

# Élaboration et caractérisations de cermets alumine-métal à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse

Jean-Louis Guichard

► **To cite this version:**

Jean-Louis Guichard. Élaboration et caractérisations de cermets alumine-métal à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998. Français. NNT : 1998INPL009N . tel-01750820

**HAL Id: tel-01750820**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750820>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

[M] 1998 GUICHARD J.L.

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

**THÈSE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'I.N.P.L.**

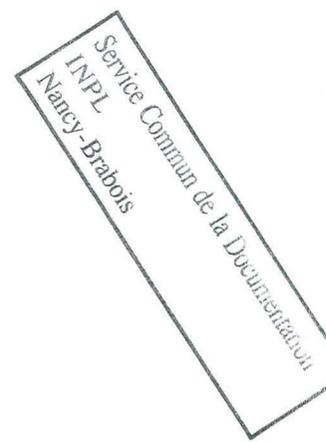
**Science et Ingénierie des Matériaux**

présentée et soutenue publiquement

par

**Jean-Louis GUICHARD**

le 23 janvier 1998



**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DE CERMETS ALUMINE-MÉTAL  
À PARTIR DE POUDRES OBTENUES PAR MÉCANOSYNTHÈSE**

Directeur de thèse : **Alain MOCELLIN**

**JURY :**

- |                             |            |
|-----------------------------|------------|
| <b>M. André SIMON</b>       | Président  |
| <b>M. Claude CARRY</b>      | Rapporteur |
| <b>M. François THÉVENOT</b> | Rapporteur |
| <b>M. Gérard LE CAËR</b>    |            |
| <b>M. Alain MOCELLIN</b>    |            |



**Je tiens à remercier (sans ordre particulier) :**

les membres du jury et plus particulièrement les rapporteurs :

André SIMON (président) (LSG2M Nancy)  
Claude CARRY (rapporteur) (LTPCM Grenoble)  
François THEVENOT (rapporteur) (ENS des mines St Etienne)  
Gérard LE CAER (examineur) (LSG2M Nancy)

mon directeur de thèse :

Alain Mocellin

**Toutes les personnes du LSG2M, et plus particulièrement :**

Olivier TILLEMENT  
et tous mes collègues doctorants

les membres (et ex-membres) de l'équipe GLCAM :

Sylvie BEGIN-COLIN  
David BONINA  
Pierre DELCROIX  
Jean-Marie RICARD  
Bernard VIGNERON

Jean-Pierre FEIEREISEN (LMP, EMN Nancy)

Frau HAETTICH (Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Allemagne)

l'atelier fer de l'Ecole des Mines

l'équipe de dépistage des dernières fautes de ce rapport (ils se reconnaîtront...).



**à mon père,**



## SOMMAIRE

	pages
<b>- Introduction - présentation du sujet</b>	5
<b>- Chapitre I : Mécanosynthèse de poudres alumine-métal</b>	
A. Bibliographie	11
1. Modélisation	11
2. Contrôle du procédé	14
3. Dissipation de l'énergie transmise aux poudres	15
4. Evolution d'un mélange broyé	16
B. Systèmes alumine-fer et alumine-chrome	17
1. Rappels des résultats obtenus par D. Osso	17
2. Alumine-fer	19
3. Alumine-chrome	22
4. Addition de titane aux systèmes simples	27
C. Possibilités de développement du procédé	28
1. Variation sur la composition	28
2. Calibration de jarre de plus grande capacité	30
3. Evaluation des coûts de broyage à l'échelle du laboratoire	34
D. Conclusion	36
<b>- Chapitre II : Consolidation et densification</b>	
A. Introduction	41
B. Techniques expérimentales	42
1. Désagglomération - Mise en suspension	42
2. Mise en forme et consolidation	45
3. Caractérisations physiques et microstructurales	47
C. Résultats	50
1. Les composites alumine-fer	50
2. Les composites alumine-chrome par "voie sèche"	58
3. Les composites alumine-chrome par "voie humide"	64
4. Autres compositions	67
D. Conclusion	69
<b>- Chapitre III : Evolution de la microstructure lors de traitements à haute température</b>	
A. Introduction et rappels	73
B. Cas général d'un système à deux phases mutuellement insolubles	75
C. Formation de la microstructure à partir de poudres réagies	80

1. Consolidation à différentes températures	80
2. Recuits sur échantillons massifs	83
3. Discussion - interprétation	87
D. Frittage de poudres réactives	91
1. Influence du temps de broyage	92
2. Influence du cycle de pressage	93
E. Conclusion	97
<b>- Chapitre IV : Caractérisations mécaniques - Interfaces</b>	
A. Bibliographie	101
1. Interface céramique-métal	101
2. Mécanismes de renforcement	104
3. Modification de l'interface	107
B. Techniques expérimentales	109
1. Dureté Vickers	109
2. Modules élastiques	110
3. Résistance à la flexion	110
4. Ténacité	111
C. Résultats obtenus pour les systèmes de base	113
1. Alumine-fer	113
2. Alumine-chrome par voie sèche / comparaison avec alumine-fer	117
3. Alumine-chrome par voie humide	119
4. Autres systèmes	120
D. Mécanismes de renforcement de la matrice	120
E. Systèmes complexes avec addition d'éléments d'alliages	124
1. Alumine-fer (36%) + addition de titane (10% de la phase métallique)	125
2. Alumine-chrome (36%) + addition de titane (1% de la phase métallique)	127
F. Conclusion	128
<b>- Conclusion générale</b>	133
<b>- Annexes</b>	135
Annexe I : Compléments relatifs aux techniques expérimentales	136
Annexe II : Détermination de la dimension fractale (résultats pour les composites Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe)	144
Annexe III : Choix de diagrammes de phases	146
Annexe IV : Communications et publications déjà issues de ce travail	153





## INTRODUCTION - PRÉSENTATION DU SUJET

L'emploi d'un matériau céramique dans une application technique est très souvent déterminé par ses propriétés mécaniques et l'alumine fait partie de ces céramiques qui ont été les plus étudiées<sup>(1)</sup>. Ses propriétés, qu'elles soient avantageuses ou défectueuses, sont maintenant bien connues et la plus importante de ces dernières est son comportement fragile, causé par l'absence de déformation plastique à basse température. De gros efforts ont été faits pour augmenter la fiabilité des céramiques en essayant de réduire au maximum la porosité, la taille des grains, la présence d'inhomogénéités, d'impuretés, de défauts comme les microfissurations (engendrées principalement par l'anisotropie de dilatation thermique). L'influence de ces paramètres physiques, microstructuraux et chimiques est importante sur les caractéristiques mécaniques mais leur contrôle ou leur optimisation sont souvent difficiles et parfois impossibles.

Une autre méthode pour augmenter la ténacité du matériau consiste à incorporer une seconde phase qui, par différents mécanismes suivant sa nature, servira essentiellement à empêcher la propagation de fissures<sup>(2)</sup>. Le type de renfort va différer selon sa forme (fibres longues, courtes, trichites, dispersoïdes,...) et selon la nature de la phase ajoutée (céramique, métallique). Si en principe, chaque renfort apporte des avantages de par des caractéristiques intrinsèques favorables, il entraînera de même des inconvénients inhérents à sa nature mais aussi reliés aux problèmes causés par son incorporation au sein de la matrice (problèmes d'interfaces, apparition de défauts, inhomogénéités,...). Depuis longtemps, des expériences et des modèles relient l'augmentation de la ténacité à la taille, à la forme et à la concentration en seconde phase<sup>(3-4)</sup>.

Ainsi des carbures sous formes de dispersoïdes  $ZrC$ <sup>(5)</sup>,  $Cr_3C_2$ <sup>(6)</sup>,  $TiC$ <sup>(7)</sup>, ou sous forme de plaquettes  $SiC$ <sup>(8)</sup> peuvent être additionnés à la matrice d'alumine dans des quantités parfois importantes et augmentent sensiblement les caractéristiques mécaniques. Les composites  $Al_2O_3$ - $TiC$  ont d'ailleurs réussi commercialement dans des applications comme les outils de coupe. Le renforcement peut être obtenu en incorporant aussi des oxydes comme  $ZrO_2$ <sup>(9)</sup>, la transformation de la phase quadratique en monoclinique engendrant une augmentation de volume des particules de zircon, empêche ainsi la propagation de la fissure.

Les cermets, **cer-** pour céramique et **-met** pour métal, sont des produits dans lesquels on s'est efforcé d'allier la résistance à l'oxydation et au fluage des produits céramiques à la conductibilité, à la résilience et à la résistance aux chocs thermiques des métaux. Ces matériaux mixtes frittés sont caractérisés par une phase céramique majoritaire par rapport à la phase

ductile, qui sera soit dispersée au sein de la matrice, soit en réseau, englobant ainsi les plages céramiques.

L'élaboration des composites céramique/métal se fait généralement par la synthèse puis la consolidation de poudres selon les procédés de la métallurgie des poudres<sup>(10)</sup> : addition éventuelle de liants et plastifiants puis frittage classique ou pressage à chaud uniaxial ou isostatique.

Les cermets à base de carbures ou carbonitrides, comme les WC-Co ou les TiC-Ni, sont les plus répandus pour des applications à haute température. La bonne compatibilité des carbures avec leur liant métallique permet une densification par frittage en phase liquide et l'obtention d'une bonne cohésion entre la phase dure et la phase ductile. Le système WC-Co est un bon exemple. La dispersion des grains de carbure de tungstène dans le réseau métallique de cobalt a été une très grande réussite. Pendant le frittage, le cobalt sous forme liquide va d'une part mouiller parfaitement les grains de carbure et d'autre part permettre un transfert de matière par diffusion plus rapide et par conséquent l'élimination plus complète de la porosité. Plus tard, lors de son utilisation, si une fissure apparaît dans une particule fragile de carbure de tungstène, elle rencontre immédiatement la couche de cobalt ductile qui, en se déformant plastiquement, absorbe l'énergie de la fissure et ralentit sa propagation. Le composite possède alors une ténacité de l'ordre de  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , bien que celle du WC seul ne soit que de  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (11-13).

Les systèmes métal-oxyde n'ont obtenu pour l'instant que peu de succès en raison des difficultés rencontrées pour préparer des produits denses. Les principaux obstacles à la densification de tels composites sont la faible mouillabilité des oxydes par les métaux liquides, ainsi que leur faible solubilité dans ces mêmes métaux.

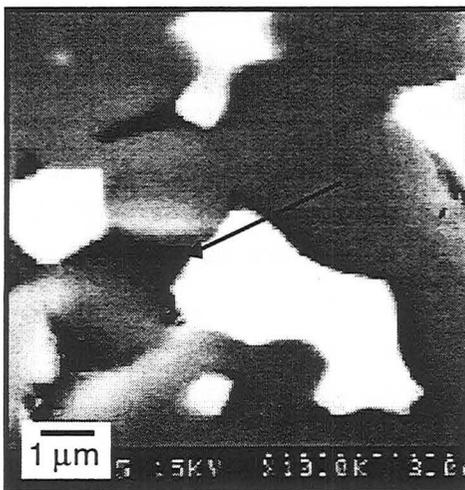


Fig. 1 : Micrographie M.E.B. d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cr élaboré par une approche classique.

rencontré dans ce genre de composites est le manque de cohésion à l'interface céramique/métal et la présence de porosité entre les phases (indiquée par la flèche).

De par ces problèmes, les différentes recherches sur le sujet ont plus souvent conduit à des composites à matrice céramique avec des dispersoïdes métalliques. La déformation plastique des inclusions métalliques est toujours un renforcement intéressant mais moins efficace qu'un réseau continu de métal qui englobe la phase dure puisque seule une très faible proportion des inclusions est traversée par les fissures.

La figure 1 montre la microstructure d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cr élaboré par une approche classique (simple mélange des poudres puis frittage sous charge). Le problème majeur

Le choix d'élaborer ces composites à partir de poudres nanométriques devrait permettre de s'affranchir partiellement des problèmes de cohésion à l'interface et d'obtenir des matériaux avec des microstructures optimisées.

Les nanomatériaux sont constitués d'un assemblage tridimensionnel de cristaux dont la taille caractéristique est de l'ordre de quelques nanomètres. Jusqu'à 50 % de la matière peut ainsi être située dans une zone de joint de grains ou d'interphases. Ces matériaux qui sont parfois considérés comme appartenant à un nouvel état de la matière, entre l'état cristallin et l'état amorphe, présentent de nombreuses propriétés originales aussi bien chimiques que physiques<sup>(14)</sup>. Ces propriétés sont susceptibles d'apporter une solution aux problèmes rencontrés classiquement dans les composites céramique-métal, la modification thermo-chimique des caractéristiques d'interfaces des deux nanophases étant favorable à une meilleure cohésion.

Dans le but de fabriquer des matériaux composites céramique/métal, deux grandes méthodes d'élaboration sont possibles. Soit la phase métallique est incorporée dans une préforme céramique poreuse par infiltration, imprégnation,<sup>(15-17)</sup>..., soit une technique directement dérivée de la métallurgie des poudres est utilisée. Dans ce dernier cas, des produits pulvérulents préparés par différents procédés sont mis en forme et densifiés lors d'un traitement thermique avec ou sans réaction (réduction d'oxydes par exemple), avec ou sans apparition d'une phase liquide,...

Dans ce travail, nous avons essayé d'élaborer directement des poudres nano-composites. Le procédé utilisé lors de cette étude pouvait être choisi parmi les différentes méthodes connues actuellement pour l'obtention de poudres composites céramique/métal :

- Simple mélange des différents constituants (céramique et métal) avec élaboration de barbotines. Ces dispersions, chargées en phase solide, sont ensuite séchées, généralement par atomisation afin d'obtenir des granules de taille régulière intéressante pour une bonne mise en forme ultérieure<sup>(18)</sup>.
- Mélange de la phase céramique avec des oxydes métalliques qui seront par la suite réduits pour donner la phase métal considérée, lors d'un traitement thermique en atmosphère réductrice<sup>(19)</sup>.
- Synthèse chimique : Coprécipitation d'oxalates métalliques<sup>(20)</sup>  
Sol-Gel : précurseur alkoxyde<sup>(21)</sup>

- **Mécanosynthèse ou broyage haute énergie** : Réduction d'oxydes métalliques ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,...) par l'aluminium métal (22), par activation mécanique à température ambiante.

Nous avons voulu opter pour cette dernière méthode. Outre sa simplicité de mise en oeuvre et l'expérience déjà acquise au sein du laboratoire, seul ce procédé permet d'obtenir directement des poudres composites à structure nanométrique alumine-métal. Les autres méthodes réclament généralement une étape supplémentaire de traitement thermique réducteur pendant laquelle l'évolution de la taille des grains et de la porosité, ainsi que la structure et la composition du composite restent difficiles à maîtriser.

Apparue au début des années 1970 pour préparer des alliages à dispersion d'oxydes(23), la **mécanosynthèse** ("mechanical alloying") s'est imposée depuis comme une technique intéressante d'élaboration de poudres submicroniques, mono ou polyphasées. Par broyage à haute énergie, on ne cherche plus seulement comme initialement, à réduire la taille des particules mais aussi à mélanger intimement plusieurs composés, à les faire réagir entre eux, à effectuer des transformations de phases...

L'élaboration de poudres composites **alumine/métal** par cette méthode, proposée par Le Caër(22) devient maintenant mieux connue. Il est actuellement possible d'obtenir un tel mélange à l'aide d'un broyage en voie sèche ou humide, par voie directe (en partant d'alumine et de métal) ou par voie réactive (aluminothermie : réaction d'oxydoréduction entre l'aluminium et un ou plusieurs oxydes métalliques).

Mis en forme par des procédés de la métallurgie des poudres, ces produits pulvérulents vont donner naissance à des matériaux composites denses céramique-métal (**cermets**). Le caractère nanométrique de la structure interne des poudres après broyage et la présence, intimement associées, des deux phases complémentaires céramique et métallique, laissent présager, après consolidation, des propriétés intéressantes.

L'approche **nanométrique** apportée par la mécanosynthèse peut minimiser les problèmes relatifs aux interfaces et ainsi permettre un meilleur **renforcement de la matrice**. L'étude présentée ici, se propose donc d'élaborer des cermets alumine-métal à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse et caractériser ces composites suivant leurs compositions, leurs microstructures et leurs propriétés.

Le chapitre 1 comporte en premier lieu une brève revue bibliographique des connaissances actuelles sur le procédé de mécanosynthèse comme moyen d'élaboration de poudres par rapport aux autres méthodes. Puis, l'obtention, à partir de réactifs différents, de poudres composites alumine-fer et alumine-chrome plus ou moins réactives est plus longuement détaillée. Outre le suivi du chemin de réaction, l'influence de la composition chimique des poudres et de la contamination sont étudiées à l'aide d'un broyeur de petite capacité. Enfin, la mise en place et la

calibration de moyens de broyage plus importants seront présentées et des informations sur le rendement et le coût du broyage seront données.

Le chapitre 2 traite de la mise en oeuvre et de la consolidation des poudres ainsi synthétisées. Deux voies distinctes sont explorées : "voie sèche" par pressage uniaxial à chaud de la poudre "brute de broyage" et "voie humide" par filtre-pressage d'une suspension aqueuse contenant les poudres broyées. Les échantillons massifs obtenus sont décrits, caractérisés et comparés quant à leur microstructure et certaines de leurs propriétés physiques.

Le chapitre 3 est consacré à la mise en place de la microstructure finale à partir de la texture nanométrique de la poudre initiale. L'étude de la cinétique de croissance de phases permet déjà la mise en évidence des principaux mécanismes physiques micro et macroscopiques présents lors du frittage des poudres ayant complètement réagi pendant le broyage. Le comportement à haute température de poudres (Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) activées mécaniquement est aussi abordé. Le cycle de pressage est alors optimisé pour profiter de cette réactivité et faire de cette poudre un composite dense et homogène. Nous avons essayé d'explorer, dans cette partie, l'évolution de la structure avec le passage de l'échelle nanométrique de la poudre à l'échelle micrométrique du matériau massif.

Les caractérisations mécaniques des matériaux composites obtenus sont présentées dans le chapitre 4. Les valeurs de ces propriétés sont répertoriées pour tous les composites alumine-fer, alumine-chrome et autres compositions et peuvent être comparées à celles de l'alumine monolithique. Enfin, nous aborderons dans ce chapitre, les mécanismes de renforcement de la matrice céramique par la seconde phase métallique. L'influence des différents types de mécanisme sera discutée suivant les systèmes considérés. La modification des différentes interfaces alumine-métal par l'ajout d'un élément d'électropositivité voisine de celle de l'aluminium (Ti) a aussi fait l'objet de quelques essais. La mise en évidence de cette modification, son importance suivant le système et son influence éventuelle sur les microstructures et les propriétés mécaniques des composites sont discutées.

### **Références bibliographiques:**

- (1). J.L.Chermant, "Les céramiques thermomécaniques", presse du CNRS, 1989
- (2). F.F Lange, Phil. Mag., "The interaction of a crack front with a second-phase dispersion", 22, (1970), 983
- (3). C.O. McHugh, T.J. Whalen, M. Jr Humenik, "Dispersion-strengthened aluminium oxide", J. Am. Cer. Soc., 49, (1966), 486
- (4). A.G. Evans, "The strength of brittle materials containing second phase dispersions", Phil. Mag., 26, (1972), 1327

- (5). T. Zambetakis, J.L. Guille, B. Willer, M. Daire, "Mechanical properties of pressure-sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZrC composites", *J. Mat. Sci.*, 22, (1987), 1135-40
- (6). Chen-Tsu Fu, Ai-Kang Li & Jenn-Ming Wu, "Effects of oxidation of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  particulate-reinforced alumina composites on microstructure and mechanical properties", *J. Mat. Sci.*, 28, (1993), 6285-94
- (7). R.P. Wahi, B. Ilschner, "Fracture behaviour of composites based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC", *J. Mat. Sci.*, 15, (1980), 875-85
- (8). Y.S. Chou, D.J. Green, "Processing and mechanical properties of a silicon carbide platelet/alumina matrix", *J. Eur. Cer. Soc.*, 14, (1994), 303-11
- (9). Y. Matsumoto, K. Hirota, O. Yamaguchi, "Mechanical properties of hot isostatically pressed zirconia-toughened alumina ceramics prepared from coprecipitated powders", *J. Am. Cer. Soc.*, 76, (1993), 2677-80
- (10). G. Cizeron, "Métallurgie des poudres", *La revue de métallurgie CIT 5* (1994) 683-92
- (11). K.S. Ravichandran, "Fracture toughness of two phase WC/Co Cermets", *Act. Metall. Mater.*, 42, (1994), 143-150
- (12). L.E. McCandlish, B.H. Kear, B.K. Kim, "Processing and properties of nanostructured WC/Co", *Nanostructured Mater.*, 1, (1992), 119-24
- (13). M.F. Ashby, D.R.H. Jones, "Matériaux : 2 - Microstructure et mise en oeuvre", Dunod
- (14). H. Gleiter, "Materials with ultrafine microstructures : retrospectives and perspectives", *Nanostructured Materials*, 2, (1992), 1-19
- (15). R.E. Loehman, K.G. Ewsuk, "Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al composites by reactive metal penetration", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, (1996), 27-32
- (16). J. Rödel, H. Prielipp, N. Claussen, M. Sternitzke, K. Alexander, P.F. Becher, J.H. Schneibel, " $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites with interpenetrating networks", *Scr. Metall. & Mater.*, 33, (1995), 843-48
- (17). S. Schicker, D.E. Garcia, J. Bruhn, R. Janssen & N. Claussen, "Reaction processing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  containing iron and iron aluminides", *J. Am. Ceram. Soc.*, Accepted
- (18). M. Nawa, T. Sekino, K. Niihara, "Fabrication and mechanical behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  nanocomposites", *J. Mat. Sci.*, 29, (1994), 3185-92
- (19). W.H. Tuan, R.J. Brook, "The toughening of alumina with nickel inclusions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6, (1990), 31-37
- (20). X. Devaux, "Nanocomposites à matrice céramique : systèmes alumine-métaux de transition (fer, chrome) et alumine-alliages fer-chrome", Thèse Université Paul Sabatier Toulouse, France, (1991)
- (21). E. Breval, Z. Deng, S. Chiou, C.G. Pantano, "Sol-Gel prepared Ni-alumina composite materials. Part I. Microstructure and mechanical properties", *J. Mat. Sci.*, 27, (1992), 1464-68
- (22). G. Le Caër & P. Matteazzi, "Synthesis of nanocrystalline alumina-metal Composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminium", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, (1992), 2749-55
- (23). J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", *Metall. Trans.*, 1, (1970), 2943-51





# CHAPITRE I : MÉCANOSYNTHÈSE DE POUDRES ALUMINE-MÉTAL

## A. BIBLIOGRAPHIE

La mécanosynthèse ("Mechanical Alloying") est un terme général pour définir un procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages pulvérulents par des chocs mécaniques. Née aux États-Unis vers les années 1970, cette technique est initialement développée par Benjamin <sup>(1)</sup> pour l'élaboration de composites à fines dispersions d'oxydes réparties dans une matrice métallique (alliage ODS), composites à structures résistantes à haute température destinés à l'aéronautique <sup>(2)</sup>.

La mécanosynthèse est maintenant un procédé d'élaboration de toutes sortes de composés intermétalliques <sup>(3-6)</sup>, semi-métalliques <sup>(7)</sup>, nitrures <sup>(8)</sup>, de composés ioniques et de composites <sup>(9-10)</sup> et de façon générale, un moyen d'étude de réactions à l'état solide <sup>(11)</sup>. Le broyage peut aussi être utilisé comme moyen d'activation de certaines réactions ou formations de composés <sup>(12)</sup>.

Il existe une variété importante de broyeurs permettant de faire de la mécanosynthèse : broyeur vibrant, attriteur, broyeur tournant, planétaire.... Selon le type d'appareil, les billes et la poudre sont animées d'un mouvement général d'entraînement mécanique ou de rotation et les quantités d'énergie mises en jeu peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur.

### 1. Modélisation

La physique du broyage en mécanosynthèse peut être étudiée à différents niveaux. Il est possible en effet de s'intéresser d'une part aux phénomènes macroscopiques concernant les conditions expérimentales, les énergies mises en jeu, d'autre part aux phénomènes microscopiques (à l'échelle de la particule de poudre) et enfin au niveau atomique <sup>(13)</sup>.

Macroscopiquement, le paramètre global du broyage va être la puissance injectée à la poudre. Elle a été définie par Gaffet <sup>(14)</sup> comme le produit de la fréquence de chocs par la différence d'énergie des billes avant et après collision, modifié par un coefficient de remplissage qui tient compte du nombre de billes et du volume de la jarre. Cette puissance est considérée comme l'énergie maximale que le système de broyage est susceptible de transférer à la poudre.

Comme pour la plupart des procédés, les utilisateurs de broyeurs ont essayé avec beaucoup de difficultés, de modéliser afin de pouvoir prédire, suivant les conditions expérimentales et les mélanges à broyer, ce qui serait obtenu à la sortie des jarres <sup>(15)</sup>. Seul le broyeur à une bille a reçu une attention plus particulière de par sa relative simplicité <sup>(16)</sup>. Le broyeur planétaire (type de broyeur utilisé pour notre étude) se compose d'un plateau en rotation avec une vitesse angulaire  $\Omega$  sur lequel sont fixées deux ou quatre jarres entraînées en rotation sur elles-mêmes en sens inverse avec une vitesse  $\omega$  comme le montre la figure 1.

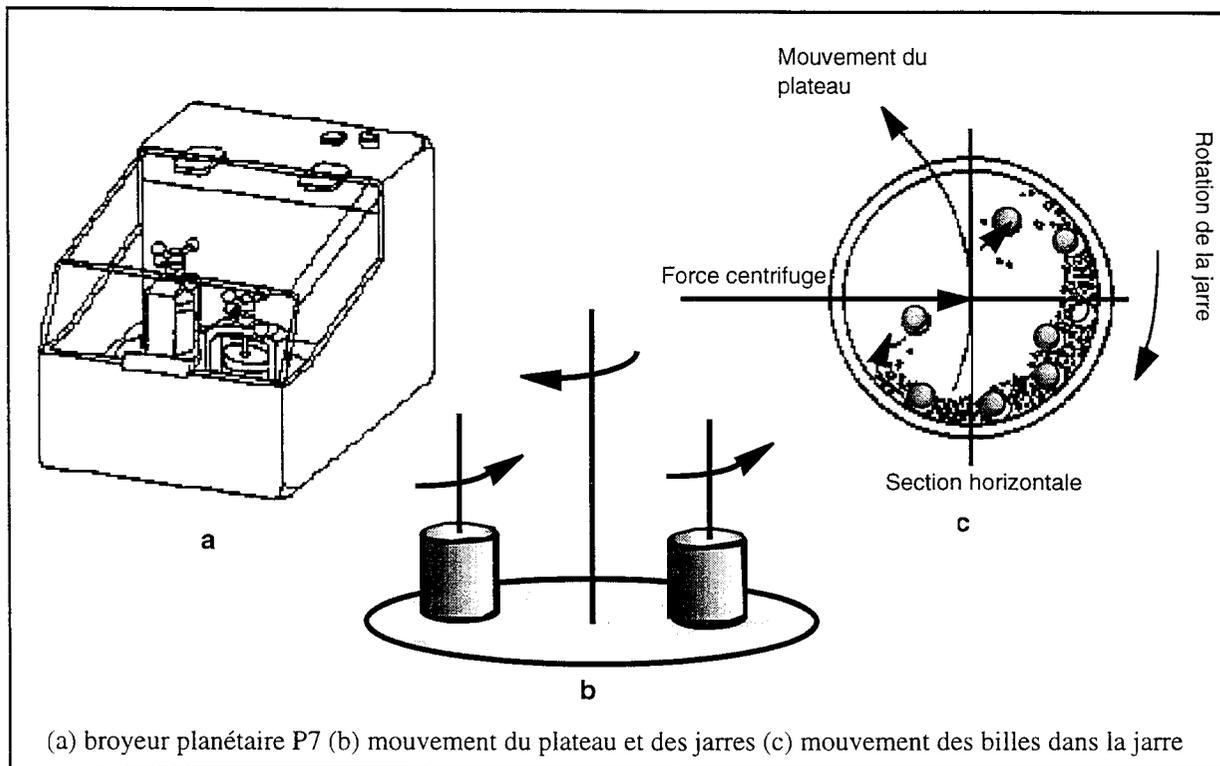


Fig. 1 : Description du broyeur planétaire P7 et du procédé de mécanosynthèse

Les jarres contiennent le mélange pulvérulent à broyer ainsi qu'une charge de billes. Le matériau constituant les éléments broyants (jarres + billes) pourra varier (alumine, acier, WC-Co,...) suivant l'énergie nécessaire à transmettre aux poudres. Les caractéristiques des corps broyants sont données en annexe 1. Les expériences décrites par la suite ont essentiellement été réalisées sur les broyeurs P7 et P5 avec respectivement un rapport masse de poudre sur masse de billes de 1/20 et 1/10.

En parallèle aux essais de modélisation du broyeur planétaire, il est intéressant d'étudier tous les paramètres qui régissent la transmission d'énergie entre les corps broyants et le mélange pulvérulent.

Même si la valeur de l'énergie cinétique de la bille lors de l'impact est un paramètre très important pour la modélisation, la valeur de l'énergie réellement transférée à la poudre est également reliée à d'autres caractéristiques. Sans être exhaustif, on peut par exemple citer :

-La fréquence de chocs  $\nu$  qui influe sur la quantité d'énergie totale. Ce paramètre  $\nu$  est fonction principalement des caractéristiques du broyeur (vitesses de rotation,  $\Omega$ ,  $\omega$  et dimensions du plateau,  $R$  et des jarres,  $r$  <sup>(17)</sup><sup>1</sup>. Il faut savoir que selon la taille des cuves utilisées et les vitesses de rotation sélectionnées, cette fréquence varie dans notre cas de quelques Hertz à une centaine d'Hertz.

-Le rapport de charge qui se définit comme le rapport de la masse de poudre sur la masse de billes (RPB) ainsi que le degré de remplissage des jarres affectent aussi l'énergie transférée aux

<sup>1</sup> Fréquence de chocs :  $\nu = N_b K_v \omega_p$  avec  $\omega_p$ , la vitesse de rotation du plateau,  $K_v$ , une constante dépendante de la géométrie du broyeur et  $N_b$ , le nombre de billes.

poudres <sup>(18)</sup>. De ces deux paramètres dépendent respectivement la fréquence de chocs efficaces <sup>(19)</sup> et la trajectoire des billes à l'intérieur de la jarre (Padella et al.<sup>(20)</sup>).

Plusieurs auteurs <sup>(20-21)</sup> ont estimé la puissance transmise lors du broyage en intégrant le degré de remplissage de la cuve et la présence de plusieurs billes. La trajectoire d'une bille dans une cuve d'un broyeur planétaire a aussi été modélisée par Le Brun et Delaey <sup>(15)</sup>.

Suivant le rapport (R) entre la vitesse de rotation de la jarre et la vitesse de rotation du plateau, trois modes de broyage peuvent être distingués :

- $R < R_{lim}$  : mode chaotique : la bille vient frapper la paroi et repart aussitôt.

- $R_{lim} < R < R_{crit}$  : la bille suit une étape de friction, quitte la paroi et va de nouveau la frapper plus loin avant de se remettre en friction.

- $R > R_{crit}$  : mode friction : la bille garde le contact avec la paroi.

Pour valider ce modèle, ces auteurs ont broyé des particules sphériques de cuivre et suivant la déformation et la dureté des produits, en ont déduit que le broyage chaotique (avec  $R=1$ ) est le plus efficace, les phénomènes étant atténués lorsque R est plus élevé. Gardons aussi à l'esprit que ce modèle ne tient pas compte du glissement des billes contre la paroi et des interactions bille-bille dans le broyeur.

Mais, du point de vue macroscopique, le caractère aléatoire du broyage est mal pris en compte. Suivant les conditions d'expérimentation (taille des corps broyants, vitesse de rotation, quantité de poudre,...), on ne connaît pas le volume de poudre emprisonnée dans un choc bille-bille, bille-paroi, le flux d'énergie transmise à la poudre, la fréquence de chocs pour un grain de poudre,... Ceci rend alors difficile la prédiction de la formation de produits lors d'une réaction chimique durant le broyage.

Une approche plus microscopique des phénomènes induits lors du broyage permettra alors de compléter les différents modèles proposés. Lors d'un choc, l'énergie apportée va être convertie en énergie cinétique par la bille qui rebondit, et au sein du matériau à broyer en énergie de déformation élastique, plastique, en chaleur et, si il y a lieu, en énergie chimique. La majeure partie de l'énergie transmise au sein de la poudre est transformée en chaleur, une plus faible fraction est absorbée sous forme d'un accroissement de la densité de défauts, voire de surfaces.

Si une réaction chimique doit se produire au cours du broyage, les paramètres prédominants et caractérisant l'évolution du système sont l'énergie libre de la réaction et le chemin réactionnel suivi par les réactifs.

Au niveau atomique, le broyage conduit, par le stockage d'énergie au sein du matériau à une élévation du niveau d'énergie des particules de poudre broyées. Ce gain en énergie est dû aux défauts, à la faible taille des cristallites et à la fraction importante d'interfaces réactives.

Martin et al.<sup>(22)</sup> portent leur attention sur la poudre ainsi sollicitée. Ils comparent la structure stationnaire atteinte par un composé subissant un broyage à celle des alliages obtenus par transitions de phases sous irradiation. Les réactifs broyés tendent vers un équilibre tribochimique, qui dépend à la fois de la composition chimique et du traitement mécanique.

Reprise du travail d'Osso<sup>(13)</sup>, la fig. 2 montre une représentation schématique en niveaux d'énergie du déroulement du broyage réactif. Parti d'un état énergétique équivalent pour toutes les particules, le broyage induit rapidement une distribution d'énergie au sein de la poudre avant de faire atteindre progressivement un état stationnaire à une partie de la population. Une fois dans cet état, les particules ne peuvent plus stocker durablement l'énergie qui continue à leur être transmise et la convertissent soit en chaleur, soit en relaxant des défauts, soit en permettant à la réaction chimique de se faire. Une estimation de la quantité d'énergie stockée au sein de la poudre a déjà pu être proposée<sup>(13)</sup> et correspond grossièrement à  $0,4 E_a$  ( $E_a$  : Energie d'activation). Cette valeur est en accord avec ce que suggère la littérature<sup>(23)</sup> et les énergies limites stockées dans les métaux broyés (20 à 40 % de l'enthalpie de fusion).

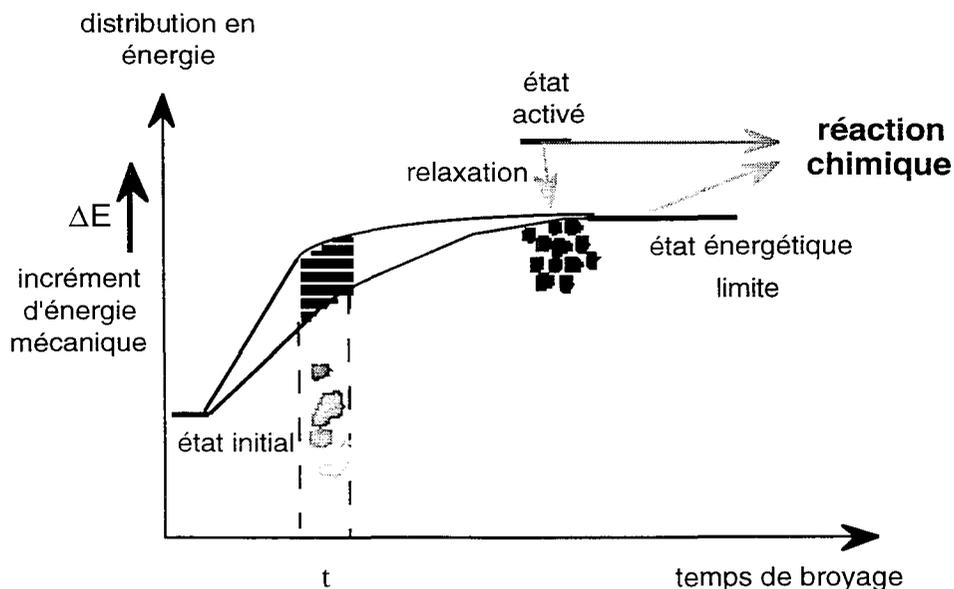


Fig. 2 : Représentation schématique des niveaux d'énergie en fonction du temps de broyage pour la population totale des particules.

## 2. Contrôle du procédé

Malgré le fait que le broyeur soit encore considéré comme une "boîte noire", des actions sur différents paramètres concernant l'environnement du broyage (tels que la température, les adjuvants, l'atmosphère,...) sont possibles et entraînent des changements sur les produits obtenus.

### a. Température

L'élévation de température constatée au sein du broyeur est expliquée par la transformation en chaleur de l'énergie mécanique (chocs, frottements des billes entre elles ou contre la paroi) et peut également provenir de réactions exothermiques entre éléments.

Selon les besoins, on pourra refroidir ou chauffer le broyeur. Ainsi une solution visant à privilégier les étapes de fracturation des poudres a été envisagée : elle consiste à effectuer un broyage cryogénique, modifiant ainsi, à basse température, le mode de déformation des poudres. Cette

méthode a été appliquée au broyage du plomb, métal très mou et ductile à température ambiante (24) ou de l'aluminium (25).

Gaffet (14) a étudié l'influence de la température (jusqu'à 200°C) sur la structure après broyage (broyeur planétaire) de l'intermétallique  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ . Il a ainsi observé l'apparition d'une phase amorphe ou d'un mélange de phases amorphe et cristalline selon la température, tous les autres paramètres, tels que l'énergie et la fréquence des chocs, étant égaux par ailleurs.

### b. Adjuvants

Atteindre un équilibre entre la fracturation de la poudre et le soudage à froid est parfois difficile pour certaines associations de matériaux et l'obtention d'un alliage par mécanosynthèse devient alors délicate. C'est souvent le cas des poudres ductiles (26) pour lesquelles il est nécessaire de privilégier les étapes de fracturation des particules par rapport à celles de soudage à froid. Une solution consiste à ajouter aux poudres initiales un agent de contrôle qui défavorise le soudage des surfaces nouvellement créées par fracturation de grains de poudre. Weber (27) a décrit l'influence d'un adjuvant lors du broyage d'aluminium.

L'adjuvant, généralement organique (acide oxalique, méthanol, acide stéarique...), apporte au milieu broyant du carbone, de l'oxygène voire même de l'azote qui contaminent les surfaces de poudre nouvellement apparues et limitent l'agglomération de ces dernières. On retrouve ces éléments exogènes dans le matériau final, ce qui, suivant les matériaux, constitue soit une source de pollution, soit un avantage par la formation de carbures et d'oxydes dispersés.

### c. Atmosphère

Le même rôle peut être joué par une atmosphère réactive telle que l'oxygène ou l'azote, ou par un élément métallique provenant d'une contamination par le milieu broyant (érosion de la cuve, des billes...). Koch et al. (28) ont montré que les impuretés (particulièrement l'oxygène) introduites dans le matériau lors de la mécanosynthèse avaient une influence sur son comportement lors de la recristallisation :  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ , phase amorphe obtenue par mécanosynthèse des poudres de nickel et niobium, ne conduit pas au même diffractogramme X (décalage des angles de diffraction) selon la nature de l'atmosphère de broyage (air ou hélium). De même, le comportement lors de la recristallisation est différent. Ces impuretés jouent alors un rôle essentiel lors du broyage en modifiant les vitesses de relaxation et influent ainsi directement sur l'état stationnaire accessible.

Chaffron et al. (29) ont, quant à eux, obtenu des nanocomposites par broyage réactif. L'oxygène de l'atmosphère de broyage permet la synthèse de poudres d'un composite  $\text{Ag-SnO}_2$  à partir de l'alliage argent-étain particulièrement fragile et de poudres d'oxyde d'argent. Les particules nanométriques d'oxyde d'étain sont dispersées dans une matrice d'argent. Ce matériau composite a une dureté double de celle du matériau obtenu par oxydation interne.

Chen et al.(30) ainsi que Chin et al.(31) ont utilisé pour nitrurer respectivement Ti-Al et Ti, du gaz ammoniac ou de l'azote comme atmosphère de broyage

### 3. Dissipation de l'énergie transmise aux poudres

Nombreux sont les paramètres qui agissent sur la quantité d'énergie réellement transmise à la poudre. Mais comment est dissipée cette énergie au niveau du matériau à broyer ? Iasonna et al. (32) ont étudié le transfert d'énergie dans un broyeur planétaire en s'intéressant au broyage du composé  $Ti_{40}Al_{60}$ . A différents temps de broyage, une bille de broyage est prélevée et soumise à une expérience de chute libre sur un plan horizontal. La mesure de la hauteur du rebond permet de connaître  $\Delta E$ , énergie dissipée lors du choc. Pour des faibles temps de broyage, le rebond est quasiment nul et l'énergie cinétique est entièrement dissipée dans l'impact alors qu'après 30 h de broyage, la bille rebondit beaucoup ; peu d'énergie est transmise à la poudre. Toute l'énergie transmise lors de la mécanosynthèse avant l'apparition d'un état stationnaire est dissipée sous deux grandes formes :

**Énergie thermique** : La majeure partie de l'énergie transférée au matériau lors de l'impact est dissipée sous forme de chaleur. L'énergie mécanique des chocs, des frottements des billes entre elles et contre la paroi entraîne une élévation de la température(33). Mais deux températures sont à distinguer : la température locale des particules broyées et la température moyenne dans l'ensemble corps broyants-poudre.

La première peut atteindre des valeurs élevées, suffisantes pour être susceptible d'activer thermiquement certains processus. Tonejc(34) a constaté expérimentalement, en broyant de l'antimoine sous air, l'apparition d'un oxyde  $Sb_2O_3$ , de forme orthorhombique. Dans les conditions habituelles (absence de sollicitation mécanique), cette structure n'est stable qu'à partir de  $570^\circ C$  (cela ne veut pas dire pour autant que cette température est atteinte lors du broyage).

Le passage d'une phase amorphe à une phase cristallisée peut aussi indiquer l'ordre de grandeur de l'élévation de température.

Cependant l'estimation de cette variation peut être aussi de quelques dizaines de degrés. Schwartz et al.(3) ont calculé un  $\Delta T$  de 38 K lors du broyage de mélanges Ni-Ti ou Ni-Nb. L'amorphisation observée ne serait pas due à la rapide solidification après fusion locale mais plutôt causée par des réactions d'interdiffusion à l'état solide, la densité de défauts étant très élevée.

**Énergie stockée** : Cette partie inclut l'énergie de déformation. Suivant la nature des poudres (ductiles ou fragiles), une proportion de l'énergie communiquée entraînera la déformation des grains (aplatissement, écrouissage,...)(35). Puis les déformations s'accumulant, les poudres subiront consécutivement soudages et fractures (17), restauration, recuit,...

Le reste de l'énergie transférée à la poudre ( $\approx 10\%$ ) est fournie au réseau sous forme de défauts (lacunes, interstitiels, antisites, dislocations, joints de grains,...), augmentant ainsi l'énergie libre du matériau et permettant alors certaines réactions chimiques(36-38) ou transformations de phases(39-43).

#### 4. Evolution d'un mélange broyé

Les caractéristiques physiques du matériau à broyer conditionnent entièrement son comportement face à la succession de chocs énergétiques<sup>(44)</sup>. En effet, un composé possédant des liaisons chimiques fortes (covalentes : Si, oxydes,...) aura plutôt tendance à se fracturer alors qu'un matériau ductile (Al,...) va fortement se déformer de façon plastique avec apparition de particules aplaties, de lamelles.

Cela entraîne donc que l'évolution d'un mélange au cours de la mécanosynthèse dépende énormément des constituants initiaux<sup>(45-46)</sup>. Trois cas de figures sont à distinguer suivant le comportement mécanique des poudres à broyer :

- Mélange d'éléments ductiles
- Mélange d'éléments ductile/fragile
- Mélange d'éléments fragiles

Dans notre étude, seul le second cas est à considérer puisque nos broyages, qu'ils soient directs ou réactifs, concernent une phase métallique (Al, Fe, Cr,...) et une phase oxyde fragile.

Dans une première étape de broyage, les particules ductiles s'aplatissent alors que simultanément les composés fragiles qui se fracturent et voient leur taille s'affiner, intègrent petit à petit les lamelles ductiles. Les agglomérats composites obtenus, de taille très différente (quelques microns à quelques centaines de microns) sont inhomogènes en composition. Dans un second temps, les taux de fracture et de soudure s'équilibrent et les strates régulières vont se désorienter, facilitant la formation de nouvelles phases par diffusion des éléments en présence.

Dans tous les cas, la mécanosynthèse conduit à une distribution uniforme et nanométrique<sup>(47)</sup> des phases ductiles et fragiles initiales ou produites par les réactions éventuelles à l'état solide. L'élaboration de poudres composites à texture nanométrique est un avantage pour l'opération ultérieure de mise en forme et de densification. L'homogénéité au niveau microscopique des produits devrait permettre d'obtenir des échantillons massifs homogènes et réguliers.

## B. SYSTÈMES ALUMINE-FER ET ALUMINE-CHROME

### 1. Rappels des résultats obtenus par D. Osso

Les deux réactions suivantes ont été étudiées par D. Osso<sup>(13)</sup>.



L'alumine ainsi créée est une alumine de type  $\alpha$  et le fer métal obtenu est en phase  $\alpha$ <sup>(48,13)</sup>.

Le broyage de ces réactifs comporte trois étapes distinctes. Tout d'abord une période d'incubation pendant laquelle les particules des réactifs sont fracturées, soudées et laminées. Cette étape dure une trentaine de minutes selon les conditions de broyage (RPB : rapport masse de billes sur masse de poudre, nature du broyeur et des corps broyants). Après 30 minutes de broyage, déjà des pics très fins (visibles en diffraction X) que l'on peut attribuer au fer métal et à l'alumine, apparaissent, ainsi que des raies caractéristiques de l'hercynite, composé spinelle de formule  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Une microstructure anisotrope va apparaître au sein de la poudre (empilement de lamelles de Al et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). L'échelle de cette structure lamellaire, initialement de l'ordre de la dizaine de microns, va progressivement devenir submicronique (voir schéma figure 2b en annexe A.I.1.).

Ce produit intermédiaire (hercynite) apparaît effectivement lors de la seconde étape pendant laquelle la réaction proprement dite prend place. Cette période rapide est accompagnée d'une brusque et importante élévation de température du milieu de broyage. On peut observer une séparation des phases métal et céramique sous la forme de particules distinctes de tailles respectivement égales à quelques centaines et quelques dizaines de microns. La formation transitoire de  $\text{FeO}$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'a pu être révélée par spectrométrie Mössbauer ou diffraction X mais reste plausible dans ce chemin réactionnel, comme elle intervient dans la réaction SHS <sup>(49)</sup>. La formation de ce produit mixte intermédiaire implique un découpage de la réduction de l'hématite, qui n'est donc pas directe, par l'aluminium métal en plusieurs étapes décrites par d'autres auteurs<sup>(49)</sup>.

Enfin la troisième étape est semblable à la première. Les produits obtenus subissent successivement fracture, soudure et laminage sans qu'il y ait de nouvelles réactions chimiques. Cette troisième période va permettre une réhomogénéisation de la poudre jusqu'à l'échelle submicronique, réhomogénéisation effective lorsqu'un état stationnaire est atteint dans le broyage.

La réaction de réduction de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , donnée par l'équation 2, est à l'inverse de celle concernant l'oxyde de fer, très lente et progressive dans les mêmes conditions de broyage. Cette cinétique est plus favorable pour un suivi de la réaction et un meilleur contrôle de cette dernière. De façon similaire au système alumine-fer, on peut distinguer trois étapes lors du broyage : incubation, réaction et une dernière période d'homogénéisation des produits obtenus. En outre, dans les conditions opératoires qui avaient été choisies, la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apparaît se produire directement, sans phase transitoire ou intermédiaire.

Lorsque le broyage est effectué avec des corps broyants en acier, le temps d'incubation est très long et la réduction s'effectue très lentement (après 16 heures de broyage, des pics caractéristiques de l'oxyde de chrome sont encore visibles par diffraction X) <sup>(13)</sup>.

Les mélanges broyés (Al +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et (Al +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), aux comportements identiques attendus par Schaeffer <sup>(50)</sup>, possèdent des énergies libres voisines et devraient présenter un caractère combustif. Mais expérimentalement<sup>(13)</sup>, la célérité et le caractère plus violent de la première réduction par rapport à la seconde incitent à différencier les deux mécanismes.

Une représentation schématique du déroulement observé pour chacune de ces réactions peut être donnée au moyen d'un diagramme d'Eyring (fig. 3). L'énergie ( $E_b$ ), apportée par le broyage, est à un moment donné quasiment égale à  $E^*_1$  ou  $E^*_2$  et doit par conséquent permettre la réduction directe des oxydes mais seulement pour les particules se trouvant dans l'état d'énergie limite. La réaction consomme donc au fur et à mesure les particules les plus activées. Elle progresse lentement, l'enthalpie de réaction ( $\Delta H_f = -535 \text{ kJ/mol}$ ) ne permettant pas la propagation de la réaction de manière combusive ; c'est le cas du système alumine-chrome.

Dans le cas du système alumine-fer, il apparaît que le chemin réactif par formation de la phase transitoire spinelle est favorisé par rapport au chemin direct. De par une énergie d'activation plus faible,  $E^*_3$ , une plus grande partie de la population peut réagir. De plus, l'énergie libérée par la réduction de l'hématite (850 kJ/mol) va permettre le développement de la réaction ; cette dernière est alors rapide, plus violente et plus complète.

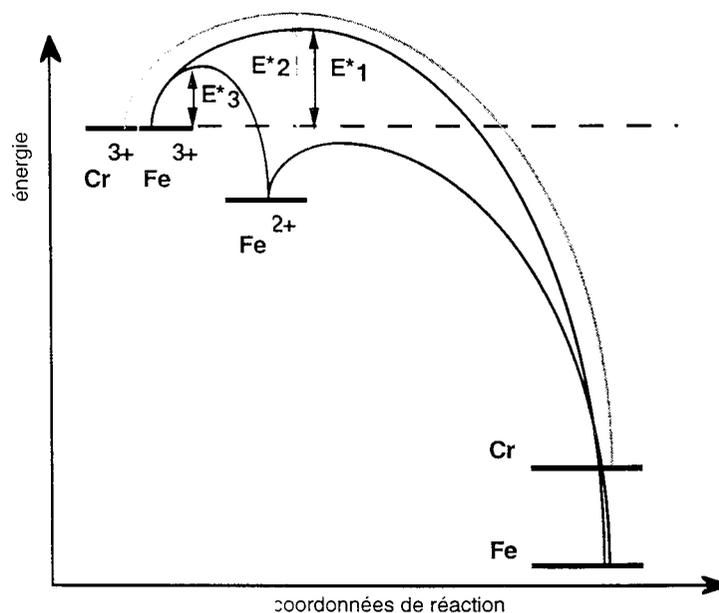


Fig. 3 : Représentation schématique des chemins réactionnels.  
( $\text{Cr}^{3+}$ ) : oxyde de chrome, ( $\text{Fe}^{3+}$ ) : hématite, ( $\text{Fe}^{2+}$ ) : hercynite et (Cr, Fe) : métaux.

Quel que soit le système étudié ( $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou ( $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), après des temps de broyage appropriés, la poudre obtenue est très homogène et constituée d'agglomérats de cristallites nanométriques (entre 5 et 20 nm). Une bonne répartition submicronique des phases céramique et métallique est observée.

## 2. Alumine-fer - Influence de la teneur en métal

Nous avons utilisé les informations précédentes pour préparer, dans des conditions analogues, différents mélanges initiaux, broyés 8h sur le broyeur planétaire P5 dans des jarres acier avec un rapport masse de poudre sur masse de billes de 1/20. La masse de poudre utilisable obtenue ainsi est d'environ 8 grammes par essai.

Plusieurs compositions ont été étudiées et se différencient par la teneur en phase métallique dans le produit final (12, 17, 22, 27, 32 et 36 % en vol. de fer). La réaction stoechiométrique (1) entraîne l'obtention d'un mélange avec 36 % vol. de fer. Pour les teneurs en métal inférieures, de l'alumine est ajoutée aux réactifs en début de broyage. Cette alumine est "spectatrice", inerte et ne réagit pas avec le reste des composés. Elle va "diluer" la réaction et la rendre moins violente en absorbant une partie de l'énergie dégagée, ce qui peut être un avantage pour un meilleur contrôle du procédé, mais va aussi entraîner, de par son caractère fortement abrasif, une usure plus importante des éléments de broyage et une augmentation de la contamination du produit.

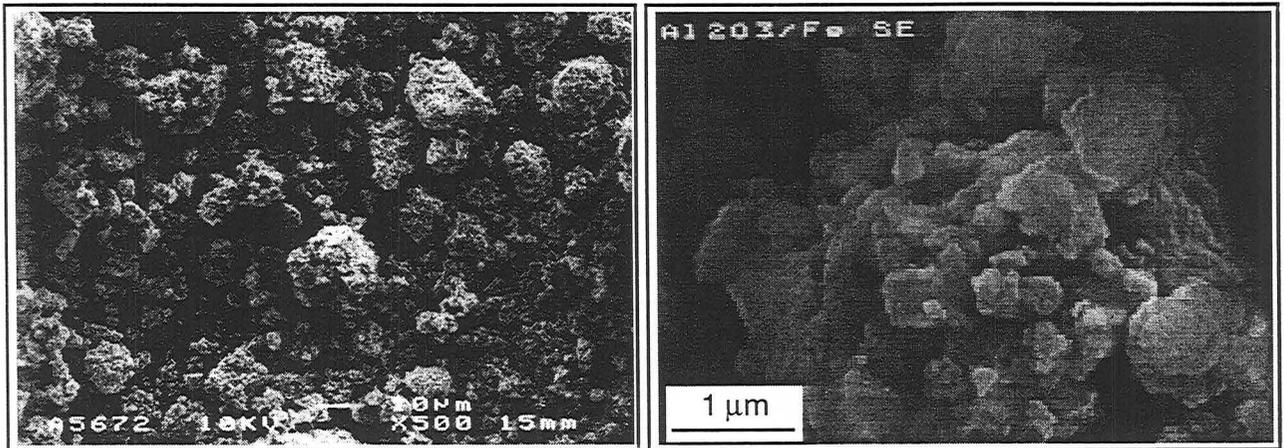
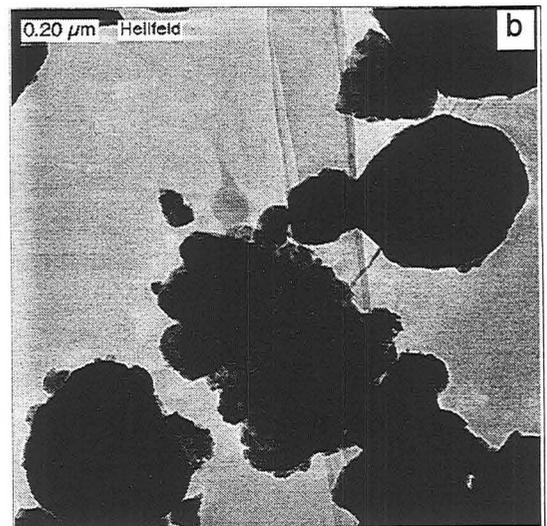
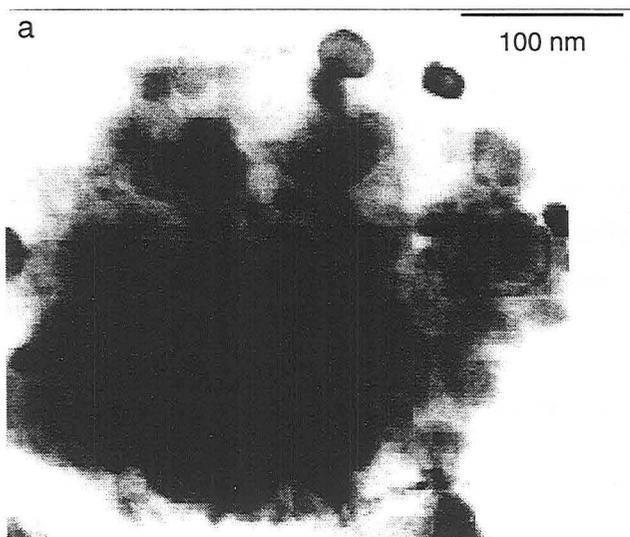


Fig. 4 : Photographies M.E.B. d'une poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  27% en vol.

Les micrographies réalisées en M.E.B. de la poudre contenant 27 % en volume de fer sortant du broyeur montrent l'existence d'agglomérats microniques de quelques unités à plusieurs centaines de microns (fig.4 et 5). Ces amas de particules sont soudés fortement et ne cassent pas après agitation ou passage aux ultrasons : méthodes classiques de désagglomération.



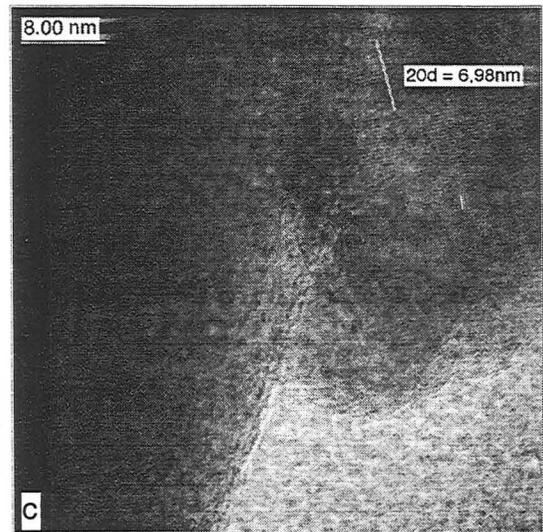


Fig. 5 : Photographies (a) M.E.T. et (b) H.R.E.M. de la poudre à 27 % en vol. de fer, (c) détermination de la distance interréticulaire des plans (012) de l'alumine corindon.

L'observation en microscopie électronique est confirmée par l'analyse par diffraction LASER (voir description de la technique en annexe I) d'une poudre contenant 27 % en volume de fer. La distribution des tailles de particules est donnée à la fig.6 .

Le diamètre moyen du produit brut de broyage est de 18  $\mu\text{m}$ . La distribution, bimodale avec un épaulement au niveau du mode le plus important, est très étendue et possède une "queue" caractérisant des particules de 200 voire 300  $\mu\text{m}$  de diamètre.

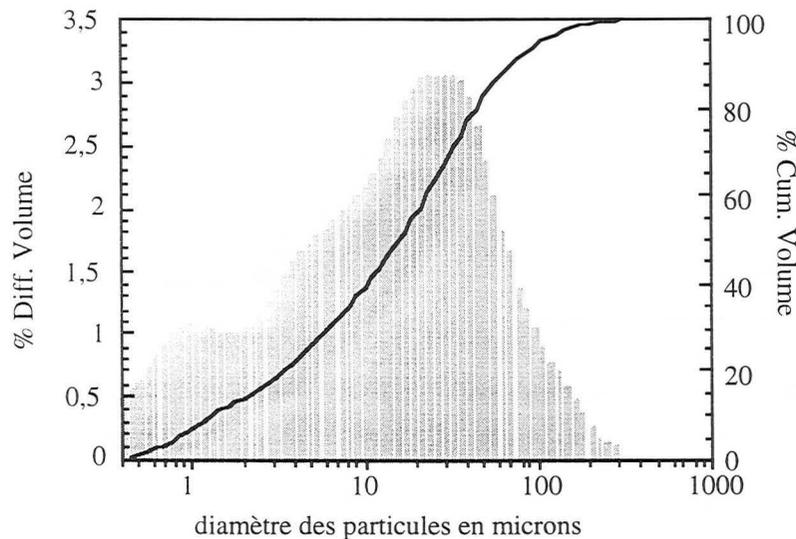


Fig. 6 : Distribution des tailles de particules de la poudre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  27 % vol.

La surface spécifique de cette poudre, mesurée par la méthode B.E.T. détaillée en annexe I, est de  $2,5 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0,05$ . Ces agglomérats sont poreux. Le diamètre des pores a été mesuré en adsorption et en désorption. Les valeurs déterminées sont respectivement les suivantes : 215 et 180  $\text{\AA}$ .

Ces agglomérats sont eux-mêmes constitués de particules bien plus petites qui ont pu être mises en évidence en microscopie électronique en transmission (fig.5) Une combinaison submicronique homogène existe bien entre les phases céramique et métal. Des cristallites de fer et d'alumine de taille

comprise entre 5 et 20 nm sont mélangés intimement. L'étude en haute résolution couplée à l'analyse EDX confirme bien la présence d'alumine cristalline et de fer métal non ou très peu oxydé (fig.7). La phase métal semble être localisée plutôt en surface des particules d'alumine dont la taille varie entre 5 et quelques dizaines de nanomètres. Cette étude au M.E.T a permis la détermination de plusieurs distances interréticulaires (cf. fig. 5c), correspondantes aux plans (110) du fer cubique et aux plans (113) ( $d \approx 0,27$ ) et (012) ( $d \approx 0,35$ ) de l'alumine corindon.

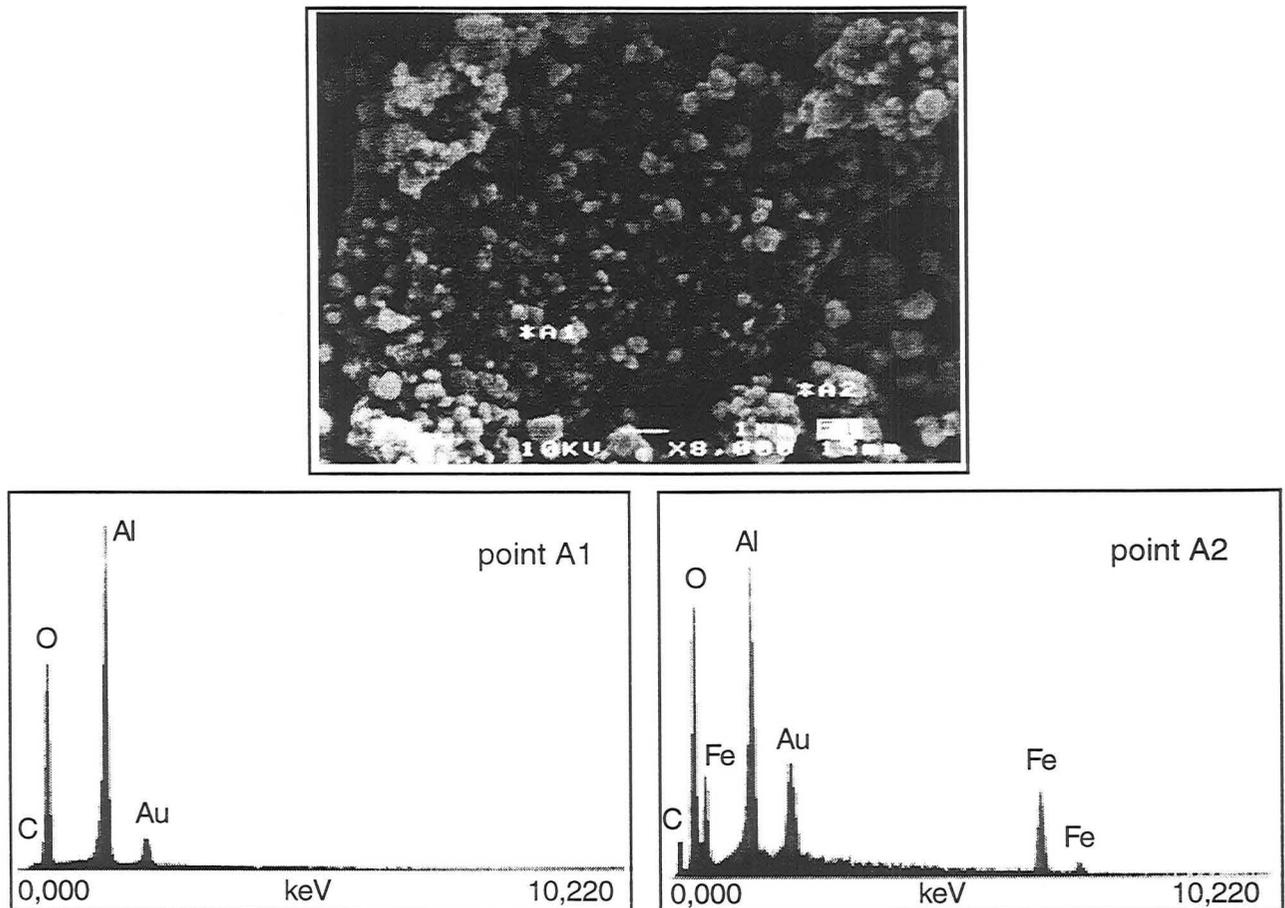


Fig. 7 : Photo M.E.B. et analyses EDX sur deux pointés pour la poudre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe 27% vol.  
(a) : zone riche en alumine pure et (b) : zone composite alumine-fer.

### 3. Alumine-Chrome

Des produits pulvérulents composites céramique/métal peuvent être élaborés en partant initialement d'alumine et de chrome dans les proportions voulues ou bien en passant par la réduction d'un oxyde de chrome par de l'aluminium métal. Du choix du type de broyage (réactif ou direct) et de l'oxyde de chrome dépendent la cinétique de réaction et les caractéristiques de la poudre obtenue.

Au début du broyage, les poudres sont constituées de plages métalliques et céramiques bien séparées. Puis, les phases se mélangent pour donner une structure composite submicronique. Lorsque l'opération se prolonge, les plus grosses particules (50  $\mu$ m) disparaissent et la dispersion en taille des

particules semble se réduire fortement. Parallèlement, les paramètres de maille de l'alumine et du chrome créés augmentent respectivement à cause de perturbations du réseau cristallin dues à la dissolution de  $\text{Cr}^{3+}$  et à l'introduction de défauts en très grande quantité.

La taille des cristallites pour l'alumine et le chrome décroît rapidement à partir du début de réaction pour atteindre une valeur de 10 nm environ pour un broyage de 3 h dans les jarres en carbure de tungstène.

#### a. A partir de $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Trois compositions ont été étudiées : 10 - 21 - 36 % en volume de chrome dans le produit final. Comme dans le cas du système alumine-fer, de l'alumine est ajoutée aux réactifs en début de broyage pour les teneurs inférieures à la stoechiométrie. Les mélanges initiaux sont broyés 8 h dans les jarres de 45 ml en acier.

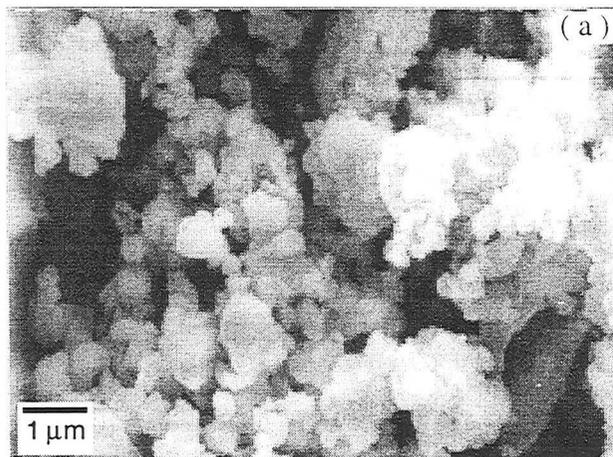
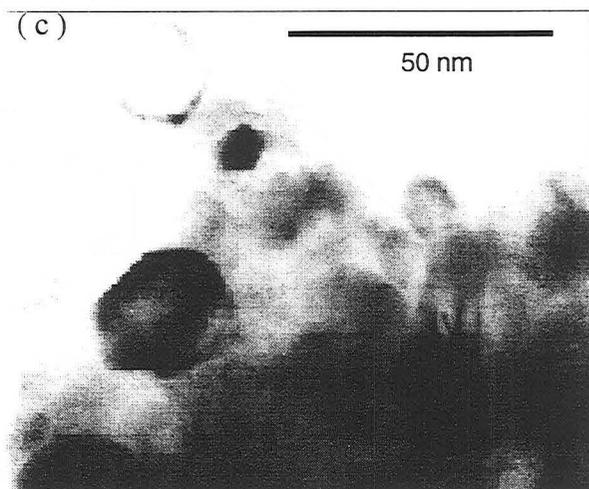
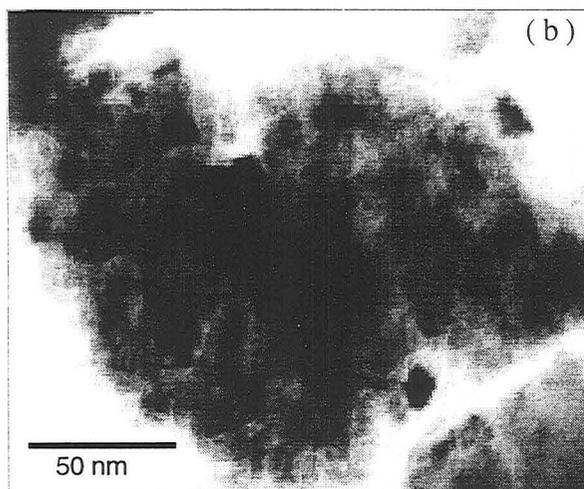


Fig. 8 : Microstructures des poudres de l'échantillon stoechiométrique  
(a) : M.E.B. et (b, c) : M.E.T.



La morphologie des poudres obtenues est très semblable à celle obtenue avec le fer. Comme le montrent les photos MEB et MET (fig. 8), des agglomérats de taille micronique sont constitués de cristallites céramique et métallique.

La connaissance de la distribution granulométrique des poudres est utile pour l'opération de mise en forme. Des analyses ont donc été faites en fonction de la teneur en métal. Malgré des valeurs

de  $d_{50}$  voisines variant de 6,6 à 7,1  $\mu\text{m}$ , ces poudres composites à 10, 21 et 36 % en volume de chrome possèdent des distributions granulométriques différentes, différences essentiellement dues à l'ajout initial d'alumine  $\alpha$ . En effet, même après un broyage réactif de 4h, ces particules font apparaître un épaulement centré sur 0,8-0,9  $\mu\text{m}$  d'autant plus marqué que la quantité d'alumine ajoutée initialement est grande (cf. fig. 9). De plus, la poudre du composé stoechiométrique (36 % vol. de Cr) possède une distribution plus resserrée (pas de particule > 80  $\mu\text{m}$ ) caractérisée par un  $d_{90}$  plus faible (22,2  $\mu\text{m}$ ) que pour les deux autres poudres (respectivement 29,7 et 28,8  $\mu\text{m}$  pour 10 et 21 % en vol. de Cr).

Afin de caractériser l'homogénéité des produits en composition chimique, des analyses en diffraction X ont été effectuées sur des tranches de granulométrie différente.

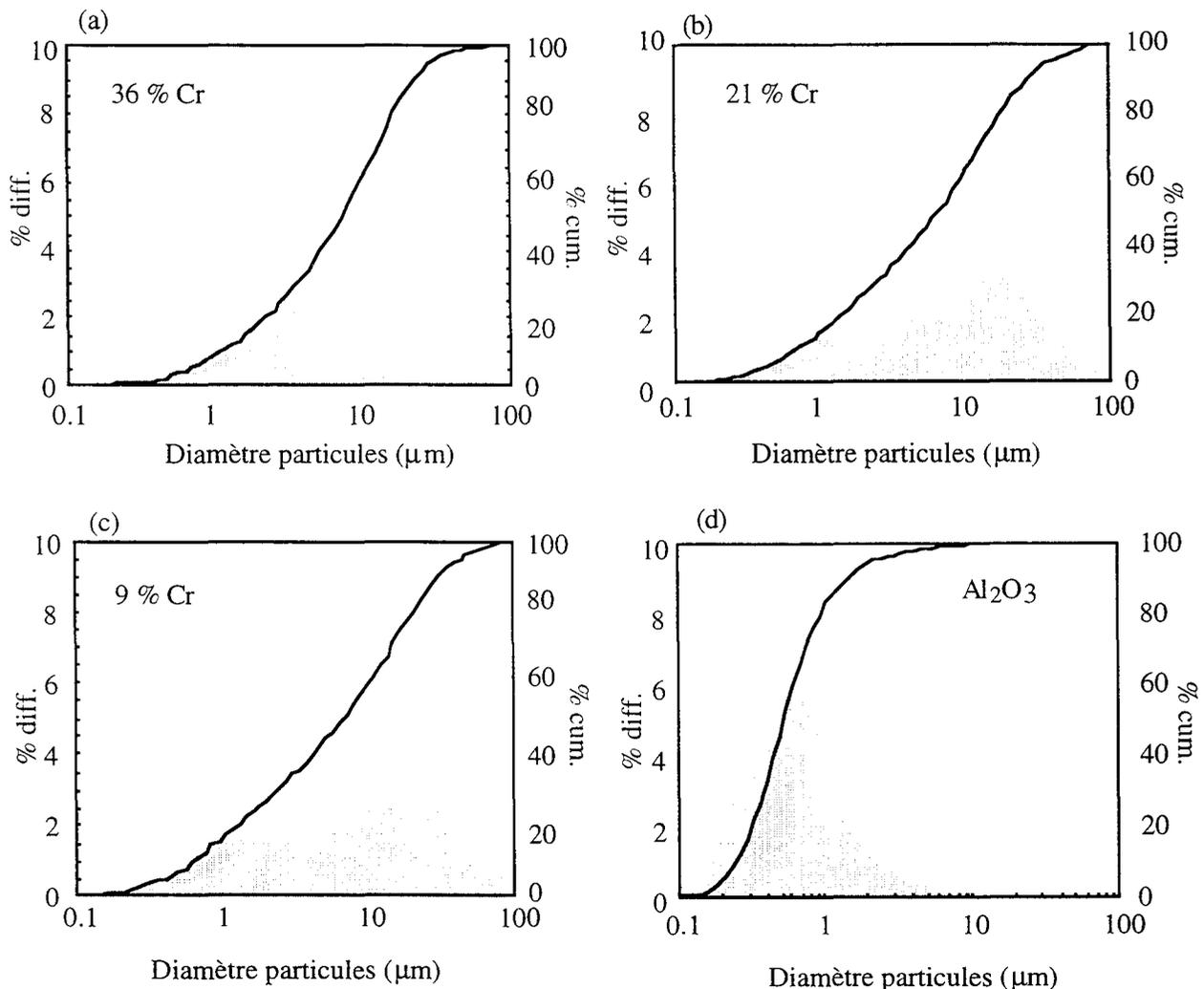


Fig. 9 : Analyses granulométriques : comparaison histogramme et courbe cumulée de poudres composites alumine-chrome 36 (a), 21 (b) et 9 % (c) en volume obtenues par broyage réactif et alumine commerciale (d).

Le produit brut de broyage ( $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  : 36% vol. Cr) a en effet été tamisé à 100  $\mu\text{m}$  et divisé en deux parties (95% en pds pour le passant et 5% en pds pour le refus). Les mêmes phases sont mises en évidence et en même quantité.

Ces deux fractions de poudres (passant et refus) possèdent la même composition, résultats confirmés par les analyses chimiques réalisées sur les deux échantillons (cf. tab.1). Les dosages

d'éléments présents dans les poudres broyées ont été effectués par le service central d'analyses USR 59 du CNRS (Vernaison). Les métaux sont analysés par spectrométrie d'émission atomique plasma (Inductively Coupled Plasma). Les résultats présentés sont donnés en pourcentages massiques avec une erreur de  $\pm 0,2$ .

	Passant	Refus
% en masse de Cr	45,9	47,2
% en masse de Fe	2,2	1,7

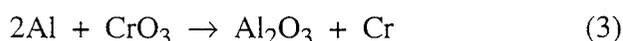
Tab. 1 : Analyses chimiques de la phase métal contenue dans les poudres

Le taux de contamination est sensiblement le même et la teneur en phase métallique est identique.

### b. A partir de $\text{CrO}_3$

L'avantage de cet oxyde est que le produit élaboré dans les conditions stoechiométriques contient 21 % en volume de chrome contre 36 % à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La poudre composite est plus homogène que l'échantillon à 21 % obtenu à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auquel il avait fallu ajouter de l'alumine au départ.

L'oxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  est très différent de son homologue (réactivité, point de fusion,...)<sup>(51-52)</sup>. La réduction de cet oxyde est assurée par l'aluminium suivant l'équation 3. L'énergie dissipée par cette réaction est de 1080 kJ/mol et peut conduire à un comportement explosif.



Expérimentalement, dans les mêmes conditions de broyage que le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la réduction de  $\text{CrO}_3$  est très brutale et intervient rapidement. L'analyse thermique différentielle d'une poudre obtenue après 2 h de broyage montre un profil plat ; la réaction de réduction a pris place entièrement lors de la mécanosynthèse.

Mais néanmoins, s'il est difficile de contrôler cette réaction,  $\text{CrO}_3$  peut être substitué partiellement à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  afin d'initier, par l'énergie dégagée de la réaction, la réduction de ce dernier <sup>(13)</sup>.

### c. Comparaison entre broyage réactif et broyage direct

Le broyage direct consiste à mélanger et broyer initialement les phases que l'on veut retrouver en final. Il n'y a donc pas de réaction chimique lors de ces expérimentations.

La distribution granulométrique de la poudre préparée par broyage réactif est un peu plus resserrée avec un mode centré sur 15  $\mu\text{m}$  et un épaulement vers les tailles microniques (cf. figure 10). La distribution équivalente pour le broyage direct est bimodale, le mode submicronique correspondant

à l'alumine initiale du commerce et le second mode aux agglomérats formés lors du broyage. C'est également l'alumine de départ qui est à l'origine de l'épaulement dans le premier cas. Ceci se vérifie dans les valeurs des  $d_{10}$  et  $d_{50}$  respectivement à 0,73 contre 0,47  $\mu\text{m}$  et 6,6 contre 6,1  $\mu\text{m}$ .

A teneur en phase métallique équivalente, la première des poudres étudiées (broyage réactif) est plus homogène en taille et donc en composition. Sa queue de distribution étant moins marquée, elle devrait être plus facile à utiliser pour la mise en forme ultérieure sans trop de traitements au préalable.

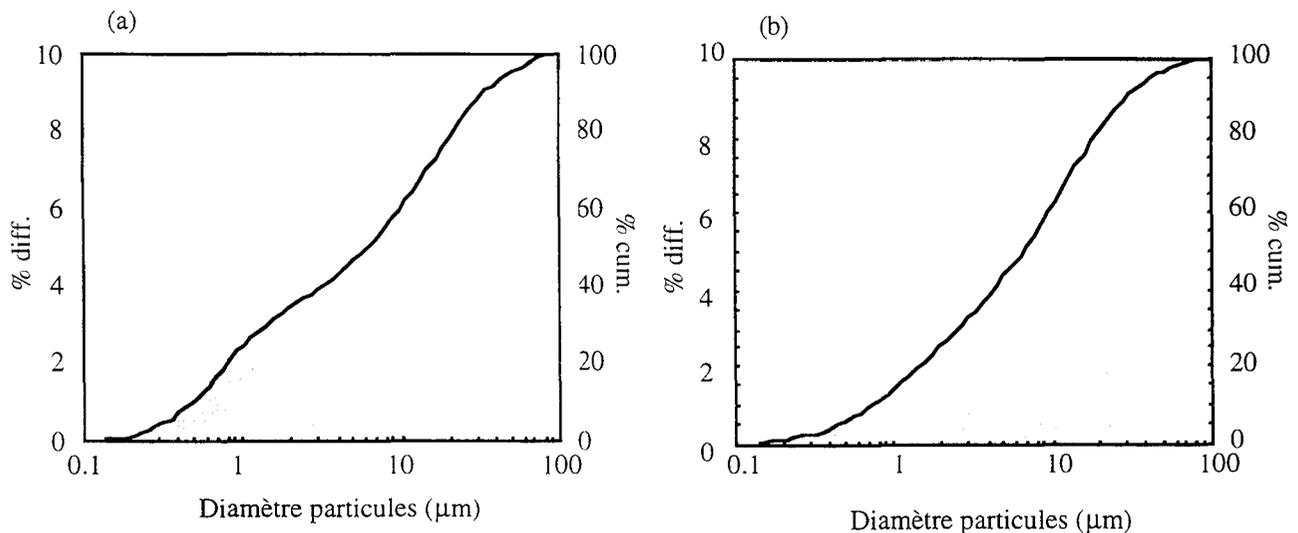


Fig.10 : Analyses granulométriques : comparaison histogramme et courbe cumulée de poudres composites alumine-chrome 21 % en volume obtenues par broyage direct (a) et broyage réactif (b).

Le broyage réactif possède dans le cas du système alumine-chrome, un autre avantage sur le broyage direct. Des poudres composites avec différentes réactivités peuvent être synthétisées avec des temps de broyage appropriés. On parle alors d'activation mécanique par broyage.

Une première série de manipulations a été effectuée dans des jarres de 45 ml avec un rapport masse de poudre sur masse de billes de 1/20. Les mélanges d'aluminium et d'oxyde de chrome ont été broyés pendant différents temps (1, 5, 15, 30, 45 min, 1h 30, 5 h dans l'acier et 3 h dans le carbure de tungstène). Les poudres résultantes subissent une analyse en diffraction X ainsi qu'une analyse thermique différentielle destinées à caractériser l'état d'avancement de la réduction. Les résultats de l'analyse thermique différentielle sont résumés dans la figure 11.

Pour les faibles temps de broyage, la fusion de l'aluminium (pic endothermique) et la réaction de réduction (pic exothermique) sont observées dans les plages de température 650-700°C et 900-1100°C respectivement : la réaction est principalement effectuée lors du traitement thermique. Ces expérimentations de faible durée permettent seulement une homogénéisation des constituants en présence. Le broyage n'induit pas ou peu d'énergie dans les cristallites excepté en surface pour une faible proportion de particules (53).

Pour les temps de broyage plus longs, les expériences donnent des résultats très différents. En ce qui concerne la fusion de l'aluminium, on observe la décroissance en intensité du pic endothermique centré sur 660°C jusqu'à sa disparition à partir de 45 min. de broyage. Parallèlement, le large pic exothermique, dû à la réaction d'oxydoréduction est modifié. De nouveaux exothermes

apparaissent entre 550 et 700°C et simultanément, le large pic exothermique centré initialement sur 1100°C est décalé progressivement vers de plus basses températures, son intensité décroît et s'annule complètement pour l'échantillon broyé 3 heures dans le carbure de tungstène. La réaction, pour ces dernières conditions de broyage, a été activée et achevée mécaniquement.

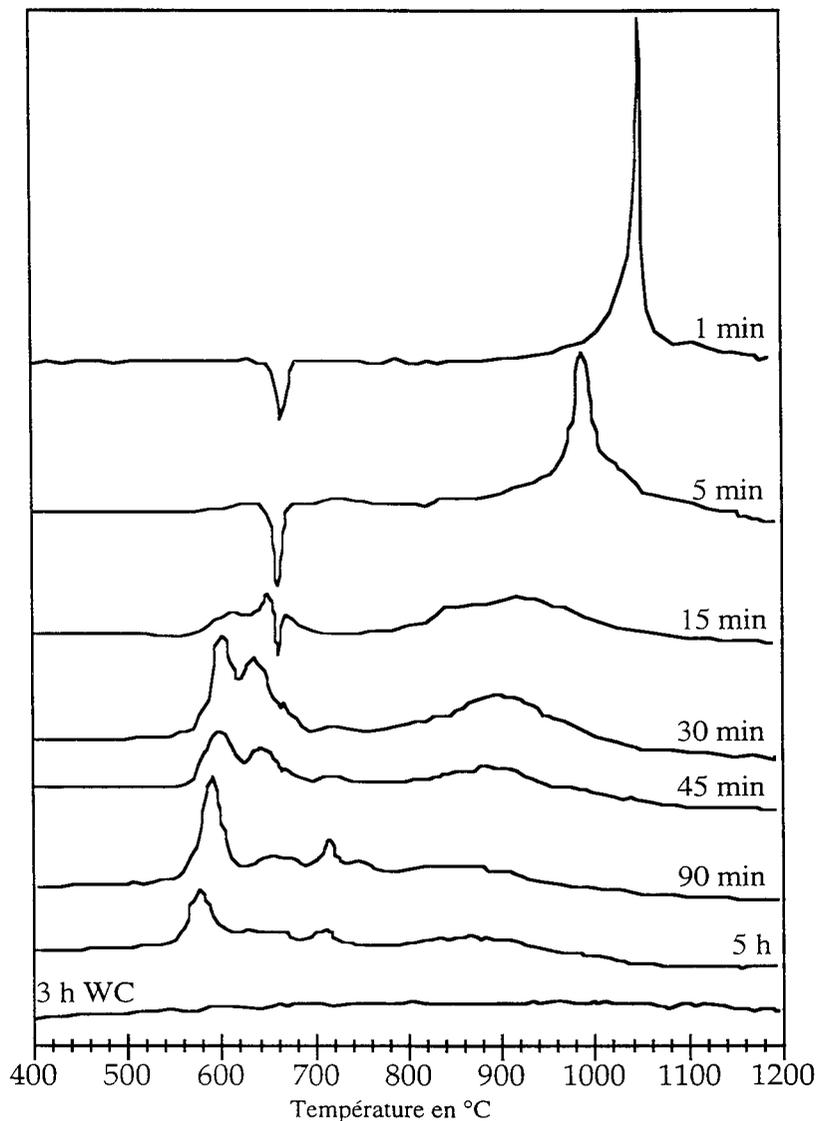


Fig. 11 : Courbes ATD des poudres  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  broyées pendant différents temps.

Il est donc possible en jouant sur le temps de broyage par exemple, de contrôler l'avancement de la réaction de réduction et de préparer des poudres avec des réactivités différentes. On parle alors d'activation mécanique de la poudre, induite par broyage. L'achèvement de la réaction permettra peut être par la suite un gain en température sur l'opération de densification.

#### 4. Addition de titane aux systèmes simples

Nous verrons par la suite qu'il peut être intéressant, dans un système céramique-métal, d'ajouter à la phase métallique un élément d'alliage pour augmenter sa capacité à "mouiller" les oxydes. Le

titane est un de ces agents et doit être principalement sous forme métal pour être efficace. Plusieurs possibilités existent pour former  $Ti^0$  : soit à partir de  $TiO_2$  qui sera réduit par l'aluminium lors du broyage (c'est le cas pour le système alumine-fer pour lequel on espère obtenir la composition finale suivante  $Al_2O_3-(Fe_{0,9}Ti_{0,1})$ ), soit en décomposant pendant le broyage l'hydruure de titane  $TiH_2$ , voie choisie pour le système alumine-chrome avec l'ajout de 1 % de Ti par rapport au chrome.

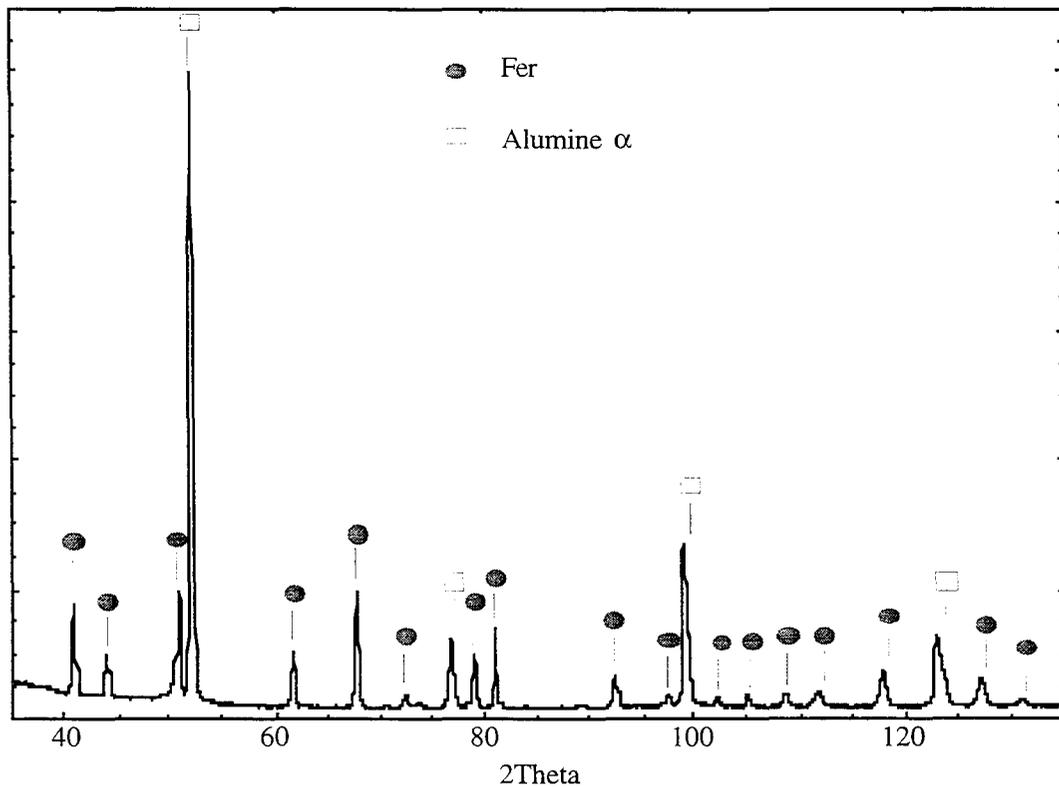


Fig. 12 : Diffractogramme X de la poudre ( $Al+Fe_2O_3+TiO_2$ ) broyée 4h

L'analyse en diffraction des rayons X (fig. 12) de la poudre ( $Al+Fe_2O_3+TiO_2$ ) broyée 4h montre un léger décalage, aux grands angles, des pics concernant les deux phases, métallique et céramique. Une partie du titane est donc insérée dans la phase fer et l'autre est combinée avec la phase alumine (cf. diagrammes de phases en annexe III).

## C. POSSIBILITÉS DE DÉVELOPPEMENT DU PROCÉDÉ

### 1. Variations sur la composition

Comme l'avaient montré Matteazzi et Le Caër<sup>(48)</sup>, l'aluminium peut réduire un grand nombre d'oxydes par broyage à haute énergie. Les systèmes alumine-chrome et alumine-fer diffèrent déjà beaucoup par leur comportement face au broyage (réaction progressive ou violente). Lors de la consolidation, la différence importante des coefficients de dilatation thermique du chrome et du fer devrait entraîner divers résultats en ce qui concerne l'interface métal-céramique, et notamment les

contraintes résiduelles. Et c'est dans cette optique que nous avons été amenés dans cette étude à élaborer d'autres poudres composites alumine-métal avec comme phase métallique combinée à la céramique : Ni, V, Nb, Ti, Mo, Mn, Fe-Cr,... Les métaux choisis ont des points de fusion, des énergies d'interfaces avec l'alumine, des coefficients de dilatation et des coefficients de diffusion très différents. De plus, les métaux ayant des degrés d'oxydations différents dans les oxydes, la teneur en phase métallique, pour les composés stoechiométriques obtenus, sera différente et inférieure à celles des systèmes avec le chrome et le fer.

La réduction de tous ces oxydes ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...) par mécanosynthèse se rapproche beaucoup de la réduction de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en ce qui concerne sa rapidité et sa quasi-totalité (les éventuels produits intermédiaires n'ont pas été étudiés).

D'autre part, le mélange des poudres à broyer étant initialement et en fin de broyage composé d'une phase ductile et d'une phase fragile dure, une opération d'usure par frottement apparaît sur les corps broyants (jarres + billes). En effet le caractère abrasif de l'alumine est bien connu et doit entraîner des temps de broyage courts afin de minimiser les risques de pollution. De plus, lors des broyages réactifs, les fortes élévations locales de température peuvent conduire à des changements structuraux de l'acier en surface des billes. A la fabrication, ces billes, trempées à l'huile, possèdent en surface (sur 1 mm de profondeur) une dureté de  $900 \text{ Hv}_{10}$ , dureté correspondant à la martensite. En profondeur, une dureté plus faible (entre  $700$  et  $800 \text{ Hv}_{10}$ ) correspond à une structure bainitique.

Des essais de dureté et des observations métallographiques ont été faites de la même façon sur une bille usagée. La dureté est homogène et égale à  $500\text{-}550 \text{ Hv}_{10}$  quel que soit le point observé. Les structures révélées sont celles de la ferrite et de la cémentite. On peut donc légitimement penser que les broyages successifs, qui entraînent localement de fortes élévations de température, agissent comme des recuits transformant les structures martensitique et bainitique initiales. Ce changement de structure, accompagné d'une diminution de la dureté en surface de la bille conduit à une interaction poudre/bille différente et à une contamination plus importante.

El <sup>t</sup>	% massique
Al	23,1
Co	0,6
W	5,7
C	0,6

Tab. 2 : analyse poudre  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  broyée 3h dans une jarre en WC/Co

El <sup>t</sup>	% massique
Fe (réaction)	48,9
Fe (pollution)	1,8
Cr	0,25

Tab. 3 : analyse poudre  $\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyée 4h dans une jarre en acier inoxydable Z 155 CVD 12-1

El <sup>t</sup>	% massique
Cr (réaction)	45,6
Cr (pollution)	0,3
Fe	2,2

Tab. 4 : analyse poudre  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  broyée 4h dans une jarre en acier inoxydable Z 155 CVD 12-1

Les tableaux 2, 3 et 4 ci-dessus regroupent les résultats des analyses élémentaires de poudres broyées dans différents équipements avec divers matériaux de broyage.

Cette pollution, dont la quantité va sensiblement varier selon l'état de surface des corps broyants, peut être estimée, dans notre cas lors de broyage de 4 h dans les jarres de 400 ml, à 3-3,5 % at. par rapport à la phase métallique finale.

Avec des billes et jarres en WC/Co, on retrouve dans les poudres du tungstène et du cobalt qui ne vont pas réagir avec les produits. Avec des corps broyants en acier inox traité, la contamination sera plus visible dans le cas d'un broyage Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> car, lors de la réduction de l'hématite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le fer, élément majoritaire provenant des corps broyants, va se combiner avec le fer produit par réaction. Il augmente ainsi seulement sensiblement la quantité finale de phase métallique dans le composite sans modifier notablement la composition chimique de cette dernière. On peut donc, connaissant cette estimation, en tenir compte pour composer le mélange de départ.

La nature de l'atmosphère de l'enceinte lors du broyage intervient seulement dans le cas du système alumine-fer et des broyages d'éléments réactifs comme le titane. Respectivement, un broyage sous air entraînera l'apparition transitoire d'hercynite FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>(13)</sup> et la formation en faible quantité de nitrure de titane.

## 2. Calibration de jarres de plus grande capacité

Les travaux exposés jusqu'ici ont porté sur des petites quantités. Or, dans une perspective d'étude de la mise en forme et de la densification de ces produits pulvérulents, on doit les produire en grande quantité. En effet, les conditions de broyage considérées auparavant ne permettent pas facilement l'élaboration de lots de poudres de plusieurs dizaines voire centaines de grammes. Atteindre ces quantités est impératif par souci de reproductibilité si l'on veut par la suite faire entrer en jeu d'autres paramètres lors de la mise en forme ou du traitement thermique.

Le broyage dans les petites jarres acier sur le broyeur P5 était limité. Tout cela nous a conduit à mettre en oeuvre des jarres de plus grande capacité. Ainsi des conteneurs de diamètre intérieur 80 mm et de volume 400 ml, décrits plus en détail en annexe I, ont été fabriqués pour tourner sur le broyeur P5. Ces jarres en acier traité tournent à 900 tr/min au maximum de leur vitesse et permettent, dans notre cas, l'obtention en une seule expérimentation de quelques dizaines à 200-300 grammes de poudres suivant les réactifs broyés.

- Chrome

Afin d'utiliser, sur l'équipement de broyage de plus grande capacité, toutes les connaissances acquises sur les conditions de broyage et les évolutions des différents systèmes avec les petites jarres, il était indispensable de conduire une opération de calibration. Cette dernière a été menée sur l'activation mécanique du système ( $2 \text{ Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Cr}$ ) par analyse thermique différentielle des poudres broyées pendant différentes durées.

Nous avons vu précédemment l'évolution avec le temps de broyage du comportement de ce système lors d'une montée en température en ATD (cf fig. 11). Il restait à choisir des conditions de broyage (RPB, masse de billes en relation avec  $\alpha$ , le degré de remplissage) et à suivre l'avancement de la réaction de réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le rapport masse de poudre sur masse de billes (RPB) a été choisi égal à 1/10, la masse de billes utilisée étant de 500 g (15 billes acier de 20 mm de diamètre), le degré de remplissage voisin de 1/6, par conséquent, la quantité de poudre broyée par jarre était de 50 grammes.

Des lots de poudres broyées 5, 30 min, 1, 2, 3 et 4 heures ont été élaborés. La prise d'échantillons (500 mg) à différents temps sur une quantité initiale de poudre de 50 g ne perturbe pas le broyage. Les courbes des analyses thermiques différentielles obtenues sont présentées sur la figure 13. Les allures générales de ces dernières sont superposables à celles caractérisant les poudres provenant des broyages dans les petites jarres. Ces similitudes permettent de mettre en place une correspondance approximative au niveau des temps de broyage, correspondance résumée par le tableau 5.

Aux faibles temps, le broyage est effectif plus rapidement dans le cas des petites jarres de par le confinement de la poudre et des corps broyants. Mais cette tendance s'inverse puisque les poudres broyées 1 et 2 h dans les grosses jarres conduisent aux mêmes courbes ATD que les poudres broyées 90 min et 5 h dans les petites jarres.

On constate en effet que dans les petites jarres en acier, il est difficile d'obtenir la réaction totale, il faut pour cela changer la nature du matériau de broyage et remplacer l'acier par du carbure de tungstène/cobalt. Dans le cas des grosses jarres, après trois heures de broyage, le profil de l'ATD est quasiment plat et plus aucune réaction décelable par cette technique ne prend place lors de la montée en température.

Jarres acier 45 ml	Jarres acier 400 ml	Allure courbes ATD
1 min	5 min	
15 min	30 min	
90 min	1 h	
5 heures	2 h	

Tab. 5 : Correspondance des temps de broyage pour le système alumine-chrome.

Ceci s'explique par des énergies d'impact plus importantes (les billes sont plus grosses, leurs vitesses dans la jarre plus grandes et leurs libres parcours plus longs) mais une proportion plus faible de la poudre est concernée par les impacts. Dans les grandes jarres, la période d'incubation est plus

longue pour le système alumine-chrome que dans les petites jarres, comme le montre la figure 14. Il faut plus de temps pour permettre à une bonne partie de la poudre de stocker un maximum d'énergie.

En revanche, une fois cet état atteint pour une quantité suffisante de particules, la réaction prend place beaucoup plus rapidement et le retard pris lors de l'incubation<sup>2</sup> est largement rattrapé. Un broyage de 4 heures avec ces nouveaux éléments permet de s'affranchir du caractère réactif de la poudre composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  obtenue. Les vitesses de réaction diffèrent donc avec la taille des éléments de broyage (jarres), mais il semble que le même chemin de réaction soit emprunté dans les deux cas.

- Fer

Une autre étude a été faite avec ces mêmes jarres sur le système alumine-fer. L'appareillage permettant le réglage des vitesses de rotation du plateau, des essais ont été réalisés à différentes vitesses, pendant des temps différents. Ces expérimentations ont pour but de mieux connaître la réaction de réduction de l'hématite, d'essayer de la contrôler ou d'estimer la valeur seuil d'énergie (conditions de broyage) à partir de laquelle la réaction débute.

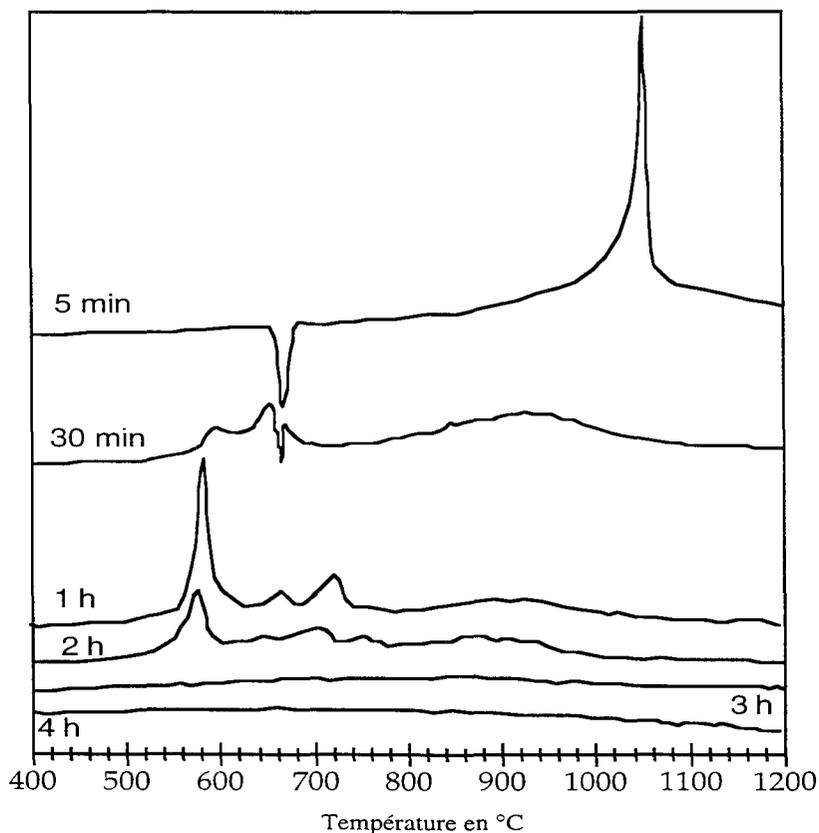


Fig. 13 : Courbes ATD des poudres  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  broyées pendant différents temps dans les jarres acier de grande capacité.

Pour la vitesse de rotation maximale, 360 tr/min, seule la poudre broyée 5 min, n'ayant donc subi qu'un simple mélange, possède une courbe ATD avec le pic endothermique de la fusion de

<sup>2</sup> La période d'incubation est la première étape du broyage pendant laquelle les particules de réactifs sont laminées, fracturées et soudées.

l'aluminium et le pic exothermique vers 1050°C de l'aluminothermie comme le montre la figure 15. Après 30 min de broyage, la réaction a eu lieu dans les jarres et plus rien ne se passe lors de la montée en température. Lorsqu'on abaisse la vitesse de rotation du plateau à 210 tr/min, on observe pour des broyages compris entre 1 et 3 h, l'élargissement et le décalage du pic exothermique centré sur 1000°C pour 1 h vers 900°C pour 3 h. Simultanément, une bosse exothermique très arrondie et étalée apparaît et augmente en intensité avant la fusion de l'aluminium vers 600°C. Si l'on continue à diminuer la vitesse de rotation du broyeur à 180 tr/min, on observe sur la figure 16 une évolution équivalente avec des pics exothermiques étalés sur plus de 200°C et dont le maximum se décale vers les plus basses températures (850°C pour 8 h de broyage). De même, le pic exothermique est présent à 600°C. Enfin, le broyage est effectué à une vitesse de 100 tr/min. Après 20 h d'expérimentation, la température du pic exothermique de l'aluminothermie ne s'est pas abaissée, l'énergie reçue par la poudre n'étant pas suffisante pour élever les particules à un état activé.

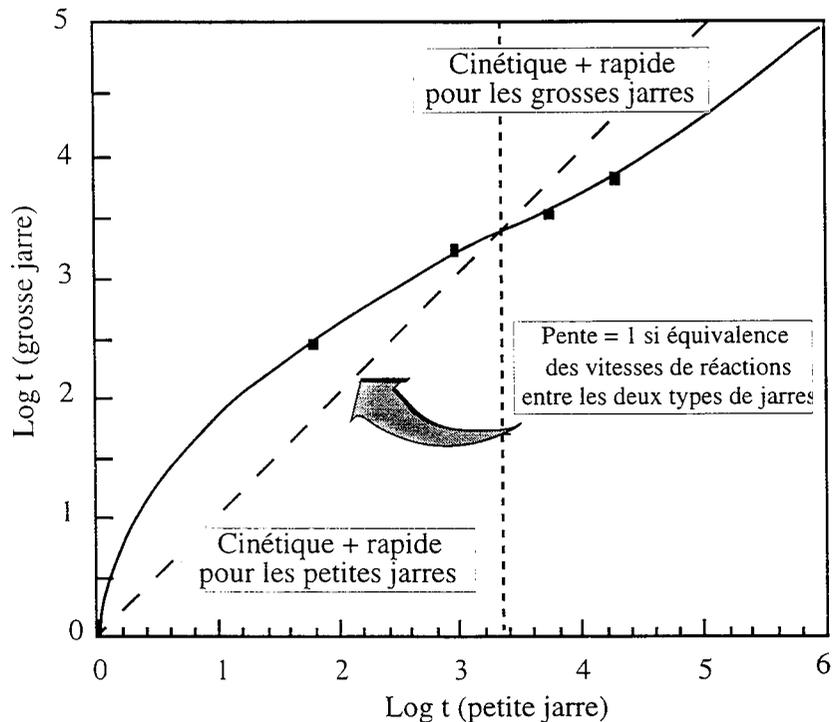


Fig. 14 : Schématisation des correspondances des temps de broyage suivant la taille des jarres

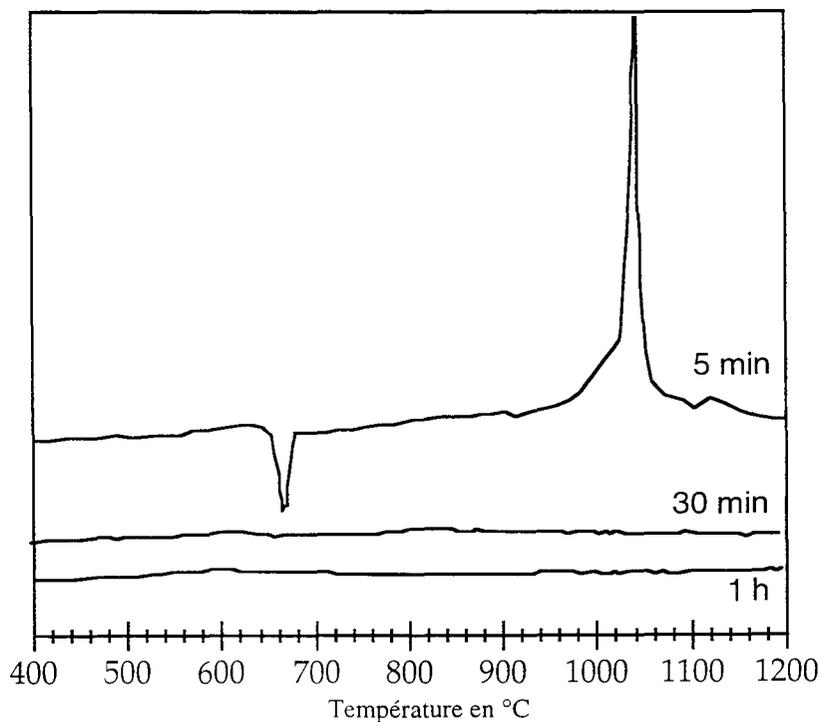


Fig. 15 : Courbes ATD des poudres  $\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyées différents temps à 360 tr/min dans les jarres de grande capacité.

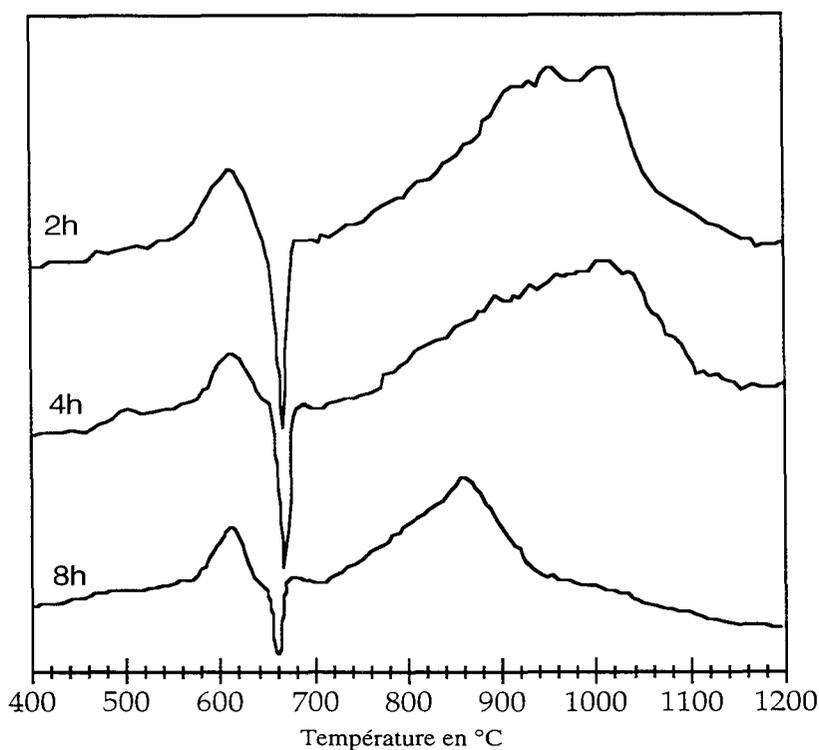


Fig. 16 : Courbes ATD des poudres  $\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  broyées différents temps à 180 tr/min dans les jarres de grande capacité.

Comme pour le chrome, il est donc possible en intervenant non plus sur le temps de broyage mais sur la vitesse de rotation, d'activer les particules et d'achever la réaction à température plus basse lors du traitement thermique de l'analyse thermique différentielle.

Le pic exothermique à  $600^\circ\text{C}$  rend compte de l'apparition d'une phase transitoire qui disparaît dans la suite du broyage. A 360 tr/min, la réaction est trop rapide pour discerner cette apparition, alors

qu'à 100 tr/min, l'énergie transmise par les corps broyants ne permet pas sa formation en moins de 20 heures. Ce pic peut caractériser la présence en faible quantité de Fe métal, formé par un début de réduction de l'hématite et qui peut réagir avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 3. Évaluation des coûts de broyage à l'échelle du laboratoire

Nombreuses sont les méthodes disponibles pour synthétiser les nanopoudres : les techniques dites physiques par évaporation ou dépôt, chimiques par voie solide, liquide ou gazeuse et enfin mécaniques comme la mécanosynthèse.

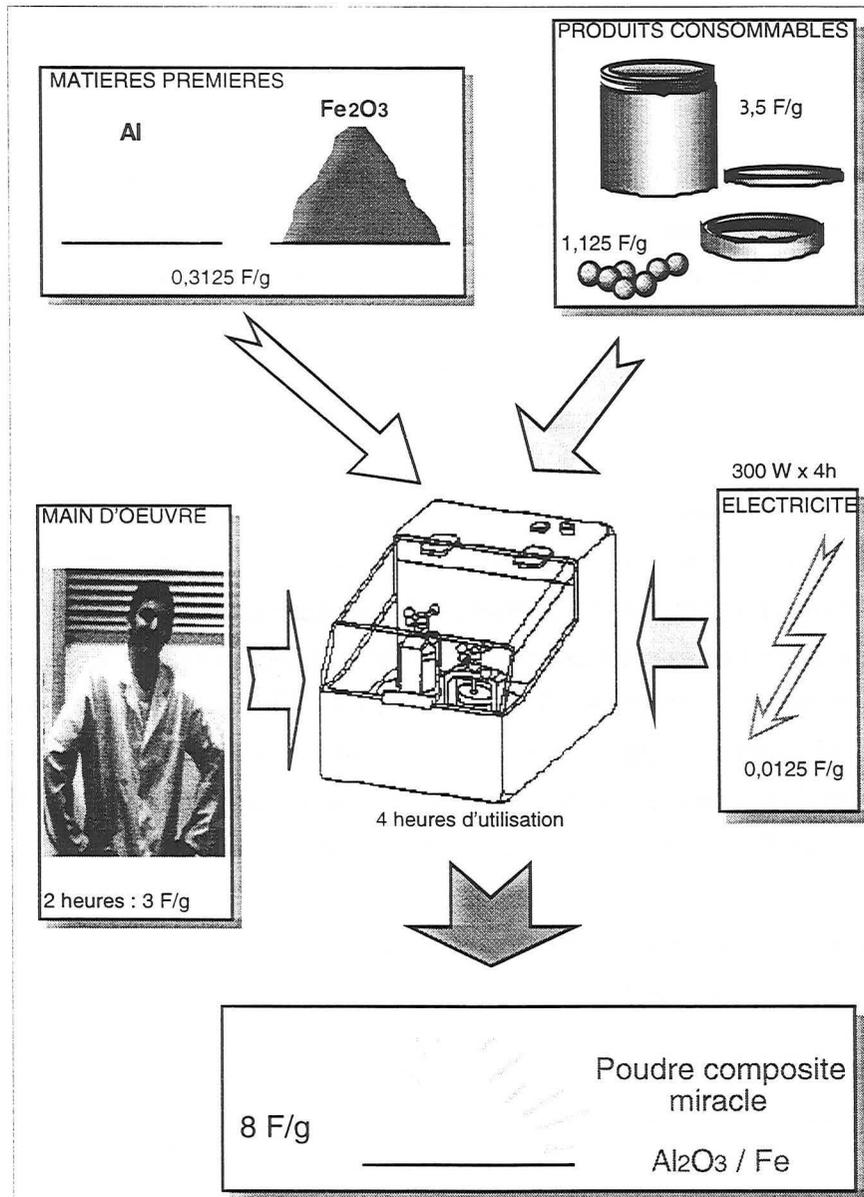


Fig. 17 : Evaluation des coûts de préparation de poudre composite au laboratoire.

Cette dernière méthode présente des avantages par rapport aux premières. Tout d'abord, c'est un procédé simple et rapide, ne nécessitant que quelques heures là où, par voie sol-gel il faudrait plus de temps. Ensuite, les poudres obtenues sont d'une grande homogénéité associée à des vitesses de

diffusion accrues par la forte densité de défauts créés par l'action du broyage. Enfin, des capacités de production en grande quantité existent. Sans parler des quelques centaines de grammes de poudre qui sortent de notre broyeur resté au stade de laboratoire, il existe des broyeurs horizontaux industriels permettant de traiter plusieurs centaines de kilogrammes de produit dans des conteneurs de deux mètres de diamètre à l'aide de dix tonnes de billes.

A la différence de certaines méthodes, et cela peut constituer un inconvénient, la mécanosynthèse conduit à des particules microniques à texture nanométrique et non à des particules nanométriques isolées. Le broyage est aussi associé, comme d'autres méthodes, à la contamination des produits par les corps broyants et l'atmosphère mais il est possible de contourner ce problème par le choix judicieux du matériau constituant les éléments de broyage, ou de s'en accommoder. Enfin, il possède un faible rendement énergétique.

Chaque nouvelle méthode de préparation de poudres doit, si elle veut être utilisable à plus grande échelle, avoir un rendement intéressant et présenter un coût de production minimum. On s'est donc attaché à faire une estimation du coût d'élaboration de poudres composites alumine/métal par broyage à haute énergie.

Dans les conditions de manipulations décrites auparavant, deux jarres contenant 50 g de poudre tournent pendant 4 heures pour donner en moyenne entre 80 et 85 g, selon le système concerné, de produits composites.

Si on considère le broyeur comme un investissement qui ne rentre pas en compte dans l'évaluation, cette dernière comprend la main d'oeuvre correspondant à la préparation du broyage, à la récupération du produit, au nettoyage et à l'entretien des équipements de broyage, au remplacement des produits consommables (jarres et billes), au prix des réactifs initiaux (Al, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...) et au coût du broyage en terme d'électricité. Tous ces facteurs sont rassemblés sur le schéma 17 symbolisant cette évaluation. Les plus grosses contributions au prix de revient de la poudre sont principalement les produits consommables (les éléments de broyage : jarres + billes) et la main d'oeuvre, la part des réactifs et de l'électricité consommée étant faible.

Cette estimation est à comparer avec les prix (cf. tab. 6) d'autres poudres céramiques ou composite que l'on trouve sur le marché et qui sont produites de manière industrielle.

	WC	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	WC/Co 6% Co
Prix	≈ 2,5 F/g	1 F/g	10-12 F/g	≈ 3,4 F/g

Tab. 6 : Prix commercial de quelques poudres céramiques ou composites

Outre le fait que les quantités produites dans notre cas sont de plusieurs ordres de grandeur inférieures, le coût de revient de notre produit est très comparable au prix des poudres classiques.

## D. CONCLUSION

La mécanosynthèse apparaît ici comme un procédé simple de préparation de poudres nano-composites céramique/métal. De part une homogénéisation induite par broyage longue durée des différents constituants et une homogénéisation chimique forcée par le déroulement d'oxydoréductions, les poudres obtenues ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ) présentent une très bonne distribution submicronique des deux phases céramique et métallique et sont constituées de grains nanocristallins (entre 5 et 20 nm). Les poudres préparées sont microniques et donc facilement manipulables par les techniques classiques de métallurgie des poudres. L'intérêt du broyage réactif avec réduction d'oxydes métalliques par l'aluminium métal par rapport au broyage direct a été mis en évidence.

Le comportement des différents systèmes ( $\text{Al}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}+\text{CrO}_3$ ) face à l'activation mécanique a été étudié. Ainsi, les différences de vitesse et de cinétique de réactions observées expérimentalement (combustive, progressive,...) ont pu être expliquées par un modèle mécano-chimique, suivant l'énergie emmagasinée au sein de la poudre au cours du broyage. En contrôlant la réaction lors de la mécanosynthèse, on peut, comme cela a été montré pour le chrome, conférer aux poudres une réactivité chimique donnée.

Un système de broyage de plus grande capacité a été mis en place afin d'élaborer plus facilement et de façon fiable des lots de poudres composites assez volumineux pour permettre une bonne étude ultérieure de la mise en forme et consolidation.

Le problème de la contamination lors du broyage par les corps broyants a été abordé. La quantité de matière provenant des éléments de broyage a été estimée suivant le type de manipulations effectuées.

Enfin, une petite évaluation du rendement et du coût de revient de la poudre composite élaborée a été faite et permet de situer la mécanosynthèse comme tout à fait compétitive avec les autres méthodes de synthèse de poudres.

### Références bibliographiques :

- (1). J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", Metall. Trans., 1, (1970), 2943-51
- (2). M. Gardel, "Mécanosynthèse d'acier ferritique ODS : paramètres du procédé et microstructure du matériau", Thèse INPG Grenoble (1994), 11

- (3). R.B. Schwarz & C.C Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", *Appl. Phys. Lett.* 49, (1986), 146-48
- (4). G. Le Caër, P. Delcroix, M.O. Kientz & B. Malaman, "The study of Fe-based mechanically alloyed materials by Mössbauer spectroscopy", International symposium on metastable, mechanically alloyed and nanocrystalline materials, Grenoble, Materials Science Forum, June 1994
- (5). R. Elkakouli, M. Grosbras, R. Morel & J.F. Dinhut, "Efficacité de la mécanosynthèse dans la réalisation d'un alliage  $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ ", SF2M Colloque Traitement des poudres, Paris, mars 1996
- (6). M. H. Enayati, I. T. H. Chang, P. Schumacher, B. Cantor, "Mechanical alloying of Ni-Nb alloys", *Materials Science Forum*, vol. 235-238, (1997), 85-90
- (7). G. Le Caër, "Mechanically driven synthesis of carbides and silicides", *J. Mat. Sci.*, 25, (1990), 4726-31
- (8). Y. Chen, R. Le Hazif & G. Martin, "Influence of milling conditions on the formation of metastable phases : the crystal to amorphous transition", *Solid State Phenomena*, 23-24, (1992), 271-284
- (9). P. S. Goodwin, C. M. Ward-Close, "Mechanical alloying of titanium based materials", *Materials Science Forum*, vol. 235-238, (1997), 53-58
- (10). L. Takacs, "Metal-metal oxide systems for nanocomposite formation by reaction milling", *Nanostructured Materials*, vol. 2, (1993), 241-49
- (11). L.R. de Araujo Pontes, "Mécanosynthèse d'alliages et de composés : mécanismes et cinétiques de formation, caractérisations des matériaux", Thèse INPL Nancy (1992), 3
- (12). E. Gaffet & N. Malhouroux-Gaffet, "Elaboration par recuit activé mécaniquement : cas des systèmes Fe-Si, Mo-Si", SF2M Colloque Traitement des poudres, Paris, mars 1996
- (13). D. Osso, "Elaboration de nanocomposites alumine-métal", Thèse INPL Nancy (1995), 6
- (14). E. Gaffet, "Ball-milling : an E-v-T parameter phase diagram", *Materials Science and Engineering*, A135, (1991), 291-93
- (15). P. Le Brun, L. Froyen & L. Delaey, "The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball-mill : comparison between theory and in-situ observations", *Materials Science and Engineering*, A161, (1993), 75-82
- (16). G. Mulas, L. Schiffini, G. Cocco, "Impact energy and reactive milling", *Materials Science Forum*, vol. 235-238, (1997), 15-22
- (17). M. Abdellaoui & E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball-mill : mathematical treatment", *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, (1995), 1087-98
- (18). M. P. Dallimore, P. G. McCormick, "Distinct element modelling of mechanical alloying in a planetary ball mill", *Materials Science Forum*, vol. 235-238, (1997), 5-14
- (19). D.R. Maurice & T.H. Courtney, "The physics of mechanical alloying : a first report", *Metallurgical transactions A*, vol. 21A, (1990), 289
- (20). Padella et al., "Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy transfer", *J. Less Com. Met.*, 175, (1991), 79-90

- (21). M. Abdellaoui & E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill : mathematical treatment", *Acta Mater.* 44, (1996), 725-34
- (22). G. Martin & E. Gaffet, "Mechanical alloying : far from equilibrium phase transitions ?", *Colloque de physique C4*, tome 51, (1990)
- (23). H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high energy ball milling", *Met. Trans. A*, 21 A, (1990), 2333-37
- (24). R.L. White, Thesis : Stanford University (1979)
- (25). M.J. Luton, "Cryomilling of nanophase dispersion strengthened aluminium", *Mat. Res. Soc. Symp. Series*, ed. McCandlish et al., *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, P.A., 132, (1989), 79-86
- (26). J.S. Benjamin, T.E. Volin, "The mechanism of mechanical alloying", *Metall. Trans.*, 5, (1974), 1929
- (27). J.H. Weber, "Effects of processing additives during the M.A. of aluminium", *Solid St. Pow. Proc.*, Indianapolis, Indiana, (1989), 227-239
- (28). C.C. Koch, O.B. Calvin, C.G. McKamey & J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous  $Ni_{60}Nb_{40}$  by mechanical alloying", *Appl. Phys. Letters*, 43, (1983), 1017-19
- (29). L. Chaffron, Y. Chen, G. Martin. "Preparation of nanocomposites by reactive milling", *Ann. Chim. Fr.*, 18, (1993), 395
- (30). Y. Chen, A. Calka, J.S. Williams & B.W. Ninham, "Nitriding reactions of Ti-Al system induced by ball milling in ammonia gas", *Mat. Sci. Eng.*, A187, (1994), 51-55
- (31). Z. H. Chin & T. P. Perng, "Instant formation of TiN by reactive milling of Ti in Nitrogen", *Materials Science Forum*, vol. 235-238, (1997), 73-78
- (32). A. Iasonna & M. Magini, "Power measurements during mechanical milling, an experimental way to investigate the energy transfer phenomena", *Acta Mater.* 44, (1996), 1109-1117
- (33). A. K. Bhattacharya & E. Arzt, "Temperature rise during mechanical alloying", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27, (1992), 749-54
- (34). A. Tonejc, A.M. Tonejc & D. Duzevic, "Estimation of peak temperature reached by particles trapped among colliding balls in the ball-milling process using excessive oxidation of antimony", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, (1991), 1111-1113
- (35). J. Y. Huang Y. K. Wu & H. Q. Ye, "Deformation structures in ball milled copper", *Acta Mater.* 44, (1996), 1211-21
- (36). C. Kuhrt & L. Schultz, "Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co", *J. Appl. Phys.* 71, (1992), 1896-1900
- (37). H.X. Sui, M. Zhu, M. Qi, G.B. Li & D.Z. Yang, "The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling", *J. Appl. Phys.*, 71, (1992), 2945-49
- (38). M. Pardavi-Horvath & L. Takacs, "Magnetic nanocomposites by reaction milling", *Scripta Metall. et Mater.*, 33, (1995), 1731-40
- (39). J. Y. Huang Y. K. Wu & H. Q. Ye, "Allotropic transformation of cobalt induced by ball-milling", *Acta Mater.* 44, (1996), 1201-09

- (40). D. Michel, F. Faudot, E. Gaffet & L. Mazerolles, "Elaboration d'oxydes céramiques par voie mécano-chimique", Colloquium Powder Metallurgy Materials Featuring Specific Physical Properties, SF2M, Paris, Avril 1992
- (41). M. Abdellaoui, "Transitions de phases sous chocs mécaniques : mécanosynthèse du système magnétique Fe-Si", Thèse Paris 6<sup>ème</sup> (1994), 33
- (42). R.M. Torres Sanchez, "Phase transformation of  $\gamma$  to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by grinding", J. Mat. Sci. Lett., 15, (1996), 461-62
- (43). S. Linderoth, J. Z. Jiang, S. Morup, "Reversible  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> transformation during ball milling", Materials Science Forum, vol. 235-238, (1997), 205-10
- (44). D. Choulier, R. Rahoudja & E. Gaffet, "Modélisation micromécanique du comportement des poudres lors des transformations induites par mécanosynthèse", SF2M Colloque Traitement des poudres, Paris, mars 1996
- (45). R.M. Davis, B. McDermott & C.C. Koch, "Mechanical Alloying of brittle materials", Metall. Trans. A, 19A, (1988), 2867-74
- (46). P.S. Gilman & J.S. Benjamin, "Mechanical alloying", Ann. Rev. Mater. Sci. 13, (1983), 279-300
- (47). L. Shouxin, W. Kaiyang, S. Lizhi & W. Zhongguang, "A simple model for the refinement of nanocrystalline grain size during ball-milling", Scripta Metallurgica et Materialia, 27, (1992), 437-42
- (48). P. Matteazzi & G. Le Caër, "Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room temperature ball-milling of metal oxides and aluminium", J. Am. Ceram. Soc., 75, (1992), 2749-55
- (49). G. Cao, G. Concas, A. Corrias, R. Orru, G. Paschina, B. Simoncini and G. Spano, "Investigation of the reaction between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al accomplished by ball milling and self-propagating High temperature Techniques", Z. Naturforsch. 52A, (1997), 539-49
- (50). G.B. Schaeffer, P.G. McCormick, "Displacement reactions during mechanical alloying", Metall. Trans. A, 21A, (1990), 2789-94
- (51). L.L. Wang, Z.A. Munir, Y.M. Maximov, "Review : thermite reactions : their utilization in the synthesis and processing materials", J. Mat. Sci., 28, (1993), 3693-3708
- (52). E.V. Chernenko, L.F. Afanaseva, V.A. Lebedeva, V.I. Roenband, Combust. Explos. Shock Waves (Engl. Transl.), 24, (1988), 639
- (53). D. Osso, O. Tillement, A. Mocellin, G. Le Caër, O. Babushkin & T. Lindback, "Mechanical-Thermal synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr composite powders", J. Eur. Ceram. Soc., 15, (1995), 1207-12





## **CHAPITRE II : CONSOLIDATION ET DENSIFICATION**

### **A. INTRODUCTION**

Une poudre brute de production, même de laboratoire, est très rarement utilisable telle quelle dans une opération de mise en forme et de frittage. En effet, chaque poudre présente des caractéristiques (morphologie, taille, répartition granulométrique, état d'agglomération, pureté,...) très différentes selon le procédé de fabrication dont elle est issue. D'autre part, les tailles de particules s'étendent sur un domaine allant parfois de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. On conçoit donc aisément que la manipulation, les propriétés et le traitement de ces poudres soient totalement différents dans ce large domaine de taille. De plus, certaines techniques de mise en forme nécessitent l'addition de liants et/ou de lubrifiants organiques, le frittage pouvant lui aussi demander l'ajout d'additifs transitoires ou permanents destinés à faciliter la densification, inhiber la croissance de grains ou créer des alliages ou composites. Il faut donc généralement procéder à des traitements complémentaires afin de rendre une poudre brute apte à sa mise en forme ultérieure. Ces traitements dépendent bien sûr des propriétés spécifiques de la poudre et des opérations qu'elle va subir par la suite.

Dans un premier temps, il est donc indispensable de connaître la répartition granulométrique de nos poudres afin de pouvoir régler leur distribution par la suite en vue d'une mise en forme correcte. Une analyse plus poussée de la surface (nature, charge,...) nous permettra de déterminer les conditions optimales de passage en suspension des échantillons pulvérulents.

La consolidation sera ensuite effectuée selon deux voies distinctes : la première, utilisée chronologiquement et majoritairement, étant le pressage uniaxial à chaud sur des poudres traitées et séchées, la seconde correspondant au pressage uniaxial à chaud d'une pastille obtenue par filtre-pressage d'une suspension aqueuse chargée en solide. Les cycles de température et de pression appliqués lors du frittage seront évoqués.

Les échantillons denses ainsi élaborés seront enfin caractérisés. Les méthodes expérimentales d'observation et de mesure des différentes propriétés (physiques, électriques, microstructurales) seront exposées.

## B. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### 1. Désagglomération - Mise en suspension :

Le premier traitement va consister à réduire le domaine de taille de particules et à déplacer la distribution vers les petits diamètres.

#### a. Désagglomération

La première méthode que l'on peut appliquer est de faire subir à la poudre dispersée dans un solvant des ultrasons afin de casser mécaniquement ces agrégats (1,2). Cette opération paraît efficace sur les catégories d'agrégats de faible taille mais ne l'est pas sur la classe d'agglomérats visée (60 - 100  $\mu\text{m}$ ) ; les grosses particules continuent en effet de sédimenter très rapidement alors que dans le même temps, le surnageant reste trouble bien plus longtemps.

Une autre possibilité est de rebroyer la poudre dans le broyeur planétaire avec des vitesses de rotation des jarres et du plateau moins importantes, réduisant ainsi l'énergie transmise. Afin d'éviter une réagglomération des particules à partir des nouvelles surfaces propres créées, on réalise ce broyage dans un milieu fortement polaire. L'emploi d'un solvant de type tétrahydrofurane doit permettre une répulsion suffisante entre les surfaces créées et ainsi entraîner une désagglomération efficace.

Le tétrahydrofurane (THF) est un solvant très volatil et s'évapore facilement au-dessus de 60°C. Cette évaporation est effectuée dans un rotovapeur, sous vide, pour permettre la récupération par condensation du solvant.

Une fois sèches, les poudres sont stockées et classées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon.

#### b. Mise en suspension

Différents modes de mise en forme demandent le passage en suspension de la poudre. Cette mise en suspension conduit à l'élaboration de la barbotine, définie plus généralement en céramique classique par toute suspension de matières solides (minérales ou non) dans un liquide, ce dernier étant le plus souvent de l'eau. L'ensemble est plus ou moins fluide avec des caractéristiques physiques qui s'éloignent de celles des liquides classiques.

Les barbotines sont élaborées pour l'une des finalités suivantes :

- mise en forme des produits par coulage dans un moule poreux
- préparation de masses granulées par atomisation
- filtre-pressage
- procédés spéciaux (électrophorèse, coulage de bandes,...)

Quelle que soit la finalité choisie, la préparation des barbotines comporte une mise en suspension par délayage avec utilisation d'agents polydispersants (défloculants), de manière à obtenir un ensemble stable et homogène, avec des propriétés rhéologiques bien définies<sup>(3,4)</sup>.

Dans un premier temps, nous allons étudier le comportement de poudres d'oxydes dans un solvant. En effet, d'après les compositions et les répartitions des phases céramique et métallique, la surface de nos poudres composites doit avoir des caractéristiques proches de celles d'une surface oxyde.

Les suspensions d'oxydes dans l'eau sont généralement neutres en dépit de la présence des charges résiduelles de surface<sup>(5-8)</sup>. Celles-ci attirent électrostatiquement les cations ou anions présents dans le liquide de manière à compenser les charges de surface. Les cations sont liés à la surface et forment l'équivalent d'un nuage diffus<sup>(9-11)</sup>.

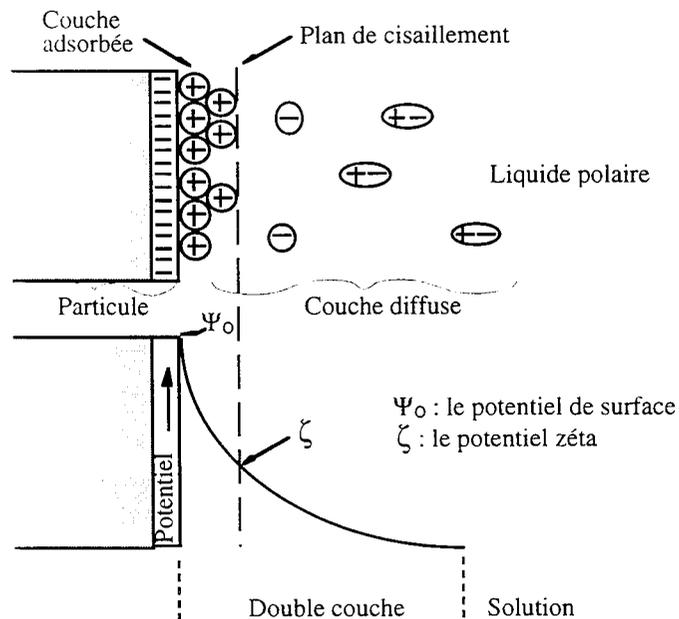


Fig. 1 : Représentation schématique de la double couche présente à la surface d'une particule d'oxyde chargée négativement.

### La théorie DLVO<sup>(12-13)</sup>

Les forces qui s'exercent entre les particules et dont dépend la formation d'aggrégats sont essentiellement de deux types :

- les forces d'attraction : il s'agit des forces de Van der Waals<sup>(14)</sup>. Dans le cas de deux particules sphériques, de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $h$ , l'énergie potentielle d'attraction  $V_a$  est proportionnelle à  $(-a/h)$ .

- les forces de répulsion électrique : elles sont dues à l'interpénétration des doubles couches. Selon la valeur du rapport entre l'épaisseur de la double couche et la taille des particules, l'énergie de répulsion  $V_{re}$  est donnée par les équations 1 et 2.

$$V_{re} = \frac{\epsilon_r a^2 \Psi_0^2}{4(h+a)} \exp\left(-\frac{h}{K^{-1}}\right) \quad \text{si } a/K^{-1} \ll 1 \quad (1)$$

$$V_{re} = \frac{\epsilon_r a \Psi_0^2}{4} \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{h}{K^{-1}}\right)\right) \quad \text{si } a/K^{-1} \gg 1 \quad (2)$$

avec :  $a$ , la taille des particules  $h$ , la distance entre particules  
 $K^{-1}$ , l'épaisseur de la double couche  $\Psi_0$ , le potentiel de surface  
 $\epsilon_r$ , la constante diélectrique du milieu

L'énergie totale d'interaction (équ. 3) entre deux particules est la somme algébrique de l'énergie d'attraction et de l'énergie de répulsion :

$$V_t = V_a + V_{re} \quad (3)$$

L'évolution de chacune d'entre elles avec la distance est présentée en figure 2.

Pour chaque système, il existe un potentiel zéta (la technique de mesure du potentiel zéta est décrite en annexe I) et un domaine d'épaisseur de double couche pour lesquels l'énergie de répulsion excède l'énergie d'attraction. ce qui donne lieu à une barrière énergétique à franchir avant que la floculation puisse se produire. Un minimum secondaire est observé dans le cas de particules de forme allongée et séparées d'une distance interparticulaire. Le minimum primaire, quant à lui, correspond théoriquement à des distances intermoléculaires et n'est observé en pratique, que lors d'une coagulation.

Expérimentalement, on utilise des sels de bases faibles tels que les alcalins. Le cation  $\text{Na}^+$  est le plus utilisé puisqu'il est fortement solvaté, ce qui augmente la diamètre de la molécule formée.

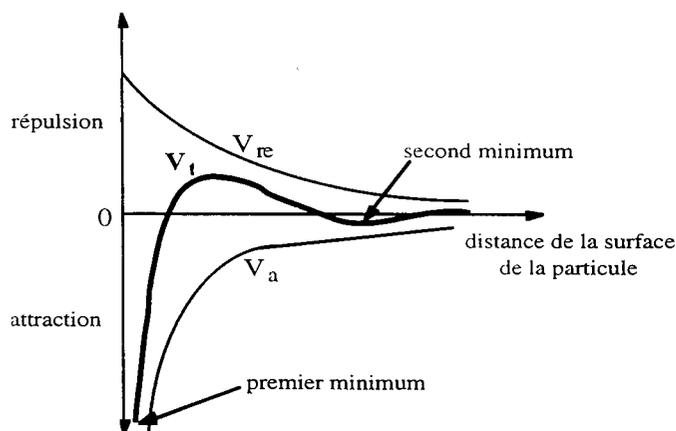


Figure 2 : Evolution de l'interaction entre particules en fonction de la distance entre leurs surfaces : la résultante montre l'existence d'une barrière énergétique.

## 2. Mise en forme et consolidation

### a. "Voie sèche"

Suivant la composition, 15 à 18 g de poudre sont introduits dans une matrice de graphite<sup>1</sup> de diamètre 30 mm, chemisée avec du papier graphite (épaisseur 0,2 mm). Toutes les surfaces intérieures en contact avec la poudre sont recouvertes d'un film de nitrure de bore pulvérisé, facilitant le démoulage ultérieur de la pastille.

Le pressage uniaxial à chaud est réalisé sous vide secondaire sur une machine d'essais mécaniques à chaud (MTS), reconfigurée dans notre cas et décrite à la figure 3.

Le vide secondaire du système est assuré par une pompe à diffusion. Les éléments chauffants en tungstène et des écrans constitués de feuilles de molybdène et de tungstène permettent un chauffage jusqu'à 2000°C. Les thermocouples W/W-Rh type C contrôlant la chauffe sont couplés à haute température à un pyromètre optique (IRCON 2λ, 1100-2000°C) dont la visée est réglée sur la matrice. La charge est appliquée par pression hydraulique, faisant monter le piston inférieur mobile. La force est mesurée par une cellule de charge maximale 100 kN. Le dispositif d'extensométrie est constitué d'un capteur LVDT (Linear Voltage Displacement Transducer) ayant une course de  $\pm 1$  mm, installé de manière différentielle et permet le suivi de dilatations ou de retraits pendant le traitement thermique au micron près.

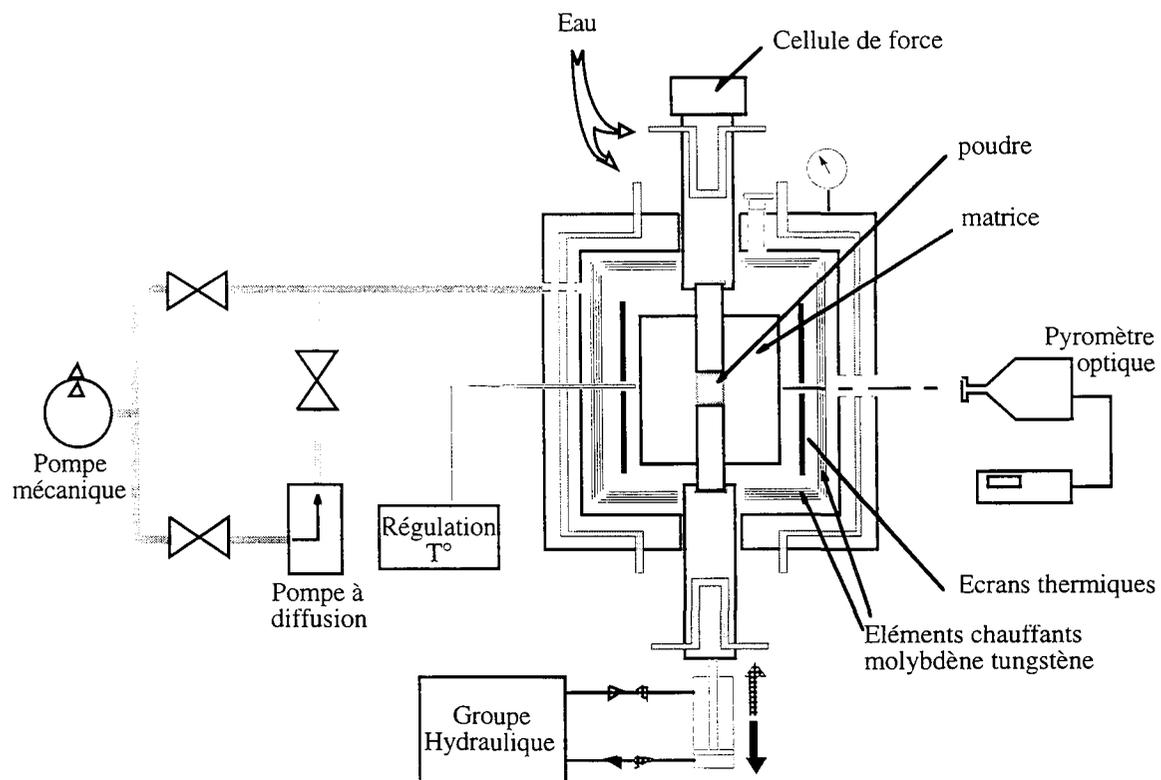


Fig. 3 : Schéma du montage de la presse uniaxiale à chaud.

<sup>1</sup> Le Carbone Lorraine, qualité 2120

Le cycle de température et de pression généralement suivi lors de ces études est représenté

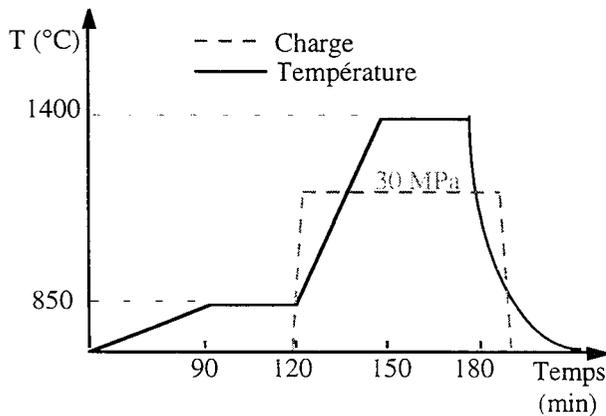


Fig. 4 : Cycle de température et de pression

sur la figure 4. La poudre dans la matrice subit une première montée lente en température (10°C/min) jusqu'à 800-850°C. Puis après un palier de 30 min et l'application de la charge (30 MPa), la température augmente à nouveau (30°C/min) jusqu'à 1400°C. Un nouveau palier de 30 min est effectué avant le refroidissement naturel du four, effectif en 3 heures. La charge est retirée approximativement lors de la descente en température vers 850-800°C. Pour pouvoir

permettre une bonne comparaison entre les échantillons de différentes compositions, seul ce cycle de température et de pression a été utilisé. La température de frittage a été choisie pour éviter l'apparition d'une phase liquide et une croissance trop importante de la phase alumine.

La figure 5 présente l'enregistrement de l'écartement relatif des pistons entre 700 et 1400°C qui est relié à la densité relative de l'échantillon.

Le produit obtenu est une pastille de 30 mm de diamètre avec une épaisseur comprise entre 4 et 5,5 mm suivant sa composition.

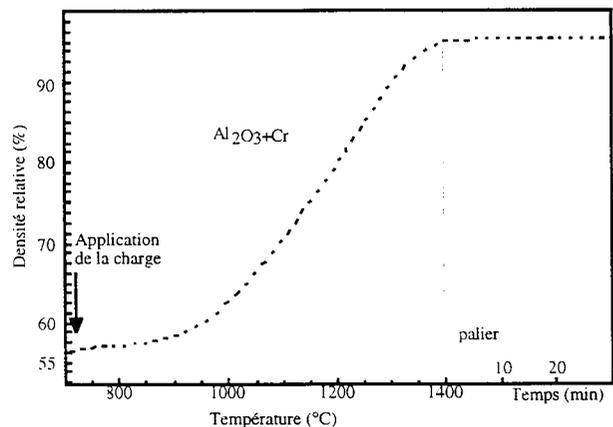


Fig. 5 : Exemple de courbe de frittage obtenue par le suivi de l'écartement des pistons.

### b. "Voie humide"

La fabrication des corps crus par filtre-pressage est réalisée avec un montage (figure 6) permettant de filtrer la suspension avec l'application d'une charge et d'en extraire ainsi le liquide pour obtenir un corps (pastille de 30 mm de diamètre) compact et homogène<sup>(16,17)</sup>.

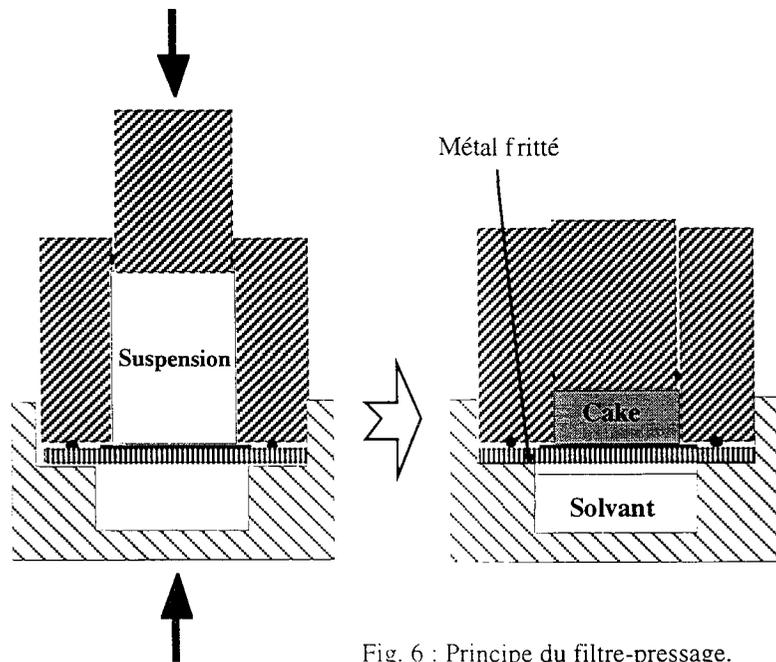


Fig. 6 : Principe du filtre-pressage.

La mise en charge est réalisée avec une presse hydraulique sous 4 tonnes. Le "cake" obtenu est installé dans la matrice comme la poudre précédemment et subit le même cycle thermique et de pression précédé d'un déliantage. La montée en température jusqu'à 550°C est très lente (0,5°C/min) pour permettre l'élimination des corps organiques provenant de la décomposition du "PVA" (alcool polyvinylique  $(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-)_n$ ).

Celui-ci en effet est utilisé comme liant synthétique non ionique. Ses groupements hydroxyles s'éliminent vers 250°C. Jusqu'à 350°C, on a un départ de  $\text{CO}_2$  dû à une oxydation et ensuite jusqu'à 500°C, un dégagement d'hydrocarbures insaturés légers.

### 3. Caractérisations physiques et microstructurales

Un polissage grossier (plateau diamant 250  $\mu\text{m}$ ) est tout d'abord réalisé afin d'éliminer la couche de graphite adhérente à la pastille brute de démoulage.

Cette dernière est ensuite tronçonnée en barreaux de 4\*3\*25  $\text{mm}^3$  à l'aide d'une scie équipée d'une lame à forte concentration de diamant.

Tous ces morceaux, destinés soit à l'observation de la microstructure, soit aux tests mécaniques sont enfin polis tout d'abord avec des papiers abrasifs au carbure de silicium (400  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ ) puis à l'aide de feutres supportant des suspensions diamant de 6, 3 et 1  $\mu\text{m}$ .

#### a. Densité

La masse volumique de l'échantillon peut être tout d'abord évaluée par une simple mesure de ses dimensions et de sa masse.

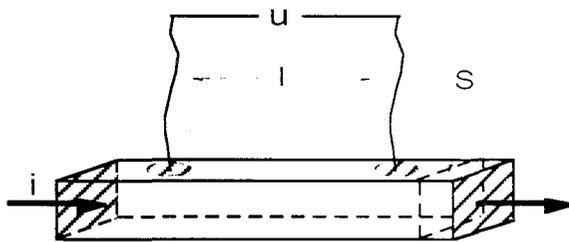
Une mesure plus précise est possible à l'aide d'un pycnomètre. La première pesée ( $m_p$ ) est celle du pycnomètre rempli d'eau distillée dont on connaît la température, puis on pèse

l'échantillon seul ( $m_e$ ) et enfin le pycnomètre avec en son sein l'échantillon ( $m_{pe}$ ). L'équation 4 donne accès au volume exact de l'échantillon, et permet le calcul de sa masse volumique.

$$V_{ch.} = \frac{m_p - (m_{pe} - m_e)}{\rho_{H_2O}} \quad (4)$$

### b. Conductivité électrique

Elle est mesurée sur certains échantillons par la méthode 4 points décrite par la figure 7. Quatre points de laque d'argent sont déposés sur les faces polies des barreaux à tester.



$$u = R * i \quad (5)$$

$$\sigma_{4pts} = \frac{l}{S * R} \quad (6)$$

S : section du barreau

Fig. 7 : Schéma du montage de mesure de conductivité

Connaissant la section des barreaux, la distance entre points ( $l$ ), on peut déduire de la résistance  $R$ , la conductivité 4 points notée  $\sigma_{4pts}$  en (Siemens par cm :  $S.cm^{-1}$ ). La tension  $u$  est mesurée pour différentes valeurs d'intensité  $i$ . La mesure étant réalisée sur différentes compositions (teneurs en métal différentes), il est possible de mettre en évidence le seuil de percolation de la phase métallique dans la matrice céramique.

### c. Comportement aux hautes températures

- **Résistance à l'oxydation** : les échantillons, sous forme de parallélépipèdes, sont pesés avec une précision de 0,1 mg puis enfournés dans un four à moufle sous air. La température est montée suivant les cas à 800 ou 1000°C et reste en palier durant 60 h.

Après le refroidissement naturel du four, l'aspect extérieur des échantillons est observé avant une dernière pesée qui permet de calculer la prise de masse due à l'oxydation de la phase métallique.

- **Evolution de la microstructure** : des recuits isothermes ou isochrones sont réalisés sur certaines compositions afin de connaître l'évolution des microstructures des composites à haute température. Les échantillons ( $4*4*3 \text{ mm}^3$ ) sont disposés dans des creusets réfractaires en mullite et subissent le traitement thermique (à 1000, 1200 ou 1450°C pendant 1, 12, 24 ou 48 h)

sous argon dans un four ascenseur PYROX. Ce type de four permet l'introduction et la récupération des échantillons sans chute de la température au sein du four, les échantillons étant, en fin de traitement, trempés à l'air.

#### d. Microstructure

Les observations en microscopie optique sont faites sur des échantillons polis jusqu'à la suspension diamant 1  $\mu\text{m}$ . Le microscope utilisé est un Reichert-Jung Polyvar, muni d'une caméra CCD Sony, d'un moniteur vidéo et d'une imprimante thermique. Il est couplé avec un analyseur d'image (Aphélon de chez ADCIS) permettant des mesures morphologiques sur les différentes phases en présence ainsi que sur la porosité (grâce à l'importante différence de contraste entre la phase céramique foncée et la phase métallique très claire).

L'analyse d'image permet ainsi en premier lieu d'obtenir des informations importantes sur les échantillons comme la vérification des proportions céramique/métal, et l'évaluation de l'homogénéité de la pastille par un profil radial et longitudinal de la quantité des différentes phases.

Pour permettre l'observation des grains d'alumine au sein de la matrice céramique, une attaque chimique est nécessaire. L'immersion de l'échantillon dans un bain d'acide phosphorique bouillant pendant quelques minutes entraîne la révélation des joints de grains céramiques. Sous vide, les échantillons sont ensuite imprégnés de résine, occupant la porosité apparue suite à la dissolution de la phase métallique par l'acide.

Les observations en microscopie électronique à balayage sont faites à l'aide d'un microscope JEOL JSM 6400F. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) permettant des analyses élémentaires semi-quantitatives. Les échantillons sont au préalable recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or indispensable à l'écoulement des charges.

La microsonde de Castaing CAMEBAX SX 50 du laboratoire a permis la caractérisation de certains échantillons enrobés et polis. Des analyses élémentaires quantitatives ponctuelles ont été faites et des images X élémentaires ont été enregistrées.

Pour l'observation des poudres en microscopie électronique à transmission, celles-ci sont dispersées dans une solution alcoolisée. Quelques gouttes sont ensuite déposées sur une grille en cuivre recouverte de carbone. Après évaporation du solvant, un second dépôt de carbone est réalisé.

Les échantillons massifs sont découpés à la microtrancheuse puis collés à la cire sur un support pour pouvoir être polis au papier abrasif. Cette opération prend fin lorsque l'épaisseur

de la lame obtenue est d'environ 70-80  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est ensuite mis au diamètre d'observation de 3 mm à l'aide d'une perceuse à ultrasons, avant d'être percé par bombardement ionique.

Le microscope utilisé pour l'observation est un Philips CM 120 possédant une tension d'accélération de 120 kV.

## C. RESULTATS

### 1. Les composites Alumine-fer

Le comportement des différentes poudres quant à la densification et au frittage peut donner des renseignements sur l'influence du mode de broyage (direct ou réactif), de la teneur en métal... Les microstructures ainsi que la conductivité électrique sont aussi observées à l'issue de la densification.

#### a. Densification - Frittage - Comparaison broyage réactif/direct

Les 6 poudres composites, élaborées par mécanosynthèse, avec des teneurs en métal variant de 12 à 36 % en volume de fer sont frittées par pressage uniaxial à chaud. En parallèle et comme référence, de la poudre d'alumine commerciale<sup>2</sup> sera étudiée. Les échantillons obtenus sont denses, avec généralement une densité relative supérieure à 95 %. Les résultats par composition sont répertoriés dans le tableau 1 ci-après. Les cycles de température et de pression sont indiqués dans le paragraphe précédent.

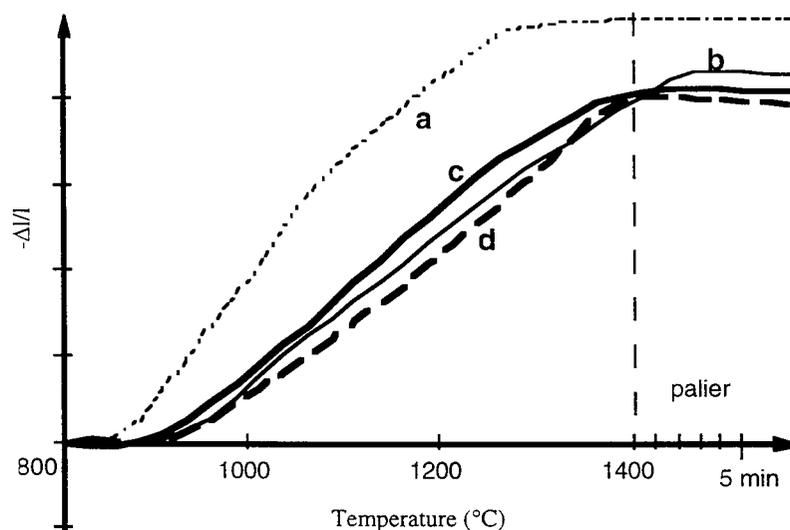


Fig. 8 : Courbes de frittage de l'échantillon d'alumine (a) et de quelques composites alumine-fer (b : 12%, c : 22% et d : 36% en vol. de fer)

<sup>2</sup> Alumine HRA-5 Martinswerck

Les courbes de frittage<sup>3</sup> de plusieurs échantillons sont représentées sur la figure 8 et permettent le suivi de leur densification. Pour chaque composition, le second stade du frittage qui concerne la majeure partie de l'élimination de la porosité prend place entre 900 et 1350°C et peu de différences existent au niveau cinétique en fonction de la teneur en phase métallique.

Seul l'échantillon d'alumine fritte un peu plus tôt en température et possède en fin de consolidation un retrait relatif plus important. On peut donc penser, vu ces dernières différences que la phase métallique interfère avec les mécanismes de densification conduisant ainsi à une certaine inhibition de la cinétique du frittage.

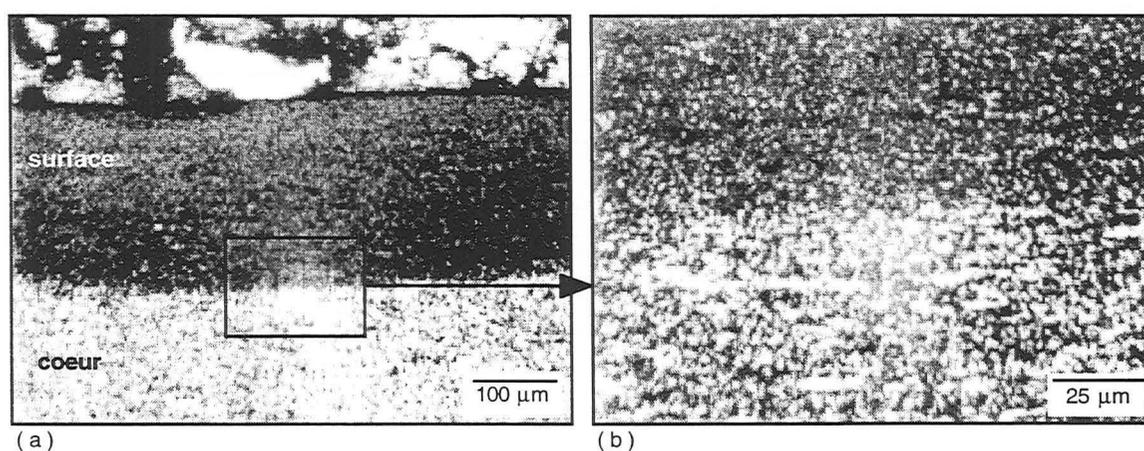


Fig. 9 : Micrographies optiques de la couche superficielle des pastilles  
(en clair : la phase métallique et en sombre : la matrice alumine)

Tous les disques élaborés ainsi possèdent à leur surface une couche avec une porosité accrue et une lacune en phase métallique comme le montrent les figures 9 a et b. L'épaisseur de cette couche varie en fonction de la composition du composite et a une valeur maximale de l'ordre de 300 µm pour l'échantillon stoechiométrique. Lors de la préparation du pressage, une feuille de papier graphite est insérée entre la matrice, les pistons et la poudre à presser afin de protéger les éléments de pressage.

A haute température, on peut émettre l'hypothèse d'une diffusion du carbone au sein des matériaux et plus particulièrement dans la phase métallique avec laquelle il peut se combiner pour donner une fonte à un point de fusion bien inférieur à 1535°C (cf. diagramme de phase Fe-C fourni en annexe III).

Cette partie du métal passe donc par une phase liquide et peut exsuder du matériau en laissant une couche poreuse constituée d'un squelette d'alumine. Le métal exsudé est retrouvé sous forme de gouttes tombées entre la matrice et les pistons.

<sup>3</sup> Figure 8 : l'ordonnée est en  $\Delta l/l$  de par la grande différence de densité entre les échantillons composites et l'alumine monolithique

La profondeur de diffusion du carbone sera d'autant plus importante que la quantité de phase métallique sera grande, engendrant ainsi une épaisseur maximale pour le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (36% Fe). Pour toutes les caractérisations à venir, cette couche est éliminée par polissage.

Composition	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Densité relative (%)	Surface inclusions métalliques ( $\mu\text{m}^2$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ monolithique	3.88	97.5	-
+ 12 % Fe	4.25	96.6	4.5
+ 17 % Fe	4.50	97.0	4.6
+ 22 % Fe	4.78	98.9	5.4
+ 27 % Fe	4.85	96.5	7.1
+ 32 % Fe	5.00	95.8	8
+ 36 % Fe	5.24	97.9	13

Tab. 1 : Récapitulatif des différentes caractérisations physiques pour chaque composition.

Pour permettre la comparaison entre le broyage réactif et le broyage direct, 2 micrographies de 2 composites élaborés, dans les mêmes conditions, à partir de ces 2 poudres sont données en figure 10. A teneur en phase métallique équivalente (36%), les inclusions de fer sont bien plus allongées, plus fines et irrégulières en taille dans le cas du composite appelé "direct", ce qui le rend globalement moins homogène.

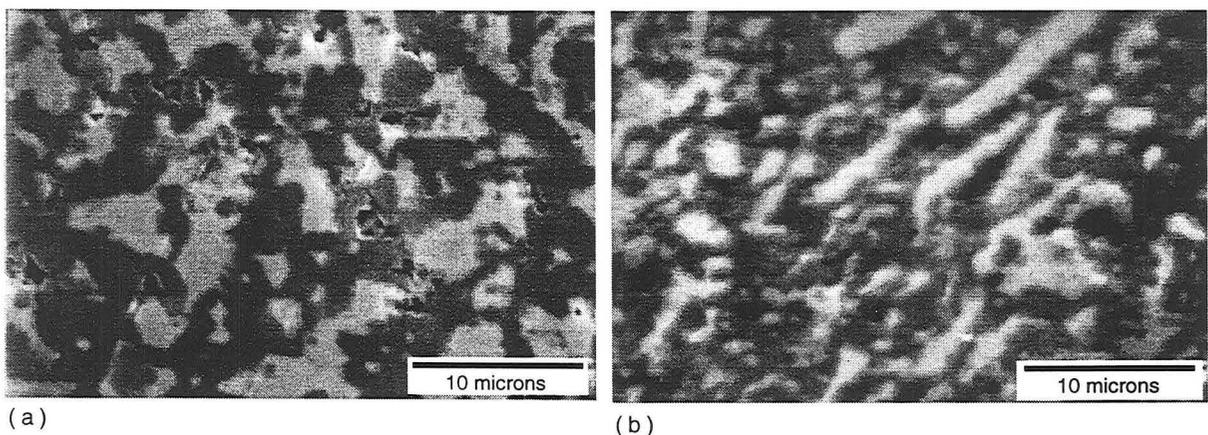


Fig. 10 : Micrographies M.E.B. d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(36% Fe) provenant (a) d'un broyage réactif et (b) d'un broyage direct

La nature du broyage et l'abrasion de l'alumine sur les corps broyants rendent difficile le contrôle non seulement de la composition chimique du produit final mais aussi de la microstructure (distribution, taille et forme des particules). La taille des lamelles peut être réduite en augmentant le temps de broyage, mais en contrepartie, une quantité plus importante de phase

métallique sera incorporée au mélange initial. Le contrôle de la quantité et de la nature chimique de la phase métallique devient alors plus difficile, entraînant ainsi un paramètre incertain supplémentaire.

### b. Microstructures - Conductivité électrique

La figure 11 présente les micrographies de différents échantillons (17, 27 et 36 % fer). Les plages métalliques sont en clair alors que la matrice alumineuse est en gris. Les particules de fer et les microporosités semblent réparties de façon homogène dans la matrice. Des profils, radial et longitudinal (cf. figure 12), de la teneur en métal ont été obtenus par analyse d'image et rendent compte de très faibles variations autour des moyennes et donc d'une bonne homogénéité et répartition de la phase métallique au sein des échantillons.

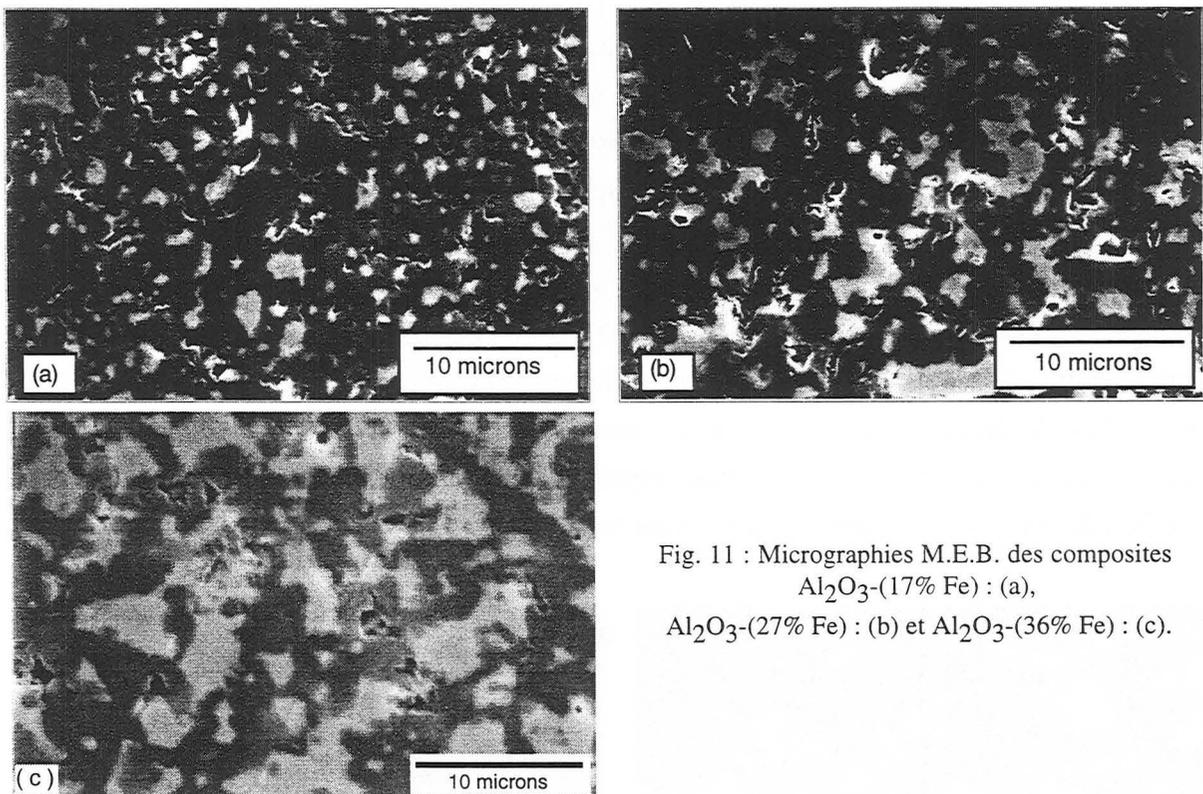


Fig. 11 : Micrographies M.E.B. des composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(17% Fe) : (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(27% Fe) : (b) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(36% Fe) : (c).

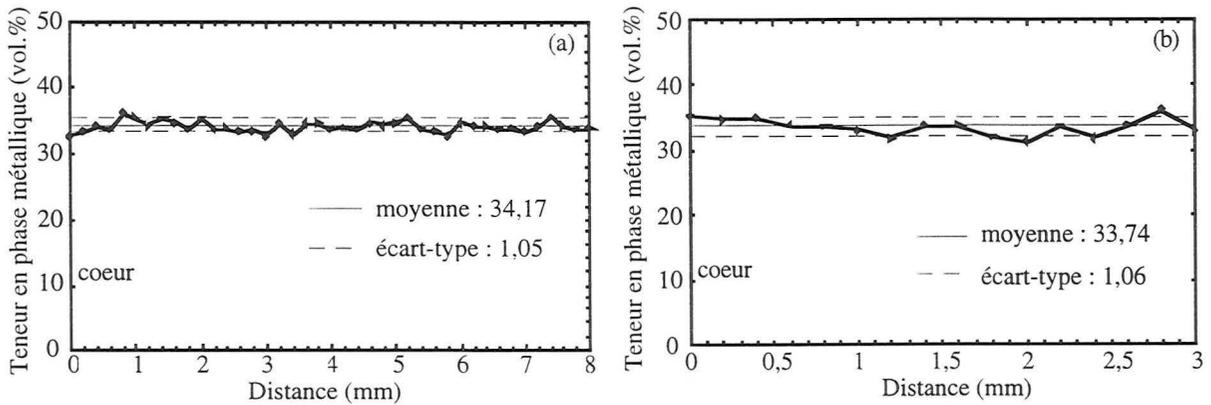


Fig. 12 : Profils longitudinal (a) et radial(b) de la teneur en phase métallique sur l'échantillon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36% Fe).

Des observations en microscopie optique (fig. 13) ont été faites dans un plan parallèle à l'axe de pressage puis dans un plan perpendiculaire à ce dernier.

Les micrographies sont identiques et ne mettent pas en évidence d'orientation préférentielle des inclusions métalliques. Ceci est confirmé par la bonne corrélation entre les deux valeurs des paramètres mesurés par analyse d'image, en l'occurrence l'orientation (angle du plus grand diamètre de Féret) et l'anisotropie (le rapport du nombre d'intercepts horizontaux et du nombre d'intercepts verticaux). Lorsque la section observée est perpendiculaire à l'axe de pressage, on obtient pour la valeur de l'angle  $59,5^\circ \pm 49,8$  et  $0,98 \pm 0,02$  pour l'anisotropie. Parallèlement à l'axe de mise en forme, ces valeurs sont respectivement de  $61,5^\circ \pm 49,2$  et  $0,98 \pm 0,03$ . Les différences, sur le plan microstructural, sont donc inexistantes. Les composites peuvent donc être considérés, en première approximation, et après l'élimination de la couche superficielle poreuse, comme homogènes dans les deux plans et isotropes.

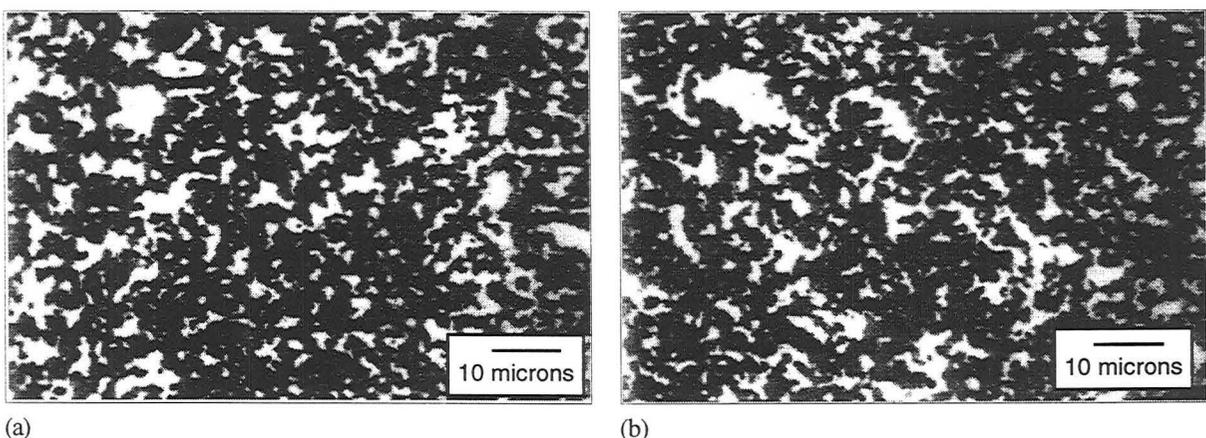


Fig. 13 : micrographies optiques du composé stoechiométrique (a) dans le plan parallèle (b) dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage

Les cristallites nanométriques dispersés aléatoirement dans les particules initiales de poudre, coalescent lors du traitement thermique pour donner des plages microniques avec des

morphologies complexes. Pour les faibles teneurs en phase métallique, une bonne partie des inclusions possède un diamètre équivalent, inférieur au micron. Ces particules sont en nombre inférieur pour les composites à 32 et 36 % de fer dans lesquels les zones de métal sont de plus grande taille (cf. tableau 1). Ces particules présentent une forte interconnection.

Quelle que soit la teneur en fer, une microstructure avec une forte interpénétration entre métal et céramique est observée. En effet, la morphologie même des inclusions ne semble pas varier, seule leur taille augmente avec la teneur en métal (entre 4,5 et 13  $\mu\text{m}^2$ ). Cette observation est confirmée par une étude réalisée en analyse d'image. Pour chaque composition, une dimension fractale des plages métalliques a pu être calculée. Cette dimension fractale est mesurée sur des champs en 2 dimensions pour chaque particule et ensuite moyennée pour les différentes compositions (cf. détails de la méthode en annexe II). La valeur trouvée est de  $1,76 \pm 0,02$  et est constante avec la teneur en métal. Eloignée de l'unité correspondant à un cercle en 2 dimensions et à une sphère en 3 D, cette valeur rend compte de nombreuses ramifications et d'un périmètre important par rapport à l'aire des inclusions.

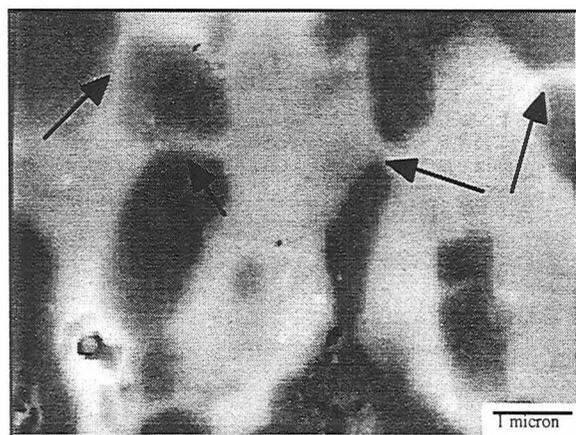


Fig 14 : Micrographie M.E.B. du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(36% Fe)

Ceci se vérifie par des observations en M.E.B. présentées à la figure 14 où sont visibles des "ponts" ou "cous" d'une centaine de nanomètres de large (indiqués par les flèches) reliant les plages métalliques de taille plus importante. Cette morphologie tortueuse indique la présence d'une grande surface de contact entre les deux phases.

Pour avoir une information sur la taille des grains d'alumine dans la matrice, les échantillons sont observés en Microscopie Electronique à Transmission. La taille moyenne de grains peut être

estimée inférieure au micron comme l'indique la photographie de la figure 15 présentant la microstructure d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -fer stoechiométrique ainsi que les 2 micrographies (fig. 16) réalisées en microscopie haute résolution.

Avec une très grande différence de coefficient de dilatation thermique ( $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le fer ( $\alpha_2$ ) contre seulement  $6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour l'alumine ( $\alpha_1$ )), on peut s'attendre comme le montrent Kolhe et al. (18) à ce que lors du refroidissement, les contraintes thermiques engendrent des fissures et des porosités autour des plages métalliques excédant une certaine taille critique. Ces auteurs ont considéré le cas d'une particule de nickel dans une matrice céramique infinie pour un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(20% Ni). Expérimentalement et à l'aide de modèles, ils ont estimé la valeur du rayon critique des particules de nickel au delà duquel

porosités et microfissures apparaissent lors de chocs thermiques. Dans leur cas, le rayon critique est compris entre 1,3 et 9,5  $\mu\text{m}$  suivant la géométrie de l'inclusion de nickel.

Dans notre cas, la contrainte résiduelle à l'interface pour une particule sphérique de fer peut être calculée par la relation (7).

$$P = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{\frac{(1 - 2\nu_2)}{E_2} + \frac{(1 + \nu_1)}{E_1}} \quad (7)$$

avec  $E_1$ ,  $\alpha_1$  et  $\nu_1$  pour la phase céramique  
 $E_2$ ,  $\alpha_2$  et  $\nu_2$  pour la phase métallique



Fig.15 : Micrographie M.E.T. du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(36% vol. Fe).

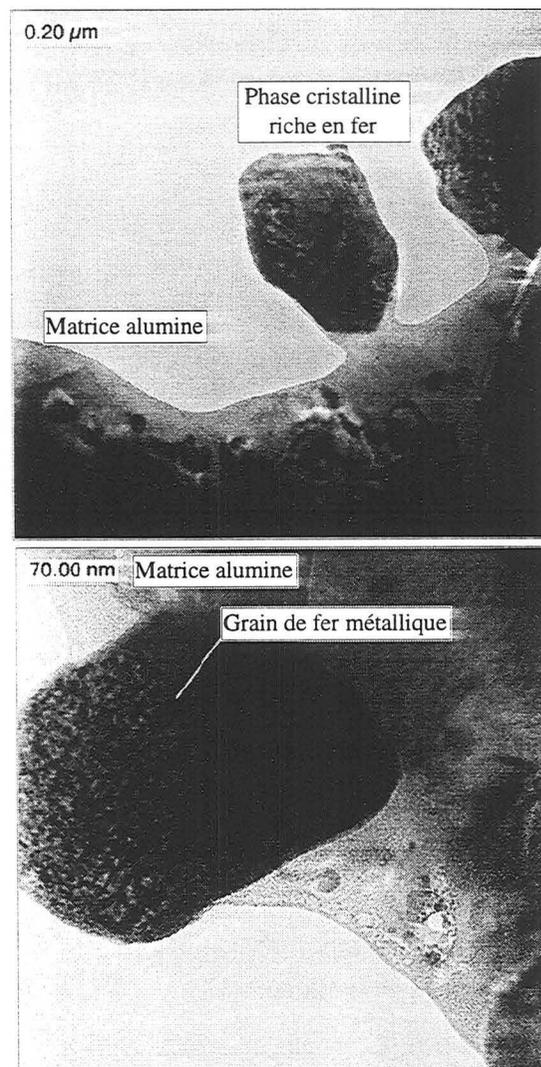


Fig.16 : Micrographies M.E.H.R. du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(36% vol. Fe).

Ce calcul, pour un  $\Delta T$  de 1400K (valeur intentionnellement surestimée pour évaluer le maximum de l'effet), donne une valeur voisine de 1,35 GPa, bien inférieure à celle calculée pour le composite au nickel ( $E_1=400$  GPa,  $\nu_1=0,25$ ,  $E_2=180$  GPa,  $\nu_2=0,33$ ). Cette contrainte résiduelle engendrera décohésion ou fissuration pour les inclusions de taille supérieure à 7-8

$\mu\text{m}$ . La quasi-totalité des plages métalliques est au-dessous de cette taille critique et seule une faible quantité de porosités est visible à l'interface métal/céramique, même aux fortes teneurs en métal. Les observations au M.E.T. (figures 15 et 16) n'ont pas montré de microfissures aux interfaces mais au contraire une bonne cohésion entre les phases.

D'un point de vue plus macroscopique, pour obtenir des renseignements sur l'agencement et l'interconnection des plages métalliques en trois dimensions, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique. Les résultats sont représentés sur la figure 17a où est tracé le logarithme de la conductivité en fonction de la fraction volumique de métal.

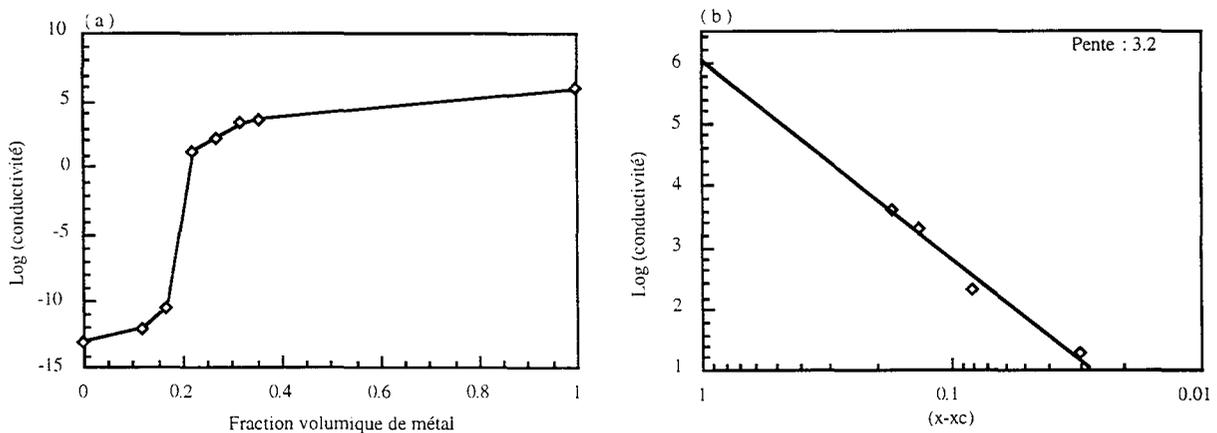


Fig. 17 : (a) transition isolant-conducteur et (b) détermination de l'exposant  $t$  de conductivité

La transition du matériau isolant au matériau conducteur est bien visible et observée pour environ 20 % en vol. de métal, pourcentage qui sera appelé, par la suite, seuil de percolation ( $x_c$ ).

Suivant un modèle de percolation classique statistique et en l'occurrence celui de Kirkpatrick et Zallen <sup>(19-20)</sup>, pour un composite contenant une phase isolante et une phase conductrice, la conductivité effective peut s'écrire selon l'équation (8).

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 (x - x_c)^t \quad \text{avec } x > x_c \quad (8)$$

$\sigma_0$  est la conductivité de la phase métallique et  $t$ , l'exposant de conductivité <sup>(21)</sup>. Dans notre cas,  $\sigma_0$  est choisie égale à  $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$  valeur proche de la conductivité du fer pur.

Pour calculer l'exposant et la valeur exacte du seuil de percolation, on effectue une régression linéaire sur les résultats expérimentaux (cf. figure 17b). On obtient ainsi  $x_c = 0,19 \pm 0,02$  et  $t = 3,2 \pm 0,2$ . Autant la valeur du seuil de percolation est voisine de celle que l'on attend pour un composite en 3D où les deux phases sont distribuées aléatoirement ( $x_c=0,17$ ), autant l'exposant a une valeur plus importante que celle attendue (proche de 2). Une telle différence peut être imputée à la microstructure complexe de la phase métallique et à la

présence de nombreux ponts très fins reliant des particules voisines visibles sur la figure 14. Lee et al. (22), qui ont étudié la percolation dans des systèmes mixtes isolant/conducteur, obtiennent un exposant de conductivité proche de 3 pour un matériau composé de sphères isolantes de verre réparties de façon aléatoire dans une phase indium conductrice qui va se loger dans les interstices entre les sphères. Dans ce cas, comme pour nos échantillons, la phase métallique forme des filets très fins connectant entre elles les plages de taille plus importante.

## 2. Les composites alumine-chrome par "voie sèche"

Des expérimentations du même type que celles décrites précédemment ont été faites dans le système alumine-chrome. Le cycle de mise en forme choisi est le même qu'auparavant pour permettre la comparaison entre les différents composites. L'influence de la teneur en chrome sera étudiée ainsi que celle des poudres de départ ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}$  ou  $\text{Al}+\text{CrO}_3$  au lieu de  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sur la densification et la microstructure des produits obtenus.

### a. Influence de la teneur en métal

Comme dans le cas des alumine-fer, des cermets alumine-chrome de trois compositions différentes ont été consolidés avec 9, 21 et 36 % en volume de chrome dans le composite final selon le cycle de consolidation indiqué au §. II.A. A l'observation en microscopie optique, les échantillons obtenus sont homogènes et denses. Le tableau 2 regroupe les données physiques des différents composites. Tous trois possèdent une densité relative supérieure à 96 %. Les courbes de retrait sont données à la figure 18. Les densifications des composites à 9 et 21 % de chrome sont proches (même cinétique) avec un léger retard pour l'échantillon à plus faible teneur en phase métallique. Le frittage commence dans les deux cas vers 900°C et se termine lors du palier après 20 min.

Composition	Densité	Densité rel.	Diam. équiv. surf. plages métalliques	Conductivité
		%	$\mu\text{m}$	$\text{S.cm}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ monolithique	3,88	97,5	-	$10^{-13}$
+9% Cr	4,27	97,8	0,8	0,025
+21% Cr	4,55	97,0	1,2	13
+36% Cr	5,10	99,2	2,5	729

Tab. 2 : Caractéristiques physiques de l'alumine de référence et des différentes compositions.

Tout d'abord, la quantité plus importante de phase métallique contenue dans le composite stoechiométrique peut retarder le frittage en inhibant la densification de la matrice d'alumine (qui reste majoritaire). En second lieu, cet échantillon ne possède pas, dans la poudre originelle, d'alumine  $\alpha$  ajoutée comme pour les deux autres. Cet ajout d'alumine dilue la poudre qui a réagi et ralentit la cinétique du frittage. En effet à  $1400^{\circ}\text{C}$ , au début du palier, sa densité est déjà de 95 % de  $d_{\text{th}}$  alors qu'elle n'est pour les autres que de 82 et 87 % respectivement pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -9% Cr et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -21% Cr.

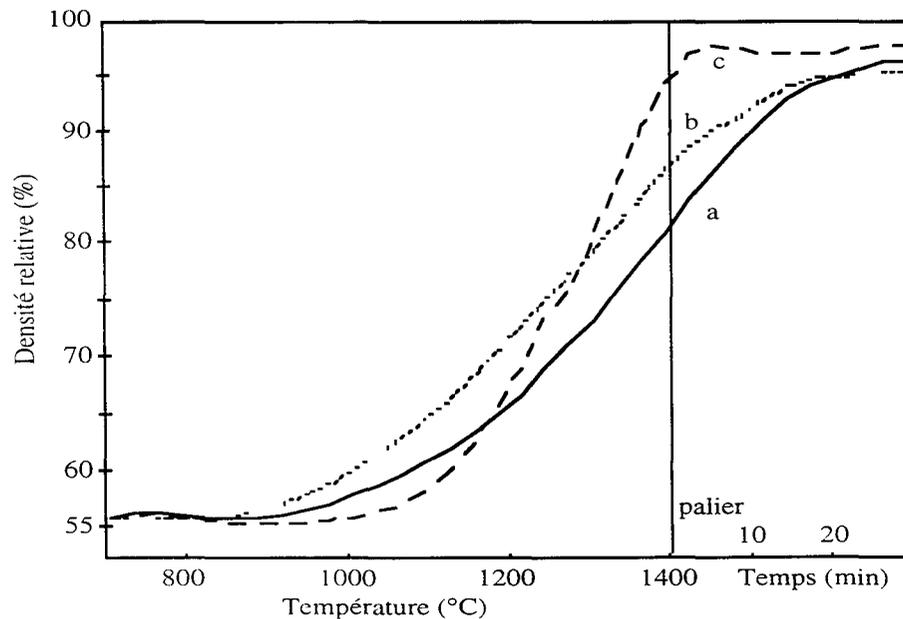


Fig. 18 : Courbes de frittage des composites alumine-chrome contenant 9 % (a), 21 % (b) et 36 % Cr (c).

Comme pour les composites alumine-fer, la conductivité électrique à température ambiante des différents échantillons a été mesurée dans le but d'avoir des renseignements sur l'agencement et la distribution des plages de métal. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 et indiquent qu'avec seulement 9 % en volume de phase métallique, le composite conduit déjà le courant. De la même manière que précédemment, le seuil de percolation est estimé (cf. fig.19) à environ 6-7 % en vol. et l'exposant de conductivité à  $6 \pm 0,2$ . La faible valeur du seuil de percolation caractérise, avec un exposant très élevé, une morphologie de la phase métal très filamenteuse et interconnectée (rappelons les valeurs pour le système alumine-fer ( $x_c=0,19$  et  $t=3$ )).

Les premières observations en microscopie optique montrent une bonne distribution de la phase métallique dans tous les échantillons. Il n'existe pas de gradient de teneur en chrome entre le coeur et la surface des pastilles. Aucune couche superficielle poreuse n'est détectée comme dans le cas du système alumine-fer.

Tout d'abord, la quantité plus importante de phase métallique contenue dans le composite stoechiométrique peut retarder le frittage en inhibant la densification de la matrice d'alumine (qui reste majoritaire). En second lieu, cet échantillon ne possède pas, dans la poudre originelle, d'alumine  $\alpha$  ajoutée comme pour les deux autres. Cet ajout d'alumine dilue la poudre qui a réagi et ralentit la cinétique du frittage. En effet à  $1400^{\circ}\text{C}$ , au début du palier, sa densité est déjà de 95 % de  $d_{\text{th}}$  alors qu'elle n'est pour les autres que de 82 et 87 % respectivement pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -9% Cr et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -21% Cr.

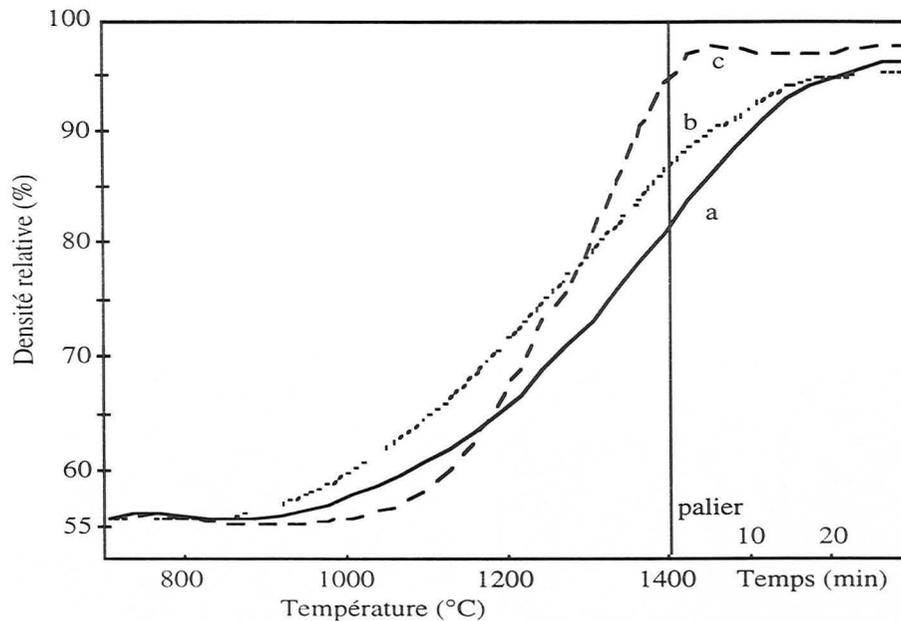
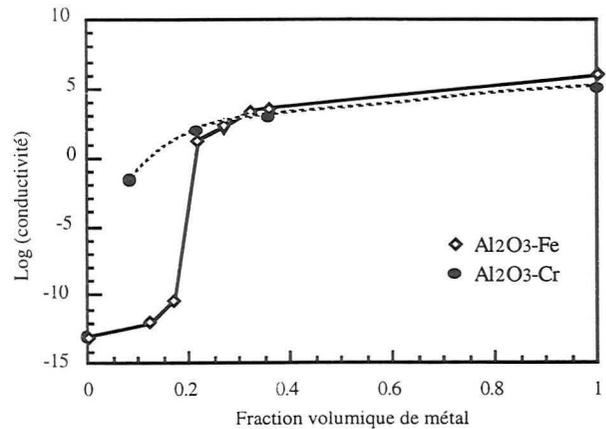


Fig. 18 : Courbes de frittage des composites alumine-chrome contenant 9 % (a), 21 % (b) et 36 % Cr (c).

Comme pour les composites alumine-fer, la conductivité électrique à température ambiante des différents échantillons a été mesurée dans le but d'avoir des renseignements sur l'agencement et la distribution des plages de métal. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 et indiquent qu'avec seulement 9 % en volume de phase métallique, le composite conduit déjà le courant. De la même manière que précédemment, le seuil de percolation est estimé (cf. fig.19) à environ 6-7 % en vol. et l'exposant de conductivité à  $6 \pm 0,2$ . La faible valeur du seuil de percolation caractérise, avec un exposant très élevé, une morphologie de la phase métal très filamenteuse et interconnectée (rappelons les valeurs pour le système alumine-fer ( $x_c=0,19$  et  $t=3$ )).

Les premières observations en microscopie optique montrent une bonne distribution de la phase métallique dans tous les échantillons. Il n'existe pas de gradient de teneur en chrome entre le coeur et la surface des pastilles. Aucune couche superficielle poreuse n'est détectée comme dans le cas du système alumine-fer.

Fig. 19 : Evolution de la conductivité électrique suivant la teneur en phase métallique pour les deux systèmes.



Globalement, lorsque la quantité de métal augmente, la taille des inclusions croît et leur morphologie devient plus ramifiée comme nous le montre la fig.20. Les plages métalliques sont en majorité submicroniques ( $d_{50}=0,8$  et  $1,2 \mu\text{m}$ ) pour les composites contenant 9 et 21 % en vol. de Cr et augmentent en taille jusqu'à  $2,5 \mu\text{m}$  (diamètre équivalent) pour le composé stoechiométrique.

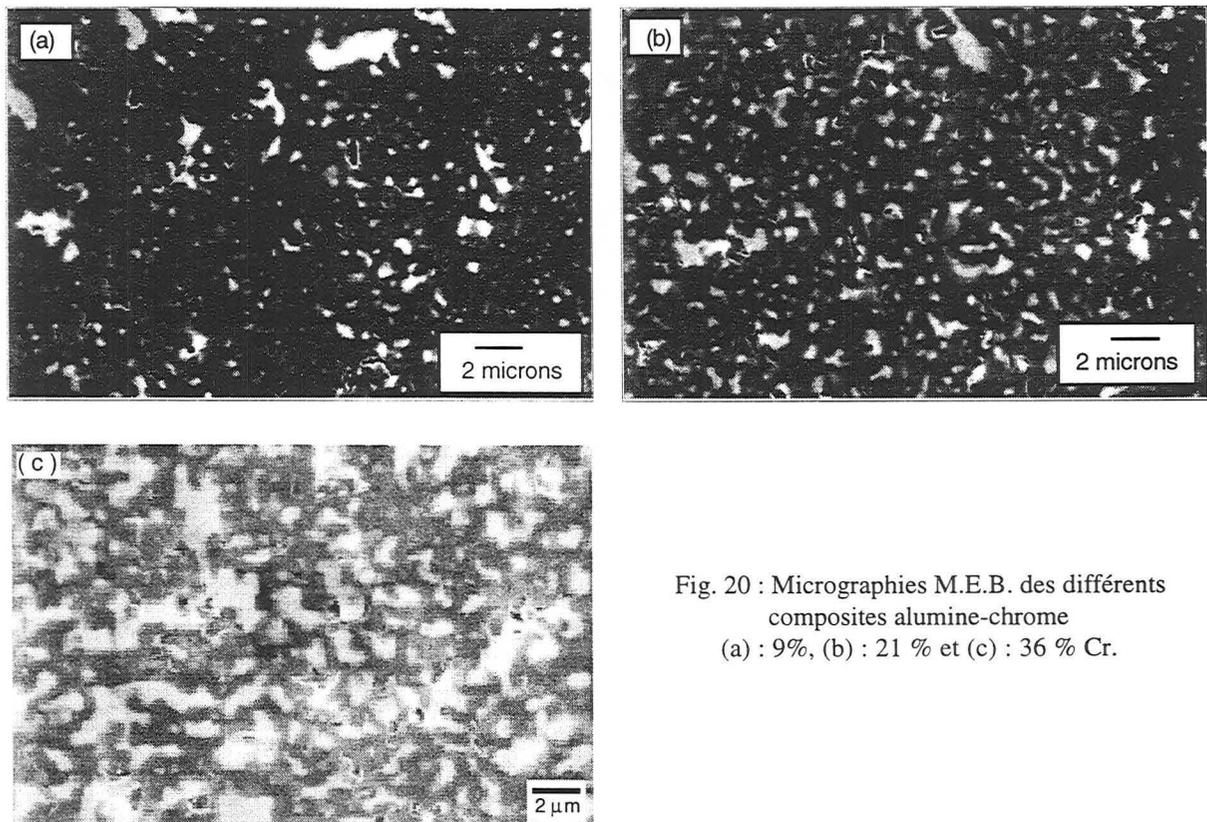


Fig. 20 : Micrographies M.E.B. des différents composites alumine-chrome  
(a) : 9%, (b) : 21 % et (c) : 36 % Cr.

Afin d'avoir une idée de la stabilité à haute température du composite dans une atmosphère oxydante, un échantillon stoechiométrique massif a été traité sous air à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 60 h dans l'air. Les pesées avant et après oxydation donnent la prise de masse pour chaque échantillon. Le pourcentage de prise de masse observée est de  $7.10^{-2} \%$  et peut être considéré comme négligeable par rapport aux 23,3 % attendus pour une oxydation complète. II

correspond à une couche de composite avec la phase métallique oxydée d'une épaisseur moyenne comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est ressorti du four avec à sa surface, une pellicule verte, recouvrante et protectrice, caractéristique de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Par comparaison, la même manipulation a été faite avec l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36 % Fe et la prise de masse est alors de 6,6 % pour 22,3 % attendus. Les composites alumine-chrome sont, à teneur en métal constante, beaucoup plus résistants à l'oxydation que les cermet alumine-fer.

### b. Influence de la poudre de départ

Deux composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -21% Cr ont été consolidés dans les mêmes conditions à partir de poudres synthétisées différemment. Pour la première ( $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), de l'alumine est ajoutée initialement pour abaisser la teneur en métal alors que, dans le second cas, la réaction ( $\text{Al}+\text{CrO}_3$ ) est stoechiométrique.

Le frittage est légèrement plus rapide dans le cas de la poudre stoechiométrique (" $\text{CrO}_3$ "). La part d'alumine inerte ajoutée pour l'autre échantillon ralentit sa densification comme cela a été montré ci-dessus.

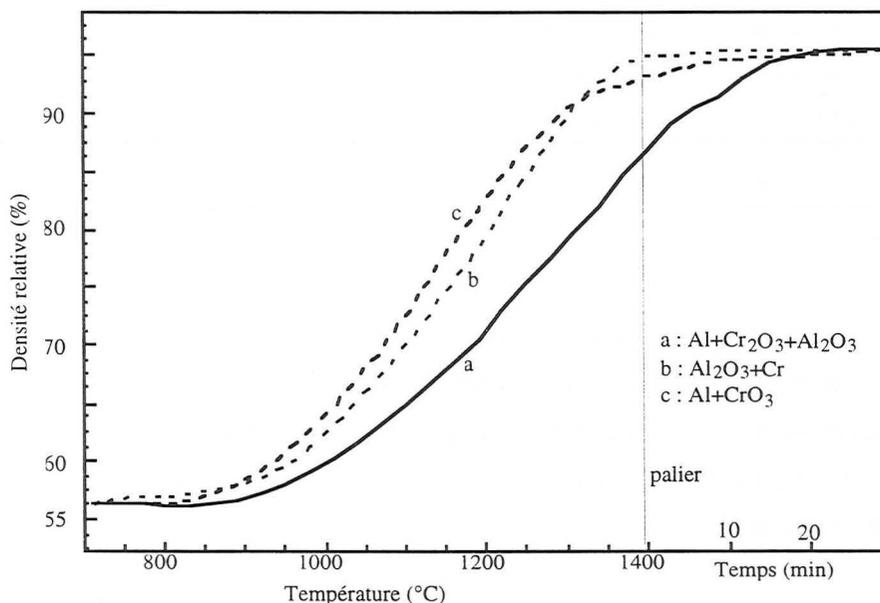


Fig. 21 : Courbes de frittage des trois matériaux de composition  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -21% Cr obtenus de différentes façons

Les deux pastilles obtenues sont denses ( $d_{\text{rel.}} > 95 d_{\text{th.}}$ ), la répartition de la phase métallique est homogène. Deux micrographies optiques, (fig.22), illustrent leurs microstructures.

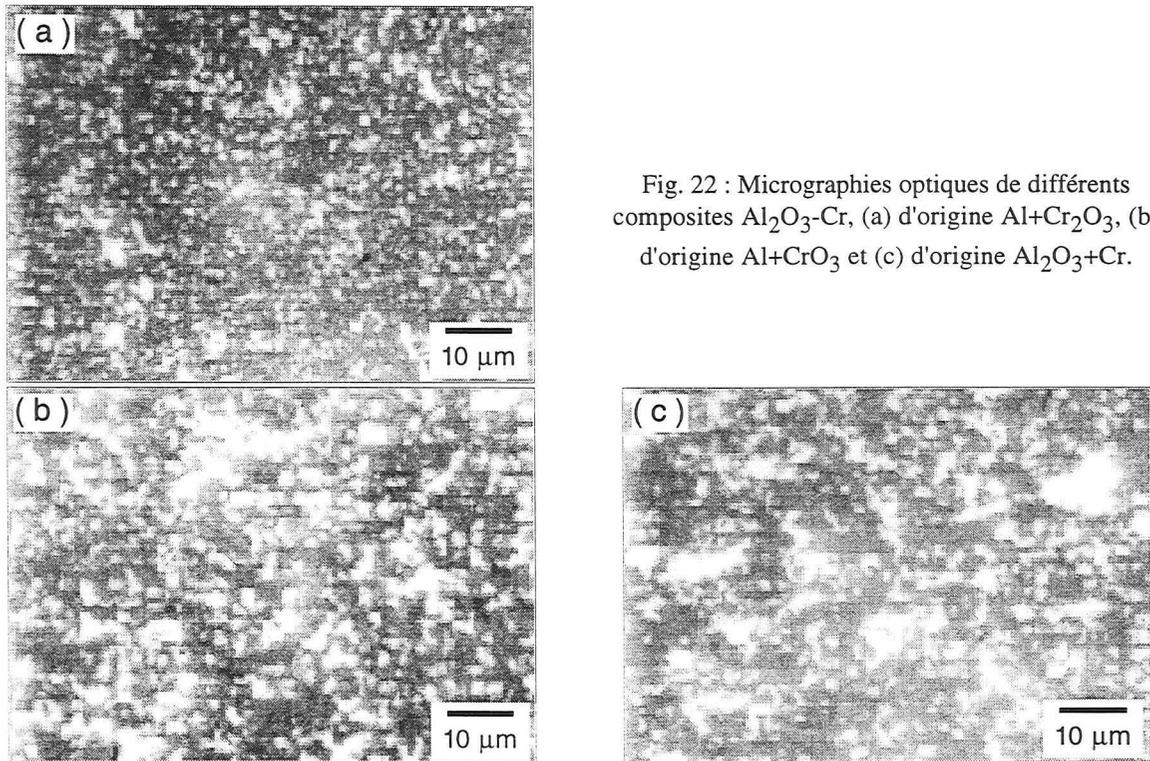


Fig. 22 : Micrographies optiques de différents composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ , (a) d'origine  $\text{Al}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) d'origine  $\text{Al}+\text{CrO}_3$  et (c) d'origine  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}$ .

La distribution de la taille des inclusions est donnée à la figure 23 et le libre parcours moyen dans la matrice d'alumine, mesuré par analyse d'image, est indiqué dans le tableau 3.

Composite d'origine	$\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al} + \text{CrO}_3$	$\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$
Libre parcours moyen ( $\mu\text{m}$ )	2,70	3,75	4,20

Tab. 3 : Libre parcours moyen dans la matrice alumine pour les composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(21\% Cr)}$  de diverses origines

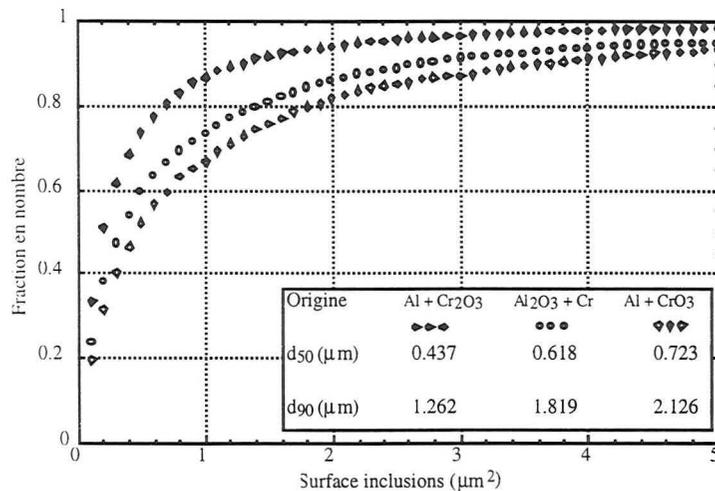
Le composite d'origine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est plus homogène et régulier. Ces différences peuvent être reliées au caractère plus énergétique de la réaction entre  $\text{CrO}_3$  et  $\text{Al}$ , conduisant à des plages métalliques plus grossières. On note tout de même une conductivité accrue de ce composite ( $141$  contre  $13 \text{ S.cm}^{-1}$ ). La tenue à l'oxydation du massif (prise de masse de  $6,5 \cdot 10^{-2} \%$ ) est du même ordre de grandeur.

Malgré des propriétés physiques et mécaniques favorables (ténacité accrue comme on le verra ultérieurement), il est plus facile en pratique de synthétiser les cermets alumine-chrome à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de par la réduction plus progressive de l'oxyde. Cette réaction peut être contrôlée, activée lors du broyage et achevée ultérieurement. L'utilisation de  $\text{CrO}_3$  conduit à une réaction plus violente qui ne favorise pas l'homogénéisation chimique lors du broyage.

De la même façon qu'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-21\% Cr}$  fut élaboré à partir de  $\text{CrO}_3$ , un matériau de même composition fut préparé par broyage direct d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Cr}$ . La densité finale

est la même pour les deux mais la cinétique est plus rapide dans le cas du composite "direct", se rapprochant un peu de la courbe de retrait de l'alumine de la figure 8.

Fig. 23 : Distribution en taille des inclusions pour les trois composites dont la microstructure est présentée ci-dessus.



Les figures 22 et 23 permettent la comparaison avec les composites de même composition mais d'origine réactive (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CrO<sub>3</sub>). Le matériau "direct" est moins homogène que ses homologues. Le broyage initial de particules de métal qui vont se mettre sous forme de lamelles en se déformant, et d'oxyde abrasif, entraîne la présence de plages de métal plus grossières et de formes plutôt allongées.

Ceci apparaît sur les photographies réalisées en MEB (fig.24) où l'on voit des composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr (36 % vol.) issus d'un broyage direct de 2 h et d'un broyage réactif de 4 h. Avec les broyages directs, des lamelles de plusieurs dizaines de microns de longueur sont apparues. La taille de ces plages est réduite si le broyage est prolongé jusqu'à 4 h mais la microstructure obtenue reste bien moins homogène que celle de l'échantillon provenant de la réaction.

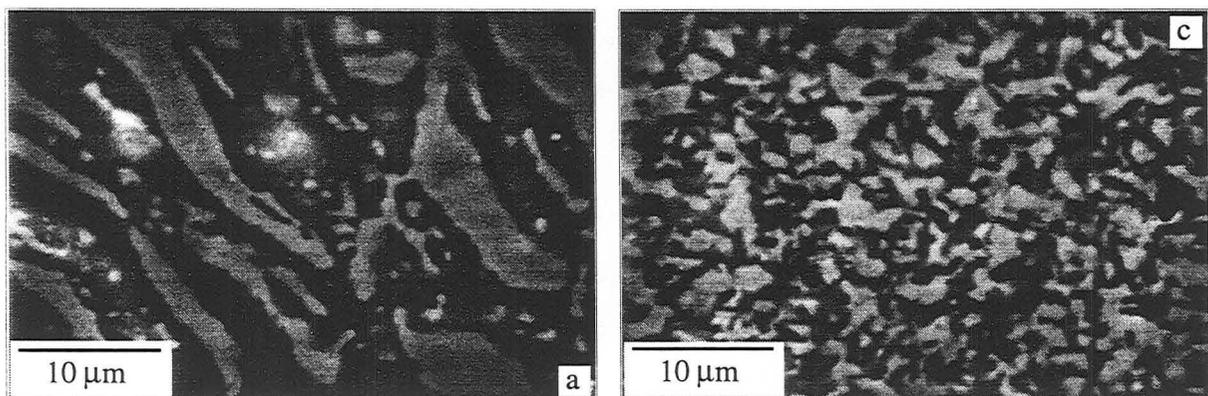


Fig. 24 : Micrographies M.E.B. de composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr 36 % d'origine broyage direct 2h (a) et broyage réactif 4h (c).

Il reste que le broyage réactif conduit ultérieurement à des matériaux aux microstructures homogènes et permet un meilleur contrôle de la composition chimique finale avec moins de contamination.

### 3. Les composites alumine-chrome par "voie humide"

La "voie humide" a été choisie pour les composites alumine-chrome de préférence aux alumine-fer, afin d'éviter les risques d'une trop importante oxydation de la phase métallique lorsque les poudres sont dispersées dans le solvant aqueux. Après une optimisation des conditions de cette opération, les produits, mis en forme par filtre-pressage, seront densifiés par pressage à chaud et comparés aux composites élaborés par voie sèche.

#### a. Mise en suspension des poudres

Les mesures de potentiel zéta permettent de déterminer l'influence de plusieurs facteurs propres au broyage ou aux conditions de mise en suspension des poudres.

-Influence du broyage : Les courbes  $\zeta = f(\text{pH})$  à force ionique égale à  $10^{-2}$  M sont très différentes les unes des autres. Les variations résident non seulement dans le changement de la valeur du point isoélectrique qui passe de 7 à 9 mais aussi dans l'amplitude du potentiel  $\zeta$  en milieu acide (cf fig. 25a) puisque le palier qui apparaît dans cette zone est à une valeur d'environ 25 mV pour l'alumine commerciale et à 55 mV pour l'alumine broyée.

-Influence de la nature du broyage : Les résultats obtenus pour les potentiels  $\zeta$  sont identiques (cf fig. 25b). Les deux courbes sont quasiment superposables (même point isoélectrique, même amplitude) : les surfaces des deux poudres composites ne semblent posséder que de faibles différences entre elles.

-Influence de la quantité de métal : Les trois courbes  $\zeta = f(\text{pH})$  sont très proches les unes des autres et sont à comparer sur la fig. 25c avec la courbe concernant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seule dispersée dans une solution de même force ionique.

L'évolution des courbes dans le faisceau est continue avec la variation de quantité de phase métallique.

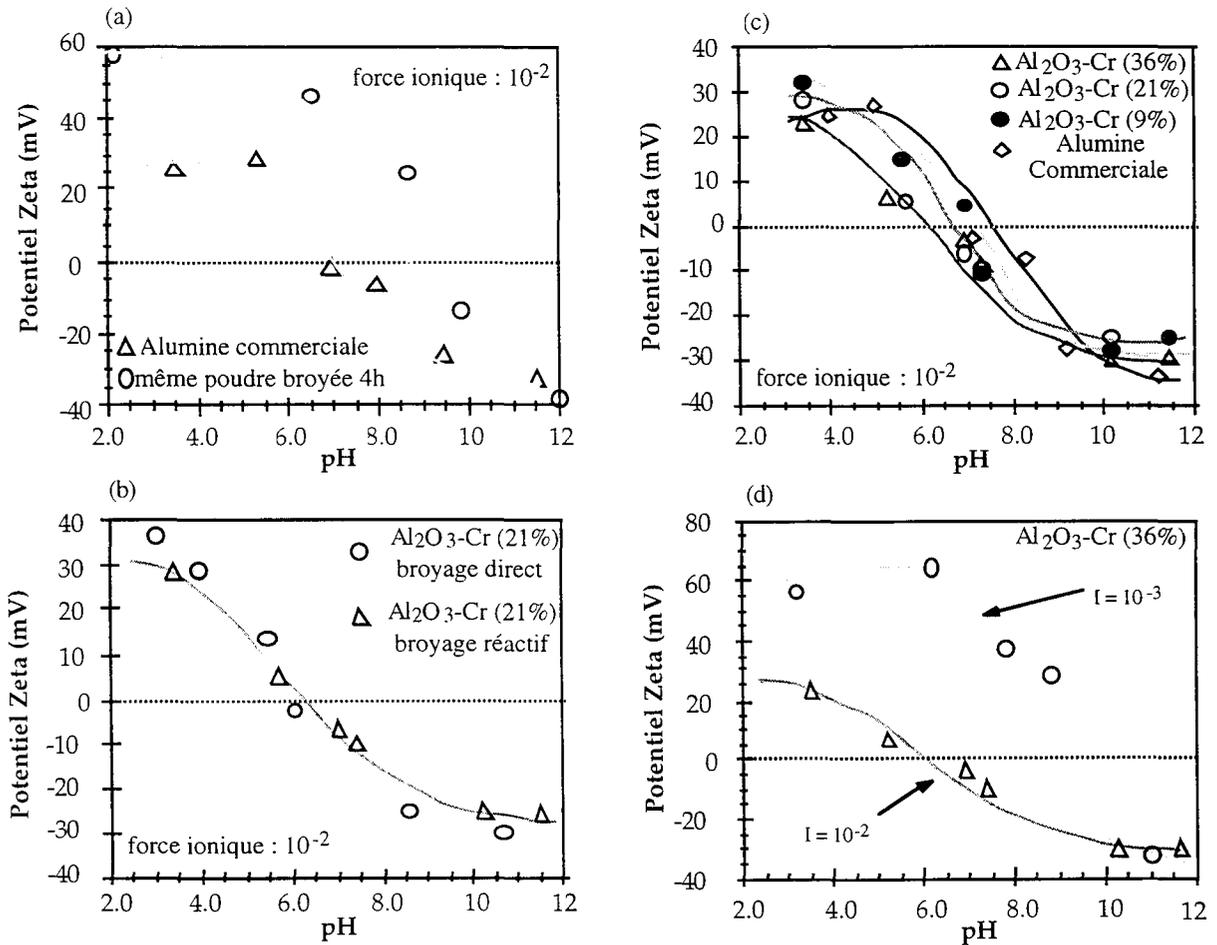


Fig. 25 : Courbes  $\zeta = f(\text{pH})$  pour différentes poudres (a) : influence du broyage, (b) : influence de la nature du broyage, (c) : influence de la teneur en phase métal et (d) : influence de la force ionique.

-Influence de la force ionique : La force ionique est un des paramètres qui influent le plus fortement sur les valeurs du potentiel  $\zeta$ . En effet, la quantité d'ions présents dans la solution de dispersion est un facteur environnemental important pour la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion électrostatique.

L'effet de ce paramètre est incontestable sur les valeurs de  $\zeta$  en fonction du pH sur une même poudre, mais il est aussi visible simplement au niveau de la stabilité de la suspension. Les mesures de potentiel ont été réalisées sur une poudre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr 36 % vol. broyée réactivement avec deux forces ioniques  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  M. Les deux courbes sont représentées sur la figure 25d. Elles possèdent une grande différence de par l'amplitude des valeurs :

$$\begin{array}{ll} 10^{-2} \text{ M} & -30 \text{ mV} < \zeta < 25 \text{ mV} \\ 10^{-3} \text{ M} & -35 \text{ mV} < \zeta < 60 \text{ mV} \end{array}$$

ainsi que la position du point de charge nulle qui se trouve être déplacé vers des pH plus élevés lorsque la force ionique diminue. Aux pH basiques ( $> 10$ ), les 2 courbes se rejoignent.

Des zones intéressantes de pH voisins de 6 sont mises en évidence, avec des valeurs de potentiel  $\zeta$  supérieures à 60 mV, donc caractéristiques de suspensions stables.

Des dosages acide-base effectués sur les dispersions des poudres composites et des analyses chimiques des surnageants rendent compte du passage en solution d'ions  $Al^{3+}$  et/ou  $Cr^{3+}$  en milieu acide ou basique (23). Les poudres composites semblent se comporter comme des poudres oxydes pures quand le pH de la suspension aqueuse est compris entre 5 et 9. Au delà de ces valeurs, des réactions chimiques parasites viennent perturber la stabilité de la suspension. La mise en suspension des poudres composites alumine-chrome doit donc être réalisée dans l'eau à un pH proche de la neutralité. L'eau distillée avec une faible force ionique et un pH voisin de 6 semble convenir.

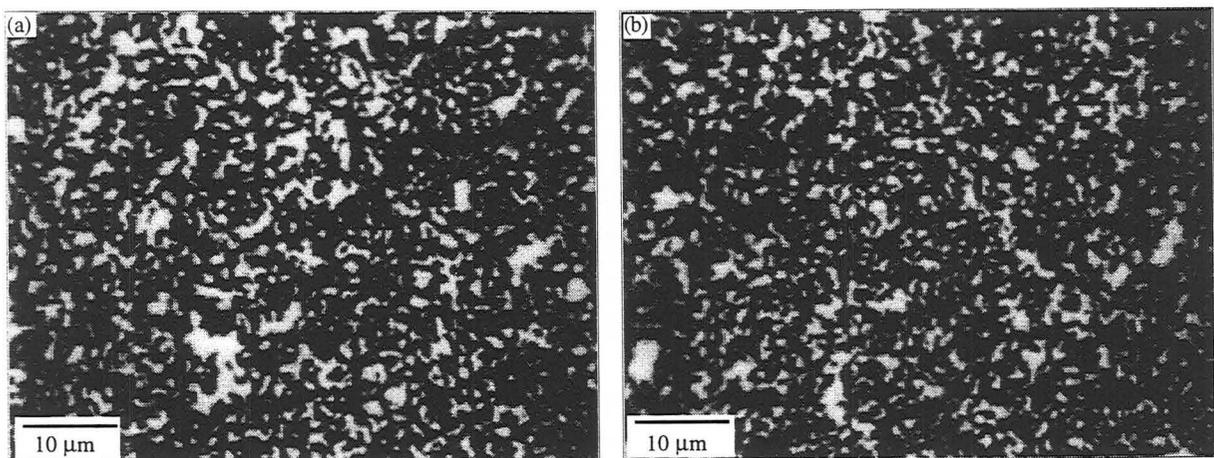
### b. Caractérisation des échantillons obtenus

Les composites ainsi élaborés possèdent une densité relative supérieure à 95 % (pour les composés frittés à 1300 et 1400°C) et les microstructures, présentées à la figure 26, diffèrent suivant la composition et la température du palier de frittage atteinte.

En comparant les deux micrographies des figures 26a et 26b, on s'aperçoit qu'il y a peu de différences entre les deux échantillons de même composition provenant de la voie sèche et de la voie humide. La distribution de la phase métallique du dernier semble plus homogène et la taille moyenne des plages de métal, plus faible.

Lorsqu'on abaisse la température du palier de frittage de 1400 à 1300°C, la densification est toujours correcte ( $d_{rel} \approx 94 \% d_{th.}$ ) et on observe une microstructure, montrée à la figure 26c, comparable aux précédentes. Seule la taille moyenne des inclusions ductiles varie et diminue légèrement.

Un dernier essai de frittage, concernant un composite à 21% de chrome, est effectué. La température de palier est fixée à 1250°C et conduit alors à un massif avec 9-11% de porosités (de plusieurs microns en taille). Cette dernière microstructure est présentée à la figure 26d.



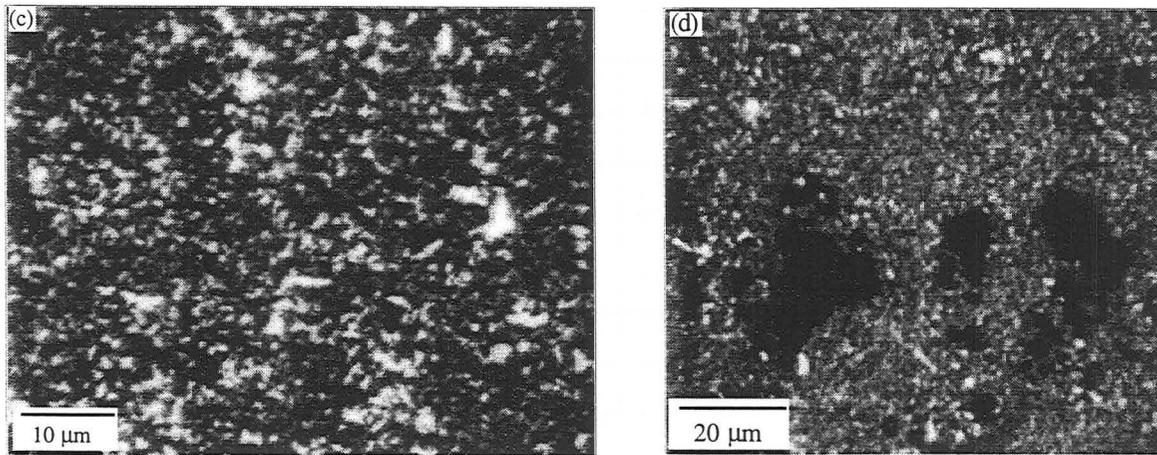


Fig. 26 : Microstructures des composés filtre-pressés :

- (a) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(36% Cr) voie sèche 1400°C, (b) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(36% Cr) voie humide 1400°C,  
 (c) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(36% Cr) voie humide 1300°C et (d) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(21% Cr) voie humide 1250°C

Les premiers résultats obtenus sont encourageants puisqu'en employant cette voie d'élaboration, la température de frittage peut être abaissée d'une centaine de degrés sans altérer la bonne densification des matériaux. Les microstructures formées paraissent plus homogènes et fines que celles obtenues par voie sèche. L'élimination du liant organique est réalisée sans problème.

#### 4. Autres compositions

Afin de modifier la nature de l'interface céramique/métal, des essais ont été réalisés avec des métaux autres que le fer et le chrome. En effet les caractères intrinsèques chimiques et mécaniques du métal associé à l'alumine jouent un rôle primordial dans les microstructures et les propriétés du composite. D'autres métaux avec des points de fusion, des caractéristiques mécaniques, des coefficients de dilatation différents, ont ainsi été, de la même façon, combinés à l'alumine.

Le tableau 4 regroupe les caractéristiques principales de ces différents métaux ainsi que la teneur en phase métallique dans les composites obtenus et la température de frittage.

En aucun cas lors du frittage, nous n'avons cherché la formation d'une phase liquide et c'est pourquoi les températures de consolidation pour les systèmes concernant le nickel et le manganèse ont été limitées respectivement à 1320 et 1220°C

Tous les massifs obtenus, excepté  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mn, ont une densité relative élevée. En effet, à 1220 °C pour ce composé, la matrice d'alumine densifie peu, la porosité ayant du mal à s'éliminer : cet échantillon est dense à 80-85% en final. Aucune mesure mécanique n'a donc été faite à partir de cette composition.

	T fusion (°C)	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	Observations	Pour le composite obtenu	
				% vol. de métal	T frittage (°C)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2050	6	réfractarité	-	1400
Fe	1535	11	ductilité	36	1400
Cr	1863	6,2	résistance à l'oxydation	36	1400
Nb	2470	7,9	réfractarité	35	1400
V	1910	10,9	faible densité	29	1400
Ni	1453	13,3	forte diffusion	21	1320
Mo	2620	4,5	réfractarité faible $\alpha$	28	1400
Mn	1260	21,7	fort $\alpha$	31	1220

Tab. 4 : Caractéristiques principales des constituants et des composites alumine/métal obtenus.

Comme attendu, les tailles et les morphologies des plages métalliques sont différentes selon les métaux considérés (fig. 27)<sup>(24)</sup>.

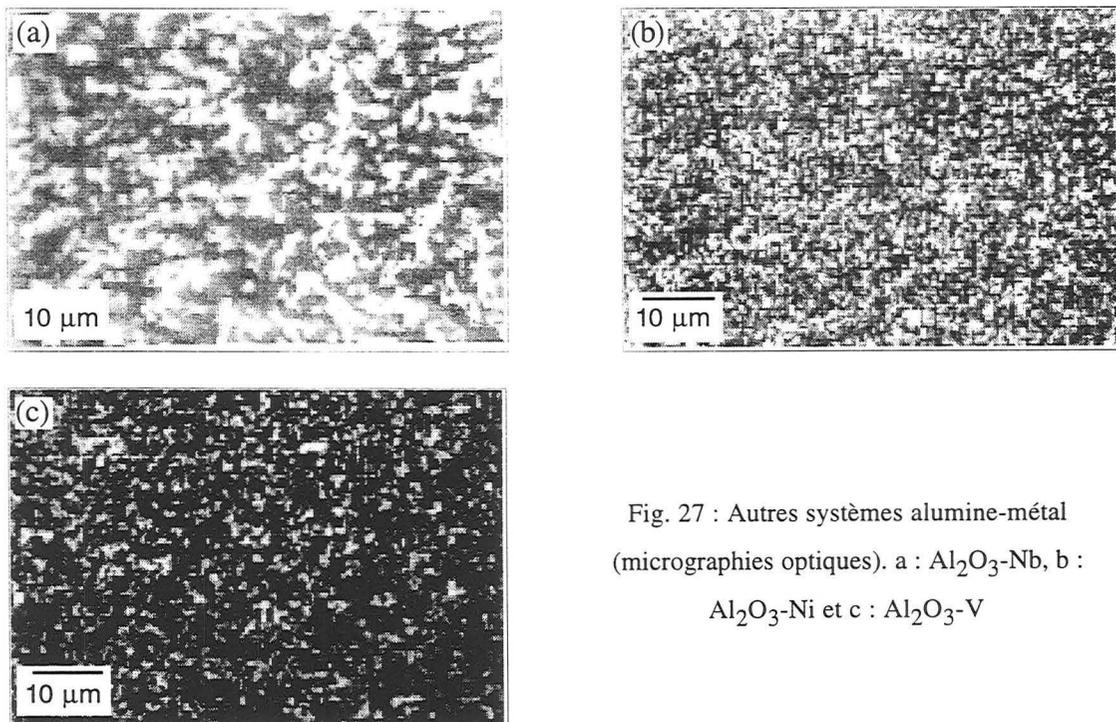


Fig. 27 : Autres systèmes alumine-métal (micrographies optiques). a :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nb, b :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni et c :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -V

Ces différences, qui sont visibles au niveau des propriétés mécaniques lorsqu'elles sont mesurées (cf. chapitre IV ci-après), doivent être corrélées aux propriétés intrinsèques des métaux et de l'interface alumine/métal.

## D. CONCLUSION

Des composites cermets alumine-fer ont été élaborés par pressage à chaud de poudres nanocomposites obtenues par mécanosynthèse. Les matériaux denses se décrivent comme une matrice d'alumine contenant une dispersion homogène de plages métalliques aussi bien micrométriques que nanométriques. A teneur en fer élevée (36 % vol.), de nombreuses ramifications de métal sont visibles. De très faibles différences au niveau de la morphologie et de l'interface céramique/métal existent entre les composites à faible et à forte teneur en phase ductile. Lorsque le pourcentage de métal augmente (de 12 à 36 % vol. de fer), les inclusions métalliques gardent la même morphologie mais voient leurs tailles croître, entraînant ainsi l'apparition de plages métalliques ramifiées. Cette morphologie complexe est confirmée par les mesures de conductivité qui permettent l'estimation du seuil de percolation à 19% pour alumine-fer.

Deux voies distinctes peuvent être empruntées pour réaliser les composites alumine-chrome : la voie sèche, identique à celle utilisée pour les composites alumine-fer et la voie humide en passant par une dispersion suivie d'un filtre pressage. Pour ce dernier procédé, les propriétés de surface de poudres élaborées par mécanosynthèse ont été étudiées. L'influence de facteurs comme la nature du broyage ou la composition du produit sur le potentiel de surface est mise en évidence. Le comportement de la poudre composite  $Al_2O_3$ -Cr en milieu acide et basique est évoqué.

La meilleure connaissance des mécanismes présents en surface lors de la dispersion des poudres dans l'eau a deux buts principaux : tout d'abord, caractériser ces poudres composites mal connues par rapport à des poudres d'oxyde très fréquemment étudiées et dans un second temps, pouvoir déduire les conditions optimales de mise en suspension des poudres afin d'utiliser de façon plus efficace des méthodes de mise en forme en voie humide.

Les microstructures des composites alumine-chrome par voie sèche sont très voisines de celles des alumine-fer avec seulement une différence au niveau de la taille. Le seuil de percolation est, dans ce cas-là, estimé à 7% en volume de chrome. Cette valeur, très basse, peut s'expliquer par la présence de plages métalliques de sections faibles reliées par de nombreuses interconnexions.

La voie humide, quant à elle, permet la densification d'échantillons à des températures sensiblement inférieures. Les composites obtenus paraissent, du point de vue microstructural, plus homogènes et la taille moyenne des inclusions de chrome est abaissée. L'influence du choix du procédé sur les caractéristiques mécaniques comme la dureté ou la ténacité sera abordée au chapitre IV.

**Références :**

- (1). J.F. Baumard, J. Am. Cer. Soc., 73, (1990), 2552
- (2). M. Aoki, T.A. Ring and J.S. Haggerty, "Analysis and modeling of the ultrasonic dispersion technique", Advanced Ceramic Materials, vol. 2, n°3A (1987) 209-12
- (3). P. Gil, M. Almeida and H.M.M. Diz, "Effect of powder conditioning on rheological behaviour of alumina. Part I : Variation in suspension pH", British Ceramic Transactions vol. 95, n°6 (1996) 254-257,
- (4). R. Moreno and G. Cordoba, "Oil dispersion of alumina for tape casting", R&D review, vol. 74, n°7, 1995
- (5). Z.Z. Zhang, D.L. Sparks and N.C. Scrivner, "Characterization and modeling of the Al-Oxide/Aqueous solution interface. I. Measurement of electrostatic potential at the origin of the diffuse layer using negative adsorption of Na<sup>+</sup> ions", Journ. Colloid and Interface Science, vol. 162, (1994) 244-251
- (6). Y. Hirata, "Theoretical aspects of colloidal processing : Review paper", Ceramics International 23 (1997) 93-98
- (7). G.D. Parfitt, "The dispersion of powders in liquids. An introduction", Powder Technology 17 (1977) 157-62
- (8). C. Bernhardt, "Preparations of suspensions for particle size analysis, methodical recommendations, liquids and dispersing agents", Advances in colloid and interface science 29 (1988) 79-139
- (9). R. Sprycha, "Electrical double layer at alumina/electrolyte interface : I. Surface charge and zeta potential", Journ. Colloid and Interface Science, vol. 127, n°1, (1989) 1-11
- (10). R. Sprycha, "Electrical double layer at alumina/electrolyte interface : II. Adsorption of supporting electrolyte ions", Journ. Colloid and Interface Science, vol. 127, n°1, (1989) 12-25
- (11). L.K. Koopal, W.H. Van Riemsdijk and M.G. Roffey, "Surface ionization and complexation models : a comparison of methods for determining model parameters", Journ. Colloid and Interface Science, vol. 118, n°1, (1987) 117-136
- (12). B.V. Deryaguin & L.D. Landau, Acta Physicochim., 14, (1941), 633
- (13). E.J. Verwey & J.T.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948
- (14). S. Usui and E. Barouch, "Effect of adsorbed layers on the Van der Waals interaction between particles and bubbles in aqueous media", Journ. Colloid and Interface Science, vol. 137, n°1, (1990) 281-288
- (15). E. Papirer, J.M. Perrin, B. Siffert and G. Philiponneau, "Surface characteristics of aluminas in relation with polymer adsorption", Journ. Colloid and Interface Science, vol. 144, n°1, (1991) 263-270
- (16). F.F. Lange & K.T. Miller, "Pressure filtration : kinetics and mechanics", Am. Ceram. Soc. Bull., 66, (1987), 1498
- (17). A.G. Haerle and R.A. Haber, "Experimental evaluation of a new flocculation-filtration model for ceramic shape forming processes", J. Am. Ceram. Soc. 79 (9) 2385-96 (1996)
- (18). R. Kohle, C.Y. Hui, E. Ustundag, S.L. Sass, "Residual thermal stresses and calculation of the critical metal particle size for interfacial crack extension in metal-ceramic matrix composites", Act. Mater., 44, (1996), 279-87

- (19). S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys., 45, (1973), 574
- (20). R. Zallen, "The physics of amorphous solids", Wiley, New-York, (1983)
- (21). F. Lux, "Review : models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials", J. Mat. Sci., 28, (1993), 285-301
- (22). S.I. Lee, Y. Song, T.W. Noh, X.D. Chen, J.R. Gaines, " Experimental observation of nonuniversal behavior of the conductivity exponent for three-dimensional continuum percolation systems", Phys. Rev. B, 34, (1986), 6719-24
- (23). J.L. Guichard, A. Mocellin, M.O. Simonnot, J.F. Rémy, M. Sardin, "Surface properties of mechanosynthesized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr nanocomposite powders", Powder Technology, soumise
- (24). J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin, "Mécanosynthèse et élaboration de cermets alumine-métal", Matériaux & Techniques, 9-10, (1997), 21-25







## CHAPITRE III : EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE LORS DE TRAITEMENTS À HAUTE TEMPÉRATURE

### A. INTRODUCTION ET RAPPELS

L'obtention de matériaux massifs à partir de produits pulvérulents passe le plus souvent, comme nous l'avons vu précédemment, par un traitement thermique. Lors de celui-ci, dans notre cas, la microstructure à l'échelle nanométrique des poudres évolue pour devenir micrométrique dans le matériau dense final. Le contrôle de la taille des grains ou des inclusions de la seconde phase d'une microstructure est un moyen de modifier les propriétés du matériau correspondant. Il est donc intéressant d'étudier ce changement d'échelle nano-micro en analysant la mise en place de la microstructure à travers les **mécanismes** de densification et de croissance des différentes phases en présence.

C'est dans ce but que les cinétiques de frittage des poudres alumine-fer complètement réagies sont caractérisées par des essais de consolidation à différentes températures. L'évolution de la microstructure sera observée et les caractéristiques mesurées du massif y seront reliées.

Les changements morphologiques de microstructures seront observés sur des échantillons denses soumis à traitement thermique. Des recuits isothermes et isochrones sur différentes compositions  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  seront analysés. Les cinétiques de croissance seront évaluées aux fins de comparaisons entre les différents systèmes. Des éléments d'interprétation quant aux mécanismes mis en jeu lors des recuits seront proposés et mis en relation avec la formation de la microstructure initiale.

Enfin, le frittage de poudres réactives dans le système alumine-chrome sera étudié. L'influence du temps de broyage et du cycle de pressage sera mise en évidence. Le contrôle de la densité et de l'homogénéité de la structure passe par la maîtrise de la réactivité des poudres à la sortie du broyeur et des procédures de mise en forme-densification.

Les poudres difficiles à fritter peuvent être consolidées par pressage à chaud. La pression permet d'employer des températures plus basses que pour le frittage classique. Tout cela rend possible la réduction de la croissance des grains et évite les croissances exagérées<sup>(1-3)</sup>. Quand la pression est appliquée pour la première fois, les contacts entre les particules sont faibles et la

pression effective est suffisante pour entraîner instantanément le réarrangement des grains et la déformation de la phase la plus plastique dans la zone de contact.

On peut, à partir de là, diviser la densification en deux étapes. Pendant la première, les particules individuelles peuvent encore être distinguées. La densification est déterminée par la déformation des contacts entre particules, déformation causée localement par l'action de la pression effective sur la surface de contact. Pendant la seconde période, à une densité relative d'environ 90 %, le produit est souvent décrit comme un matériau homogène contenant des porosités isolées. Dans ce cas, la pression effective est proche de la pression appliquée et seuls les gaz emprisonnés dans les pores empêchent l'obtention de la densité théorique <sup>(1)</sup>.

Lors d'un traitement thermique qui entraîne une densification ou un recuit, la microstructure du matériau évolue afin de tendre vers un état d'énergie moindre. Ces changements microstructuraux sont motivés par la réduction de l'énergie d'interface gouvernée par un transport de matière des éléments présents <sup>(4)</sup>.

La loi cinétique d'une croissance granulaire ou inclusionnaire normale pour une phase est donnée par la relation :

$$D^n - D_0^n = Kt \quad (1)$$

où  $D$  est la taille des inclusions au temps  $t$ ,  $D_0$  est leur taille initiale,  $K$  est la constante de vitesse dépendant de la température et  $n$ , un exposant phénoménologique. On admet généralement qu'une valeur  $n=4$  correspond à un mécanisme de transport de matière contrôlé par diffusion le long des interfaces, et par diffusion dans la masse si  $n=3$ . On peut également déterminer l'énergie d'activation du phénomène qui régit la croissance.  $K$  suit une loi d'Arrhénius de la forme  $(A/T) \exp(-Q/kT)$ , où  $A$  représente différents paramètres physiques et microstructuraux qui ne dépendent pas de la température et  $Q$  représente l'énergie d'activation apparente.

Dans notre cas, les matériaux composites sont constitués d'au moins deux phases. Dans la littérature, deux types de matériaux biphasés sont étudiés <sup>(5-14)</sup>. Le premier concerne les matériaux avec une phase majoritaire et une seconde phase dispersée en faible fraction volumique <sup>(5-9)</sup>. Cette seconde phase est essentiellement ajoutée pour inhiber la croissance de grains matriciels. Le second type de matériaux biphasés <sup>(10-14)</sup> regroupe les systèmes où la seconde phase est amenée initialement dans le but d'améliorer une ou plusieurs propriétés de la matrice originelle (par ex : WC/Co, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al <sup>(15)</sup> : plus tenace, plus résistant à la flexion et aux chocs thermiques que l'alumine pure).

Dans ces matériaux, les deux phases sont susceptibles d'évoluer lors de traitements thermiques. Leur croissance est couplée <sup>(10)</sup> et l'évolution de l'une dépend de l'évolution de l'autre. Cette dépendance réside dans l'interaction des différentes composantes de la microstructure. En effet, les phases, les joints de grains, et les interphases sont topologiquement

reliés, et peuvent être considérés comme des chemins potentiels pour la diffusion. Ainsi lorsqu'une des composantes est modifiée, les autres le sont aussi et il s'opère un changement global dans la microstructure du système.

## B. CAS GÉNÉRAL D'UN SYSTÈME À DEUX PHASES MUTUELLEMENT INSOLUBLES

Très peu d'études ont été faites sur des matériaux composites à deux phases différentes comme un métal et un oxyde. Seuls les carbures cémentés ont reçu plus d'attention (16). Les travaux correspondants semblent n'avoir qu'une utilité relative pour les cas de systèmes étudiés ici, car on peut considérer que dans ces derniers, les phases en présence sont mutuellement insolubles, alors que la mise en solution et le transport de la phase carbure dans le liant métallique joue un rôle essentiel dans le frittage et l'évolution des microstructures dans les matériaux de type WC-Co.

Outre les systèmes considérés dans cette étude, les réflexions suivantes peuvent correspondre à des combinaisons comme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , -TiN, -SiC,... L'alumine, phase majoritaire, sera caractérisée par la taille de ses grains ( $d_A$ ) ou son "libre parcours moyen" ( $l_A$ ). Le métal quant à lui, sera paramétré par le libre parcours moyen ( $l_M$ ) qui sera considéré équivalent à ( $d_M$ ) pour les compositions à faible teneur en seconde phase, et par son nombre de particules connexes (C). La porosité est négligée pour l'étude de l'évolution de la microstructure en cours de recuit.

A partir de ces considérations, essayons de recenser les différents micromécanismes qui peuvent intervenir, les différentes forces motrices qui peuvent les entraîner et les différents modes de transport associés. L'évolution de la microstructure est causée par l'énergie des joints de grains de l'alumine ( $\gamma_A$ ) et l'énergie d'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Métal}$  ( $\gamma_{A/M}$ ) qui dépend de la structure et de la composition des deux phases. L'énergie concernant les joints de grains du métal est négligée car il est probable que la diffusion en volume du métal soit nettement supérieure à sa diffusion aux joints de grains.

On peut donc en déduire les modes de transport a priori disponibles : diffusion de l'alumine  $D_{A(j)}$  et du métal  $D_{M(j)}$  aux joints de grains de l'alumine, la diffusion en volume du métal  $D_{M(v)}$  et la diffusion aux interfaces que l'on peut simplifier par un coefficient de diffusion effectif  $D_{A/M}$ . Ces modes de transport conduisent a priori à une liste de cinq micromécanismes plausibles. D'un côté, la croissance des grains d'alumine ❶ et la coalescence du métal ❷ (dispersé ou connecté), toutes deux motivées par  $\gamma_A$ . Et de l'autre côté, amenés par  $\gamma_{A/M}$ , la mise à l'équilibre local ❸, la globularisation par instabilité capillaire ❹ et le mûrissement d'Ostwald du métal ❺. Il ne faut pas oublier de citer aussi la croissance des grains de métal qui sera, à l'aide d'hypothèses vérifiées ultérieurement, négligée dans le cas présent.

Au-dessus du seuil de percolation, les plages métalliques sont fortement ramifiées et à haute température, les particules peuvent avoir tendance à se globulariser afin de réduire leur énergie de surface comme le montre la figure 1 : c'est l'**instabilité capillaire**. Ainsi, les inclusions vont se regrouper sur elles-mêmes et peuvent entraîner, dans leur voisinage, l'apparition de particules de taille plus faible par rupture des conduits ou canaux qui les constituent <sup>(17-18)</sup>. Lors de cette évolution, l'aire totale de la phase métallique est constante mais, le nombre de particules augmentant, l'aire moyenne apparaît décroître au cours du temps.

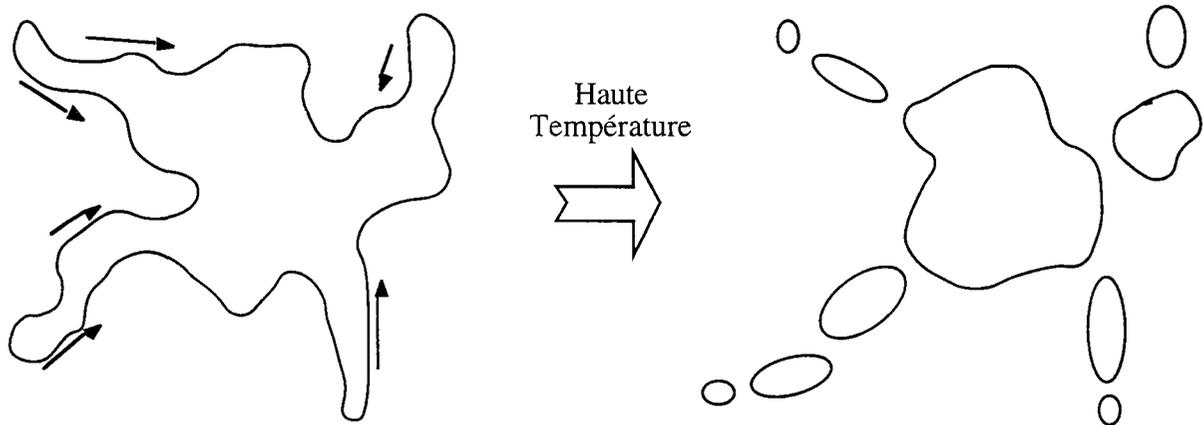


Fig. 1 : Schématisation des effets de l'instabilité capillaire sur la morphologie des plages de métal de nos échantillons

Un autre mécanisme peut aussi conduire à des changements de forme plus ou moins localisés. En effet, lorsque la phase dispersée (pour nous le métal) mouille mal la matrice, l'évolution de l'angle de raccordement des deux phases vers une configuration plus proche de l'**équilibre local** va provoquer la régularisation de la forme des inclusions (cf. schéma figure 2).

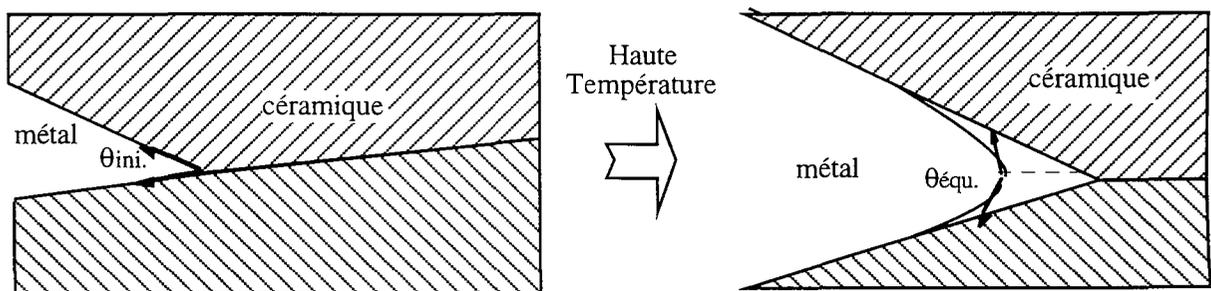


Fig. 2 : Régularisation de l'angle de raccordement des deux phases

De par ce changement de morphologie, les plages métalliques sont considérées, au bout d'un certain temps, comme inclusions isolées. Dans ce cas là, on revient à un simple système biphasé où la croissance des deux phases est couplée. La vitesse à laquelle la phase la plus lente, soit se dissout par un processus de **mûrissement d'Ostwald** (fig. 3b), soit est entraînée par

les joints de grains pour former par **coalescence** un regroupement aux jonctions multiples (fig. 3a) va contrôler l'évolution de la microstructure.

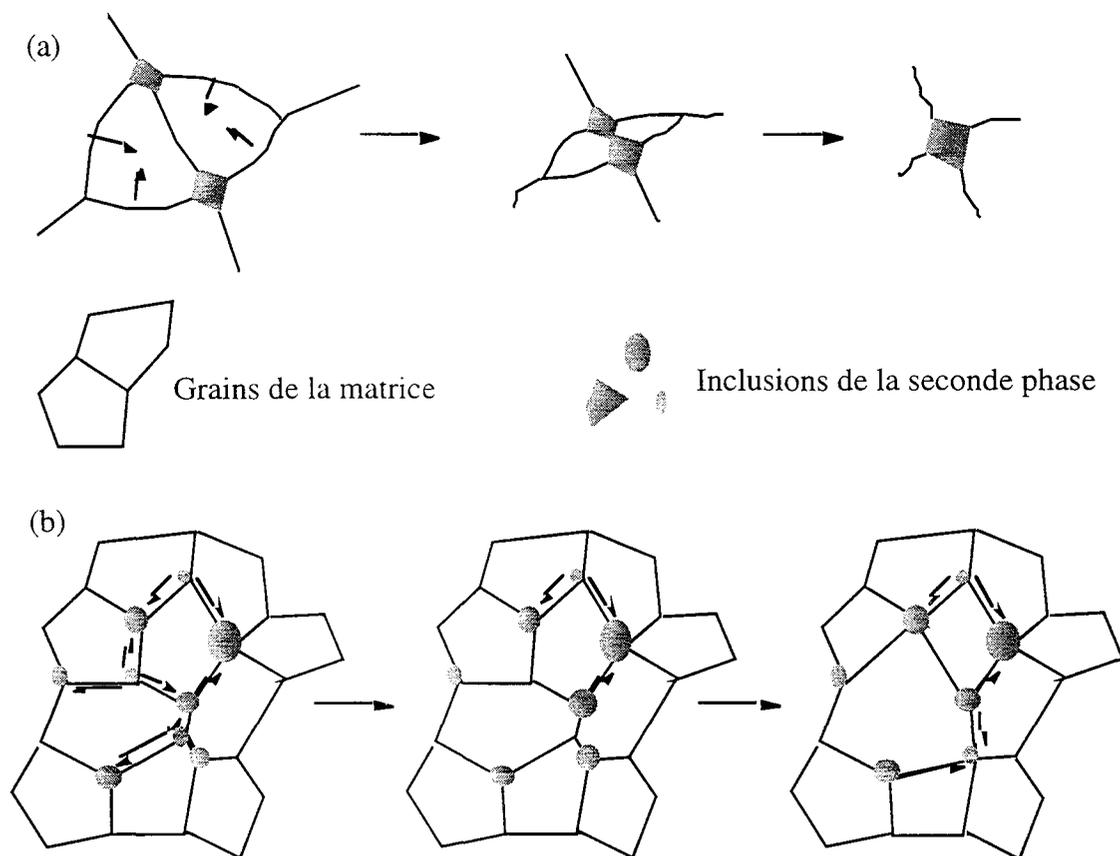


Fig. 3 : Schémas des processus de coalescence (a) et de mûrissement d'Ostwald (b).

Chacun des mécanismes qui viennent d'être rappelés, peut être associé à un ou plusieurs modes de transport. Le tableau 1 résume les différentes combinaisons possibles.

① Croiss. grains Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Diffusion Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aux joints de grains D <sub>A(j)</sub>	Diffusion en volume du métal D <sub>M(v)</sub>	Diffusion aux interfaces D <sub>A/M</sub>
② Coalescence métal	-	Diffusion en volume du métal D <sub>M(v)</sub>	Diffusion aux interfaces D <sub>A/M</sub>
③ Mise à l'équilibre	-	Diffusion en volume du métal D <sub>M(v)</sub>	Diffusion aux interfaces D <sub>A/M</sub>
④ Instabilité capillaire	-	Diffusion en volume du métal D <sub>M(v)</sub>	Diffusion aux interfaces D <sub>A/M</sub>
⑤ Mûriss <sup>t</sup> Ostwald	Diffusion du métal aux joints de grains D <sub>M(j)</sub>	-	-

Tab. 1 : Modes de transport associés aux micromécanismes.

Certains phénomènes peuvent aussi être reliés ou combinés, comme ❶ et ❷ puisque la croissance des grains d'alumine va automatiquement entraîner le déplacement des joints de grains de l'alumine et l'épinglage des petites inclusions métalliques qui coalesceront une fois en contact. ❶ et ❺ peuvent être corrélés mais vu qu'il est difficile d'imaginer sous quelle forme le métal peut diffuser aux joints de grains d'alumine, il apparaît que le mûrissement d'Ostwald n'intervienne que très peu et dans tous les cas, après de longs temps de maintien à haute température. Enfin, par diffusion en volume du métal et de toutes les espèces aux interfaces, ❷, ❸ et ❹ peuvent intervenir simultanément.

Il est intéressant de regarder comment doivent évoluer les différents paramètres mesurables suivant les mécanismes passés en revue. Le tableau 2 donne des informations d'ordre qualitatif à ce sujet.

	❶	❷	❸	❹	❺
$d_A$	↗	↗	-	-	(↗)
$l_A$	-	(↗)	(↗)	(↗)	-
$l_{M(\text{disp})}$	-	(↗)	-	-	↗
$l_{M(\text{conn})}$	-	(↘)	-	↘	-
C	-	↘	-	↗	↘

Tab. 2 : Influence des mécanismes de croissance sur les différents paramètres des phases

↗ correspond à une augmentation du paramètre, ↘ à une diminution et - à une absence d'influence. Les tendances données entre parenthèses sont estimées.

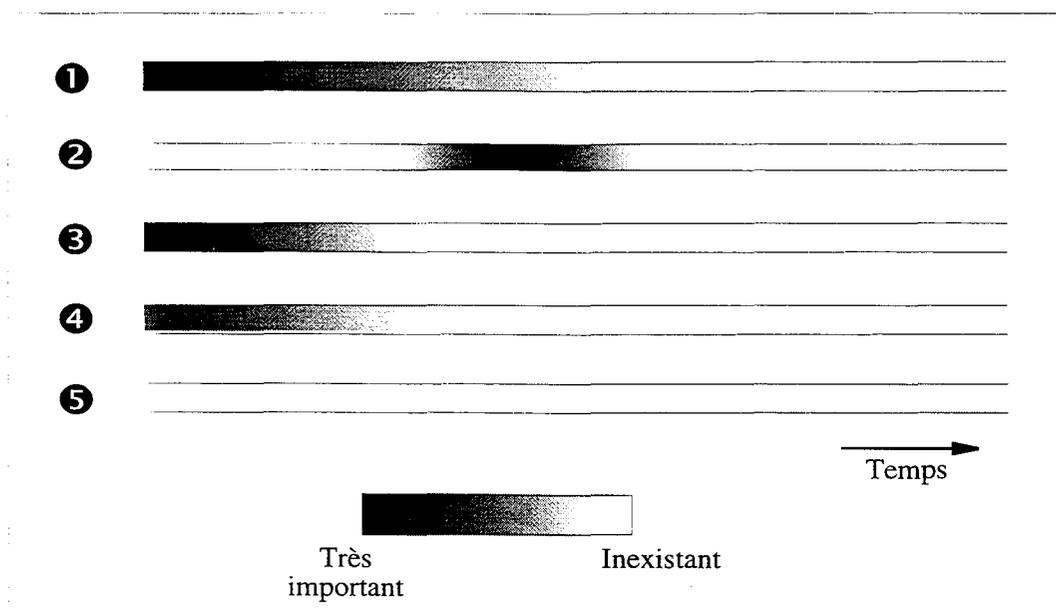


Fig. 4 : Emplacement dans le temps et importance de chaque mécanisme

La figure 4 rend compte de l'importance probable de chaque mécanisme avec le temps. Chronologiquement, interviendrait très vite la croissance de grains d'alumine qui s'estompe lorsque  $d_A \approx l_A$ . La mise à l'équilibre local, phénomène très rapide, et la globularisation, caractérisée par de faibles distances de diffusion du métal dans le métal, prennent place également dans les débuts du recuit. Puis, une fois que le diamètre des grains d'alumine est notablement plus important que celui des inclusions métalliques, celles-ci sont épinglées et se déplacent jusqu'à la rencontre avec une autre plage de métal avec laquelle coalescer. Enfin, à long terme, les inclusions de métal peuvent continuer de croître lentement par mûrissement d'Ostwald. La vitesse est alors très faible car les distances de diffusion dans l'alumine sont longues. A aucun instant, on ne peut considérer qu'un mécanisme intervient seul, ce qui rend d'autant plus délicate toute analyse et confirmation expérimentales.

D'après ce recensement de principe des différents micromécanismes envisageables, on peut scénariser l'évolution de la microstructure lors du frittage et du recuit prolongé. Initialement on a une répartition statistique des deux phases sous forme de cristallites de même taille (5-20 nm). Les petits grains voisins vont donc fortement interagir entre eux en coalesçant. Rapidement, des inclusions vont croître plus vite que d'autres et entraîner ainsi une disparité dans les tailles de particules (cf. figure 5).

Suivant la teneur en phase métallique, on peut considérer que la phase ductile initiale est dispersée et inclusionnaire ou bien déjà reliée plus ou moins par des ponts ou filaments. Ces derniers peuvent dans un premier temps être scindés localement en petits globules isolés puis être ensuite entraînés par les joints de grains de la matrice alumineuse. Et ainsi, dans un second temps on voit, sur le schéma présenté en figure 5, que les petites inclusions vont disparaître au profit des plus grosses (la densité de particules métalliques décroît fortement avec la température) et assez rapidement. on obtient des plages métalliques d'autant plus ramifiées que la teneur en métal est élevée.

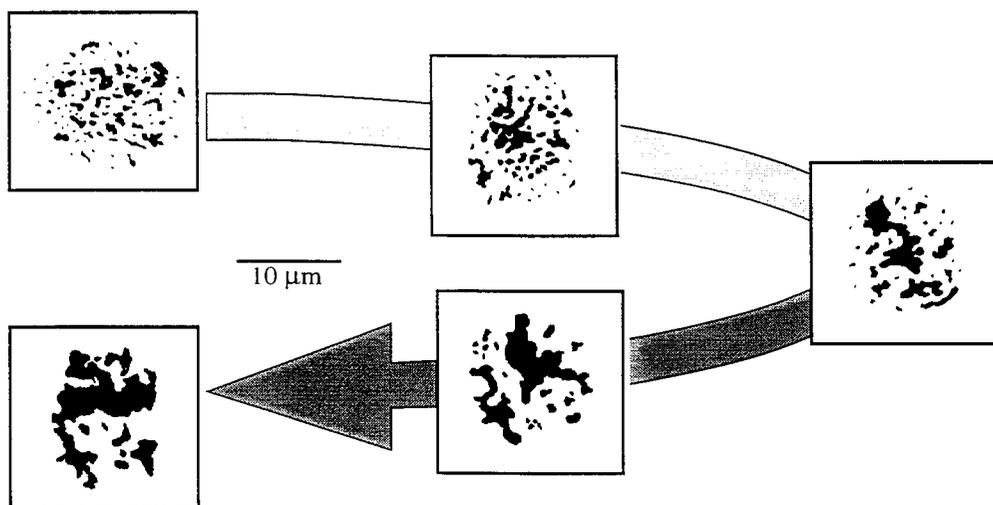


Fig. 5 : Schéma de croissance des plages métalliques depuis la poudre jusqu'au matériau massif.

## C. FORMATION DE LA MICROSTRUCTURE À PARTIR DE POUDRES AYANT RÉAGI

### 1. Consolidation à différentes températures : système alumine-fer

La figure 6 présente les courbes de retrait des échantillons lors du traitement de consolidation. La poudre pressée étant identique pour les 5 essais, les premières portions des courbes sont confondues et attestent d'une bonne reproductibilité de l'étape de densification par réarrangement des particules de départ.

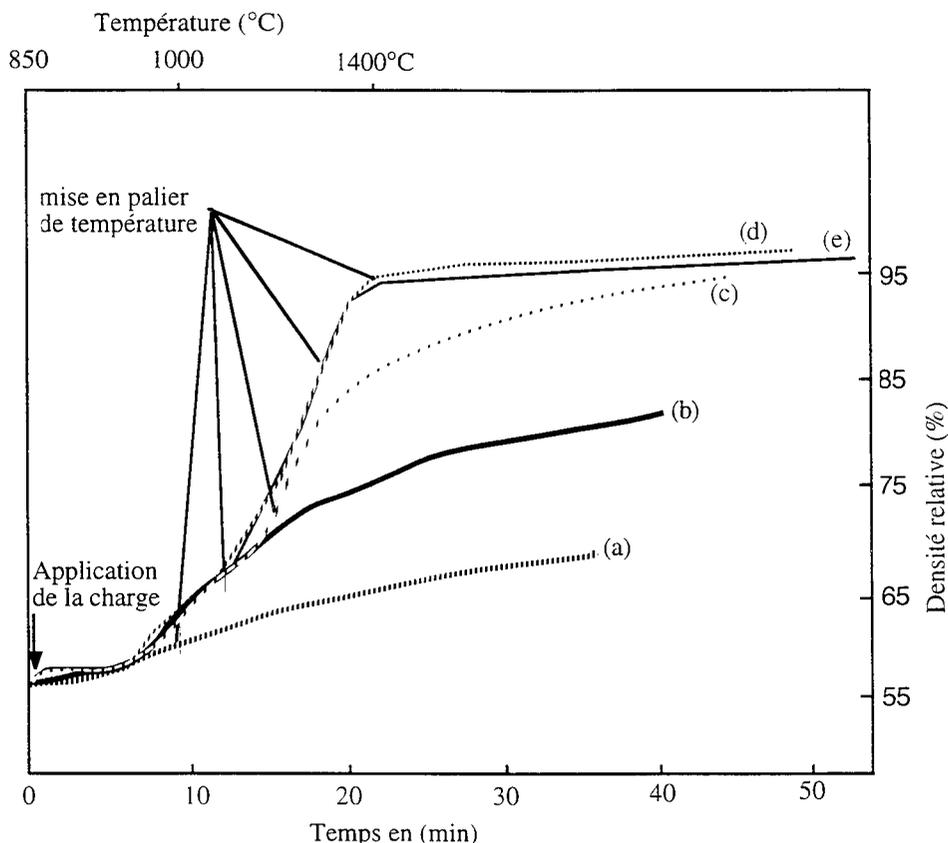


Fig.6 : Courbes de frittage d'une poudre Alumine-fer (36% vol.) pendant 30 min à différentes températures (a) : 1000, (b) : 1100, (c) : 1200, (d) : 1300 et (e) : 1400°C

Globalement, la cinétique de frittage est équivalente pour chaque échantillon et le palier de retrait survient d'autant plus tôt que la température de frittage est basse. On peut noter que les essais à 1200, 1300 et 1400°C fournissent des densités assez proches à la fin du palier de 30 minutes. Une température de frittage optimale sous cette charge peut être déduite de ces observations ; une température voisine de 1250°C doit permettre d'obtenir une densification correcte.

La microstructure de chaque échantillon a été observée par microscopie optique. Les figures 7 à 11 montrent les morphologies différentes et l'évolution, d'une part de la porosité et d'autre part des plages métalliques. Cette étude a été faite seulement sur le système alumine-fer

pour des raisons tenant à la petitesse d'échelle de la microstructure des composites alumine-chrome, laquelle rendrait trop imprécises les mesures géométriques correspondantes.

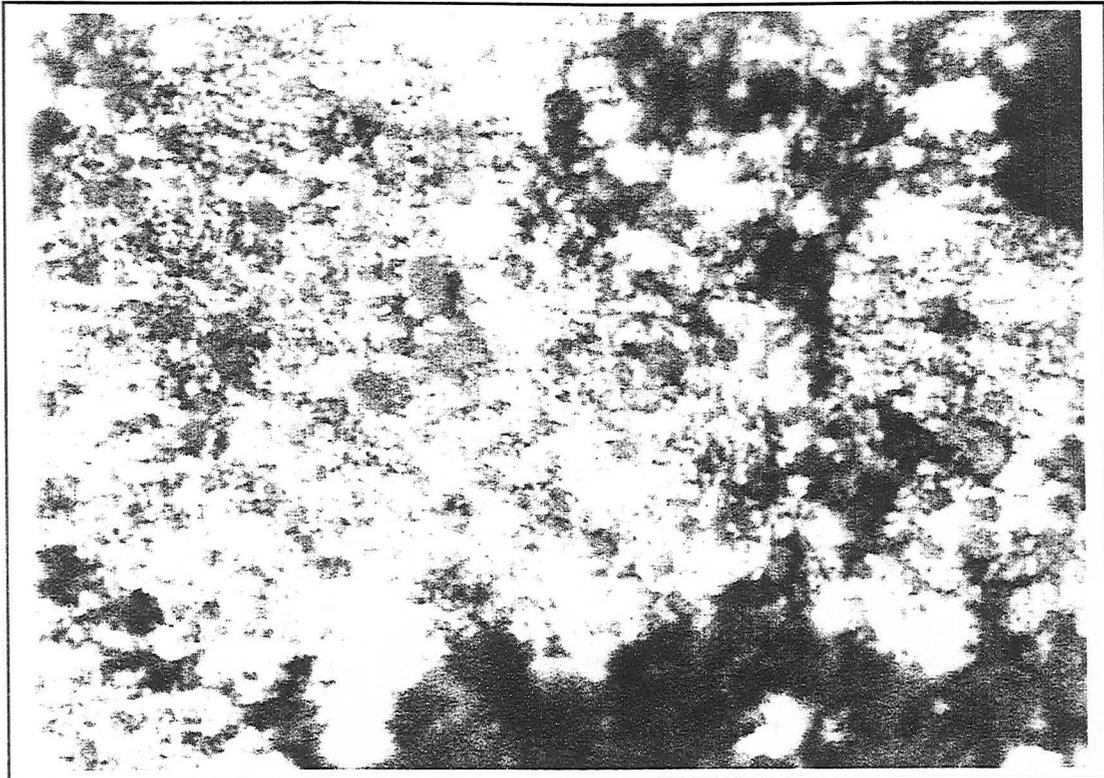


Fig. 7 : Microscopie optique du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36% Fe fritté à 1000°C (1 cm = 5 microns)

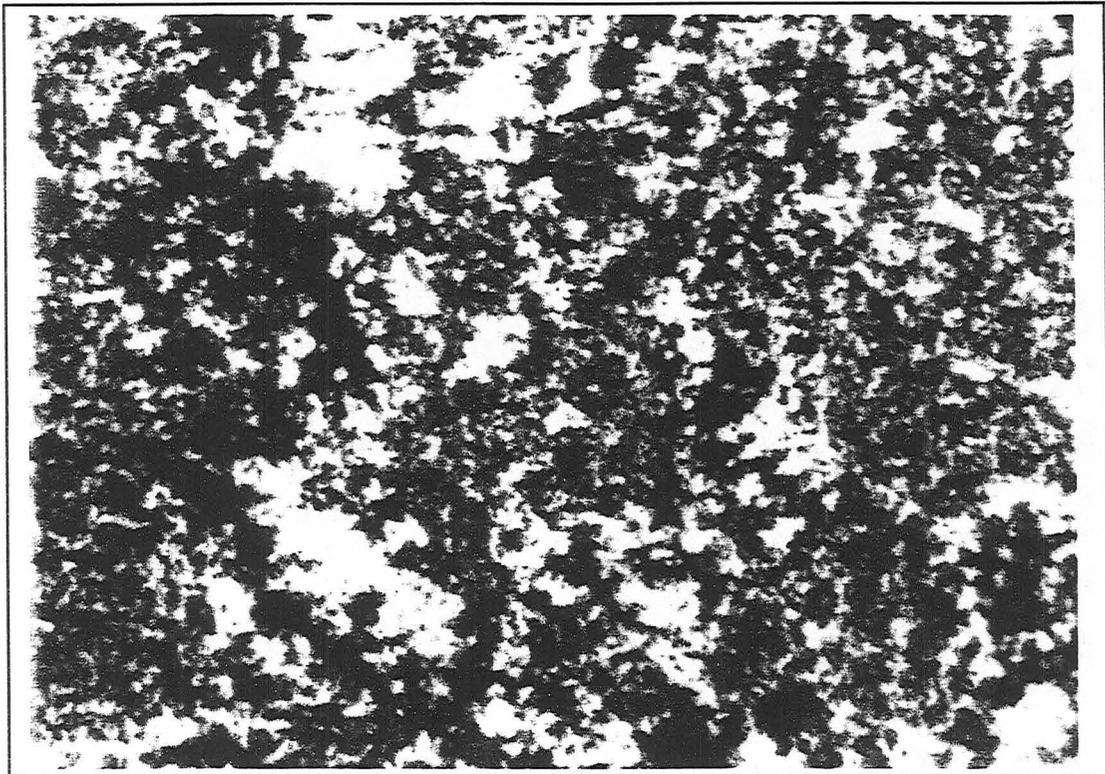


Fig. 8 : Microscopie optique du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36% Fe fritté à 1100°C (1 cm = 5 microns)

La structure visible pour une température de 1000°C est proche de celle observée pour les poudres (agglomérats de quelques microns constitués de grains élémentaires de quelques dizaines de nanomètres).

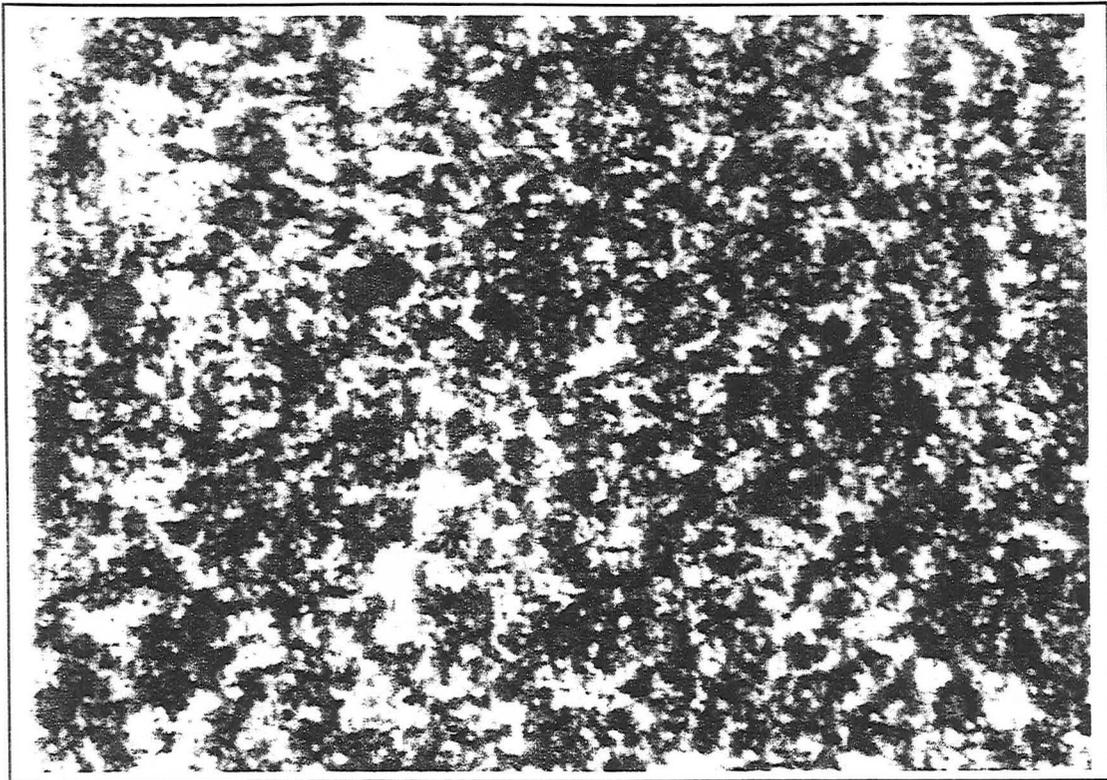


Fig. 9 : Microscopie optique du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36% Fe fritté à 1200°C (1 cm = 5 microns)

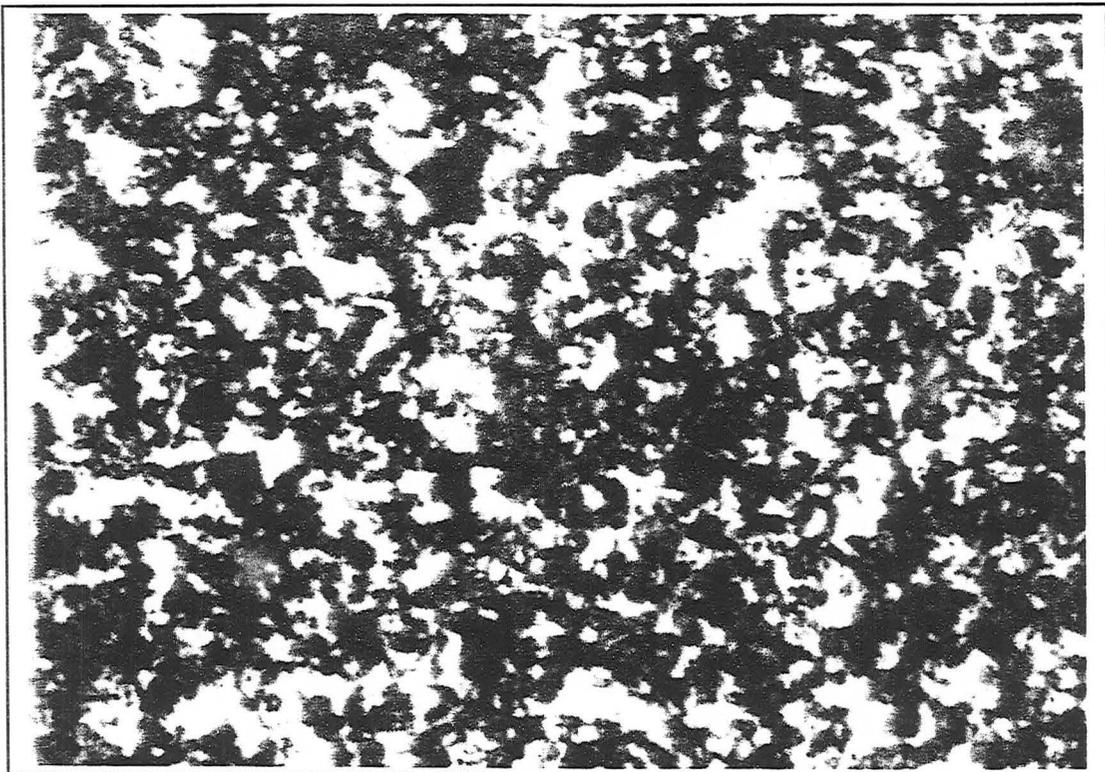


Fig. 10 : Microscopie optique du composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36% Fe fritté à 1300°C (1 cm = 5 microns)

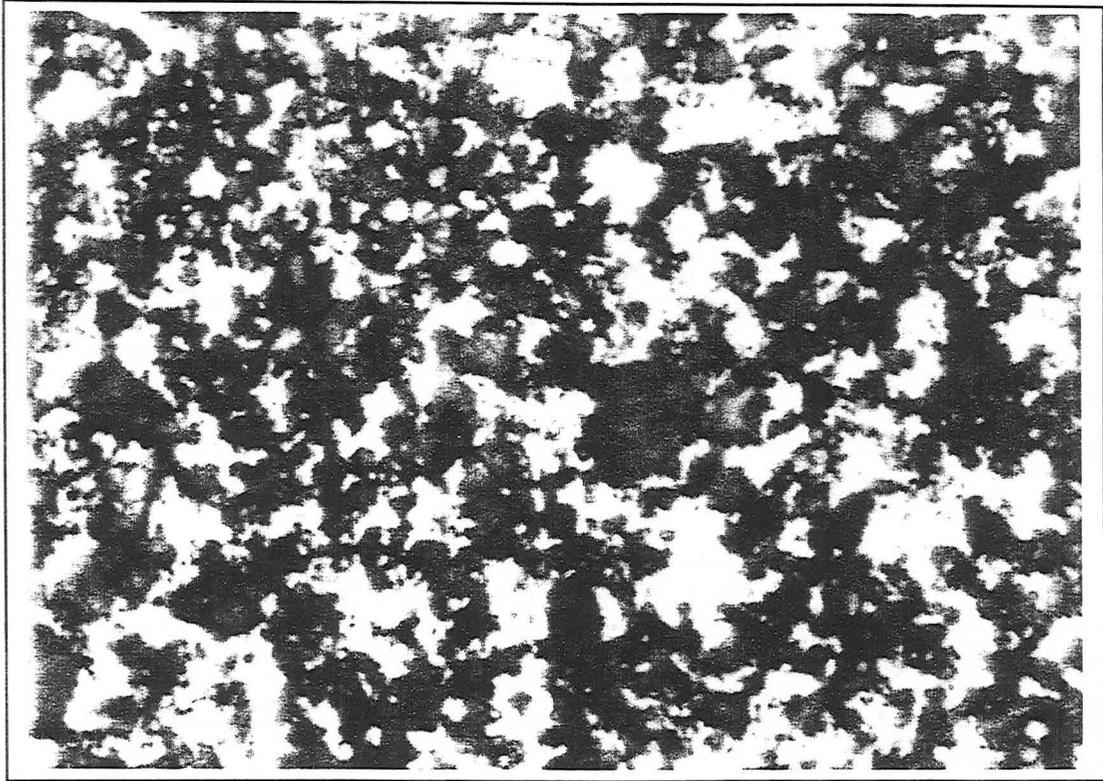


Fig. 11 : Microscopie optique du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36% Fe fritté à  $1400^\circ\text{C}$  (1 cm = 5 microns)

Entre  $1000$  et  $1200^\circ\text{C}$ , on assiste principalement à l'élimination progressive de la porosité alors qu'entre  $1200$  et  $1400^\circ\text{C}$ , la densité relative des échantillons ne varie guère, seule une croissance des grains des deux phases est perceptible. En effet, pour les températures supérieures à  $1200^\circ\text{C}$ , on peut noter une augmentation de taille des plages métalliques, leur forme complexe étant visiblement acquise dès les basses températures. Avant cette température, on peut supposer que, sous charge, les grains métalliques et d'oxydes vont "glisser" les uns par rapport aux autres, et par ces réarrangements, créer des interfaces métal/métal et céramique/céramique permettant un début de croissance de chaque phase. Il est fort vraisemblable enfin qu'à l'échelle microscopique, la densification est le fait d'une combinaison complexe de micromécanismes : transports de matière par diffusion et déformations plastiques plus ou moins localisées. Leur analyse détaillée pourrait justifier une étude particulière. Elle aurait dépassé les objectifs assignés au présent travail.

## 2. Recuits sur échantillons massifs (alumine-fer) et (alumine-chrome)

Le maintien à haute température de composites ayant achevé leur densification conduit à une "maturation" des microstructures qui deviennent donc plus grossières comme rappelé ci-dessus. L'observation quantitative de cette évolution est susceptible de donner des indications sur les micromécanismes qui la gouvernent et qui ont pris naissance au cours de la densification à des instants difficiles à identifier en raison notamment de la petitesse des échelles alors

concernées. C'est donc afin de recueillir des informations préliminaires à ce sujet que plusieurs types de recuits ont été faits sur des échantillons des deux séries  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ .

#### a. Recuits isochrones

Afin de voir à partir de quelle température les phénomènes de croissance sont effectifs et si certains sont prédominants par rapport aux autres selon la température, des recuits ont été faits à 1000, 1200 et 1450°C durant 12 heures sur les composés à 17, 22 et 36 % en volume de fer, compositions respectivement englobant le seuil de percolation et correspondant à la stoechiométrie. Le tableau 3 regroupe les diamètres équivalents moyens des plages métalliques mesurés sur ces échantillons.

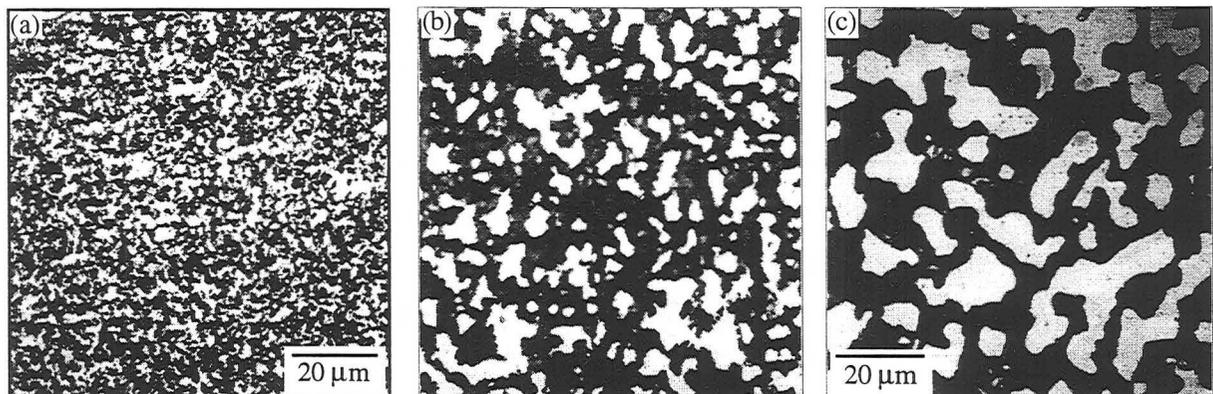
	$D_{\text{éq.}} (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-17\% Fe})$	$D_{\text{éq.}} (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-22\% Fe})$	$D_{\text{éq.}} (\text{Al}_2\text{O}_3\text{-36\% Fe})$
Non recuit (30 min à 1400°C sous 30 MPa)	$0,96 \mu\text{m} \pm 0,03$	$1,12 \mu\text{m} \pm 0,03$	$1,74 \mu\text{m} \pm 0,05$
+ 12h à 1000°C	$0,94 \mu\text{m} \pm 0,01$	$1,14 \mu\text{m} \pm 0,02$	$2,44 \mu\text{m} \pm 0,04$
+ 12h à 1200°C	$0,98 \mu\text{m} \pm 0,02$	$1,20 \mu\text{m} \pm 0,01$	$2,40 \mu\text{m} \pm 0,04$
+ 12h à 1450°C	$2,88 \mu\text{m} \pm 0,09$	$3,78 \mu\text{m} \pm 0,11$	$7,01 \mu\text{m} \pm 0,37$

Tab. 3 : Diamètres équivalents des plages de fer avant et après les recuits isochrones.

On constate que la taille des inclusions n'évolue pas lors des recuits à 1000 et 1200°C pour les composés à 17 et 22% et qu'elle n'est modifiée que très peu pour le composé à 36% de métal.

#### b. Recuits isothermes

Les micrographies optiques de la figure 12, présentant le composite à 36% en volume de fer après consolidation et recuit pendant 1, 12, 24 et 48 heures à 1450°C, illustrent l'évolution qualitativement observée dans toutes les compositions.



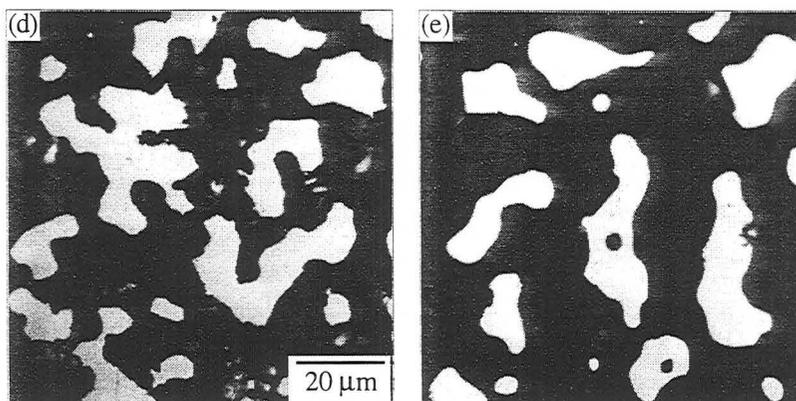


Fig. 12 : Micrographies optiques d'échantillons alumine-fer stoechiométriques (a) et recuits (b) : 1h, (c) : 12h, (d) : 24h et (e) : 48h.

On note une importante diminution du nombre des plages métalliques avec simultanément, une augmentation de leur taille et une globularisation significative.

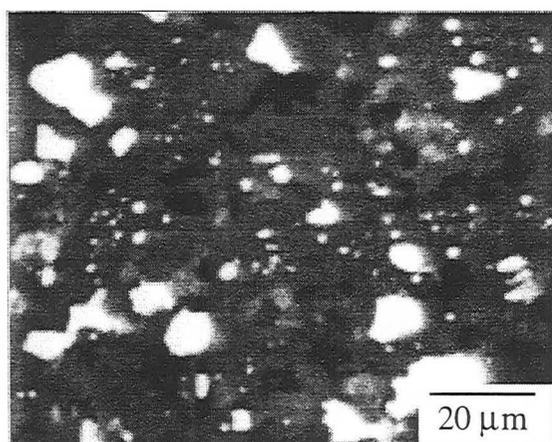


Fig. 13: Micrographie optique du composé à 17% de fer

La porosité se comporte comme une troisième phase et reste en quantité totale invariable, on observe en effet seulement un regroupement des pores. Seule différence selon la teneur en métal, la présence d'amoncellements de fines inclusions (cf. fig. 13) est visible pour les composites à 12 et 17% vol. de fer quelle que soit la durée du recuit.

Les diamètres équivalents moyens des plages de métal, mesurés par analyse d'image, sont représentés aux figures 14 et 15 pour les différentes compositions  $Al_2O_3$ -Fe et  $Al_2O_3$ -Cr.

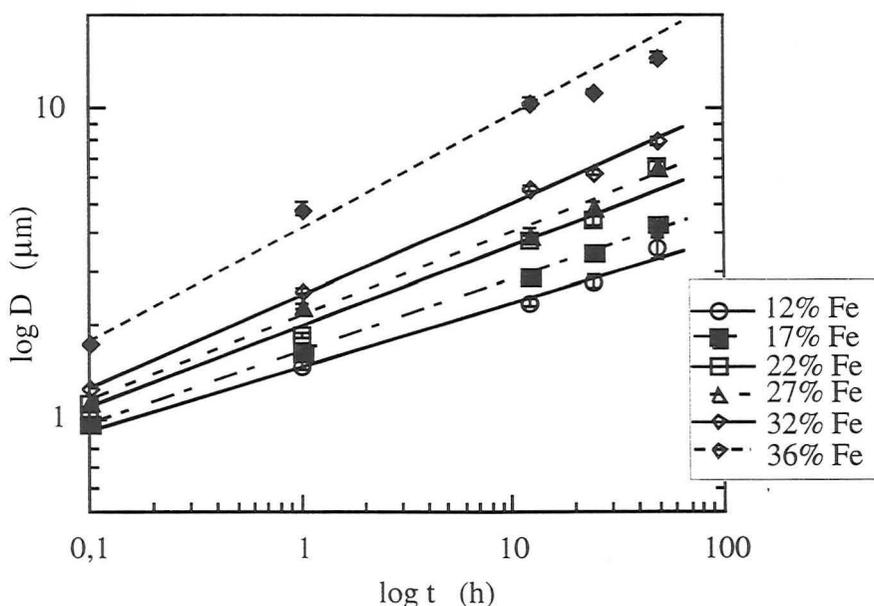


Fig. 14 : Evolution de la taille des plages de métal lors des différents recuit pour les composites alumine-fer

La taille moyenne des inclusions métalliques augmente avec la fraction volumique pour les deux systèmes. On note une nette séparation entre le composé stoechiométrique alumine-fer et les composites à teneur en phase métallique plus faible. Cette différence s'explique ainsi : à 36 % en volume, la percolation est importante, permettant une diffusion métal/métal plus importante. Ce composé ne provient pas d'une poudre obtenue avec un ajout initial avant broyage d'alumine inerte.

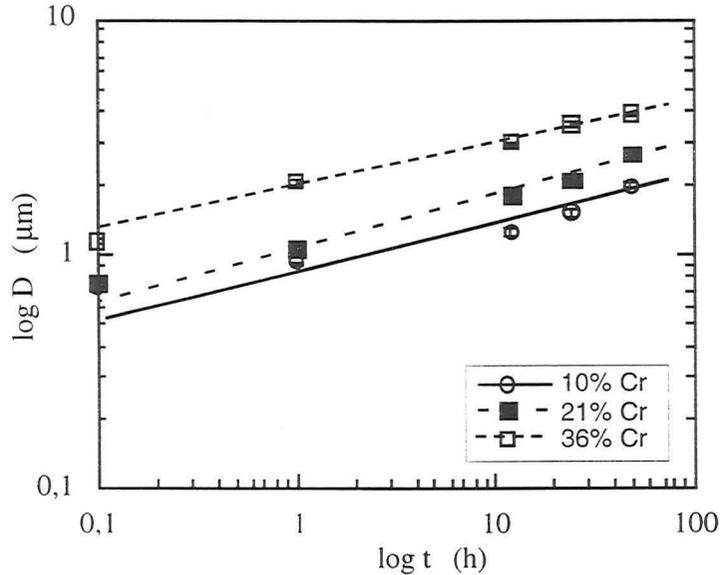


Fig. 15 : Evolution de la taille des plages de métal lors des différents recuits pour les composites alumine-chrome

La phase alumine est entièrement formée lors de la réaction, les deux phases sont donc bien plus intimement mélangées, favorisant ainsi la diffusion et la croissance des grains. Cette évolution est assez rapide dans les premiers temps du recuit et tend à ralentir pour les maintiens de longue durée.

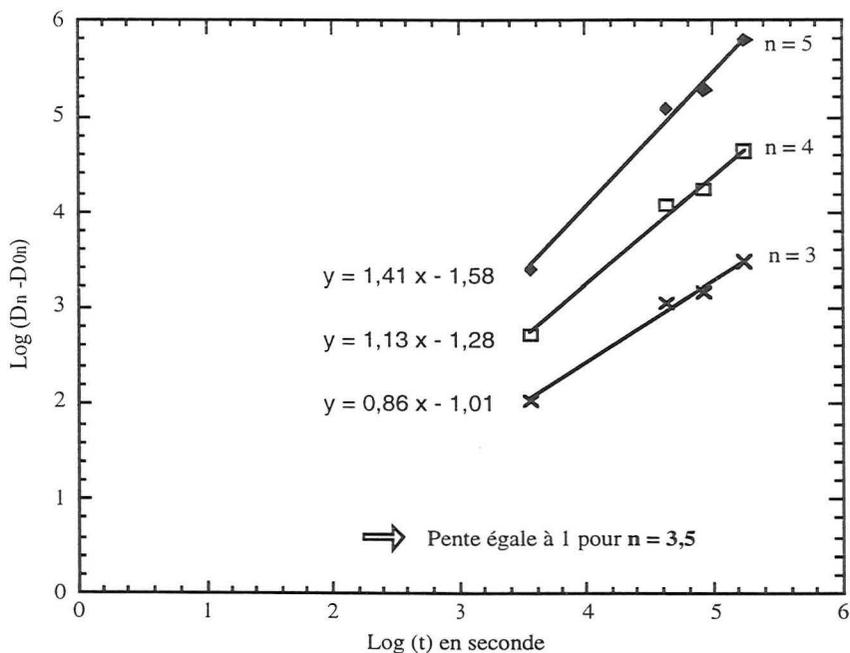


Fig. 16 : Détermination de l'exposant de croissance  $n$ (métal) pour  $\text{Al}_2\text{O}_3/36\%$  Fe recuit à  $1450^\circ\text{C}$

Ce phénomène s'explique par le fait que le grossissement des grains d'alumine et des inclusions métalliques diminue les possibilités de diffusion de la phase métallique aux joints de grains d'alumine. En effet, leur nombre diminue progressivement avec la réduction d'énergie d'interface, le chemin de diffusion pour les espèces augmente et l'entraînement des inclusions métalliques par les grains d'alumine pour coalescer est restreint.

En utilisant l'équation (1), les exposants et constantes de croissance  $n$  et  $K$  pour la phase métallique peuvent être déterminés par le tracé Log-Log de  $(D^n - D_0^n)$  en fonction du temps <sup>(10)</sup>. La valeur de  $n$  est celle correspondant à une pente égale à 1. Un exemple de cette détermination est donné par la figure 16 pour l'échantillon stoechiométrique alumine-fer recuit à 1450°C.

Composition	Exposant $n$ (métal)	Constante de croissance $K$ (métal) ( $10^{-3} \times \mu\text{m}^n \cdot \text{s}^{-1}$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12% Fe	4,3	1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17% Fe	4	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -22% Fe	3	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27% Fe	3,8	5,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -32% Fe	3,4	6,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36% Fe	3,5	71,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10% Cr	5	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -21% Cr	3,9	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36% Cr	5,8	16,9

Tab. 4 : Valeurs de l'exposant et de la constante de croissance pour chaque composé

Le tableau 4 rassemble toutes les valeurs de  $n$  et  $K$  pour les différentes compositions ainsi déterminées. Ces valeurs concernent seulement les plages métalliques de fer ou de chrome.

### c. Discussion et éléments d'interprétation

#### **Alumine-fer**

La littérature <sup>(19-22)</sup> nous donne des valeurs de coefficients de diffusion (cf. tab. 5) et d'énergie de surface qui permettent la confirmation de certaines hypothèses émises lors du recensement des mécanismes intervenants lors de l'évolution de la microstructure. Les coefficients de diffusion concernant l'alumine correspondent à de la diffusion intergranulaire.

$D_{M(jdg)}$	$D_{M(v)}$	$D_{A/M}$	$D_{Al_2O_3-Al^{3+}}$	$D_{Al_2O_3-O^{2-}}$
$7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Tab. 5 : Valeur de quelques coefficients de diffusion concernant le système alumine-fer à 1450°C

La valeur du coefficient de diffusion du métal aux joints de grains métalliques est supérieure à celle du coefficient de diffusion du métal en volume mais ce mode de transport peut tout de même être dans notre cas négligé car il concerne une très faible partie des atomes métalliques. On peut noter que tous ces coefficients ont des valeurs assez proches, ce qui va rendre l'étude des mécanismes présents encore plus difficiles.

Les valeurs des énergies de surface et d'interface permettent aussi une estimation de l'angle de contact de mise à l'équilibre, schématisé à la figure 2.

$$\begin{aligned} \text{à } 1450^\circ\text{C} \quad \gamma_A &= 0,57 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \text{ (22)} & \gamma_{A/M} &= 1,77 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \text{ (19)} \\ \gamma_A &= 2 \gamma_{A/M} \cos(\phi/2) & \phi &\approx 160^\circ \end{aligned}$$

Afin d'avoir plus d'informations, la croissance des grains de la matrice d'alumine a été étudiée sur les échantillons contenant 36% de fer. La microstructure du composite initial étant très fine et l'attaque chimique ne permettant pas la révélation des joints de grains, la taille moyenne des cristallites d'alumine a été évaluée à partir du libre parcours moyen dans la matrice, mesuré par analyse d'image, en supposant qu'elle était proche à ce libre parcours moyen. Pour les autres échantillons, qui ont subi un recuit plus ou moins long, la taille moyenne des grains est déterminée par la méthode des intercepts. Le tableau 6 regroupe les résultats obtenus et la figure 17 permet la comparaison entre les cinétiques de croissance des grains d'alumine et des plages métalliques.

Ech.	$Al_2O_3$ -Fe (initial)	+ 1h	+ 12h	+ 24h	+ 48h
$\phi$ moy. grain alumine ( $\mu\text{m}$ )	0,5-0,6	2,45	6,65	8,8	13,2

Tab. 6 : Estimation de la taille des grains de la matrice alumine avant et après recuit à 1450°C

Les cinétiques de croissance des deux phases sont, pour cet échantillon, quasiment équivalentes. Les plages métalliques vont cependant croître plus rapidement pendant les recuits de faible durée (1 et 12 h), alors que c'est la croissance de la phase alumine qui se présente comme plus importante aux longs temps de maintien en température. De la même façon que pour les plages métalliques, l'exposant et la constante de croissance (alumine) ont été déterminés pour le composite stoechiométrique ( $n=2,35$  et  $K=2,16 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^n \cdot \text{s}^{-1}$ ).

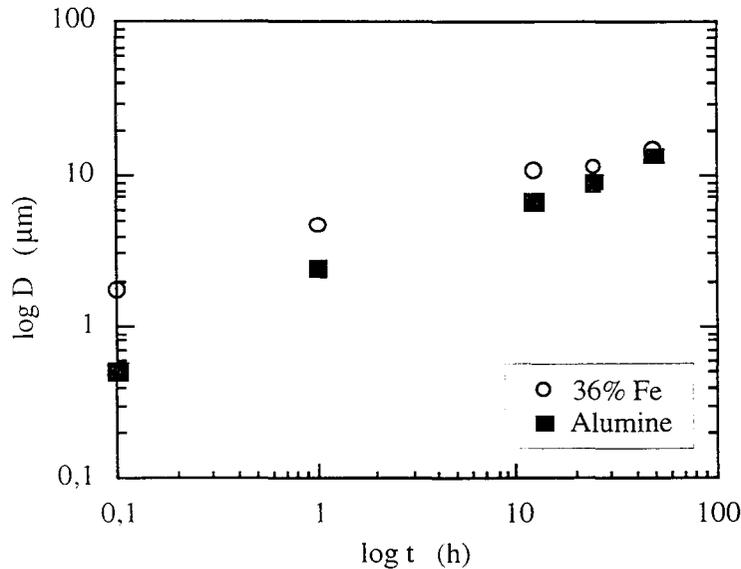


Fig. 17 : Evolutions comparatives de la croissance des plages de métal et des plages d'alumine pour le composé stoechiométrique lors des recuits

Lors de ces différents recuits, on assisterait donc, dans un premier temps, à une prédominance des phénomènes de croissance de grains d'alumine et de coalescence de la phase métallique avec simultanément une globularisation, visible sur les résultats du tableau 3. En effet, si on observe la taille moyenne des particules de fer des échantillons recuits 12h à 1000, 1200 et 1450°C (cf. tab. 3), il y a très peu de différences entre les résultats concernant les deux premières températures. Dans les premiers instants, les amas métalliques en 3D vont se "contracter" par suite de l'instabilité capillaire. Ce changement morphologique se manifeste par une stagnation, voire une diminution de l'aire moyenne des plages métalliques individuelles. Puis, par croissance granulaire de l'alumine et déplacement des plus petites inclusions, épinglées aux joints de grains de la matrice, les plages métalliques voient leur taille croître à nouveau. Deux particules voisines de quelques microns, visualisées sur une coupe en deux dimensions, se "mettent en contact" par le biais de filaments ou de cous qui pourront par la suite s'élargir.

Petit à petit la croissance de grains dans la phase alumine et les phénomènes de coalescence vont s'estomper, les distances de déplacement des inclusions de métal devenant trop importantes. A ce moment-là, ces dernières sont bien plus isolées qu'initialement. Les grains des différentes phases ne peuvent ensuite continuer de grossir que très lentement par diffusion aux joints de grains des diverses espèces, la cinétique est alors plus lente et correspond davantage à un vieillissement d'Ostwald classique. D'après les résultats des recuits, les temps étudiés se situent au milieu de l'échelle du schéma 4 (fin de la croissance de la phase alumine, début du mûrissement d'Ostwald)

Plusieurs indices peuvent faire penser que les deux types de mécanismes de transport de matière (mûrissement d'Ostwald et coalescence) prennent place, au même titre que le

phénomène de globularisation, lors des recuits concernant les composites contenant du fer. D'une part, les micrographies présentées à la figure 12 montrent la présence de petites inclusions dans les composés à 12 et 17% de fer, et cela quelle que soit la durée du recuit. Il y a une évolution de l'échelle, mais il y a toujours des petites inclusions. Or lorsqu'il y a un mûrissement d'Ostwald, la distribution en taille des inclusions rapportée à la moyenne doit rester, en régime permanent, constante au cours du temps (13,23). On peut imaginer que dans les premiers temps de ce processus, le métal contenu dans les petites inclusions diffuse le long des joints de grains d'alumine vers les moyennes et les plus grosses. Ces dernières grossissent aux dépens des plus petites qui disparaissent. Cette hypothèse n'est pas contredite par la cinétique globale qui est observée ( $n=4$ ) mais resterait à étayer plus fermement.

D'autre part, ces amas de petites inclusions ne sont plus présents pour les composés à plus forte teneur en métal, et les distributions en taille des inclusions métalliques semblent se décaler vers des valeurs plus importantes. De plus, la majorité des plages de métal possède des formes particulières (figure 18), c'est-à-dire présentant des ponts ou des isthmes laissant supposer que les inclusions se rapprochent et coalescent. Pour ces compositions, on peut alors supposer qu'il y a un grossissement de la phase métallique par coalescence des inclusions qui se déplacent pour les plus petites avec les joints de grains d'alumine.

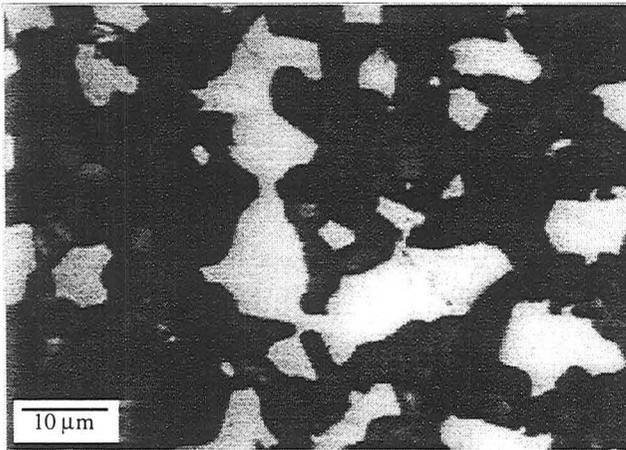
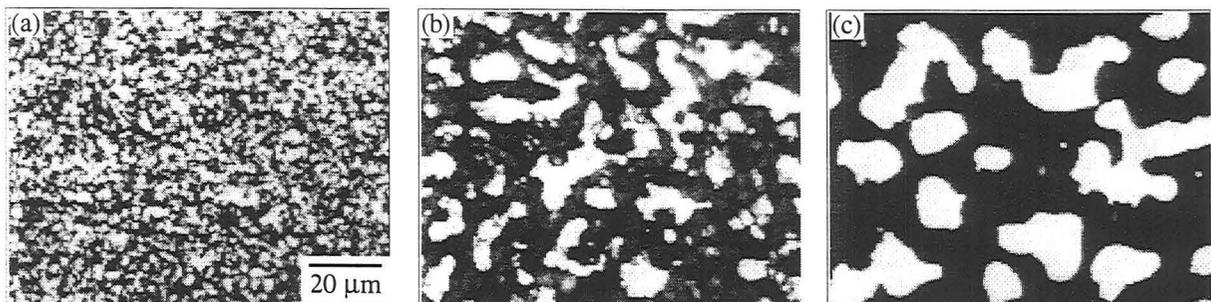


Fig. 18 : Micrographie optique d'un échantillon à 32% en volume de fer.

### Alumine-chrome

Les recuits isothermes, imposés aussi aux échantillons alumine-chrome de différentes compositions, donnent les résultats présentés à la figure 19. Celle-ci montre bien, comme pour le fer, le net grossissement et la tendance à la globularisation des plages métalliques de chrome.



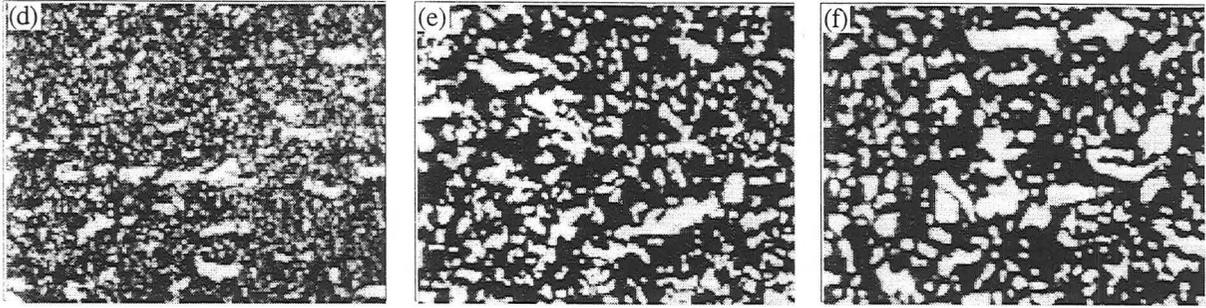


Fig. 19 : Micrographies optiques de composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36% Fe (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36% Cr (d), respectivement recuit 12h (b et e) et 48 h (c et f).

Les valeurs des exposants de croissance obtenues pour les composés contenant du chrome (cf. Tab.4) sont plus élevées que celles annoncées dans la littérature (24). En effet, excepté l'échantillon de composition intermédiaire, à 21% de chrome qui possède un exposant proche de 4, les deux autres voient la valeur de  $n$  atteindre 5 voire 5,8 pour le composé stoechiométrique. Cependant, la forme des courbes d'évolution pour le chrome (figure 15) étant voisine de celles relatives au fer (figure 14), on peut s'attendre à ce que les mécanismes de croissance dans le système alumine-chrome soient semblables à ceux du système alumine-fer. La difficulté d'interprétation des exposants de croissance tient à différentes raisons. Premièrement, le seuil de percolation du chrome dans l'alumine est très bas (7-8%). Les inclusions de chrome dans les composés étudiés ne se présentent donc pas seulement sous une forme dispersée mais aussi sous forme de filaments très ramifiés, ce qui peut faire penser à des mécanismes complexes dûs à la connectivité des inclusions. Ensuite, la microstructure de ces composés étant assez fine, on est proche des limites de détection de l'analyseur d'images, ceci impliquant une précision moindre sur les surfaces et diamètres des plages de métal.

D'autre part, pour pouvoir comparer correctement les deux systèmes, il serait sans doute souhaitable de raisonner à rapports  $T/T_f$  équivalents. Les recuits effectués à  $1450^\circ\text{C}$  pour le fer sont proches de sa température de fusion ( $1535^\circ\text{C}$ ), ce qui n'est pas le cas pour le chrome ( $T_f = 1870^\circ\text{C}$ ). Suivant la proximité de la température de recuit par rapport à la température de fusion de la phase métallique, les phénomènes de transports prédominants peuvent être différents.

#### D. FRITTAGE DE POUDRES RÉACTIVES

Avec le système alumine-chrome, il est intéressant d'essayer d'évaluer sur l'apparition de la microstructure finale, l'effet de la réactivité chimique de la poudre. Des temps de broyage différents ont pour conséquence des réactivités différentes (25), entraînant des microstructures de départ diverses. Le choix du cycle thermique et de pression peut aussi intervenir sur la densification du matériau et la morphologie finale.

## 1. Influence du temps de broyage

Des mélanges de poudres correspondant à la composition stoechiométrique ( $\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Al}$ ) ont été broyés différentes durées : 5 min, 1, 2 et 4 heures.

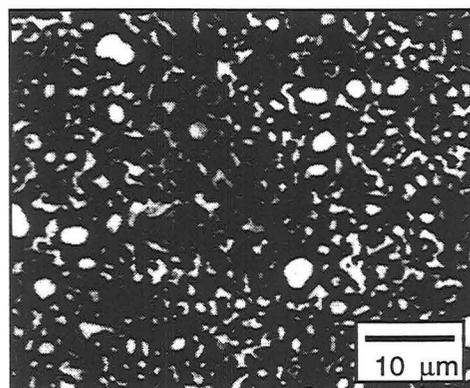
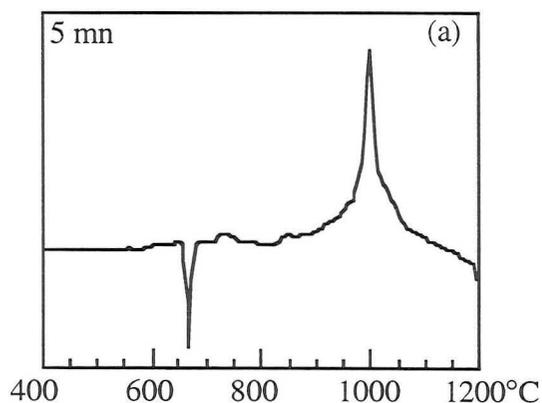
Comme nous l'avons déjà vu précédemment, après 5 min de broyage, la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'a pas encore commencé. L'oxyde de chrome et l'aluminium ont simplement été mélangés. Lorsque le temps de broyage augmente (1 et 2 h), l'activation est plus intense et la réaction d'oxydoréduction, qui débute dans le broyeur, est achevée lors du traitement thermique. Pour 4 h de broyage, la réaction de réduction est complète.

Ces poudres, aux réactivités différentes, vont conduire, après une mise en forme suivant un cycle de température et de pression identique pour toutes, à des échantillons massifs différents.

Les microstructures de ces derniers sont données sur la fig.20 avec, en correspondance, l'analyse thermique différentielle des poudres qui en sont à l'origine.

Pour les faibles temps de broyage, la réaction débute vers  $1000^\circ\text{C}$  et se produit de façon assez violente lors de l'opération unique de mise en forme et de frittage. Le composite obtenu, dense à 93-94 %, possède au sein de sa microstructure relativement homogène de nombreuses particules globulaires (entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  de diamètre) qui n'ont pas une bonne cohésion avec la matrice environnante. Les particules en forme de globules sont en effet légèrement décollées au niveau de l'interface.

Dans le second cas, la poudre pressée est très réactive ; la réaction, lors de la montée en température, a lieu entre  $550$  et  $600^\circ\text{C}$ , sans passer par la fusion de l'aluminium qui était visible pour la poudre broyée 5 minutes. La densification de ce composite est mauvaise (seulement 70 % de densité relative). Sa microstructure est aussi totalement différente et se constitue d'une matrice très poreuse avec, grossièrement dispersées, des plages métalliques globulaires de chrome de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre en moyenne. Cette étrange morphologie des inclusions de métal par rapport au premier cas peut s'expliquer par le fait qu'à présent, la réaction fortement exothermique arrive avant la mise en charge qui n'intervient qu'entre  $750$  et  $800^\circ\text{C}$ . La porosité finale, très importante, ne justifie pas la mesure des propriétés mécaniques.



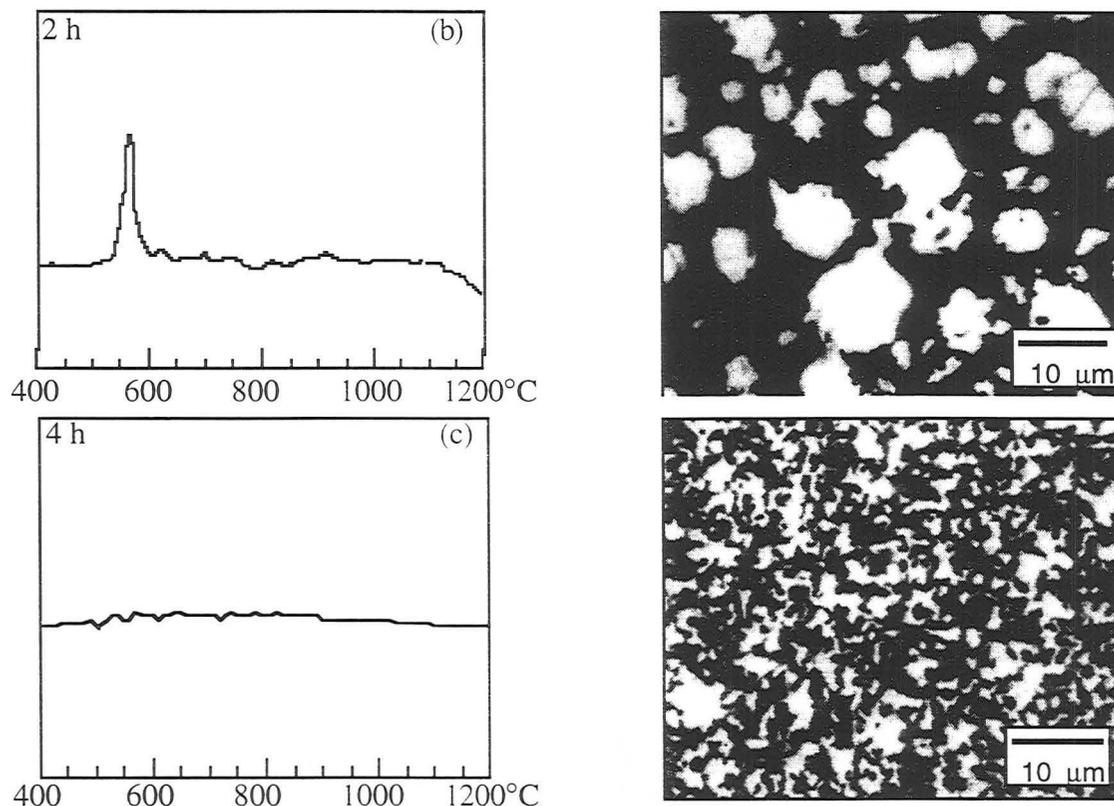


Fig. 20 : Courbes ATD pour des poudres (Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) broyées différents temps et microstructures des matériaux frittés correspondants.

Enfin, la dernière microstructure présentée est celle d'une poudre consolidée qui a entièrement réagi lors du broyage. Les inclusions de chrome, de quelques centaines de nanomètres à quelques microns sont de forme assez complexe et laissent apparaître une grande interconnection des plages métalliques. La dureté et la ténacité de ce composite, dense à 98 %, sont respectivement de 12 GPa et de 7,2 MPa.m<sup>1/2</sup>.

D'après ces résultats, il est préférable d'élaborer des composites avec des poudres qui ont complètement réagi dans les jarres si on souhaite obtenir des matériaux denses, homogènes et à propriétés mécaniques élevées.

La forte réaction exothermique dans la poudre activée mécaniquement devrait cependant pouvoir être utilisée pour mettre en forme ce type de produit à des températures inférieures à celles utilisées communément. Cette voie d'élaboration, pour être vraiment efficace, demande donc un changement dans le cycle de mise en charge de la poudre, et pourrait faire l'objet de travaux ultérieurs.

## 2. Influence du cycle de pressage

A titre exploratoire, dans une seconde série d'expériences, la poudre, de composition stoechiométrique, broyée 2 h, a été mise en forme et consolidée avec 3 cycles de pressage

différents. La charge de 2 tonnes a été appliquée sur cette poudre réactive à 750-800°C, à 450-500°C et à température ambiante. La figure 21 présente les cinétiques de frittage de chaque composite, enregistrées à partir de l'application de la pression.

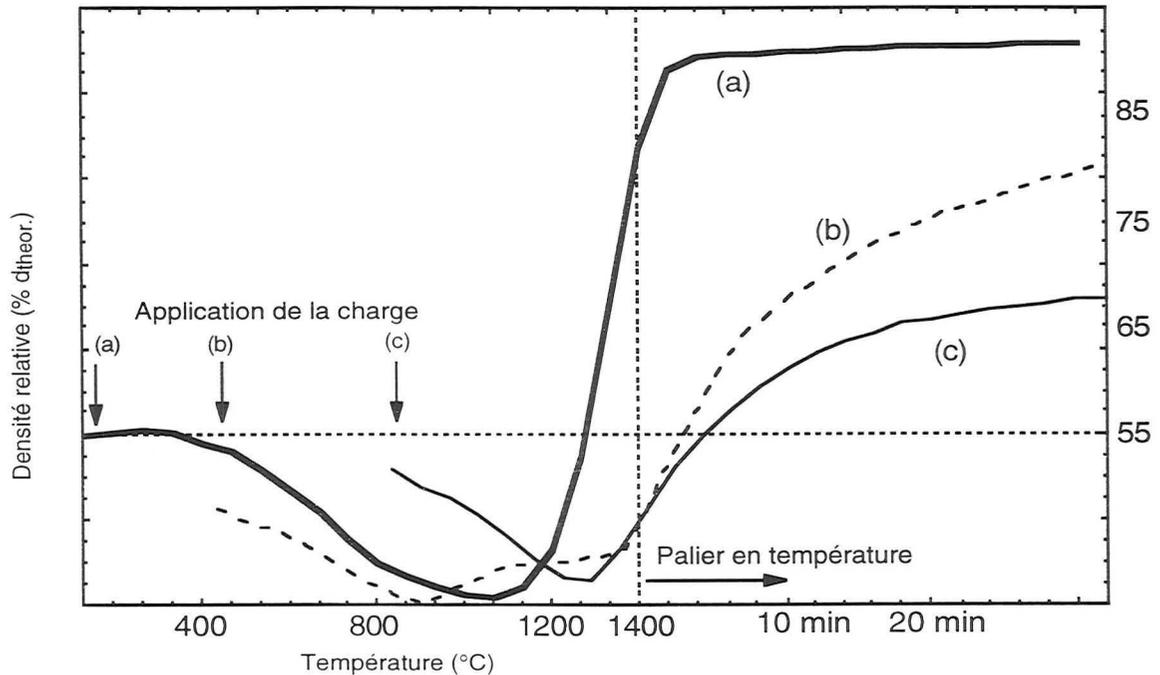


Fig. 21 : Courbes de frittage : Des poudres (Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) broyées 2h sont consolidées à 1400°C sous 30 MPa pendant 30 min. La température d'application de la charge est l'ambiante (a), 500°C (b) et 800°C (c).

Nous avons déjà vu, dans le paragraphe précédent, que lorsque la charge intervient à 800°C, la réaction a déjà eu lieu et la microstructure qui en découle est grossière (la surface moyenne et la circularité<sup>1</sup> des inclusions sont respectivement de 80 μm<sup>2</sup> et 1,71) et caractérisée par une forte porosité (cf. courbe c-fig.21).

Lorsque la pression est appliquée 300°C en-dessous de cette première température, la densification est un peu meilleure (densité finale ≈ 82% de la densité théorique) mais la distribution et la taille des inclusions sont encore inhomogènes (cf. fig.22).

Enfin quand on applique la charge à température ambiante, on obtient en final, un matériau dense ( $d_{rel.} > 95 \% d_{th.}$ ) bien plus homogène que les deux précédents. La microstructure (fig.19) est plus fine (la surface moyenne et la circularité des inclusions sont respectivement de

<sup>1</sup> La circularité est un coefficient de forme qui donne la valeur minimum d'unité pour un cercle. Il est calculé à partir du rapport suivant :

$$\text{Circularité} = (\text{Périmètre}^2) / (4 * \pi * \text{Surface} * 1,064)$$

Le facteur de correction 1,064 permet de corriger le périmètre des effets de coin produits par la numérisation de l'image.

2,4  $\mu\text{m}^2$  et 2,51) et correspond en fait de taille et distribution aux microstructures présentées sur la fig.20.

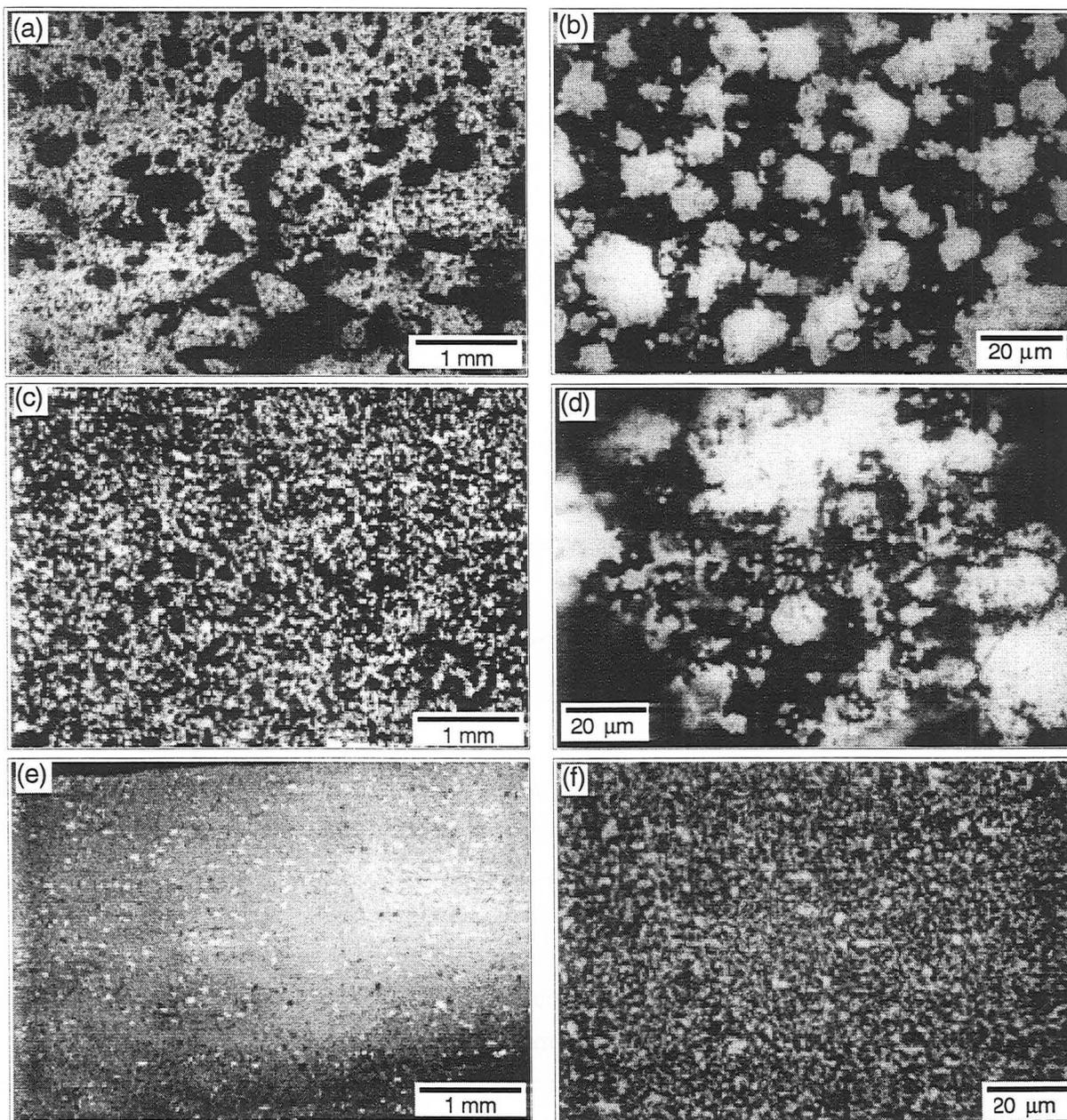


Fig. 22 : Microstructures d'échantillons obtenus par consolidation de poudres (Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) broyées 2h. La charge lors du frittage est appliquée à 800°C (a et b), 500°C (c et d) et à température ambiante (e et f).

Les trois courbes de retrait, qui caractérisent le frittage de ces échantillons, présentent une augmentation de volume entre 450 et 1100°C. Munir <sup>(26)</sup> suggère dans la littérature, quatre raisons ou origines pour la porosité ou des augmentations de volume dans des produits synthétisés par réaction :

- le changement de volume molaire pendant la réaction. Il y a dans notre cas une importante variation de ce volume mais qui doit conduire à une contraction (- 17 % en linéaire),

- la présence de gaz dus à l'élimination d'impuretés,
- la migration, ségrégation entre phases due à un gradient thermique important,
- la porosité existante dans les réactants, expliquant simplement la présence de porosité dans le matériau final.

Parmi ces quatre hypothèses, seule l'émission d'un gaz et la ségrégation entre phases peuvent a priori expliquer cette augmentation de volume.

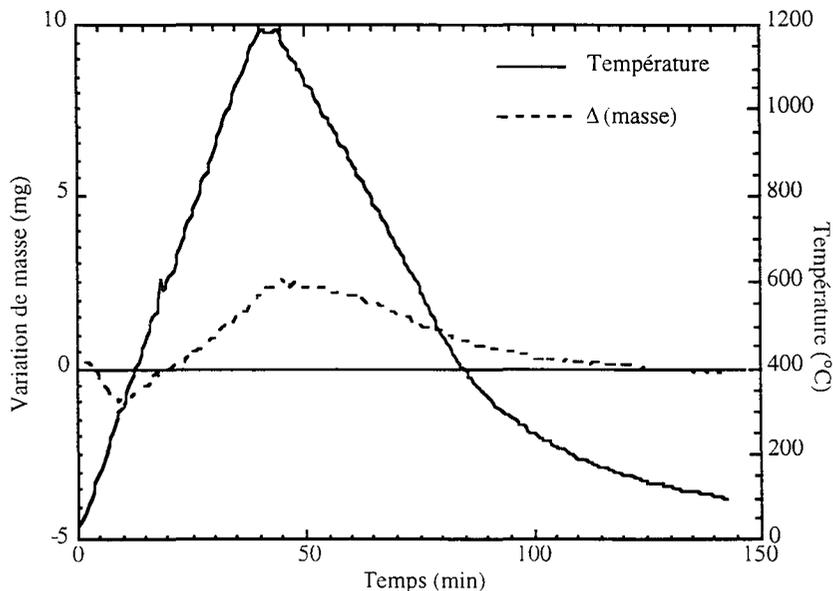


Fig. 23 : Courbe ATG de la poudre (Al+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) broyée 2h. La masse de l'échantillon initial est d'environ 700 mg.

La figure 23 rend compte de l'analyse thermogravimétrique, faite sur la poudre broyée 2 h et prouve que l'hypothèse de l'émission d'un gaz ne peut être retenue de par l'absence de perte de masse. En étudiant l'échantillon final de cette analyse ATG, on reconnaît la même microstructure que la pastille élaborée avec la charge appliquée à 800°C. Les globules de métal sont encore plus gros en taille et semblent provenir d'un état transitoire dans lequel une phase métallique sous forme liquide est apparue. L'analyse en diffraction X de cette surface confirme la nature des globules comme étant du chrome métallique.

Localement, lors de l'oxydoréduction, la température atteinte a pu être très importante au point de dépasser le point de fusion du chrome ( $\approx 1875^\circ\text{C}$ ). Ceci ne semble pas étonnant puisque la température adiabatique<sup>2</sup> de la réaction de réduction de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Al est de 2110°C. Cette élévation brutale de la température expliquerait aussi le pic observé sur la courbe d'ATG vers 550-600°C.

De par une importante différence de masse volumique entre le chrome liquide ( $\rho=6,3 \text{ g/cm}^3$ ) et solide ( $\rho=7,2 \text{ g/cm}^3$ ), la variation de volume attendue lors du changement d'état est de l'ordre de 13 à 14 % ce qui est en correspondance avec l'ordre de grandeur de l'augmentation de

<sup>2</sup> Température adiabatique : température maximale pouvant être atteinte par le système grâce à l'énergie dégagée par la réaction (en supposant le système adiabatique).

volume observée sur les 3 échantillons et estimée à 15-17 %. Mais, ce changement de phase n'explique pas tout à lui seul. On peut aussi imaginer qu'avec la présence d'une phase liquide, la séparation entre les deux phases (céramique et métal) sera plus importante qu'à l'état solide, et ceci pourrait alors expliquer la microstructure du composé formé en appliquant la pression à 800°C. Si on applique la charge bien plus bas en température, la réaction et le réarrangement des différentes phases causés par la fusion locale du chrome sont contenus par la pression et conduisent à des microstructures plus homogènes et des matériaux plus denses. L'enthalpie de réaction, dissipée sous forme de chaleur, doit être dans ce cas-là extraite plus rapidement, entraînant une élévation de température plus modérée.

Dunmead et al. (27) observent des phénomènes similaires sur l'élaboration de composites TiC/Ni-Al lorsqu'ils appliquent la pression pendant la réaction de combustion.

## E. CONCLUSION

Une première série d'expérimentations, effectuées sur les composites alumine-fer, a permis d'obtenir des informations sur la densification des poudres ayant complètement réagi, sur l'agencement des phases les unes par rapport aux autres, et sur la mise en place progressive de la microstructure finale.

Les résultats obtenus dans l'étude des recuits nous ont permis d'évaluer les coefficients de croissance de la phase métallique dans des composites alumine-fer et alumine-chrome et de formuler des hypothèses sur les phénomènes physiques qui permettent la croissance des inclusions métalliques dans le cas du fer. Les exposants de croissance calculés (entre 3 et 4 suivant les compositions) et les hypothèses suggérées ne permettent pas de conclure de façon sûre. De plus, il est clair que selon la teneur en phase métallique (inférieure ou supérieure au seuil de percolation), différents mécanismes vont intervenir (instabilité capillaire, mise à l'équilibre des interfaces, mûrissement d'Ostwald et coalescence).

Dans le cas du chrome, les exposants de croissance déterminés (entre 4 et 6) posent des problèmes d'interprétation. Cette difficulté provient du fait que les recuits sur ces échantillons sont réalisés à trop faible température ou avec des temps de maintien trop courts compte-tenu de la température de fusion élevée du chrome.

Les microstructures initiales des échantillons présentent des ponts entre particules métalliques (Chap. II.fig.15) pour certaines compositions. A une échelle plus importante, ces trous entre plages de métal sont visibles sur des composés ayant subi des recuits. C'est pourquoi on présume que les mécanismes qui entraînent l'évolution de la microstructure durant les recuits sont les mêmes qui permettent, lors du frittage de passer d'une poudre à texture nanométrique à un produit massif à microstructure micronique. Ils restent encore, à ce stade, insuffisamment élucidés tant qualitativement que quantitativement.

Dans un second temps, l'influence de la réactivité des poudres broyées a été observée dans le système alumine-chrome. Selon le temps de broyage et le cycle de mise en forme, des matériaux avec des densités relatives et des microstructures différentes peuvent être élaborés. L'optimisation du procédé de frittage permet d'utiliser de façon avantageuse la réactivité des poudres activées mécaniquement afin de contrôler et la taille et la morphologie de la phase métallique renforçante.

### **Références bibliographiques :**

- (1). H.E. Exner, E. Arzt, "Sintering processes", Physical metallurgy, third ed., Eds R.W. Cahn, P. Haasen, chap. 30, (1983), 1886-1911
- (2). Y.S. Kwon, G. Son, J. Suh, K.T. Jim, "Densification and grain growth of porous alumina compacts", J. Am. Ceram. Soc., 77, (1994), 3137-41
- (3). J. Besson, M. Abouaf, "Grain growth enhancement in alumina during hot isostatic pressing", Act. Metall. Mater., 39, (1991), 2225-2234
- (4). T.R. Malow, C.C. Koch, "Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition", Act. Mater., 5, (1997), 2177-86
- (5). M. Hillert, "Inhibition of grain growth by second phase particles", Acta Metall., 36, (1988), 3177-3181
- (6). F.F. Lange, M.M. Hirlinger, "Hindrance of grain growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by ZrO<sub>2</sub> inclusions", J. Am. Cer. Soc., 67, (1984), 164-68
- (7). F.F. Lange, M.M. Hirlinger, "Grain growth in two phases ceramics : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions in ZrO<sub>2</sub>", J. Am. Cer. Soc., 70, (1987), 827-30
- (8). S.R. Witek, E.P. Butler, "Zirconia particle coarsening and the effect of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas", J. Am. Cer. Soc., 69, (1986), 523-29
- (9). B. Kibbel, A.H. Heuer, "Exaggerated grain growth in ZrO<sub>2</sub>-Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Cer. Soc., 69, (1986), 231-36
- (10). K.B. Alexander, P.F. Becher, S.B. Waters, A. Bleier, "Grain growth in alumina-zirconia (CeZTA) composites", J. Am. Cer. Soc., 77, (1994), 939-46
- (11). G. Grewal, S. Ankem, "Modelling matrix grain growth in the presence of growing second phase particles in two phase alloys", Acta Metall., 38, (1990), 1607-17
- (12). G. Wan, P.R. Sahm, "Particle growth by coalescence and Ostwald ripening in rheocasting of Pb-Sn", Acta Metall. Mater., 38, (1990), 2367-72
- (13). I. Seyhan, L. Ratke, W. Bender, P.W. Voorhees, "Ostwald ripening of solid-liquid Pb-Sn dispersions", Metallurgical and Materials transactions A, 27 A, (1996), 2470-78
- (14). S.C. Yang, G.T. Higgins, P. Nash, "Coarsening kinetics of solid and liquid silver particles in nickel", Mat. Sci. & Tech., 8, (1992), 10-15
- (15). M.K. Aghajanian, N.H. Macmillan, C.R. Kennedy, S.J. Luszcz, R. Roy, "Properties and microstructures of lanxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al ceramic composites materials", J. Mat. Sci., 24, (1989), 658-70

- (16). H.E. Exner, "Qualitative and quantitative interpretation of microstructures in cemented carbides", Sciences of hard materials, ed. R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe, J. Gurland, Plenum Press, (1981), 233
- (17). W.W. Mullins, R.F. Sekerka, "Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow", J. Applied Physics, 34, (1963), 323-29
- (18). F.A. Nichols, W.W. Mullins, "Surface-(interface-) and volume-diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity", Trans. Metall. Soc. AIME, 233, (1965), 1840-48
- (19). L.D. Lucas, "Techniques de l'ingénieur : M67"
- (20). I. Kaur, W. Gust, "Handbook of grain and interphase boundary diffusion data : volume 1", Ziegler Press, (1989)
- (21). P.G. Shewmon, "Diffusion in solids", McGraw-Hill Book Company, (1963), 171
- (22). S.K. Rhee, "Critical surface energies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphite", J. Am. Ceram. Soc., 55, (1972), 300-303
- (23). C.S. Jayanth, P. Nash, "Review : Factors affecting particle-coarsening kinetics and size distribution", J. Mat. Sci., 24, (1989), 3041-3052
- (24). H. Gleiter, "Microstructure", Physical metallurgy, fourth ed., Eds R.W. Cahn, P. Haasen, chap. 9, (1996), 870-942
- (25). J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin, "Alumina-chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders", J. Eur. Ceram. Soc., Accepted
- (26). Z.A. Munir, "Analysis of the origin of porosity in combustion-synthesized materials", J. Mat. Synt. & Proc., 1, (1993), 387-94
- (27). S.D. Dunmead, Z.A. Munir, J.B. Holt & D.D. Kingman, "Simultaneous synthesis and densification of TiC/Ni-Al composites", J. Mat. Sci., 26, (1991), 2410-16







## CHAPITRE IV : CARACTÉRISATIONS MÉCANIQUES - INTERFACES

### A. BIBLIOGRAPHIE

#### 1. Interface céramique-métal

Depuis les premières dispersions de chrome métal <sup>(1)</sup> dans une matrice d'alumine en vue de la renforcer mécaniquement, de nombreux essais de même type ont été et sont encore tentés avec une bonne partie des métaux usuels. Ainsi, parmi les systèmes étudiés, on peut noter alumine-fer <sup>(2)</sup>, alumine-molybdène <sup>(3,4)</sup>, alumine-aluminium <sup>(5)</sup>, alumine-argent <sup>(6,7)</sup> et alumine-nickel <sup>(8-10)</sup>.

Les métaux seront plus ou moins efficaces dans le renforcement selon leur différence de coefficients de dilatation thermique avec la matrice céramique (cf. fig.1), selon les diverses énergies de surface, les travaux d'adhésion mis en jeu, et leurs propres caractéristiques mécaniques, voire également selon les différences de coefficients de dilatation thermique.

La mise au point de tels composites passe par la compréhension des phénomènes physico-chimiques susceptibles de se produire à l'interface. La qualité de cette dernière va influencer les propriétés mécaniques, électriques et thermiques du matériau final <sup>(11)</sup>.

Pour la ténacité par exemple, si les inclusions métalliques sont trop fortement liées à la matrice céramique, il n'y aura pas de décohésion et seules les zones de l'inclusion métallique adjacentes à la fissure se déformeront plastiquement.

D'autre part, si les inclusions ne sont que faiblement liées à la matrice, la fissure se propagera à l'interface et la contribution de la ductilité du métal sera négligeable.

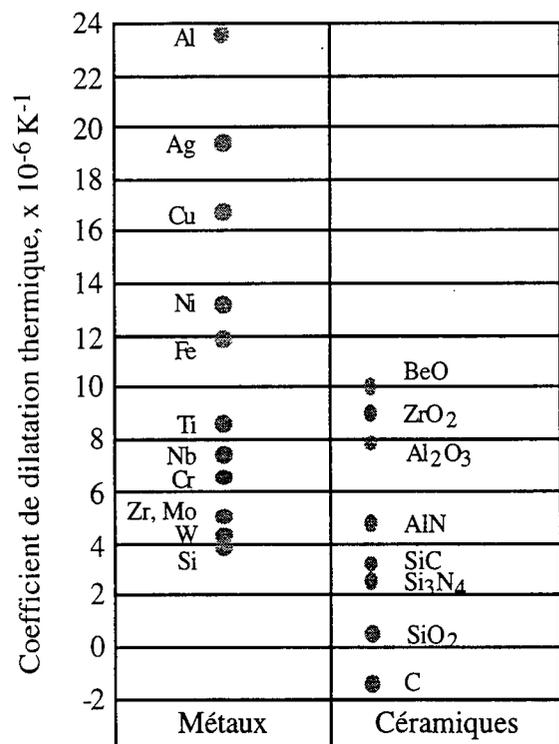


Fig.1 : Comparaison des coefficients de dilatation thermique de différents métaux et céramiques.

Pour que le renforcement soit vraiment efficace, les inclusions doivent être liées d'une manière intermédiaire aux deux cas extrêmes ci-dessus (12). Ainsi la propagation de la fissure décollera une partie de l'interface et l'inclusion entière pourra se déformer en absorbant un maximum d'énergie.

Il en va de même pour les composés à inclusions céramiques dans une matrice métallique pour lesquels l'interface entre les deux phases joue un rôle essentiel.

De nombreux phénomènes physico-chimiques affectent l'interface : mouillabilité, ségrégation, réactions chimiques, diffusion,... Afin de mieux cerner le problème, passons en revue ces phénomènes dans le cas d'un couple céramique/métal.

#### a. Mouillabilité

La force principale pour la formation de l'interface céramique/métal est la diminution de l'énergie libre qui résulte d'un contact intime entre les surfaces de métal et céramique (12). Cette énergie est donnée par l'équation de Dupré :

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (1)$$

où  $\gamma_m$  et  $\gamma_c$  sont respectivement les énergies de surface du métal et de la céramique et  $\gamma_{mc}$  est l'énergie interfaciale métal/céramique.

Dans le cas le plus simple où seule une liaison chimique s'établit à l'interface et où la séparation se fait sans déformation plastique du métal ou de la céramique,  $\Delta G$  est égal au travail d'adhésion  $W_{ad}$ , travail nécessaire pour séparer une unité d'aire de l'interface en deux surfaces distinctes.

Si l'on remplace  $\Delta G$  par  $W_{ad}$  dans l'équation (1), on voit clairement que  $\gamma_{mc}$ , l'énergie interfaciale métal/céramique décroît lorsque le travail d'adhésion augmente.

Donc l'amélioration de la liaison entre le métal et la céramique passe par la diminution de l'énergie interfaciale comme le montre la figure 2 où plusieurs systèmes à base d'alumine sont

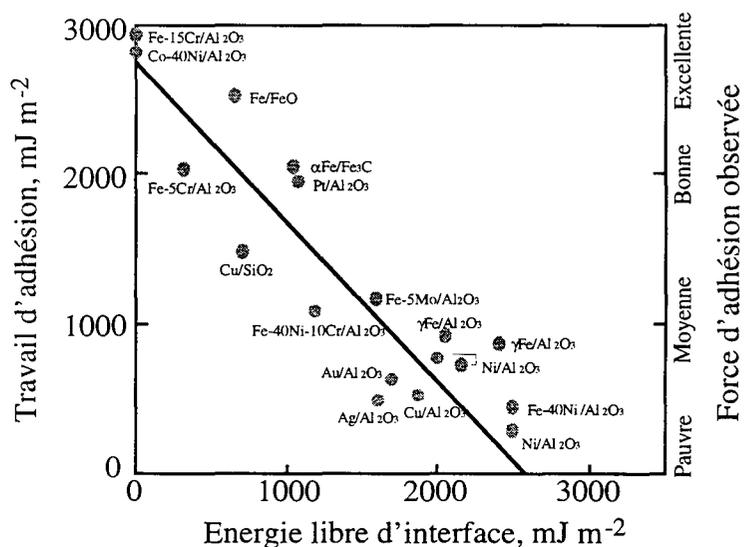


Fig.2 : Energie d'interface pour quelques couples alumine/métal.

répertoriés (13).

Mais lors de la fracture d'interface, une quantité importante d'énergie est absorbée par le métal et la céramique, on a alors :

$$\gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \leq W_{ad}$$

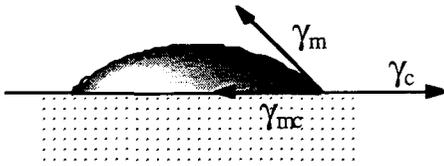


Fig.3 : Angle de contact  $\theta$  entre un liquide et un substrat solide.

Généralement les valeurs de  $\gamma_{mc}$  et  $W_{ad}$  proviennent d'une mesure d'angle de contact entre un liquide ou un solide en équilibre avec un substrat solide, habituellement une céramique comme le montre la figure 3.

A l'équilibre, l'équation de Young-Dupré donne :

$$\gamma_c - \gamma_{mc} - \gamma_m \cos \theta = 0 \quad (2)$$

Si on combine l'équation (2) avec l'équation (1), on arrive à :

$$W_{ad} = \gamma_m (1 + \cos \theta)$$

Le mouillage intervient quand  $\theta < 90^\circ$  et il y a étalement du liquide quand  $\theta$  tend vers 0.

Généralement, l'angle de contact diminue faiblement lorsque la température augmente ; ce changement indiquant une variation de structure interfaciale. Dans le cas de l'alumine/métal, l'énergie interfaciale entre les différents métaux et l'alumine augmente avec la température de fusion du métal (cf. tableau 1). Globalement, on peut dire que la covalence ou l'ionicté du substrat sont des caractéristiques importantes qui régissent la mouillabilité.

Systèmes	Métal liq. - Céramique sol.		Métal sol. - Céramique sol.	
	$\gamma_{mc}$ , J.m <sup>-2</sup>	T, K	$\gamma_{mc}$ , J.m <sup>-2</sup>	T, K
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	1,62	1273	1,57	973
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au	1,75	1373	1,80	1273
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu	2,08	1373	2,21	1123
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe	2,37	1823	2,20	1273
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni	2,44	1773	2,73	1275

Tab.1 : Energies interfaciales pour différents couples alumine/métal.

Un métal comme le cuivre mouille mieux un substrat à caractère covalent comme les carbures, ou le carbone lui-même qu'un substrat ionique comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les liaisons métalliques

et covalentes ont des caractéristiques plus proches et ainsi, les céramiques covalentes (SiC) peuvent plus facilement être mouillées par les métaux que les céramiques fortement ioniques comme les oxydes.

Il a été démontré aussi que la mouillabilité d'une céramique dépend beaucoup de la stoechiométrie et des défauts de structure en surface. Des surfaces en sur-stoechiométrie d'oxygène sont chimiquement réactives et entraînent une mouillabilité plus importante par les métaux (14-16).

Dans le cas des composites WC/Co, il n'y a aucun problème de mouillabilité entre la phase céramique WC et le cobalt (17-19).

De par ce grand avantage, l'élaboration de matériaux massifs s'effectue avec formation d'une phase liquide (Co), qui même en faible quantité, va recouvrir les grains de carbure et former un réseau comme nous le montre la figure 4.

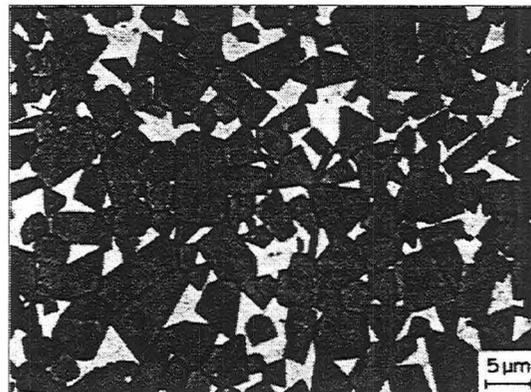


Fig. 4 : Microstructure d'un cermet WC/Co avec 11% en masse de cobalt (20)

### b. Ségrégation

Les théories sur la ségrégation d'impuretés aux surfaces et aux joints de grains dans les métaux sont bien connues mais il n'en est pas de même pour les céramiques et encore moins pour les interfaces hétérophasées. Pour les alliages métalliques, la ségrégation existe quand l'impureté entraîne une diminution de l'énergie de surface du solide. Des comportements similaires ont été observés aux joints de grains dans les systèmes céramiques et l'on peut s'attendre à des effets de même type aux interfaces céramique/métal (ajout de titane dans le système alumine/métal qui va améliorer la mouillabilité)<sup>(21-23)</sup>. Les seules différences résident dans le fait que l'interaction d'une impureté avec l'interface dépend de la liaison existante à cette dernière. Le type de liaison peut aussi bien favoriser la ségrégation ou ne pas l'entraîner. En plus des considérations thermodynamiques, la structure de l'interface doit influencer la ségrégation. La présence de défauts ponctuels ou de dislocations sera d'une importance capitale car les espèces ségrégeantes sont en compétition pour un nombre de sites limités<sup>(21)</sup>.

## **2. Mécanismes de renforcement**

L'analyse théorique du renforcement d'une matrice fragile par des particules ductiles a déjà été conduite en se basant sur le modèle de pontage de fissures. C'est Kristic <sup>(24)</sup> en 1983 qui introduisit ce modèle en postulant que lorsqu'une fissure atteint l'interface matrice/particule,

elle doit contourner l'inclusion qui ainsi va ponter la fissure sur une distance pouvant être assez importante.

Par la suite, Budiansky (25), Evans (26) et Sigl (27) ont modifié ce modèle afin de pouvoir prédire l'augmentation de ténacité induite par la dispersion d'une seconde phase ductile.

Pour que le caractère ductile des particules soit utilisé efficacement, il est nécessaire que l'interface entre la matrice et les inclusions soit assez forte. Mais une décohésion partielle de l'interface, causée par des contraintes situées en front de fissure, peut être bénéfique. En effet cette décohésion peut entraîner la relaxation de contraintes latérales qui auraient pu accroître l'ouverture de la fissure, et conduit ainsi à une amélioration de la ténacité du composite.

Un compromis doit donc être trouvé au niveau de la cohésion entre les deux phases à l'interface : ni trop forte pour permettre le déchaussement de la phase ductile, ni trop faible pour entraîner une déformation plastique de cette même phase.

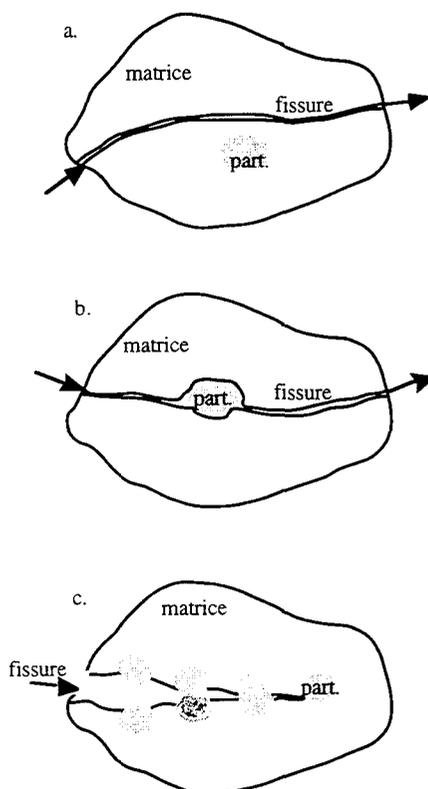


Fig. 5 : Propagation d'une fissure dans une matrice fragile renforcée par des inclusions ductiles.

Il y a plusieurs possibilités de propagation d'une fissure dans un composite céramique renforcé par des particules (cf. fig.5).

- La fissure peut éviter les particules comme schématisé et se propager uniquement ou principalement dans la matrice fragile.

- Les contraintes engendrées en front de fissure peuvent causer des déformations plastiques aussi bien que des décohésions aux interfaces : dans un cas (b), la fissure peut contourner la particule après une décohésion totale, dans un autre, une décohésion partielle peut prendre place, laissant les inclusions se déformer plastiquement pour former des ponts. La propagation de la fissure passera alors par la rupture de ces particules déformées et étirées (c).

Pour comprendre qu'une décohésion partielle peut être favorable au renforcement, regardons l'interprétation de Sigl (27).

La configuration de la figure 6a se caractérise par des contraintes latérales ( $\sigma_1$ ) plus importantes que dans le cas b. La phase métallique voisine de l'interface subit donc bien plus de la tension dans le premier cas.

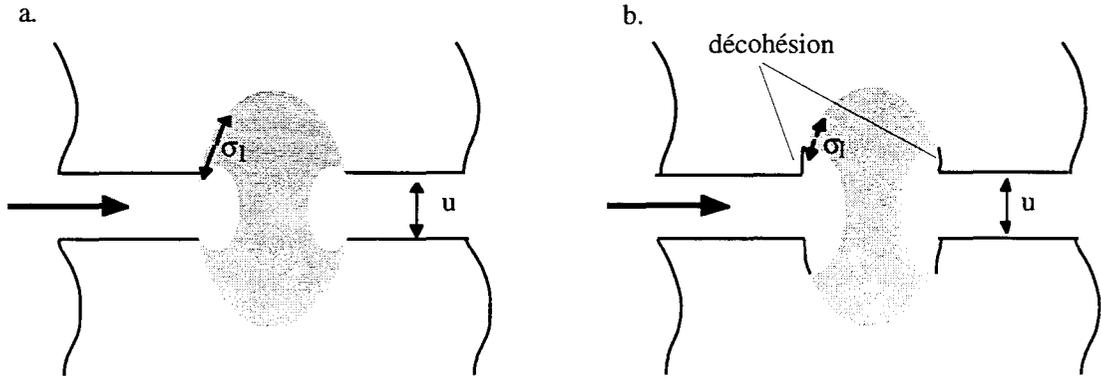


Fig. 6 : Déformation plastique d'une inclusion métallique avec (b) et sans décohésion (a) à l'interface.

On peut s'attendre à ce qu'il existe une longueur optimale de décohésion pour laquelle les particules se déformeront au maximum. Bao et al. <sup>(24)</sup> dissocient dans leur modèle le renforcement par déformation plastique et par décohésion suivant l'équation 3 :

$$\Delta G = \Delta G_p + \Delta G_d \quad (3)$$

$$\text{avec } \Delta G_d = 4 f \sigma_b \delta_c / a_0 \quad (4)$$

avec  $\delta_c$ , le déplacement critique au front de fissure,  $\sigma_b$  la résistance d'interface,  $f$  la fraction surfacique de la phase métallique et  $a_0$  la taille des particules.

$$\Delta G_p = f \int_0^{u^*} \sigma_p(u) du \quad (5)$$

avec  $u^* = (\pi - 4/3)a_0$ ,  $\sigma_p$  la contrainte résiduelle normale agissant sur les lèvres de la fissure, causée par une inclusion pour une ouverture de fissure donnée  $u$ .

$\Delta G_p$  est proportionnelle à  $a_0$  (équ. 5) alors que  $\Delta G_d$  est inversement proportionnelle à  $a_0$  (relation 4).

Ashby et al. <sup>(29)</sup> ont aussi estimé la variation de ténacité (équation 6), apportée par une dispersion d'inclusions ductiles mais en supposant une cohésion parfaite à l'interface.

$$\Delta K_{IC} = E \left[ CV_f \frac{\sigma_0}{E} a_0 \right]^{1/2} \quad (6)$$

avec  $V_f$ , la fraction volumique de la seconde phase,  $a_0$ , le rayon de la particule,  $\sigma_0$ , la contrainte initiale et  $C$ , une constante qui dépend de la force de cohésion de l'interface.

L'efficacité du renforcement dépend de la valeur du module d'Young du métal qui doit être la plus élevée possible. Il en est de même pour le rapport  $\sigma_0/E$ . Par exemple, 5 % en volume de particules de plomb de diamètre 10  $\mu\text{m}$  vont augmenter la ténacité de 0,25  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , alors que, pour les mêmes conditions, des inclusions de niobium et de tungstène renforceront respectivement de 3,25 et 13,5  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . D'après cette estimation, les grosses inclusions sont plus efficaces que les petites si l'on considère seulement la déformation plastique.

La microstructure de la matrice céramique influe aussi sur le comportement mécanique des cermet. Il est connu que la résistance à rupture des céramiques est d'autant plus élevée que leurs grains sont fins et la répartition homogène. La dispersion intergranulaire de particules nanométriques permet de limiter la croissance des grains de la matrice durant le frittage <sup>(30)</sup>.

Comme nous l'avons vu, de nombreux métaux ont été combinés à l'alumine à des fins de renforcement, certains avec plus de succès que d'autres. Un bon nombre des essais tentés est répertorié dans le tableau 2. Récemment, s'y est ajoutée toute une série de composites alumine-(alliage aluminium/métal) comme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeAl}$  <sup>(49)</sup> et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_x\text{M}_y$  <sup>(48)</sup> avec  $\text{M}=\text{Ti, Nb, Mo, Zr, Ni, ...}$  provenant du développement des procédés d'infiltration de matrices d'alumine poreuse.

### 3. Modification de l'interface

La nature du métal associé à l'alumine a une importance fondamentale sur la cohésion à l'interface. Cette dernière peut être modifiée d'une autre façon. Un élément d'addition, comme le titane, peut être ajouté à la phase métallique pour permettre à celle-ci de mieux "mouiller" la phase oxyde. Afin d'ajuster la cohésion de l'interface dans un système métal/céramique, il est commun de rechercher un degré de réaction chimique interfaciale. Ceci peut être obtenu en ajoutant différents éléments dans la phase métallique <sup>(50)</sup>. La présence de ces éléments d'alliage peut avoir un effet important non seulement sur l'énergie de surface de la matrice mais aussi sur les phénomènes associés à l'interface céramique/alliage métallique <sup>(51)</sup>. Le nombre d'éléments capables de réagir avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est assez limité et le titane est un de ces éléments avec le zirconium.

La principale raison de la difficulté d'obtention d'une liaison céramique/métal adéquate est la différence de caractéristiques chimiques de la phase alumine et du métal. Néanmoins, il a déjà été prouvé et montré que le titane augmente fortement la mouillabilité du métal et réagit pour former un composé intermédiaire réalisant la jonction céramique/métal. Dans la plupart des cas, cette nouvelle phase a un caractère oxyde. A moyenne température (vers 1000°C), l'oxyde qui apparaît est  $\text{TiO}$  et son action est bénéfique sur l'interface car, mécaniquement, la liaison céramique/métal est améliorée <sup>(52)</sup>. A plus haute température, vers 1500°C, c'est  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  qui est formé et qui fragilise la liaison <sup>(53)</sup>.

Composition	Remarques	% métal - Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Réf.	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni	Djali et Linger <sup>(31)</sup> ont préparé des cermets Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni en améliorant partiellement la compatibilité entre les deux phases en réalisant une couche intermédiaire riche en cuivre. Le zirconium a été utilisé comme agent mouillant par Suh et Fillion <sup>(32)</sup> pour réaliser de tels composites et des résultats encourageants en coupe et usure sont rapportés. C'est par une réaction de réduction entre NiO et Al que Jones et Burlitch <sup>(33)</sup> ont préparé des cermets équivalents. Les microstructures obtenues montrent une interpénétration des deux phases. Tuan et al. <sup>(8)</sup> ont montré une amélioration de la résistance à la flexion et de la ténacité. L'inhibition de la croissance granulaire de l'alumine par le métal, de façon similaire au molybdène, augmente la résistance à la rupture. La déformation plastique des inclusions métalliques combinée à la déviation de fissure, conduit à un accroissement de la ténacité. Cependant la faible mouillabilité de l'alumine par le métal provoque la formation d'inclusions sphériques et des difficultés de densification pour des teneurs élevées en métal. Plus récemment Xudong Sun et Yeomans <sup>(10)</sup> ont, par simple mélange d'alumine et de nickel métal, réussi à élaborer deux types de composites à particules métalliques et à réseau avec un renforcement plus efficace dans le second cas. D'autres auteurs ont ajouté du carbonitride de titane <sup>(34)</sup> , du carbure de titane <sup>(35)</sup> pour augmenter la mouillabilité du nickel avec des résultats probants.	28 %	5	36
		20 %	6	37
		20 % vol. dispersoïdes	5,5	10
		réseau	13,1	10
		13 %	5	8
11 %	4,5	37		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al	Ces composites sont le plus souvent élaborés par pénétration de l'aluminium liquide dans une préforme poreuse d'alumine. Suivant la microstructure désirée, la taille des porosités est ajustée <sup>(38)</sup> . Les composites peuvent provenir de la réduction de la mullite à 900°C <sup>(39)</sup> . Dans les deux cas, la ténacité du matériau est supérieure à celle de l'alumine, mais des dégradations au niveau mécanique sont observées au-dessus de 500°C. Il est aussi possible d'obtenir des composites équivalents par oxydation de l'aluminium plus ou moins poussée <sup>(40)</sup> .	5 %	9	41
		18 %	9,5	40
		20 %	9	39
		28 %	10	42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mo	Rankin et al. <sup>(3)</sup> ont réussi par pressage à chaud à fabriquer des composites contenant jusqu'à 5 % en volume de Mo sans voir de diminution du module d'Young et de la dureté par rapport à l'alumine, mais une augmentation de la ténacité. Nawa et al. <sup>(4)</sup> , avec des composites jusqu'à 20 % vol. de Mo, parviennent aussi à augmenter considérablement les caractéristiques mécaniques mais pas simultanément.	5 % vol	6	3
		5 % vol	7,1	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe	Trusty et al. <sup>(43)</sup> ont fabriqué deux types différents de composites à 20 % de fer, l'un avec des dispersoïdes et l'autre avec la phase métal sous forme d'un réseau. Les deux matériaux possèdent une ténacité accrue, tout particulièrement le second ; l'importance de la microstructure est bien mise en valeur.	10 %	7,2	44
		20 % dispersoïdes réseau	6,5 10	43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ag	Chou et Tuan <sup>(6)</sup> ont dispersé des particules d'oxyde d'argent dans de l'alumine. Après un frittage en atmosphère réductrice, les inclusions métalliques renforcent la matrice. L'augmentation de la ténacité est liée à la fraction volumique de seconde phase, à la taille des renforts...	10 %	8,5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr	C'est dans le but de créer des matériaux utilisables au-dessus de 1000°C avec de bonnes propriétés mécaniques que le "chromal" fut élaboré <sup>(45)</sup> . A 50 % en poids de chrome, les composites possédaient une bonne résistance au fluage <sup>(46)</sup> .	20 %	6,3	44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni <sub>3</sub> Al	C'est par infiltration d'une matrice alumine poreuse que Rödel et al. <sup>(47)</sup> ont réalisé ces composites. De par une très grande ductilité (40% d'élongation) de la phase Ni <sub>3</sub> Al et la possibilité d'employer cet intermétallique aux moyennes températures, le composite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ni <sub>3</sub> Al possède une ténacité importante et peut-être un domaine d'application important.	20 %	11,5	47 48

Tab.2 : Revue de la littérature des composites alumine/métal massifs (élaboration et ténacités).

La réactivité et les caractéristiques de l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti ont souvent été étudiées (54-60).

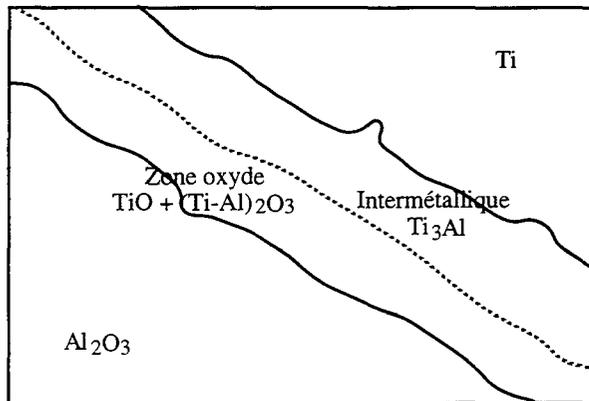


Fig. 7 : Formation de couches intermédiaires entre l'alumine et le titane

Le titane réagit facilement avec l'alumine à partir de  $750^\circ\text{C}$ . Généralement, Ti en réagissant avec l'environnement va former une couche intermédiaire découpée en deux zones distinctes (cf. fig. 7). La région adjacente à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contient TiO avec, en faible quantité, l'oxyde mixte  $(\text{Ti-Al})_2\text{O}_3$  et la zone voisine des particules de Ti est formée de l'intermétallique  $\text{Ti}_3\text{Al}$ (58). Le degré d'oxydation des différents éléments décroît régulièrement dans l'épaisseur de la couche qui se trouve être une interface

complexe et progressive. De tels phénomènes, inhabituels dans le cas des autres composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -M, conduisent à une augmentation de la résistance de l'interface. C'est pourquoi, le titane apparaît être un élément d'alliage très intéressant.

Plusieurs auteurs ont évalué l'efficacité de cette addition à différents systèmes alumine-métal. Kritsalis et al. (61) ont étudié l'influence de Ti dans le composite NiPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un effet bénéfique sur la mouillabilité a été observé et attribué à deux causes : une réduction de l'énergie de surface amenée par la variation négative d'énergie libre due à la réaction chimique entre l'élément réactif et le substrat ; et la formation de produits de réaction à l'interface substrat/liquide. Suivant la concentration en titane, différents produits de réaction ont été formés à l'interface. Comme les enthalpies libres de formation de ces différents composés sont semblables, ils ont conclu que la réduction de l'angle de contact entre le métal liquide et le substrat était plutôt due à la formation des produits de réactions (oxydes de titane) qu'aux variations négatives d'énergies libres.

Dans le même esprit, Zhang et al. (62) ont amélioré l'interface Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ajout de titane. La ségrégation de Ti et la formation de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  à l'interface a fortement diminué l'énergie d'interface entre Ni et l'alumine frittée, entraînant une modification de la microstructure ; mais dans leur cas, les valeurs de la résistance à la rupture et de la ténacité n'ont pas été augmentées.

## B. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### 1. Dureté Vickers

L'empreinte laissée par un diamant pyramidal ( $136^\circ$ ) chargé sous un certain poids sur le matériau est mesurée et donne la dureté Vickers. Le calcul de la dureté est donnée par la relation 7 :

$$H_v = 1854,4 * \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

où P est la charge en Newtons maintenue 10 secondes et d la longueur de la diagonale (µm)

Pour tous les composites, la charge appliquée est choisie de telle manière que la dimension de l'empreinte est très supérieure à l'échelle de la microstructure. Les valeurs annoncées en (GPa) par la suite sont des moyennes sur 10 essais, avec une précision de ± 0,5 GPa et se notent  $H_{v10}$  pour la dureté Vickers sous une charge de 10 kg par exemple.

## 2. Modules d'Young et de cisaillement

Les modules d'élasticité E et de cisaillement G sont déterminés par une méthode non-destructive employant les ultrasons. Les vitesses longitudinales et transversales des ultrasons à travers les composites sont mesurées à l'aide de transducteurs et récepteurs Panametrics (modèle 5052 PRX). A partir des valeurs de la densité des matériaux et des deux vitesses de propagation des ultrasons, les relations 8, 9 et 10 donnent :

Module de cisaillement	$G = \rho * (C_T)^2$	(8)	$\rho$ : masse volumique du matériau
------------------------	----------------------	-----	--------------------------------------

Coefficient de Poisson	$\nu = \frac{C_L^2 - 2C_T^2}{2C_L^2 - 2C_T^2}$	(9)	$C_T$ : vitesse transversale
------------------------	--	-----	------------------------------

Module d'Young	$E = 2 * G * (1+\nu)$	(10)	$C_L$ : vitesse longitudinale
----------------	-----------------------	------	-------------------------------

## 3. Résistance à la flexion

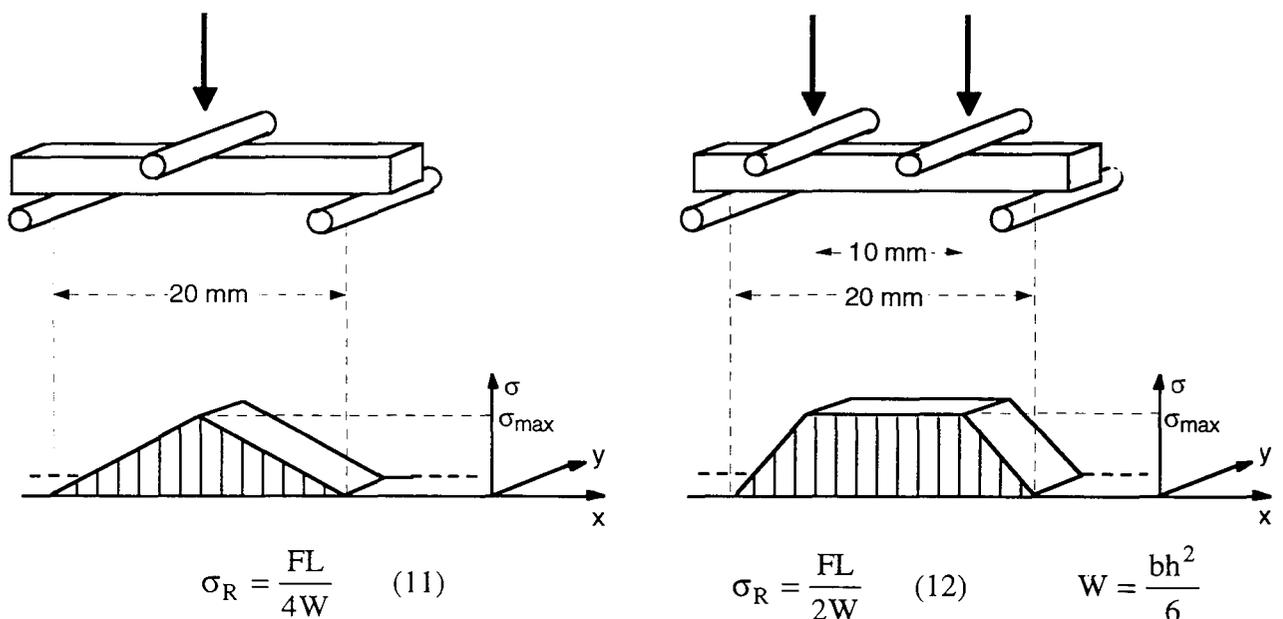


Fig. 8 : Schémas de montages des bancs d'essais de flexion 3 et 4 points

Les valeurs de résistance à la flexion sont déterminées par rupture de barreaux parallélépipédiques usinés ( $4*3*25 \text{ mm}^3$ ) sur des bancs d'essais de flexion 3 points (machine Instron) ou 4 points (machine Zwick : modèle 1446). Les distances intérieures et extérieures sont données sur les schémas concernant les deux montages regroupés figure 8. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,1 mm/min.

Les valeurs annoncées, calculées par les relations 11 et 12, sont des moyennes sur trois essais, d'où l'existence sur ces mesures d'un écart-type assez important.

#### 4. Ténacité $K_{IC}$

La mesure de ténacité est effectuée de 3 manières différentes, la première méthode étant la plus utilisée dans notre étude.

##### a. Méthode S.E.N.B. (Single Edge Notched Beam)

Les barreaux usinés précédemment sont entaillés sur environ un tiers de leur épaisseur à l'aide d'une scie à fil diamanté ( $\varnothing 0,3 \text{ mm}$  - diamant  $60\mu\text{m}$ ). La profondeur de l'entaille est mesurée au microscope optique. Le barreau subit ensuite un test de flexion et la charge à la rupture ainsi que différents paramètres concernant l'éprouvette et son entaille donnent la ténacité suivant la relation 13 puis 14 (la vitesse de déplacement de la traverse est de  $50 \mu\text{m}/\text{min}$ ).

$$K_{IC} = \sigma_R * Y * \sqrt{a_c} \quad (13)$$

$\sigma_R$  étant la contrainte à la rupture, Y un facteur géométrique fonction de a et des dimensions de l'éprouvette et  $a_c$  la profondeur de l'entaille

$$K_{IC} = \frac{3 * P l Y \sqrt{a_c}}{2 b w^2} \quad (14)$$

avec P, la charge à la rupture, l, la distance entre appui sur le montage, b et w, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

Le calcul du facteur Y a été réalisé à partir de la relation (15)

$$Y = \sum_1^4 A_n \left( \frac{a}{w} \right)^n \quad (15)$$

avec  $A_0=1,93$  ;  $A_1=-3,07$  ;  $A_2=14,53$  ;  $A_3=-25,11$   
et  $A_4=25,8$

Les coefficients  $A_n$  ont été calculés à partir des formules de Kendy et al. (63).

### b. Méthode de flexion sur éprouvette indentée

Les éprouvettes sont indentées (de façon similaire à l'essai de dureté) sur la face qui sera ensuite mise en tension dans un montage de flexion trois points <sup>(64,65)</sup>. Après la rupture, il faut vérifier que celle-ci a bien été initiée par l'indentation. La ténacité est alors calculée par la formule 16 <sup>(64)</sup>.

$$K_{IC} = 0,59 * \left(\frac{E}{H}\right)^{1/8} * (\sigma_R * \sqrt[3]{P_{ind}})^{3/4} \quad (16)$$

avec : E et H, le module d'Young et la dureté du matériau,  $\sigma_R$ , la charge à la rupture et  $P_{ind}$ , la charge appliquée lors de l'indentation (la vitesse de déplacement de la traverse est de 50  $\mu\text{m}/\text{min}$ ).

### c. Propagation de fissures après indentation

Le contact d'un matériau avec un indenteur pointu de type diamant Vickers donne naissance à un système de fissures bien défini. La reproductibilité et la symétrie du défaut introduit ont conduit assez tôt à reconnaître que la taille des fissures débouchantes pouvait permettre une mesure de la ténacité <sup>(66)</sup>. L'adaptation au cas des matériaux fragiles, notamment des céramiques, a été faite quelques années plus tard <sup>(67)</sup>. Désormais, la méthode, simple d'utilisation et non destructive est beaucoup employée <sup>(68-70)</sup>, la taille de l'échantillon nécessaire étant très petite. La mesure de la longueur de ces fissures et la connaissance de la charge appliquée sur l'indenteur donne la valeur de la ténacité selon <sup>(71)</sup>:

$$K_{IC} = A * \sqrt{\frac{E}{H}} * \frac{P_{ind}}{c^{3/2}} \quad (17)$$

avec : E et H, le module d'Young et la dureté du matériau,  $P_{ind}$ , la charge appliquée lors de l'indentation et c, la longueur de la fissure + la demi-diagonale de l'empreinte.

A est une constante dépendant du matériau ( $A = 0,018$  d'après la référence 72).

Les résultats obtenus pour la ténacité doivent être examinés avec attention car ils dépendent largement de la géométrie de l'éprouvette et du type d'essai effectué. Pour un matériau donné comme le carbure de silicium, les mesures de ténacité vont présenter certaines différences selon la méthode d'évaluation utilisée : 4,78  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour la flexion 3 points d'une éprouvette entaillée et seulement 3,61  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  par propagation de fissure après indentation <sup>(73)</sup>. Malheureusement, en changeant de matériau, cet ordre relatif peut varier. Ainsi Chou et al. <sup>(74)</sup> ont mesuré par ces deux méthodes, la ténacité de composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  et

trouvent des valeurs de  $K_{IC}$  plus élevées par indentation (entre 6 et 8  $\text{MPa.m}^{1/2}$ ) que par S.E.N.B. (entre 3 et 6  $\text{MPa.m}^{1/2}$ ). La propagation de fissures après indentation est la méthode la plus simple mais suivant la microstructure de nos composites (2 phases distinctes), il est difficile d'évaluer précisément les longueurs de fissures (radiales et latérales). C'est pourquoi, plus d'intérêt sera porté aux résultats des tests S.E.N.B..

## C. RÉSULTATS OBTENUS POUR LES SYSTÈMES DE BASE

### 1. Alumine-fer

Les principales caractéristiques mécaniques sont données pour toutes les compositions étudiées au cours de ce travail dans le tableau 3.

Composition	Dureté	Module d'Young	Module cisaillement	Résistance rupture	Ténacité
	GPa	GPa	GPa	MPa	$\text{MPa.m}^{1/2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ monolithique	21.2	$402 \pm 5$	$163 \pm 3$	$350 \pm 50$	$3 \pm 0.5$
+ 12 % Fe	16.4	$350 \pm 5$	$141 \pm 3$	$350 \pm 60$	$4.1 \pm 0.5$
+ 17 % Fe	14.7	$340 \pm 5$	$136 \pm 3$	$400 \pm 45$	$4.5 \pm 0.4$
+ 22 % Fe	11.6	$332 \pm 5$	$132 \pm 3$	$520 \pm 20$	$4.9 \pm 0.3$
+ 27 % Fe	9.6	$325 \pm 5$	$129 \pm 3$	$420 \pm 30$	$5.3 \pm 0.2$
+ 32 % Fe	8.2	$309 \pm 5$	$122 \pm 3$	$420 \pm 40$	$5.9 \pm 0.2$
+ 36 % Fe	6.4	$308 \pm 5$	$122 \pm 3$	$430 \pm 40$	$7.8 \pm 0.15$

Tab. 3 : Récapitulatif des différentes caractérisations mécaniques pour chaque composition

#### a. Modules élastiques

Les modules d'Young et de cisaillement voient respectivement leur valeur passer de 400 et 160 GPa pour l'alumine pure à 300 et 120 GPa pour le composé stoechiométrique à 36 % vol. de fer.

Afin de rendre compte de cette variation en fonction de la teneur en phase métallique, différentes lois simples de mélange peuvent être appliquées (les mêmes lois sont applicables pour G, le module de cisaillement) :

$$E_c = E_m V_m + E_p V_p \quad (18)$$

$V_m$  et  $V_p$  étant les fractions volumiques de la matrice et des particules et  $E_m$  et  $E_p$ , le module

$$1/E_c = V_m/E_m + V_p/E_p \quad (19)$$

d'Young de la céramique et du métal

Ces deux lois bornent les points expérimentaux mais aucune ne reproduit tout à fait l'évolution des deux modules (cf. fig 9a et 9b).

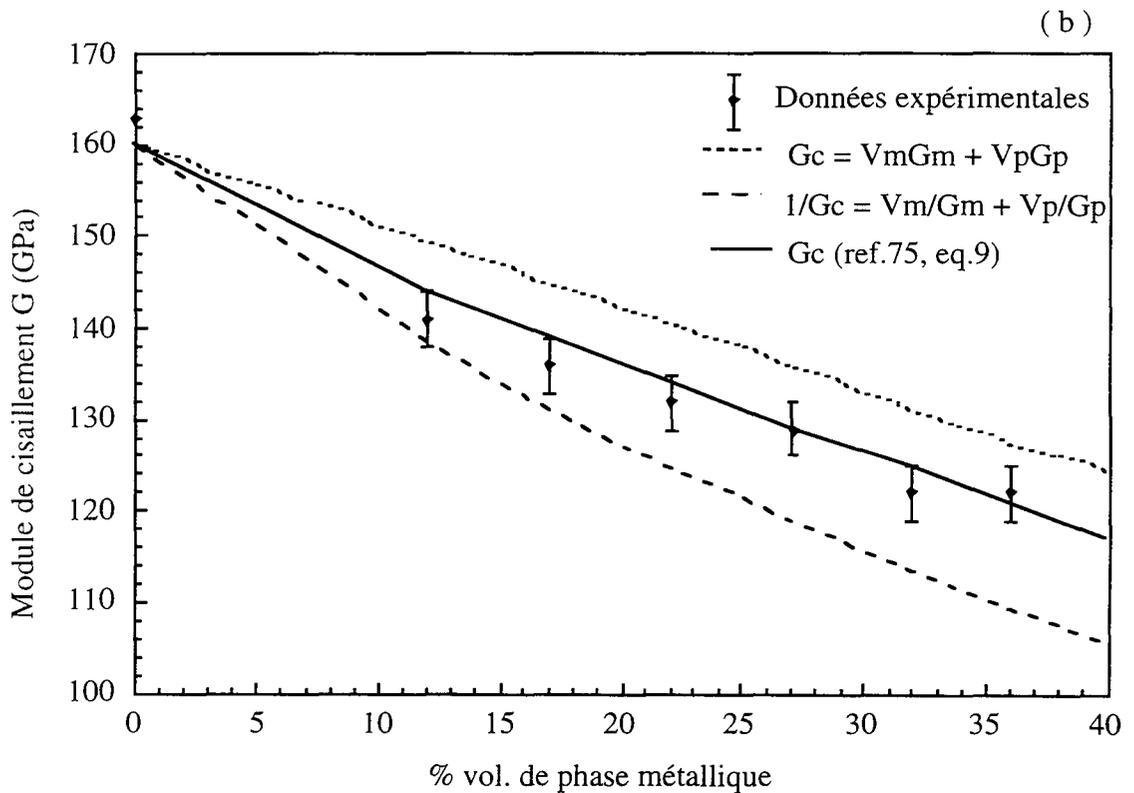
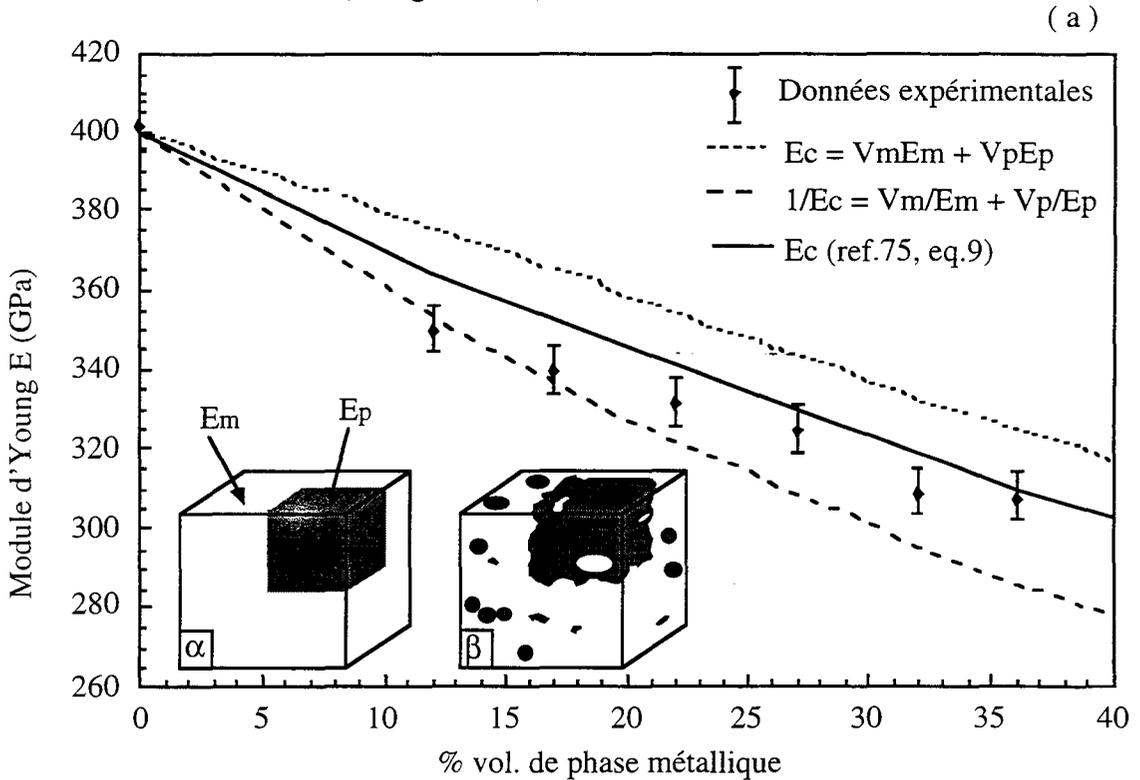


Fig.9 : Evolutions des modules élastiques (a) : E et (b) : G en fonction de la teneur en métal. Essais de prédiction par lois de mélanges et référence 63.

Récemment, Ravichandran <sup>(75)</sup> a proposé différentes approches théoriques pour la prédiction des propriétés élastiques de matériaux biphasés. Considérons une cellule unité de base qui décrit nos composites et en est représentative microstructuralement. En utilisant des relations simples entre des arrangements parallèle et série, l'évolution des propriétés élastiques, pour un matériau sollicité en isocontrainte et isodéformation, peut s'écrire selon l'équation (20) :

$$E_c = \frac{(cE_p E_m + E_m^2)(1+c)^2 - E_m^2 + E_m E_p}{(cE_p + E_m)(1+c)^2} \quad (20)$$

où  $c$  est un paramètre qui tient compte de la fraction volumique de seconde phase et qui s'écrit suivant la relation (21).

$$c = \left( \frac{1}{V_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \quad (21)$$

L'équation (21) est donnée pour le cas idéal représenté sur la figure 9a par le schéma  $\alpha$ . Dans notre cas, le composite ressemble plus au schéma  $\beta$  mais pour ces calculs de prédiction, on peut assimiler tout à fait nos matériaux au cas idéal. L'évolution du module de cisaillement s'écrit de la même façon en remplaçant  $E$  par  $G$ .

Les deux courbes prédictives sont tracées en continu sur les figures 9a et b et se trouvent être légèrement supérieures par rapport aux points expérimentaux. Cette différence minime peut être attribuée à la présence en faible quantité de porosités (influence bien connue pour l'alumine de la porosité sur les propriétés mécaniques <sup>(76-77)</sup>).

Il est en effet possible de tenir compte de la porosité pour calculer, à partir du module d'Young théorique du matériau sans porosité, la valeur du module pour un composé avec des pores. La relation (22) donne la valeur de  $E$  à partir de  $E_0$  (calculé avec la loi de mélange simple en série), de la porosité  $p$  et de  $\alpha$ , une constante empirique qui dépend du matériau.

$$E = E_0 \exp(-\alpha p) \quad (22)$$

Echantillon	$E_0$ (GPa)	Porosité $p$	$E_{\text{calculé}}$ (GPa)	$E_{\text{mesuré}}$ (GPa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12% Fe	371,2	0,034	354	350
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17% Fe	359,2	0,03	344	340
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -22% Fe	347,2	0,011	341	332
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27% Fe	335,2	0,035	320	325
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -32% Fe	323,2	0,042	305	309
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -36% Fe	313,6	0,021	305	308

Tab. 4 : Comparaison des modules d'Young mesurés et calculés en tenant compte de la porosité.

Les résultats, donnés dans le tableau 4, constituent une bonne approximation des mesures pour une valeur de  $\alpha$  égale à 1,38.

### b. Dureté

Les particules de métal vont, proportionnellement à leur teneur, abaisser la valeur de la dureté du composite. En effet, l'échantillon d'alumine possède une dureté de l'ordre de 21 GPa alors que le composite stoechiométrique est à 6 GPa. L'évolution linéaire en fonction de la quantité de métal est décrite sur la figure 10.

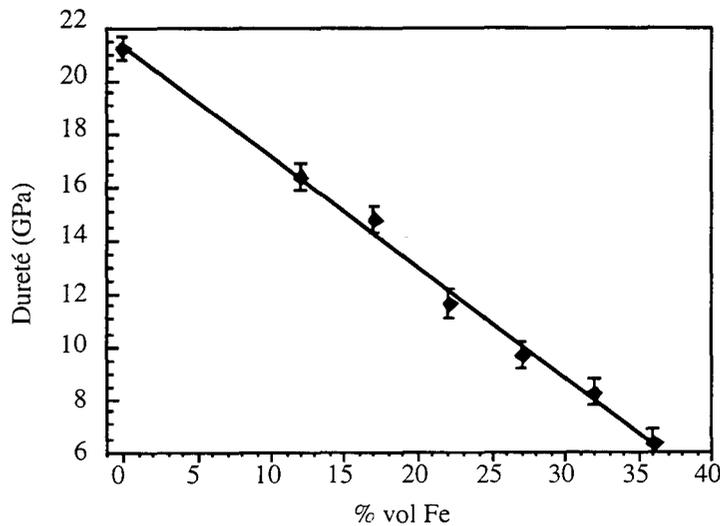


Fig. 10 : Dureté Vickers avec une charge de 10 kg en fonction de la teneur en métal

### c. Ténacité

A l'opposé de la dureté, mais toujours en relation avec le caractère ductile de la phase métallique, on observe une augmentation de la ténacité avec la teneur en métal. La valeur passe de 3 MPa. m<sup>1/2</sup> pour l'alumine monolithique (valeur en accord avec la littérature <sup>(78)</sup>) à 7,8 MPa.m<sup>1/2</sup> pour (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36% vol. Fe). L'évolution semble linéaire jusqu'à 32% en volume de métal, seul le point correspondant au composé stoechiométrique est éloigné de la droite comme le montre la figure 11. La mesure de la ténacité peut permettre aussi l'estimation de la taille de défaut critique du composé par la relation (23).

$$K_{IC} = Y \sigma_r (a_c)^{1/2} \quad (23)$$

avec Y, facteur géométrique,  $\sigma_r$ , la résistance à la rupture en flexion et  $a_c$  la taille de défaut critique, au sens de Griffiths.

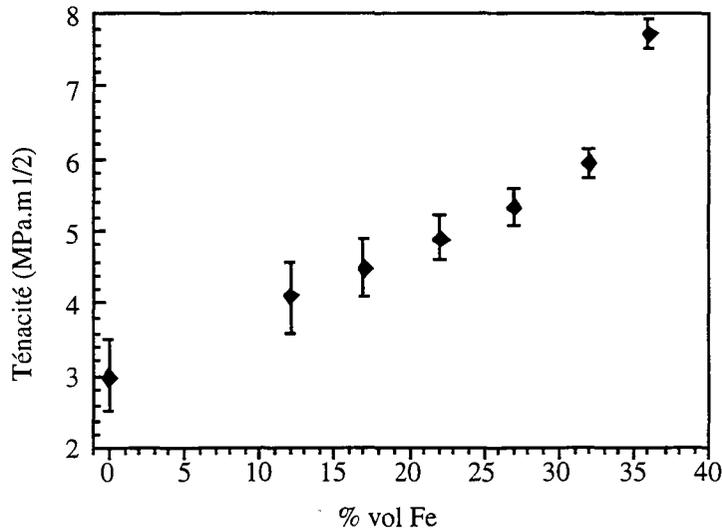


Fig. 11 : évolution de la ténacité en fonction de la teneur en fer des composites

Plusieurs auteurs dont Niihara <sup>(79)</sup> rapportent que l'incorporation d'une seconde phase, quelle qu'elle soit, engendre l'apparition de défauts ou l'augmentation de leur taille, conduisant à une diminution de la résistance à la rupture.

Quelques essais ont permis d'estimer  $\sigma_T$  pour chaque composition. Les valeurs, indiquées dans le tableau 3 ci-dessus, montrent que le maximum de résistance est obtenu pour le composite contenant 22 % de métal (520 MPa) et caractérisé par la densité relative la plus élevée. La taille de défaut critique est donc comprise entre 25 et 90  $\mu\text{m}$ , valeur bien supérieure à l'échelle de la microstructure. Ces défauts critiques sont sans doute représentatifs de défauts de mise en forme qui devraient pouvoir être réduits par optimisation de cette étape. Une amélioration supplémentaire de la résistance à la rupture peut donc être attendue pour ces composites.

## 2. Alumine-chrome par voie sèche

Comme attendu, les valeurs de la dureté et des modules élastiques diminuent avec la quantité de phase métallique et passent respectivement de 20 à 12 GPa pour la dureté, de 400 à 340 GPa pour le module d'Young et de 163 à 135 GPa pour le module de cisaillement. Tous ces résultats sont donnés dans le tableau 5 et représentés aux figures 12 et 13 pour une comparaison plus aisée avec le système alumine-fer. Les valeurs sont meilleures pour la combinaison de l'alumine avec le chrome. Cette amélioration peut trouver plusieurs origines : tout d'abord le changement de métal, le chrome possède une dureté, un module d'Young et un module de cisaillement plus élevés que ceux du fer. L'importante augmentation de la dureté (12 contre 6,5 GPa) peut s'expliquer d'une part par l'insertion de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (même structure cristallographique). Shinozaki et al. <sup>(80)</sup> ont en effet montré que la mise en solution de 20 % atomique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans l'alumine peut augmenter la dureté de la matrice de 20 à 24 GPa.

Dans nos composites, la quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui est passée en solution, peut être estimée par un bref bilan matière à partir des résultats d'un dosage chimique (cf. analyses chimiques chapitre I.C.§1), égale à 10 % atomique au maximum.

Composition	Dureté	Résistance rupture	Ténacité	Module d'Young E	Module de cisaillement G
	GPa	MPa	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	GPa	GPa
$\text{Al}_2\text{O}_3$ monolithique	21,2	$350 \pm 50$	$3 \pm 0,5$	$400 \pm 5$	$163 \pm 3$
+9% Cr	17,5	$380 \pm 50$	$3,2 \pm 0,5$	$379 \pm 5$	$153 \pm 3$
+21% Cr	16,5	$550 \pm 20$	$4,3 \pm 0,4$	$362 \pm 5$	$145 \pm 3$
+36% Cr	12,3	$440 \pm 30$	$7,2 \pm 0,2$	$342 \pm 5$	$136 \pm 3$

Tab. 5 : Propriétés mécaniques de la référence et des différents composites alumine-chrome.

D'autre part, une interface plus cohérente entre les phases céramique et métallique peut être à l'origine de cette dureté supérieure. En effet, si les déplacements ou réarrangements intergranulaires par glissements sont réduits par une cohésion plus importante, la matière s'accommode moins de la pénétration de l'indenteur et conduit à des empreintes plus petites en taille.

Les quelques mesures de résistance à la rupture conduisent à des valeurs comprises entre 380 et 550 MPa, le maximum étant obtenu pour la composition à 21 % de phase ductile. Un rapide calcul donne la taille de défaut critique comprise entre 20 et 85  $\mu\text{m}$ . Comme dans le cas des composites alumine-fer, ces valeurs sont bien supérieures à l'échelle de la microstructure.

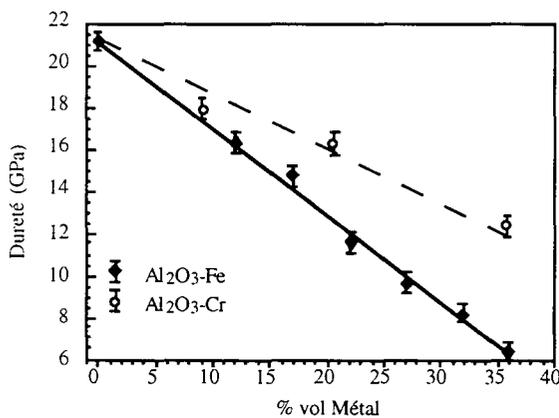


Fig. 12 : Evolution de la dureté en fonction de la fraction volumique de métal pour les deux systèmes.

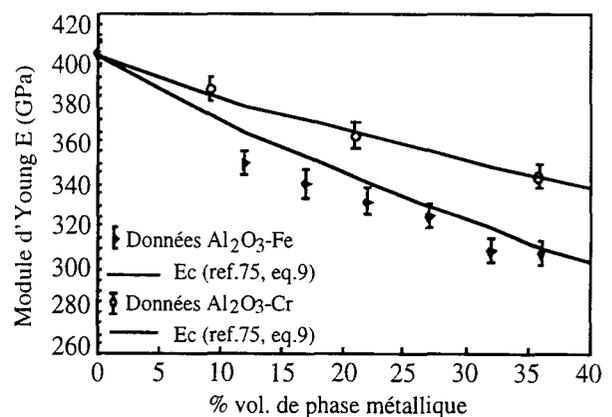


Fig. 13 : Données expérimentales et prédictions du module d'Young pour les deux systèmes.

Comme les inclusions de fer, les plages de chrome renforcent la matrice céramique. La ténacité varie de 3,2 à 7,2 MPa.m<sup>1/2</sup> pour les composites de 9 à 36 % en volume de Cr. Bien que l'échantillon à 9% possède déjà une phase connexe, il a peu d'amélioration par rapport à la matrice, prouvant que la conductivité électrique n'est due qu'à la présence de ponts métalliques très fins et peu nombreux, ne se déformant pas plastiquement. La figure 14 regroupe les valeurs de ténacité des échantillons alumine-chrome ainsi que celles concernant les composites alumine-fer. Les points, quel que soit le système, sont confondus dans l'évolution, et pour les composés stoechiométriques, le renforcement est très proche ( $\approx 7,5$  MPa.m<sup>1/2</sup>). On pourrait donc en déduire que les propriétés spécifiques du métal (plasticité, ductilité,...) ne jouent pas de rôle. Cette conclusion ne tient pas compte de la microstructure. En effet, les microstructures des deux matériaux diffèrent surtout par la taille moyenne des inclusions métalliques. Les plages de Cr sont en effet deux fois plus petites en diamètre équivalent que leurs homologues de fer. Les grains de la matrice alumine sont aussi de taille plus faible dans les composites alumine-chrome. Pourtant, malgré ces différences, le renforcement, à fraction volumique de phase ductile équivalente, est identique, ce qui tend à prouver que les interactions à l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr sont plus importantes que pour la liaison Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe.

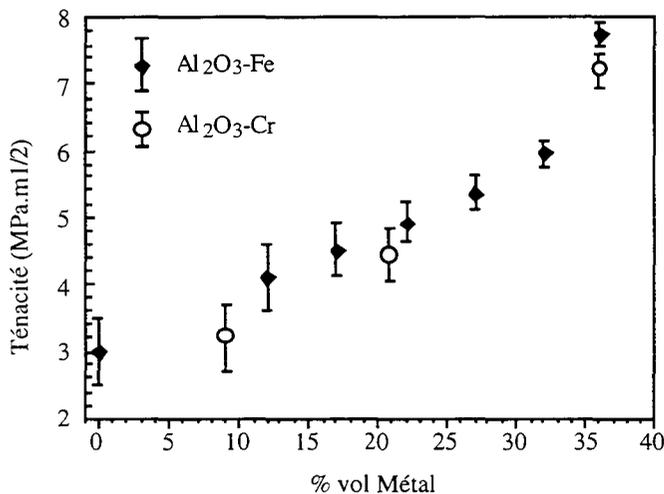


Fig. 14 : Superposition des valeurs de la ténacité pour tous les composites renforcés au fer et au chrome.

### 3. Alumine-chrome par voie humide

Les deux échantillons denses, à 36% de chrome, obtenus par cette voie, ont été testés mécaniquement. Leur dureté et leur ténacité ont été mesurées pour permettre une première comparaison avec les composites de même composition élaborés par voie sèche.

Echantillon	Dureté Hv <sub>30</sub> (GPa)	Ténacité K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr "voie sèche" / 1400°C	10,6 ± 0,4	7,2 (S.E.N.B.)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr "voie humide" / 1400°C	11,3 ± 0,4	7,9 ± 0,4 (indentation)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr "voie humide" / 1300°C	12,2 ± 0,4	7,1 ± 0,4 (indentation)

Tab. 6 : Dureté et ténacité des composites élaborés par voie humide.

Les mesures de dureté, données dans le tableau 6, confirment les observations des microstructures des composites concernés (cf. chap II.C.§3b) : La taille des grains des deux phases est plus faible dans le cas des échantillons élaborés par voie humide à 1400 et 1300°C, expliquant une dureté supérieure. Les valeurs de ténacité, quant à elles, sont voisines. Leur comparaison ne peut être qu'approximative puisque deux méthodes différentes ont été utilisées pour leur mesure. Toutefois, ces premiers résultats, pour cette voie particulière, sont encourageants. D'autres essais doivent être conduits afin de voir, en mesurant la résistance à la rupture, si ce procédé permet d'abaisser la taille de défaut critique des composites.

#### 4. Autres systèmes

Des mesures de dureté et de ténacité ont été faites lorsque la densité des échantillons le permettait. Les résultats sont regroupés dans le tableau 7. On note une grande disparité dans les valeurs suivant la nature du métal combiné mais aussi des ténacités intéressantes pour les composés  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$  qui présentent respectivement 29 et 21 % en volume de phase métallique, et la microstructure la plus fine (cf. chapitre II.C.§.4)

	Observations	Pour le composite obtenu		
		% vol. de métal	Dureté (GPa)	Ténacité (S.E.N.B) (MPa.m <sup>1/2</sup> )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	réfractarité	-	21,2	3
Fe	ductilité	36	6,4	7,8
Cr	résistance à l'oxydation	36	12,3	7,5
Nb	refractarité	35	10,9	5
V	faible densité	29	14,3	8
Ni	forte diffusion	21	12,6	6,2
Mo	refractarité faible $\alpha$	28	12,8	-
Mn	fort $\alpha$	31	-	-

Tab. 7 : Caractéristiques mécaniques des composites contenant d'autres métaux

#### D. MÉCANISMES DE RENFORCEMENT DE LA MATRICE

Pour chacun des deux systèmes étudiés, globalement, l'introduction d'une seconde phase dans la matrice a entraîné un renforcement au niveau de la ténacité et de la résistance à la rupture. Comment cela s'est-il passé ?

L'observation de propagation de fissures causées par des indentations est présentée par les micrographies M.E.B. sur les figures 15 et 16, concernant des matériaux des 2 systèmes. La première photographie montre la rupture d'une inclusion métallique (diamètre équivalent  $> 2 \mu\text{m}$ ) avec une décohésion très faible ou absente alors que sur la deuxième, on voit des décohésions complètes de particules submicroniques (fig.15 et 16). On peut donc penser que les grosses particules (surf.  $\approx 10 \mu\text{m}^2$  et plus), largement ancrées dans la matrice fragile, peuvent se déformer plastiquement suivant la ductilité du métal et que les inclusions de taille submicronique ne font que se déchausser et allonger la distance à parcourir pour la fissure. Dans les deux cas, le renforcement est effectif puisque de l'énergie est absorbée en front de fissure.

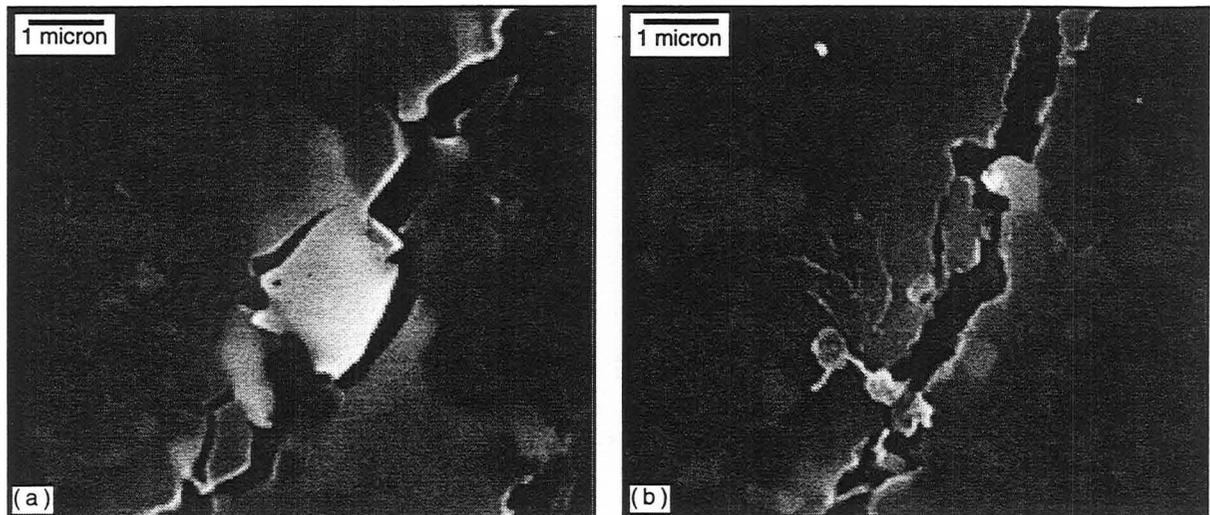


Fig. 15 : Interactions entre des inclusions métalliques et une fissure dans le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(27% Fe).

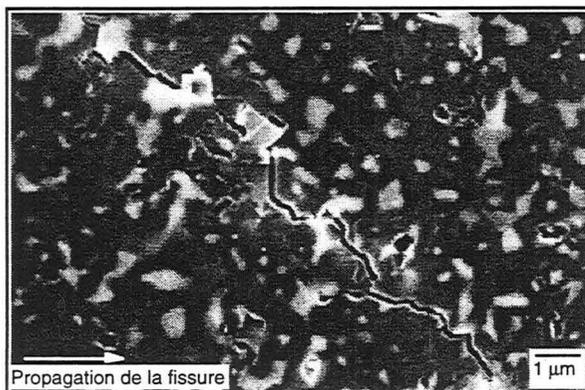


Fig. 16 : Interactions entre les plages de chrome et une fissure dans un composite à 22% vol. de métal.

Les faciès de rupture des 2 matériaux présentés ci-dessus sont observés en M.E.B. (fig.17). Sur l'échantillon d'alumine, la rupture intergranulaire est nettement visible alors que dans le cas des cermets, la présence de volumes de métal, plus ou moins étirés, fait apparaître une déformation plastique des plages métalliques les plus grosses.

Mesure de courbe R :

Les échantillons ont été entaillés avec une meule d'épaisseur 0,35 mm, puis une entaille avec une meule d'épaisseur 0,07 mm a été réalisée en fond de la première sur 0,3 mm de long. Les barettes ont ensuite été sollicitées en flexion 4 points à vitesse de flèche imposée (10  $\mu\text{m}/\text{min}$ ). La courbe obtenue donne les variations de la charge (P) avec le déplacement de la flèche Y. En partant de l'hypothèse que la complaisance (inverse de la pente de la courbe P(Y) en chaque point) est directement reliée à la longueur de fissure, il est possible de calculer, pour chaque point, le facteur d'intensité de contrainte et la longueur de fissure, et ainsi de tracer K(a).

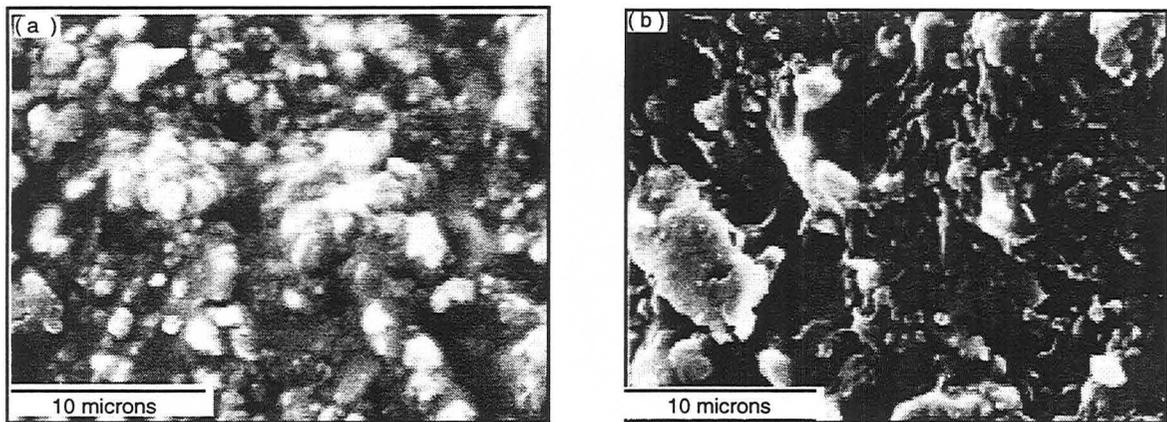


Fig. 17 : Observations au M.E.B. des faciès de rupture d'un échantillon d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) et d'un composite à 36 % vol. de fer (b).

On peut noter un léger effet de courbe R sur l'échantillon alumine-fer. On observe en effet une propagation contrôlée, la représentation de la courbe  $K=f(a)$  (cf. fig. 18) montre une légère augmentation de K avec a jusqu'à 0,4 mm. Pour l'échantillon alumine-chrome équivalent, la propagation est cette fois quasiment instable, suggérant qu'il n'y a pas d'effet R pour ce matériau (il faut noter que les particules dans ce composite sont beaucoup plus petites que dans le premier testé).

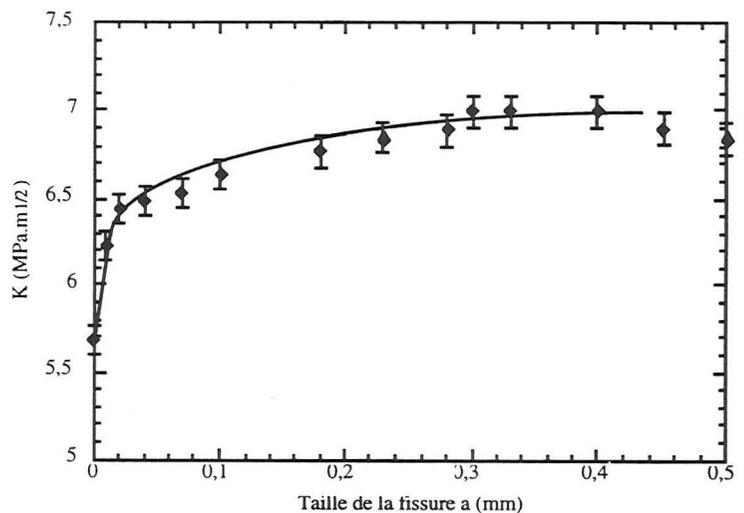


Fig. 18 : Courbe effet R du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  à 36% en vol.

Suivant le modèle d'Ashby <sup>(6)</sup>, l'augmentation de ténacité ( $\Delta K_{IC}$ ) peut être reliée linéairement à la racine carrée du produit de la fraction volumique de seconde phase (F) avec la taille moyenne des inclusions (d) :

$$\Delta K_{IC} = K_{IC(\text{Composite})} - K_{IC(\text{Matrice})} = (Cte) (Fd)^{1/2}$$

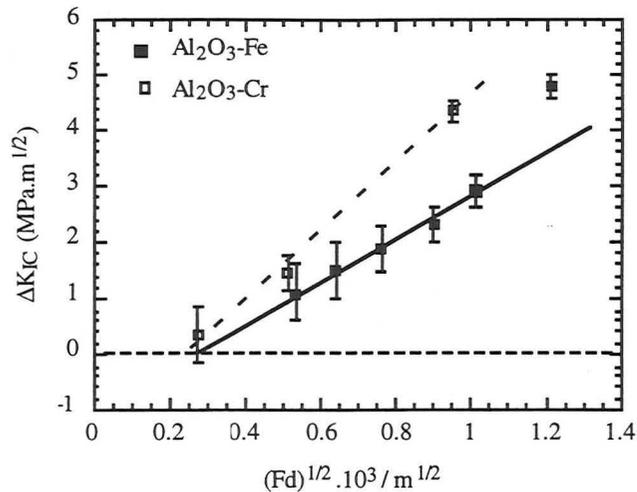


Fig. 19 : Relation entre l'augmentation de la ténacité et la taille et la fraction volumique des inclusions pour les deux systèmes de composites.

Deux droites sont tracées pour les deux systèmes (fig.19). Ces deux droites ne passent pas par l'origine du repère ce qui tendrait à prouver que le renforcement est efficace ( $(K_{IC})_{\text{comp}} > (K_{IC})_{\text{alumine}}$ ), à partir d'une fraction volumique donnée, avec des inclusions d'une taille moyenne supérieure à une valeur seuil (par exemple, pour 10% en volume de seconde phase, le diamètre moyen doit être supérieur à environ 0,4 et 0,7  $\mu\text{m}$  pour les composites renforcés respectivement au fer et au chrome).

Dans le but de mieux cerner la variation des propriétés mécaniques avec la taille des inclusions métalliques, un échantillon stoechiométrique alumine-chrome a été fritté à 1500°C sous 30 MPa pendant 4h.

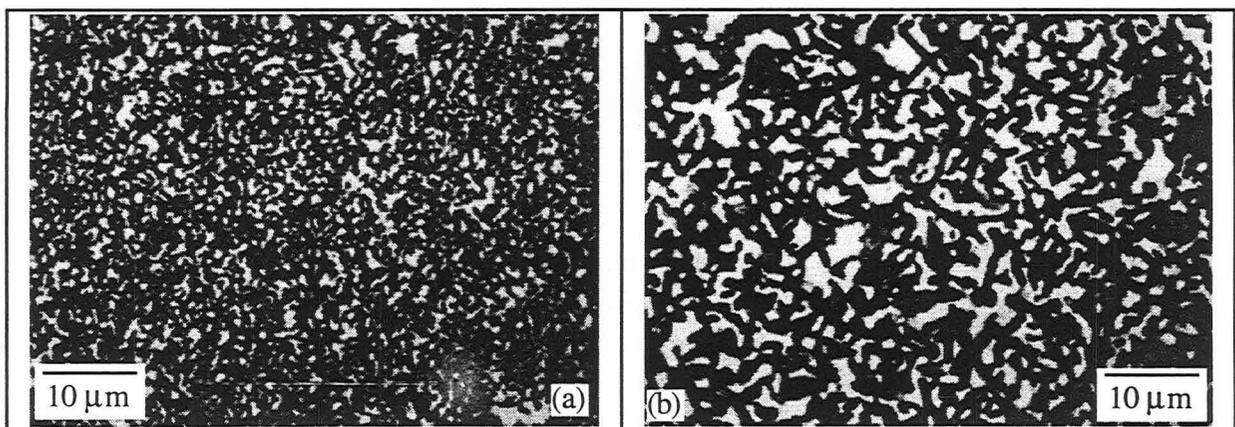


Fig. 20 : Micrographies optiques d'échantillons alumine-chrome à 36% (a) : fritté à 1400°C pendant 30 min sous 30 MPa, (b) : fritté à 1500°C pendant 4h sous 30 MPa.

Les plages de métal ont un diamètre équivalent moyen de  $3,3 \mu\text{m} \pm 1,8$ . La figure 20 montre clairement la différence de microstructure entre les deux échantillons de même composition. Alors que la valeur de la dureté baisse, passant de 12,3 à 9,8 GPa, on note une amélioration de la résistance à la rupture (de 440 à 525 MPa : valeur toujours déterminée sur trois échantillons par composition) et une légère augmentation de la ténacité (de 7,2 à 7,45  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Cette dernière valeur est en-dessous de celle prédite par le modèle d'Ashby ; en considérant une fraction volumique de phase ductile de 0,36 et une taille des renforts de  $3,3 \mu\text{m}$ , l'augmentation de la ténacité par rapport à l'alumine monolithique devrait être de l'ordre de 5,2-5,3  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Ceci pourrait s'expliquer d'une part, par le grossissement de la structure, les grains d'alumine sont eux aussi plus gros ; et par des variations de mouillabilité et de propriétés d'interface intervenues lors du long palier à  $1500^\circ\text{C}$ .

Les contraintes résiduelles induites par des différences importantes entre les coefficients de dilatation thermique des phases peuvent avoir une grande influence sur le comportement mécanique de l'interface. Etant entendu que les traces d'hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) résiduelle se comportent comme l'alumine en ce qui concerne le coefficient de dilatation (respectivement 7 et  $6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), une importante différence existe entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Fe ( $\alpha_{\text{Fe}} = 11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Lors du refroidissement, des contraintes de tension sont induites et peuvent générer des fissures et des porosités à l'interface lorsque la taille de la particule métallique excède une valeur critique (cf. chap. II.C.§ 1b). Pourtant, seulement une faible proportion de porosité est visible aux interfaces alumine-fer.

De plus, la taille moyenne des grains d'alumine est de l'ordre du micron. On peut donc raisonnablement penser que l'influence des contraintes résiduelles sur le renforcement de la phase alumine par microfissuration est bien moins importante que la contribution des inclusions métalliques <sup>(81)</sup>.

Dans le cas des composites alumine-chrome, les contraintes résiduelles sont inexistantes de par la proximité des valeurs des coefficients de dilatation des deux phases ( $\alpha_{\text{Cr}} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ).

## E. SYSTÈMES COMPLEXES - ADDITION D'ÉLÉMENTS D'ALLIAGE

Comme nous l'avons vu par l'analyse de la littérature à ce sujet, il paraît intéressant d'ajouter des éléments d'alliage afin d'augmenter la mouillabilité du métal sur la matrice, d'améliorer l'interface et d'agir de façon positive sur les propriétés mécaniques.

### 1. Alumine-36% fer + addition de titane (10% phase métallique)

Après une densification semblable à celle du composite contenant du fer pur, la différence de morphologie de la microstructure est observée par microscopie optique (fig. 21) et analyse d'image.

Les formes des plages métalliques sont aussi tortueuses dans les deux cas, on note simplement que 68 % en nombre des particules du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Fe,Ti)}$  sont submicroniques contre 55 % seulement pour  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Fe)}$ .

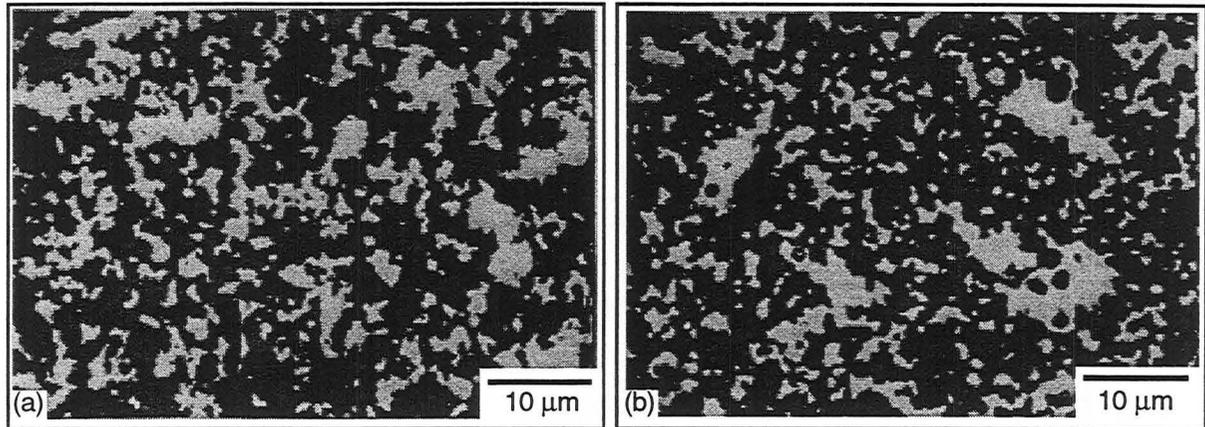
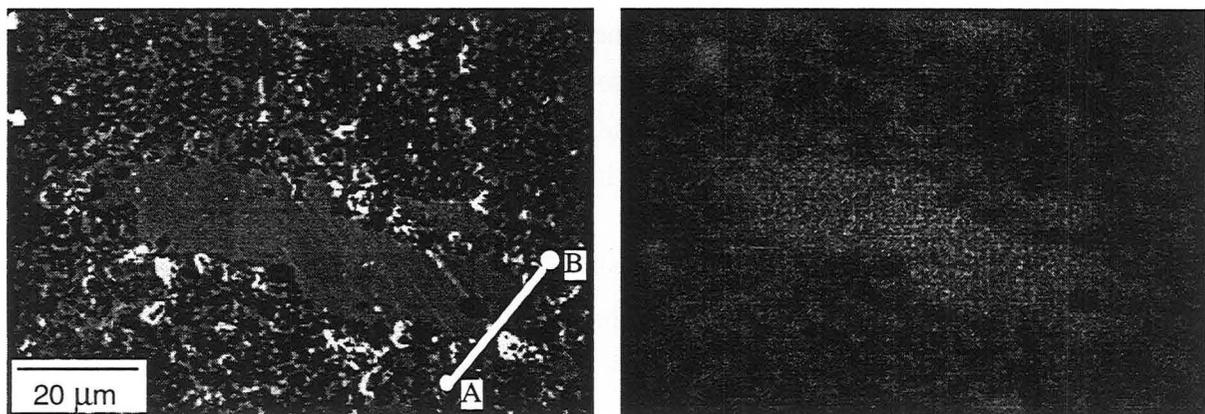


Fig. 21 : Morphologie des plages métalliques (en blanc) des composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  (a) et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Fe,Ti)}$  (b).

Microscopiquement, essayons de localiser le titane pour mieux connaître et maîtriser son effet. La figure 22a montre la photographie M.E.B. d'une inclusion de métal dans la matrice. En b, on trouve l'image X du fer de la même zone. Les contours de l'inclusion et sa forme apparaissent clairement. En c, l'image X du titane montre que ce dernier est présent à la fois dans les deux phases.



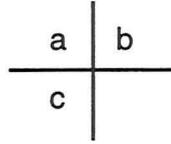
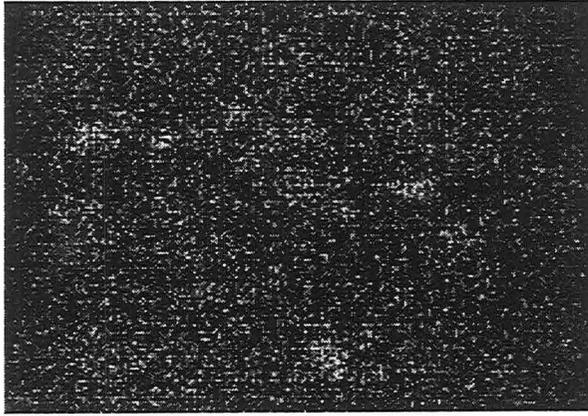


Fig. 22 : Micrographie M.E.B. du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Fe,Ti) (a), Images X du fer (b) et du titane (c).

Enfin, une analyse EDS réalisée à travers une particule métallique (fig. 22 : entre A et B) avec la matrice environnante donne les différentes concentrations en Fe, Ti, Al... (cf. fig.23).

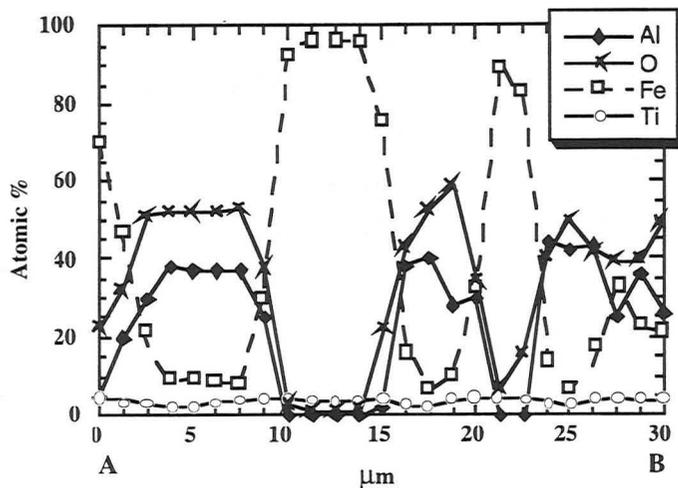


Fig. 23 : Analyse EDS couplée au M.E.B. réalisée entre les points A et B du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Fe,Ti) présenté sur la figure 22.

La teneur en titane varie peu mais semble être plus importante lorsque l'on se trouve dans une inclusion métallique (entre 3 et 5% atomique).

La présence de titane a vraisemblablement modifié les énergies d'interface entre les deux phases, comme le suggèrent les deux images de la figure 24 provenant de l'observation en microscopie optique d'échantillons composites contenant ou non du Ti et ayant subi une ATD jusqu'à 1600°C. Une partie de la phase métallique est passée en phase liquide.

Dans le premier cas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Fe), elle mouille très mal le reste de l'échantillon, essentiellement de l'alumine. Une bille métallique se forme et reste accrochée ponctuellement au substrat avec un angle de l'ordre de 175°. Dans le second cas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(Fe,Ti), La phase métallique liquide mouille mieux et s'étale sur l'oxyde avec un angle de 40° une fois solidifiée. Elle va même réagir avec l'alumine du creuset pour former une interface cohérente et entraîner une rupture cohésive du substrat (53).

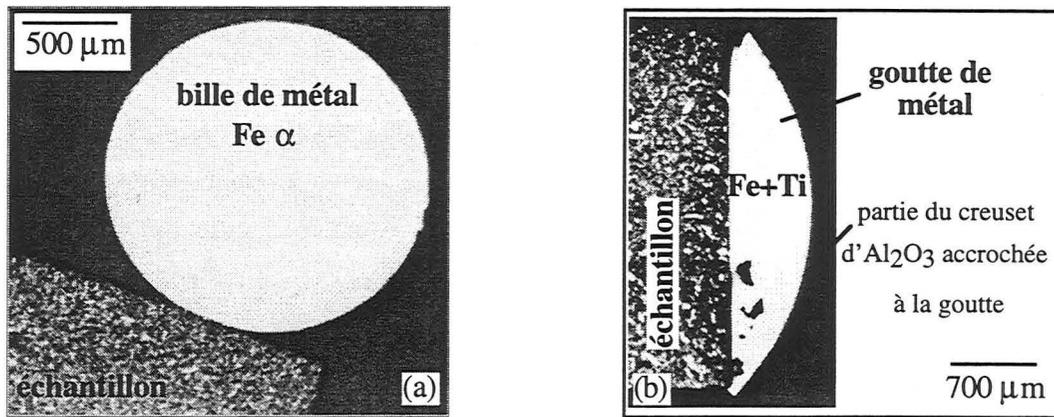


Fig. 24 : Micrographies optiques  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  (a) et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Fe,Ti)}$  (b) ayant subi une ATD jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ .

La mesure de plusieurs caractéristiques mécaniques comme la dureté, la ténacité et la résistance à la rupture montre une nette amélioration du renforcement de la matrice et cela de manière reproductible. En effet la dureté passe de 6,5 GPa à 9,5 GPa, la résistance à la rupture de 450 à 700 MPa et la ténacité de 7,5 à 11,5  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

L'augmentation de ces trois propriétés simultanément n'est pas habituelle. La variation de composition chimique de la phase métal ne suffit pas à expliquer l'obtention d'une dureté aussi élevée. L'interface a été modifiée et se trouve être bien plus forte dans le second cas.

La ténacité est accrue par une contribution de la déformation plastique plus importante par rapport à la décohésion. La ductilité de la phase métallique n'est pas plus grande mais l'interface plus forte permet aux inclusions de métal de plus se déformer avant de se déchausser.

## 2. Alumine-36% chrome + addition de titane (1% phase métallique)

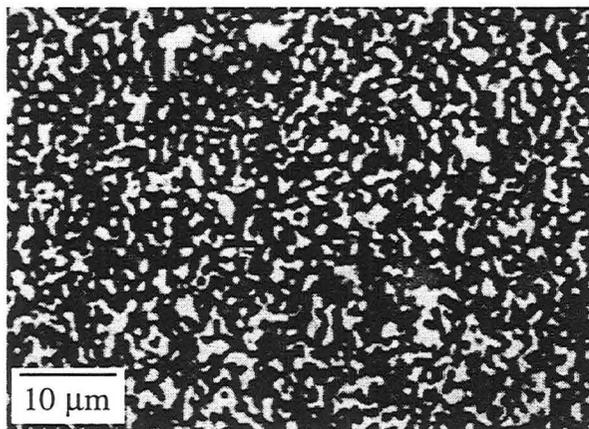


Fig. 25 : Micrographie optique du composé  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  +Ti apporté par  $\text{TiH}_2$ .

La présence de titane affecte, comme nous le montre la figure 25, les mécanismes de densification puisque la microstructure obtenue est plus grosse et développée (à comparer avec la microstructure présentée en figure 20a). Le diamètre moyen des plages métalliques est de  $2,7 \mu\text{m} \pm 1,4$ . L'ajout de titane permettrait peut être la consolidation à une température moindre pour une même microstructure. La dureté Vickers de ce composite est mesurée à  $11,4 \pm 0,5$  GPa, valeur similaire à celle de

l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ . La valeur de la résistance à la rupture n'est pas modifiée par l'ajout de titane et reste à 440 MPa. Quant à la ténacité, la présence de Ti semble avoir légèrement fragilisé le composite puisque la valeur diminue de 7,2 à 6,1  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . L'effet du titane est visible au niveau microstructural mais reste faible en ce qui concerne les propriétés mécaniques. En effet,

la dureté, la résistance à la flexion, voire la ténacité ne changent pas ou peu en comparaison avec les modifications apportées par le titane dans le système alumine-fer. Non seulement, il faut garder à l'esprit la différence de pourcentage de titane ajouté dans les deux cas, mais aussi les différences d'interfaces entre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ , la première étant bien plus faible que la seconde, le titane ajouté entraînera des changements de premier ordre dans le composite du premier système alors qu'il modifiera beaucoup moins l'interface alumine-chrome.

## F. CONCLUSION

La présence de la phase ductile entraîne bien un renforcement de la matrice par des mécanismes de déflexion de fissures et de déformation plastique des inclusions. Avec une ténacité comprise entre 4 et 8  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , une résistance à la rupture entre 350 et 520 MPa et une dureté évoluant entre 7 et 17 GPa, les propriétés mécaniques sont nettement améliorées en comparaison de celles de la matrice alumine, ceci dans le cas du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ .

Des cermets dans le système alumine-chrome ont également été préparés. Les inclusions de chrome ont notablement renforcé la matrice oxyde (ténacité : 7,2  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , résistance à la rupture : 530 MPa). Lors de l'opération de frittage, la taille et la morphologie des plages métalliques peuvent être contrôlées. Les premiers composites, issus de la "voie humide", possèdent des caractéristiques mécaniques comparables et font espérer, par l'optimisation du procédé, de nouvelles améliorations des propriétés.

Les deux systèmes peuvent être comparés, le renforcement est quasi identique mais avec des microstructures différentes surtout dans la taille des inclusions. Des coefficients de dilatation voisins entre le chrome et l'alumine et la solubilité de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entraînent une interface probablement plus cohésive dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ , expliquant ainsi les différences de dureté avec les composites alumine-fer par exemple.

Les différents mécanismes de renforcement possibles ont été envisagés. Des preuves de déformation plastique et de déchaussement de grains sont visibles sur des faciès de rupture. Un effet R a été mis en évidence sur l'échantillon  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Fe}$  à 36% vol. La taille des grains d'alumine, différente suivant les systèmes (plus faible dans le cas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ ) peut expliquer certaines propriétés (dureté,...) et le renforcement ( $\Delta K_{IC}$ ) est mis en relation avec la taille des plages métalliques.

Enfin, l'interface de ces composites a été modifiée en incorporant sous différentes formes un élément tensioactif comme le titane. De fortes différences dans certains cas de microstructures et de propriétés mécaniques attestent de l'effet du titane à l'interface.

**Références bibliographiques :**

- (1). J.R. Tinklepaugh, W.B. Crandall, "Cermets", Reinhold Pub. Corp. 1960
- (2). P.A. Trusty, J.A. Yeomans, "Crack-particle interactions in alumina iron composites", *Cer. Eng. & Sci. Proc.*, 14, (1993), 908-13
- (3). D.T. Rankin, J.J. Stiglich, D.R. Petrak & R. Ruh, "Hot pressing and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Mo dispersed phase", *J. Am. Cer. Soc.*, 54, (1971), 277
- (4). M. Nawa, T. Sekino & K. Niihara, "Fabrication and mechanical behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo nanocomposites", *J. Mat. Sci.*, 29, (1994), 3185-92
- (5). B.D. Flinn, M. Rühle & A.G. Evans, "Toughening in composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced with Al", *Act. Metall.*, 37, (1989), 3001-3006
- (6). W.B. Chou & W.H. Tuan, "Toughening and strengthening of alumina with silver inclusions", *J. Eur. Cer. Soc.*, 15, (1995) 291-95
- (7). D.M. Liu & W.H. Tuan, "Microstructure and thermal conduction properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag composites", *Act. Mater.*, 44, (1996), 813-818
- (8). W.H. Tuan & R.J. Brook, "The toughening of alumina with nickel inclusions", *J. Eur. Cer. Soc.*, 6, (1990), 31-37
- (9). X. Zhang, G. Lu, M.J. Hofmann & R. Metselaar, "Properties and interface structures of Ni and Ni-Ti alloy toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites", *J. Eur. Cer. Soc.*, 15, (1995), 225-232
- (10). Xudong Sun & J.A. Yeomans, "Microstructure and fracture toughness of nickel particle toughened alumina matrix composites", *J. Mat. Sci.*, 31, (1996), 875-880
- (11). S Vives, "Synthèse et caractérisation de matériaux composites zircone/tungstène", Thèse, Montpellier, (1994)
- (12). J.M. Howe, "Bonding structure and properties of metal/ceramic interfaces : part 1 : chemical bonding, chemical reaction and interfacial structure", *J. Mat. Sci.*, 18, (1993), 3693-3708
- (13). D. Tréheux, P. Lourdin, B. Mbongo & D. Juve, "Metal ceramic solid state bonding : mechanisms and mechanics", *Scr. Metall. Mater.*, 31, (1994), 1055-60
- (14). B.J. Dagleish, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.M. Cannon & R.O. Ritchie, "Interface formation and strength in ceramic-metal systems", *Scr. Metall. Mater.*, 31, (1994), 1109-14
- (15). R.E. Loehman, "Ceramic-metal reactions in composites, ceramic joining and electronic packaging", *Scr. Metall. Mater.*, 31, (1994), 965-70
- (16). L. Espié, B. Drevet, N. Eustathopoulos, "Experimental study of the influence of interfacial energies and reactivity on wetting in metal-oxide systems", *Metall. & Mat. Trans. A*, 25A, (1994), 599
- (17). K.S. Ravichandran, "Fracture toughness of two phase WC/Co cermets", *Act. Metall. Mater.*, 42, (1994), 143-150
- (18). L.E. McCandlish, B.H. Kear, B.K. Kim, "Processing and properties of nanostructured WC/Co", *Nanostr. Mat.*, 1, (1992), 119-24
- (19). R. Porat, S. Berger, A. Rosen, "Sintering behaviour and mechanical properties of nanocrystalline WC/Co", *Mater. Sci. For.*, 225-227, (1996), 629-34
- (20). B. Roebuck, E.A. Almond, "Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC/Co hardmetals", *Int. Mat. Rev.*, 33, (1988), 90-110
- (21). S.A. Dregia & P. Wynblatt, "Equilibrium segregation and interfacial energy in multicomponent systems", *Act. Metall. Mater.*, 39, (1991), 771-78
- (22). J.H. Jeon, S.J.L. Kang, S.C. Han & D.Y. Yoon, "Chemically induced interface migration in oxides", *Grain boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramic*

- (23). P. Nikolopoulos, S. Agathopoulos & A. Tsoga, "A method for the calculation of interfacial energies in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ /liquid metal and liquid alloys system", *J. Mat. Sci.*, 29, (1994), 4393-98
- (24). V.D. Kristic, P.S. Nicholson & R.G. Hoagland, "Toughening of glasses by metallic particles", *J. Am. Cer. Soc.*, 64, (1981), 499
- (25). B. Budiansky, J.W. Hutchinson & A.G. Evans, "Matrix fracture in fiber-reinforced ceramics", *J. Mech. Phys. Solids*, 34, (1986), 167
- (26). A.G. Evans & R.M. McMeeking, "On the toughening of ceramics by strong reinforcements", *Acta Metall.*, 34, (1986), 2435
- (27). L.S. Sigl, P.A. Mataga, B.J. Dagleish, R.M. McMeeking & A.G. Evans, "On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase", *Acta metall.*, 36, (1988), 945
- (28). G. Bao & C.Y. Hui, "Effects of interface debonding on the toughness of ductile-particle reinforced ceramics", *Int. J. Solids Struc.*, 26, (1990), 631-642
- (29). M.F. Ashby, F.J. Blunt & M. Bannister, "Flow characteristics of highly constrained metal wires", *Acta Metall.*, 37, (1989), 1847-57
- (30). R.S. Averback, H.J. Höfler, H. Hahn, J.C. Logas, "Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics", *Nanostr. Mat.*, 1, (1992), 173-78
- (31). P.D. Djali, K.R. Linger, "The fabrication and properties of nickel-alumina cermets", *Brit. Cer. Soc. Proc.*, 26, (1978), 113-27
- (32). N.P. Suh, P.D. Fillion, "Optimization of cutting tool properties through the development of alumina-cermet", *Wear*, 62, (1980), 123-137
- (33). S.A. Jones, J.M. Burlitch, "In situ formation of composites of alumina with nickel and nickel aluminide", *Mater. Lett.*, 19, (1994), 233-35
- (34). T. Ekström, "Alumina ceramics with particles inclusions", *J. Eur. Cer. Soc.*, 11, (1993), 487-96
- (35). H. Mostaghaci, "Liquid phase sintering of alumina-(Ni-TiC) cermets", *Adv. Struct. Mater., Proc Int. Symp., Montréal*, (1989), 105-113
- (36). W.H. Tuan, R.J. Brook, "Reactive sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  composites", *Brit. Cer. Soc. Proc.*, 46, (1990), 335-44
- (37). K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino, "New nanocomposite structural ceramics", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 286, (1993), 405-412
- (38). S. Schön, H. Prielipp, R. Janssen, J. Rödel, N. Claussen, "Effect of microstructural scale on thermal shock resistance of aluminum-reinforced alumina", *J. Am. Cer. Soc.*, 77, (1994), 701-704
- (39). R.E. Loehman, K. Ewsuk, A.P. Tomsia, "Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al composites by reactive metal penetration", *J. Am. Cer. Soc.*, 79, (1996), 27-32
- (40). M.K. Aghajanian, M.H. MacMillan, C.R. Kennedy, S.J. Luszcz, R. Roy, "Properties and microstructures of lanxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al ceramic composite materials", *J. Mat. Sci.*, 24, (1989), 658-70
- (41). S.H. Kim, S.N. Sinha, "Microstructure and interface in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5 wt% Al CMC synthesized by plasma sintering of attrition-milled precursor", *Cer. Eng. & Sci. Proc.*, 7, (1992), 855-62
- (42). B.D. Flinn, F.W. Zok, F.F. Lange, A.G. Evans, "Fracture resistance characteristics of a metal-toughened ceramic", *Mat. Sci. & Eng.*, A144, (1991), 153-57
- (43). P.A. Trusty & J.A. Yeomans, "The toughening of alumina with iron : effects of iron distribution on fracture toughness", *J. Eur. Cer. Soc.*, 17, (1997), 495-504
- (44). X. Devaux, "Nanocomposites à matrices céramiques, systèmes alumine-métaux de transition (Fe,Cr) et alumine-alliage (Fe,Cr)", Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, (1991)

- (45). M.S. Tacvorian, "Conférence sur les systèmes oxydes-métaux : le chromal", Coll. Nat. CNRS, (1954), 1-18
- (46). T.S. Shelvin, "Fundamental study and equipment for sintering and testing of cermets bodies : IV : fabrication testing and properties of 72 Cr-28 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermets", J. Am. Cer. Soc., 37, (1954), 140-145
- (47). J. Rödel, H. Prielipp, N. Claussen, M. Sternitzke, K.B. Alexander, P.F. Becher, J.H. Schneibel, "Ni<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with interpenetrating networks", Scr. Metall. Mater., 33, (1995), 843-48
- (48). N. Claussen, D.E. Garcia, R. Janssen, "Reactions sintering of alumina-aluminide alloys (3A)", J. Mat. Res., 11, (1996), 2884-88
- (49). S. Schicker, D.E. Garcia, J. Bruhn, R. Janssen, N. Claussen, "Reaction processing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites containing iron and iron aluminides", J. Am. Ceram. Soc., accepted
- (50). H. Rong, "Diffusion bonding behaviour of austenitic stainless steel containing titanium and alumina", J. Mat. Sci., 27, (1992), 6274-78
- (51). J.M. Howe, "Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 chemical bonding, chemical reaction, and interfacial structure", Int. Mat. Rev., 38, (1993), 233-56
- (52). J.V. Naidich, "The wettability of solids by liquid metals", Prog. in surf. and membr. Sci., 14, (1981), 353-484
- (53). V. Merlin, "Approche thermodynamique et expérimentale de la réactivité et de la mouillabilité dans les systèmes alliage de Ni/Oxyde réfractaire", Thèse I.N.P. Grenoble, 1992
- (54). R.E. Loehman, A.P. Tomsia, "Reactions of Ti and Zr with AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Act. Metall. Mater., 40, (1992), S75-83
- (55). G. Braichotte, G. Cizeron, "Sintering of (alumina+titanium) powder mixtures and elaboration of the corresponding cermets", J. Mat. Sci., 24, (1989), 3123-36
- (56). S. Begin-Colin, L.R. Araujo-Pontes, G. Le Caër, A. Pianelli, A. Mocellin, P. Matteazzi, "Synthesis of metal-ceramic composite powders (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti) by mechanical alloying", Proceedings of the 1st International Conference on Mechanochemistry, Kosice, Slovaquie, (1993), 51-54
- (57). J.H. Selverian, F.S. Ohuchi, M. Bortz, M.R. Notis, "Interface reactions between titanium thin films and (1 -1 2) sapphire substrates", J. Mat. Sci., 26, (1991), 6300-08
- (58). R.E. Tressler, T.L. Moore, R.L. Crane, "Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composites", J. Mat. Sci., 8, (1973), 151-61
- (59). Y.C. Lu, S.L. Sass, Q. Bai, D.L. Kohlstedt, W.W. Gerberich, "The influence of interfacial reactions on the fracture toughness of Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces", Act. Metall. Mat., 43, (1995), 31-41
- (60). H.F. Wang, W.W. Gerberich, C.J. Skowronek, "Fracture mechanics of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces", Act. Metall. Mat., 41, (1993), 2425-32
- (61). P. Kritsalis, B. Drevet, N. Valignat, N. Eustathopoulos, "Wetting transitions in reactive metal/oxide systems", Scr. Metall. et Mater., 30, (1994), 1127-32
- (62). X. Zhang, G. Lu, M.J. Hoffmann, R. Metselaar, "Properties and interface structures of Ni and Ni-Ti alloy toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites", J. Eur. Cer. Soc., 15, (1995), 225-32
- (63). Kendy, Bradt, Pindone, "Fracture of ceramics", vol. 2, Ed. Bradt, Hasselman, Lange, (1974), 895
- (64). P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn & D.B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : II, strength method", J. Am. Cer. Soc., 64, (1981), 539-43

- (65). R.F. Krause Jr, "Rising fracture toughness from the bending strength of indented alumina beams", *J. Am. Cer. Soc.*, 71, (1988), 338-43
- (66). S. Palmquist, "Occurrence of crack formation during Vickers indentation as a measure of the toughness of hard-metals", *Arch. Eisenhütten.*, 33, (1962), 629-33
- (67). B.R. Lawn, A.G. Evans & D.B. Marshall, "Elastic/plastic indentation damage in ceramics : the median/radial crack system", *J. Am. Cer. Soc.*, 63, (1980), 574-81
- (68). J.G.P. Binner, R. Stevens, "Review paper : the measurement of toughness by indentation", *Trans. J. Brit. Cer. Soc.*, 83, (1984), 168-72
- (69). J. Zhang, J.J. Lewandowski, "Interfacial fracture toughness measurement using indentation", *J. Mat. Sci.*, 29, (1994), 4022-26
- (70). K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman, "Evaluation of  $K_{IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios", *J. Mat. Sci. Lett.*, 1, (1982), 13-16
- (71). P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn & D.B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness : I, Direct crack measurements", *J. Am. Cer. Soc.*, 64, (1981), 533-38
- (72). J. Sehgal, Y. Nakao, S. Takahashi, "Brittleness of glasses by indentation", *J. Mat. Sci. Lett.*, 14, (1995), 167-69
- (73). J.L. Chermant, "Les céramiques thermomécaniques", *presse du C.N.R.S.*, (1989), p. 80
- (74). W.B. Chou, W.H. Tuan, "Toughening and strengthening of alumina with silver inclusions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, (1995), 291-95
- (75). K.S. Ravichandran, "Elastic properties of two-phase composites", *J. Am. Cer. Soc.*, 77, (1994), 1178-84
- (76). R.L. Coble, W.D. Kingery, "Effect of porosity on physical properties of sintered alumina", *J. Am. Cer. Soc.*, 39, (1956), 377-85
- (77). F.P. Knudsen, "Effect of porosity on Young's modulus of alumina", *J. Am. Cer. Soc.*, 45, (1962), 94-95
- (78). E. Breval, Z. Deng, S. Chiou, C.G. Pantano, "Sol-gel prepared Ni alumina composite materials, part I, microstructures & mechanical properties", *J. Mat. Sci.*, 27, (1992), 1464-68
- (79). K. Niihara, "New design concept of structural ceramics/ceramic nanocomposites", *Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunski*, 99, (1991), 974-82
- (80). K. Shinozaki, Y. Ishkura, K. Vematsu, N. Mizutami & M. Kato, "Vickers microhardness of solid solution in the system  $Cr_2O_3-Al_2O_3$ ", *J. Mat. Sci.*, 15, (1980), 1314
- (81). R.W. Rice, S.W. Freiman, P.F. Becher, "Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: part II, a model for non cubic materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, (1981), 350-54





## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons étudié l'élaboration, les propriétés microstructurales et mécaniques de matériaux composites alumine-métal à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse, en l'occurrence la réduction à des températures proches de l'ambiante d'oxydes mélangés à l'aluminium sous forme divisée.

Nous avons préparé des produits nanocomposites par broyage à haute énergie principalement dans les systèmes alumine-fer et alumine-chrome. L'influence de la teneur en métal et des poudres de départ a été mise en évidence. La maîtrise de la composition des poudres a été abordée, la contamination par les corps broyants, l'addition d'éléments d'alliage et le changement de la nature du métal combiné à l'alumine ont en effet été présentés. Dans la perspective d'élaboration d'échantillons massifs de façon reproductible, les capacités de broyage ont été augmentées et les coûts de production des poudres ont été évalués à l'échelle du laboratoire.

Après une rapide caractérisation des poudres (structure et propriétés de surface), la mise en forme et la consolidation ont été réalisées par des procédés classiques. Deux voies distinctes ont été choisies : la voie sèche, se composant simplement d'un pressage uniaxial à chaud de la poudre, et la voie humide, avec une étape supplémentaire de filtre-pressage de dispersions aqueuses, avant le pressage à chaud.

Les matériaux cermets obtenus sont denses (supérieurs à 95 % de la densité théorique), homogènes et leurs microstructures restent ajustables en fonction des conditions de broyage utilisées. Quels que soient les systèmes étudiés ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe, -Cr, -Nb, -V, ...), les plages métalliques gardent une morphologie ramifiée très complexe et présentent une bonne cohésion à l'interface avec l'alumine. Cette ramification et cette cohésion sont par exemple confirmées par un seuil de percolation de l'ordre de 7 % en volume de métal pour les composites à base de chrome.

L'évolution de la microstructure lors du passage de la poudre ayant complètement réagi au matériau massif a été étudiée. Les phénomènes de croissance ou de changement de morphologie des plages métalliques ont été mis en évidence (instabilité capillaire, mûrissement d'Ostwald, coalescence et mise à l'équilibre des contacts interphases), par des consolidations à différentes températures et des recuits sur des échantillons massifs.

L'étude du frittage des poudres réactives dans le système alumine-chrome a été faite avec notamment une optimisation du cycle de pressage conduisant à des matériaux de densité relative élevée.

Enfin, certaines caractéristiques mécaniques de tous ces cermets ont été évaluées. Les propriétés mécaniques mesurées (dureté, modules élastiques, résistance à la flexion, ténacité) évoluent de manière progressive en fonction de la teneur en phase métallique. L'agencement particulier du métal entraîne un renforcement de la matrice. En effet, comparées aux valeurs pour l'alumine seule, la ténacité et la résistance à la flexion sont nettement améliorées. Ainsi, pour les composites alumine-chrome, pour une teneur en phase métallique variant de 0 à 36 %, la ténacité passe de 4 à 8 MPa.m<sup>1/2</sup>, la résistance à la flexion augmente de 350 à 550 MPa, tandis que la dureté baisse de 21 à 12,3 GPa. Ce renforcement, dont les différents mécanismes sont passés en revue, dépend de la teneur en seconde phase ductile, mais également du type de métal utilisé. Des modifications ont donc été apportées sur l'interface céramique-métal, notamment en ajoutant un élément d'alliage comme le titane. Outre les changements visibles sur les microstructures des composites ainsi obtenus, notons les propriétés intéressantes mesurées dans le cas d'un composé à base d'alliage fer-titane (ténacité : 12 MPa.m<sup>1/2</sup>, dureté : 9,5 GPa et résistance à la rupture : 700 MPa).

Ces essais de consolidation à partir de poudres composites obtenues par mécanosynthèse conduisent donc à des composites avec des caractéristiques mécaniques encourageantes comparées à celles des cermets et céramiques techniques existants.

Le développement de ces composites devrait s'orienter dans différentes directions pour atteindre un niveau de qualité suffisant pour des applications concrètes. Une optimisation des compositions non seulement des cermets, mais aussi des phases métalliques (par exemple dans le système Fe-Cr-Ti) et de la mise en oeuvre des poudres devrait déjà permettre d'améliorer sensiblement les propriétés de ces composites. Des essais d'utilisation comme outils de coupe, ou autres pièces travaillant en frottement ou mécaniquement à haute température devraient permettre de mieux cerner le potentiel et les domaines d'application de ce type de composites.

## **ANNEXES**

Annexe I : Compléments relatifs aux techniques expérimentales

Annexe II : Détermination de la dimension fractale et résultats pour les composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$

Annexe III : Choix de diagrammes de phases

Annexe IV : Communications et publications déjà issues de ce travail



## Annexe I : Compléments relatifs aux techniques expérimentales

### A.I.1. Description du procédé de broyage

Les broyages ont été réalisés sur deux appareils différents notés P5 et P7. Ces broyeurs planétaires possèdent des caractéristiques différentes qui sont décrites dans le tableau 1.

Notation	Nbre de sites (jarres)	Ø plateau	Vitesse plateau tr / min ( $\Omega$ )	Vitesse jarres tr / min ( $\omega$ )
P7	2 max	130 mm	600	1200
P5	4 max	250 mm	réglable 0→360	0→450

Tableau 1 : Caractéristiques des broyeurs P5 et P7

Plusieurs types de jarres se différencient de par leur nature et leur taille. Elles sont répertoriées dans le tableau 2 et schématisées sur la figure 1.

Ø int.	Matériau de Constitution	Volume	Surface paroi	Type broyeur
40 mm	Acier traité Carbure de tungstène Alumine	50 ml	75 cm <sup>2</sup>	P7
53 mm	Acier traité	125 ml	145 cm <sup>2</sup>	P5
80 mm	Acier traité	400 ml	335 cm <sup>2</sup>	P5

Tableau 2 : Caractéristiques des jarres de broyage

Pour chaque type de conteneurs et d'appareil de broyage, plusieurs choix sont possibles pour les corps broyants (nature, taille, nombre,...). Le tableau 3 donne des indications sur les choix utilisés lors de notre étude.

Ø	Matériau	Poids	Broyeur/nombre utilisé
10 mm	Acier traité	4 g	P5 → 125
15 mm	Acier traité	12 g	P7 → 6 ou 7
	WC	25 g	P5 → 40
	Alumine	- g	
20 mm	Acier traité	30 g	P5 → 7 ou 15 suivant les jarres

Tableau 3 : Caractéristiques des corps broyants (billes)

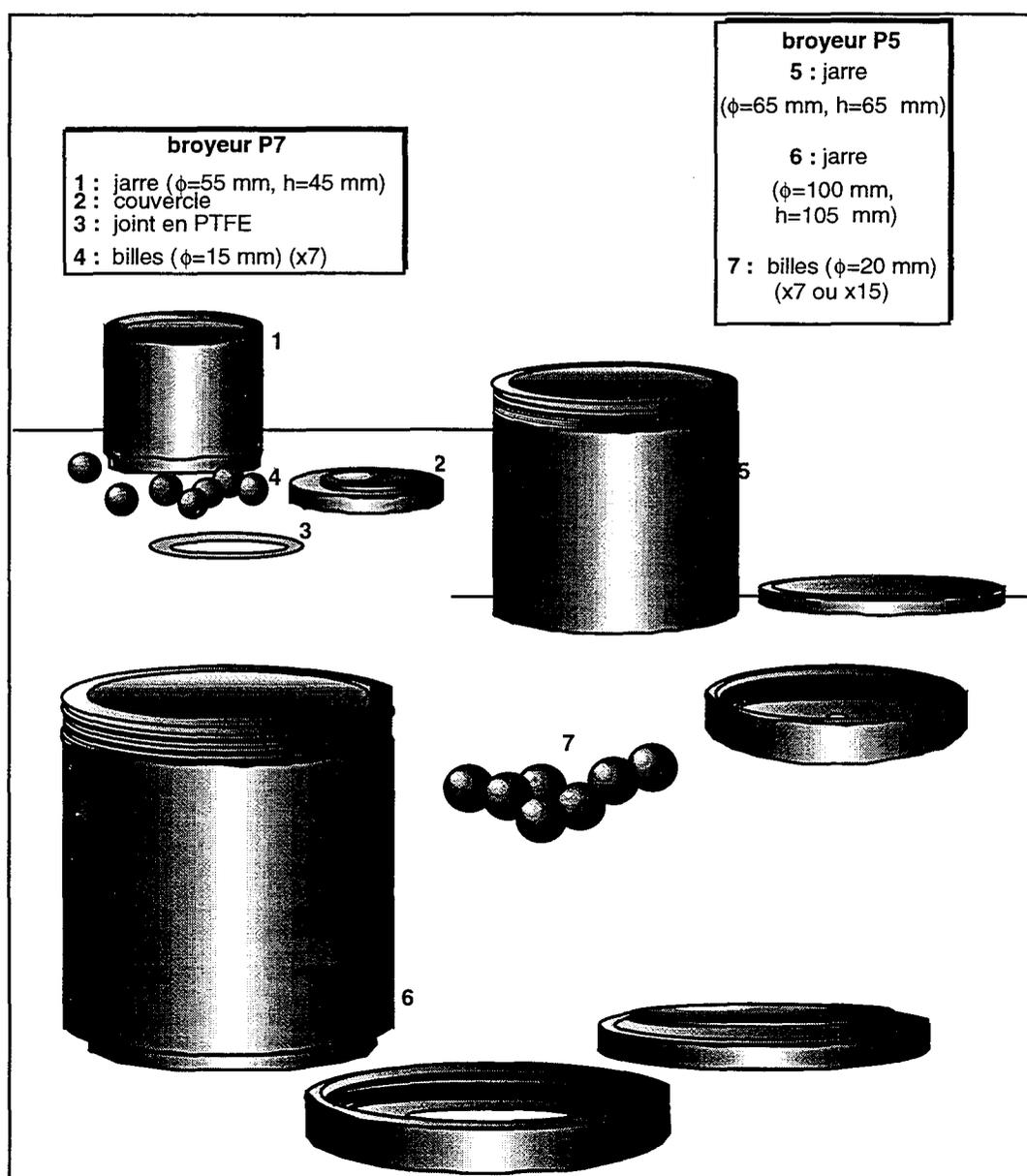


Figure 1 : Schématisation des différents types de jarres et de corps broyants

Le broyeur P5 a permis la mise en place de conteneurs de plus grande capacité comme le montre la figure 2 qui explique la rotation inversée des jarres par rapport au plateau ainsi que le principe de la mécanosynthèse au niveau des particules de poudres.

(a)

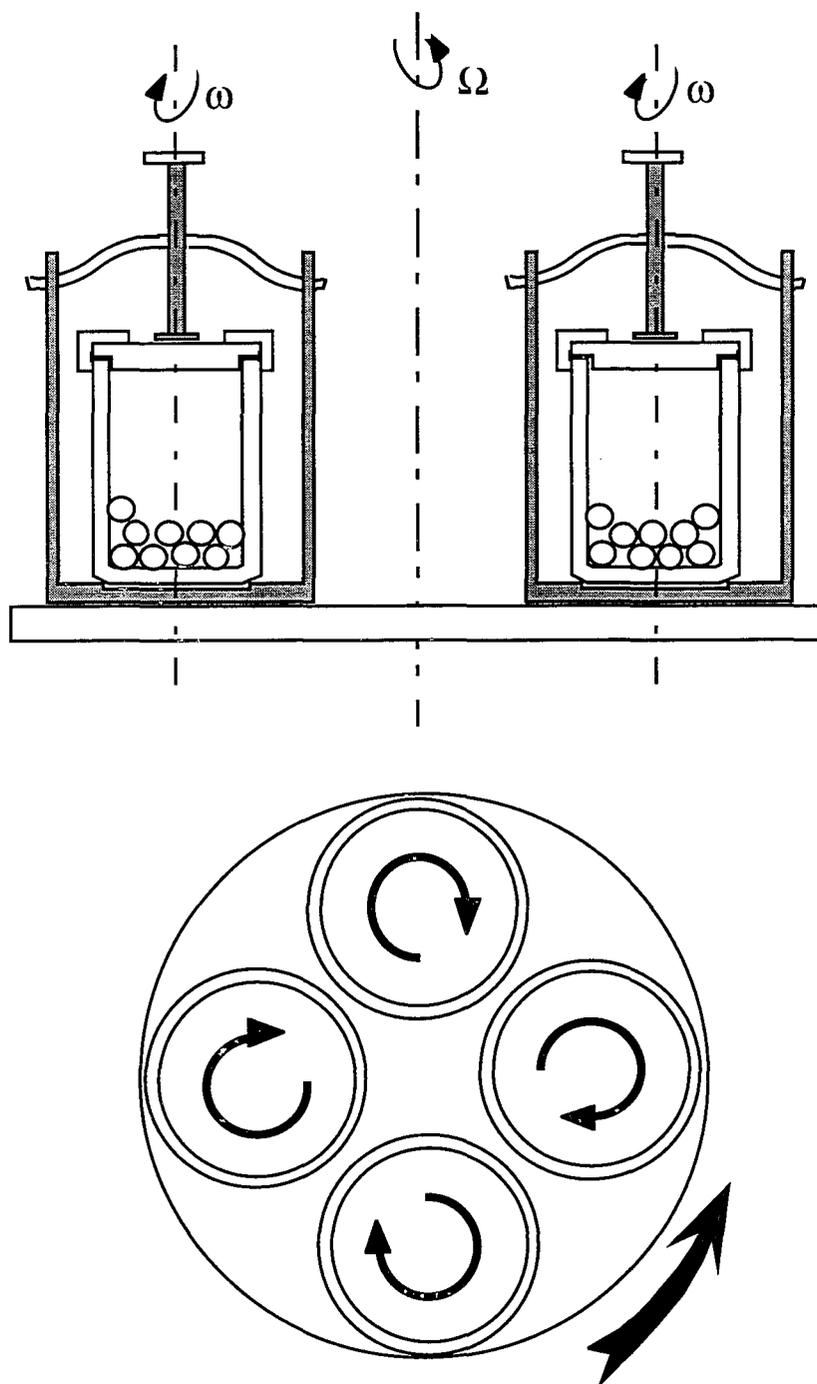
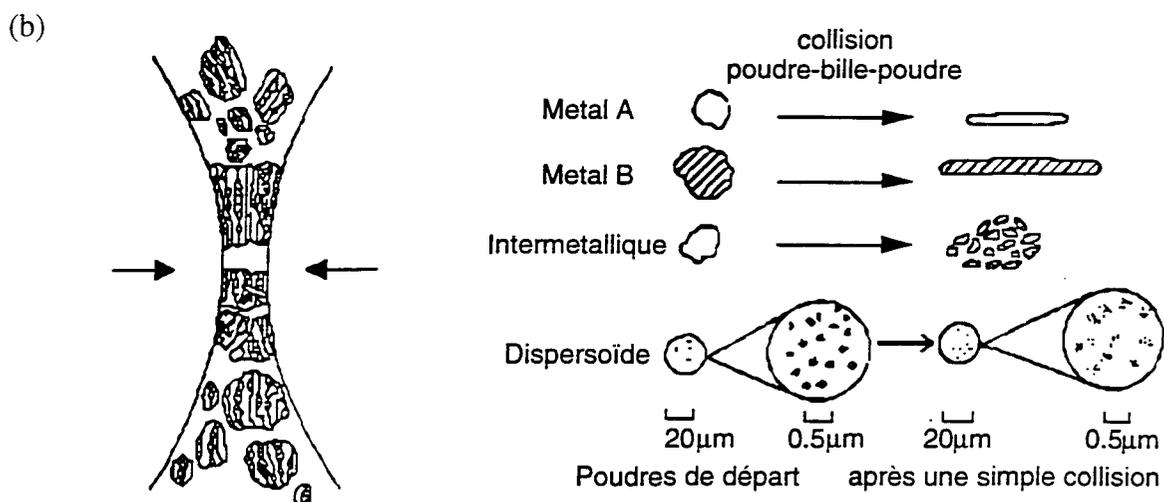


Figure 2 : (a) Schématisation du fonctionnement du broyeur P5 et (b) : principe de la mécanosynthèse, représentation schématique des processus de soudage et de fracture ; poudres de départ et leurs caractéristiques de déformation



### A.I.2. Informations sur les poudres de départ

Les matériaux de départ broyés ont toujours été sous forme de poudres. Le tableau 4 regroupe leurs caractéristiques transmises par les fournisseurs.

Nature	Pureté %	Taille moyenne (µm)	Provenance	Référence
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 99	0,5	Martinswerck	HRA-5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,0	0,5	Riedel de Haen	12 233
Cr	99,2	100	Cerac	C-129
Fe	99,9	< 40	Cerac	I 1021
Al	99,5	1,3	Ecka	AS 011
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,0	0,6	Riedel de Haen	31 234
CrO <sub>3</sub>	99,0	-	Labosi	C 1510
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99,9	-	Labosi	N 525
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99,6	-	Labosi	V 50
MnO <sub>2</sub>	99	-	Labosi	M 430
NiO	99	1	Labosi	N 435
TiO <sub>2</sub>	99,9	0,4	Aldrich	23203-3
TiH <sub>2</sub>	-	-	Riedel de Haen	14013

Tableau 4 : Spécificités des poudres utilisées

### A.I.3. Description de l'analyse granulométrique par diffraction LASER

Il est intéressant d'étudier la répartition granulométrique des poudres non seulement pour déterminer quels sont les moyens et traitements à mettre en oeuvre mais aussi afin de mettre en évidence l'efficacité de ceux-ci.

Connaissant le large domaine de taille de grains des poudres, le choix de la méthode à utiliser s'est porté sur une technique basée sur l'optique, la diffraction LASER. Les analyses sont faites à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersize dont la gamme de mesure s'étend suivant les modules de 0.1 à 2000  $\mu\text{m}$ .

En optique ondulatoire, les grains isodiamétriques répartis au hasard diffractent la lumière monochromatique et lorsqu'on observe l'image de Gauss d'une source ponctuelle, on constate des franges circulaires avec une distribution en intensités représentée par la figure 3. La théorie de Fraunhofer montre que le rayon angulaire de la première frange sombre vaut  $1.22\lambda/d$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde et  $d$  le diamètre des grains.

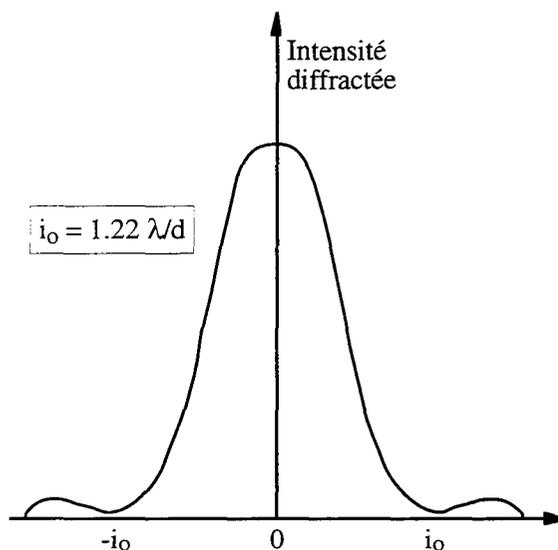


Fig. 3 : Diffraction par un élément circulaire.

Si dans le faisceau, on place une cuve contenant une suspension de grains à distribution continue en diamètre, cette suspension étant constamment agitée pour éviter la sédimentation, l'image de diffraction sera la superposition d'une infinité de répartitions propres à chaque valeur du diamètre  $d$ . Par une méthode relevant de l'analyse de Fourier, on détecte à différentes distances du point central les intensités (au moyen de cellules photoélectriques) et le traitement des résultats conduit à l'établissement de la répartition granulométrique de la suspension.

#### A.I.4. Description des mesures de potentiel zéta

La mesure du potentiel zéta ( $\zeta$ ) est basée sur la mobilité électrophorétique des particules en suspension.

Par le passé, ces mesures étaient réalisées par microscopie, les particules étant chronométrées manuellement. Ces procédures étaient fastidieuses et non adaptées à la mesure de la charge de particules de taille inférieure à  $0.5 \mu\text{m}$ .

L'apparition des LASER a révolutionné cette technique en proposant une méthode simple, rapide et beaucoup plus représentative pour mesurer la vitesse sur un échantillon.

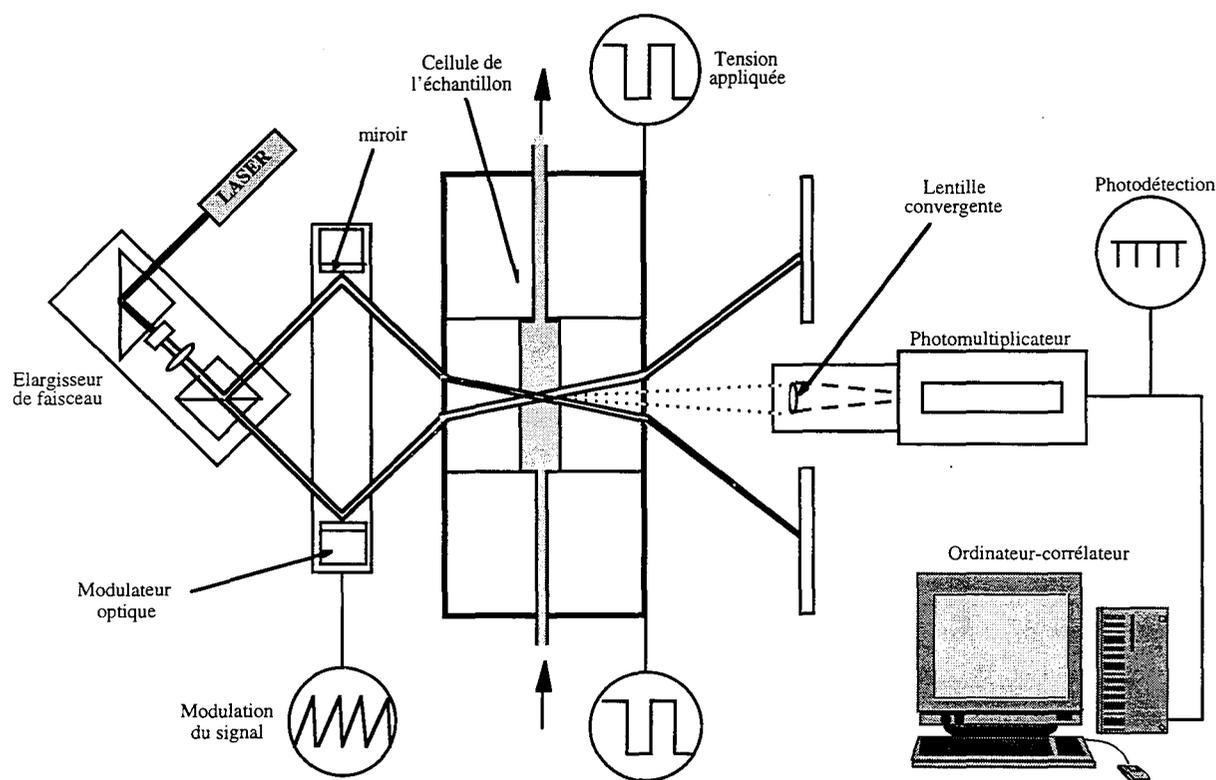


Fig. 4 : Schéma descriptif du principe d'un zétamètre à détection homodyne (un seul faisceau LASER originel).

Quand un champ électrique est appliqué à travers un électrolyte, les particules possédant une charge électrique et qui sont en suspension, sont attirées vers l'électrode de charge opposée. La force de frottement subie par les particules tend à s'opposer à ce mouvement. Quand l'équilibre entre les deux forces est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. La vitesse dépend de la force du champ électrique, de la constante diélectrique, de la viscosité du milieu et du potentiel  $\zeta$ .

$$U_e = \frac{V}{E} \quad (1)$$

avec  $U_e$  : mobilité électrophorétique  
 $V$  : la vitesse des particules  
 $E$  : le champ électrique

Le potentiel  $\zeta$  est déduit de la mobilité électrophorétique par la loi de Henry :

$$U_e = \frac{\varepsilon \zeta f(\kappa\alpha)}{6\pi\lambda} \quad (2)$$

avec  $\zeta$  : le potentiel zéta  
 $\varepsilon$  : la constante diélectrique  
 $\lambda$  : la viscosité du milieu

$(\kappa\alpha)$  est un facteur sans unité correspondant au rapport entre l'épaisseur de la double couche ionique et le diamètre de la particule et dépendant également de la forme des particules.

Pour de faibles valeurs de  $(\kappa\alpha)$ , la fonction  $f(\kappa\alpha)$  tend vers 1 (approximation de Huckel : particule beaucoup plus petite que la double couche ionique) et pour un facteur  $(\kappa\alpha)$  important, elle tend vers 1,5 (approximation de Smoluchowsky : particule beaucoup plus grosse que la double couche ionique). La majorité des mesures de potentiel zéta sont réalisées en milieu aqueux avec une faible concentration d'électrolyte. Dans ces conditions,  $f(\kappa\alpha)$  approche la valeur de 1,5.

Notons que le potentiel zéta est indépendant de la taille des particules, mais dépend de la force ionique de l'électrolyte et dans le cas de suspension aqueuse, de la valeur du pH.

Plus le potentiel zéta est élevé en valeur algébrique, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions. Dans notre cas, des mesures de  $\zeta$  en fonction de la force ionique et du pH du milieu s'imposent afin de déterminer les conditions optimales de mise en suspension des différentes poudres pour obtenir les dispersions les plus stables.

Pratiquement, les poudres sont dispersées dans des solutions de force ionique  $I$  (le composé ionique choisi est NaCl). La concentration en solide de la suspension est de l'ordre de 0,15% en masse. Le pH est ajusté aux valeurs désirées par l'ajout de quelques gouttes de solutions contenant HCl ou NaOH associés à NaCl en concentration égale à  $I$ .

La mesure du potentiel  $\zeta$  est moyennée sur trois analyses successives sur trois minutes. La suspension reste ensuite 5 minutes au repos dans l'appareillage décrit en figure 4 puis 3 nouvelles analyses sont effectuées. La valeur moyenne du potentiel  $\zeta$  obtenue alors permet de mettre en évidence, de par une éventuelle différence notable avec la première moyenne, une sédimentation non négligeable de la poudre.

### A.I.5. Analyse chimique, Dosages

Ces analyses chimiques ou dosages concernent les surnageants obtenus après mise suspension des poudres composites dans un milieu aqueux. Les titrations sont effectuées en solution aqueuse avec des ajouts de NaOH ou HCl 0,1 mol/l à l'aide d'une micropipette de

précision. Le pH des solutions est mesuré par une électrode Mettler Toledo (U402-S7/120) connectée à un pH-mètre pH M210 MeterLab. Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée dégazéifiée mais les titrages sont réalisés sous conditions atmosphériques.

L'analyse des éléments présents dans le surnageant des suspensions est menée par spectrométrie d'émission avec une longueur d'onde de 396,152 nm pour Al et 425,435 nm pour Cr.

#### **A.I.6. Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes ont été réalisés au LSG2M à l'aide d'un montage goniométrique Siemens D 5000 à axe vertical muni d'un monochromateur. Le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  utilisé est celui du cobalt, de longueur d'onde  $\lambda = 0,178892$  nm.

#### **A.I.7. Dilatométrie**

La dilatométrie est pratiquée grâce à un dilatomètre ADAMEL-LHORMAGY DI24. Les essais sont faits sous atmosphère d'argon à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 1400°C. Les échantillons se présentent sous forme de barrettes (5\*5\*15 mm<sup>3</sup>) obtenues par pressage.

#### **A.I.8. Analyses thermiques**

Les analyses thermiques différentielles sont pratiquées à l'aide d'un appareil SETARAM HTC-2000K. Le cycle le plus utilisé, notamment sur les poudres, était une montée jusqu'à 1200°C à 5°C/min et le refroidissement à 10°C/min. La référence choisie dans cette gamme de température est l'alumine. La poudre à étudier, généralement entre 120 et 160 mg, est dégazée sous vide puis placée sous flux d'argon pour la mesure.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur une thermobalance Setaram B70 (1600°C) sous argon avec une montée en température de 30°C/min.

#### **A.I.9. Analyses de surface B.E.T.**

La mesure de surface spécifique est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées avec un appareil automatique Micromeritics ASAP 2400 piloté par ordinateur en utilisant un procédé d'adsorption en multicouches de gaz à basse température

## Annexe II : Détermination de la dimension fractale et résultats pour les composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$

Dans notre étude, les plages métalliques peuvent être considérées comme des amas finis. L'expérience numérique montre que la taille  $s$  des amas est reliée par une loi de puissance définissant une dimension fractale au rayon de giration ( $R_s$ ). Cette relation n'est correcte que pour les grands amas et au-dessus du seuil de percolation et s'écrit<sup>(1)</sup> :

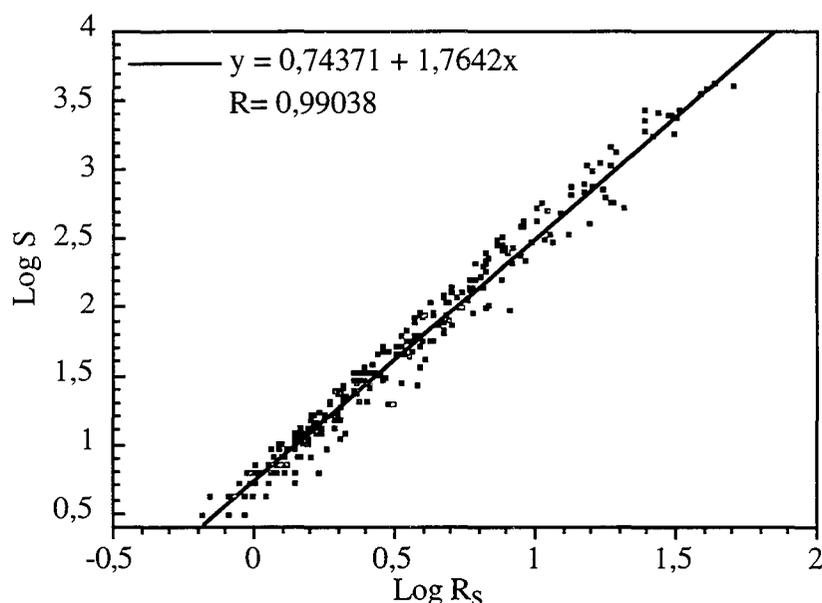
$$S \propto R_s^D$$

avec  $R_s$ , le rayon de giration de la particule

$S$ , la surface dans la coupe visualisée. Cette surface est reliée à la masse.

$D$ , une dimension fractale de surface

En traçant,  $\log S$  en fonction de  $\log R_s$ , la pente de la droite corrélée au nuage de points donne la valeur de la dimension fractale. Chaque point correspond à une inclusion. C'est par analyse d'image que sa surface et son rayon de giration sont mesurés.



Composition % vol. de fer	12	17	22	27	32	36
D	1,733	1,716	1,741	1,781	1,757	1,764
Coeff. corrélation	0,985	0,989	0,987	0,989	0,989	0,990

Tab. 5 : Résultats de la détermination des dimensions fractales des composites alumine-fer

La microstructure des composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  étant beaucoup plus fine, cette détermination est beaucoup plus risquée sans commettre des imprécisions de mesures de la surface et du rayon  $R_g$ . Aucune dimension fractale n'a été calculée pour cette série d'échantillons.

## Annexe III : Choix de diagrammes de phases

## Oxydes :

L'alumine, l'hématite et l'oxyde de chrome ont la même structure hexagonale avec pour paramètres cristallins respectivement ( $a=0,4758$  nm ;  $c=1,2991$  nm), ( $a=0,5038$  nm ;  $c=1,3772$ ) et ( $a=0,4959$  nm ;  $c=1,3594$  nm). Le spinelle  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  cristallise dans une structure cubique (Fd3m) avec un paramètre  $a=0,8153$  nm.

Les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (fig.1) dont les températures de fusion sont respectivement de 2045 et 2275°C forment des solutions solides dans tout le domaine de concentration à l'atmosphère ambiante. Le diagramme binaire  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig.2), sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 atm, présente à basse température un large domaine biphasé hématite + corindon et de part et d'autre, une faible solubilité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et vice-versa (<10 % en masse).

Enfin le diagramme  $\text{TiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fig.3) dévoile l'existence de l'oxyde mixte  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  au-dessus de 1150°C qui se décompose en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  à plus basse température.

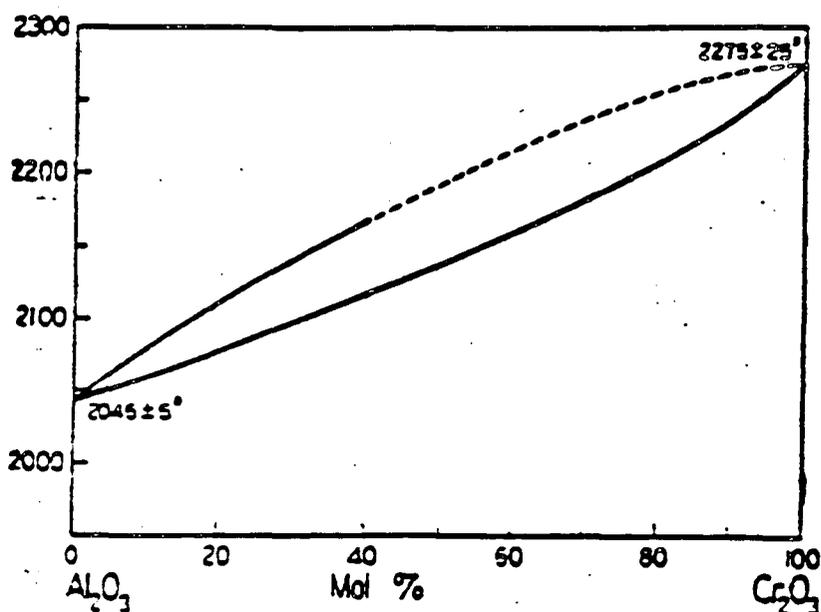
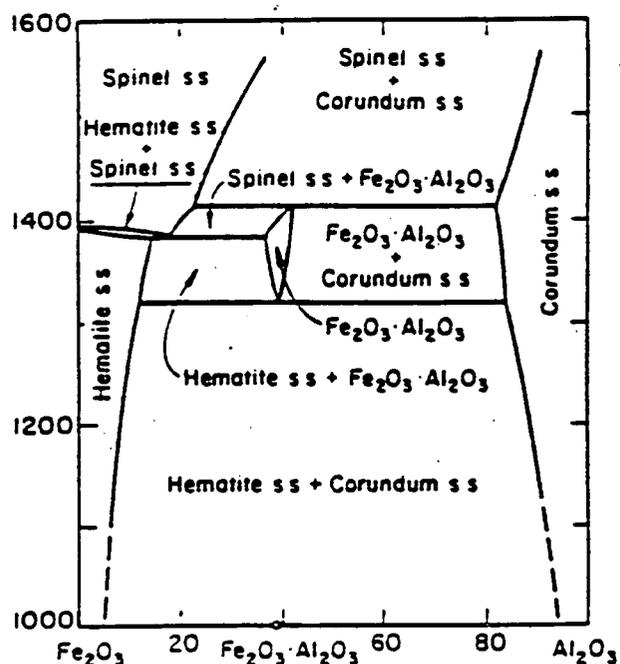
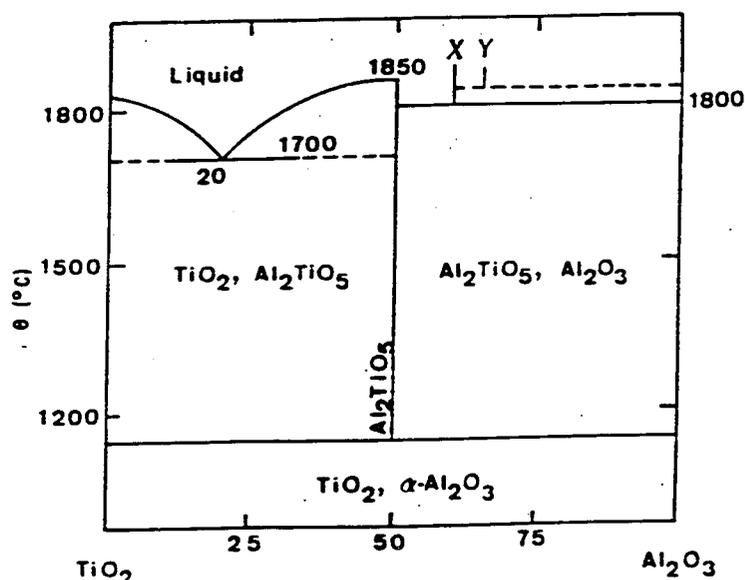


Fig. 1 : Diagramme de phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2).

Fig. 2 : Diagramme de phases  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3).Fig. 3 : Diagramme de phases  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4).

## Métaux :

A la température ambiante le chrome et le fer cristallisent sous une unique forme cubique centrée ( $\text{Im}3\text{m}$ ) avec pour paramètres cristallins respectifs  $a=0,2884$  nm et  $a=0,2866$  nm. L'aluminium de structure cubique à faces centrées a un paramètre cristallin  $a=0,4049$  nm.

Le diagramme Al-Fe (fig.4) montre une grande solubilité de l'aluminium dans le fer (18 % at.) à basse température alors que la solubilité du fer dans l'aluminium est quasiment nulle. Entre ces deux domaines de solution solide existent plusieurs composés intermétalliques fer-aluminium ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$ ).

Le diagramme binaire Fe-Cr (fig.5) présente les limites de solubilité du chrome dans le fer (9 % at.) et du fer dans le chrome (5 % at.) à 400°C.

Le diagramme de phases Al-Cr (fig.6) montre un large domaine de solubilité de l'aluminium dans le chrome (25 % at. à basse température alors que la solubilité du chrome dans l'aluminium est très faible ( $< 0,1$  % at.)). Entre ces domaines coexistent plusieurs composés intermétalliques ( $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{Cr}$ ,  $\text{Al}_9\text{Cr}_4$ ,  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$  et  $\text{AlCr}_2$ ). Les températures de fusion du chrome et de l'aluminium sont respectivement de 1875 et 660°C.

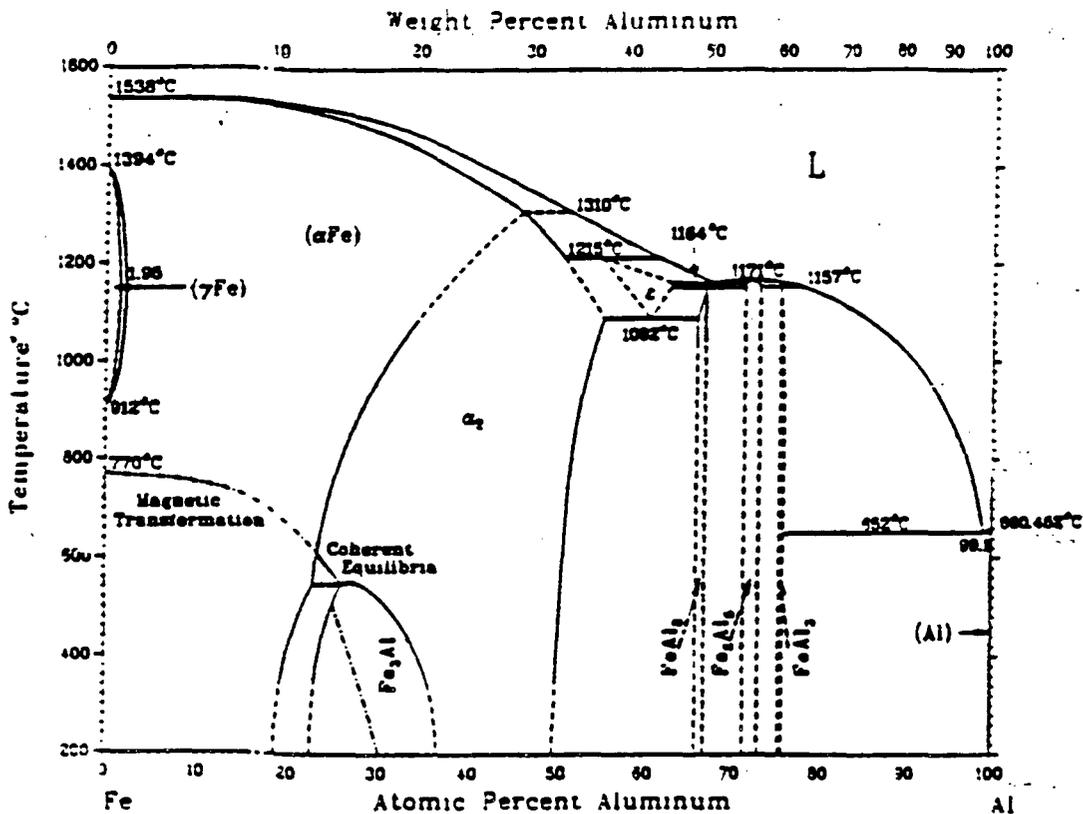


Fig. 4 : Diagramme de phases Al-Fe (5)

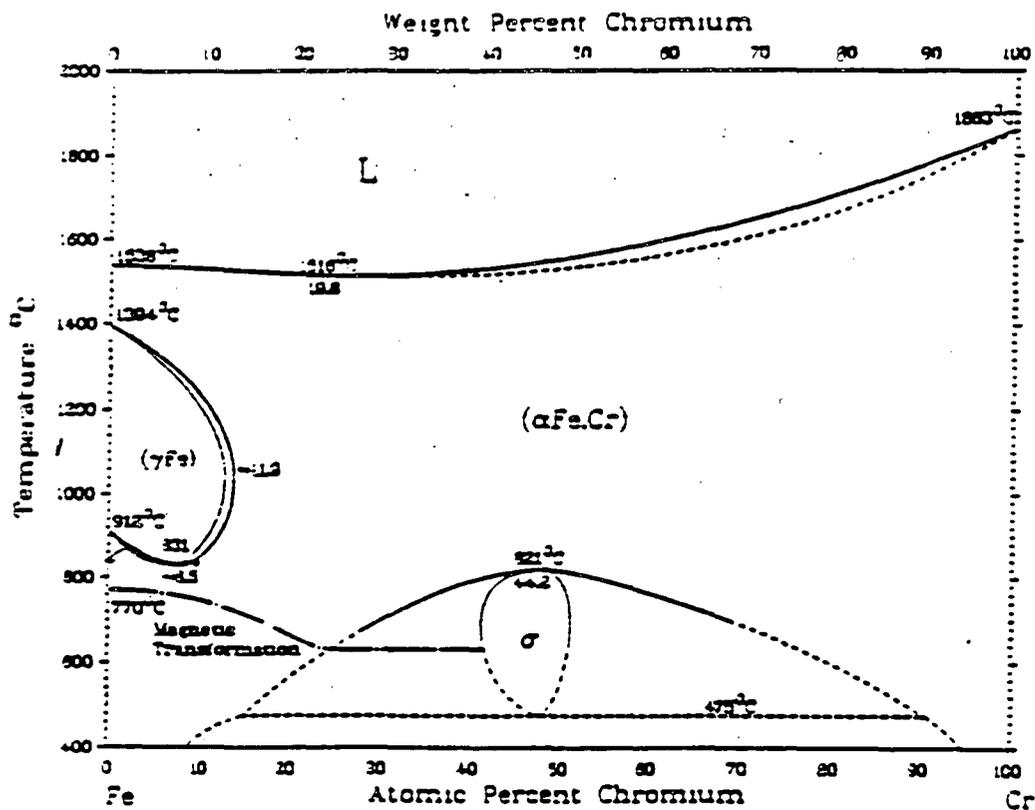


Fig. 5 : Diagramme de phases Fe-Cr (5)

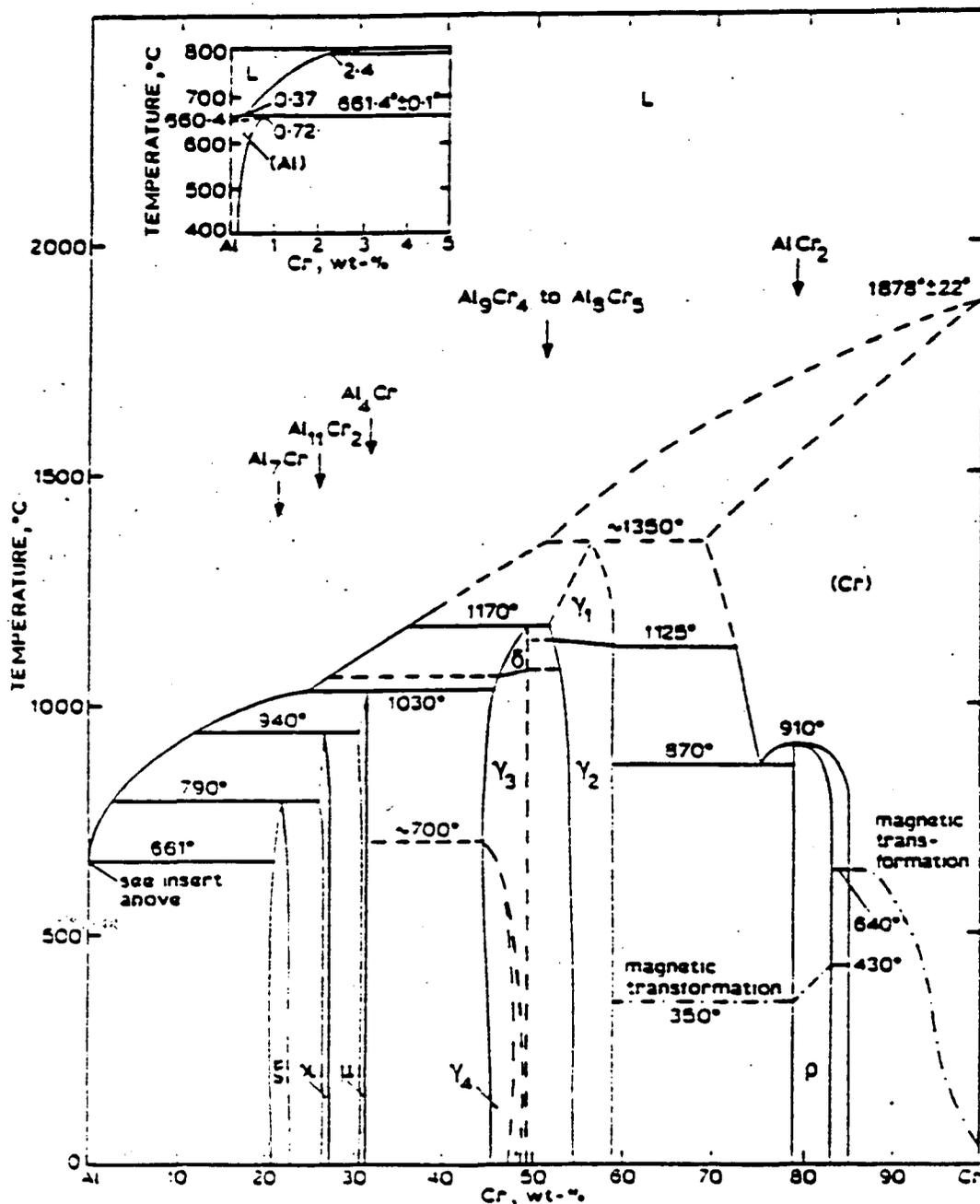


Fig. 6 : Diagramme de phases Al-Cr (6)

La solubilité du fer dans le titane  $\alpha$  est très faible mais celle du titane dans le fer  $\gamma$  peut être importante, jusqu'à 10 % at. à 1290°C, au niveau de l'eutectique (cf. fig. 7). A plus basse température, on trouvera des domaines de coexistence de la phase  $\text{Fe}\alpha$  et des composés définis  $\text{TiFe}_2$  et  $\text{TiFe}$ .

Le diagramme Ti-Cr (fig. 8) montre que juste en-dessous de la température de fusion congruente (1410°C), il y a une complète miscibilité entre  $\beta\text{Ti}$  et Cr. A plus basse température, le chrome a une très faible solubilité dans le titane  $\alpha$ , et les phases  $\alpha\text{Ti}$  et Cr cohabitent avec un composé défini  $\alpha\text{TiCr}_2$ .

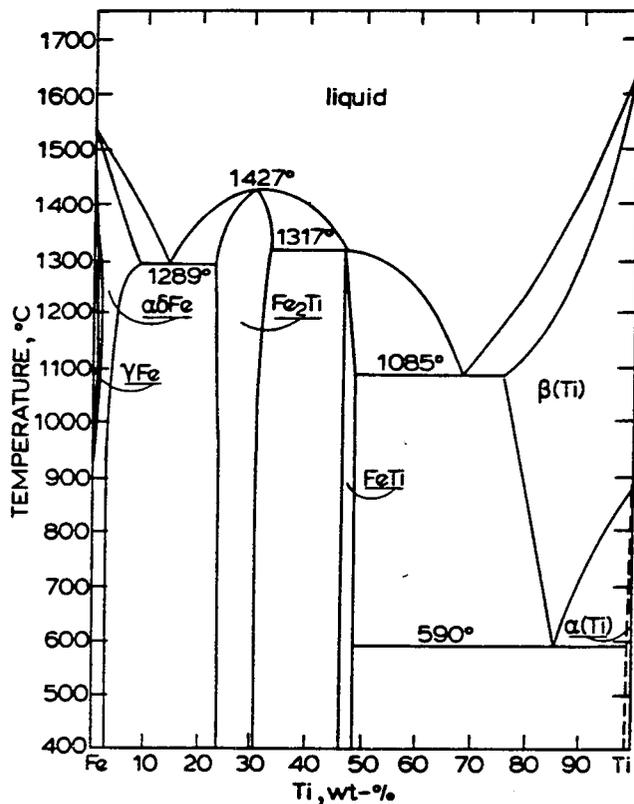


Fig. 7 : Diagramme de phases Fe-Ti (7)

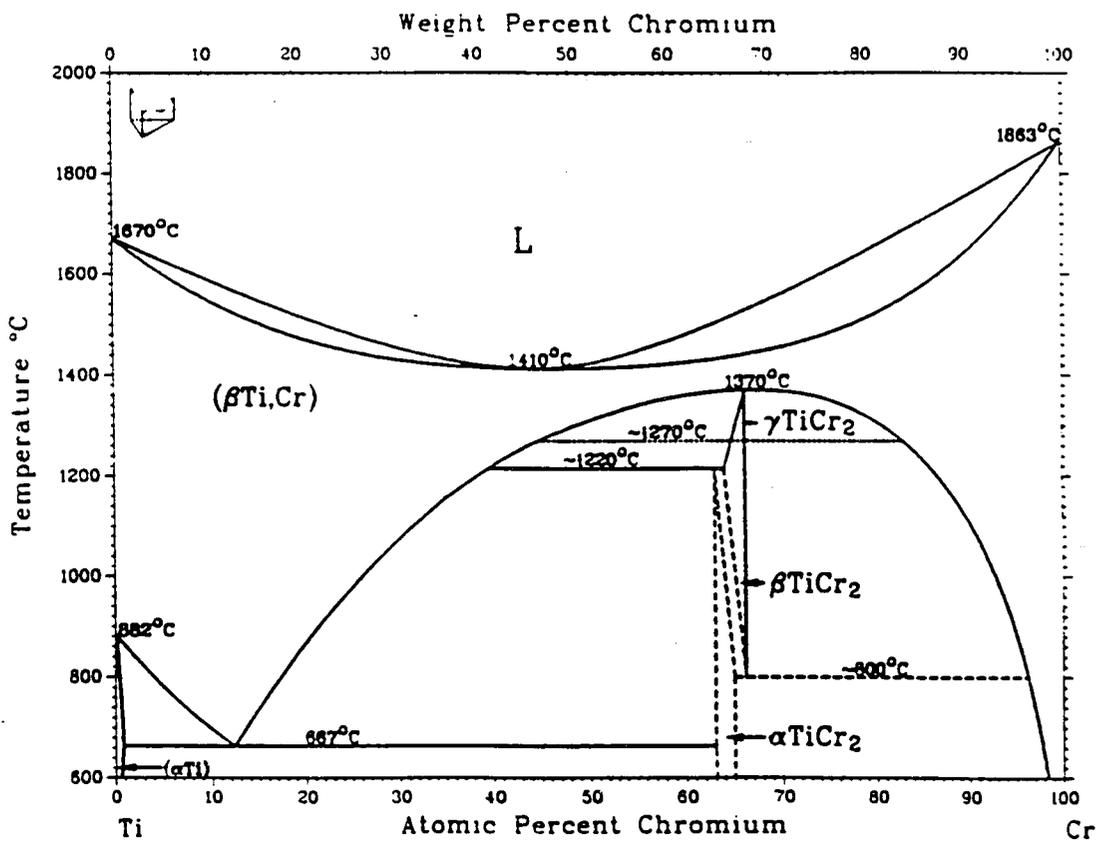


Fig. 8 : Diagramme de phases Cr-Ti (8)

Une légère contamination de la phase métallique par l'acier au chrome constituant les jarres et l'acier au carbone des billes, il est intéressant de regarder le diagramme ternaire Fe-Cr-Ti (figure 9). L'incorporation en faible quantité de chrome dans la phase métallique n'a qu'une faible influence sur les températures de liquidus.

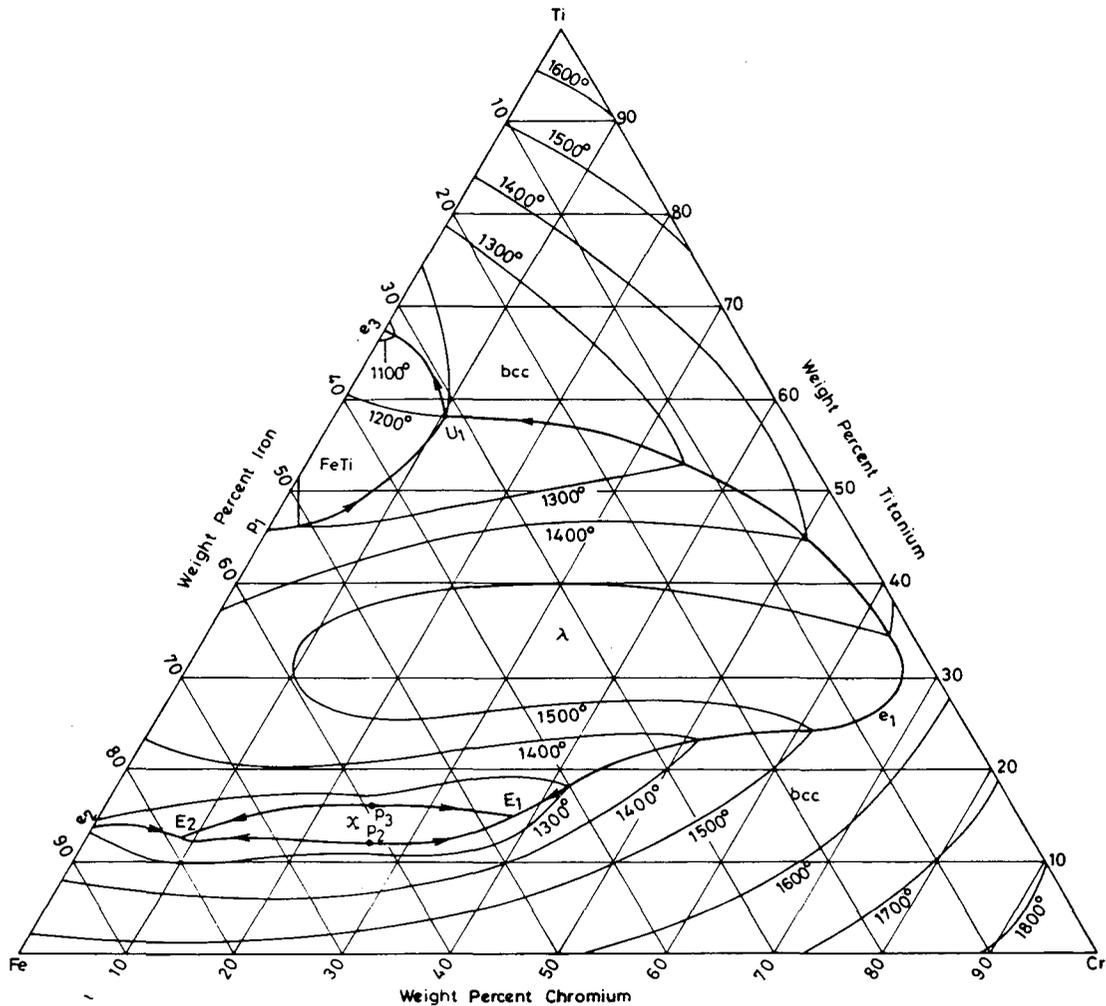


Fig. 9 : Diagramme de phases Fe-Cr-Ti (9)

Le diagramme Fe-C (fig. 10) nous donne des indications précieuses sur l'abaissement de la température du liquidus avec l'augmentation de la teneur en carbone. Il suffit de moins d'1 % pds de C pour abaisser d'une centaine de degrés la température de fusion fer pur initialement à 1535°C.

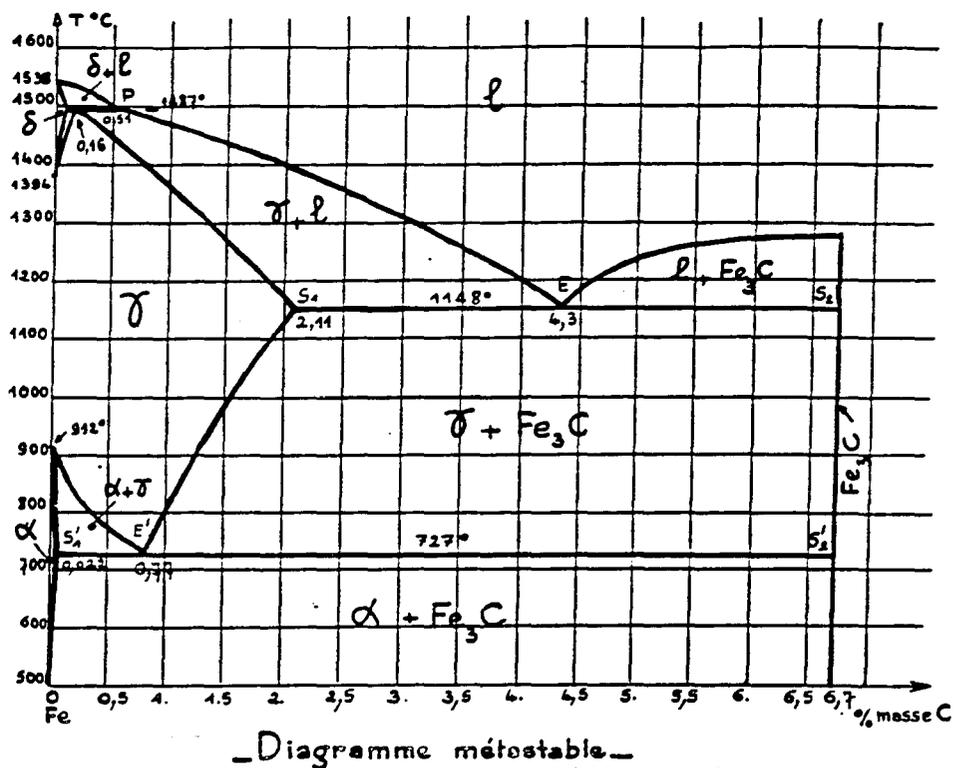


Fig. 10 : Diagramme Fer-Carbone (10)

### Références bibliographiques

- (1). J.F. Gouyet, "Physique et structure fractales", Ed. MASSON, (1992), 99-101
- (2). E.N. Bunting, Bur. Standards J. Research., 6, (1931), 948
- (3). A. Muan, S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., 43, (1960), 207
- (4). S.M. Lang, C.L. Fillmore, L.H. Maxwell, J. Research Natl. Bur. Standards, 48, (1952), 2316
- (5). Binary alloy phase diagrams, Am. Soc. for Metals (1986)
- (6). H. Zoller, Arch. Angew. Wiss. Tech., 26, (1960), 437
- (7). T.B. Massalski, J.L. Murray, J.H. Bennett, H. Baker, "Binary alloy phase diagrams", vol. 2, p 1117
- (8). T.B. Massalski, J.L. Murray, J.H. Bennett, H. Baker, "Binary alloy phase diagrams", vol. 1, p 874
- (9). V. Raghavan, "Monograph Series on Alloy Phase Diagrams : Phase diagrams of ternary iron alloys : part I", p 45
- (10). J. Barralis, G. Maeder, "Métallurgie - Tome 2 : Alliages ferreux", Collection Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (1983), p 36



**Annexe IV : Communications et publications déjà issues de ce travail****Congrès**

J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin

"Préparation et consolidation de nanopoudres composites obtenues par mécanosynthèse"

Colloque sur le traitement des poudres et leurs conséquences, SF2M, 18 - 20 mars 1996, Paris, France

J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin

"Mécanosynthèse et élaboration de cermets alumine-métal"

Colloque sur l'évolution des matériaux pour outils de coupe, C.E.M., 13-14 nov. 1996, St Etienne, France

J.L. Guichard, S. Begin, G. Le Caër, A. Mocellin

"Mechanochemical synthesis of oxide-based materials"

Proceedings of the Korea-France Joint Symposium on Industrial Materials from present to future, October 1997

J.L. Guichard, A. Mocellin

"Microstructure development in  $Al_2O_3$ -Fe cermets from mechanosynthesized nanocomposites powders"

100th annual meeting of American Ceramic Society, 1998

**Publications**

J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin

"Preparation and characterization of alumina-iron cermets by hot-pressing of nanocomposites powders", Journal of Materials Science, 32, (1997), 4513-21

J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin

"Mécanosynthèse et élaboration de cermets alumine-métal", Matériaux & Techniques, 9-10, (1997), 21-25

J.L. Guichard, O. Tillement, A. Mocellin

"Alumina-chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders", Journal of European Ceramic Society, sous presse

J.L. Guichard, A. Mocellin, M.O. Simonnot, J.F. Remy, M. Sardin

"Surface properties of mechanosynthesized  $Al_2O_3$ -Cr nanocomposite powders", Powder Technology, soumis



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur CARRY Claude, Professeur, ENSEEG Saint Martin d'Hères,  
Monsieur THEVENOT François, Directeur de Recherches, Ecole des Mines de  
Saint Etienne.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur GUICHARD Jean-Louis**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Elaboration et caractérisation de cermets alumine-métal à partir de  
poudres obtenues par mécanosynthèse".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES & INGÉNIÈRIE DES MATÉRIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **8 Janvier 1998**

Le Président de l'I.N.P.L.,

  
J. HARDY 

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAY  
BOITE POSTALE  
F - 5 4 5 0  
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois



## ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DE CERMETS ALUMINE-MÉTAL À PARTIR DE POUDRES OBTENUES PAR MÉCANOSYNTHÈSE

### Résumé :

Des poudres composites alumine-métal (Fe, Cr, Ni, Nb, V, ...) ont été élaborées par mécanosynthèse dans le but de réaliser ultérieurement des matériaux denses et massifs. Ces produits, à grains nanocristallins, sont obtenus par broyage réactif à haute énergie d'un mélange de poudres d'aluminium et d'oxydes métalliques. Un large domaine de composition (de 0 à 36% en volume) de la phase métallique (fer ou chrome) est exploré.

Deux voies distinctes de mise en forme et de consolidation ont été suivies (pressage uniaxial à chaud sur poudres sèches et suspensions filtre-pressées). La mise en place progressive de la microstructure lors de la densification des poudres réactives et ayant complètement réagi a été étudiée. Des hypothèses sur les mécanismes qui régissent l'évolution de la microstructure ont été émises.

Les propriétés physiques, électriques et mécaniques des différents cermets obtenus ont été mesurées. Le renforcement par différents mécanismes de la matrice d'alumine par la seconde phase métallique est mis en évidence ainsi que l'importance de l'interface dans ces composites et sa possible modification par l'addition d'élément d'addition comme le titane.

---

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA-METAL CERMETS OBTAINED FROM MECHANOSYNTHESIZED POWDERS

### Abstract :

Alumina-metal (Fe, Cr, Ni, Nb, V, ...) composites powders have been synthesized by reactive milling in order to be subsequently consolidated into dense bulk materials. Powder mixtures of aluminium and metal oxide are ground in high-energy mills to obtain products with nanometer-sized grains. A large range (0 up to 36 vol. %) of contents of the metallic component (iron or chromium) has been investigated.

Both a dry and a wet forming route have been selected before uniaxial hot-pressing such nanocomposite powders. The microstructural evolution during densification for reactive and already reacted powders has been studied. Suggestions as to the mechanisms which govern the microstructural transformations have been made.

The physical, electrical and mechanical properties of the different cermets have been measured. The alumina matrix toughening by the metallic second phase is showed. The interface importance in these composites and the possible modification of properties with alloying elements such as Ti is also briefly explored.

---

Science et Ingénierie des Matériaux

---

**Mots-clés : Mécanosynthèse, Cermets, Alumine-métal, Microstructures, Propriétés mécaniques, Renforcement**

---

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques  
Ecole des Mines - Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex