistance à la rupture sont données dans la figure III.6.

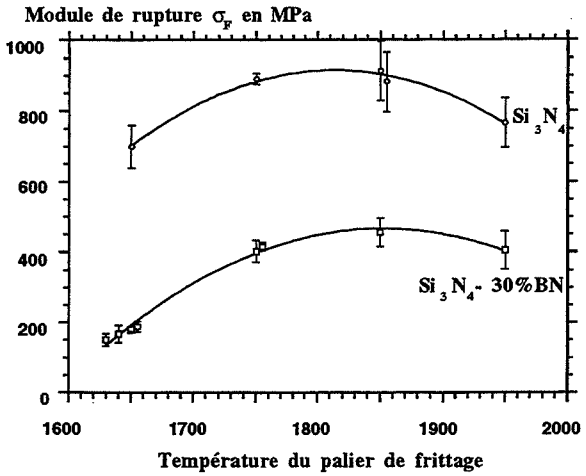


Figure III.6 : Résistance à la rupture en fonction de la température du palier de frittage pour Si_3N_4 et le composite Si_3N_4-30%BN

Pour Si_3N_4, les valeurs de résistance à la rupture augmentent avec la température de frittage, en liaison avec le taux de densification. Elles chutent légèrement à 1950°C, à cause du grossissement de grain ; ce dernier, en se produisant de façon hétérogène à cette température, entraîne l'apparition de défauts. On constate aussi la formation en quantité importante d'une phase liquide à 1950°C qui fragilise le matériau.

Pour les composites, la résistance à la rupture évolue en montrant un comportement homologue à Si_3N_4 seul.

b)- Influence du taux de BN :

Les valeurs de résistance à la flexion diminuent régulièrement quand le pourcentage de BN augmente (Figure III.7). Ce phénomène doit être relié à une faible résistance intrinsèque de BN et à la porosité du matériau (favorisée par la présence de BN).

Nous avons constaté que l'écart-type sur ces mesures, qui représente l'hétérogénéité du matériau, est très élevé pour 2,5% de BN, il est important jusqu'à 15% de BN, et il diminue au-delà. Pour de faibles taux de BN, les plaquettes, pouvant être considérées comme une nouvelle population de défauts plus gros et amorçant les fissures à l'intérieur de la microstructure de Si_3N_4, feront chuter la résistance à la rupture ; elles sont réparties de façon moins homogène. Plus on augmentera le nombre de plaquettes, plus la microstructure aura une bonne homogénéité, plus les écarts-types seront faibles.

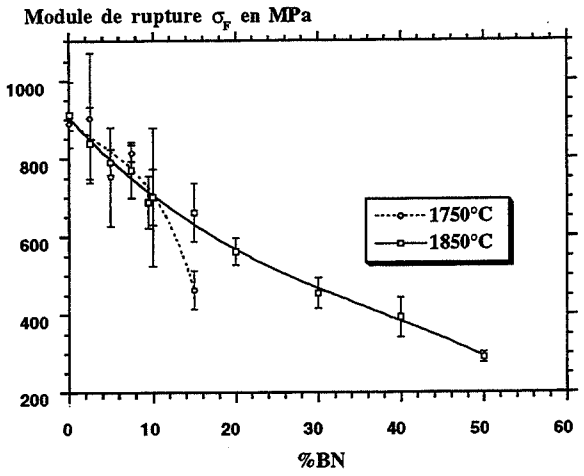


Figure III.7 : Résistance à la rupture en fonction du taux de BN.

Là encore, la température de frittage de 1850°C est bénéfique pour les composites contenant plus de 10 pds.% BN, puisqu'elle conduit à des matériaux sans porosité ouverte.

III- Cas du précurseur :

Nous avons calculé les valeurs de la résistance à la rupture pour les compositions BN 21,3% et BN 27,7% ; elles sont extrapolées à l'aide de la règle des mélanges entre les données expérimentales connues BN 20% et BN 30%. (Tableau III.2).

La résistance à la rupture de l'échantillon I est inférieure à celle de BN 0%. En effet, I ne contient pas d'aide au frittage, il ne s'est pas formé de phase liquide permettant le grossissement des grains, le matériau est donc beaucoup plus poreux.

La valeur de σ_F pour l'échantillon II est la même que celle calculée pour BN 27,7%, et de même entre III ou IV et BN 21,3%. L'absence d'ajout de frittage serait donc compensée par la présence de précurseur, activateur de frittage ; la morphologie sera plus fine et résistera mieux à la rupture. Nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les deux températures de pyrolyse.

Échantillon	I	II	III	IV	BN 0%	BN 10%	BN 15%	BN 20%	BN 21,3%	BN 27,7%	BN 30%
T°C de frittage	1780	1770	1765	1780	1800	1800	1800	1850	calculs	calculs	1830
Si_3N_4 Starck	+	+	+	+	+	+	+	+	Calcul théorique par une règle des mélanges à partir des deux compositions voisines BN20% et BN30%		+
5% Y_2O_3 + 2% Al_2O_3	-	+	-	-	+	+	+	+			+
BN (plaquettes)	-	+	-	-	-	+	+	+			+
BN (précurseur)	-	+ pyrolysé à 1050°C	+ pyrolysé à 700°C	+ pyrolysé à 1050°C	-	-	-	-			-
% total de BN	0%	27,7%	21,3%	21,3%	0%	10%	15%	20%			30%
σ_F en MPa	630	405	515	530	900	835	660	530	510	405	370
Ecart-type $\Delta\sigma_F$	±190	± 40	±120		±85	±195	±75	±70	±63	±25	±15

Tableau III.2 : Composition et module de rupture des échantillons élaborés à partir de précurseur.

IV- Résultats en frittage naturel :

Contrairement à ce que nous avons vu jusqu'à présent, la résistance à la rupture semble plus influencée par la microstructure du matériau que par son taux de densification. (Figure III.8). On demandera au lecteur de se reporter aux microstructures présentées dans le chapitre II.

Ainsi, la porosité est ouverte pour z = 0 (≈8,5%), et fermée pour z = 2,1 ; pourtant les valeurs de résistance à la rupture sont voisines car pour z = 0 la microstructure est beaucoup plus fine et homogène. Pour l'échantillon C5Y16601 (z = 4), on assiste à une chute de σ_F reposant sur un grossissement important des grains et de la porosité inter- et intra-granulaire. La rupture, d'intergranulaire pour z = 0, devient mixte (z = 2,1) puis transgranulaire (z = 4).

Dans le cas du composite SiAlON-BN, l'évolution est similaire, mais, pour z = 0, la porosité ouverte est plus importante (22%) et elle diminue la résistance à la rupture.

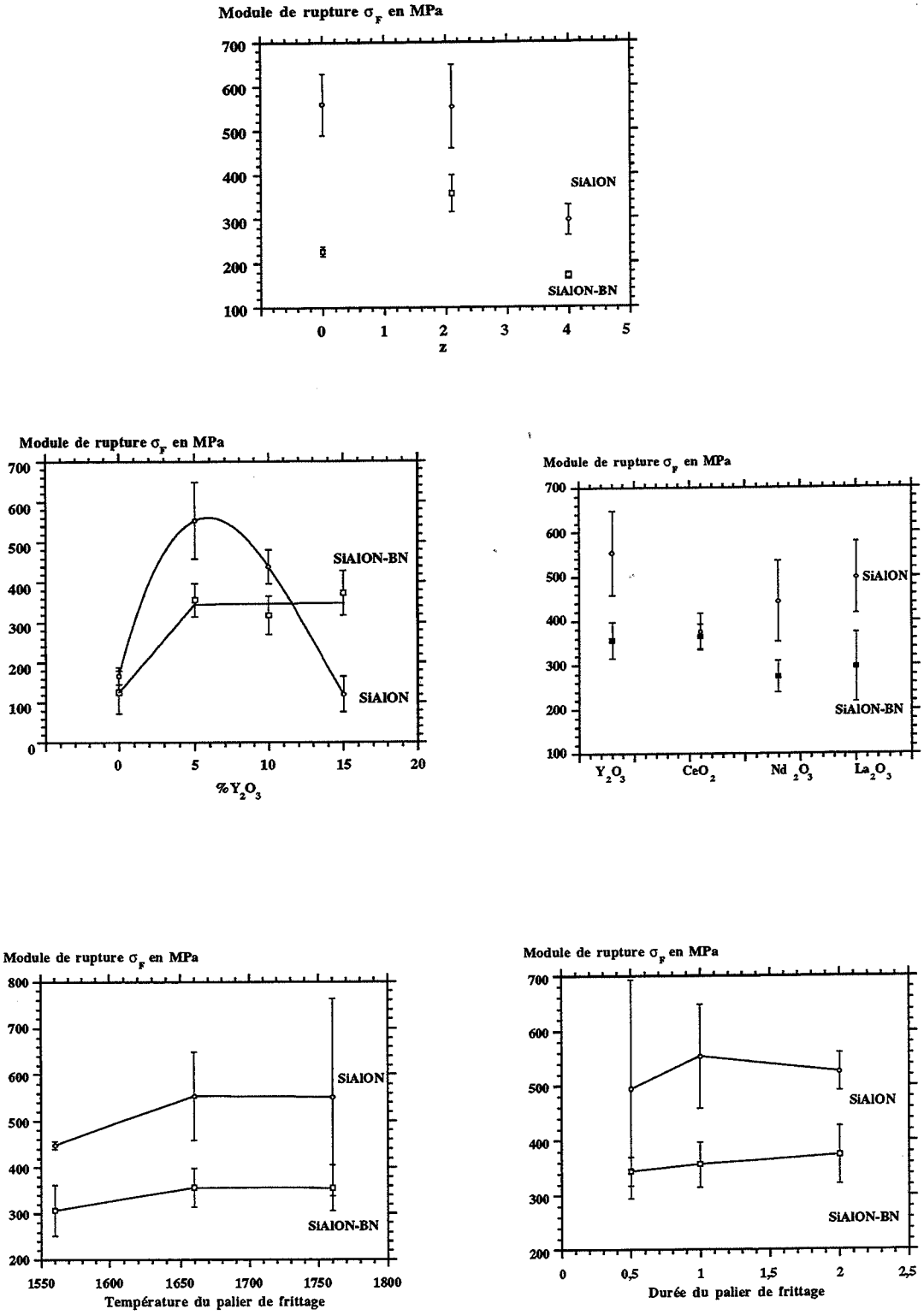


Figure III.8 : Influence des différents paramètres de frittage naturel sur le module de rupture.

Par rapport aux résultats obtenus en compression à chaud, les valeurs sont environ 40% plus faibles pour le SiAlON, et 50% pour le composite. Dans ce dernier cas, on s'attendait à un écart plus important car, en frittage naturel, les plaquettes ne peuvent pas être orientées (dans les conditions de mise en forme que nous avons utilisées) ; parallèlement à la propagation de la fissure, elles pourront donc constituer un chemin préférentiel. Cependant, les faibles écart-types obtenus pour le composite semblent prouver une très bonne homogénéité du matériau contrairement aux résultats obtenus par compression à chaud.

En fonction du taux d'ajout, on a un double effet de la porosité et du grossissement hétérogène des grains sur les valeurs de résistance à la rupture pour l'échantillon B15Y16601. Dans le cas de E15Y16601, le module de rupture ne chute pas car le grossissement des grains SiAlONs est moins important et la porosité pratiquement nulle.

En fonction de la nature de l'ajout, l'échantillon contenant du CeO_2 présente une chute de module de rupture par rapport aux autres ajouts, or B5C16601 contient moins de grains allongés que les autres échantillons et ils ont un rapport longueur sur largeur plus faible. Ceci se traduit aussi par une diminution de l'écart-type car cette structure est plus homogène. En présence de BN, les modules de rupture présentent une évolution similaire à la porosité du matériau.

En fonction de la température de frittage, la résistance à la rupture n'évolue pas beaucoup avec le grossissement de grain, mais ce dernier provoque une hétérogénéité du matériau et donc l'écart-type augmente.

En fonction de la durée de frittage, la plus grande hétérogénéité correspond à un temps de frittage plus court en accord avec les microstructures.

D- LA TENACITE :

I- Principe de la mesure :

La ténacité, traduit l'aptitude d'un matériau à résister à la propagation brutale de fissures. La rupture intervient lorsqu'au voisinage d'un défaut le facteur d'intensité de contrainte atteint une valeur critique"K_{Ic}", intrinsèque au matériau. La ténacité est une grandeur très importante, car elle établit une relation directe entre contrainte de rupture et taille de défaut :

$$K_{Ic} = Y \times \sigma_R \times \sqrt{a_c}$$

où Y est un facteur géométrique et a_c la taille du défaut critique.

Mais la mesure de ce paramètre pose des problèmes expérimentaux et cause de nombreuses controverses. Nous nous contenterons de comparer les mesures entre elles, sans les interpréter en valeur absolue, et donc sans discuter la validité de telle ou telle méthode.

Trois méthodes sont principalement utilisés dans le cas des céramiques pour créer un défaut suffisant pour amorcer la fissure:

1)- l'entaille ou Single Edge Notched Beam (SENB), où une entaille est créée sur toute la largeur de l'éprouvette, testée ensuite en flexion [NOS.].

2)- l'indentation ou Indentation Fracture (IF), où l'on mesure, sous certaines conditions, la taille des fissures créées aux angles d'une empreinte d'indentation Vickers [BIN.].

3)- le défaut contrôlé ou Indentation Strength (IS), où on mesure la résistance à la rupture en flexion (σ_R), après création d'un défaut de taille contrôlée, par indentation Vickers, au centre de la face en traction [BIN.].

C'est cette dernière technique que nous avons utilisée. La charge appliquée était de 10kg pendant 15 secondes. Le facteur d'intensité de contrainte peut être calculé à partir de la formule :

$$K_{Ic} = \alpha \cdot 10^{-6} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/8} \times (\sigma_R \times P^{1/3})^{3/4} \qquad \text{en MPa.m}^{1/2}$$

où α est une constante dépendant de la géométrie de la fissure ($0,6<\alpha<0,7$), E est le module de Young (en GPa), H la dureté Vickers (en GPa), σ_R le module de rupture (en Pa) et P la charge à la rupture (en N).

II- Résultats en compression à chaud :

Nous avons mesuré la ténacité d'échantillons frittés par compression à chaud à 1850°C. (Figure III.9).

Une faible quantité de BN (<15 pds.%) n'affecte pas beaucoup la résistance à la propagation de la fissure. La courbe montre un maximum entre 2,5 et 5 pds% de BN, une faible quantité de plaquettes agira donc comme un renfort, les plaquettes présenteront des interfaces faibles avec la matrice, ces interfaces pourront donc dissiper l'énergie de la fissure.. Au-delà, la courbe décroît lentement avec le nombre de grains Si_3N_4 en bâtonnets. Des résultats similaires ont été décrits par M. Iwasa [IWA.].

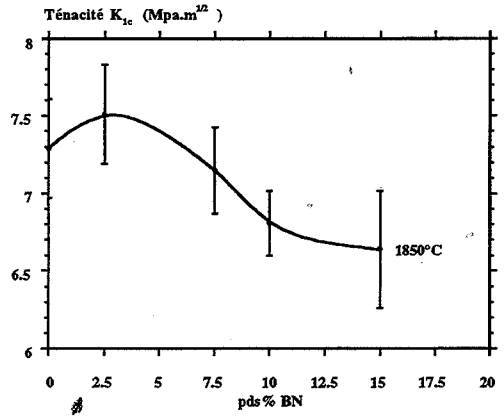


Figure III.9 : Influence du taux de BN sur la ténacité

III- Résultats en frittage naturel :

Nous n'avons pas mesuré de module de Young pour pouvoir calculer la ténacité dans ce cas. Cependant, cette valeur n'intervient que faiblement ($E^{1/8}$), entre E=100 et E=300 GPa, on ne crée qu'une différence de $\Delta K_{1c}=\pm$ 0,25. C'est pourquoi nous choisirons une valeur arbitraire de 300 GPa dans le cas du Sialon et de 150 GPa dans le cas du composite.

Pour cette propriété, c'est de nouveau la microstructure qui a une influence prépondérante, mais aussi la présence éventuelle de phase intergranulaire plus ou moins cristallisée. (Figure III.10). Ainsi, pour z=0, la ténacité est élevée malgré la porosité ouverte ; la ténacité diminue quand z, et le pourcentage de phase liquide, augmentent. De plus, nous avons vu pour le module de rupture que, lorsque z croît, on passe progressivement d'une rupture intergranulaire à une rupture transgranulaire. Or, le chemin de fissure sera plus long, et, en conséquence, sa propagation plus difficile, lorsqu'elle aura beaucoup de petits grains à contourner.

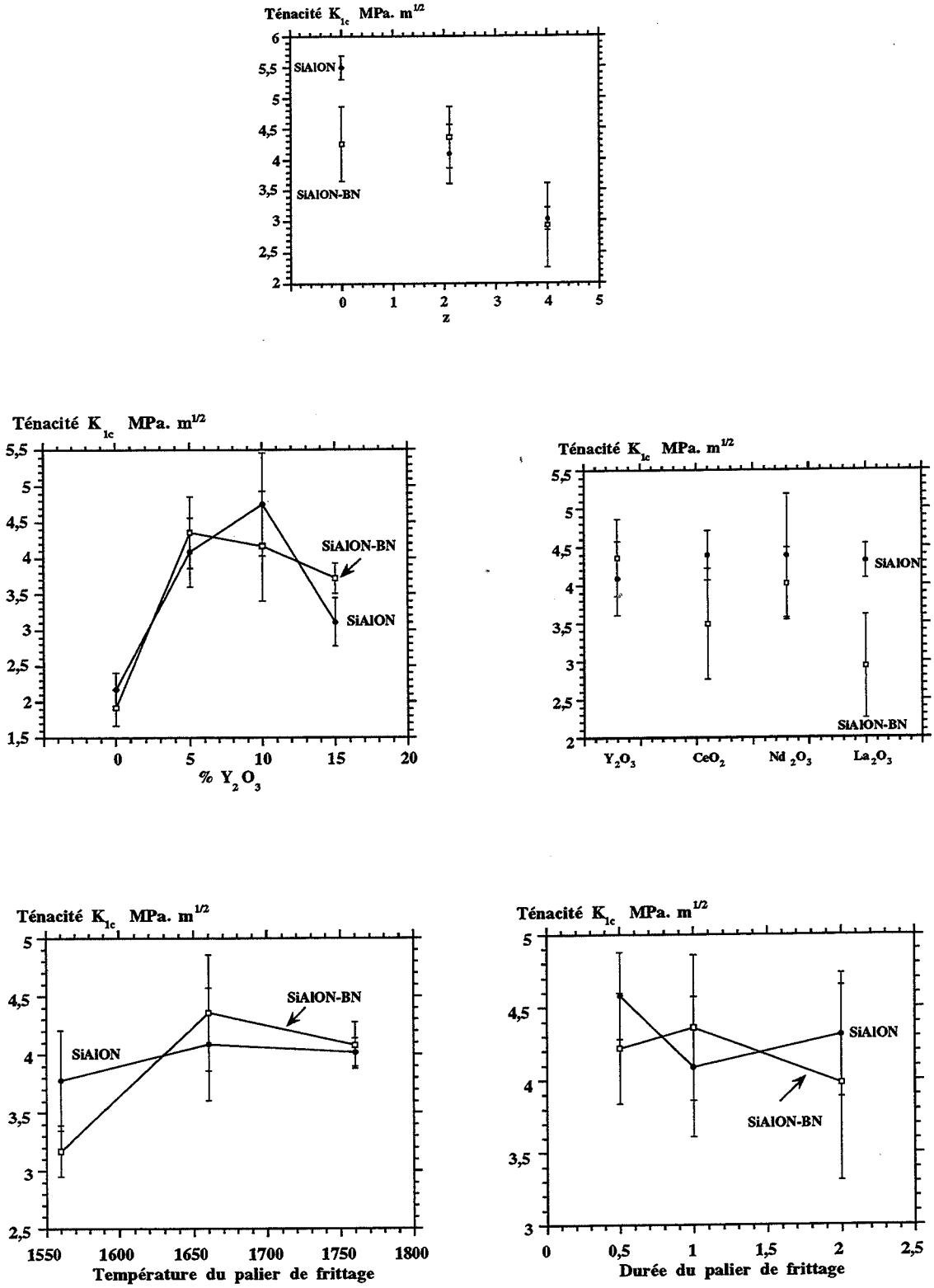


Figure III.10 : Influence des différents paramètres de frittage naturel sur la ténacité.

Nous ne constatons pas de grandes différences dans les valeurs de ténacité en présence de BN, bien que les plaquettes agissent comme un renfort car la fissure ne peut les traverser et doit les contourner (elles se déchaussent). De plus, la structure en feuillets des plaquettes peut encore augmenter ce trajet. Nous avons constaté un phénomène similaire en compression à chaud. La taille du défaut critique (supposé semi-elliptique : Y=1,3) calculée à l'aide de la formule $K_{Ic} = Y \times \sigma_R \times \sqrt{a_c}$ est d'environ 80 µm, ce qui est bien supérieur à la taille des plaquettes de BN (maximum 5µm). Ces dernières ne joueront donc pas le rôle de défaut.

Par rapport aux résultats obtenus en frittage sous charge, les valeurs sont, en frittage naturel, environ 30% plus faibles, mais c'est aussi le cas des autres propriétés intervenant dans le calcul du K_{1c} : module de Young, dureté, résistance à la rupture. D'autre part, le frittage naturel nécessite la présence d'une plus grande quantité de phase liquide.

En fonction du taux d'ajouts, le nombre de grains en bâtonnets est plus important pour B5Y16601 et B10Y16601, ce type de microstructure anisotrope permet un bon renfort de la microstructure. Pour 10% d'Y_2O_3, on observe plus de déchaussement de grains en bâtonnets, la rupture est plus intergranulaire que pour les autres taux d'ajouts, la ténacité sera supérieure.

En fonction de la nature des ajouts, la ténacité évolue peu dans le cas du SiAlON, malgré les changements en nombre et taille des aiguilles. Pour Y_2O_3, la rupture étant plus transgranulaire, la ténacité est légèrement plus faible. En présence de BN, on assiste pour le cérium et le lanthane à la formation de quelques très gros grains (5 à 10 µm) qui fragilisent le matériau en créant une plus grande hétérogénéité. L'évolution de la ténacité est dans ce cas là similaire à celle de la dureté et opposée à celle du module de rupture.

Lorsque la température de frittage augmente, la rupture d'inter- devient transgranulaire. La durée du palier de frittage n'a pas d'influence sur la ténacité.

E- CONCLUSION :

De façon générale, les valeurs des propriétés mécaniques diminuent lorsque le taux de BN augmente, sauf dans le cas de la ténacité où les valeurs sont équivalentes. Le module de Young et la dureté sont plutôt influencés par la porosité du matériau, alors que module de rupture et ténacité seraient plus sensibles à la microstructure (taille de grain, phase intergranulaire).

Les propriétés mécaniques sont généralement meilleures dans le cas de matériaux frittés par compression à chaud qui nécessitent moins d'ajouts de frittage. Ils forment une quantité plus faible de phase intergranulaire et subissent de façon moins intensive le grossissement de grain. De plus, le frittage sous charge permet de mieux éliminer la porosité.

Dans le cas du précurseur les valeurs de dureté sont supérieures à celles attendues en l'absence de phase intergranulaire, les valeurs de module de rupture sont équivalentes dans le cas des plaquettes et dans le cas du précurseur; malgré l'absence d'aides au frittage. Nous avons ainsi pu mettre encore une fois en évidence le rôle activateur de frittage du précurseur. La ténacité et les propriétés mécaniques à haute température d'un tel matériau ne contenant pas de phase intergranulaire devraient être exceptionnelles, malheureusement nous n'avons pas pu effectuer ces mesures. Une étude plus exhaustive de ce type de matériau devrait révéler de fortes potentialités, cette voie pourrait permettre une recherche prometteuse et passionante.

Les propriétés mécaniques sont influencées par la quantité et la composition des différentes phases constitutives du matériau. La combinaison optimale de l'ensemble de ces propriétés dépendra à chaque fois de l'application choisie.

Références

[BIN.] J.G.P. BINNER, R. STEVENS
"Review paper. The measurement of toughness by indentation".
Trans. Brit. Ceramic Society.
83, n° 6, (1984), p. 168-172.

[GAU.] C. GAULT
"Ultrasonic non destructive evaluation of microstructural changes and degradation of ceramics at high temperature".
Materials Research Society Symposium Proceedings.
142, (1989), p. 263-276.

[ISO.] K. ISOMURA, T. FUKUDA, K. OGASAHARA, T. FUNAHASHI, R.UCHIMURA
"Machinable Si_3N_4-BN composite ceramics with high thermal shock resistance, high corrosion resistance"
UNITECR'89 PROCEEDINGS
edited by L. S. Trostel.
Journal of the American Ceramic Society.
(1989), p. 624-834.

[IWA.] M. IWASA, S. KAKIUCHI
"Mechanical and tribological properties of Si_3N_4-BN composite ceramics".
Japan Ceramic Society.
93, n° 10, (1985), p. 661-665.

[NOS.] T. NOSE, T. FUJII
"Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a single-edge-precraked-beam method."
Journal of the American Ceramic Society.
71, n° 5, (1988), p. 328-333.

[PIE.] J. PIEKARCZYK, J. LIS, J. BIALOSKORSKI
"Elastic properties, hardness and indentation fracture toughness of ß-Sialons".
Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride-based ceramics.
Stuttgart, October 4-6 1993.
Key Engineering Materials.
edited by Trans. Tech. Publications. Switzerland.
89-91, (1994), p. 541-546.

[WIL.] I. WILSON
"Syalons - past, present and future".
Ceramic Technology International.
edited by Ian Birky. Sterling Publications Limited. (London & Hong-Kong).
(1993), p. 61-63.

Chapitre IV

Résistance aux conditions thermiques d'utilisation

En service, les réfractaires sont souvent soumis à des conditions thermiques et chimiques très dégradantes. Pour connaître la résistance d'un matériau à la corrosion par l'acier fondu, le meilleur moyen est de le placer dans les conditions d'utilisation, car les paramètres (érosion, nature de l'acier...) sont trop nombreux et variables pour pouvoir tous être mis en équation et modélisés.

Nous avons cependant caractérisé les matériaux formés par compression à chaud et par frittage sans charge, vis à vis de trois propriétés qui nous semblaient être importantes dans les conditions de corrosion. Nous avons mesuré la résistance :

* aux chocs thermiques,
* à l'oxydation,
* à la corrosion par le fer pur.

A- LA RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES :

I- Principe de la mesure :

La résistance aux chocs thermiques est l'aptitude d'un matériau à résister à une variation brutale de température, l'apparition d'un gradient thermique induisant un profil de contrainte.

Lorsqu'un solide est brutalement placé dans un milieu de trempe dont la température est inférieure à sa température initiale, le choc thermique est dit descendant. La surface refroidie tend à se contracter mais le coeur encore chaud reste dilaté et s'oppose à la contraction. Il en résulte des contraintes de tension en surface et de compression à coeur.

Lorsque la température du milieu de trempe est supérieure à la température initiale le choc thermique est dit ascendant, le processus est inversé, la surface du solide étant comprimée et le coeur tendu.

Aux températures d'utilisation, les céramiques présentent peu de phénomènes susceptibles d'absorber de l'énergie (plasticité, viscosité...), le seul mécanisme dissipateur d'énergie sera la dégradation du matériau par création de surfaces. L'échantillon se fissurera si la contrainte induite thermiquement atteint localement la contrainte à la rupture, où, alors, on aura croissance des défauts préexistants : c'est la dégradation par chocs thermiques.

De plus, la répétition de chocs thermiques, non dégrandants si ils sont pris séparément, engendre généralement une fatigue thermique (croissance sous-critique des fissures) responsable de diminutions dans la durée de vie des pièces.

Il existe deux approches théoriques différentes de la résistance aux chocs thermiques. [HAS.], [HAS.2], [LUT.1]. (Figure IV.1).

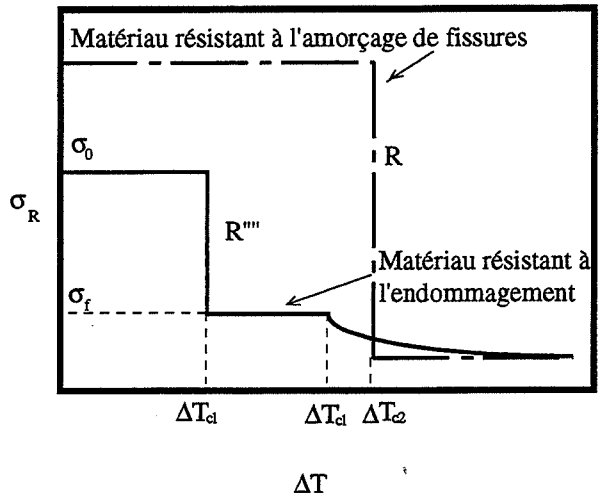


Figure IV.1 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de l'écart de température de trempe

La première correspondant à l'analyse thermoélastique décrit comment les matériaux évitent l'amorçage de fissures. On peut calculer deux types de paramètres de résistance aux chocs thermiques :

* si le choc thermique est dur, on ne tient pas compte de la conductivité thermique du matériau, le paramètre s'écrit :

$$R = \frac{\sigma_F \times (1-\nu)}{E \cdot \alpha}$$

où σ_F est le module de rupture du matériau, ν son coefficient de Poisson, E le module de Young et α le coefficient de dilatation thermique. C'est le cas des trempes en milieu liquide.

* si le choc thermique est mou, on prendra en compte la conductivité thermique (k) du matériau, le paramètre s'écrit :

$$R' = k.R$$

C'est le cas des trempes à l'air.

Pour éviter l'amorçage de fissures par chocs thermiques, le matériau doit posséder une résistance à la rupture et une conductivité thermique élevées alors que ses coefficients de Poisson et de dilatation et son module de Young doivent être faibles.

La deuxième approche est dite énergétique, elle décrit comment les matériaux multi-fissurés restent stables et évitent la propagation d'une fissure catastrophique. On définit un paramètre de résistance à l'endommagement :

$$R''''=\frac{\gamma.E}{\sigma_F^2\times(1-\nu)}=\frac{K_{Ic}^2}{2\sigma_F^2\times(1-\nu)}$$

où γ est l'énergie de surface, et K_{Ic} la ténacité du matériau.

Pour minimiser l'extension des fissures, le matériau favorable devra posséder un module de Young élevé, beaucoup de microfissures (γ grand), et une résistance à la rupture faible.

Les conditions d'optimisation de R et R"" sont contradictoires, un matériau ne pourra donc pas être résistant à la fois à l'amorçage et à la propagation des fissures.

II- Méthode expérimentale :

En vue d'examiner l'influence du nitrure de bore en plaquettes sur la résistance aux chocs thermiques, nous avons soumis des éprouvettes de flexion à différentes conditions de trempe.

Trois éprouvettes de flexion, attachées à un fil, sont progressivement descendues dans la zone chaude d'un four vertical sous air maintenu à une température d'équilibre. Tout choc thermique ascendant est évité, la vitesse d'échauffement des barrettes étant de quelques dizaines de degrés par minute.

Les éprouvettes sont maintenues 15 minutes à la température de palier pour atteindre l'équilibre thermique, un thermocouple solidaire des échantillons permettant d'en vérifier la température. Le fil les suspendant est alors coupé et les barrettes tombent dans un bécher rempli d'un liquide maintenu sous agitation, ce qui permet d'éviter les échauffements locaux.

La différence de température entre le palier et le liquide est considérée comme le ΔT de trempe. Le ΔT supérieur se situe à 1200°C à cause des limites du four, de la fusion du fil suspendant les échantillons à ces températures et de la température d'oxydation de Si_3N_4 située autour de 1400°C.

Nous avons étudié plusieurs milieux de trempe : un bain d'huile à température ambiante, et l'eau à 25°C et 100°C. Les tests dans l'huile devaient éliminer la croissance lente des fissures et permettre d'évaluer la validité du critère de contraintes critiques pour une propagation de fissure rapide. Au contraire, les tests dans l'eau offrent une mesure de la croissance lente des fissures. Cependant nous n'avons rencontré aucune différence entre ces différents tests. Nous ne présenterons donc que les résultats établis pour une trempe dans l'eau à 100°C dans le cas du frittage sous charge et à température ambiante dans le cas du frittage naturel.

Les échantillons sont ensuite testés en résistance à la flexion. La valeur limite supérieure de ΔT pour laquelle aucune chute dans la résistance à la flexion n'est observée est considérée comme la température de résistance aux chocs thermiques ΔT_c.

Les éprouvettes sont ensuite analysées par diffraction aux rayons X et observées au M.E.B.

III- Résultats en compression à chaud :

Nous avons testé, parallèlement à l'axe de compression à chaud, des échantillons contenant de 0 à 50 pds.% de BN fittés à 1750°C. (Figure IV.2).

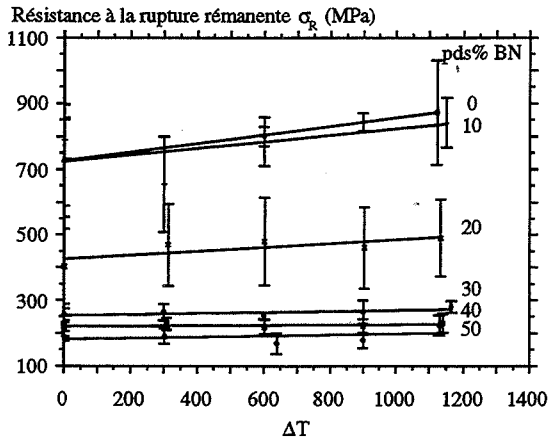


Figure IV.2 : Résistance en flexion en fonction de la différence de température de trempe.

Pour l'ensemble des compositions, aucune dégradation par choc thermique n'a été observée dans les domaines de température étudiés. Aucune altération des matériaux n'a été décelée aux rayons X et au MEB après une trempe à 1200°C.

Pour 0 et 10% en BN, le matériau contenant du BN ne semble pas avoir été altéré par rapport à Si_3N_4 pur. Mais au départ, les résistances à la flexion de ces deux matériaux sont voisines. On suppose que l'excellente résistance aux chocs thermiques de ces matériaux est liée à leur module de rupture très élevé et un module de Young relativement faible (par rapport à Al_2O_3, SiC, TiC ou TiB_2), le paramètre R doit donc aussi être conséquent (approche thermoélastique). Par pénétration d'un liquide coloré en surface, nous n'avons pas observé d'apparition de fissure. Peut-être existe-t-il une dégradation pour des températures de trempe plus élevées ou pour des cycles de chocs aux températures testées.

Pour 30, 40 et 50% de BN, nous supposons que ces matériaux contiennent des fissures ou des microfissures et une fine porosité (mise en évidence par le pénétrant coloré), qui se forment spontanément lors du refroidissement après frittage. Le matériau est plus microfissuré par rapport à Si_3N_4 pur (approche énergétique), il n'y aura aucune propagation de fissure au cours des trempes (le module de Young est trop faible pour cela), la résistance à la rupture ne sera pas affectée. Ces phénomènes ont déjà été observés dans la littérature [LUT.2], [SIN.]. En effet, le nitrure de bore possède une grande anisotropie créant de fortes différences de coefficient de dilatation en fonction de l'orientation, et donc un comportement différent. La facilité de clivage le long de l'axe c des plaquettes de BN, facilite la formation de microfissures (expliquent le faible module de Young) qui accommoderont les importantes contraintes thermiques développées lors du refroidissement.

Pour 20% de BN, le matériau aura un comportement intermédiaire.

Nous avons effectué un calcul théorique de R et de R"" ramené au pourcentage de la valeur supérieure obtenue en prenant $\nu = 0,23$ (Tableau IV.1). Mais ces valeurs ne peuvent être prises qu'à titre indicatif car elles sont établies pour des matériaux isotropes.

% BN	R	R""
0	38	10
10	81	9
20	100	25
30	78	53
40	81	65
50	76	100

Tableau IV.1 : Calcul de R et R"".

Ce calcul montre que, si les matériaux contenant du BN sont équivalents vis à vis de la résistance à l'amorçage de fissures, ce n'est pas le cas pour la propagation où une quantité supérieure de BN induira une meilleure résistance. Il faut noter le cas de Si_3N_4 pur qui possède des paramètres faibles dans les deux cas, on suppose qu'ici la conductivité intervient et que c'est R' qu'il faudrait calculer.

IV- Résultats en frittage naturel :

Nous avons testé la résistance aux chocs thermiques des différents matériaux obtenus par frittage naturel. Tous les échantillons ont montré une chute de module de rupture pour une certaine température de trempe ($\Delta T°_c$). Les variations de ces valeurs de $\Delta T°_c$ en fonction des paramètres d'élaboration sont étudiées ci-après en détail. En première approximation, l'interprétation des résultats n'est pas triviale et de nombreux facteurs rentrent en ligne de compte.

a)- Généralités :

La forme générale des courbes est toujours la même, un exemple est donné sur la figure IV.3, seules les valeurs des échelles changeront d'un échantillon à l'autre. La légère remontée des courbes juste avant le choc thermique est attribuée à un relâchement des contraintes, créées lors de la découpe et du polissage, sous l'effet du chauffage.

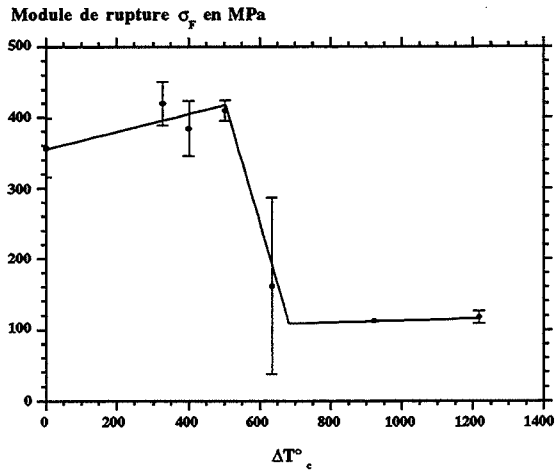


Figure IV.3 : Exemple d'influence de la température de trempe sur le module de rupture pour l'échantillon E5Y16601.

Pour pouvoir étudier l'influence des différents paramètres de frittage, nous avons mesuré le ΔT à mi-hauteur des courbes. Nous avons choisi la mi-hauteur pour minimiser l'erreur commise, mais nous estimons cette dernière à 50°C. Nous avons tracé ces $\Delta T°_c$ en fonction des paramètres de frittage. (Figure IV.4).

L'analyse aux rayons X de la surface des échantillons choqués montre, pour tous les échantillons, la même composition que celle de départ, plus une phase oxyde d'aluminium et de silicium. Cette dernière est difficile à identifier car les déplacements et les intensités des pics pour les différents membres de cette famille sont voisins ; il s'agit probablement de la mullite $Al_6Si_2O_{13}$ ou de la kyanite ou de la sillimanite qui ont la même formule Al_2SiO_5. (Voir la partie oxydation chapitre IV, & B).

b)- Influence du taux de BN :

La présence de BN semble être très bénéfique à cette propriété, conformément à ce que nous en attendions. En effet, d'une façon générale (les cas particuliers seront traités dans les autres rubriques), les $\Delta T°_c$ relevés en présence de BN sont toujours supérieurs à ceux du SiAlON seul. Ceci s'explique par la ténacité du composite voisine de celle du SiAlON, et par son module de rupture beaucoup plus faible. Ainsi, le calcul de R"", dans le cas du SiAlON-BN, donnera des valeurs de 50 à 70% plus élevées que dans le cas du SiAlON. Les matériaux contenant des plaquettes de BN, comme nous l'avons déjà vu avec Si_3N_4-BN obtenu par compression à chaud, résisteront mieux à la propagation des fissures que les matériaux qui en sont dépourvus.

Cependant, il serait simpliste d'attribuer les variations de $\Delta T°_c$ à la seule influence de R et R"", comme nous allons le voir maintenant. Par exemple, l'échantillon E15Y16601 ($\Delta T°_c$=480) possède les mêmes paramètres R et R"" que l'échantillon comprimé à chaud Si_3N_4 seul (pas de dégradation).

c)- Influence du taux de substitution :

Le meilleur exemple de cette affirmation en est le cas du taux de substitution. En effet, les différences entre R et R"" (Tableau IV.2) ne peuvent pas expliquer l'excellente résistance aux chocs thermiques de z=0.

z	R	R""
0	25	13
2,1	25	7
4	13	14

Tableau IV.2 : Calcul de R et R"" pour les SiAlONs quand z varie.

Dans le cas de z=0, la résistance aux chocs thermiques (ΔT_c = 900°) est trop élevée pour que la présence de BN puisse apporter une amélioration. De plus, ici, la porosité intervient et donne des valeurs de $\Delta T°_c$ plus faibles que celles attendues, du fait que BN devrait améliorer la tenue aux chocs thermiques. Cette influence de la porosité peut aussi être notée dans le fait que le même matériau Si_3N_4, fritté en compression à chaud et en frittage naturel, sera plus dense dans le premier cas, il montrera alors une meilleure résistance aux chocs thermiques (au-delà de 1200° contre 900°).

d)- Influence du taux d'ajouts :

Un taux d'ajout inférieur à 10% n'a pas influence sur la résistance aux chocs thermiques. Au-delà, on note un accroissement important de $\Delta T°_c$ pour le SiAlON qui peut être attribué à une valeur exceptionelle de R""=88 (contre 7 à 23 pour un pourcentage d'ajout inférieur) qui est à relier avec la chute du module de rupture pour 15% d'aide au frittage.

Dans le cas du matériau E15Y16601, il est difficile de trouver une explication à la chute de $\Delta T°_c$; nous ne rencontrons pas de porosité particulière, pas de changement de phase, ni d'aspect, ni de microstructure après la trempe, pas de variations exceptionelles de R et R"" par rapport aux autres taux d'ajouts (module de rupture et ténacité restent à peu près constants).

$\%Y_2O_3$	sans BN		avec BN	
	R	R""	R	R""
0	7	23	13	28
5	25	7	36	19
10	20	16	32	22
15	5	88	38	12

Tableau IV.3 : Calcul de R et R"" pour les SiAlONs quand $\%Y_2O_3$ varie.

e)- Influence de la nature de l'ajout :

Dans le cas du SiAlON, nous ne notons pas d'influence de la nature de l'ajout sur la résistance aux chocs thermiques, R et R"" restent voisins.

Dans le cas du SiAlON-BN, la résistance exceptionnelle de E5C16601 reste difficile à expliquer. On peut noter un paramètre R autour de 36 pour les oxydes d'Yttrium et de Cérium et autour de 29 pour les deux autres ajouts, toutefois cette différence reste assez faible.

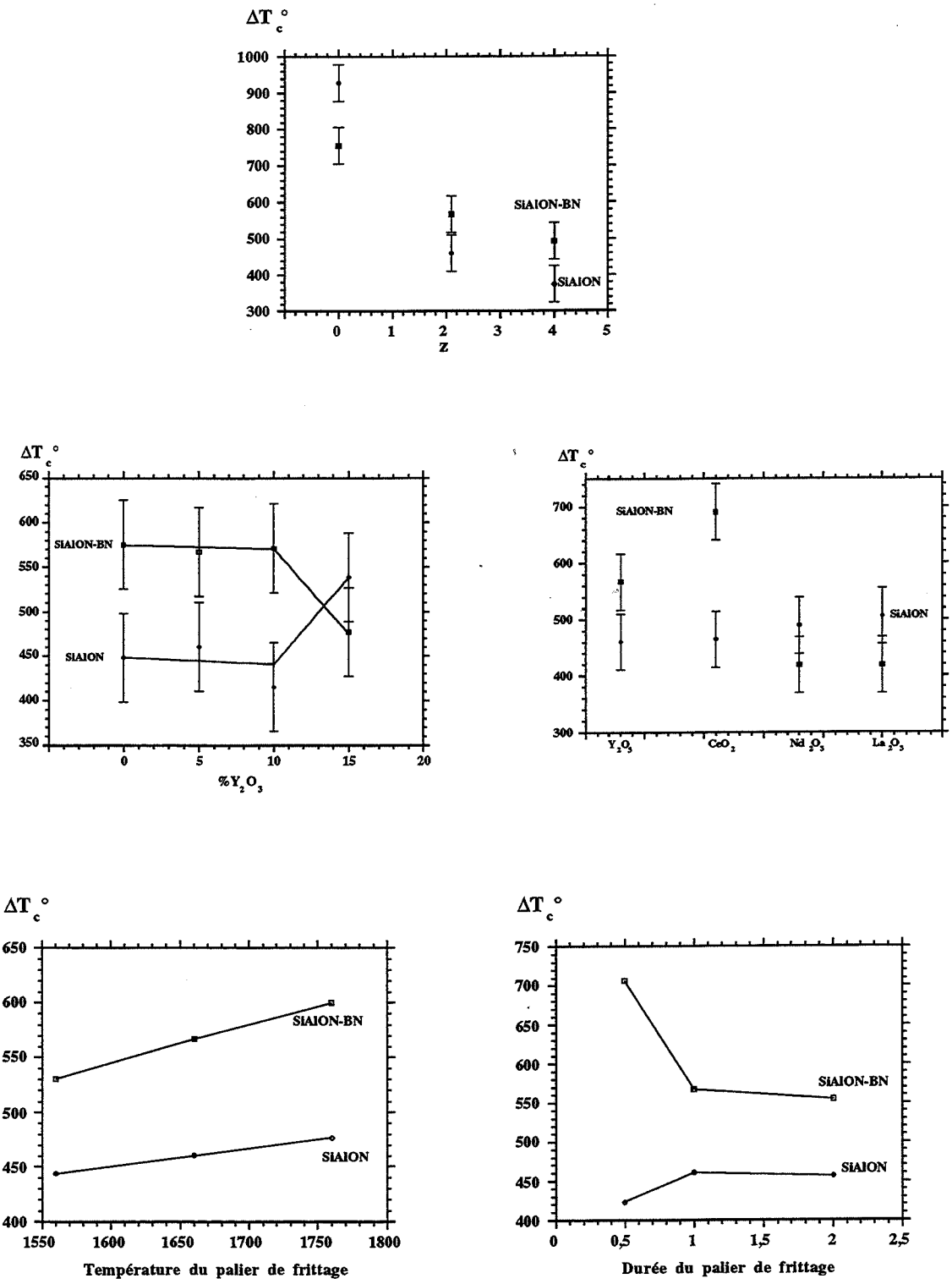


Figure IV.4 : Influence des différents paramètres de frittage sur la résistance aux chocs thermiques.

f)- Influence des conditions de frittage :

La température de frittage n'a pas d'influence sur la résistance aux chocs thermiques (R et R"" sont voisins).

Le temps de frittage ne joue aucun rôle sur la résistance à la flexion dans le cas du SiAlON. Le point E5Y16601/2 est aussi sujet à caution.

g)- Conclusion :

Nous pouvons conclure qu'il est difficile d'expliquer la résistance aux chocs thermiques lorsque les valeurs de R et de R"" ne sont pas très différentes. En effet, nous n'avons noté qu'une oxydation de la surface des échantillons en analyse aux rayons X. L'analyse microstructurale des faciès de rupture n'étant d'aucune aide. D'après la littérature [GRE.], la présence de YAG serait défavorable. Ceci pourrait expliquer une meilleure résistance de E5Y16601/2 (avec peu de YAG) et une moins bonne résistance de E15Y16601. Mais qu'en serait-il de B15Y16601 ? Sa valeur de R"" (=88) suffit peut être à expliquer son choc thermique élevé.

Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence l'intérêt de l'ajout de BN qui permet une amélioration de la résistance aux chocs thermiques d'environ 100°, mais il semble bien que ce soit le taux de substitution z qui ait le plus d'influence (néfaste) sur $\Delta T°_c$.

B- LA RESISTANCE A L'OXYDATION :

L' étude du comportement des matériaux en atmosphère oxydante est primordiale, car l'utilisation du nitrure de silicium et de ses dérivés SiAlON dépend de leur stabilité chimique à haute température, dans des environnements souvent agressifs (chambre à combustion de moteurs, turbine à gaz, industrie chimique, sidérurgie...).

I- Principe de la mesure :

L'oxydation de Si_3N_4 pur peut suivre plusieurs types de mécanismes, en fonction de la pression partielle en oxygène.

1)- L'oxydation "passive" apparaît en atmosphère d'oxygène ; elle résulte dans la formation d'une couche "protectrice" qui peut être représentée par :

$$Si_3N_4\ (s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 3\ SiO_2\ (s) + 2\ N_2\ (g) \qquad (1)$$

Cette couche de passivation explique la bonne tenue du nitrure de silicium en milieu oxydant.

Les processus prenant place sont complexes en fonction, en particulier, de la composition du matériau. Différentes recherches [BIL.] ont montré que la réaction est contrôlée par la diffusion et peut être décrite par une fonction parabolique :

$$(\Delta m/A)^2 = K_p.t$$

où : $(\Delta m/A)$ est le gain de poids par unité de surface, t est le temps d'oxydation, et K_p est la constante de vitesse parabolique, principalement influencée par la température, le type et la quantité d'ajouts et d'impuretés.

2)- Cependant, la couche oxyde est incompatible avec le nitrure sous-jacent, par exemple la réaction suivante est bien connue:

$$Si_3N_4\ (s) + 3\ SiO_2\ (s) \rightarrow 6\ SiO\ (g) + 2\ N_2\ (g) \qquad (2)$$

elle est favorisée pour de hautes températures et de faibles pressions d'oxygène telles que celles rencontrées près de l'interface substrat/couche oxydée.

3)- L'oxydation dite "active" prend place à des concentrations en oxygène très faibles et à température élevée, conduisant à la sublimation de SiO, par exemple, associée à une perte de poids :

$$2\ Si_3N_4\ (s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ SiO\ (g) + 4\ N_2\ (g) \qquad (3)$$

Elle est généralement évitée dans l'air sous pression atmosphérique et en-deçà de 1400°C.

La couche formée par oxydation active n'est pas protectrice, l'accès de l'oxygène à l'interface n'est pas entravé : la loi cinétique est de type linéaire :

$$(\Delta m/A) = K_p.t$$

4)- Il existe des modèles dérivés [BIL.] résultant de l'évolution de l'étanchéité de la couche d'oxyde en cours d'oxydation :

* par perte du caractère protecteur : l'évolution est parabolique suivie de linéaire dans le cas de températures élevées et de durées d'oxydation prolongées.
* la couche peut devenir protectrice et on évolue d'un régime linéaire à un régime parabolique, logarithmique ou asymptotique (cas idéal) aux températures peu élevées (1400°C pour Si_3N_4).

Sous l'effet combiné de la température et de l'oxygène, les matériaux se recouvrent d'une couche d'oxydes composée essentiellement de silice, qui s'enrichit au cours du temps en silicates provenant de la diffusion de différents ions métalliques (notamment Y) contenus dans les phases intergranulaires. La résistance à l'oxydation dépend de la qualité de protection qu'offre le revêtement silicaté.

L'amélioration de la résistance à l'oxydation est généralement atteinte en utilisant des poudres de départ très pures, ainsi que des ajouts qui conduisent à des viscosités relativement élevées de la phase secondaire. En fait, un bon accord doit être trouvé entre la densification et la vitesse d'oxydation : les ajouts formant des phases liquides de basse viscosité fournissent des vitesses de densification élevées mais une basse résistance à l'oxydation et vice versa.

De plus, on doit mentionner que les compositions formant des solutions solides (les SiAlONs par exemple) montrent souvent une résistance à l'oxydation accrue, probablement à cause du taux relativement élevé en oxygène dans le matériau.

II- Méthode expérimentale :

Nous avons seulement étudié la résistance à l'oxydation des échantillons frittés naturellement, nous considèrerons donc qu'il s'agit de matériaux isotropes. La variété des échantillons était trop nombreuse pour pouvoir effectuer une analyse cinétique. Nous avons simplement mesuré l'effet de l'oxydation :

* en montée de température : le cycle étant de 5°/min. jusqu'à 150°C, puis de 10°/min. jusqu'à 1600°C. Le refroidissement s'effectuant naturellement.

* en palier de température : le cycle étant le même jusqu'à 1350°C, puis la température est maintenue à cette valeur pendant 20 heures.

Ces expériences ont été menées à bien, après séchage des échantillons à l'étuve sous vide à 110°C, dans une thermobalance permettant une analyse thermogravimétrique des échantillons en cours d'oxydation. Les mesures étaient effectuées sous balayage d'oxygène.

Après oxydation, nous avons mesuré la densité des échantillons au pycnomètre à hélium pour évaluer la porosité de la couche formée, dont nous avons recherché la nature aux rayons X. Puis nous avons observé les matériaux au microscope électronique à balayage en surface et en coupe, en vue d'étudier l'aspect et l'épaisseur de la couche oxydée.

L'ensemble de ces résultats sera étudié en fonction des différentes conditions du frittage naturel. Nous nous baserons sur les données de la littérature pour pouvoir compléter les interprétations.

III- Résultats :

a)- Généralités :

Sauf dans le cas particulier de z = 0, tous les matériaux présentent un gain de poids lors de l'oxydation.

b)- Influence du taux de substitution :

1)- Résultats (SiAlONs seuls) :

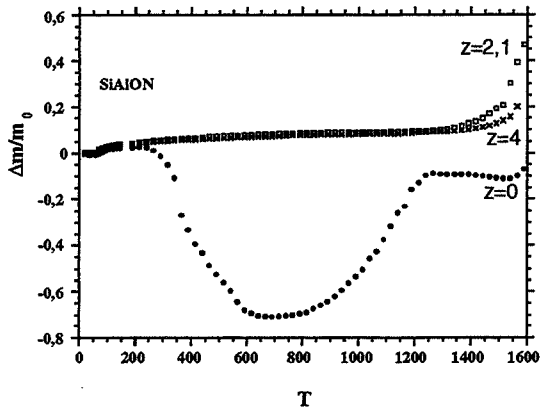


Figure IV.5 : Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

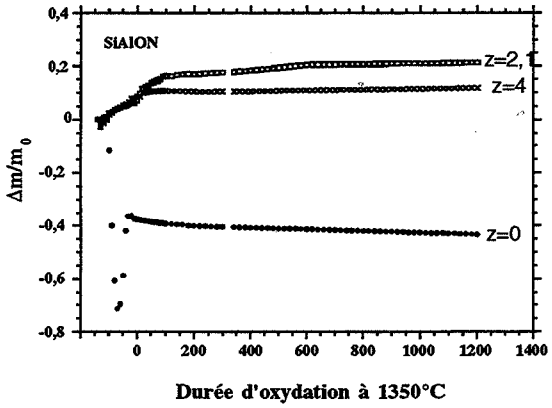


Figure IV.6 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation (en min.) à 1350°C.

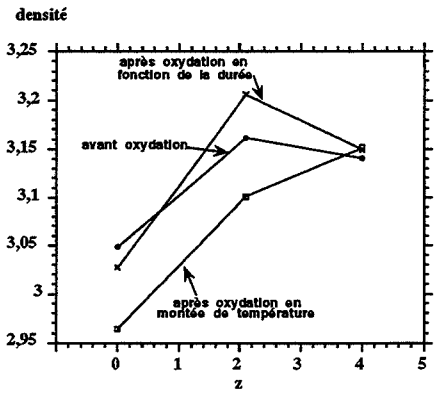


Figure IV.7 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

z	En montée de température	En palier de température
0	Cristobalite α $Y_2Si_2O_7$	Cristobalite α $Y_2Si_2O_7$
2,1	Cristobalite α Mullite	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$
4	Mullite O'-Sialon (traces) Sialon 12H (traces)	Cristobalite α YAG Mullite $Y_2Si_2O_7$ O'-Sialon (traces)

Tableau IV.4 : Phases cristallines présentes après oxydation.

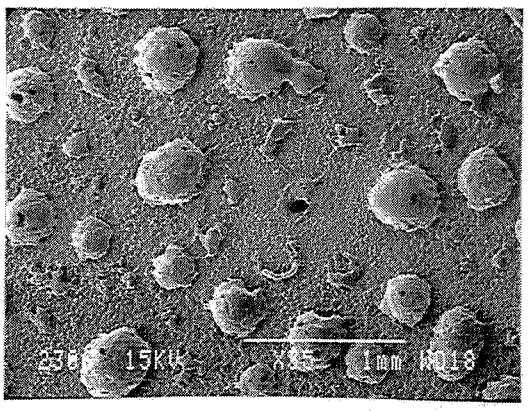
z	En montée de température	En palier de température
0	40 µm	35 µm
2,1	370 µm	100 µm
4	40 µm	25 µm

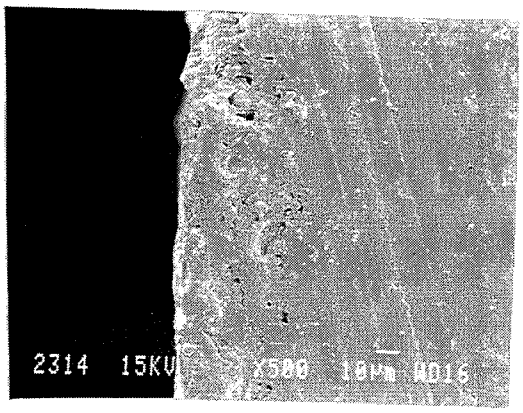
Tableau IV.5 : Epaisseur de la couche oxydée.

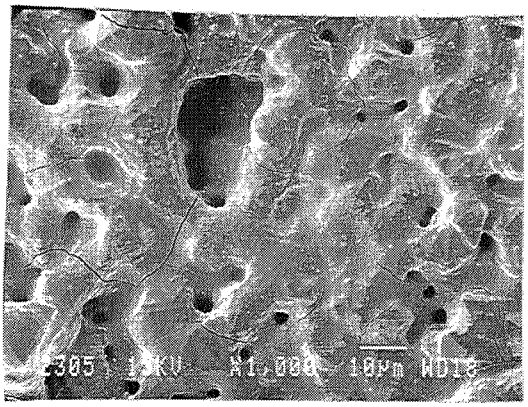
2)- Discussion (SiAlONs seuls) :

Il nous est très difficile d'interpréter l'importante perte de masse subi par cet échantillon avant 600°C (où peu d'études sont effectuées), (Figure IV.5). Ce phénomène n'est jamais rencontré dans la littérature, il était pourtant reproductible dans notre cas. Nous avons pensé à un départ de phase gazeuse et à un dégazage de l'échantillon. Une hypothèse pourrait être l'intervention de la réaction (2) mais les conditions ne sont pas réunies (haute température, faible pression d'oxygène). Cependant, Messier [MES.] montre que ce type de réaction peut avoir lieu sur des poudres à ces températures sous atmosphère d'azote ou d'argon. Nous pouvons donc supposer que le matériau étant très poreux, il peut être assimilé à une poudre compactée. De plus, à coeur, la pression partielle d'azote créée par le déroulement de cette réaction, laisse supposer une faible pression d'oxygène.

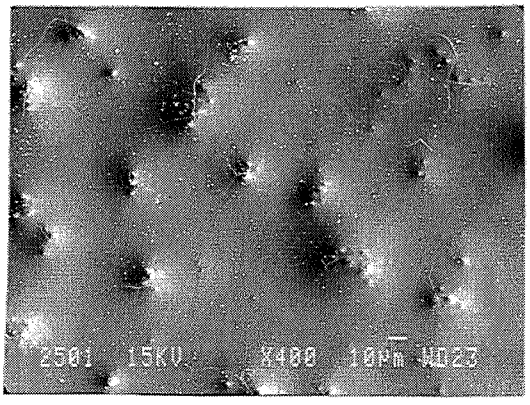
Surface **Coupe**

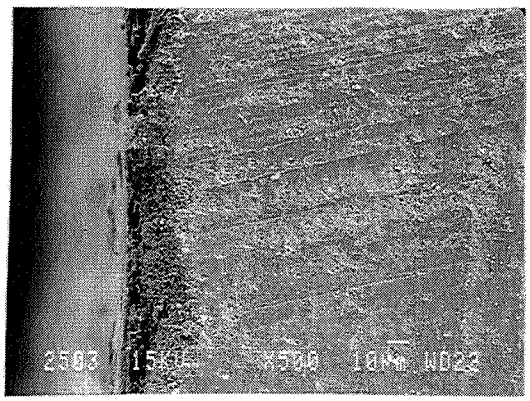
a) 

c) 

b) 

z = 0

d) 

e) 

Photos. IV.1 Echantillon A5Y16601 oxydé :
a, b, c → oxydé à 1600°C
d, e → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.

Au delà de 800°C, les phénomènes se déroulant lors de l'oxydation de Si_3N_4 sont mieux connus. En effet, il a été montré [LANG.], [BIL.] que les échantillons situés dans le triangle Si_3N_4-$YSiO_2N$-$Y_2Si_3O_3N_4$ (Figure IV.8) s'oxydent facilement dans l'intervalle de température 800-1100°C et au dessus de 1400°C, alors que le matériau n'est pas affecté entre ces domaines. De 800 à 1100°C, les phases oxynitrures sont très sensibles à l'oxygène et réagissent préférentiellement pour former de la silice et un silicate d'yttrium (Y_2SiO_5). Cette cristallisation s'accompagne d'une forte augmentation de volume, à laquelle le matériau ne peut s'adapter qu'en donnant naissance à des microfissures. Celles-ci favorisent la diffusion de l'oxygène à coeur du matériau, il en résulte une chute des propriétés mécaniques dans cet intervalle de température (zone dans laquelle se produit la détérioration par choc thermique). Lorsque la température augmente, il y a accomodation des contraintes.

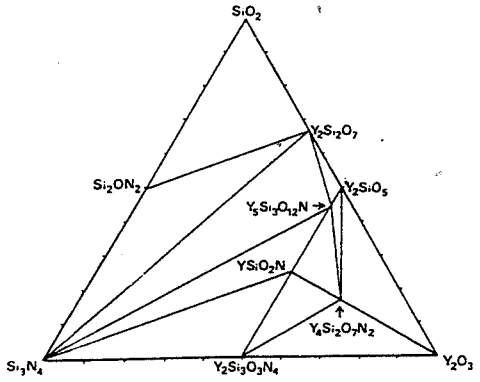


Figure IV.8 Diagramme de phase du système Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3. [LANG.], [BIL.]

Pour Si_3N_4 et Sialon les mécanismes d'oxydation sont les mêmes au-delà de 1300°C (Figures IV.5 à IV.7). Cependant, ces échantillons ne contenant pas le même taux d'azote, on ne peut pas les comparer à l'aide de leur seule variation de masse ; il faudrait pour cela calculer le degrès d'avancement de réaction. Toutefois, nous ne connaissons pas la quantité de phase vitreuse formée, et nous ne pouvons pas évaluer le taux d'azote emprisonné dans le matériau après l'oxydation, le calcul du degès d'avancement est, dans ces conditions, peu significatif.

Dans tous les cas (de z = 0 à z = 4), il se forme une couche de SiO_2 vitreuse amorphe qui contient, pour Si_3N_4 de la cristobalite et dans le cas du Sialon de la mullite. Les ajouts de frittage (Y) forment des couches silicatées.

Pour Si_3N_4, après les deux types d'oxydation, les phases présentes sont Si_3N_4-ß, SiO_2-α (cristobalite), $Y_2Si_2O_7$ (sous forme de bâtonnets et de grains équiaxes), ces cristaux étant entourés d'un film vitreux (voir photo IV.1.b). Les ions métalliques ne pouvant être intégrés dans le réseau de Si_3N_4-ß, ils diffusent vers la couche extérieure riche en silice provenant de l'oxydation passive de Si_3N_4 selon (1). La silice cristallise partiellement en SiO_2-α et réagit en partie avec Y_2O_3 suivant la réaction :

$$Y_2O_3\ (s) + 2\ SiO_2\ (s) \rightarrow Y_2Si_2O_7\ (s)$$
$$\text{ou } Y_2O_3\ (s) + SiO_2\ (s) \rightarrow Y_2SiO_5(s)$$

La formation de $Y_2Si_2O_7$ induit un important changement de volume, les fissures résultantes s'ouvrent et accroissent l'attaque oxydante.

La couche oxydée, plus épaisse en montée qu'en palier de température, semble dans le premier cas beaucoup plus poreuse (Photo IV.1.b et d). On observe la présence de pustules (Photo IV.1.a) causées par un fort dégagement d'azote formant des bulles qui, en crevant à la surface, fragilisent la couche oxydée. En palier de température, la couche oxydée ne présente pas de forte porosité mais elle est fissurée (Photo. IV.1.d). En dessous de cette couche protectrice (le régime d'oxydation est linéaire), le matériau semble très poreux (Photo. IV.1.e). Ces résultats sont en accord avec les mesures de densité des matériaux oxydés.

Pour le sialon-ß, les produits d'oxydation au voisinage de 1200°C sont amorphes, ensuite il se forme de la cristobalite et de la mullite, leur cristallisation augmente avec la température, la couche d'oxyde se fissure et provoque une augmentation de la vitesse d'oxydation. Au dessous de 1200°C, on observe une loi de diffusion simple, mais, à des températures supérieures, la cristallisation de SiO_2 et de mullite perturbe le régime de diffusion jusqu'à ce que la couche d'oxyde se soit stabilisée. Il s'établit alors un régime stationnaire. (Figure IV.6).

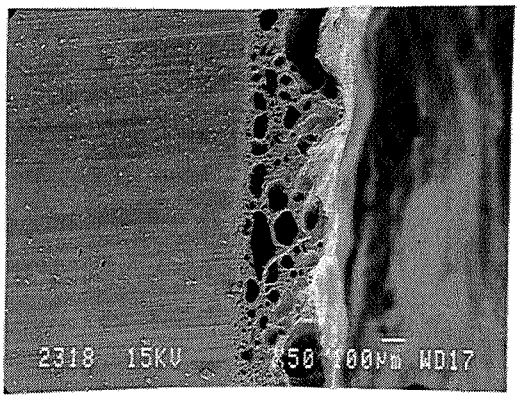
La réaction totale d'oxydation des sialons ß s'écrit :

$$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} + (6\text{-}3/4z)O_2 \rightarrow (6\text{-}z)\ SiO_2 + z/2\ Al_2O_3 + (8\text{-}z)/2\ N_2$$

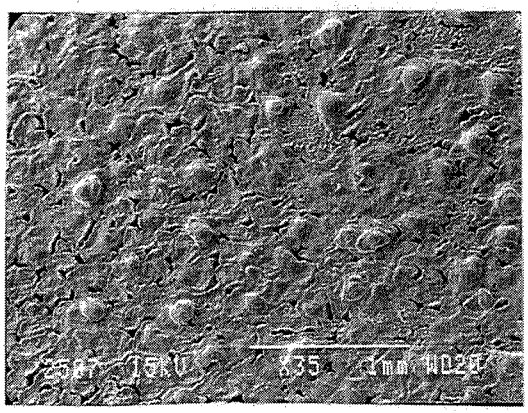
Il y a formation d'une couche alumino silicatée et départ de l'azote. La localisation des bulles d'azote à l'interface sialon-silicate (voir aspect de la couche oxydée photo IV.2.b) implique la nécessaire diffusion de l'oxygène à travers la couche silicatée dans le but de poursuivre la réaction d'oxydation. La diffusion de l'oxygène peut être sous forme ionique ou atomique, pour migrer à travers la couche oxydée, ou gazeuse (moléculaire) à travers pores et canaux. Le caractère protecteur de la couche change d'un point à un autre dans le même temps mais aussi en un même point au cours du temps à cause de l'échappement de l'azote. Ainsi la photo IV.2.b montre une couche irrégulière et très poreuse.

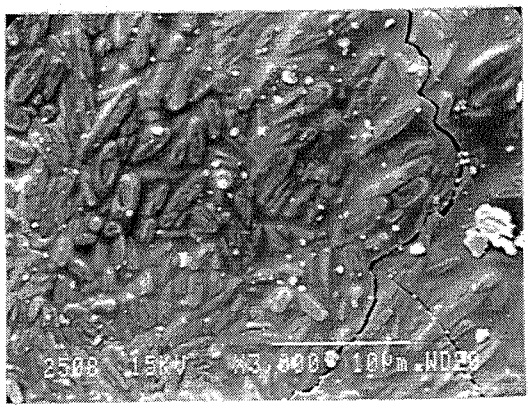
Surface **Coupe**

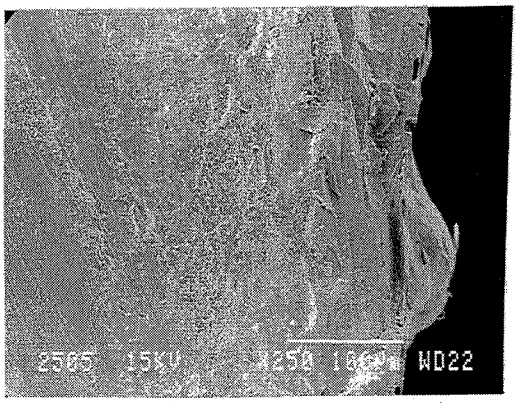
a)

b) 

z = 2,1

c) 

d) 

e) 

Photos. IV.2 Echantillon B5Y16601 oxydé :
a, b → oxydé à 1600°C
c, d, e → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.

Une couche cohérente de mullite (combinaison d'alumine et de silice) est formée sur la surface au delà de 1200°C, la cristallisation de cette phase fissure la couche oxyde et accélère la vitesse d'oxydation (photo IV.2.d). Les photos IV.1.b, IV.2.a et d permettent de mettre en évidence sous une couche amorphe alumino-silicatée respectivement les cristaux de cristobalite (grains équiaxes qui croissent à partir de la couche de surface et non du matériau), ceux de mullite en aiguille et ceux de $Y_2Si_2O_7$ en "grains de riz".

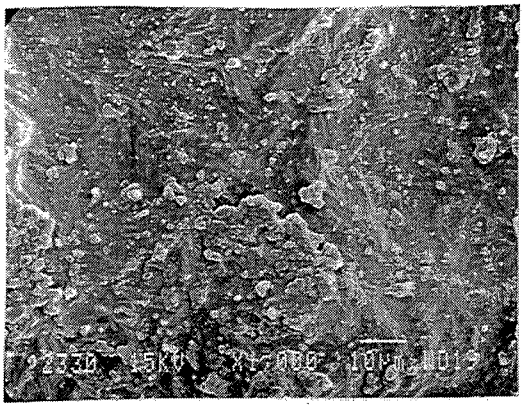
Un faible degré de substitution (z = 2,1) conduit à un matériau constitué de phase ß + phase vitreuse. Dans le cas d'un degré de substitution élevé (z = 4), on a un matériau formé de phase ß + phase intergranulaire cristallisée (YAG). Ces deux types de matériaux ont des propriétés différentes.

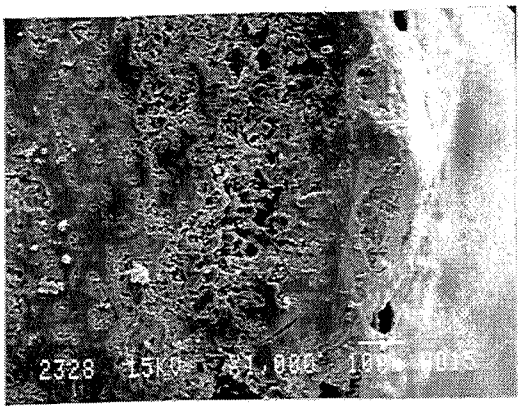
Le matériau "ß + verre" (z = 2,1) montre une bonne résistance jusqu'à 1400°C. Au-delà, la phase vitreuse conduit à une rapide oxydation. La cristallisation de cette phase vitreuse en mullite dans le cas de la montée de température et à la fois en mullite et en $Y_2Si_2O_7$ en palier, s'accompagne d'un important changement de volume (surtout dans le deuxième cas) et entraîne une grande fissuration de la couche (Photos IV.2.c et d). Cependant la couche elle-même reste dense en palier, et elle est très poreuse en montée de température ce qui reste en accord avec les mesures de densité.

Le matériau "ß + YAG" (z = 4) présente une meilleure résistance à l'oxydation jusqu'à 1500°C. Quand le taux de substitution augmente la résistance à l'oxydation est sensiblement accrue. Bien qu'il n'existe pas de données pour la diffusion de l'oxygène dans le YAG les valeurs sont de 19-58 kcal/mol pour Y_2O_3 ce qui indique que le YAG cristallisé réduit les vitesses de diffusion de l'oxygène dans la phase intergranulaire [GRE.]. Au dessus de 1300°C (en montée de température), le YAG semble réagir avec Al_2O_3 pour former de la mullite et un verre. Il se forme des céramiques de type O'-Sialon qui sont intéressantes pour leur résistance à l'oxydation à haute température.

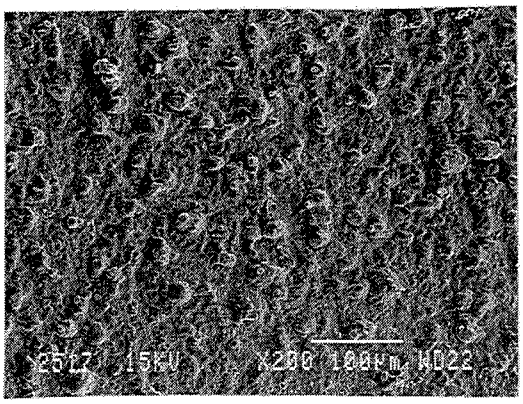
Le gain de poids a une dépendance en fonction du temps parabolique, indiquant un mécanisme d'oxydation contrôlé par la diffusion. La diffusion des cations vers l'extérieur (balancée par celle des anions) peut être le facteur contrôlant la vitesse. Dans les cas de Y_2O_3 et Al_2O_3, les produits d'oxydation sont protecteurs et le processus de contrôle de la vitesse est la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur à travers un film silicaté dense partiellement cristallisé. Les changements dans le comportement en oxydation sont alors reliés à des changements dans la structure du film , ou du verre ou la viscosité du liquide.

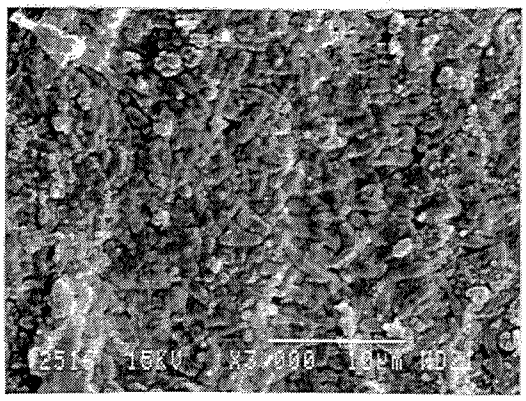
Surface **Coupe**

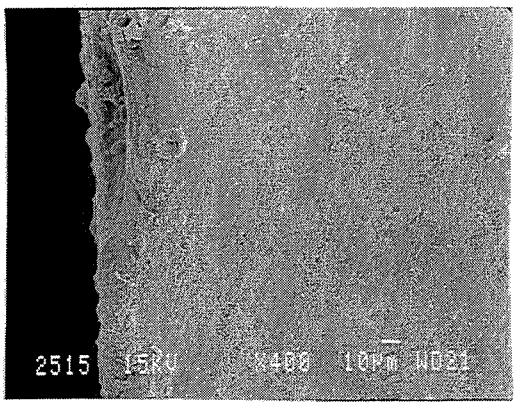
a) 

b) 

z = 4

c) 

d) 

e) 

Photos. IV.3 Echantillon C5Y16601 oxydé :
a, b → oxydé à 1600°C
c, d, e → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.

Deux types de diffusions peuvent entrer en jeu pour contrôler la vitesse totale d'oxydation. La première, entre l'extérieur de la couche de surface oxyde et l'interface de réaction, est la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur à travers un film fin de surface de cristobalite. La seconde, entre le coeur du matériau et l'interface réactionnelle Si_3N_4/oxide, est la diffusion vers l'extérieur de l'oxyde métallique intergranulaire ou de son équivalent, qui réagit avec le film de cristobalite pour former les silicates correspondants. Ce modèle (voir figure IV.9) est basé sur la reconnaissance qu'un des composants majeurs de la réaction d'oxydation est la formation de films oxydes, et ainsi la perte partielle de la cristobalite potentiellement protectrice. La quantité de phase de joint de grain et le gradient de concentration apparaissent comme les paramètres les plus importants. Les différences d'oxydation à une même température sont plus probablement liées aux propriétés de la phase de joint de grain (par exemple la viscosité). Ce qui explique que dans le cas d'une phase de joint de grain cristallisée (z = 4), la diffusion de l'oxygène sera plus lente que dans le cas d'une phase de joint de grain non cristallisée (z = 2,1) et donc l'épaisseur de la couche oxydée sera beaucoup plus faible, de plus la couche vitreuse est fissurée (à cause de la présence de grains $Y_2Si_2O_7$) donc moins protectrice pour z =2 ,1.

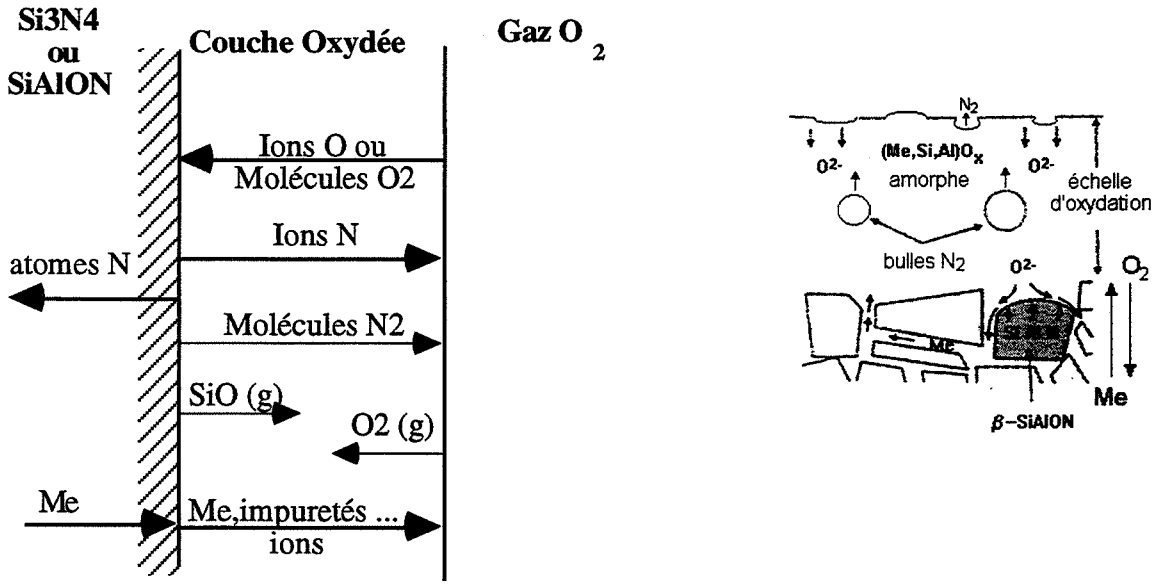


Figure IV.9 : Modèle de diffusion à l'intérieur de la couche oxydée [EKS.], [CUB.], [SIN.]

Les sialons peuvent donc être groupés en deux catégories suivant les phases cristallines prédominantes formées dans les couches de surface. Pour z < 2,1 les phases $Y_2Si_2O_7$ ou cristobalite sont majoritaires. Pour z plus grand la mullite prédomine.

3)- Influence du BN :

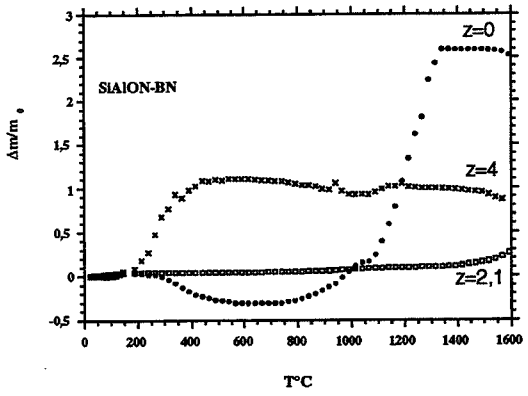


Figure IV.10 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

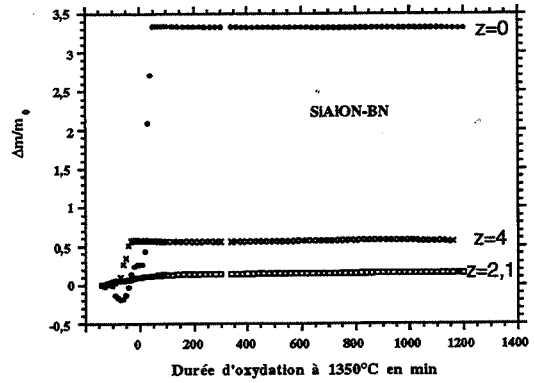


Figure IV.11 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

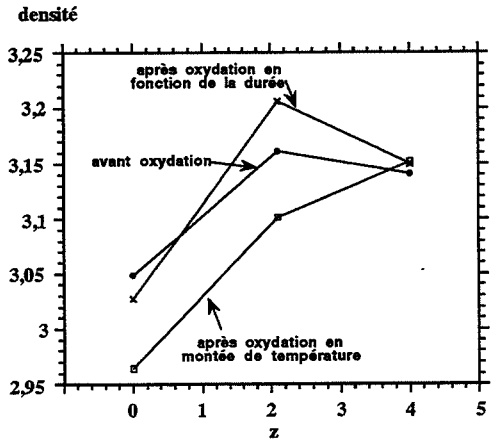


Figure IV.12 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

z	En montée de température	En palier de température
0	$Y_2Si_2O_7$ Y_2SiO_5 SiB_6 (traces ?)	SiO_2 Tridymite $Y_2Si_2O_7$
2,1	Mullite Y-SiAlON (?)	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$ O'-SiAlON
4	Mullite O'-Sialon (traces) Sialon 33R (traces ?) BN Al_2O_3 (traces)	Mullite

Tableau IV.6 : Phases cristallines présentes après oxydation.

z	En montée de température	En palier de température
0	50 µm	13 µm
2,1	65 µm	23 µm
4	8 µm	8 µm

Tableau IV.7 : Epaisseur de la couche oxydée.

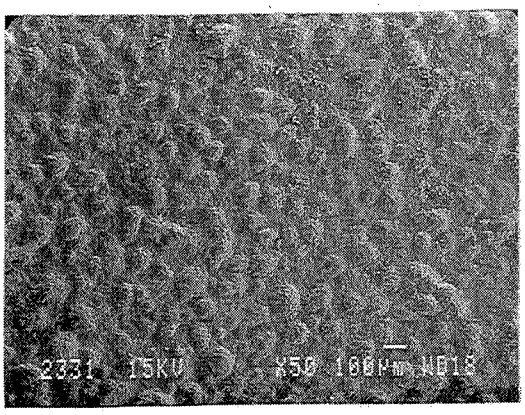
Le composite Si_3N_4-BN résiste plutôt bien à l'oxydation, les épaisseurs oxydées sont plus faibles que dans le cas du SiAlON seul.

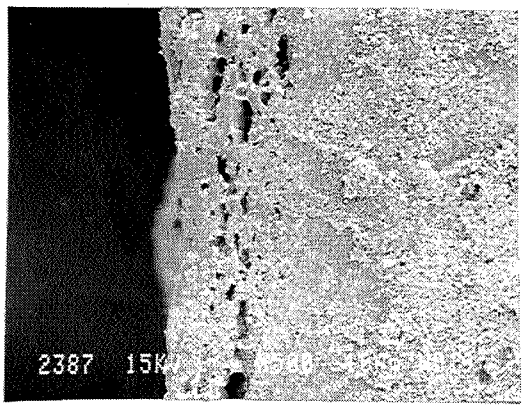
Dans le cas de z = 0, nous retrouvons une faible perte de poids, comme dans le cas du SiAlON seul, causée par le départ des substances adsorbées, et la vaporisation d'oxyde de bore (B_2O_3) soit présent initialement à la surface des échantillons soit formé par l'oxydation de BN qui commence vers 900°C, et explique la forte remontée de la courbe d'oxydation. Au delà de 1100°C l'oxydation s'accélère comme dans le cas du SiAlON seul mais aussi sous l'effet de la vaporisation de l'oxyde de bore qui provoque la formation d'un grand nombre de cratères (Photo IV.4.a) à la surface du matériau, à côté des pustules créées par le départ d'azote.

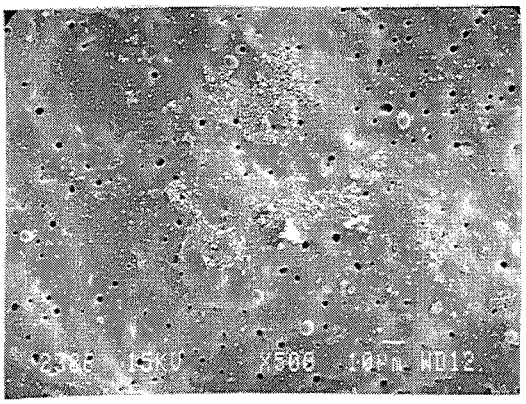
La réaction prenant place ici s'écrira :

$$2\ BN + 3/2\ O_2 \rightarrow B_2O_3\ (g) + N_2$$

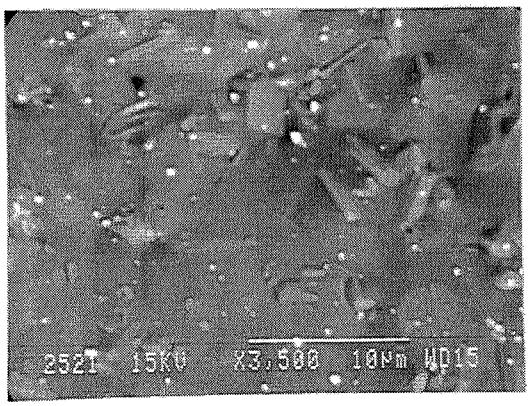
Surface **Coupe**

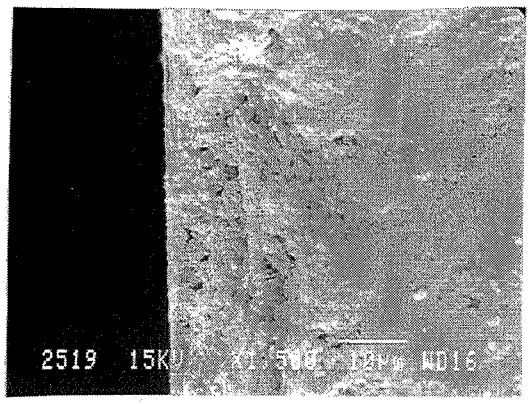
a) 

c) 

b) 

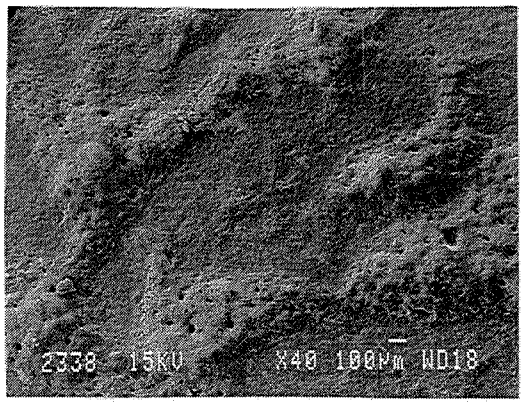
z = 0

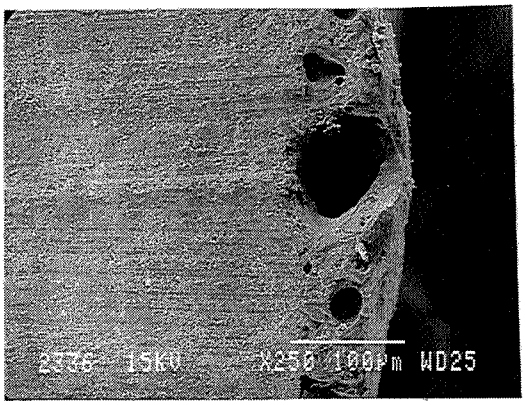
d) 

e) 

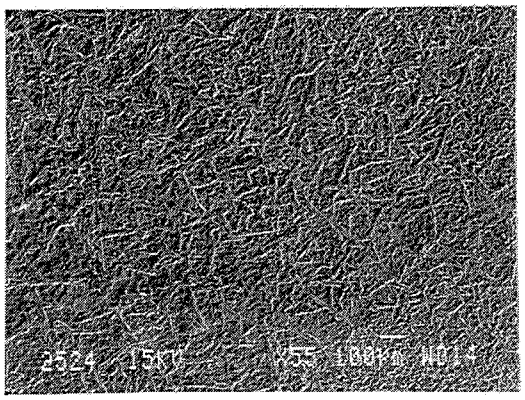
Photos. IV.4 Echantillon D5Y16601 oxydé :
a, b, c → oxydé à 1600°C
d, e → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.

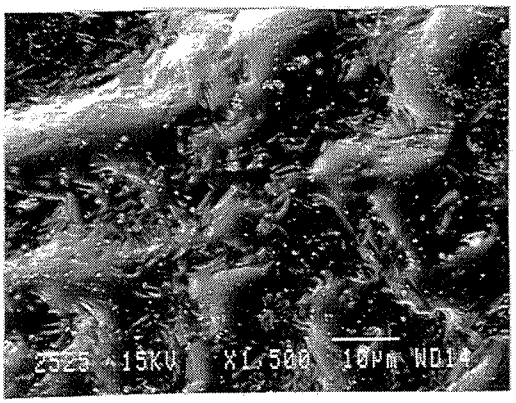
Surface **Coupe**

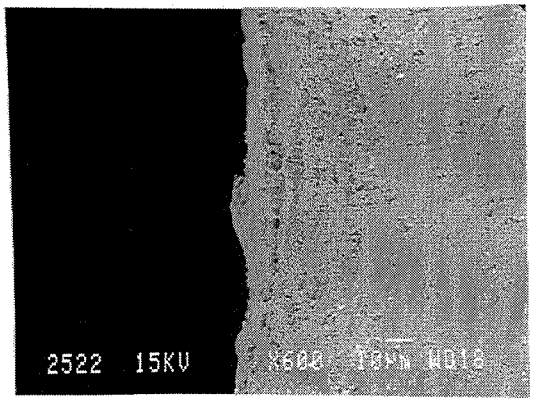
a) 

b) 

z = 2,1

c) 

d) 

e) 

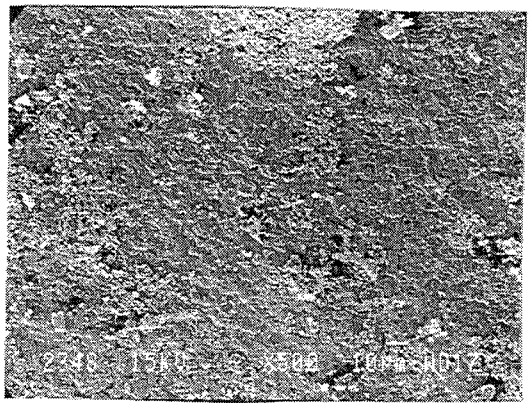
Photos. IV.5 Echantillon E5Y16601 oxydé :
a, b → oxydé à 1600°C
c, d, e → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.

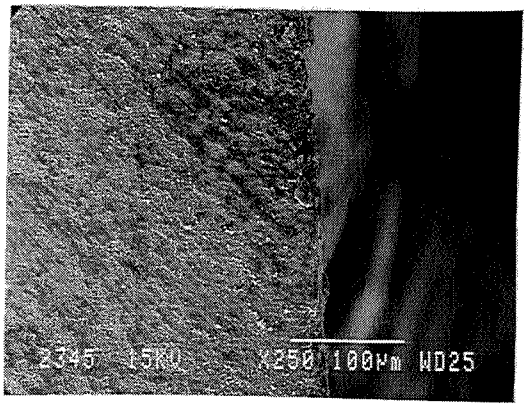
La présence de B_2O_3 dans la couche oxyde en diminuera sa viscosité et sa température de fusion, ce qui devrait expliquer la plus faible résistance à l'oxydation en présence de BN pour z=2,1, en température de début d'oxydation et en perte de masse en palier d'oxydation... Ce composite est le seul à se comporter de manière similaire à la matrice mais c'est aussi le plus dense. Dans le cas de z = 0 et z = 4, le matériau très poreux s'oxydera en même temps en surface et à coeur.

Notons que si les températures de début d'oxydation sont plus faibles en présence de BN, les épaisseurs de la couche oxydée le sont aussi. C'est un argument en faveur de l'utilisation de BN pour des matériaux soumis à l'oxydation.

Surface **Coupe**

z = 4

a) 

b) 

Photos. IV.6 Echantillon F5Y16601 oxydé :
a, b → oxydé à 1600°C

c)- Influence du taux d'ajouts :

1)- Résultats :

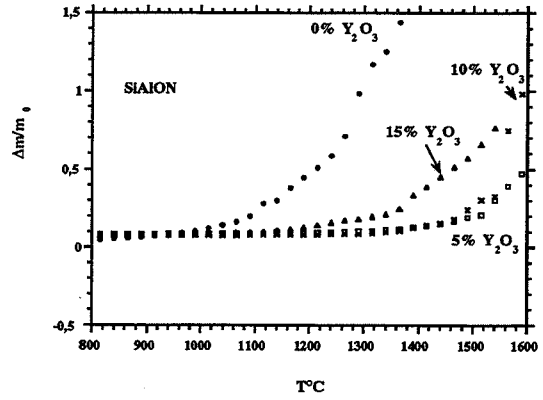


Figure IV.13 : Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

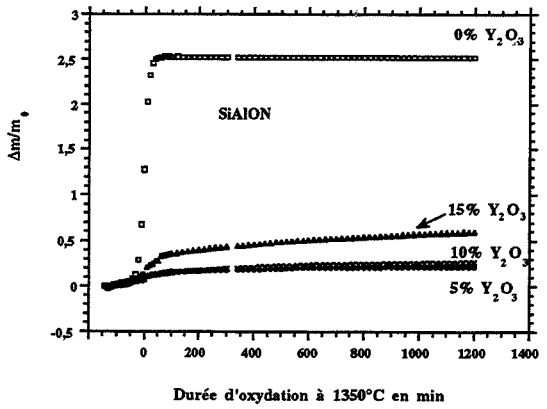


Figure IV.14 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

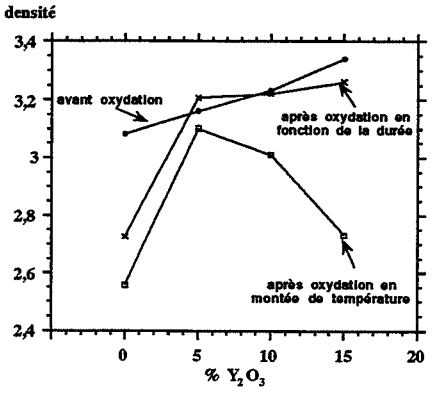


Figure IV.15 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

% Y_2O_3	En montée de température	En palier de température
0	Cristobalite α Mullite	Cristobalite α Mullite
5	Cristobalite α Mullite	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$
10	Mullite YAG Y_2SiO_5	Mullite $Y_2Si_2O_7$
15	Mullite YAG	Mullite

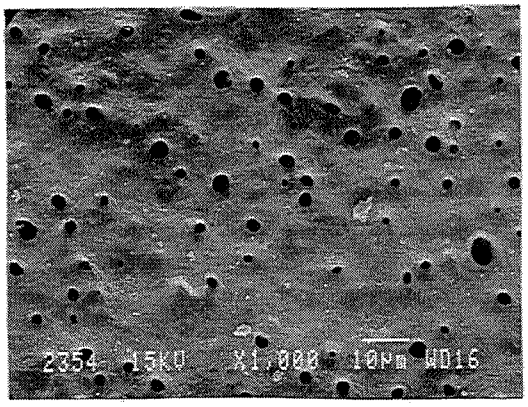
Tableau IV.8 : Phases cristallines présentes après oxydation.

% Y_2O_3	En montée de température	En palier de température
0	35 µm	0,5 µm
5	370 µm	100 µm
10	470 µm	25 µm
15	870 µm	50 µm

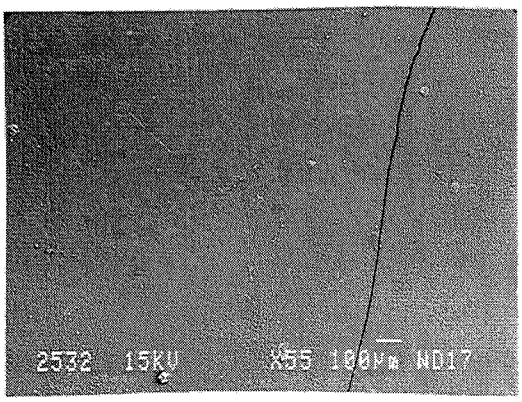
Tableau IV.9 : Epaisseur de la couche oxydée.

0% Y_2O_3

a)



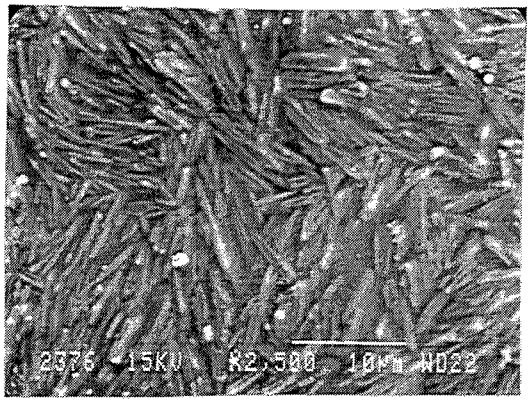
b)



Photos. IV.7 Echantillon B0Y16601 oxydé :
a → oxydé à 1600°C
b → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.

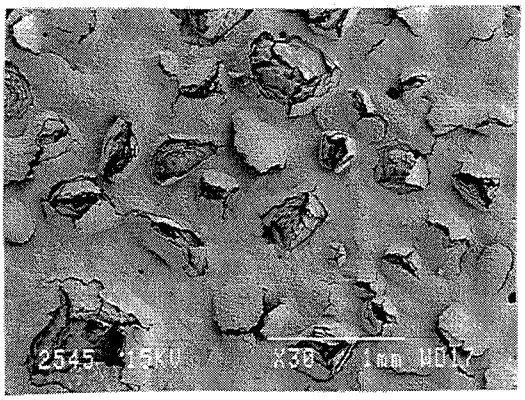
Surface **Coupe**

a)

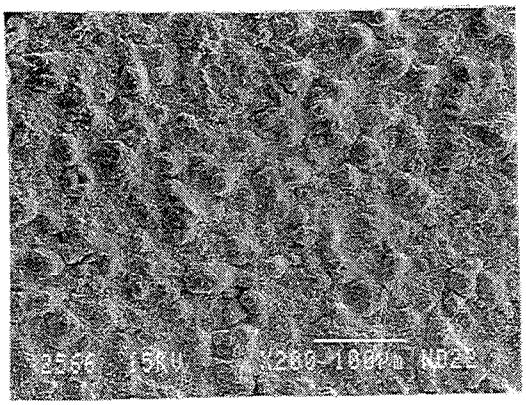


10% Y_2O_3

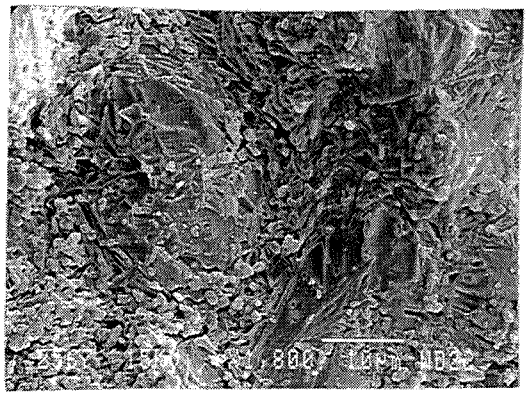
b)



c)

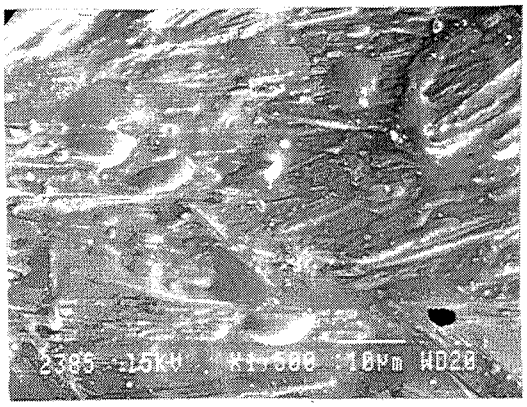


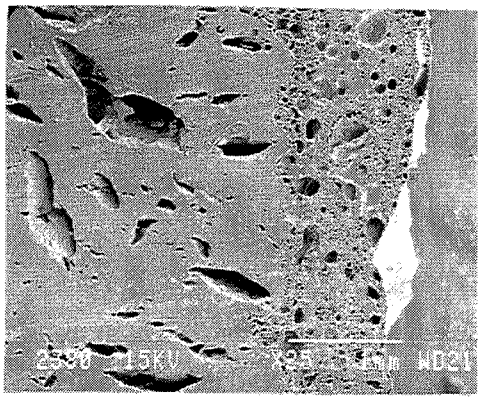
d)



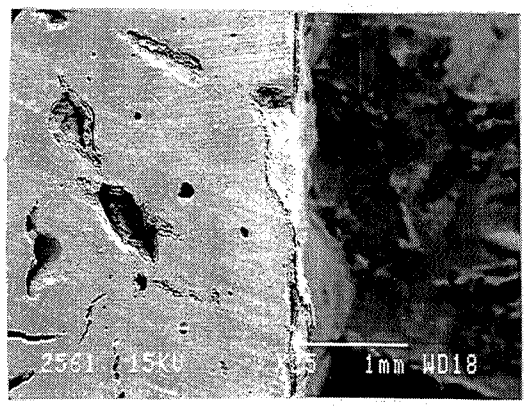
Photos. IV.8 Echantillons B10Y16601 et E10Y16601 oxydés :
a → oxydé à 1600°C, sans BN
b → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier, sans BN.
c, d → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier, avec BN.

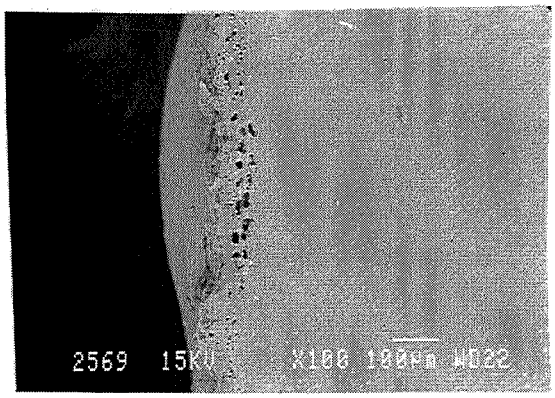
Surface **Coupe**

a) 

b) 

15% Y_2O_3

c) 

d) 

Photos. IV.9 Echantillons B15Y16601 et E15Y16601 oxydés :
a, b → oxydé à 1600°C, sans BN
c → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier, sans BN.
d → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier, avec BN.

2)- Discussion :

Sans aide au frittage, la résistance à l'oxydation est bonne (faible épaisseur de la couche oxydée) grâce à la formation d'une couche protectrice. Cependant, l'oxydation commence plus tôt à cause de la forte porosité du matériau.

L'emploi, en tant qu'ajout de frittage, de l'oxyde d'yttrium peut conduire à des phases indésirables telles que les oxynitrures de silicium et d'yttrium. Ces dernières doivent être évitées si l'on veut que le matériau conserve son excellente résistance à la corrosion jusqu'à des températures comprises entre 800°C et 1200°C (ce qui est le cas ici). En effet, nous avons déjà vu que l'oxydation de certaines de ces phases s'accompagne d'une augmentation de volume qui engendre des contraintes internes et provoque une fissuration du matériau.

2.1)- En montée de température :

Quand le taux d'oxyde d'yttrium (le pourcentage de phases intergranulaires) augmente, l'oxydation débute pour des températures plus faibles et la vitesse d'oxydation est plus rapide. L'épaisseur de la couche oxydée augmente aussi.

Ce phénomène est relié à la formation de $Y_2Si_2O_7$ qui conduit à une variation de volume et donc à une fissuration du revêtement : la vitesse d'oxydation augmente. Ceci est confirmé par la diminution de densité de ces matériaux après oxydation.

De 5 à 10 % en Y_2O_3, le pourcentage de phases vitreuses augmente ; elles engendrent une mobilité atomique accrue, surtout à température élevée, qui favorise la pénétration de l'oxygène. On sera en présence d'oxydation intergranulaire préférentielle.

De 10 à 15 % en Y_2O_3, il faut tenir compte à la fois de la porosité du matériau qui augmente la vitesse d'oxydation et de la présence de phase intergranulaire cristallisée (YAG) car le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue avec la quantité croissante de phase cristallisée.

Les microstuctures montrent la porosité croissante de la couche oxydée et la formation de grains en aiguille de mullite et de Y_2SiO_5. (Photos. IV.7 à IV.9).

2.1)- En palier de température :

Il se forme une couche protectrice dense, la résistance à l'oxydation est élevée. L'oxydation est plus forte pour 15% d'oxyde d'yttrium, à cause de la porosité de ce matériau. On peut voir sur les microstructures (Photo. IV.9.c), une couche oxydée à l'intérieur des trous de ce matériau.

Pour les matériaux à 10 et 15 % en Y_2O_3, on observe des décollements et une mauvaise adhérence locaux, mais la cinétique globale est linéaire.

Le dégagement d'azote explique les fissurations ou pustules des revêtements.

3)- En présence de BN :

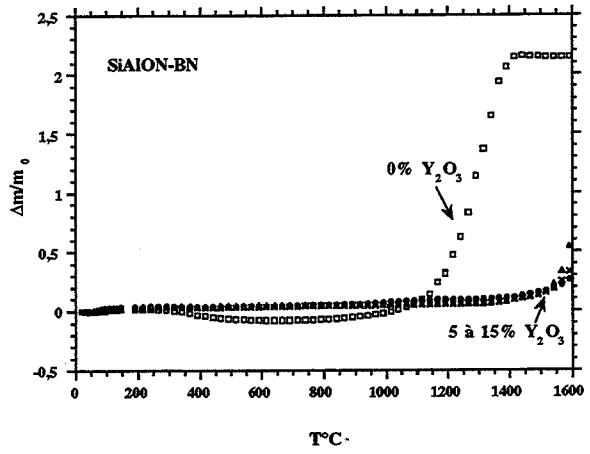


Figure IV.16 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

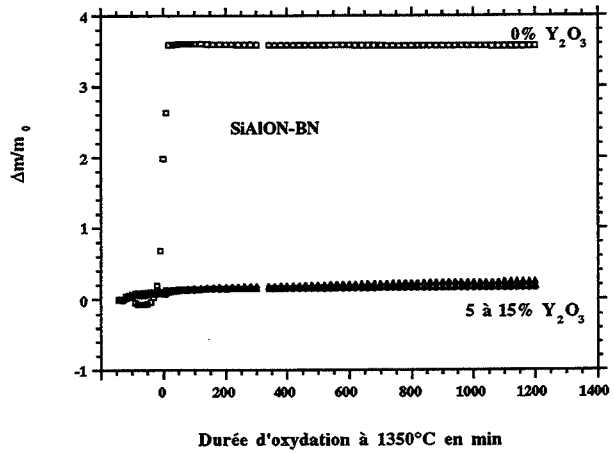


Figure IV.17 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

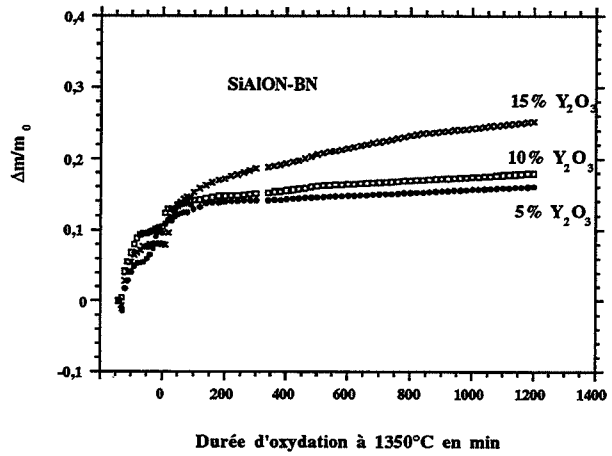


Figure IV.18 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C. (Détail)

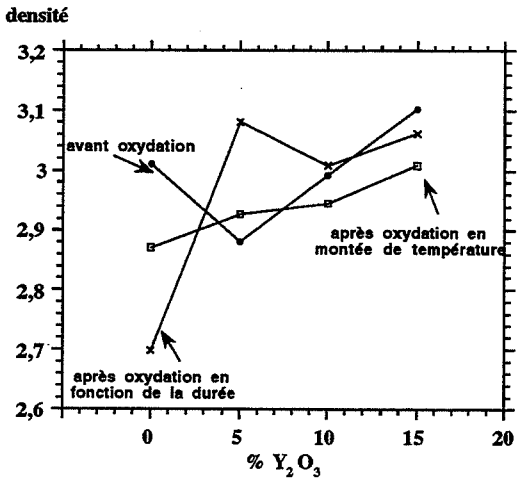


Figure IV.19 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

% Y_2O_3	En montée de température	En palier de température
0	SiO_2 Mullite X-SiAlON (?)	SiO_2 Mullite
5	Mullite Y-SiAlON (?)	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$ O'-SiAlON
10	Mullite YAG $YAlO_3$ $Al_5(BO_3)O_6$ (?)	Mullite $Y_2Si_2O_7$ SiO_2
15	Mullite YAG $YAlO_3$ $Al_5(BO_3)O_6$ (?)	Mullite $Y_2Si_2O_7$

Tableau IV.10 : Phases cristallines présentes après oxydation.

% Y_2O_3	En montée de température	En palier de température
0	12 µm	8 µm
5	65 µm	23 µm
10	160 µm	14 µm
15	270 µm	70 µm

Tableau IV.11 : Epaisseur de la couche oxydée.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment.

Pour 0% Y_2O_3, l'oxydation est très marquée, du fait de la grande porosité du matériau. L'influence de cette porosité est surtout notable en palier de température où l'oxydation est importante par rapport au SiAlON seul (visible aussi sur l'épaisseur) et la densité du matériau après oxydation chute.

En présence d'oxyde d'yttrium, l'oxydation est faible, le BN a un effet bénéfique sur les épaisseurs d'oxydation. On note une légère évolution en fonction du taux d'ajout, principalement reliée à la porosité.

Les microstructures sont aussi en accord avec ces résultats.

d)- Influence de la nature de l'ajout :

1)- Résultats :

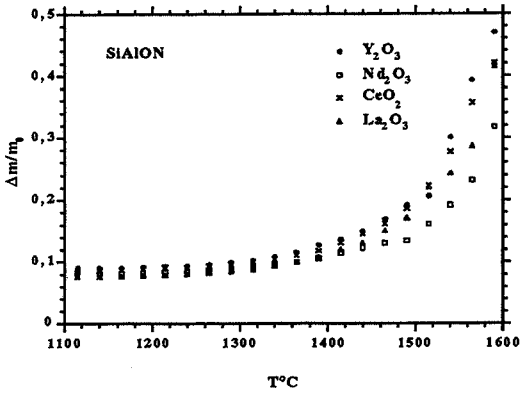


Figure IV.20 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

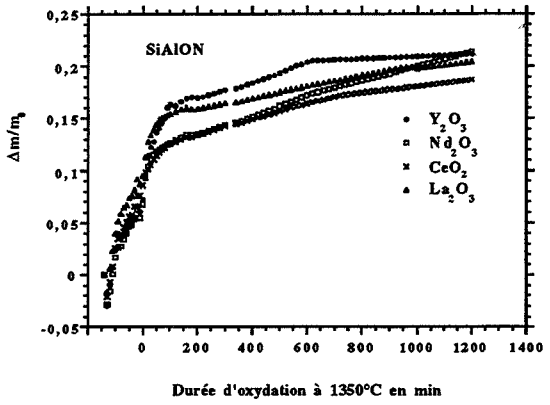


Figure IV.21 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

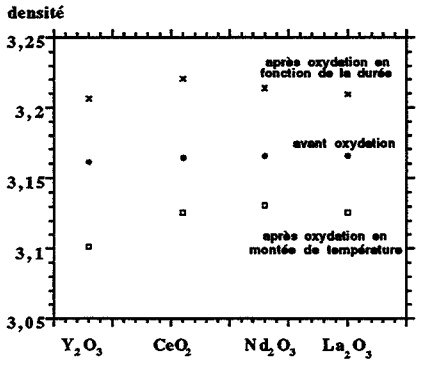


Figure IV.22 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

Nature de l'ajout	En montée de température	En palier de température
Y_2O_3	Cristobalite α Mullite	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$
CeO_2	Mullite O'-SiAlON (?)	Mullite CeO_2 SiO_2
Nd_2O_3	Mullite SiO_2 O'-SiAlON (?) Al_2O_3 $NdAlO_3$ (?)	Mullite
La_2O_3	Mullite SiO_2	Mullite

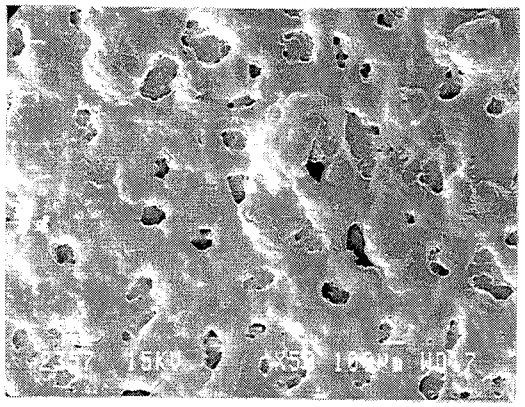
Tableau IV.12 : Phases cristallines présentes après oxydation.

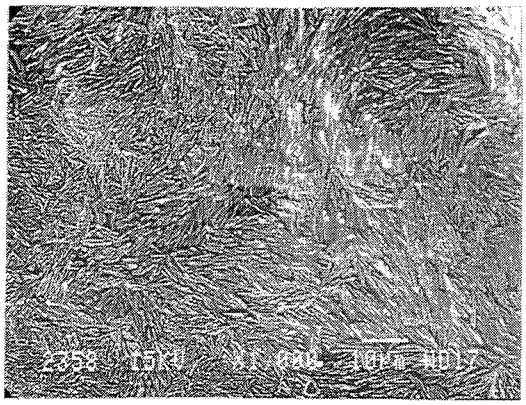
Nature de l'ajout	En montée de température	En palier de température
Y_2O_3	370 µm	100 µm
CeO_2	183 µm	22 µm
Nd_2O_3	53 µm	42 µm
La_2O_3	67 µm	11 µm

Tableau IV.13 : Epaisseur de la couche oxydée.

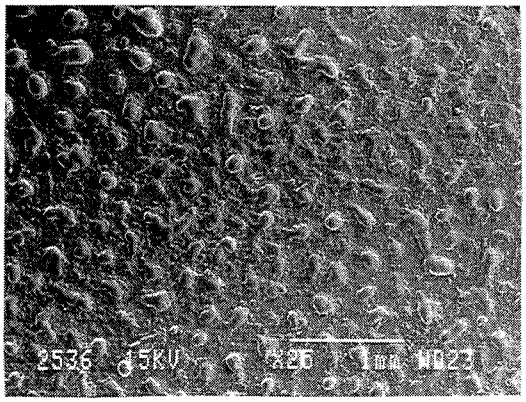
2)- Discussion :

En montée de température, on peut classer les ajouts de frittage par ordre décroissant de résistance à l'oxydation Nd > La > Ce > Y, en accord avec l'épaisseur de la couche oxydée. Sur les microstructures, la couche oxydée contient beaucoup moins de gros pores dans les deux premiers cas que dans les deux derniers. Le départ d'azote serait donc moins important. Pour Y, Nd et La, on constate une présence importante de grains de mullite en bâtonnets. Dans le cas du cérium, la couche oxydée semble moins régulière, elle présente de larges plaques laissant le matériau à nu, peut-être suite à l'éclatement de bulles d'azote.

a) 

b) 

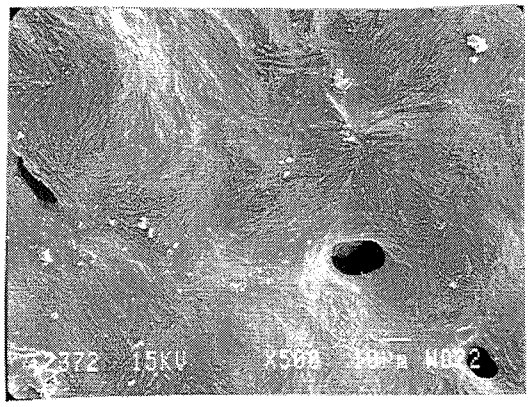
Nd_2O_3

c) 

Photos. IV.10 Echantillon B5N16601 oxydé :

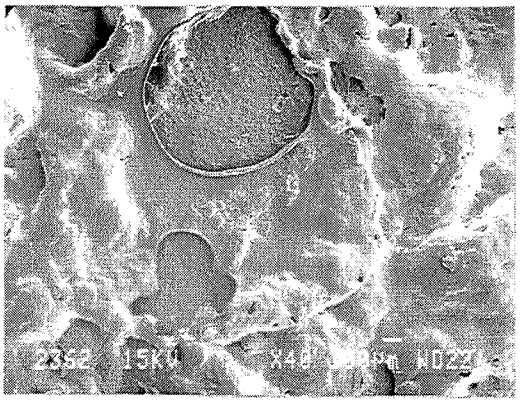
a, b → oxydé à 1600°C

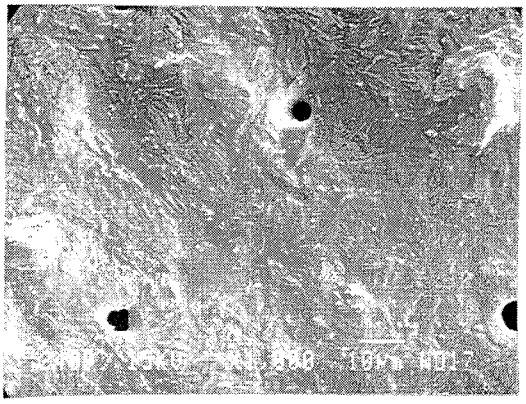
c → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier.



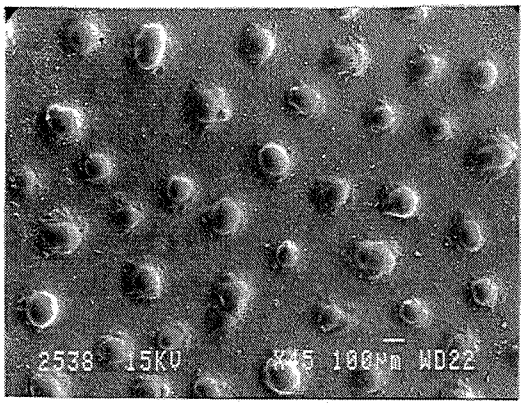
La_2O_3

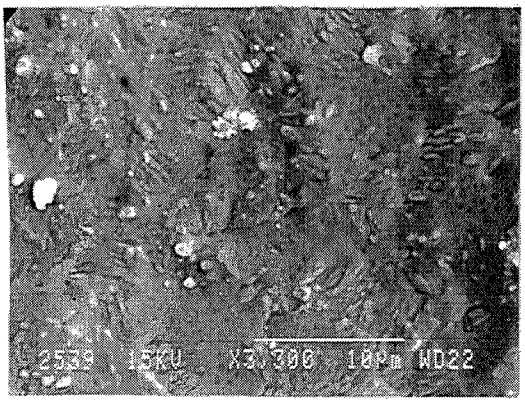
Photos. IV.11 Echantillon B5L16601 oxydé à 1600°C

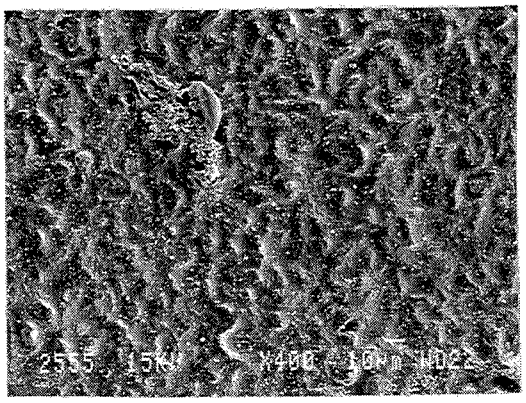
a) 

b) 

CeO_2

c) 

d) 

e) 

Photos. IV.12 Echantillon B5C16601 et E5C16601 oxydés :

a → oxydé à 1600°C, sans BN.

b → oxydé à 1600°C, avec BN.

c, d → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier, sans BN.

e → oxydé à 1350°C, 20 h. en palier, avec BN.

La température d'oxydation dépend de la température Tc de transition vitreuse de la phase intergranulaire formée. Cette température sera fonction de l'ion métallique ajouté. Au-dessous de Tc, l'oxydation de cinétique linéaire prévaut à cause de la structure poreuse de la surface de la couche oxyde qui n'empêchera pas la diffusion de l'oxygène vers l'interface du substrat. Au dessus de Tc, l'oxydation suit une cinétique parabolique et est contrôlée par la diffusion d'oxygène à travers la couche oxyde. Plus la vitesse d'oxydation sera élevée, plus la concentration des ions Me dans la couche oxyde sera élevée [MIE.] ; si on considère qu'un ion de taille plus petite migrera plus vite, notre ordre de résistance à l'oxydation est logique. L'inversion de cet ordre pour le néodyme et le lanthane est à rapprocher de la cassure observée dans la courbe d'oxydation de Nd (Figure IV.20) vers 1450°C qui pourrait s'expliquer par la formation d'un composé de type "NAG" : $NdAlO_3$.

Ces résultats sont en désaccord avec la littérature, en effet T. Ekström [EKS.] a montré que les échantillons préparés avec Y_2O_3 résistent mieux à l'oxydation que ceux avec Nd_2O_3. D'autre part D. M. Mieskowski [MIE.] soutient que Y_2O_3 montre la plus basse vitesse d'oxydation, La_2O_3 est intermédiaire et CeO_2 présente la vitesse d'oxydation la plus élevée.

En palier de température, la résistance décroissante à l'oxydation semble être bouleversé avec Ce > La > Y = Nd pour les courbes (Figure IV.21) et La > Ce > Nd >Y pour les épaisseurs d'oxydation. Dans le cas du cérium il se forme une couche protectrice de silice, le régime d'oxydation est continu car la présence de pustules sur les micrographies (Photos. IV.12) indique que de nouvelles surfaces sont continuellement exposées à l'oxydation. On note la présence de CeO_2. L'oxyde de lanthane semble présenter un comportement similaire (Photos. IV.11) mais les bulles d'azote sont beaucoup moins nombreuses et développées, et nous n'avons pas décelé de formation de SiO_2 aux rayons X, par contre les grains de mullite en bâtonnets sont beaucoup plus visibles. Le néodyme montre une microstructure semblable (Photos. IV.10) mais avec beaucoup plus de petites pustules. Son régime d'oxydation suit au départ celui du cérium puis s'en écarte pour s'accentuer de plus en plus. La couche oxydée est légèrement moins dense pour le néodyme. Dans ce cas l'explication est encore l'absence de couche protectrice de silice, le néodyme s'oxydant plus facilement que le lanthane car l'ion Nd plus léger migrera plus facilement que La. L'oxyde d'yttrium, pour sa part, s'il s'oxyde plus facilement, semble aussi atteindre un régime stationnaire.

3)- Influence du taux de BN :

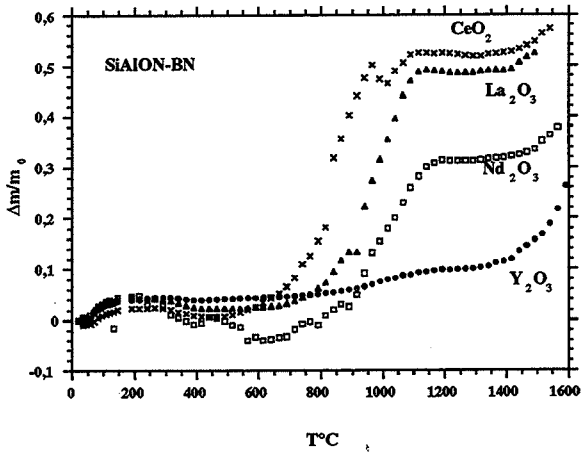


Figure IV.23 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

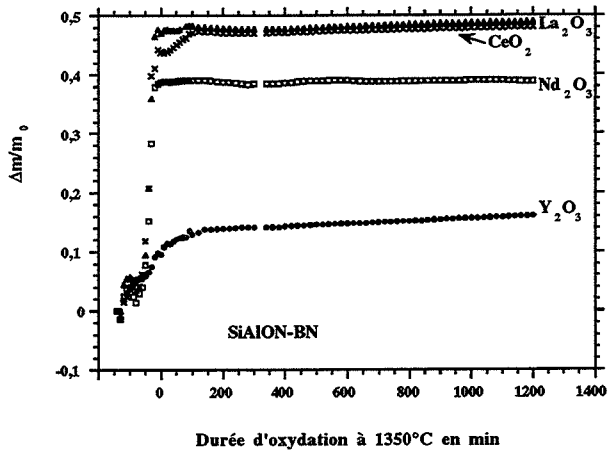


Figure IV.24 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

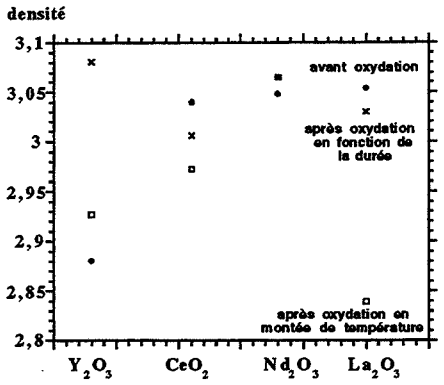


Figure IV.25 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

Nature de l'ajout	En montée de température	En palier de température
Y_2O_3	Mullite Y-SiAlON (?)	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$ O'-SiAlON
CeO_2	Mullite $Al_5(BO_3)O_6$ (?)	Mullite CeO_2 (?) $Ce_2Si_2O_7$ SiO_2
Nd_2O_3	Mullite $NdAlO_3$ (?) $Al_5(BO_3)O_6$ (?)	Mullite SiO_2
La_2O_3	Mullite $Al_5(BO_3)O_6$ (?)	Mullite SiO_2

Tableau IV.14 : Phases cristallines présentes après oxydation.

Nature de l'ajout	En montée de température	En palier de température
Y_2O_3	65 µm	23 µm
CeO_2	10 µm	44 µm
Nd_2O_3	17 µm	12 µm
La_2O_3	12 µm	12 µm

Tableau IV.15 : Epaisseur de la couche oxydée.

En présence de BN, le comportement de ces matériaux est radicalement différent. En montée de température on assiste en effet à une oxydation importante du BN qui se produira à une température plus basse en présence de Ce > La > Nd. Cet effet sera très atténué dans le cas de l'yttrium. Ce phénomène est toujours à relier à la porosité ouverte des matériaux. Cependant, les épaisseurs d'oxydation présenteront un ordre inverse. En effet, plus le BN s'oxydera facilement, plus on aura tendance à élaborer un composé $Al_5(BO_3)O_6$ qui formera une couche protectrice plus rapidement.

En palier de température on atteint un régime stationnaire pour tous les types d'ajouts. Le niveau du palier étant fonction de l'oxydation de BN, nous évaluerons la vitesse d'oxydation par l'épaisseur de la couche, et nous pouvons effectuer un classement en termes de résistance à l'oxydation Nd = La > Y > Ce. Les échantillons formés à partir d'ajouts de néodyme et de lanthane sont protégés par une couche de silice et de mullite dense. Le cérium et l'yttrium conduisent à la formation de composés de type $Me_2Si_2O_7$ (en grain de riz sur les microstructures) qui, nous l'avons vu, sont néfastes à la bonne tenue du matériau en oxydation.

e)- Influence des conditions de frittage :

1)- La température de frittage :

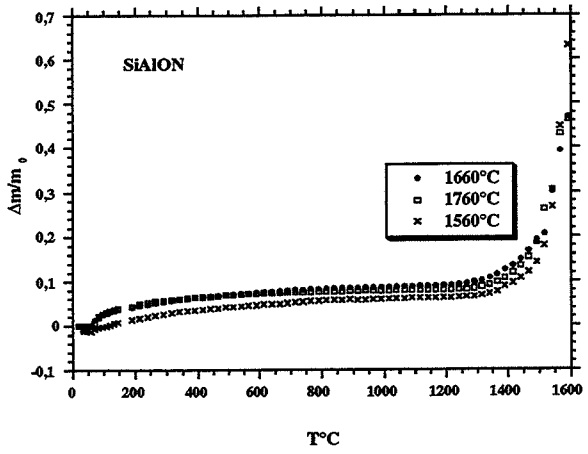


Figure IV.26 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

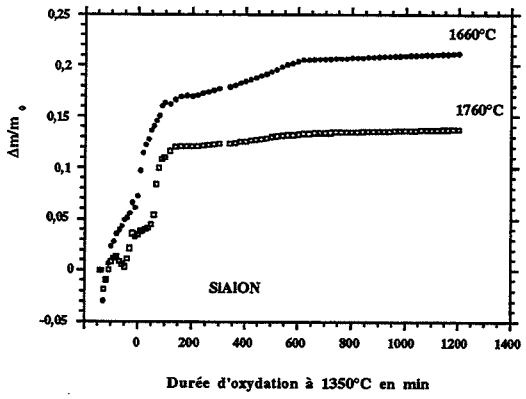


Figure IV.27 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

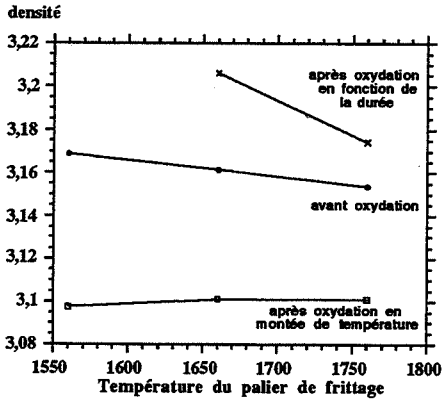


Figure IV.28 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

Température de frittage	En montée de température	En palier de température
1560	Mullite SiO_2 YAG (?) Y_2SiO_5 (?)	ND
1660	Cristobalite α Mullite	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$
1760	Mullite O'-Sialon	Mullite SiO_2 $Y_2Si_2O_7$

Tableau IV.16 : Phases cristallines présentes après oxydation.

Température de frittage	En montée de température	En palier de température
1560	370 µm	ND
1660	370 µm	100 µm
1760	250 µm	40 µm

Tableau IV.17 : Epaisseur de la couche oxydée.

Ici les phénomènes sont les mêmes que ceux décrits précédemment. La température de frittage ne semble pas avoir d'influence sur l'oxydation des matériaux. Cependant un matériau fritté à 1760°C présentera une meilleure résistance à l'oxydation en montée de température, du fait de la formation de composés O'-SiAlON. Sa résistance sera aussi meilleure en fonction de la durée d'oxydation car dans ce cas là il se formera une couche oxydée plus dense (Figure IV.28).

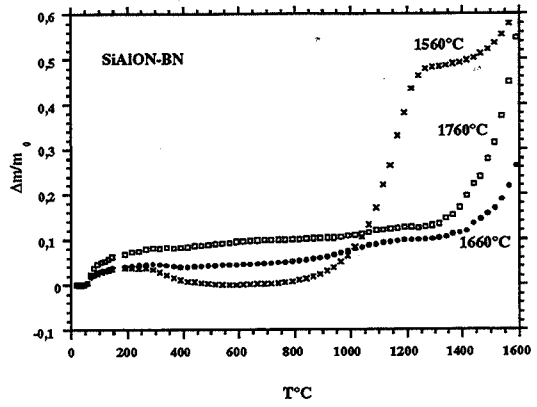


Figure IV.29 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

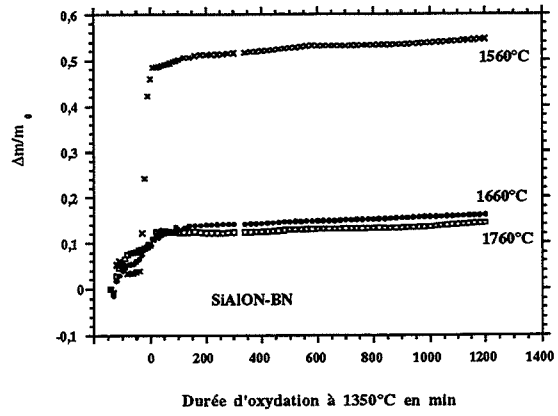


Figure IV.30 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

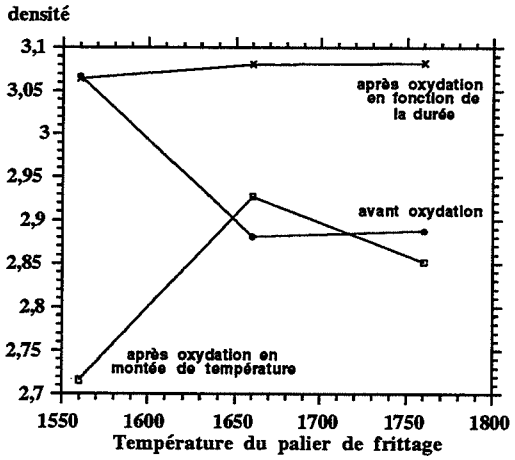


Figure IV.31 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

Température de frittage	En montée de température	En palier de température
1560	Mullite SiO_2 $YAlO_3$	Mullite $Y_2Si_2O_7$ $Al_5(BO_3)O_6$ (?)
1660	Mullite Y-SiAlON (?)	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$ O'-SiAlON
1760	Mullite O'-Sialon (?)	Mullite $Y_2Si_2O_7$

Tableau IV.18 : Phases cristallines présentes après oxydation.

Température de frittage	En montée de température	En palier de température
1560	27 µm	12 µm
1660	65 µm	23 µm
1760	ND	15 µm

Tableau IV.19 : Epaisseur de la couche oxydée.

En présence de BN, la forte porosité de l'échantillon fritté à 1560°C, permet la formation du composé $Al_5(BO_3)O_6$, de diminuer la porosité de la couche oxydée (figure IV.31), et donc d'améliorer sa tenue en corrosion.

1)- La durée du palier de frittage :

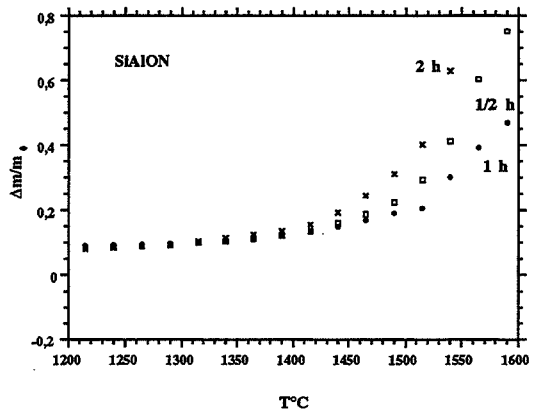


Figure IV.32 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

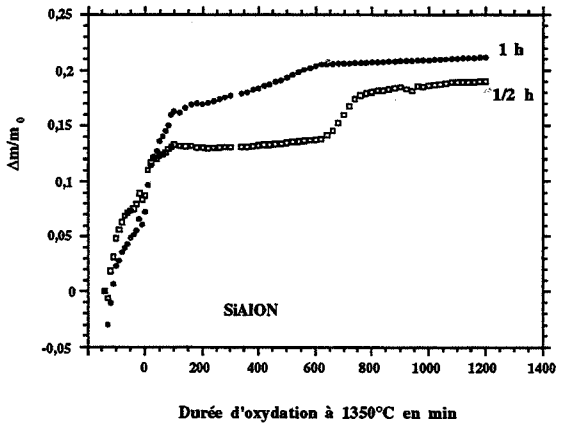


Figure IV.33 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

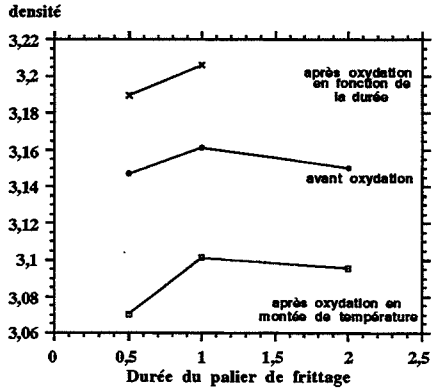


Figure IV.34 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

Durée du palier de frittage	En montée de température	En palier de température
1/2 h	Mullite YAG $YAlO_3$ (?)	Mullite SiO_2 $Y_2Si_2O_7$
1 h	Cristobalite α Mullite	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$
2 h	Mullite YAG	ND

Tableau IV.20 : Phases cristallines présentes après oxydation.

Durée du palier de frittage	En montée de température	En palier de température
1/2 h	320 µm	13 µm
1 h	370 µm	100 µm
2 h	170 µm	ND

Tableau IV.21 : Epaisseur de la couche oxydée.

Là encore les différences sont peu significatives, le matériau fritté 2 heures semble s'oxyder à plus basse température que les deux autres mais la présence de phase YAG conduit à une épaisseur de corrosion plus faible.

Il faut aussi noter le comportement particulier du matériau fritté une demi-heure, en oxydation en fonction du temps, à rapprocher de sa faible épaisseur de couche oxydée. Cet échantillon semble tout d'abord former une couche protectrice empêchant l'oxydation en profondeur du matériau. Puis le matériau se réoxyde brusquement, probablement suite à l'éclatement de bulles d'azote, avant de retrouver un régime quasi-stationnaire.

Avec le SiAlON-BN, on montrera les comportements suivants :

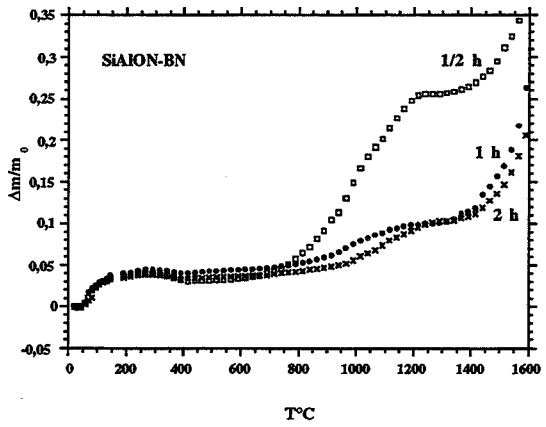


Figure IV.35 :Evolution du gain de poids en fonction de la température d'oxydation.

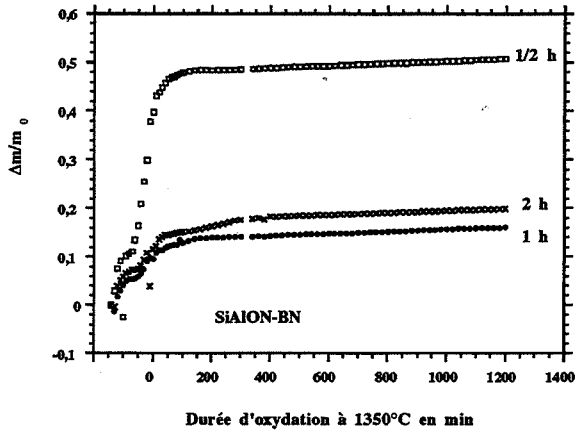


Figure IV.36 : Evolution du gain de poids en fonction de la durée d'oxydation à 1350°C.

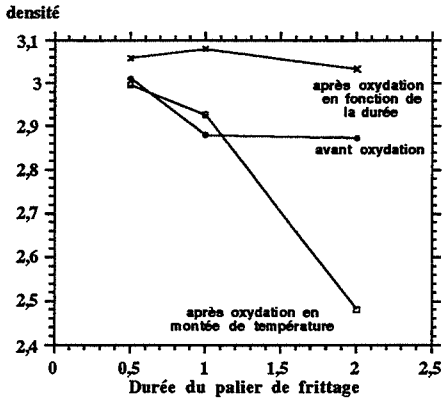


Figure IV.37 : Evolution de la densité en fonction des conditions d'oxydation.

Durée du palier de frittage	En montée de température	En palier de température
1/2 h	Mullite SiO_2 $Al_5(BO_3)O_6$ $YAlO_3$	Mullite $Y_2Si_2O_7$ $Al_5(BO_3)O_6$
1 h	Mullite Y-SiAlON (?)	Cristobalite α Mullite $Y_2Si_2O_7$ O'-SiAlON
2 h	Mullite $Al_5(BO_3)O_6$ Y-Sialon (?) YAG (?)	Mullite $Y_2Si_2O_7$ $Al_5(BO_3)O_6$

Tableau IV.22 : Phases cristallines présentes après oxydation.

Durée du palier de frittage	En montée de température	En palier de température
1/2 h	60 µm	10 µm
1 h	65 µm	23 µm
2 h	60 µm	12 µm

Tableau IV.23 : Epaisseur de la couche oxydée.

Les résultats peuvent toujours s'interpréter comme précédemment. La petite différence de comportement de l'échantillon fritté une heure peut provenir du fait que cet échantillon ne fait pas partie du même lot, il peut donc avoir une composition de départ légèrement différente.

IV- Conclusion :

Nos résultats se montrent par trop embryonnaires pour pouvoir en tirer des conclusions précises, de plus il serait très intéressant de faire une étude cinétique sur certains de ces matériaux.

Les Sialons sont thermiquement instables en atmosphère oxydante. Les principaux paramètres gouvernant leur tenue à l'oxydation sont leur composition (les ajouts de frittage, taux d'aluminium, d'yttrium, d'impuretés), la porosité, la température et la pression partielle d'oxygène.

A part pour z = 0, tous les échantillons présentent un gain de masse suite à l'oxydation. La couche oxydée sera toujours plus épaisse pour des tests à température élevée que pour des tests à 1350°C en palier.

Si_3N_4 s'oxyde en formant des phases cristobalite α et $Y_2Si_2O_7$ qui conduisent à des fissurations de la couche oxydée. Pour les Sialons, la couche oxydée contient ces mêmes phases et de la mullite dont le taux augmente avec z.

La présence de BN conduit à des épaisseurs oxydées beaucoup plus faibles. En effet, ce dernier s'oxyde autour de 900°C pour former B_2O_3 et $Al_5(BO_3)O_6$ qui diminueront la viscosité de la couche oxyde et donc sa porosité.

De trop fortes teneurs en ajouts sont néfastes à la tenue en oxydation. Les ajouts d'oxydes de néodyme et de lanthane donneront des matériaux résistant mieux à l'oxydation que les ajouts d'oxyde d'yttrium. En palier de température, les échantillons contenant du Cérium forment une couche protectrice de CeO_2 et SiO_2.

Une température de frittage plus élevée semble légèrement améliorer la tenue à l'oxydation de ce type de matériau, alors que la durée du palier de frittage n'a pas d'influence notable.

Nous retiendrons surtout l'intérêt de l'utilisation du nitrure de bore pour des applications où le matériau risque d'être oxydé et que les sialons plus riches en oxygène seront plus résistants à l'oxydation.

C- LA CORROSION PAR L'ACIER LIQUIDE :

L' étude du comportement des matériaux face à l'acier liquide était le but final de notre étude, les applications visées étant les réfractaires de coulée continue. Nous avons effectué deux types d'essais, uniquement sur les échantillons élaborés par frittage naturel :

- le doigt plongeant,
- l'autocreuset.

I- La méthode du doigt plongeant :

a)- Principe de la méthode :

Cette méthode consiste à plonger des éprouvettes dans un creuset rempli d'acier liquide. Les éprouvettes polies, de dimension 50x10x10 mm^3, sont fixées à un couvercle en alumine à l'aide d'un mortier silico-alumineux puis étuvées à 300°C. L'acier est placé dans un creuset en alumine chemisé d'un ciment silico-alumineux. Le creuset est ensuite placé au centre d'un solénoïde qui permet le chauffage par induction. Nous n'avons pas introduit de laitier au départ mais la corrosion des parois du creuset et la destruction de nos échantillons a rapidement conduit à la formation d'une couche de laitier non contrôlé, riche en silice et en alumine. La température ne pouvait pas être mesurée en raison du montage, nous nous sommes simplement situés à la température de surfusion du fer entre 1580 et 1620°C. Toute l'expérience a été effectuée sous balayage d'argon.

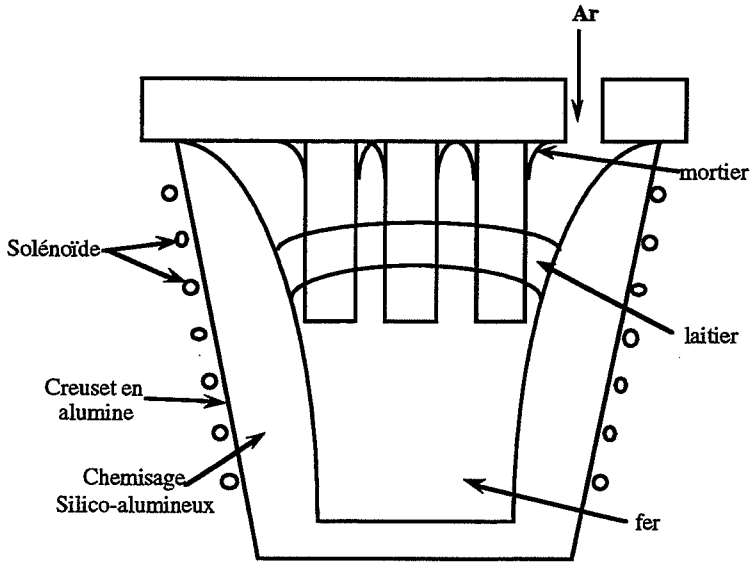


Figure IV.38 : Schéma de l'expérience de corrosion par doigt plongeant.

b)- Conditions de l'expérience :

1)- Choix de l'acier :

Les aciers qui, dans l'industrie, sont habituellement utilisés face à des matériaux de compositions voisines des nôtres, sont du type très bas taux de carbone, et/ou contenant du calcium (très corrosif), du manganèse (moins agressif) et de l'oxygène. Cependant, il est assez difficile d'une part de se procurer des aciers de ce type dans un délai raisonnable, et, d'autre part, de déterminer la contribution de chacun des paramètres de l'acier. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier le fer le plus simple : le fer électrolytique purifié ne contenant que l'élément fer. Ce fer est utilisé après un décapage par un mélange acide nitrique-acide fluorhydrique.

2)- Echantillons testés :

Nos essais se sont déroulés sur des échantillons frittés naturellement, et variant uniquement de par la valeur de z, le taux de BN, et la température du palier de frittage. Tous les échantillons testés contiennent en ajout de frittage 5 pds.% d'oxyde d'yttrium.

Malheureusement, les temps de corrosion n'ont pas toujours été équivalents.

Nom de l'échantillon	z	pds.% BN	Température de frittage	Durée de la corrosion
A5Y16191	0	0	1619°C	3 min
A5Y17851	0	0	1785°C	3 min
B5Y16701	2,1	0	1670°C	20 min
B5Y17851	2,1	0	1785°C	20 min
C5Y16701	4	0	1670°C	20 min
D5Y16701	0	10	1670°C	3 min
D5Y17851	0	10	1785°C	3 min
E5Y16851	2,1	10	1685°C	5 min
E5Y17851	2,1	10	1785°C	5 min
F5Y16851	4	10	1685°C	5 min
F5Y17851	4	10	1785°C	3 min

Tableau IV.24 : Compositions des échantillons et durées des tests de corrosion.

c)- Résultats :

1)- Observation macroscopique :

Nous avons observé le profil des échantillons corrodés, ceux ayant subi un temps de corrosion plus long sont plus attaqués. La corrosion se traduit par un retrécissement de la section du doigt au niveau du laitier (Figure IV.39). En effet, les échantillons ne semblent pas être corrodés par le fer mais par le laitier ou l'interface fer/laitier ; or, en service, les pièces en SiAlON-BN ne sont pas censées voir le laitier pour les applications en coulée continue (inserts de busettes, quenouilles...).

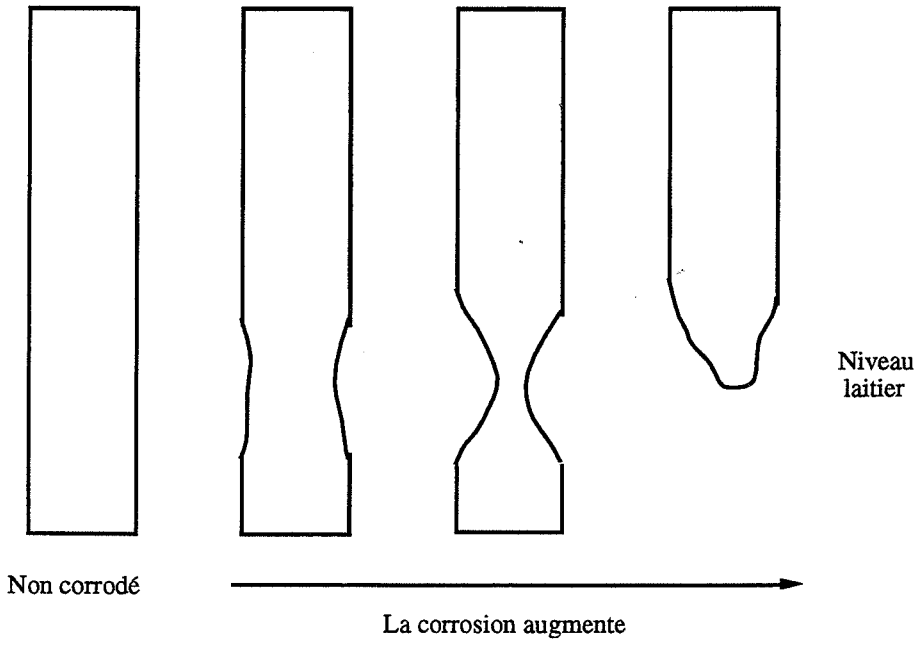


Figure IV.39 : Evolution du profil des écantillons corrodés.

Lorsque z augmente, la corrosion augmente. Les échantillons frittés à une température plus élevée résistent mieux à la corrosion. Le nitrure de bore n'a pas d'influence notable.

2)- Observation microscopique :

Les échantillons corrodés ont été étudiés au microscope électronique à balayage, nous avons effectué de nombreuses cartographies X à l'interface de corrosion.

On observe une zone d'aspect fondu de 120 à 150 µm d'épaisseur en bordure de l'échantillon. Cette zone est riche en élément Fe, Al et O et pauvre en Si et Y. Al provient du laitier, car il existe même dans les échantillons n'en contenant pas au départ (z = 0). Il est plus

concentré dans la zone externe, et semble pénétrer à l'intérieur de l'échantillon par sa porosité. Fe est exclusivement situé dans cette zone mais sa concentration semble plus élevée à l'interface zone fondue/zone du coeur de l'échantillon. Le coeur de l'échantillon (non attaqué) contient les éléments Si et Y, Al pour $z \neq 0$, O en concentration moindre que dans la zone fondue.

3)- Analyse X :

L'analyse aux rayons X des échantillons n'a pas permis d'observer de transformation de phase particulière.

d)- Conclusion :

Cette méthode a mis en évidence une corrosion importante des échantillons par le laitier issu des parois du creuset, de l'oxydation du fer et de la dégradation des échantillons. Or, ce n'était pas le but poursuivi car, en service, le matériau n'est pas en contact avec le laitier. Nous avons donc mis au point un autre type d'essai nous permettant de supprimer le laitier : l'autocreuset.

II- La méthode de l'autocreuset :

a)- Principe de la méthode :

La méthode (Figure IV.40) consiste à percer un trou dans une pastille après pressage isostatique. Après frittage, on introduit un morceau de fer décapé à l'intérieur de l'échantillon. Ce dernier est placé dans un creuset en alumine contenant un lit de poudre en nitrure de bore. On dispose plusieurs de ces creusets dans un gros creuset de graphite qui est introduit dans le four de frittage VAS. L'essai de corrosion est effectué à 1730°C (température mesurée sur la surface externe du creuset en graphite), pendant une heure, sous balayage d'argon.

Nous avons utilisé le même type de fer que dans la méthode précédente, mais nous devons remarquer que le four étant en graphite, l'apport en carbone ne sera donc pas négligeable.

Nous avons testé par cette méthode tous les échantillons frittés naturellement, décrits dans le chapitre II.

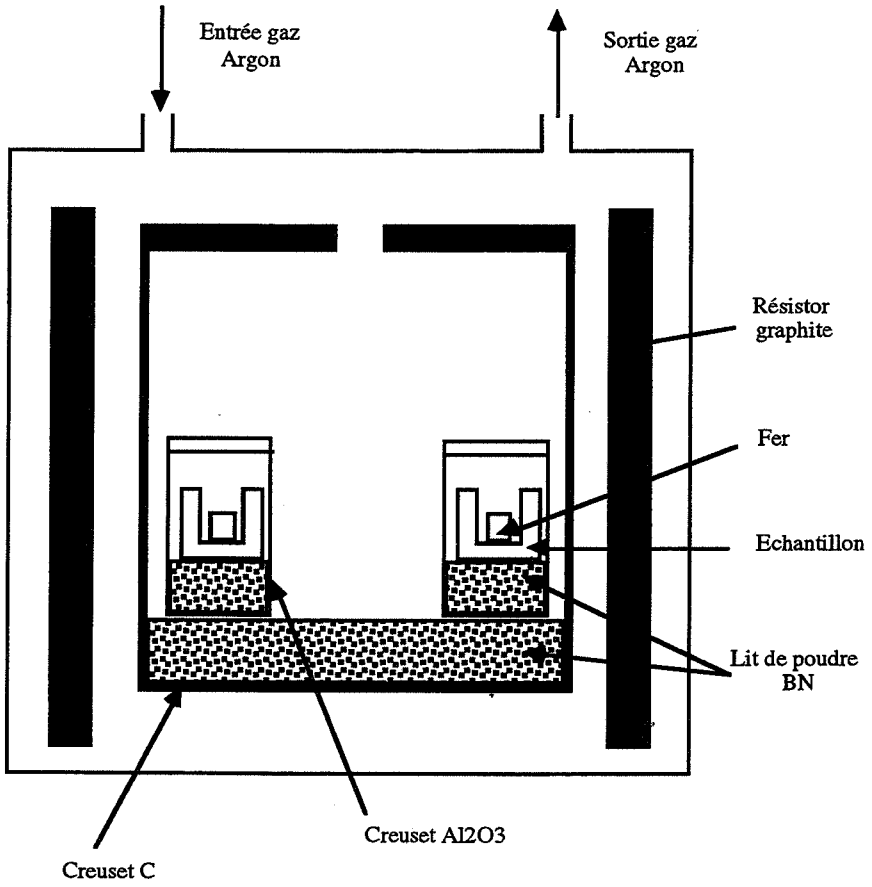


Figure IV.40 : Expérience de corrosion en autocreuset.

b)- Résultats :

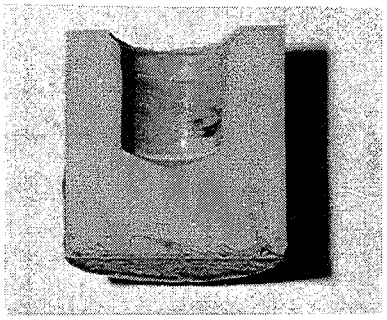
1)- Observation macroscopique :

Nous avons mesuré la perte de masse de l'ensemble autocreuset-fer pendant la corrosion. Nous avons aussi observé l'aspect des creusets coupés en deux et celui de la bille de fer.

1.1)- En fonction de z :

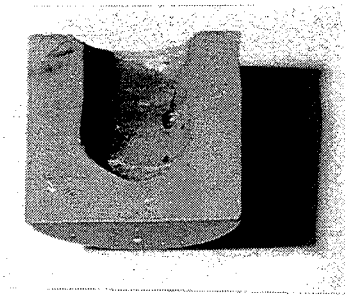
La corrosion est importante pour z = 0, elle diminue lorsque le taux d'éq.% Al augmente pour être pratiquement nulle lorsque z = 4. (Photo IV.13). Le fer n'adhère pas.

En présence de BN, on assiste à la même évolution. L'angle de mouillage (le caractère plus ou moins arrondi du fer) diminue lorsque z augmente (moindre mouillabilité). Les échantillons contenant du BN semblent moins corrodés que ceux qui n'en contiennent pas.

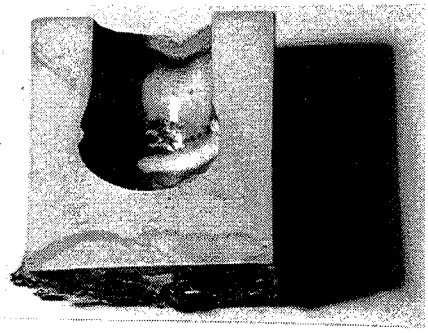


Creuset non corrodé

sans BN **avec BN**

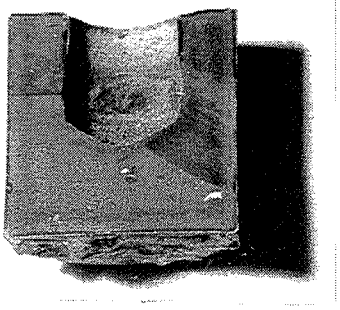


A5Y16601

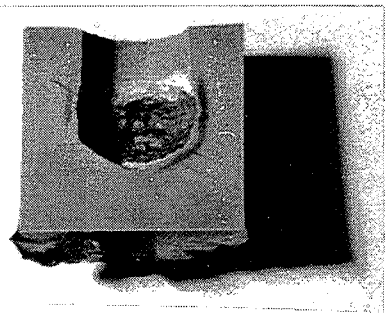


D5Y16601

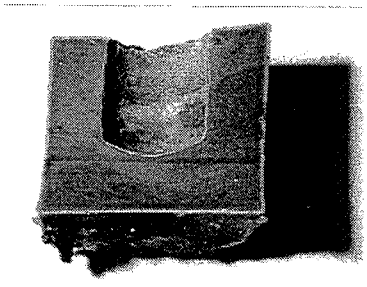
z c r o i s s a n t



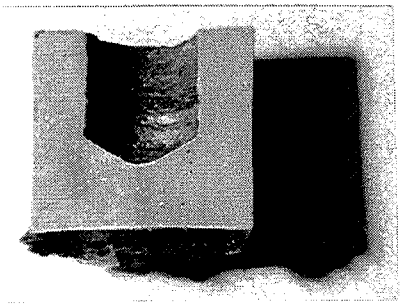
B5Y16601



E5Y16601



C5Y16601



F5Y16601

Photo IV.13 : Profils des creusets corrodés.

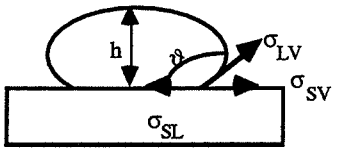


Figure IV.41 Représentation schématique de l'angle de mouillage ϑ et des tensions de surface.

Echantillon	Perte de masse %
A5Y16601	-7
B5Y16601	-0,5
C5Y16601	-0,3
D5Y16601	-4
E5Y16601	-0,5
F5Y16601	0

Tableau IV.25 : Perte de masse des échantillons au cours de la corrosion.

1.2)- En fonction du pourcentage d'ajouts :

En absence d'ajout, on assiste à une faible corrosion, principalement due à la porosité du matériau. Lorsque le taux d'oxyde d'yttrium augmente, les échantillons ne sont pratiquement pas corrodés, l'angle de mouillage diminue.

En présence de BN, la corrosion semble légèrement plus intense en l'absence d'ajouts. Les échantillons sont caractérisés par une zone plus foncée à proximité de la surface corrodée. L'angle de mouillage augmente légèrement.

Echantillon	Perte de masse %
B0Y16601	-2
B5Y16601	-0,5
B10Y16601	+1,5
B15Y16601	-0,2
E0Y16601	-5
E5Y16601	-0,5
E10Y16601	-0,5
E15Y16601	-0,5

Tableau IV.26 : Perte de masse des échantillons au cours de la corrosion.

1.3)- En fonction de la nature des ajouts :

Les échantillons résistent très bien à la corrosion, cependant l'oxyde de lanthane semble être le meilleur ajout. Les résultats sont les mêmes en présence de BN, avec également une très bonne résistance de l'oxyde de néodyme.

Echantillon	Perte de masse %
B5Y16601	-0,5
B5C16601	+0,6
B5N16601	+0,1
B5L16601	0
E5Y16601	-0,5
E5C16601	-0,8
E5N16601	-1
E5L16601	-1

Tableau IV.27 : Perte de masse des échantillons au cours de la corrosion.

1.4)- En fonction des conditions de frittage :

Là encore la corrosion est très faible et il est difficile de noter des différences.

Echantillon	Perte de masse %
B5Y15601	-0,3
B5Y16601	-0,5
B5Y17601	-0,2
E5Y15601	-0,7
E5Y16601	-0,5
E5Y17601	-0,8

Tableau IV.28 : Perte de masse des échantillons au cours de la corrosion.

Echantillon	Perte de masse %
B5Y16601/2	0
B5Y16601	-0,5
B5Y16602	-0,3
E5Y16601/2	-0,4
E5Y16601	-0,5
E5Y16602	-0,5

Tableau IV.29 : Perte de masse des échantillons au cours de la corrosion.

2)- Observation microscopique :

2.1)- Le fer :

Nous présentons deux micrographies du fer avant et après corrosion. (Photo IV.14). Elles montrent que le fer a bien fondu au cours de l'essai de corrosion. Avant corrosion, un dosage à la microsonde donne une composition de 100% Fe. Après corrosion les parties brunes correspondent à une composition 77% Fe + 23% Si. Il se forme également des dendrites.

2.2)- Les échantillons :

A l'intérieur du creuset, il se forme de petites billes de Fe-Si qui se nichent dans des petits creux. (Photo IV.15).

Les cartographies X de tous ces échantillons n'ont pas apporté plus d'informations. En effet, le fer ne diffuse pas à l'intérieur des échantillons. Nous notons simplement un léger enrichissement en Yttrium à l'interface de corrosion, ce que nous avions déjà signalé dans la méthode du doigt.

Les zones plus sombres observées sur les échantillons contenant du BN, ne correspondent à aucune différence microscopique ou de composition.

3)- Analyse aux rayons X :

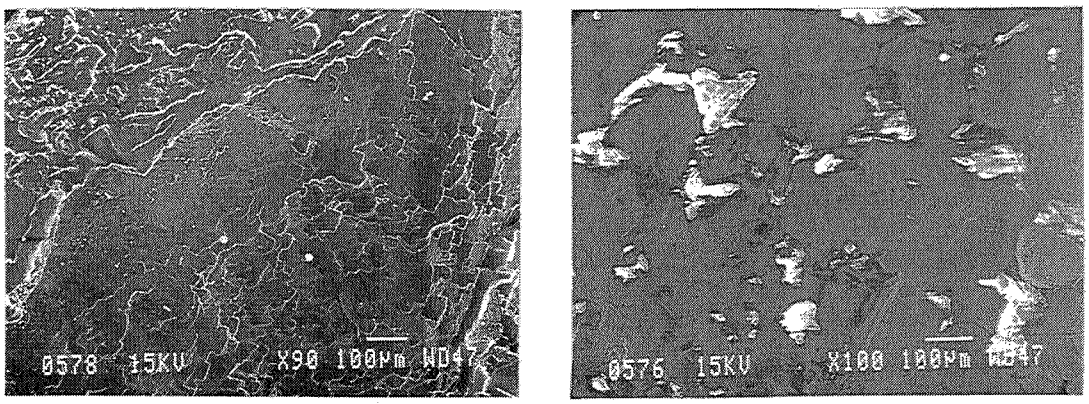
Là non plus, nous n'avons pas décelé de changement de phase aux alentours des zones corrodées.

c)- Conclusion :

Les échantillons corrodés (z = 0) présentent une dissolution du nitrure de silicium dans le fer, ce mécanisme devrait être néfaste pour une utilisation sidérurgique et en conséquence à éviter. Mais le fer ne pénètre à l'intérieur d'aucun échantillon et pour z ≠ 0 les échantillons ne sont pratiquement pas corrodés.

Même si le matériau résiste bien à la corrosion, ces résultats sont un peu difficile à interpréter de par les faibles différences observées. Les échantillons résistant le mieux possèdent un z élevé, un pourcentage d'ajout important, plutôt de type oxyde de lanthane ou de néodyme. Par contre, la présence de BN et les conditions de frittage ne semblent pas avoir une influence notable.

Dans l'avenir, il serait intéressant d'étudier des conditions de corrosion plus drastiques.



avant corrosion — après corrosion

Photo IV.14 : Morceau de fer avant et après corrosion.

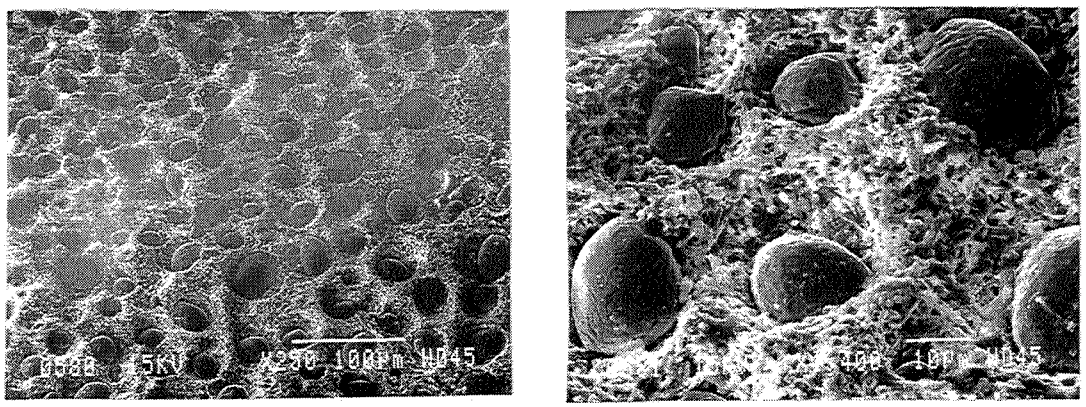


Photo IV.15 : Centre du creuset corrodé à deux grossissements différents.

Références

[BIL.] M. BILLY
"Comportement des céramiques en atmosphères oxydantes".
Materials Science and Engineering. **88**, (1987), p. 53-60

[EKS.] T. EKSTROM, M. NYGREN
"Sialon ceramics".
Journal of the American Ceramic Society. **75**, 2, (1992), p. 259-276.

[GRE.] P. GREIL, J.C. BRESSIANI, G. PETZOW
"Crystallisation of Y-Al-Garnet in pressureless sintered ß-Sialon materials".
International Symposium on Ceramic Components for Engine.
October 17-21, 1983, Hakone, Japan. (1983).

[HAS.1] D.P.H. HASSELMAN
"Unified theory of thermal shock fracture initiation and propagation in brittle materials".
Journal of the American Ceramic Society. **52**, 11, (1969), p. 600-604.

[HAS.2] D.P.H. HASSELMAN
"Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics : a compendium".
Ceramic Bulletin. **49**, 12, (1970), p. 1033-1037.

[LAN.] F.F. LANGE, S.C. SINGHAL, R.C. KUZNICKI
"Phase relations and stability studies in the Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3 pseudoternary system".
Journal of the American Ceramic Society. **60**, (1977), p. 249-252.

[LUT.1] E.H. LUTZ, M.V. SWAIN, N. CLAUSSEN
"Thermal shock behavior of duplex ceramics".
Journal of the American Ceramic Society. **74**, n°1, (1991), p. 19-24.

[LUT.2] E.H. LUTZ, M.V. SWAIN
"Fracture toughness and thermal shock behavior of Silicon Nitride-Boron Nitride ceramics".
Journal of the American Ceramic Society. **75**, n°1, (1992), p. 67-70.

[MES.] D.R. MESSIER, G.E. GAZZA
"Thermal decomposition of Al_2O_3-Si_3N_4 mixtures".
Journal of the American Ceramic Society. Discussions and Notes.
58, 11-12, (1975), p. 538-540.

[MIE.] D.M. MIEKOWSKI, W.A. SANDERS
"Oxidation of silicon nitride sintered with rare-earth additions".
Journal of the American Ceramic Society. **68**, 7, (1985), C160-C163.

[PER.] J. PERSSON, T. EKSTROM, P.-O. KALL, M. NYGREN
"Oxidation behaviour and mechanical properties of ß- and mixed α-ß-Sialons sintered with additions of Y_2O_3 and Nd_2O_3".
Journal of the European Ceramic Society. **11**, (1993), p. 363-373.

[SIN.] W. SINCLAIR, H. SIMMONS.
"Microstructure and thermal shock behaviour of BN composites"
Journal of Materials Science Letters. **6** (1987) p. 627-629.

CONCLUSION

En vue d'applications sidérurgiques, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux céramiques composites nitrure de silicium-nitrure de bore et SiAlON-nitrure de bore.

Si_3N_4-BN a été préparé par compression à chaud. Cette méthode permet d'atteindre une transformation $\alpha \rightarrow ß$ totale dès 1750°C et une densification complète dès 1850°C, pour un faible taux d'ajouts de frittage (5% Y_2O_3 + 2% Al_2O_3). Lorsque le taux de nitrure de bore augmente, le matériau présente une anisotropie due à l'orientation des plaquettes de BN.

Nous avons élaboré ce composite à partir d'un précurseur organique du nitrure de bore. Dans ce cas, BN n'est pas cristallisé, ce qui a l'avantage de supprimer l'anisotropie et la porosité du matériau causées par la forme BN plaquettes. De plus, nous avons mis en évidence le rôle d'activateur de frittage joué par le précurseur.

Nous avons ensuite préparé ce composite en frittage naturel qui présente l'avantage d'être plus facile à mettre en oeuvre et de permettre de réaliser des formes plus complexes. Cette méthode nécessite une quantité de phase liquide plus importante, il faut donc augmenter le taux d'aides au frittage (Y_2O_3 et Al_2O_3). En ajoutant du nitrure d'aluminium , on pourra synthétiser le composite SiAlON-BN et comparer ses propriétés à celles de Si_3N_4-BN.

Nous avons ainsi pu suivre l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux de substitution z de $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$. La densification du composite sera maximale pour des valeurs de z intermédiaires (z=2), un taux d'ajout d'environ 10%, en présence d'oxyde d'yttrium et pour des températures de frittage supérieures à 1650°C durant plus d'une heure. Les conditions de frittage devront cependant être modérées si l'on veut éviter le grossissement des grains.

Cette étude a montré que les différents paramètres intervenant dans l'élaboration des composites (composition et conditions de frittage) faisaient varier la nature, la quantité et la viscosité de la phase liquide nécessaire au bon déroulement du frittage. Cette phase liquide sera responsable :

- des nouvelles phases développées (en fonction du taux d'équivalent Al, du pourcentage et de la nature des ajouts).
- de la taille des grains.
- de la morphologie et de la distribution des phases résiduelles.
- de la densification du matériau.

Tous ces paramètres auront une influence sur les propriétés mécaniques des composites. Il faudra choisir chaque fois, en fonction de l'application désirée, les conditions de frittage conduisant à une combinaison optimale des propriétés mécaniques. Ainsi, ces dernières (sauf la ténacité) diminueront avec le taux de BN. Le module de Young et la dureté seront plutôt influencés par la porosité, alors que le module de rupture et la ténacité seront plus sensibles à la microstructure du matériau.

Le composite élaboré à partir de précurseur organique de BN présente des valeurs de dureté supérieures à celles attendues, alors que la résistance en flexion reste constante. La ténacité et les propriétés mécaniques à haute température d'un tel matériau ne contenant que peu de phase intergranulaire devraient être exceptionnelles,malheureusement nous n'avons pas pu effectuer ces mesures. Une étude plus exhaustive de ce type de matériau devrait révéler de fortes potentialités, cette voie pourrait permettre une recherche prometteuse et passionnante.

Nous nous sommes enfin intéressés aux propriétés du matériau en température dans les conditions d'utilisation. Ainsi les composites élaborés en frittage naturel sont sensibles aux chocs thermiques, contrairement à ceux comprimés à chaud. La présence de BN est favorable à la résistance aux chocs thermiques alors que l'augmentation de z est néfaste. Ces deux paramètres (BN et z élevés) améliorent la tenue en oxydation, ainsi que la présence d'oxyde de lanthane ou de néodyme.

La mesure de la corrosion par la méthode du doigt plongeant n'est pas adaptée, telle qu'elle a été pratiquée, à ce type de matériau car les échantillons sont corrodés par le laitier avec lequel ils ne sont jamais en contact en service. Nous avons donc utilisé la méthode de l'autocreuset qui a permis de mettre en évidence l'excellente résistance des échantillons pour lesquels $z \neq 0$, le taux d'ajout est supérieur à 10%, les ajouts sont de type oxyde de lanthane ou de néodyme. Cependant, les différences sont faibles et il serait intéressant d'utiliser des conditions de corrosion plus sévères telles que des aciers IFS ou SiCa.

Pour être complet, sur le comportement de nos matériaux il faudrait étudier leurs propriétés mécaniques à température élevée (au-dessus de 1400°C), en effet c'est dans ce cas que la réfractarité de la phase intergranulaire prend toute son importance.

Annexe I

CALCUL DU RENDEMENT CERAMIQUE DU PRECURSEUR

Les deux réactions suivantes ont lieu:

- à partir de l'aminoborane :

$$B(NHCH_3)_3 \longrightarrow BN$$

- à partir de l'aminoborazine :

$$(NHCH_3BNCH_3)_3 \longrightarrow 3\,BN$$

Nous connaissons les masses moléculaires suivantes :

M aminoborane = 100,96 g/mol
M BN = 24,82 g/mol
M aminoborazine = 209,71 g/mol

Nous savons aussi que nous avons utilisé 15% d'aminoborazine et 85% d'aminoborane. Nous avons donc l'équilibre suivant :

15% * M aminoborazine +85% * M aminoborane $\longrightarrow$ 15% * 3 * M BN + 85% * M BN

Nous trouvons un rendement céramique théorique de 27,51%.

Annexe II

CALCULS A PARTIR DU DIAGRAMME DE PHASES

La représentation graphique d'un système à 4 éléments, sous des conditions isobares, nécessite trois variables de concentration et la température. Pour la représentation des trois concentrations à température constante, la figure utilisée est le tétraèdre équilatéral où chaque sommet est occupé par l'un des éléments. Un point à l'intérieur du tétraèdre correspond à la composition $Si_aAl_bO_{3-7a-6b}N_{6a+5b-2}$. Dans ce système, à température inférieure à 1800°, les phases condensées connues existent seulement avec les états de valence Si^{4+}, Al^{3+}, N^{3-} et O^{2-}. Avec la restriction de l'électroneutralité, le nombre de trois variables de concentration est réduit à deux, et toutes les combinaisons possibles des quatre éléments sont localisées dans le plan Si_3N_4 - Al_4N_4 - Al_4O_6- Si_3O_6. Les variables de concentration peuvent être exprimées en at% (les composés sont situés sur un plan) ou en eq% (le plan se transforme en carré) (Voir figure A.1.

$$Eq\%Si = \frac{At\%Si \times X}{At\%Si \times X + At\%Al \times Y}$$

où X et Y sont respectivement les valences du Si et de l'Al.

$$eq\%Al = \frac{3at\%Al}{3at\%Al + 4at\%Si} * 100$$

$$eq\%Si = 100 - eq\%Al$$

$$eq\%O = \frac{2at\%O}{2at\%O + 3at\%N} * 100$$

$$eq\%N = 100 - eq\%O$$

Dans ce système le nombre le plus élevé de phases à l'équilibre est quatre ce qui est un cas d'invariance.

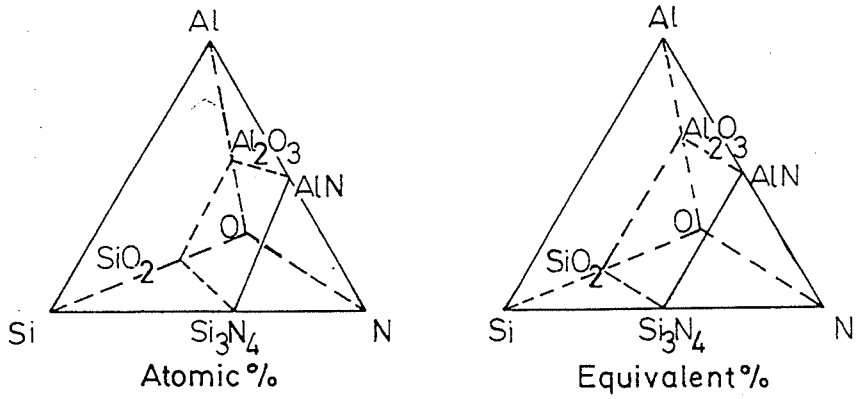


Figure A.1 : Le système quaternaire Si-Al-O-N. Correspondance at% → eq.%. [MAC.]

A partir des pourcentages équivalents peuvent être calculés les pourcentages atomiques avec :

$$at\%Al = \frac{4eq\%Al}{3eq\%Si + 4eq\%Al + 6eq\%O + 4eq\%N} * 100$$

$$at\%Si = \frac{3eq\%Si}{3eq\%Si + 4eq\%Al + 6eq\%O + 4eq\%N} * 100$$

$$at\%O = \frac{6eq\%O}{3eq\%Si + 4eq\%Al + 6eq\%O + 4eq\%N} * 100$$

$$at\%N = \frac{4eq\%N}{3eq\%Si + 4eq\%Al + 6eq\%O + 4eq\%N} * 100$$

Quelques calculs à partir de ce diagramme

1)- La méthode du levier :

En un point du diagramme : $eq\%Al = a$; $eq\%O = b$

$$\Rightarrow eq\%Al = a = \frac{3at\%Al}{3at\%Al + 4at\%Si}$$

$$\Rightarrow a * (3at\%Al + 4at\%Si) = 3at\%Al$$

$$\Rightarrow 4*a*at\%Si = (3-3a)*at\%Al$$

$$\frac{at\%Si}{at\%Al} = \frac{3-3a}{4a}$$

$$\rightarrow Si_{3*(1-a)}Al_{4a}$$

$$\Rightarrow eq\%O = b = \frac{2at\%O}{2at\%O + 3at\%N}$$

$$\frac{at\%N}{at\%O} = \frac{2(1-b)}{3b}$$

$$\rightarrow O_{3b}N_{2(1-b)}$$

$$\rightarrow Si_{3*(1-a)}Al_{4a}(O_{3b}N_{2(1-b)})_x$$

avec x tel qu'il respecte la règle d'électroneutralité :

$$4*3(1-a) + 3*4a = x\,(2*3b + 4*2(1-b))$$

$$x = {}^{12}\!/_{6} = 2$$

$$\rightarrow Si_{3*(1-a)}Al_{4a}O_{6b}N_{4(1-b)}$$

2)- Pour une formule : $Si_aAl_bO_cN_d$

$$eq\%Al = \frac{3*\left(\frac{b}{a+b+c+d}\right)}{4*\left(\frac{a}{a+b+c+d}\right) + 3*\left(\frac{b}{a+b+c+d}\right)}$$

$$eq\%O = \frac{2*\left(\frac{c}{a+b+c+d}\right)}{2*\left(\frac{c}{a+b+c+d}\right) + 3*\left(\frac{d}{a+b+c+d}\right)}$$

$$eq\%Al = \frac{3b}{4a+3b} \qquad eq\%O = \frac{2c}{2c+3d}$$

3)- Cas du Sialon β :

$$Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x} \qquad eq\%Al = \frac{3x}{24-x} \qquad eq\%O = \frac{2x}{24-x}$$

4)- <u>Si on veut</u> :

$$a\,Si_3N_4 + b\,Al_2O_3 + c\,AlN + d\,SiO_2 \rightarrow Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$$

$\Rightarrow 6-x = 3a+d$ $\qquad\Rightarrow x = 6-3a-d$

$x = 2b+c$ $\qquad x = 2b+c$

$x = 3b+2d$ $\qquad x = 3b+2d$

$8-x = 4a+c$ $\qquad x = 8-4a+c$

$M_{Si_3N_4} = 140{,}2848\ g/mol$ $\qquad m_{Si_3N_4} = a * M_{Si_3N_4}$

$M_{Al_2O_3} = 101{,}9612\ g/mol$ $\qquad m_{Al_2O_3} = b * M_{Al_2O_3}$

$M_{AlN} = 40{,}9882\ g/mol$ $\qquad m_{AlN} = c * M_{AlN}$

$M_{SiO_2} = 60{,}0848\ g/mol$ $\qquad m_{SiO_2} = d * M_{SiO_2}$

$$wt\%_{Si_3N_4} = \frac{aM_{Si_3N_4}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$$wt\%_{Al_2O_3} = \frac{bM_{Al_2O_3}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$$wt\%_{AlN} = \frac{cM_{AlN}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$$wt\%_{SiO_2} = \frac{dM_{SiO_2}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

4-1)- Si d=0

$$a\,Si_3N_4 + b\,Al_2O_3 + cAlN \rightarrow Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$$

$\Rightarrow 6-x = 3a$ $\quad\Rightarrow a = 2-c$

$x = 2b+c$ $\quad b = c$

$x = 3b$ $\quad x = 3b = 3c$ $\quad\Leftrightarrow Si_3N_4 + Al_2O_3/AlN_{(équimolaires)}$

$8-x = 4a+c$ $\quad x = 6-3a$

*** $(2-b)\,Si_3N_4 + b\,Al_2O_3 + bAlN \rightarrow Si_{6-3b}Al_{3b}O_{3b}N_{8-3b}$

$$eq\%Al = \frac{9b}{24-3b} = \frac{3b}{8-b}$$

$$eq\%O = \frac{6b}{24-3b} = \frac{2b}{8-b}$$

$$m_{Si_3N_4} = (2-b) * M_{Si_3N_4} = 280{,}5696 - bM_{Si_3N_4}$$

$$m_{Al_2O_3} = b * M_{Al_2O_3}$$

$$m_{AlN} = b * M_{AlN}$$

$$m_{Totale} = 280{,}5696 + b\,(M_{Al_2O_3} + M_{AlN} - M_{Si_3N_4})$$

$$= 280{,}5696 + 2{,}6646 * b$$

$$wt\%_{Si_3N_4} = \frac{280{,}5696 - bM_{Si_3N_4}}{280{,}5696 + 2{,}6646*b}$$

$$wt\%_{Al_2O_3} = \frac{bM_{Al_2O_3}}{280{,}5696 + 2{,}6646*b}$$

$$wt\%_{AlN} = \frac{bM_{AlN}}{280{,}5696 + 2{,}6646*b}$$

*** $a Si_3N_4 + (2-a)Al_2O_3 + (2-a)AlN \rightarrow Si_{3a}Al_{6-3a}O_{6-3a}N_{2+3a}$

$$eq\%Al = \frac{3*(6-3a)}{24-6+3a} = \frac{6-3a}{6+a}$$

$$eq\%O = \frac{2*(6-3a)}{24-6+3a} = \frac{4-2a}{6+a}$$

$m_{Si_3N_4} = a * M_{Si_3N_4} = 280,5696 - bM_{Si_3N_4}$

$m_{Al_2O_3} = (2-a) * M_{Al_2O_3}$

$m_{AlN} = (2-a) * M_{AlN}$

$m_{Totale} = a\,(M_{Si_3N_4} - M_{Al_2O_3} - M_{AlN}) + 2\,(M_{Al_2O_3} + M_{AlN})$

$= 285,8988 - 2,6646 * a$

$$wt\%_{Si_3N_4} = \frac{aM_{Si_3N_4}}{285,8988 - 2,6646*a}$$

$$wt\%_{Al_2O_3} = \frac{(2-a)M_{Al_2O_3}}{285,8988 - 2,6646*a}$$

$$wt\%_{AlN} = \frac{(2-a)M_{AlN}}{285,8988 - 2,6646*a}$$

4-2)- Si c=d=0

$$a\,Si_3N_4 + b\,Al_2O_3 \rightarrow Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$$

$\Rightarrow 6-x = 3a$ $\qquad\qquad$ $\Rightarrow b = x = 0$

$x = 2b$ $\qquad\qquad$ $a = 2$

$x = 3b$

$8-x = 4a$

$\Leftrightarrow Si_3N_4$ $\qquad$ $\Rightarrow$ impossible d'obtenir le Sialon sans AlN ou SiO_2.

5)- <u>Calcul du pourcentage équivalent à partir du poucentage en poids</u> :

$$wt\%_{Si_3N_4} = \frac{E}{100} = \frac{aM_{Si_3N_4}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$$wt\%_{Al_2O_3} = \frac{F}{100} = \frac{bM_{Al_2O_3}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$$wt\%_{AlN} = \frac{G}{100} = \frac{cM_{AlN}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$$wt\%_{SiO_2} = \frac{H}{100} = \frac{dM_{SiO_2}}{aM_{Si_3N_4} + bM_{Al_2O_3} + cM_{AlN} + dM_{SiO_2}}$$

$E = a * M_{Si_3N_4}$

$F = b * M_{Al_2O_3}$

$G = c * M_{AlN}$

$H = d * M_{SiO_2}$

avec $E+F+G+H = 100$

$$\frac{E}{M_{Si_3N_4}} Si_3N_4 + \frac{F}{M_{Al_2O_3}} Al_2O_3 + \frac{G}{M_{AlN}} AlN + \frac{H}{M_{SiO_2}} SiO_2$$

$$\rightarrow Si_{\left(3\frac{E}{M_{Si_3N_4}}+\frac{H}{M_{SiO_2}}\right)}Al_{\left(2\frac{F}{M_{Al_2O_3}}+\frac{G}{M_{AlN}}\right)}O_{\left(3\frac{F}{M_{Al_2O_3}}+2\frac{H}{M_{SiO_2}}\right)}N_{\left(4\frac{E}{M_{Si_3N_4}}+\frac{G}{M_{AlN}}\right)}$$

$$eq\%Al = \frac{3*\left(\frac{2F}{M_{Al_2O_3}} + \frac{G}{M_{AlN}}\right)}{4*\left(\frac{3E}{M_{Si_3N_4}} + \frac{H}{M_{SiO_2}}\right) + 3*\left(\frac{2F}{M_{Al_2O_3}} + \frac{G}{M_{AlN}}\right)}$$

$$eq\%O = \frac{2*\left(\frac{3F}{M_{Al_2O_3}} + \frac{2H}{M_{SiO_2}}\right)}{2*\left(\frac{3F}{M_{Al_2O_3}} + \frac{2H}{M_{SiO_2}}\right) + 3*\left(\frac{4E}{M_{Si_3N_4}} + \frac{G}{M_{AlN}}\right)}$$

[NIC.] K.G. NICKEL, G. PETZOW
"Phase diagrams-key to advanced ceramics developement."
Solid State Phenomena. **25-26**, (1992), p. 11-12.

[MAC.] I.J. MAC COLM
"Silicon nitride and Sialons. Case study of the development of new material from old principles
The journal of Materials Education. **6**, n°4, (1984), p.549-593.

Annexe IIII

LES DIFFERENTS SIALONS

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Fiche ASTM
ß Si_3N_4	hexagonal	7,6044(2)		2,9075(1)	0,3823	**33-1160**
α Si_3N_4	hexagonal	7,7541(4)		5,6217(4)	0,7250	**41-360** **9-250**
α **Sialon**	$Me_mSi_{12-(pm+n)}Al_{(pm+n)}O_nN_{16-n}$ pour Me^{p+} $0 < x < 2$					
M/X = 3/4	hexagonal	a = 0,045 mp + 0,009 n		c = 0,04 mp + 0,008 n		**?**
Me = Y		$Y_xSi_{3-(3x+n)}Al_{(3x+n)}O_nN_{4-n}$ $0,08 \leq x \leq 0,17$ et $0,13 \leq n \leq 0,31$ Y Sialon : $Y_xSi_{12-4,5x}Al_{4,5x}O_{1,5x}N_{16-1,5x}$ $0,1 \leq x \leq 0,9$				
	$Y_{0,4}Si_{10}Al_2O_{0,8}N_{15,2}$	7,81		5,69	0,729	
	$Y_{0,54}Si_{9,57}Al_{2,43}O_{0,81}N_{15,19}$	7,829		5,708	0,7291	**42-251**
	$Y_{0,6}Si_{9,2}Al_{2,8}O_{1,1}N_{14,9}$	7,83		5,71	0,729	
	$Y_3Si_2AlO_7N_2$	4,048		9,15	2,2604	**43-579**
	$Y_{10}Si_3Al_2O_{18}N_4$					**32-1426**
Me = Li	$LiSi_{10}Al_2ON_{15}$	7,83		5,67	0,724	
	$Li_2Si_2Al_2O_{7,32}N_{0,45}$	5,2619		5,5297	1,0509	**37-375**
Me = Nd	$Nd_3Si_{2,5}Al_{3,5}O_{12,5}N_{1,5}$	7,974(1)		4,873(1)	0,6111	**42-1485**
Me = Ca	$Ca_{0,5}Si_{10,5}Al_{1,5}O_{0,5}N_{15,5}$	7,82		5,68	0,727	
	$Ca_{0,68}Si_{9,96}Al_{2,04}O_{0,68}N_{15,32}$	7,838		5,703	0,7276	**42-252**
	$Ca_{0,8}Si_{9,2}Al_{2,8}O_{1,2}N_{14,8}$	7,852		5,709	0,7271	**33-261**
	$Ca_2Si_3AlO_2N_5$					**38-946**
	$Ca_3Si_4Al_8O_{17}N_4$					**43-281**

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Fiche ASTM
ß Sialon	$Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$		$0 < x < 4,2$			
M/X = 3/4	hexagonal	a/2 = 3,8015 + 0,01484x		c/2 = 1,4535 + 0,01277x	pour $Si_{3-x}Al_xO_xN_{4-x}$	
x = 3	$Si_3Al_3O_3N_5$	7,6781(7)		2,9769(3)	0,3877	**36-1333**
x = 0	Si_6N_8	7,606		2,9106	0,3827	
x = 0,6	$Si_{5,4}Al_{0,6}O_{0,6}N_{7,4}$	7,625		2,9269	0,3839	
x = 0,96	$Si_{5,04}Al_{0,96}O_{0,96}N_{7,04}$	7,6297		2,9333	0,3845	
x = 1,05	$Si_{4,95}Al_{1,05}O_{1,05}N_{6,95}$	7,6340		2,9380	0,3849	
x = 1,31	$Si_{4,69}Al_{1,31}O_{1,31}N_{6,69}$	7,6412		2,9418	0,3850	**41-1013**
x = 1,93	$Si_{4,07}Al_{1,93}O_{1,93}N_{6,07}$	7,6586		2,9561	0,3860	
x = 3	$Si_3Al_3O_3N_5$	7,6874		2,9816	0,3879	
x = 3,6	$Si_{2,4}Al_{3,6}O_{3,6}N_{4,4}$	7,7047		3,0010	0,3895	
O' Sialon	$Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}$	$0 < x \leq 0,4$ à 1750°C (Sekercioglu)			$0 < x \leq 0,2$ (Trigg)	
M/X = 2/3	orthorhombique					
x = 0,4		5,4982(5)	8,9239(8)	4,8599(3)	a/b = 0,6161 c/b = 0,5446	**42-1490**
x = 0,2		5,500(3)	8,904(5)	4,861(3)	a/b = 0,6177 c/b = 0,5459	**40-672**
x = 0,16		5,4947(4)	8,8967(8)	4,8581(4)	a/b = 0,6176 c/b = 0,5461	**42-1491**
x = 0,04		5,4957(5)	8,8813(9)	4,8557(6)	a/b = 0,6188 c/b = 0,5467	**42-1492**
x = 0	Si_2N_2O pour x = 0	5,4922	8,8785	4,8454	a/b = 0,6186 c/b = 0,5457	**33-1162**

			a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Fiche ASTM
X Sialon = X1	$Si_{16-x}Al_xO_{14+x}N_{12-x}$		x = 8	$Si_8Al_8O_{22}N_4$		$Si_4Al_4O_{11}N_2$ (Gauckler)	
M/X = 8/13	$Si_3Al_3O_{3+1,5x}N_{5-x}$		= $Si_6Al_6O_9N_8$ avec x=1 = $Si_4Al_4O_{11}N_2$ avec x=3,5				**33-1159**
= J Sialon	Triclinique		a = 9,9 α = 109°	b = 9,7 ß = 95°	c = 9,5 γ = 95°		(Drew et Lewis)
	orthorhombique		a = 7,85	b = 9,12	c = 7,965		(Gugel)
M/X = 12/17	Monoclinique $Si_6Al_6O_9N_8$		a = 9,728	b = 8,404 ß = 108,96°	c = 9,572		**34-719** (Thompson et Jack) (Oyoma)
M/X = 30/47 M/X = 9/14 M/X = 5/8	Triclinique $Si_{12}Al_{18}O_{39}N_8$ $Si_3Al_6O_{12}N_2$ $Si_2Al_3O_7N$		a = 11,20 α = 99,2°	b = 9,685 ß = 90,1°	c = 8,545 γ = 124,3°		**31-32** (Naik)
M/X = 30/47 M/X = 5/8	Triclinique $Si_{12}Al_{18}O_{39}N_8$ $Si_2Al_3O_7N$		a = 11,20 α = 99,18°	b = 9,785 ß = 90,11°	c = 8,545 γ = 124,20°		**35-23** (Naik)
M/X = 9/14	Triclinique $Si_3Al_6O_{12}N_2$ $Si_6Al_{10}O_{21}N_4$						**36-832** (Thompson et Korgul)
M/X = 12/17	Monoclinique $Si_6Al_6O_9N_8$		a = 9,728	b = 8,404 ß = 108,96°	c = 9,572		**34-719** (Thompson et Jack)
M/X = 9/14	Triclinique $Si_3Al_6O_{12}N_2$	low	a = 9,682(3) α = 90,01(2)°	b = 8,558(2) ß = 124,43(2)°	c = 11,210(3) γ = 98,50(2)°	a/b = 0,9847 c/b = 0,8704	**42-166** (Liddell) (Thompson et Korgul)
(M/X = 30/46)	($Si_{12}Al_{18}O_{36}N_{10}$)	high	a = 9,657(2) α = 90,01(2)°	b = 2,842(1) ß = 124,37(2)°	c = 11,168(2) γ = 98,546(2)	a/b = 0,9846 c/b = 0,2898	**42-165**

Les polytypoïdes SiAlON		a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	Fiche ASTM
8H ou X4	Hexagonale	$SiAl_5O_5N_3$				
M/X = 3/4		≈ $Si_3Al_{12}O_9N_{10}$				**36-831**
M/X = 4/5		a = 2,988		c = 23,02	c/a = 7,70 c/n = 2,88	
15R ou X2	Rhomboédrique	$Si_{6-x}Al_{2+x}O_xN_{10-x}$		4<x<5		
M/X = 4/5	**x = 4**	$SiAl_3O_2N_3$				**36-830**
M/X = 5/6	$SiAl_4O_2N_4$	3,014(1)		41,91(2)	c/a = 13,9051 c/n = 2,794	**32-26** **42-160**
12H ou X5	Hexagonale	$Si_{6-x}Al_{4+x}O_xN_{12-x}$		4,5<x<5		
M/X = 5/6	**x = 3**	$Si_3Al_7O_3N_9$				**36-829**
M/X = 6/7	$SiAl_5O_2N_5$	3,030(1)		32,73(2)	c/a = 10,8020 c/n = 2,728	**42-161**
21R ou X6	Rhomboédrique	$Si_{6-x}Al_{6+x}O_xN_{14-x}$		4,5<x<5		**?**
M/X = 6/7						
M/X = 7/8	$SiAl_6O_2N_6$	3,050(1)		56,55(2)	c/a = 18,5410 c/n = 2,693	**42-162**
27R ou X7	Rhomboédrique	$Si_{6-x}Al_{10+x}O_xN_{18-x}$		0<x<6		
M/X = 8/9	**x = 4**	$SiAl_7O_2N_{17}$				**36-828**
M/X = 9/10	$SiAl_8O_2N_8$	3,064(1)		71,40(2)	c/a = 23,3029 c/n = 2,645	**42-163**
33R	Rhomboédrique	3,073(1)		86,29(2)	c/a = 28,0801	**42-164**
M/X = 11/12	$SiAl_{10}O_2N_{10}$				c/n = 2,615	
2H$^{\delta}$		3,079		c = 5,30	c/a = 1,72	
M/X > 9/10					c/n = 2,65	
M/X = 11/12						
AlN = 2H		3,1114		4,9792	c/a = 1,6003	**25-1133**
M/X = 1/1					c/n = 2,490	

Annexe IV

Nom	eq.%Al	z	pds.% ajout	Nature de l'ajout	pds.% BN	Température de frittage	Temps de frittage
A5Y16601	0	0	5	Y_2O_3	0	1660°C	1h
B0Y16601	28,6	2,1	0	-	0	1660°C	1h
B5Y15601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1560°C	1h
B5Y16601/2	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1660°C	1/2h
B5Y16601	**28,6**	**2,1**	**5**	**Y_2O_3**	**0**	**1660°C**	**1h**
B5Y16602	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1660°C	2h
B5Y17601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	0	1760°C	1h
B10Y16601	28,6	2,1	10	Y_2O_3	0	1660°C	1h
B15Y16601	28,6	2,1	15	Y_2O_3	0	1660°C	1h
B5N16601	28,6	2,1	5	Nd_2O_3	0	1660°C	1h
B5C16601	28,6	2,1	5	CeO_2	0	1660°C	1h
B5L16601	28,6	2,1	5	La_2O_3	0	1660°C	1h
C5Y16601	59,1	4	5	Y_2O_3	0	1660°C	1h
D5Y16601	0	0	5	Y_2O_3	10	1660°C	1h
E0Y16601	28,6	2,1	0	-	10	1660°C	1h
E5Y15601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1560°C	1h
E5Y16601/2	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1660°C	1/2h
E5Y16601	**28,6**	**2,1**	**5**	**Y_2O_3**	**10**	**1660°C**	**1h**
E5Y16602	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1660°C	2h
E5Y17601	28,6	2,1	5	Y_2O_3	10	1760°C	1h
E10Y16601	28,6	2,1	10	Y_2O_3	10	1660°C	1h
E15Y16601	28,6	2,1	15	Y_2O_3	10	1660°C	1h
E5N16601	28,6	2,1	5	Nd_2O_3	10	1660°C	1h
E5C16601	28,6	2,1	5	CeO_2	10	1660°C	1h
E5L16601	28,6	2,1	5	La_2O_3	10	1660°C	1h
F5Y16601	59,1	4	5	Y_2O_3	10	1660°C	1h

Fiche détachable : Nomenclature des échantillons étudiés

MOTS-CLES

Si_3N_4 - BN
Si AION - BN
PRECURSEUR
ELABORATION
PROPRIETES MECANIQUES
CHOCS THERMIQUES
OXYDATION
CORROSION PAR L'ACIER LIQUIDE

RESUME

Les Si AION - BN sont des matériaux susceptibles de remplacer des réfractaires carbonés utilisés en sidérurgie en particulier pour l'élaboration d'aciers à faible teneur en carbone.

Deux familles de composites, obtenues par des voies d'élaborations différentes, ont été étudiées : Si_3N_4 - BN par compression à chaud et Si AION - BN par frittage naturel. Dans le premier cas, un précurseur organique du BN, qui semble activer le frittage, a aussi été utilisé. Pour tous ces matériaux, nous avons étudié les procédés de fabrication, les microstructures, les propriétés mécaniques, les résistances aux chocs thermiques, à l'oxydation, à la corrosion par le fer liquide.

La présence de BN, si elle est néfaste aux propriétés mécaniques, est favorable dans le cas des utilisations à haute température.

De tous les ajouts de frittage testés : Y_2O_3, Nd_2O_3, La_2O_3, CeO_2, les oxydes de Neodyme et de Lanthane semblent conduire à une résistance à haute température légèrement meilleure.