HAL
open science

Compaction conventionnelle et compaction grande vitesse (CGV) de céramiques : influence du procédé de compactage sur le frittage

David Souriou

▶ **To cite this version:**

David Souriou. Compaction conventionnelle et compaction grande vitesse (CGV) de céramiques : influence du procédé de compactage sur le frittage. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : . tel-00489885

HAL Id: tel-00489885

https://theses.hal.science/tel-00489885v1

Submitted on 7 Jun 2010

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

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

N° d'ordre : 463 SGM

THESE

présentée par

David SOURIOU

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Compaction conventionnelle et compaction grande vitesse (CGV) de céramiques : influence du procédé de compactage sur le frittage.

Soutenue à Saint-Étienne, le 14/12/2007

Membres du jury

Président :	Jean-Marc CHAIX	Professeur, SIMAP INPG St MARTIN D'HERES
Rapporteurs :	Pierre DOREMUS	Maître de conférence, L3S GRENOBLE
	Thierry CHARTIER	Directeur de Recherche, SPCTS/ ENSCI LIMOGES
Directeur de thèse :	Patrice GOEURIOT	Maître de recherche / ENSM-SE
Codirecteurs de thèse :	Gérard THOMAS	Professeur / ENSM-SE
	Olivier BONNEFOY	Maître assistant / ENSM-SE
Invités :	Noureddine BOURHILA	Ingénieur / CETIM SAINT-ÉTIENNE
	Sandrine TROMBERT	Ingénieur / BAIKOWSKI CHIMIE

Thèse réalisée au département « Mécanique et Procédé d'Élaboration » du centre « Sciences des Matériaux et Structure » de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

◘ Spécialités doctorales :	Responsables :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	**B. GUY** Maitre de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	**E. TOUBOUL** Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

◘ **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 1 Professeur 1ère catégorie
PR 2 Professeur 2ème catégorie
MA(MDC) Maître assistant
DR (DR1) Directeur de recherche
Ing. Ingénieur
MR(DR2) Maître de recherche
CR Chargé de recherche
EC Enseignant-chercheur
ICM Ingénieur en chef des mines

Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I Génie Industriel et Informatique
CMP Centre de Microélectronique de Provence
CIS Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du département Mécanique et Procédés d'Élaboration (MPE) du centre Sciences de Matériaux et Structures (SMS) de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (ENSM-SE). Il a été mené avec la collaboration du Centre Sciences Procédés Industriels et Naturels (SPIN) de l'ENSM-SE, du CETIM de Saint-Étienne et de la société BAIKOWSKI.

Mes remerciements vont tout d'abord à Patrice GOEURIOT, mon responsable de thèse, d'une part pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'autre part pour m'avoir fait profiter de ces connaissances, pour m'avoir apporter son soutient et pour avoir su m'aiguiller tout au long de mon travail. J'ai appris énormément avec lui et je souhaite à tout thésard de vivre une expérience similaire avec leur directeur de thèse.

Je remercie également mes co-encadrants, Gérard THOMAS et Olivier BONNEFOY du centre SPIN qui ont apporté une véritable complémentarité à cette étude, de par leur deux générations sur la connaissance des milieux granulaires mais aussi pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Je remercie chaleureusement les membres du jury avec dans l'ordre : Jean-Marc CHAIX, président du jury, Pierre DOREMUS et Thierry CHARTIER qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, Noureddine BOURHILA du CETIM qui a remplacé Florence DORÉ qui n'a malheureusement pas pu être présente le jour de la soutenance et Sandrine TROMBERT de la société BAIKOWSKI qui a été présente en tant qu'invité. Les questions et la discussion qui ont suivie mon exposé ont montré votre intérêt pour mes travaux et les remarques et commentaires positifs sur mon travail me sont allés droit au cœur.

Je remercie l'ensemble du personnel technique de l'ENSM-SE avec qui j'ai travaillé à savoir, sans ordre particulier, Danielle CHAVANNE (partie à la retraite trois mois après le début de ma thèse), Christophe MEUNIER (arrivé peu de temps avant moi), Bernard SEON (arrivé un an après moi avec son agréable bonne humeur), Gilles BLANC et Prisca LEVEQUE du département de métallographie, Olivier VALFORT et Marc ROUVIERE du centre SPIN. Je vous remercie de m'avoir accordé de votre temps et de votre patience et de m'avoir expliqué le fonctionnement de tous les appareils que j'ai eues à utiliser.

Je remercie tous les membres du CETIM que j'ai côtoyés à savoir Ludovic LAZZAROTTO, Stéphane BOURDIN, Florence DORÉ et Robert CHAMPOMIER. Merci pour votre accueil dans vos locaux et pour la disponibilité de vos moyens.

Et pour terminer, je remercie l'ensemble des doctorants et des amis qui m'ont apporté soutient moral et sympathie tout au long de ces trois ans. Christelle NIVOT que j'ai à peine eu le temps de connaître et qui est partie pour CHERBOURG, François VALDIVIESO originaire du Gard tout comme moi, forcément ça crée des liens, Matthieu TOUZIN locataire initial de mon bureau qui m'a initié au goût du fruit (non, vous n'aurez aucune explication…), Sébastien SAUNIER pour sa sympathie et son intérêt pour mes résultats et pour le canard (à l'orange), Nadège CORNET pour sa personnalité joviale et grande amatrice de citron, Mounia AJDOUR et Naïma HILLI, mes discrètes voisines de bureau (vous ramenez très peu votre fraise…), Baroudi BENDJERIOU du Sud-Est et qui a toujours la pêche, Jean-Marc AUGER mon co-locataire de bureau et qui partage avec moi un intérêt pour les jeux sur PC et les MP3 humoristiques (qui font que certains fruits et légumes tels que les pamplemousses, les courgettes et les pastèques nous font rire… vous n'aurez pas d'explications là non plus…), Élodie CHABAS, qui vient aussi du Sud-Est (c'est une invasion !) qui aime bien rire de certaines de mes expressions (là je ne trouve pas de fruit à associer, désolé…), Hassan BALBAKI, troisième locataire du bureau (car dans son labo, ils n'ont pas de bureaux…) qui semble avoir une passion pour les raisins et les abricots secs, et enfin en vrac Marilyne MONDON, Maud BIMBLICH, Nathalie PAUZE, Muriel BERNARD, Bernadette DEGACHE, Olivier BREUIL et Thierry LOUVENCOURT (les rois de l'informatique), Paul JOUFFREY, et certains des doctorants du département de métallurgie à savoir Nicolas VANDRESSE, Dimitri JACQUIN, Quentin CONTREPOIS, Jean-Philippe TINNES, Matthieu LENCIS, Rébecca BERGE, Fabrice BAROU, Aurélie COLIN, Bertrand HOERNER et Nicolas MOULIN… ouf (je ne vais pas donner un fruit ou légume à chacun, c'est un coup à se retrouver dans les choux…).

A mon grand-père, Émile.

Table des matières

SYMBOLES ET NOTATIONS **13**

INTRODUCTION **17**

1 Position du problème industriel **17**

2 Position scientifique du problème **18**

3 Objet du mémoire **19**

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE **21**

1 La compression uniaxiale **21**

1.1 Rappels sur les étapes de la compression. 21

1.2 Paramètres influents de la compression. 22

1.3 Approche énergétique de la compression 22

2 Compression grande vitesse ou équivalent : état de l'art **23**

3 Modèles mathématiques liés à la compression des poudres **25**

4 Le frittage **27**

CHAPITRE 2 : MATERIAUX, DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE CARACTERISATION **29**

1 Matériaux utilisés **29**

1.1 Phases pures 29

1.1.1 Alumine 29

1.1.2 Ajouts organiques. 29

1.2 Poudres formulées 30

1.2.1 Procédé d'élaboration 30

1.2.2 Caractéristiques des poudres formulées 31

1.2.2.1 Composition des poudres 31

1.2.2.2 Morphologie 33

1.2.2.3 Granulométrie 34

2 Dispositif expérimental **35**

2.1 Presses, matrices et poinçons 35

2.1.1 Presses 35

2.1.1.1 Presse conventionnelle 35
2.1.1.2 Presse CGV 35
2.1.2 Matrices et poinçons 36
2.2 Instrumentation de la presse CGV 37
2.2.1 Capteurs de contrainte 37
2.2.2 Capteur de déplacement 37
2.2.3 Analyse d'une compaction CGV typique. 38
2.2.3.1 Essai en matrice de diamètre 15 mm (avec masse mobile) 38
2.2.3.2 Essai en matrice de diamètre 50 mm 39
2.3 Protocoles opératoires 41
2.3.1 Compression 41
2.3.1.1 Avec la presse conventionnelle 41
2.3.1.2 Avec la presse à grande vitesse 42
2.3.2 Déliantage des comprimés 43
2.3.3 Frittage des comprimés 43
2.3.3.1 Frittage au cours des analyses dilatométriques 43
2.3.3.2 Frittage dans un four sous air 43

3 Outils et méthodes de caractérisation des comprimés 44
3.1 Détermination des densités 44
3.2 Calcul des énergies 45
3.3 Calcul de la déformation normalisée 46
3.4 Tests de résistance mécanique 47
3.5 Porosimétrie d'intrusion de mercure 47
3.6 Analyses BET / BJH 48
3.7 Analyses dilatométriques – caractérisation de l'anisotropie du frittage 49
3.8 Analyses microstructurales 50

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE LA COMPACTION DE POUDRES D'ALUMINE FORMULEES 51

1 Introduction 51

2 Etude expérimentale de la mise en forme de disque 51
2.1 Compaction conventionnelle 51
2.1.1 Compaction des phases pures 51
2.1.1.1 Le RHODOVIOL 4/125 (PVA) 51
2.1.1.2 Calcul de l'énergie stockée 53
2.1.2 Compaction des poudres modèles 54
2.1.2.1 Stockage énergétique 54
2.1.2.2 Résistance mécanique 56

2.1.2.3 Densité à vert 57
2.1.2.4 Distribution de taille des pores 59
2.1.2.5 Synthèse des résultats 61
2.1.3 Compaction des poudres formulées industriellement. 61
2.1.3.1 Formulation des poudres et nomenclature 61
2.1.3.2 Effet du diamètre des matrices sur les densités globales et les énergies 62
2.1.3.3 Résistance mécanique 63
2.1.3.4 Déliantage des comprimés 65
2.1.3.5 Distribution de taille de pores 65
2.1.4 Synthèse des résultats sur le pressage conventionnel 67
2.2 Compaction à Grande Vitesse 68
2.2.1 Compaction des poudres modèles. 68
2.2.1.1 Comparaison des pressions de mise en forme 68
2.2.1.2 Densité à cru des poudres modèles. 69
2.2.1.3 Déliantage des comprimés. 70
2.2.1.4 Distribution de taille des pores. 71
2.2.2 Comparaison entre le pressage conventionnel et CGV à pression fixe 73
2.2.2.1 Choix et élaboration de comprimés. 73
2.2.2.2 Densité après déliantage 74
2.2.2.3 Distribution de taille des pores 75
2.2.2.4 Surface spécifique 77
2.2.2.5 Synthèse des résultats sur le paramètre pression 77
2.2.3 Essais CGV avec les poudres industrielles 78
2.2.3.1 Résistance mécanique 78
2.2.3.2 Aspect énergétique 79
2.2.3.3 Densité à vert 79
2.2.3.4 Distribution de taille des pores 81
2.2.4 Synthèse des résultats 82

3 Etudes expérimentales de la mise en forme de pièces de forme complexe en CGV 83
3.1 Protocole 83
3.1.1 Pièces usinées 83
3.1.2 Pièces mises à la forme 84
3.2 Densité des pièces concaves mises à la forme 85
3.2.1 Densités locales. 85
3.2.2 Modélisation géométrique de la compaction des pièces mises à la forme 86
3.2.2.1 Mise en équation 86
3.2.2.2 Application numérique 89
3.3 Mise en forme de pièces concaves épaisses avec une interface 89

3.4 Synthèse de l'étude expérimentale 91

4 Modélisation de la compaction. 92

4.1 Elaboration des comprimés 92

4.1.1 Densités des comprimés 93

4.1.2 Etude énergétique 94

4.2 Approche phénoménologique : application du modèle quasi-chimique [31] 96

4.2.1 Détails concernant le modèle quasi-chimique 96

4.2.2 Calcul des coefficients 98

4.2.3 Etude de sensibilité 98

4.2.4 Résultats et interprétations sur le pressage conventionnel 99

4.2.5 Observation de faciès de rupture 102

4.2.6 Comparaison de la CGV et du pressage conventionnel par le modèle quasi-chimique. 103

4.2.6.1 Corrections des données 103

4.2.6.2 Résultats et interprétations 103

4.3 Synthèse des résultats 106

5 Conclusions sur la compaction de poudres d'alumine 107

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DU TYPE DE MISE EN FORME PAR COMPACTION SUR L'EVOLUTION DU FRITTAGE. 111

1 Introduction. 111

2 Etude de la densification de disques 111

2.1 Frittage des comprimés élaborés par voie conventionnelle 111

2.1.1 Frittage des comprimés mis en forme à partir des poudres modèles. 111

2.1.1.1 Densités après frittage des comprimés 111

2.1.1.2 Etude dilatométrique : rôle du taux de liant sur frittage. 112

2.1.1.3 Etude dilatométrique : effet de la plastification pour trois liants. 114

2.1.1.4 Etude dilatométrique : rôle de la rigidité des ajouts organiques. 115

2.1.1.5 Coefficient d'anisotropie 117

2.1.1.6 Synthèse des résultats sur le frittage de comprimés élaborés conventionnellement à partir des poudres « modèles ». 117

2.1.2 Frittage des comprimés mis en forme à partir des poudres industrielles. 118

2.1.2.1 Densité des comprimés. 118

2.1.2.2 Courbes dilatométriques 120

2.1.2.3 Courbes vitesses de densification en fonction de la densité 120

2.1.2.4 Analyse microstructurale 122

2.1.2.5 Coefficient d'anisotropie 123

2.1.2.6 Synthèse des résultats sur le frittage des comprimés élaborés conventionnellement à partir des poudres industrielles 124
2.2 Frittage des comprimés élaborés par CGV 125
2.2.1 Frittage des poudres modèles 125
2.2.1.1 Densité après frittage des comprimés 125
2.2.1.2 Etude dilatométrique : effet du taux de liant 126
2.2.1.3 Etude dilatométrique : effet de la plastification sur trois types de liants. 127
2.2.1.4 Etude dilatométrique : effet de la rigidité des ajouts organiques. 128
2.2.1.5 Coefficient d'anisotropie 130
2.2.1.6 Comparaison des microstructures des échantillons CGV et conventionnels 131
2.2.1.7 Complément d'étude : influence du paramètre pression sur le frittage. 131
2.2.1.8 Synthèse des résultats sur le frittage des comprimés élaborés par CGV à partir des poudres « modèles » 136
2.2.2 Etude comparée du frittage de poudres industrielles pressées par CGV et conventionnellement 137
2.2.2.1 Densité après frittage 137
2.2.2.2 Courbes dilatométriques 138
2.2.2.3 Courbes vitesse de densification en fonction de la densité. 139
2.2.2.4 Analyses BET/BJH 140
2.2.2.5 Analyses de porosimétrie mercure 142
2.2.2.6 Coefficient d'anisotropie 146
2.2.2.7 Analyse de la répartition de la taille des grains 146
2.2.2.8 Synthèse des résultats 148
2.3 Discussion sur les résultats de la densification de disque 149

3 Frittage de pièces de forme complexe 151
3.1 Frittage des pièces concaves fines 151
3.1.1 Pièces mises en forme par CGV 151
3.1.2 Pièces mises en forme par pressage isostatique 153
3.2 Frittage des pièces épaisses 153
3.2.1 Distribution de la densité dans un comprimé épais 153
3.2.2 Comparaison du frittage de pièces épaisses usinées ou mises directement à la forme. 154
3.3 Frittage des pièces concaves scindées via une interface plane déformable 156
3.4 Synthèse des résultats 157

4 Conclusion sur le frittage 158

CONCLUSION GENERALE 161

RÉFÉRENCES **165**

CONGRES ET PUBLICATIONS **171**

ANNEXES **173**

1 Composition chimique des poudres industrielles formulées **173**

2 Description des phases organiques. **174**

2.1 Le RHODOVIOL (PolyVinylAlcohol : PVA) 174

2.2 Le TYLOSE MO (MéthylHydroxyPropylCellulose : MHPC) (CHIMIRAY France) 174

2.3 Le PS13 (polysaccharide) (ZSCHIMMER & SCHWARZ) 175

2.4 Le polyéthylène glycol (PEG) 177

3 Modélisation du comportement à vide des matrices **178**

4 Courbes de contrainte en fonction du déplacement normalisé des phases pures. **179**

5 Méthode de calcul des coefficients du modèle de LAMY **181**

6 Clichés MEB des échantillons CGV et conventionnels frittés issus des poudres modèles. **184**

7 Clichés MEB des échantillons CGV et conventionnels pré-frittés **188**

8 Analyse de l'évolution des rayons de courbures des échantillons CGV concaves **192**

8.1 Caractérisation du poinçon 192

8.2 Pièces mise à la forme, caractérisation à vert 194

8.2.1 Pièces fines 194

8.2.1.1 Valeurs des rayons de courbure. 194

8.2.1.2 Défauts de forme. 194

8.2.1.3 Conclusion 195

8.2.2 Pièces épaisses 195

8.2.2.1 Valeurs des rayons de courbure. 195

8.2.2.2 Défauts de forme. 196

8.2.2.3 Conclusion 196

8.3 Pièces à la forme épaisses frittées 196

8.3.1 Rayons de courbure 196

8.3.2 Défauts de forme 197

8.3.3 Conclusion et interprétation 197

8.4 Pièces épaisses usinées à vert 198

8.4.1 Introduction 198

8.4.2 Résultats des mesures : pièces pleines usinées à vert. 198

8.4.3 Résultats des mesures : pièces évidées usinées à vert 199
8.4.4 Conclusion 200
8.5 Pièces usinées à vert, résultats après frittage 200
8.5.1 Introduction 200
8.5.2 Résultats sur les pièces pleines. 200
8.5.3 Résultats sur les pièces évidées. 201
8.5.4 Conclusion 202

SYMBOLES ET NOTATIONS

P : pression ou contrainte axiale appliquée à la poudre (MPa)

σ_{max} : contrainte axiale maximale appliquée à la poudre (MPa)

L_B : le déplacement du bâti de la presse (m)

ϕ : le diamètre de la matrice et donc de l'échantillon (mm)

F : la force appliquée à la poudre (N)

E_r : énergie reçue par la poudre (J)

E_e : énergie rendue par la poudre (J)

E : énergie stockée par la poudre (J)

E_s : énergie spécifique stockée par la poudre ($J.g^{-1}$)

d : densité de l'empilement granulaire (sans unité)

ε : porosité de l'empilement granulaire après compression (sans unité)

d_0 : densité du matériau pulvérulent non densifié (sans unité)

ε_0 : porosité initiale (sans unité)

ε_{i0} : porosité intraparticulaire initiale (sans unité)

ε_{e0} : porosité interparticulaire initiale (sans unité)

φ : coefficient de « porosité » du modèle quasi-chimique (sans unité)

k_f : coefficient de fragmentation du modèle quasi-chimique (MPa^{-1})

k_{CN} : coefficient de déformation plastique du modèle quasi-chimique (MPa^{-1})

ψ : coefficient de réorganisation du modèle quasi-chimique (MPa^{-1})

δ : déplacement dû à la déformation élastique du bâti de la presse et des poinçons (mm)

a : coefficient arbitraire de l'équation de δ *(équation 10)* ($mm.MPa^{-1}$)

b : coefficient arbitraire de l'équation de δ *(équation 10)* (mm)

c : coefficient arbitraire de l'équation de δ *(équation 10)* (mm)

e : coefficient arbitraire de l'équation de δ *(équation 10)* (MPa^{-2})

f : coefficient arbitraire de l'équation de δ *(équation 10)* (MPa^{-1})

g : coefficient arbitraire de l'équation de δ *(équation 10)* (sans unité)

V : volume d'un comprimé avant déliantage (cm^3)

m : masse d'un comprimé avant déliantage (g)

$V_{Al_2O_3}$: volume d'alumine dans le comprimé avant déliantage (cm^3)

$m_{Al_2O_3}$: masse d'alumine dans le comprimé (g)

V_{AO} : volume d'ajouts organiques dans le comprimé (cm^3)

m_{AO} : masse d'ajouts organiques dans le comprimé (g)

V_P : volume d'espace poreux dans le comprimé avant déliantage (cm^3)

ρ_{poudre} : masse volumique de la poudre ($g.cm^3$)

$\varphi_{Al_2O_3}$: fraction volumique d'alumine dans le comprimé avant déliantage (sans unité)

φ_{AO} : fraction volumique d'ajouts organiques dans le comprimé avant déliantage (sans unité)

φ_P : fraction volumique de pore dans le comprimé avant déliantage (sans unité)

$d_{globale}$: densité globale du comprimé comprenant l'alumine, les ajouts et les pores (sans unité)

$d_{\text{à cru}}$: densité à cru du comprimé comprenant l'alumine et les pores avant déliantage (sans unité)

m' : masse d'un comprimé après déliantage (g)

V' : volume d'un comprimé après déliantage (cm^3)

V'_P : volume d'espace poreux dans le comprimé après déliantage (cm^3)

$\rho_{Al_2O_3}$: masse volumique de l'alumine ($g.cm^3$)

$\varphi'_{Al_2O_3}$: fraction volumique d'alumine dans le comprimé après déliantage (sans unité)

φ'_P : fraction volumique de pore dans le comprimé après déliantage (sans unité)

$d_{\text{à vert}}$: densité du comprimé après déliantage (sans unité)

h_f : hauteur après éjection du comprimé (mm)

L_{final} : position absolue du bâti en fin de compression par rapport au point zéro du déplacement (mm)

h_i : hauteur initiale du tas de poudre (mm),

λ : déformation normalisée du tas de poudre au cours de l'essai de compression (sans unité)

σ_{rd} : contrainte à la rupture diamétrale du comprimé ou résistance mécanique (MPa)

F_{rd} : force de rupture diamétrale du comprimé (N)

$E_{e_{poudre.}}$: l'énergie spécifique stockée par la poudre à 400 MPa ($J.g^{-1}$)

$E_{e_{A.O.}}$: l'énergie spécifique stockée par l'ajout organique à 400 MPa ($J.g^{-1}$)

$x_{A.O.}$: fraction massique d'ajouts organiques dans la poudre (sans unité)

$E_{e_{SM8}}$: énergie spécifique stockée par l'alumine pure à 400 MPa ($J.g^{-1}$)

θ : coefficient arbitraire de l'équation 28 (sans unité)

α : coefficient arbitraire de l'équation 29 ($MPa.g.J^{-1}$)

γ : coefficient arbitraire de l'équation 29 (MPa)

$\sigma_{\sup}$: valeur de la contrainte mesurée au niveau du poinçon supérieur (MPa)

$\sigma_{\inf}$: valeur de la contrainte mesurée au niveau du poinçon inférieur (MPa)

μ : coefficient friction poudre-paroi (pris égal à 0,1) (sans unité)

β : coefficient de transmission de contrainte (pris égal à 0,5) (sans unité)

τ : facteur correctif de densité en fonction de l'écart de pression de mise en forme (MPa^{-1})

d_{conv} : densité d'un comprimé mise en forme conventionnellement (sans unité)

d_{CGV} : densité d'un comprimé mise en forme par CGV (sans unité)

$\overline{d}_{bord}$: densité moyenne de la partie latérale d'un comprimé CGV avec face concave (sans unité)

L : hauteur centrale après compression d'un comprimé CGV avec face concave (mm)

L_0 : hauteur centrale initiale d'un comprimé CGV avec face concave (mm)

R_c : rayon de courbure face concave (=88,98 mm),

R : rayon de la matrice de mise en forme des échantillons avec face concave CGV (25 mm)

$H_{0(r)}$: hauteur initiale de la poudre au point de coordonnée cylindrique r

$H_{(r)}$: hauteur après compression de la poudre au point de coordonnée cylindrique r

$d_{(r)}$: densité d'une colonne de poudre d'un échantillon avec face concave CGV au point de coordonnée cylindrique r (sans unité)

$\overline{d}$: densité moyenne d'un échantillon avec face concave CGV (sans unité)

d_s : densité moyenne de la partie centrale d'un échantillon avec face concave CGV (sans unité)

V_p : volume de la partie périphérique d'un échantillon avec face concave CGV (cm^3)

V_c : volume de la partie centrale d'un échantillon avec face concave CGV (cm^3)

N_0 : nombre de particules élémentaires du système granulaire (sans unité)

V_M : volume d'une particule élémentaire du système granulaire (cm^3)

l_e : nombre de lacunes élémentaires externes du système granulaire (sans unité)

l_i : nombre de lacunes élémentaires internes du système granulaire (sans unité)

v_m : volume d'une lacune élémentaire (cm^3)

y : nombre de lacunes élémentaires internes de chaque particule élémentaire (sans unité)

z : nombre de lacunes élémentaires externes de chaque particule élémentaire (sans unité)

k_{R_1} : le coefficient de réorganisation primaire du modèle quasi-chimique (MPa^{-1})

N : nombre de grosses particules du modèle quasi-chimique après fragmentation (sans unité)

n : nombre de petites particules du modèle quasi-chimique après fragmentation (sans unité)

x : nombre de petites particules n libérées pour chaque particule N fragmentée (sans unité)

y : nombre de lacunes internes de la particule N transformées en lacunes externes (sans unité)

k_{R_2} : coefficient de réorganisation secondaire

k_{Cl} : coefficient de variation du nombre de lacunes externes par déformation plastique (MPa^{-1})

k : somme des coefficients k_f et k_{CN} (MPa^{-1})

Ra : défaut de forme correspond à la somme de la valeur absolue des défauts d'amplitude par rapport à l'altitude moyenne de référence mesurée sur la longueur totale d'analyse, et divisée par cette longueur d'analyse (µm)

Rq : défaut de forme déterminé par la racine carrée de la somme des carrés des défauts d'amplitude mesurés sur la longueur d'analyse par rapport à l'altitude moyenne divisée par la longueur totale d'analyse (µm)

Rt : défaut de forme correspond à la somme du maximum et du minimum d'amplitude de crête par rapport à l'altitude de référence (µm)

INTRODUCTION

1 Position du problème industriel

Des travaux réalisés dans les années 1960-1970 [1-7] ont montré que l'augmentation de la vitesse de compression de poudres permettait d'obtenir de hautes densités. Ces études étaient basées sur des techniques de compaction par explosion (ou par canons à gaz) et à partir des premières presses à impact. Les travaux dans ce domaine ont ensuite cessé pour des difficultés d'industrialisation évidentes en ce qui concerne l'utilisation d'explosifs et pour des raisons de durée de vie machine insuffisantes, de fiabilité et de difficulté à contrôler l'énergie délivrée par les premières presses à grande vitesse.

Dans le cadre du projet « plate-forme technologique régionale usinage et mise en forme à grande vitesse», le CETIM de Saint-Étienne s'est équipé d'une machine de mise en forme par impact dont les performances seront explicitées au Chapitre 2, paragraphe 2.1.1.2. La technologie mise en place porte le nom de Compaction Grande Vitesse : CGV.

Les premiers essais [8] suscitent des espoirs importants. En plus de l'intérêt économique lié aux cadences de frappe élevées, cette nouvelle technologie présente les avantages suivants :

- la densification accrue après pressage conduit à des cycles thermiques de consolidation moins énergivores,
- le produit présente dans son état aggloméré des caractéristiques de cohésion supérieures, autorisant les usinages "à vert" (avant frittage),
- le retrait mieux contrôlé permet d'obtenir des pièces près de la cote en limitant ou supprimant l'usinage,
- la vitesse d'impact élevée permet la suppression de la lubrification,
- les matériaux métalliques comprimés obtenus ont des performances mécaniques approchant celles des produits massifs. Frittés à plus basse température, ils ont une microstructure plus fine et de meilleures propriétés mécaniques ouvrant ainsi le marché de la métallurgie des poudres à un éventail beaucoup plus large de pièces mécaniques.

Cette technologie permet de diminuer les délais de fabrication de pièces et les coûts d'usinage et de tendre vers un procédé plus propre (peu ou pas de liant à dégrader thermiquement) tout en proposant des matériaux aux propriétés accrues. Cependant, les connaissances sont très limitées sur la faisabilité de réalisation de pièces industrielles par cette technologie et sur leurs caractéristiques essentielles.

Certains secteurs industriels sont directement concernés par cette technologie :

• la production de poudres métalliques (fer, aluminium, bronze, titane, tungstène, stellites) et céramiques (alumine, carbures, carbone, diamant),

• la transformation des poudres pour l'élaboration de pièces mécaniques destinées aux industries de l'automobile, de l'aéronautique, du médical et de l'outillage (outils coupants, matrices, filières…).

En termes de veille technologique ou de développement d'activités, les secteurs suivants peuvent être intéressés par les résultats du procédé :

- Les industries connexes à la transformation des poudres :
• fabricants de machines et de périphériques,
• fabricants de matériaux résistant aux chocs pour la réalisation d'outillages,
• fabricants d'outillages utilisés pour la transformation des poudres,
• fabricants de fours de déliantage et de frittage.

- Les industries concurrentes et/ou alliées :
• forge et frappe à froid,
• transformateurs de matières plastiques éventuellement chargées en céramiques,
• usinage,
• décolletage.

En 2002, le département Céramiques Spéciales du centre Sciences des Matériaux et Structures (SMS) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (ENSM-SE), en collaboration avec le centre Sciences des Processus Industriels et Naturels (SPIN), a entrepris une première étude sur cette technologie avec des poudres fragiles, en particulier l'alumine [9]. Elle a montré que la CGV pouvait conduire à des résultats nouveaux en termes de microstructures des matériaux céramiques frittés par rapport à d'autres techniques conventionnelles de mise en forme (compaction conventionnelle, coulage).

2 Position scientifique du problème

Le procédé de métallurgie des poudres comporte de nombreuses étapes qui ont des influences fortes sur les propriétés d'usage du matériau final. Parmi ces étapes d'élaboration, la mise en forme de la poudre est capitale. Elle doit, comme son nom l'indique, donner une forme à la poudre dans l'espoir que le frittage conserve une image homothétique de celle-ci. En réalité nombre d'imperfections microscopiques sont distribuées dans la pièce comprimée et le frittage, tel un

révélateur, va les souligner pour le cas où leur dimension élevée ne pourrait pas autoriser leur disparition.

Ainsi des phénomènes non souhaitables sont observés : déformations, taux insuffisants de densification, grossissements anormaux de grains... Une partie de la solution à ces problèmes réside dans le contrôle de la mise en forme pour être capable de réaliser des comprimés aux propriétés bien maîtrisées et bien caractérisés. Ceci permettrait de savoir comment le frittage pourrait faire évoluer ces états microstructuraux et permettrait d'enrichir les connaissances sur les relations entre les caractéristiques du comprimé, les paramètres du frittage et les propriétés de la pièce finale.

Afin d'obtenir ces comprimés, nous disposons de deux technologies de compaction : la compaction conventionnelle et la CGV. Si les mécanismes de compaction en pressage conventionnel ont été largement étudiés, ceux en CGV sont quasiment inconnus. Rhéologie des phases organiques dans les conditions de grandes vitesses, répartition de la contrainte, rupture des agglomérats, réarrangement des particules dans un laps de temps très court sont des aspects auxquels il convient de s'intéresser.

3 Objet du mémoire

Notre étude menée à l'ENSM-SE a montré que les résultats de la CGV dépendaient de nombreux paramètres. Cette étude a pour but de comprendre le mécanisme de la compaction sous impact, de relier finement l'état microstructural à vert, induit par ce mode de mise en forme, aux paramètres « machine » et aux paramètres « poudre » ainsi qu'aux évolutions microstructurales au cours du frittage.

Il convient de rappeler dans un premier temps les connaissances actuelles portant sur la mise en forme par pressage uniaxial et sur les procédés équivalents à la CGV et sur les phénomènes constatés. Ceci sera examiné dans le Chapitre 1.

Dans un deuxième temps, nous ferons état des moyens à notre disposition pour mener notre travail à bien.

Ensuite (Chapitre 3), nous étudierons la compression de poudres d'alumine avec différents types de formulation en pressage conventionnel et CGV en tentant d'identifier les paramètres les plus influents en terme de propriétés macrostructurales et microstructurales des comprimés céramiques et ainsi essayer d'apporter des éclaircissements sur les phénomènes constatés en CGV. En parallèle du déroulement des essais sur les poudres formulées sélectionnées, une modélisation aussi simple que possible de l'essai de compaction à grande vitesse sera mise en place. L'objectif

de ce modèle est double : après une identification des paramètres *process*, sélectionner les paramètres pertinents, exploiter de façon exhaustive les mesures physiques menées *in-situ* pour approfondir nos connaissances sur le système, et disposer éventuellement de moyens prédictifs du comportement à la compression d'une poudre céramique. Notamment, nous tenterons de relier les informations locales (contraintes dans la matrice instrumentée) aux propriétés physiques de la poudre en cours de compaction. Ensuite nous chercherons à relier l'état du système pulvérulent (densités, hétérogénéités, forme…) aux paramètres *process* (pression, caractéristiques de la matrice, type de compression). Par ailleurs, la possibilité d'élaborer des pièces directement à la forme en CGV sera examinée.

Dans le chapitre 4 une étude expérimentale sur le frittage de pièces élaborées par chacune des voies de mise en forme sera entreprise. L'objectif sera de voir comment la microstructure initiale d'un comprimé céramique peut influer sur son comportement au frittage et sur la qualité des pièces en terme d'homogénéité de densité et de tailles de grains, ceci avec des géométries de pièce variables (dimensions, forme). Nous tenterons donc de relier les résultats de la mise en forme à ceux du frittage, notamment au niveau des échantillons CGV. Cette étude devrait permettre de choisir les formulations les plus adaptées et apporter des compléments d'information à propos de l'évolution microstructurale au cours du frittage.

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

1 La compression uniaxiale

1.1 Rappels sur les étapes de la compression.

La compression est l'opération qui permet de mettre une poudre sous forme de comprimé. La mise en forme par compression uniaxiale en matrice comporte cinq étapes successives [10-11] :

- **Le remplissage** : la poudre est versée dans une matrice de mise forme comprenant un poinçon inférieur. Une opération de vibration de la matrice permet un meilleur tassement de la poudre mais en cas de mélange de poudres, il faut se méfier du phénomène de ségrégation.

- **La compression** : Le poinçon supérieur inséré dans la matrice glisse dans la matrice pour densifier la poudre. Le début de la compaction, appelé tassement, est le moment où les particules se déplacent par glissement ou par rotation pour former un empilement plus dense. A la fin du tassement, les particules ne peuvent plus glisser les unes par rapport aux autres et on observe une forte résistance de la poudre à l'enfoncement du poinçon. Dans le cas des poudres fragiles, il peut y avoir une fragmentation des plus gros grains conduisant à un nouveau réarrangement et à une densification locale plus importante, jusqu'à atteindre une taille minimale critique. La poudre gagne alors en cohésion et la contrainte σ augmente rapidement avec le déplacement.

- **La décharge** : Au cours de la compression, le lit de poudre a gagné de l'énergie. Une partie étant stockée sous forme d'énergie élastique, elle sera restituée au cours de la décharge, entraînant une relaxation des contraintes. Le rebond élastique ainsi provoqué peut entraîner le délaminage du comprimé.

- **L'éjection** : Cette opération consistant à extraire le comprimé de la matrice est généralement effectuée par remontée du poinçon inférieur ou par descente du poinçon supérieur, l'autre poinçon étant libre dans son mouvement. Le comprimé continue de se relaxer au cours de cette étape. Il subit alors des contraintes de cisaillement dues au frottement du comprimé contre la paroi de la matrice.

- **La relaxation** : une fois le comprimé éjecté, il continue à se dilater jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Dans ce processus et selon les propriétés de la poudre, l'état de

contrainte généré en compression ainsi que les conditions de stockage, le comprimé peut se fissurer.

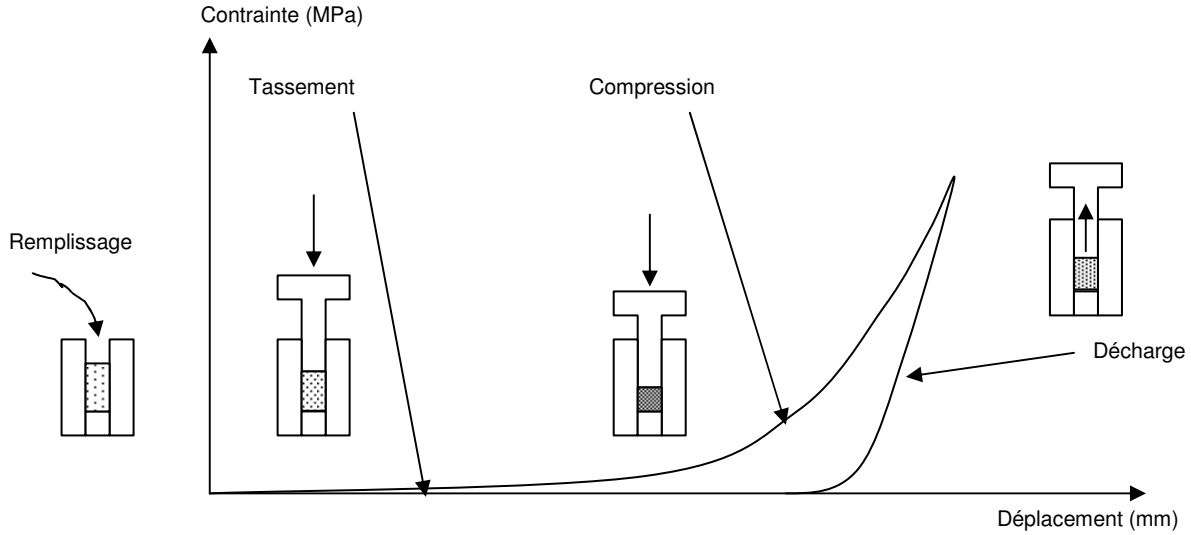


Figure 1 : Représentation des étapes de la compression.

1.2 Paramètres influents de la compression.

La forme des courbes de compression permet d'avoir des renseignements sur le comportement à la compression des poudres. Toutefois de nombreux paramètres influent sur ce comportement et sur les propriétés de la pièce éjectée [12].

La taille des grains, leur morphologie et leur distribution en taille influent sur le potentiel de compaction de la poudre [13-14].

La vitesse de compression peut avoir des conséquences sur le comportement à la compression de la poudre : en effet les composés totalement ou partiellement fragmentaires ne sont pas sensibles à la vitesse de compression [15], mais par contre les composés organiques montrent une résistance accrue à la compression si la vitesse de montée en pression est élevée [12].

L'humidité influe particulièrement sur le comportement à la compression des poudres ayant des composés organiques : l'eau agit comme un plastifiant qui abaisse la température de transition vitreuse de ces composés [16]. L'humidité joue sur l'énergie libre de surface de la poudre et peut aussi permettre une meilleure transmission des contraintes dans la mesure où elle limite les effets de friction grains / paroi.

1.3 Approche énergétique de la compression

Des courbes de compression, il est possible de déterminer le travail qu'il a fallu fournir à la poudre pour mettre en forme le comprimé au cours des différentes étapes. On parle alors d'énergie

de compression, ce concept est utilisé par divers auteurs [17-20]. Au cours de la mise en forme, il faut fournir de l'énergie au lit de poudre pour atteindre la densité voulue. L'énergie reçue est le travail fourni pendant la phase de compression (aire ABC, en rouge et en bleu de la Figure 2) $E_r=\int_B^A F.dL_B>0$ (Eq.1).

Avec :

$F=\sigma.\frac{\pi}{4}.\phi^2$ la force appliquée en Newton (Eq.2),

$L_B>0$ le déplacement du bâti en mètre,

ϕ le diamètre de la matrice,

σ la contrainte axiale appliquée.

Puis, au cours de la décharge, une partie de cette énergie est relâchée (aire BCD), $E_e=\int_D^B F.dL_B<0$ (Eq.3)

La somme algébrique est l'énergie emmagasinée E par le comprimé (aire ABD) avec :

$E=E_r-E_e$ (Eq.4)

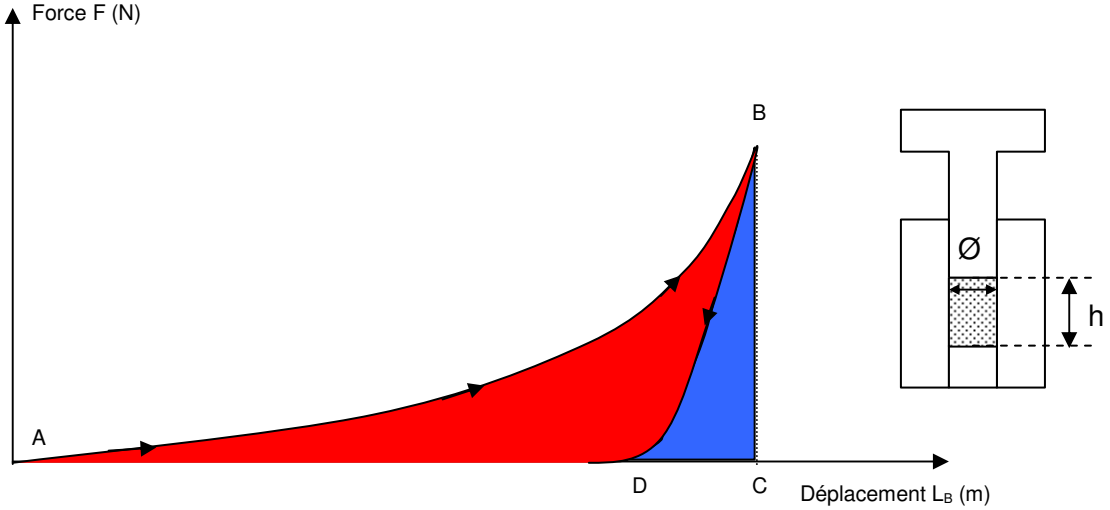


Figure 2 : représentation des zones de travail de compaction.

L'énergie stockée spécifique $E_s=\frac{E}{m}$ s'obtient en ramenant E à la masse *m* du comprimé.

2 Compression grande vitesse ou équivalent : état de l'art.

Le forgeage des poudres métalliques est une technique de compression grande vitesse. Cette technique permet d'obtenir des matériaux plus denses plus rapidement, mais dans les années 1960-1970, il n'y avait aucun moyen de connaître les pressions de mise en forme appliquées. De nos jours, la technique est employée sur différents types de matériaux et les meilleurs moyens de

mesure ainsi que l'utilisation des codes informatiques permettent une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

La compaction grande vitesse appliquée aux matériaux polymères a été étudiée par Azhdar [21] *via* une presse HYDROPULSOR (fabricant AB / Sweden) accélérant hydrauliquement un piston sur le poinçon supérieur. Ces études ont montré qu'il est possible d'obtenir des matériaux plus denses en compression grande vitesse par rapport au pressage statique. Par ailleurs, Azhdar a montré que la compression grande vitesse engendre la propagation d'une onde de compression qui se transmet avec un certain temps de retard entre le poinçon supérieur et le poinçon inférieur.

Sethi a étudié la compression grande vitesse appliquée aux poudres ferreuses [22]. Il a utilisé une presse hydraulique et selon ces résultats, à pression de mise en forme appliquée équivalente, la compression grande vitesse conduit à des pièces moins denses que celles obtenues par pressage uniaxial. Il a également observé le phénomène de propagation d'une onde de compression. Il explique que la moins bonne densité des échantillons est due au fait que l'onde se propage à une vitesse inférieure à celle du son dans la poudre en vrac et avec la presse qu'il a utilisée. Quand la poudre est compactée puis impactée, l'onde se propage à une vitesse supérieure à celle du son.

Bondar a étudié la compaction de poudre de cuivre *via* une méthode de compaction par explosion [23]. Son étude s'est surtout appuyée sur le type de microstructure obtenue *via* cette méthode, mais il a surtout constaté qu'une partie de l'énergie dédiée à la compression de la poudre est convertie en énergie thermique. Il en résulte des zones de fusion au niveau des joints de grains.

Vogler a étudié la compaction dynamique appliquée au carbure de silicium dont la taille des grains se situe entre 20 et 32 µm [24]. Son étude tend à montrer que les matériaux obtenus avec la méthode de compression grande vitesse sont moins denses que ceux obtenus par pressage conventionnel à pression de mise en forme identique. Il a constaté le phénomène d'onde de compression dont il a mesuré la vitesse de propagation. En ré impactant les échantillons, il a constaté une réponse encore plus rigide que celle mesurée au cours du premier impact, l'amenant à penser que la poudre a un comportement élastique sous ces conditions. La distribution de taille des particules, leur forme et leur contrainte à la rupture sont, selon lui, des paramètres influents de la compaction par impact.

La compaction à grande vitesse a également fait l'objet d'étude avec des outils de modélisation par éléments finis ou d'éléments discrets.

Erhart a étudié la compression grande vitesse par éléments finis [25]. Sa méthode consiste en la chute d'un poids sur un tas de sable, entraînant la formation de zones plus denses. Il est question d'une onde d'accélération (ou de compression) qui se propage et se réfléchit dans une barre métallique (équivalente à notre poinçon supérieur) mais pas dans le sable. La vitesse de cette onde est de l'ordre de 5000 $m.s^{-1}$ et c'est précisément la vitesse du son dans un métal. Par conséquent,

les pics de contrainte observés dans ses expériences sont probablement attribuables aux réflexions successives que subit cette onde de compression. Plus l'épaisseur du tas de poudre est élevée, plus l'onde de compression est atténuée.

Wolf a étudié la compression grande vitesse par une méthode d'élément discret [26]. Il a fait la comparaison des mécanismes de la compression quasi-statique et de la compression grande vitesse. Son étude montre que dans le cas d'une compaction dynamique, avec un poinçon supérieur propulsé à grande vitesse, une couche de grains dense et de faible épaisseur est obtenue. Cette couche va être propulsée à une vitesse proche de celle du poinçon supérieur et engendrer une autre couche dense. Ce phénomène va se répéter jusqu'à ce que tout le tas de poudre soit compact à la contrainte imposée. De l'énergie est fournie au tas de poudre pour le comprimer, une partie cette énergie est convertie en énergie cinétique, l'autre est dissipée sous forme de chaleur.

En résumé, les différents auteurs constatent que les expériences de compression grande vitesse font entrer en jeu des ondes de compression qui auront tendance à se propager avec aisance si le tas de poudre à comprimer n'est pas trop épais. La compression grande vitesse tend à permettre l'obtention de comprimés polymères plus denses que ceux obtenu en pressage conventionnel à pression de mise en forme équivalente. En revanche ce phénomène n'a pas été observé pour les matériaux ferreux et les céramiques de type WC, mais ce résultat est mis en cause par une granulométrie trop grossière. De plus, certains auteurs tendent à montrer qu'une partie de l'énergie dédiée à la compaction grande vitesse est dissipée sous forme de chaleur.

3 Modèles mathématiques liés à la compression des poudres

La compression uniaxiale de poudres fait l'objet de modèles mathématiques permettant d'exprimer l'évolution de la compacité en fonction de la contrainte appliquée. Tous ces modèles font intervenir : la densité *d* de l'empilement granulaire (i.e. la compacité ou encore la fraction volumique de solide) de laquelle peut être déduite la porosité ε = 1-*d* tenant compte de la porosité ouverte et de la porosité fermée, la contrainte appliquée P en MPa, et des constantes caractéristiques de la poudre (A_x, B_x, C_x, D_x…). On peut citer :

- Le modèle de Walker [27] : $\frac{100}{d}=A_1.\ln P+B_1$. (Eq.5)

  Ce modèle classique considère que le taux de changement de pression en fonction du volume est proportionnel à la pression appliquée. A_1 est une mesure de la compressibilité irréversible de l'ensemble des particules et B_1 une constante.

- Le modèle de Heckel [28] : $-\ln(1-d)=A_2.P+B_2$. (Eq.6)

A l'origine, le modèle de Heckel considère la relation empirique entre la pression et la densité sous forme d'une loi logarithmique.

- Le modèle de Heckel-Gonthier [29] : $\varepsilon = A_3 e^{-B_3.P} + A_4.e^{-B_4.P}$ (Eq.7)

Le modèle de Heckel ne tient pas compte de la fragmentation des grains. C'est pourquoi Gonthier a introduit un terme supplémentaire afin de mieux rendre compte du comblement de la porosité par réarrangement et fragmentation des particules. Cette représentation empirique permet une bonne représentation des données expérimentales.

- Le modèle de Sonnergaard [30] : $\frac{1}{d} = -A_5.\log P + B_5 + C_1.e^{-D_1.P}$ (Eq.8)

La compression est, comme vu précédemment, constituée de plusieurs étapes distinctes ; une seule équation monovariante ne peut donc couvrir l'ensemble du procédé. Sonnergaard a alors repris les travaux de Walker et a ajouté le fait que la variation de volume en fonction de la pression soit proportionnelle au volume. Ainsi, le terme logarithmique représente la réduction du volume due à la fragmentation et le terme exponentiel celle par déformation plastique apparente. Les termes B et C sont liés au volume initial de matériau à comprimer.

- Le modèle quasi-chimique de Lamy et Thomas [31], un modèle généraliste très récent, considère la compression des poudres comme une réaction d'élimination de lacunes. Ce modèle conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}\left[\frac{\varphi}{k_f + k_{CN}}\left(k_{CN} + \frac{k_f.\psi}{\psi - k_f - k_{CN}}\right)e^{-(k_f + k_{CN}).P} + \left(1 - \varphi - \frac{k_f.\varphi}{\psi - k_f - k_{CN}}\right)e^{-\psi.P}\right] \quad \text{(Eq.9)}$$

avec :

- ε (sans unité) : porosité de l'empilement granulaire à la pression P, ε_0 : porosité initiale incluant la porosité intraparticulaire initiale (ε_{i0}) et de la porosité interparticulaire initiale (ε_{e0}).
- P (en MPa) : pression de mise en forme variant au cours de l'essai de compression.
- φ (sans unité) : coefficient de « porosité » ; défini par $\varphi = \frac{\varepsilon_{i0}}{\varepsilon_{i0} + \varepsilon_{e0}}$.
- k_f (en MPa^{-1}) : coefficient de fragmentation ; une valeur faible (typiquement inférieure à 10^{-4} MPa^{-1}) correspond à des grains cassant difficilement.
- k_{CN} (en MPa^{-1}) : coefficient de déformation plastique pour une particule ; une valeur faible (typiquement inférieure à 10^{-4} MPa^{-1}) correspond à des grains durs.
- ψ (en MPa^{-1}) : coefficient de réorganisation traduisant l'aptitude du système granulaire à se réarranger après un tassement, une fragmentation ou une déformation plastique d'un fragment de particule.

Ce modèle phénoménologique est utilisable pour l'ensemble des matériaux pulvérulents (plastiques, métalliques et céramiques). Les coefficients étant clairement définis et permettant la

quantification de phénomène intervenant dans la compression contrairement aux autres modèles. Le modèle de Heckel se justifie et apparaît comme un cas particulier de ce modèle considérant la compression comme une réaction chimique de premier ordre avec disparition de la porosité et apparition de densité. Il est parti d'une réaction de proportionnalité entre le changement de densité et la pression appliquée, il a alors obtenu une équation du type : $-\ln(1-d) = A.P - \ln(1-d_0)$ avec d_0 compacité du matériau pulvérulent non densifié (pression nulle) et a transformé le terme $\ln(1-d_0)$ en constante. Ce modèle est valable pour les poudres métalliques.

4 Le frittage

Le frittage est une opération qui consiste à chauffer un matériau pulvérulent en dessous de sa température de fusion afin de former un solide cohérent. De nombreux ouvrages ou publications sont consacrés à ce sujet [32-39]. Il en résulte une diminution des interfaces solide/gaz au profit d'interfaces solide/solide *via* la création de ponts, soudant les grains entre eux.

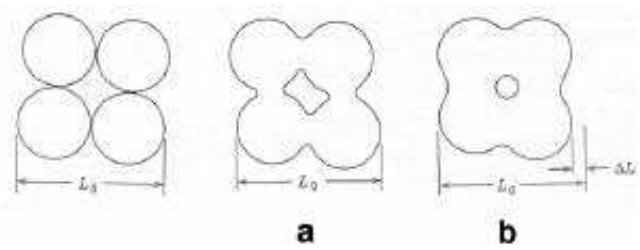


Figure 3 : Frittage de grains résultant d'une consolidation : (a) sans densification ; (b) avec densification et retrait volumique [40].

Afin d'évaluer le comportement au frittage des comprimés, des tests dilatométriques sont effectués. La Figure 4 ci-après montre l'allure générale des vitesses de retrait en fonction de la température et quelques points clefs. La reproductibilité est montrée sur deux échantillons différents d'une même poudre :

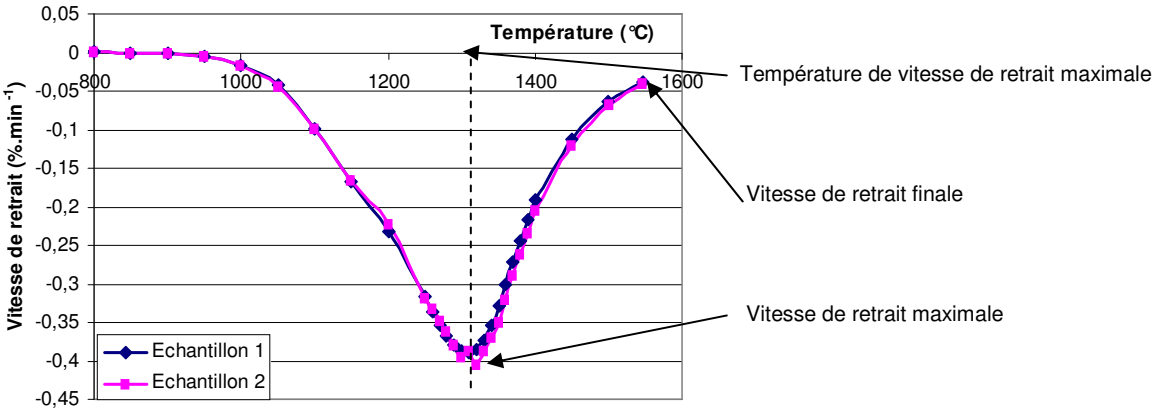


Figure 4 : Reproductibilité des résultats d'analyse dilatométrique.

La température associée à la vitesse de retrait maximale permet d'estimer la température de frittage des matériaux. La vitesse de retrait finale permet d'évaluer si le frittage d'un échantillon est terminé.

Il est possible, à partir de ces données, de tracer la vitesse de densification en fonction de la densité afin de corréler mesure macroscopique et microstructure. Ce type de courbe est directement déduit des analyses dilatométriques d'après les travaux de Dominique LANCE [40] et est illustré dans la Figure 5 :

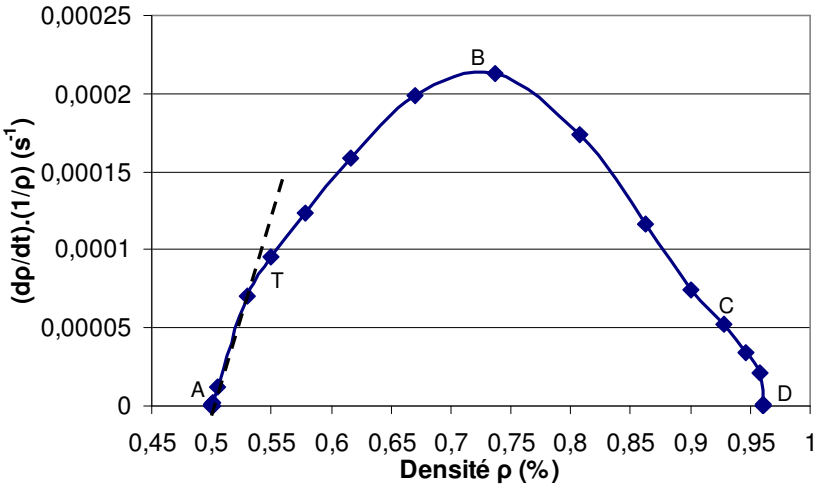


Figure 5 : Exemple de courbe de vitesse de densification en fonction de la densité

Le point A correspond à la densité initiale de l'échantillon. En règle générale, la vitesse de densification croît avec la densité de façon linéaire (du point A au point T) comme illustré avec la droite en pointillés. Cette « droite » est appelée Vitesse de Densification Initiale (VDI). Plus le rapport de la partie linéaire (du point A au point T) sur la totalité de la partie croissante de la courbe (du point A au point B) est grand, plus l'échantillon est homogène.

Le point B correspond à la vitesse de densification maximale en relation avec l'existence d'une porosité interparticulaire importante impliquant de grandes distances de diffusion.

Au point C, on peut apercevoir un épaulement : il y a un changement de pente au cours de la diminution de la vitesse de densification et ce phénomène est associé à un début de grossissement de grains.

Enfin, le point D correspond à l'état final de l'échantillon.

Le principe du calcul de ces courbes est de partir de la densité finale et de remonter à la densité initiale en se servant des données du retrait relatif enregistrées au cours de l'analyse dilatométrique. Les retraits relatifs axiaux et radiaux de l'échantillon entrent également en ligne de compte. Ces données sont obtenues par des mesures de cotes avec une précision de 0,01 mm, ce qui peut expliquer les différences entre les valeurs de densité expérimentale et théorique. Les mesures de ces densités entraînent une erreur expérimentale de l'ordre de 0,5% pour les densités initiale ou finale, ce qui acceptable à nos yeux.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX, DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE CARACTERISATION

1 Matériaux utilisés

1.1 Phases pures

1.1.1 Alumine

L'alumine est choisie car il s'agit du matériau de base pour les études portant sur les céramiques mais aussi pour ses propriétés physiques (dureté) et rhéologiques (pas de déformation de type visqueux à température ambiante) [41]. L'alumine, de formule Al_2O_3, est élaborée suivant le procédé EXAL. La co-dissolution de sulfate d'aluminium et de sulfate d'ammonium cristallisés permet la cristallisation d'un alun pur, qui est lavé et séché. Celui-ci est alors calciné par étapes successives jusqu'à 1100°C pour obtenir l'alumine gamma. L'alumine gamma est broyée et l'alumine alpha est obtenue après une seconde calcination vers 1200°C.

Nous utilisons deux types d'alumine ultra pure de type alpha fournies par la société BAIKOWSKI CHIMIE : la SM8 et la B15, leur différence essentielle étant la taille des cristallites. La seconde calcination se fait à 1200°C pour l'alumine B15 ; l'alumine SM8 est obtenue vers 1280-1300°C, d'où une taille de particule élémentaire plus grande. Le Tableau 1 résume les caractéristiques de ces deux poudres pures et sans ajouts organiques en terme de granulométrie et de composition chimique minérale :

		SM8	**B15**
Analyse chimique (ppm)	Na	10	12
	K	30	28
	Fe	3,0	4,4
	Si	18	16
	Ca	3,6	1,2
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)		3,987	3,987
Taille de cristallite (nm)		400	150

Tableau 1 : Caractéristiques des alumines SM8 et B15.

1.1.2 Ajouts organiques.

Utilisée seule, l'alumine donne un comprimé avec peu de cohésion. La cohésion est fonction de la nature et de l'intensité des liaisons interparticulaires et de la surface de contact entre les

particules [42]. Des ajouts organiques sont donc souvent utilisés pour améliorer les propriétés de compaction et de cohésion des poudres d'alumine [43]. Les ajouts organiques se déclinent en deux catégories : les liants et les plastifiants.

Les liants sont des molécules rigides qui assurent une excellente cohésion des grains céramiques entre eux. Comme la rigidité des liants peut défavoriser le réarrangement granulaire [43], ces molécules peuvent être mélangées à des plastifiants. Ces derniers sont des molécules à basse température de transition vitreuse, qui permettent au mélange d'ajouts organiques d'être « ramolli ». La quantité d'ajouts organiques se situe entre 1 et 5 % de la masse de matière sèche. A cause des ajouts organiques, la composition chimique minérale des poudres peut varier suivant le type de formulation. L'analyse chimique des poudres formulées fournies par BAIKOWSKI est donnée en annexe 1.

Dans le but de déterminer des formulations organiques adaptées à la CGV, l'étude s'est portée sur trois types de liants :

- Le RHODOVIOL 4/125 ou PVA (PolyAlcool vinylique) de masse volumique : 1,30 $g.cm^{-3}$.
- Le TYLOSE MO ou MHPC (MéthylHydroxyPropylCellulose) de masse volumique : 1,23 $g.cm^{-3}$.
- Le PS13 (polysaccharide) de masse volumique : 1,38 $g.cm^{-3}$.
- Le plastifiant choisi a été le PEG (Poly Ethylène Glycol) à différents poids molaires : 1500, 4000, 6000 et 10000 $g.mol^{-1}$ de masse volumique : 1,22 $g.cm^{-3}$.

Des détails sur ces différentes phases organiques figurent en annexe 2.

1.2 Poudres formulées

1.2.1 Procédé d'élaboration

La préparation des poudres permet de mélanger de manière intime et homogène des ajouts organiques et de la poudre d'alumine. La voie d'atomisation de barbotine est la méthode que nous utiliserons au cours de cette thèse. Elle conduit à la formation de granules d'atomisation de taille contrôlée ce qui améliore la coulabilité de la poudre. En effet, on se retrouve avec des agglomérats de diamètre importants par rapport à celui des cristallites, limitant ainsi les phénomènes de friction et de cohésion.

L'atomisation se décline en quatre étapes :

- la dispersion de la poudre d'alumine en phase liquide,
- la désagrégation par broyage/attrition,
- la dissolution des ajouts organiques,
- l'évaporation du solvant dans un cyclone d'air chaud.

La poudre est introduite dans de l'eau comprenant un dispersant : le Poly Acide Acrylique, à raison de 1,33% de la masse d'alumine. Le but étant de disperser ces particules, l'eau est ensuite rendue basique (pH = 10) *via* l'introduction d'ammoniac pour que la poudre ait un potentiel zêta élevé et donc un pouvoir de répulsion fort entre les particules. Le ratio massique céramique/eau est typiquement de 60/40. Une telle suspension est appelée barbotine et est maintenue sous agitation constante.

Malgré l'agitation, des agglomérats peuvent persister. C'est pourquoi la suspension subit ensuite une étape d'attrition : la barbotine est versée dans un récipient à l'intérieur duquel on ajoute des billes de zircone de 1,4 mm de diamètre. L'ensemble est ensuite agité à 1500 tours par minute durant 30 minutes via un bras mécanique. La barbotine désagglomérée est récupérée par tamisage puis portée à nouveau sous agitation. Des phases organiques hydrosolubles sont ajoutées à cette barbotine. Ces ajouts peuvent être soit un liant pur, soit un mélange de liant et de plastifiant, soit un plastifiant seul. La dissolution des ajouts organiques peut prendre 12 heures.

La solution peut enfin subir l'étape d'atomisation. Le principe consiste à verser au goutte à goutte la barbotine dans un tourbillon d'air chaud. La goutte est éclatée, l'eau est instantanément évaporée, il reste alors des agglomérats de poudre céramique enveloppés d'une coque de phase organique [43]. On a alors une poudre formulée prête à l'emploi.

Remarque : Il faut noter que l'incorporation de MHPC (avec ou sans PEG1500) s'est accompagnée d'un épaississement de la barbotine, rendant impossible son atomisation. La barbotine est alors séchée dans une étuve sous vide puis elle est broyée et tamisée.

Pour cette étude, les poudres élaborées et atomisées en laboratoire seront appelées « poudres modèles ». Les poudres formulées fournies par BAIKOWSKI seront appelées « poudres industrielles ». Après calcination, la SM8 est obtenue par broyage à sec à boulets avant d'être dispersée en barbotine et atomisée. L'alumine B15 est obtenue par broyage en voie humide à l'aide de billes d'alumines avant d'être atomisée.

1.2.2 Caractéristiques des poudres formulées

1.2.2.1 Composition des poudres

1.2.2.1.1 Poudres modèles

Après l'étape d'attrition, la récupération des barbotines se fait en versant l'ensemble billes/barbotine dans un tamis d'ouverture 1 mm. Au cours de cette étape, une partie de la

barbotine a séché autour des billes de zircone servant à broyer l'alumine, entraînant une perte importante de la quantité totale d'alumine. La quantité d'ajouts organiques ensuite introduite ayant été calculée à partir de la masse initiale d'alumine, le taux de matière organique dans les poudres atomisées est supérieur à ce qu'il devrait théoriquement être. Le taux réel sera déterminé par variation de masse au cours de l'étape de déliantage.

Trois grammes de chacune des poudres modèles élaborées sont introduits dans un four afin d'y subir un cycle déliantage dans le but de connaître le taux réel d'ajouts organiques. Le Tableau 2 regroupe les taux d'ajouts organiques ainsi que la masse volumique des poudres formulées :

Formulation de la poudre	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
3,0%PVA	3,755
4,1%PVA	3,675
5,6%PVA	3,572
3,1%PS13	3,764
3,9%MHPC	3,668
4,1%PEG1500	3,647
4,2%PEG4000	3,637
4,4%PEG10000	3,628
4,2%(2/3PVA+1/3PEG)	3,646
3,5%(2/3PS13+1/3PEG)	3,706
3,7%(2/3MHPC+1/3PEG)	3,679

Tableau 2 : Taux d'ajouts organiques mesuré par déliantage et densité globale des poudres.

1.2.2.1.2 Poudres industrielles

Différentes poudres ont été élaborées par la société BAIKOWSKI afin de tester l'influence de la taille des cristallites sur les propriétés des comprimés et d'optimiser la formulation organique. Deux types d'alumines sont utilisés : l'alumine SM8 de taille de cristallite 0,4 µm et l'alumine B15 de 0,15 µm. Le PEG4000 et le PVA plastifié ont été choisis en tant qu'ajout organique, le choix de ces formulations sera explicité et justifié dans le chapitre 3. Ces ajouts sont incorporés à deux taux différents dans les poudres. Ces poudres vont faire l'objet d'expérimentations et d'analyses dont la finalité sera en plus de permettre une comparaison véritable entre le pressage conventionnel et la CGV.

Au total, dix poudres sont disponibles pour cette étude :

- deux poudres d'alumine SM8 ayant 2% et 4% en masse de PEG4000,
- deux poudres d'alumine SM8 ayant 2% et 4% en masse d'un mélange 2/3PVA+1/3PEG1500,

- deux poudres d'alumine SM8 ayant 2% et 4% en masse d'un mélange 1/3PVA+2/3PEG1500,
- deux poudres d'alumine B15 ayant 2% et 4% en masse de PEG4000,
- deux poudres d'alumine B15 ayant 2% et 4% en masse d'un mélange 2/3PVA+1/3PEG1500.

Le Tableau 3 résume la nomenclature de chacune de ces poudres :

	PEG 4000		2/3PVA-1/3PEG1500		2/3PEG1500-1/3PVA	
SM8	2%	4%	2%	4%	2%	4%
Nomenclature	SM8-2P	SM8-4P	SM8-2L/P	SM8-4L/P	SM8-2P/L	SM8-4P/L
B15	2%	4%	2%	4%	-	-
nomenclature	B15-2P	B15-4P	B15-2L/P	B15-4L/P	-	-

Tableau 3 : récapitulatif des nomenclatures et de la formulation des poudres industrielles. L=liant (PVA) et P=plastifiant (PEG1500 ou PEG4000).

1.2.2.2 Morphologie

La Figure 6 et la Figure 7 montrent respectivement la morphologie des granules d'atomisation obtenus en industrie et en laboratoire.

Les granules d'atomisation ont une forme sphérique avec la présence d'un creux dû à l'évaporation violente du solvant au centre du granule. Les granules des poudres atomisées en industrie ont un diamètre de l'ordre de 20 µm. Les granules d'atomisation obtenus en laboratoire ont un rayon proche de 5 µm. Cette différence provient de la taille des atomiseurs [43].

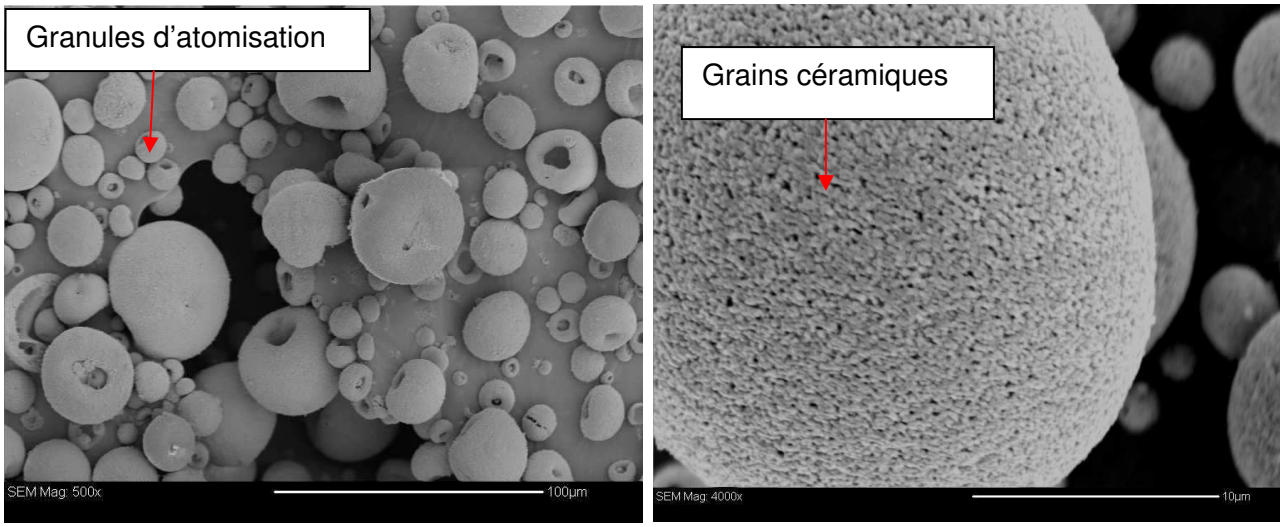


Figure 6 : photographies MEB de granules d'atomisation industriels.

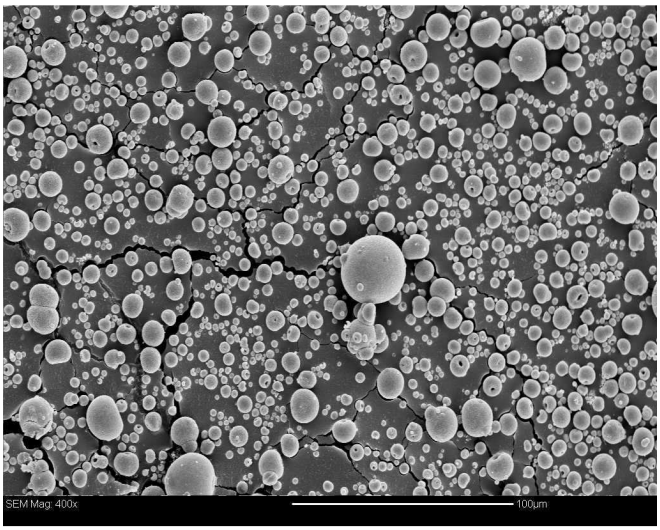


Figure 7 : photographies MEB de granules d'atomisation obtenus en laboratoire

1.2.2.3 Granulométrie

La Figure 8 permet de comparer les distribution de taille des granules pour les deux types d'atomisation utilisées dans cette étude. Les poudres industrielles ont un mode principal vers 20 µm ; tandis qu'avec les poudres modèles, il est inférieur à 10 µm.

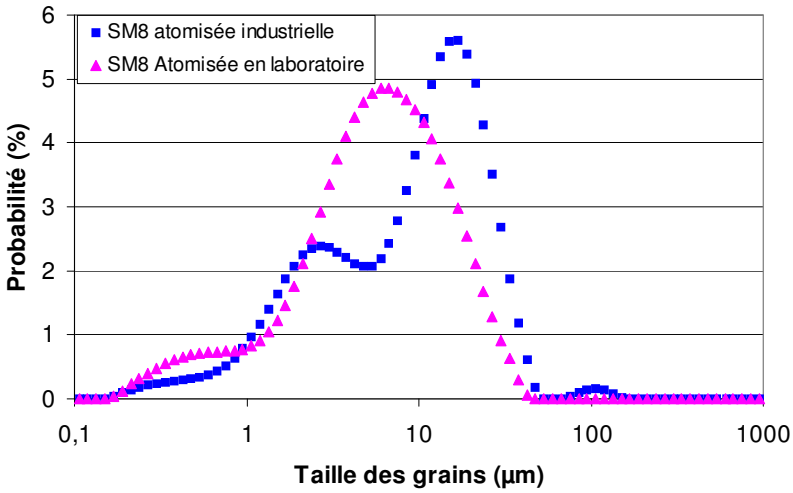


Figure 8 : répartition granulométrique des poudres d'alumine atomisées en industrie et en laboratoire.

2 Dispositif expérimental

2.1 Presses, matrices et poinçons

2.1.1 Presses

2.1.1.1 Presse conventionnelle

Les essais de compression conventionnelle ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction-compression INSTRON (modèle 5584) pouvant appliquer une charge maximale de 150 kN.

Les vitesses de traction/compression peuvent varier de 0,2 à 500 mm.min^{-1}, les mesures du déplacement se font avec une précision du centième de millimètre et les forces enregistrées ont une précision de 0,01 Newton.

2.1.1.2 Presse CGV

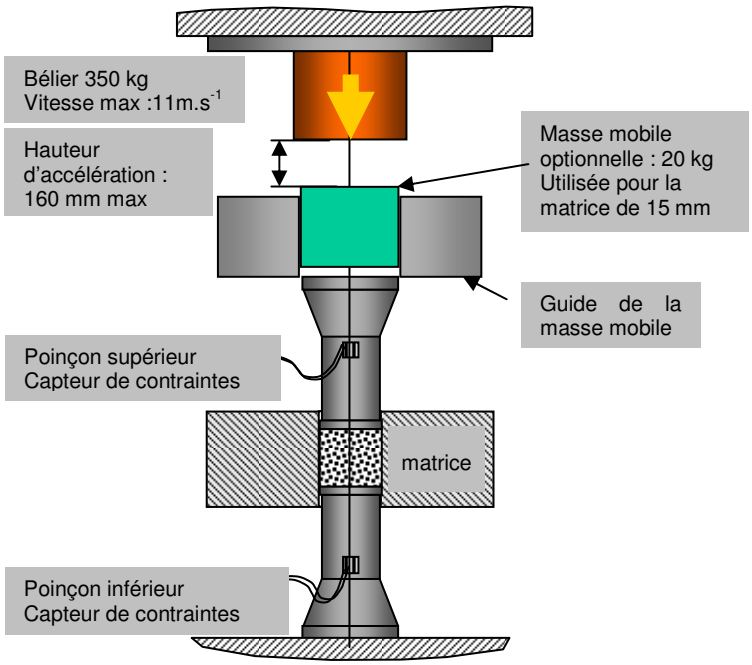


Figure 9 : Dispositif CGV.

Le principe de cette méthode de mise en forme, dont le dispositif est schématisé sur la Figure 9, est le suivant : un bélier est hydrauliquement accéléré sur une distance pouvant aller jusqu'à 160 mm ; sa vitesse peut alors atteindre 11 m.s^{-1}. Lorsque aucune masse mobile n'est placée entre le bélier et le poinçon supérieure, le bélier frappe le poinçon supérieur, dont la vitesse peut atteindre 16 m.s^{-1} (l'explication de l'obtention d'une vitesse supérieure sera donnée page 39), qui comprime

la poudre contenue dans la matrice. La durée de la phase de compression est de l'ordre de 3 ms. Il est possible de déterminer à partir de la distance d'accélération, l'énergie de frappe c'est à dire l'énergie cinétique du bélier juste avant son impact avec le poinçon supérieur. L'appareil CGV permet de développer une énergie de frappe pouvant aller jusqu'à 20000 Joules. De plus, il est capable de frapper 3 à 5 coups par seconde [8].

Les essais avec une matrice de diamètre 15 mm se font en intercalant une masse mobile supplémentaire entre le poinçon supérieur et le bélier et servant de convertisseur d'énergie ; une frappe directe du bélier sur le poinçon supérieur entraînerait un endommagement de ce dernier. Le bélier vient frapper cette masse qui glisse alors dans un guide pour ensuite frapper le poinçon supérieur de la matrice. Cependant, les frottements intervenant au niveau du guide de la masse mobile font que le contrôle de l'énergie d'impact est très difficile.

2.1.2 Matrices et poinçons

Les essais de compression conventionnelle sont réalisés avec plusieurs matrices de mise en forme :

- 1 matrice en acier de diamètre 8 mm
- 1 matrice en acier de diamètre 20 mm
- 1 matrice en carbure de diamètre 20 mm

Dans tous les cas, le poinçon inférieur n'est pas fixé.

Suivant les besoins expérimentaux en CGV, une matrice en carbure de 15 mm ou de 50 mm de diamètre est utilisée. Deux types de poinçon inférieurs ont été utilisés avec la matrice de 50 mm de diamètre selon la forme désirée du comprimé comme illustré sur la Figure 10.

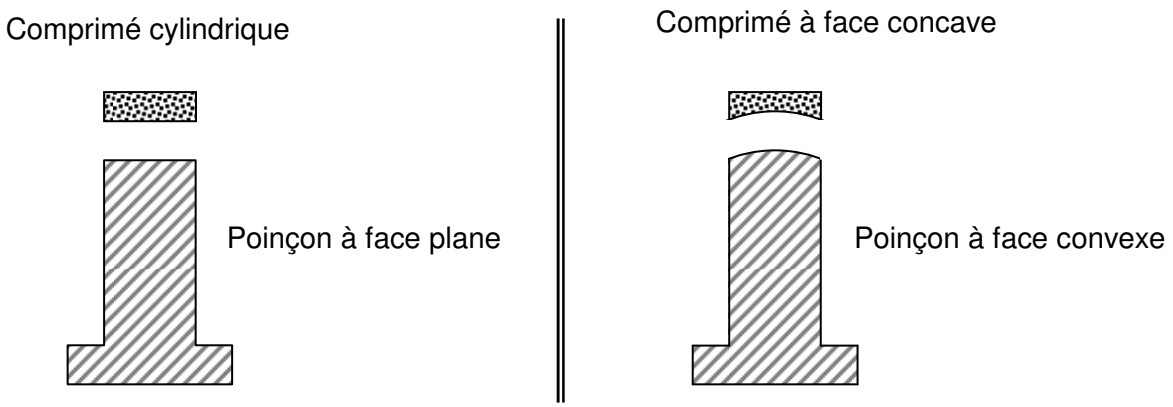


Figure 10 : Schématisation des différents poinçons inférieurs.

Le poinçon convexe utilisé lors de cette étude est formé d'un cylindre de 50 mm de diamètre au bout duquel se trouve une calotte sphérique dont le rayon de courbure est de 88,98 mm. cette calotte a donc une hauteur de 3,58 mm pour un diamètre de 50 mm.

La Figure 11 est la représentation schématique de ce poinçon.

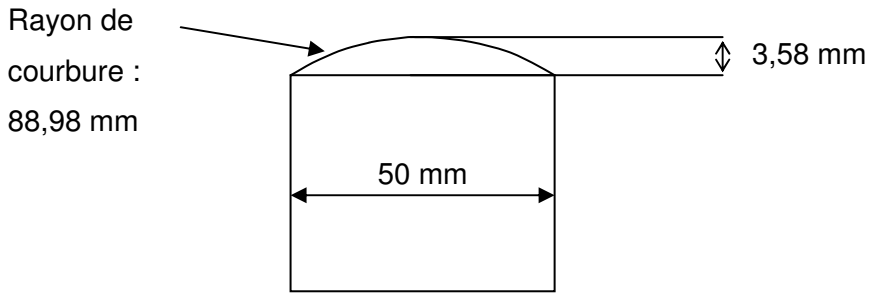


Figure 11 : représentation schématique du poinçon convexe.

2.2 Instrumentation de la presse CGV

2.2.1 Capteurs de contrainte

Le CETIM a instrumenté chaque poinçon de la matrice de diamètre 50 mm à noyau carbure avec une jauge de contrainte axiale. Pour analyser correctement les impacts dont la durée est de l'ordre de 3 ms, nous avons utilisé une centrale d'acquisition des signaux ayant une fréquence d'enregistrement de 100 kHz.

2.2.2 Capteur de déplacement

Nous avons conçu et réalisé un capteur de déplacement du poinçon supérieur. Le choix s'est porté sur l'utilisation d'un laser comme illustré sur la Figure 12.

Le capteur envoie un rayon laser qui va être réfléchi par le poinçon supérieur. Le signal délivré par le capteur est une fonction linéaire du chemin optique, ce qui permet de mesurer simplement la distance entre la matrice et le poinçon supérieur.

Dans le cas de la mise en forme de comprimés de 50 mm de diamètre, la limite de détection du déplacement par le capteur laser est de 10 mm (après étalonnage). L'élaboration d'échantillons trop fins amène le poinçon supérieur à entrer en contact avec le miroir et donc à l'endommager. Dans le cas des échantillons plus épais, le poinçon est, après impact, à une distance plus acceptable du miroir mais le déplacement du poinçon est trop grand pour être détecté par le capteur. C'est pourquoi la poudre est précomprimée à 60 MPa, pour avoir un déplacement mesurable au cours de l'essai CGV, mais aussi pour évacuer une partie de l'air occlus dans la poudre.

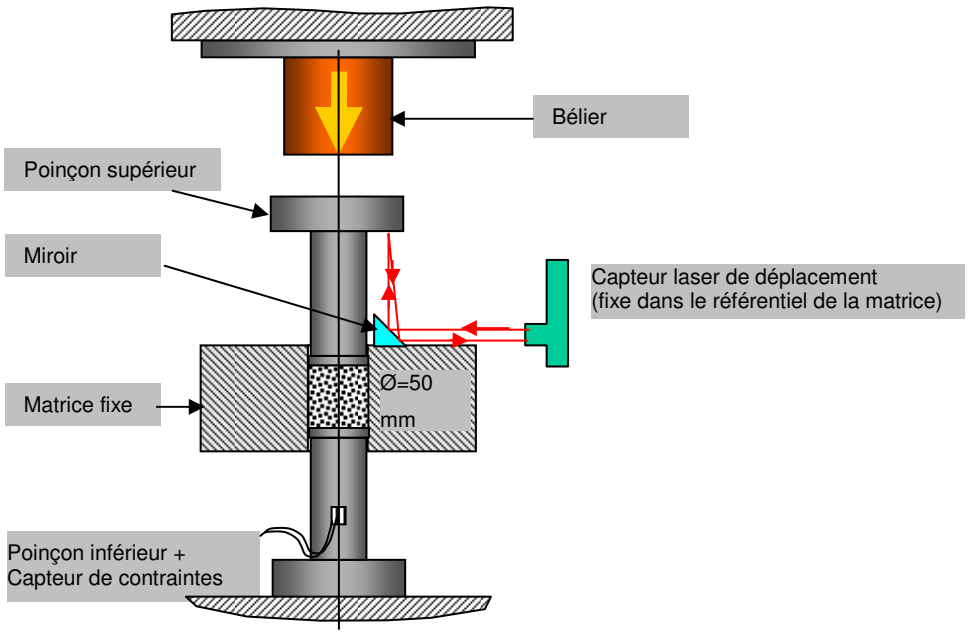


Figure 12 : schématisation de la presse CGV avec les capteurs de contraintes et de déplacement.

2.2.3 Analyse d'une compaction CGV typique.

2.2.3.1 Essai en matrice de diamètre 15 mm (avec masse mobile)

Dans ce cas, le bélier entre en contact avec la masse mobile qui va être accélérée et qui va impacter le poinçon supérieur. Un exemple d'enregistrement de la contrainte au cours du temps est donné dans la Figure 13 :

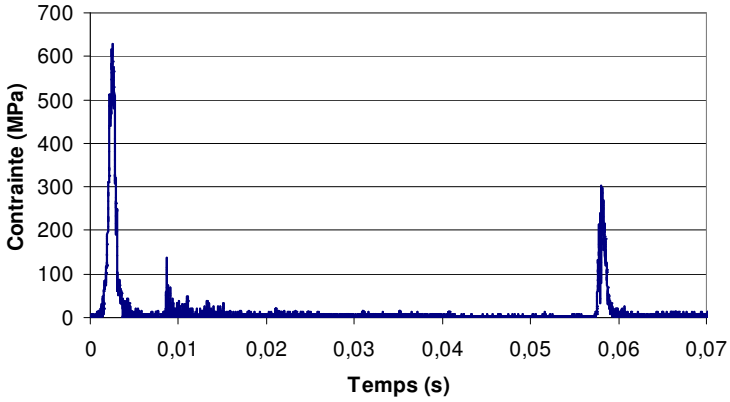


Figure 13 : Pics de contrainte enregistrés lors d'un essai CGV en matrice de diamètre 15 mm.

Le premier pic de pression (600 MPa) est appelé pic de contrainte principal. Il est considéré comme étant la pression de mise en forme du comprimé. Le second pic de pression (pour t≈0,06 seconde) correspond à un rebond de la masse mobile sur le poinçon ; ce pic ne sera pas pris en compte dans les études qui suivent.

2.2.3.2 Essai en matrice de diamètre 50 mm

Dans ce cas, le bélier et le poinçon supérieur restent solidaires après le choc.

2.2.3.2.1 Précompression

Les efforts ont été enregistrés au niveau des capteurs de contraintes inférieur et supérieur au cours de la mise en précompression d'un élastomère. La Figure 14 montre les signaux enregistrés.

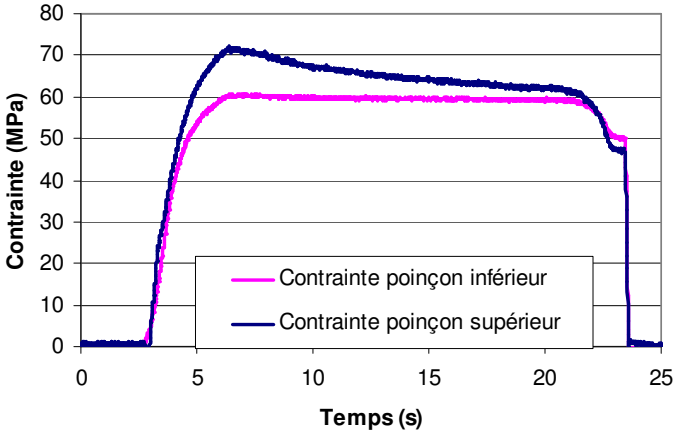


Figure 14 : Pressions inférieure et supérieure mesurées au cours d'une précompression.

Les deux signaux ne sont pas identiques : le maximum de pression enregistré au niveau du poinçon supérieur est supérieur à celui du poinçon inférieur. Ce décalage est attribué à la vitesse de compression assez élevée (autour de 3 mètres par minute) se traduisant par une résistance de type viscoélastique de l'élastomère. La diminution de la contrainte supérieure au cours du temps est également attribuée à ce comportement.

2.2.3.2.2 Compression

En effectuant la frappe, la pression au niveau des poinçons inférieur et supérieur est différente comme illustré sur la Figure 15.

Les oscillations traduisent les rebonds successifs du poinçon supérieur. On note que la durée entre chaque pic diminue avec le temps. Durant les essais, la vitesse d'une onde de compression est de l'ordre de 300 à 1500 $m.s^{-1}$ dans le milieu granulaire. Si l'on considère que la plus grande dimension des éléments métalliques est de l'ordre de 1 m et que la plus grande hauteur du tas de poudre est de l'ordre de 5 cm, le temps de parcours aller-retour d'une onde de compression est de 0,05 ms dans la poudre. Cette durée est très petite devant la durée qui sépare chaque pic de contrainte (de l'ordre de 15 ms). Par conséquent, il est extrêmement improbable que les pics de

contraintes successifs observés soient attribuables à une onde de compression qui se réfléchirait quelque part. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agit de rebonds purement mécaniques (élasticité, ressorts, inertie, ...)

Nous expliquons ce phénomène par le fait que le bélier est accéléré par application instantanée de la pression hydraulique maximale. Le bélier va alors frapper le poinçon supérieur qui sera alors accéléré et qui se déplacera à une vitesse supérieure à celle du bélier (conservation de la quantité de mouvement) et ira comprimer le lit de poudre. Lors de la relaxation de contrainte, le poinçon supérieur va rebondir, entrer à nouveau en contact avec le bélier qui n'a pas fini sa course et être à nouveau accéléré. Le phénomène va se répéter jusqu'à ce que le bélier ne puisse plus se déplacer, ce qui se traduit par la contrainte constante. La différence d'amplitude au niveau des capteurs axiaux est attribuée au fait que le capteur du poinçon supérieur est en contact direct avec le bélier. Nous pensons que l'impact entre le capteur et le bélier provoque une aberration électronique se traduisant par une contrainte sur estimée. C'est pourquoi la contrainte mesurée par le poinçon inférieur sera la seule prise en compte, mais on ne sait pas si cette contrainte est celle réellement supportée par la poudre.

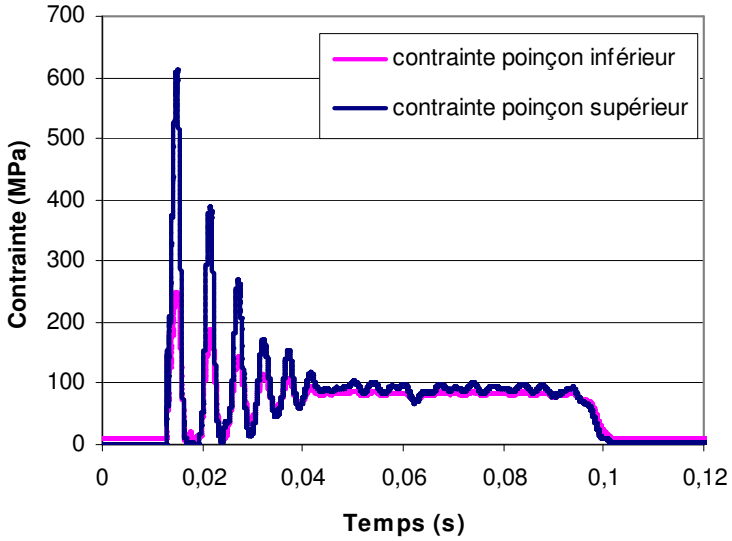


Figure 15 : Pressions inférieure et supérieure lors d'un essai de compression grande vitesse.

2.2.3.2.3 Capteur de déplacement

Les Figure 16 et 17 illustrent les résultats obtenus en terme de contrainte et de déplacement au cours d'un essai CGV sur une poudre d'alumine.

Le capteur de déplacement et le capteur de contrainte sont en phase. Des courbes contrainte en fonction du déplacement sont obtenues. Une première pente comprise entre 0 et 60 MPa correspond à la réponse de la poudre précomprimée à la montée en pression. Au-delà de cette contrainte, la poudre se réarrange telle qu'elle le ferait sans avoir été précomprimée. L'exploitation des données issues de ces courbes et leur comparaison par rapport à celles obtenues avec des

échantillons élaborés conventionnellement dans des conditions identiques (précompression de 60 MPa puis compression à 400 MPa) sera abordée dans le paragraphe 4 du chapitre 3.

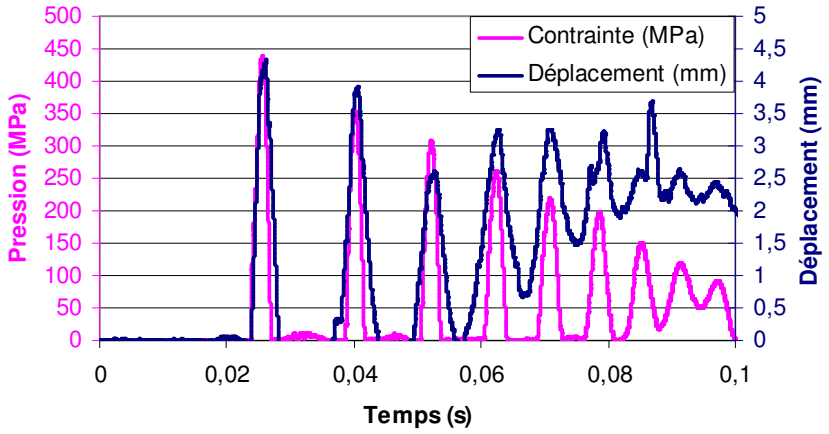


Figure 16 : Contrainte et déplacement mesurés au cours du temps en CGV sur une poudre d'alumine.

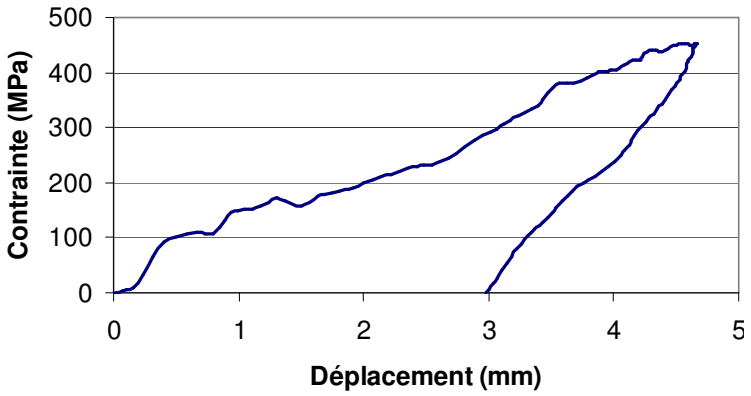


Figure 17 : Courbe contrainte en fonction du déplacement CGV obtenue avec le premier pic de contrainte.

2.3 Protocoles opératoires

2.3.1 Compression

2.3.1.1 Avec la presse conventionnelle

Pour chaque essai, les poudres sont versées dans la matrice appropriée et sont comprimées avec une vitesse de descente du poinçon supérieur de 10 mm.min^{-1}. La contrainte axiale appliquée (en MPa) et le déplacement (en millimètre) de ce poinçon sont enregistrés au cours du temps. Lorsque la contrainte appliquée sur le tas de poudre dépasse 0,2 MPa, la position du bâti est considérée comme le point zéro de l'enregistrement du déplacement.

Lorsque la contrainte axiale atteint la valeur cible σ_{max}, la phase de décharge commence en imposant au poinçon supérieur une vitesse de montée de 1 mm.min^{-1}. Les comprimés obtenus sont alors éjectés de la matrice, pesés et leur diamètre et hauteur mesurés.

Lors de la compression, le bâti de la presse et les poinçons se déforment élastiquement ; nous qualifions ces déformations de « déformation élastique du système ». Il convient donc de réaliser un test à vide pour quantifier cette déformation et la soustraire à la déformation totale mesurée en présence de poudre. La Figure 18 montre le comportement à vide des trois matrices précédemment citées dans le paragraphe 2.1.2 :

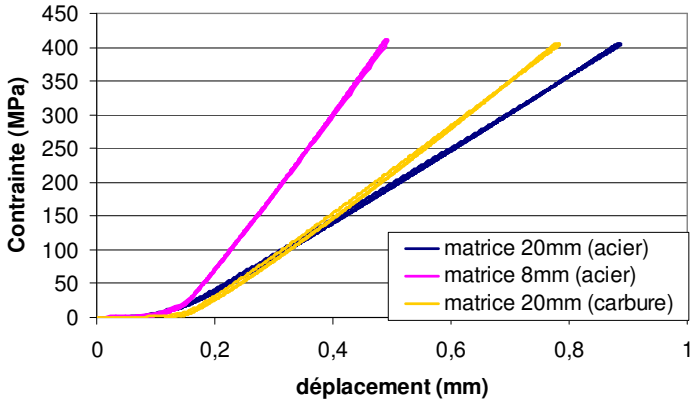


Figure 18 : Comportement à vide de différentes matrices.

Une interpolation du type : $\delta = a.\sigma + b + \frac{c}{e.\sigma^2 + f.\sigma + g}$ (Eq.10)

permet une très bonne représentation du comportement des matrices en pressage uniaxial avec δ le déplacement élastique en mm et σ la contrainte axiale en MPa. Les valeurs des coefficients a, b, c, e, f, g caractéristiques des différentes matrices sont données en annexe 3.

Comme indiqué dans le paragraphe 1.3 du chapitre 1, les énergies sont déterminées en calculant l'aire des courbes de compression. En appliquant ce principe de calcul sur les courbes des déformations élastiques du système (voir Figure 18), sans poudre et pour une pression maximale de 400 MPa, les énergie reçues et rendues sont de l'ordre de 3,6 joules pour la matrice acier de diamètre 8 mm, de l'ordre de 47,2 joules pour la matrice acier de 20 mm et de l'ordre de 42,7 joules pour la matrice carbure de 20 mm de diamètre. Ainsi, pour calculer les énergies reçues et rendues par les poudres, il faut retrancher les énergies reçues et rendues par le poinçon et le bâti aux énergies reçues et rendues par l'ensemble du système.

2.3.1.2 Avec la presse à grande vitesse

Lors de l'élaboration de comprimés de 15 mm de diamètre, des disques de papiers sont placés entre la poudre et les poinçons inférieur et supérieur afin d'empêcher tout collage de poudre sur les poinçons. Une précompression de la poudre est effectuée par application d'une charge de 20 kg sur le poinçon supérieur de la matrice (soit environ 1,1 MPa). Ce protocole reproductible permet d'effectuer chaque essai dans des conditions de départ identiques.

Pour des raisons pratiques décrites dans le paragraphe 2.2.2, l'élaboration de comprimés de 50 mm de diamètre débute par une précompression de 60 MPa (compression quasi-statique par application de la force hydraulique maximale du bélier). Les frappes se font ensuite à différentes hauteurs d'accélération de bélier afin d'évaluer le taux de compaction de la poudre en fonction de l'énergie d'impact. Pour les quantités de poudre plus faibles (typiquement 20 grammes), le capteur de déplacement n'est pas utilisé et le miroir est retiré.

2.3.2 Déliantage des comprimés

Cette phase consiste à éliminer toutes les phases organiques présentes dans un comprimé avant son frittage sous peine d'endommagement de l'échantillon au cours du cycle de frittage. Pour cela, les comprimés sont placés dans un four dont la température est telle que les composés organiques se vaporisent et l'alumine reste solide. Concrètement, les échantillons sont portés à 600°C durant une heure avec une vitesse de montée et de descente en température de 1°C.min^{-1}.

Sauf indication contraire, c'est la valeur de densité des pièces déliantées qui sera fournie au cours des études de densification des comprimés car elle représente le point zéro réel à la densification étudiée.

2.3.3 Frittage des comprimés

2.3.3.1 Frittage au cours des analyses dilatométriques

Le cycle d'analyse dilatométrique utilisé est le suivant : montée en température jusqu'à 1550°C à raison de 5°C.min^{-1} et descente immédiate (pas de palier) à la température ambiante à raison de 20°C.min^{-1}, le tout sous air. Les variations dimensionnelles et la température sont enregistrées au cours du temps.

2.3.3.2 Frittage dans un four sous air

Le frittage d'échantillons entiers ne pouvant entrer dans la chambre du dilatomètre est réalisé dans un four NABERTHERM (modèle LHT 08/17) sous air pouvant monter jusqu'à 1700°C maximum. Le cycle de frittage du dilatomètre peut être reproduit.

Toutefois, certains échantillons CGV avec une face concave seront frittés suivant le cycle : montée en température jusqu'à 1525°C à raison de 5°C.min^{-1} et maintien de cette température

pendant deux heures et descente à la température ambiante à raison de 20°C.min^{-1} le tout sous air, le but étant l'optimisation de la densité finale des pièces.

3 Outils et méthodes de caractérisation des comprimés

3.1 Détermination des densités

Il est possible de déterminer la densité d'un comprimé cylindrique après éjection par mesure géométrique des côtes avec un pied à coulisse (erreur de 0,01 mm) puis pesée du comprimé.

De manière générale, un comprimé de volume V et de masse m contient un volume V_{Al2O3} d'alumine de masse m_{Al2O3}, un volume V_{AO} d'ajouts organiques de masse m_{AO} et un volume V_P d'espace poreux avec :

$V = V_{Al_2O_3} + V_{AO} + V_P$ (Eq.11)

et $m = m_{Al_2O_3} + m_{AO}$ (Eq.12).

La masse volumique de la poudre ρ_{poudre} se calcule par :

$\rho_{\text{poudre}} = \frac{m_{Al_2O_3} + m_{AO}}{V_{Al_2O_3} + V_{AO}}$ (Eq.13)

On définit la fraction volumique φ_i comme le rapport du volume occupé par la phase i (alumine, ajouts organiques, espace poreux) sur le volume total : $\varphi_i = \frac{V_i}{V}$ (Eq.14).

Ceci nous permet d'écrire la relation de fermeture : $1 = \varphi_{Al_2O_3} + \varphi_{AO} + \varphi_P$ (Eq.15)

Lors des étapes successives de mise en forme, les fractions volumiques évoluent typiquement de la façon suivante :

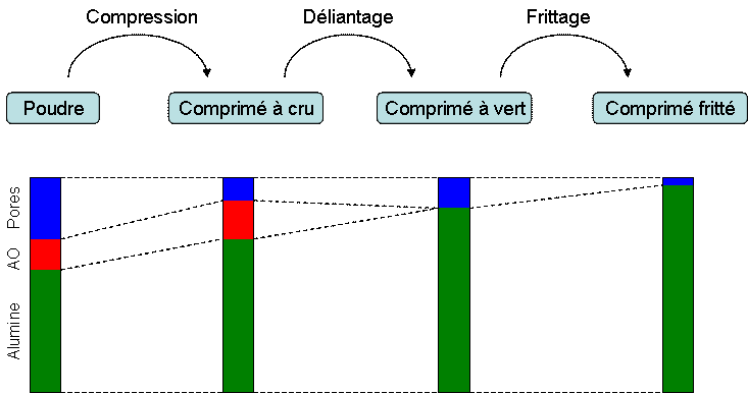


Figure 19 : représentation de l'évolution des fractions volumiques au cours des différentes étapes d'élaboration du comprimé.

Après la mise en forme du comprimé, on peut déterminer la densité globale en se basant sur le calcul de $d_{\text{globale}}=\frac{m}{V.\rho_{poudre}}$ (Eq.16).

Ce qui donne après simplification $d_{globale}=\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$ (Eq.17).

Il est également possible de « simuler » un déliantage en retirant la masse d'ajout organique et en tenant compte du volume V de l'échantillon et de la masse volumique de l'alumine $\rho_{Al_2O_3}$ (3,987 g.cm^{-3}) ; on détermine alors la densité à cru définie par $d_{\text{à cru}}=\frac{m_{Al_2O_3}}{V.\rho_{Al_2O_3}}$ (Eq.18).

Ce qui donne après simplification $d_{\text{à cru}}=\varphi_{Al_2O_3}$ (Eq.19).

Après déliantage, on se retrouve avec un comprimé de volume *V'* et de masse *m'* qui contient un volume V'_{Al2O3} d'alumine de masse m_{Al2O3} et un volume V'_P d'espace poreux avec :

$V'=V'_{Al_2O_3}+V'_P$ (Eq.20)

et $m'=m_{Al_2O_3}$.

Dans ce cas, on a $1=\varphi'_{Al_2O_3}+\varphi'_P$ (Eq.21).

Le calcul de la densité après déliantage – donc la densité à vert – se fait en ne tenant compte que de la masse volumique théorique de l'alumine soit : $d_{\text{à vert}}=\frac{m_{Al_2O_3}}{V'.\rho_{Al_2O_3}}$ (Eq.22).

Ce qui donne après simplification $d_{\text{à vert}}=\varphi'_{Al_2O_3}$ (Eq.23).

3.2 Calcul des énergies

Des essais de compression seront faits avec ou sans précompression de 60 MPa suivie d'une compression à la contrainte σ_{max}. Les courbes de compressibilité obtenues sont schématisées sur la Figure 20.

La partie pointillée (aire ABC) correspond à la courbe de compressibilité qu'on obtiendrait avec une poudre non tassée jusqu'à une contrainte allant au-delà de 400 MPa. Le point D correspond au début de la montée en pression après une précompression de 60 MPa. Au-delà de cette pression, la poudre se comporte telle qu'elle le ferait sans avoir été précomprimée.

Les courbes de contrainte-déplacement obtenues en pressage conventionnel avec précompression permettent d'avoir accès à la mesure d'énergie stockée par la poudre (aire hachurée DEF de la Figure 20).

Dans le cas des essais CGV, la pression de mise en forme atteinte est supérieure à 400 MPa (on obtient la courbe DBC), la comparaison de l'énergie stockée spécifique entre pressage conventionnel et CGV est plus difficile. Il est cependant possible de comparer l'énergie stockée spécifique des comprimés CGV en calculant :

- l'énergie reçue jusqu'à 400 MPa ($E_r=\int_E^D F.dL_B$) (Eq.24)
- l'énergie rendue de 400 MPa jusqu'au relâchement total de pression ($E_e=\int_C^E F.dL_B$) (Eq.25).

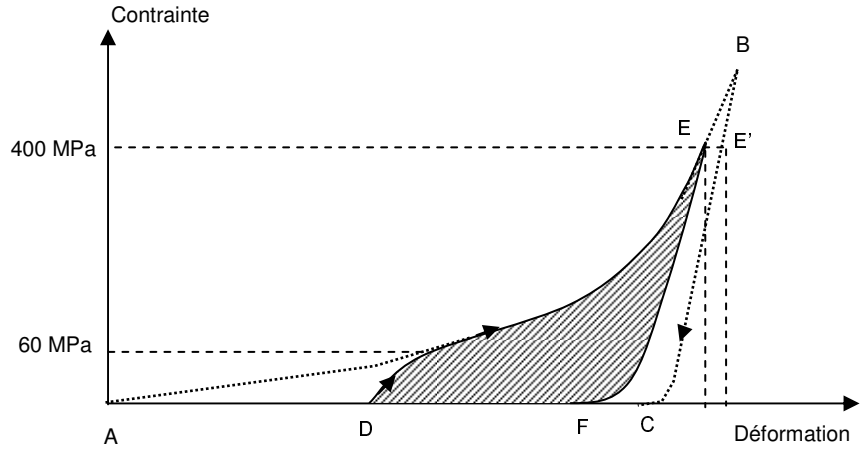


Figure 20 : Zones de stockage de l'énergie.

Cette méthode permet de comparer les énergies spécifiques des échantillons CGV et conventionnels « virtuellement » élaborés à la même pression de mise en forme.

3.3 Calcul de la déformation normalisée

Soit :

- h_f la hauteur après éjection du comprimé,
- L_{final} la position absolue du bâti en fin de compression par rapport au point zéro du déplacement,
- la hauteur initiale h_i du tas de poudre se calcule par $h_f + L_{final}$,
- L_B le déplacement du bâti au cours de l'essai de compression (en tenant compte ou non de la correction liée aux déformation élastiques),

La déformation normalisée λ du tas de poudre au cours de l'essai de compression se calcule après retrait de la déformation élastique des poinçons et du bâti par $\lambda=\frac{L_B}{h_i}$ (Eq.26).

3.4 Tests de résistance mécanique

De la cohésion qui va apparaître entre les grains lors de la compaction va dépendre la résistance mécanique des comprimés. Cette résistance est une grandeur intéressante à connaître, en particulier si la pièce doit subir un usinage à vert ultérieur.

Dans le but d'évaluer la tenue mécanique des comprimés, des tests de rupture diamétraux (également connu sous le nom d'essai brésilien) sont effectués. L'appareil utilisé est un duromètre VK200 de marque VARIAN. Ce type d'essai consiste à mesurer la force nécessaire pour rompre diamétralement un comprimé plat cylindrique pressé entre deux plateaux.

La contrainte de rupture diamétrale σ_{rd} est calculée par : $\sigma_{rd} = \frac{2.F_{rd}}{\pi.\phi.h_f}$ (Eq.27), avec F_{rd} la force de rupture, Ø le diamètre et h_f la hauteur d'un comprimé [44]. Il s'agit d'un test de résistance à la traction avec une précision de l'ordre de 0,1 MPa. On considère qu'un matériau est friable si σ_{rd} est inférieur à 1,0 MPa.

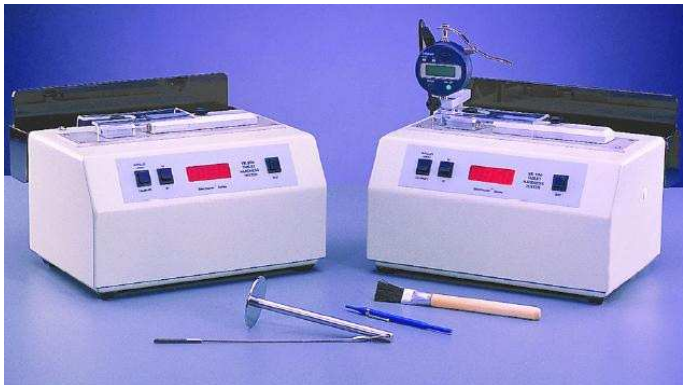
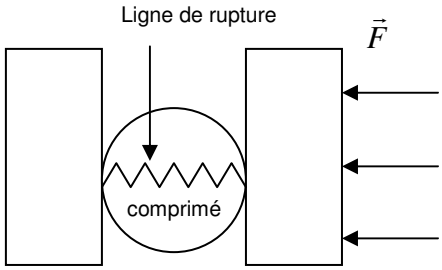


Figure 21 : Machine de pressage brésilien.



3.5 Porosimétrie d'intrusion de mercure

La distribution de volume des pores ouverts des échantillons déliantés et frittés a été mesurée par porosimétrie mercure. L'appareil utilisé est l'Autopore IV de Micromériticcs. Cet appareil dispose d'une chambre basse pression (jusqu'à 0,218 MPa) et d'une chambre haute pression (jusqu'à 220 MPa). Deux données sont accessibles d'une mesure à la pression P_i à P_{i+1} :

- la taille d'entrée des pores $d_i = \frac{A}{P_i}$ où *A* est une constante
- le volume des pores compris entre d_i et d_{i+1}.

Il est ainsi possible d'accéder à une distribution de taille de pore pour chaque échantillon. La Figure 22 montre la reproductibilité des mesures pour deux poudres A et B ayant chacune servie à l'élaboration de deux comprimés mis en forme dans les mêmes conditions.

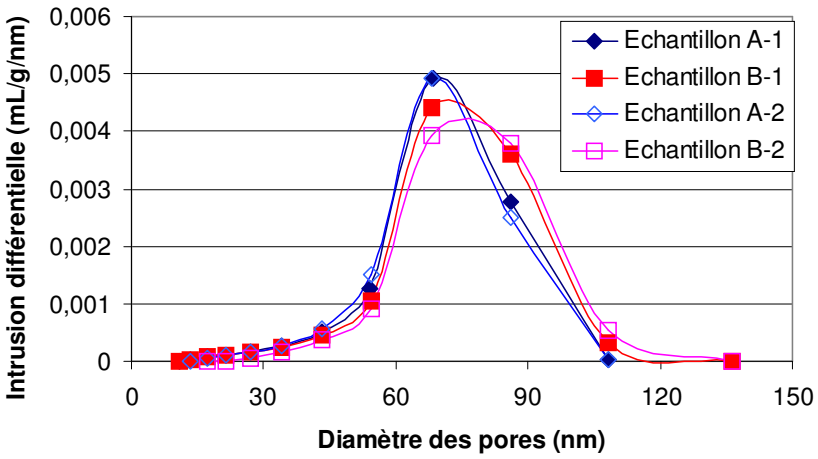


Figure 22 : exemple de reproductibilité de résultats en porosimétrie mercure.

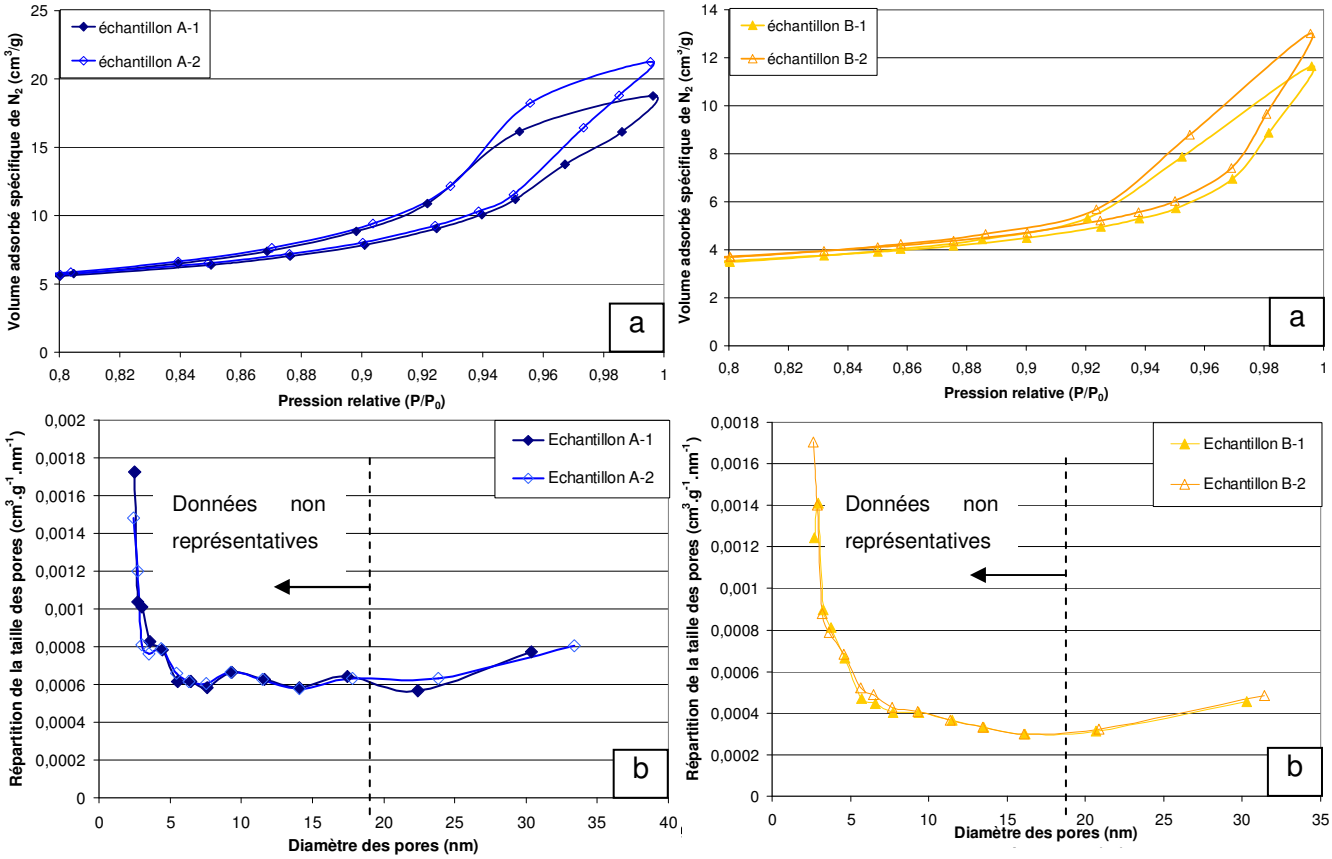
La limite inférieure de détection correspond à une pression maximum de 2200 bars représentant un diamètre d'entrée de pore égal à 7,5 nm. Deux courbes de distribution obtenues pour chacune des deux poudres sont quasiment superposées. Le pic d'intrusion différentielle correspond au diamètre de pore le plus présent en volume dans le comprimé étudié. Ce pic porte le nom de « mode principal ».

La porosimétrie mercure ne fait que donner le diamètre d'entrée des pores. Il peut alors arriver que des pores de gros diamètre ne soient accessibles que *via* des pores de petite taille : les volumes de ces gros pores seront comptabilisés avec les volumes des pores de petite taille.

3.6 Analyses BET / BJH

La surface spécifique d'une poudre libre ou consolidée peut être connue *via* l'adsorption d'azote gazeux, mais il est également possible d'avoir accès au cours de la désorption à la distribution de taille de pore. Les analyses de porosimétrie mercure ne fournissent aucune information sur la micro porosité (taille inférieure à 2 nm) moins sur la méso porosité (taille comprise entre 2 et 50 nm). C'est pourquoi des analyses BET peuvent être effectuées en complément.

Deux échantillons typiques ont été analysés chacun deux fois afin d'évaluer la reproductibilité des mesures. Dans la Figure 23 se trouvent les hystérésis d'adsorption et de désorption associées. Ces cycles permettent de calculer la distribution de taille des mésopores par la loi de Kelvin donnant la relation entre la caractéristique du ménisque de phase gazeuse condensée dans un pore cylindrique donné et la pression de gaz à l'équilibre.



Sur ces exemples, donnés en Figure 23, les hystérésis montrent l'absence de pores dont la taille est inférieure à 20 nm et la présence de mésopores de taille importante (supérieure à 20 nm). Les courbes de désorption sont la représentation de la dérivée du volume d'azote adsorbé par rapport au diamètre des pores en fonction du diamètre des pores. Une telle représentation permet d'évaluer la population de pores dont la taille est comprise entre 1 et 20 nm soit une population difficilement accessible au porosimètre à mercure.

3.7 Analyses dilatométriques – caractérisation de l'anisotropie du frittage

Les analyses dilatométriques réalisées après le déliantage des échantillons, consistent à suivre les variations dimensionnelles d'un comprimé au cours de son frittage suivant une direction de l'espace à l'aide d'un palpeur instrumenté avec une précision de l'ordre de 0,1 µm. Ces analyses permettent d'évaluer le comportement des différents comprimés. Réalisées suivant deux directions successives, elles servent également à déterminer le coefficient d'anisotropie : rapport entre les retraits axiaux et radiaux ayant lieu au cours de ce cycle de frittage. Les retraits relatifs sont déterminés par mesures des côtes avant et après frittage via un pied à coulisse ou d'après les données recueillies au cours de l'analyse dilatométrique (en ayant connaissance des dimensions initiales par mesure par un pied à coulisse).

Des comprimés de 8 mm de diamètre maximum peuvent être analysés. Lorsque les comprimés ont un diamètre supérieur à 8 mm, il faut les couper en morceaux. Cette opération est réalisée manuellement à l'aide d'un fil diamanté sans trop de dommages ; le découpage est tout de même grossier mais les faces où des rayures sont présentes sont aplanies manuellement sur un disque abrasif. Des morceaux d'échantillons sont alors soumis à une analyse dilatométrique suivant l'axe de compression, d'autres servent à faire des mesures dans la direction perpendiculaire.

3.8 Analyses microstructurales

Après les opérations classiques de polissage, les échantillons frittés subissent une attaque thermique. Cette attaque consiste à appliquer une température 50°C inférieure à la température de frittage (ce qui dans notre cas correspond à 1500°C) durant une demi-heure, dans le but de révéler les joints de grains. Les échantillons sont alors métallisés par dépôt d'une couche d'or-palladium. L'observation des échantillons au Microscope Electronique à Balayage (MEB) se faisant avec prise de clichés, il est possible de procéder à une analyse quantitative du diamètre moyen de chacun des grains via le logiciel ANALYSIS®. On peut alors établir la distribution en surface des grains.

Un maillage des joints de grains est effectué automatiquement puis raffiné avec opérations manuelles si nécessaire (étape 1). Le logiciel calcule ensuite le diamètre équivalent des grains ainsi délimités pour ensuite en faire un classement par taille (étape 2). L'analyse est satisfaisante si le cliché comporte plus de 500 grains.

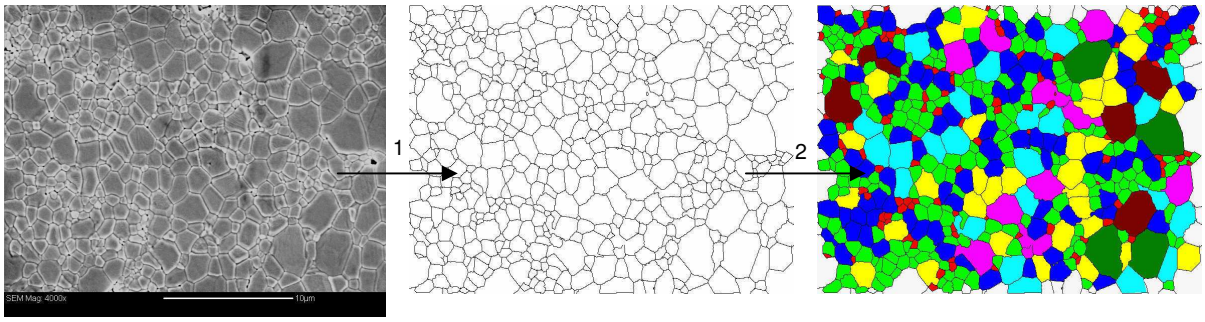


Figure 24 : étapes de l'analyse de taille de grains via ANALYSIS.

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE LA COMPACTION DE POUDRES D'ALUMINE FORMULEES

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'influence de la formulation d'une poudre d'alumine sur son comportement à la compression. Plusieurs paramètres influents sont à identifier : la nature de l'ajout organique, la quantité d'ajout organique, la taille des grains céramiques, la nature du procédé de mise en forme et les propriétés physiques du compact obtenus en terme de résistance mécanique et de microstructure. Une étude exploratoire faisant intervenir les phases organiques seules va permettre de connaître leur comportement à la compression. Puis, la compression des poudres d'alumine formulées avec les ajouts organique sélectionnés permettra d'identifier les premiers paramètres clefs de l'obtention de compacts avec les propriétés souhaitées. Ensuite, une comparaison sera effectuée entre la mise en forme conventionnelle et CGV en terme de propriétés des pièces et de comportement à la compression *via* l'utilisation d'un modèle.

2 Etude expérimentale de la mise en forme de disque

2.1 Compaction conventionnelle

2.1.1 Compaction des phases pures

Le but de cette étude préliminaire est d'identifier les comportements à la compression de chacune des phases organiques et également de l'alumine SM8 pure. Trois vitesses de compression (0,2, 10 et 500 $mm.min^{-1}$) ont été testées afin d'identifier le rôle de ce paramètre sur le comportement à la compression des phases organiques.

Après broyage, les poudres de phase organique ont été tamisées et récupérées en lots de répartition granulométrique identiques. La gamme dont la taille des grains est comprise entre 125 et 200 µm a été retenue pour des essais de compression conventionnelle. Un gramme de ces poudres est versé dans une matrice acier de 8 mm de diamètre.

2.1.1.1 Le RHODOVIOL 4/125 (PVA)

Les Figure 25 (a) et (b) illustrent les courbes de contrainte en fonction de la déformation normalisée (définition au paragraphe 3.3 du chapitre 2) obtenues pour le PVA et PEG1500 pressés à différentes vitesses jusqu'à 400 MPa. La Figure 26 illustre la courbe de contrainte en fonction du

déplacement normalisé obtenue pour l'alumine SM8 pure non atomisée pressée uniquement à la vitesse de 10 mm.min^{-1}. Les courbes obtenues pour les autres phases organiques se trouvent en annexe 4.

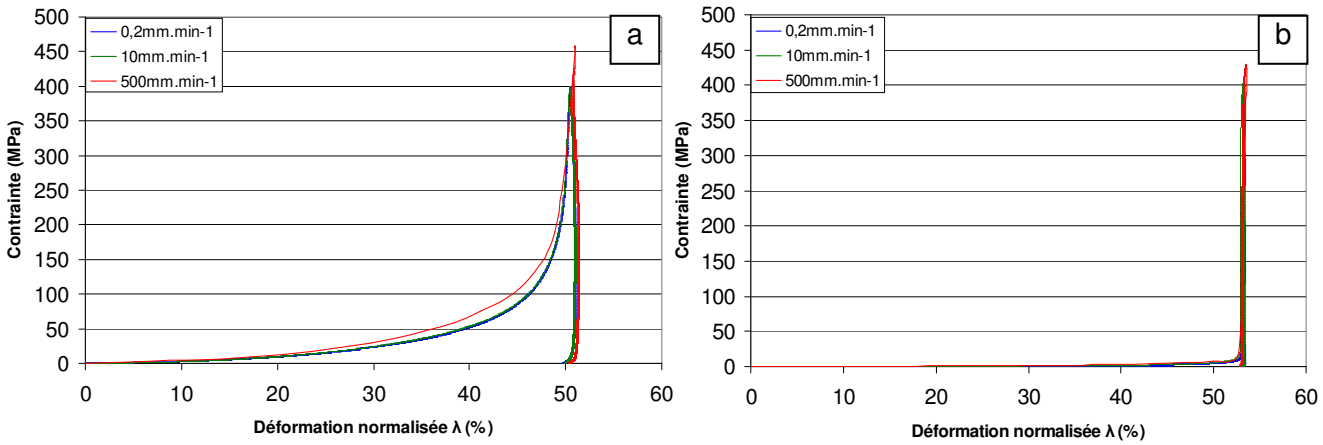


Figure 25 : Comportement du PVA pur (a) et du PEG 1500 pur (b) à différentes vitesses de compression.

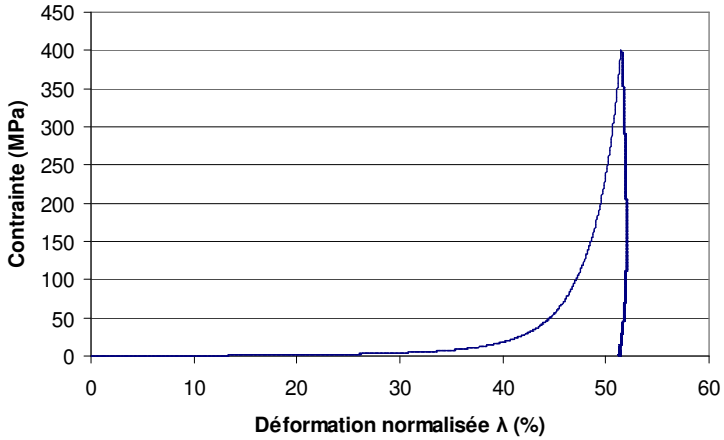


Figure 26 : Comportement de l'alumine SM8 pure pressée à 10 mm.min^{-1}.

Pour toutes les phases organiques pures, même si quelques grains peuvent être détachés en grattant les arêtes, les pastilles obtenues après chaque essai ont une très bonne cohésion.

Les courbes se superposent parfaitement pour une vitesse de compression de 0,2 ou 10 mm.min^{-1}. Il peut être noté qu'à la vitesse de 500 mm.min^{-1}, la contrainte maximale appliquée est supérieure à 400 MPa : à une telle vitesse, la fréquence d'acquisition était insuffisante pour réguler la pression. La vitesse de compression n'a pas d'influence sur la forme de courbes en dehors du problème de régulation de pression pour la vitesse la plus élevée. Les vitesses de compression étudiées sur la presse conventionnelle n'influent pas sur le comportement à la compression des phases pures. La vitesse de compression conventionnelle choisie sera 10 mm.min^{-1} pour le reste de l'étude.

2.1.1.2 Calcul de l'énergie stockée

Les énergies stockées (définition au paragraphe 1.3 du chapitre 1) sont déterminées pour l'ensemble des phases organiques ainsi que l'alumine pure SM8. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4 avec les valeurs de la hauteur initiale du tas de poudre (h_i) et de la hauteur finale du comprimé (h_f). Les catégories (liant ou plastifiant) sont déterminées d'après la littérature [45].

Catégorie	Produit testé	Energie stockée ($J.g^{-1}$)	h_i (mm)	h_f (mm)
Liant	PVA	31,7	21,39	10,77
	MHPC	31,1	32,51	7,99
	PS13	30,2	44,32	9,89
Plastifiant	PEG1500	3,4	22,72	10,71
	PEG4000	7,8	20,63	10,70
	PEG6000	11,5	20,68	10,64
	PEG10000	10,8	22,56	10,74
Alumine	SM8	12,3	16,48	8,21

Tableau 4 : énergie spécifique stockée pour chacune des phases pures.

D'après la Figure 131 en annexe 4, la valeur maximale de la déformation normalisée du PVA et des différents PEG est proche de 50% et, *de visu*, l'aire de la courbe du PVA est plus grande. Les courbes obtenues avec le PS13 et le MHPC ont une aire en apparence plus petite que celle du PVA mais la déformation normalisée maximale de ces deux phases organiques est plus grande (près de 75%).

Or, la valeur de l'énergie spécifique stockée pour le PVA, le PS13 et le MHPC est du même ordre de grandeur, et élevée en comparaison de celle obtenue avec les PEG. Une valeur d'énergie spécifique élevée peut donc être le révélateur d'un caractère liant.

La valeur de l'énergie spécifique stockée tend à augmenter avec le degré de polymérisation du PEG et donc avec sa rigidité. Le PEG1500 est très malléable, il faut fournir très peu d'énergie pour le déformer ; à l'inverse, le PEG10000 est rigide et c'est pourquoi il faut fournir plus d'énergie pour le comprimer, mais la résistance mécanique du comprimé devrait alors être meilleure.

L'alumine seule (0% de matière organique) ne peut stocker que 12 joules par gramme dans le cas d'un pressage à 400 MPa et le comprimé obtenu a une cohésion assez limitée, à l'inverse du comprimé de PEG10000 pur qui a une énergie stockée spécifique presque équivalente et une excellente cohésion. *Les critères de caractère liant ou plastifiant liés à l'énergie stockée spécifique ne sont donc valables que pour les phases organiques pures*.

2.1.2 Compaction des poudres modèles

Pour les besoins de l'étude, plusieurs comprimés sont élaborés à partir des même poudres dans la matrice acier de 8 mm de diamètre. Un comprimé est destiné aux essais de résistance mécanique, un autre aux analyses de distribution de taille de pore et un dernier aux études relatives au frittage (chapitre 4).

2.1.2.1 Stockage énergétique

Les énergies stockées spécifiques de chacunes des poudres modèles sont déterminées pour les différents ajouts et le taux de PVA. La Figure 27 montre les résultats obtenus. A titre comparatif, l'énergie spécifique stockée pour l'alumine SM8 seule est également présente.

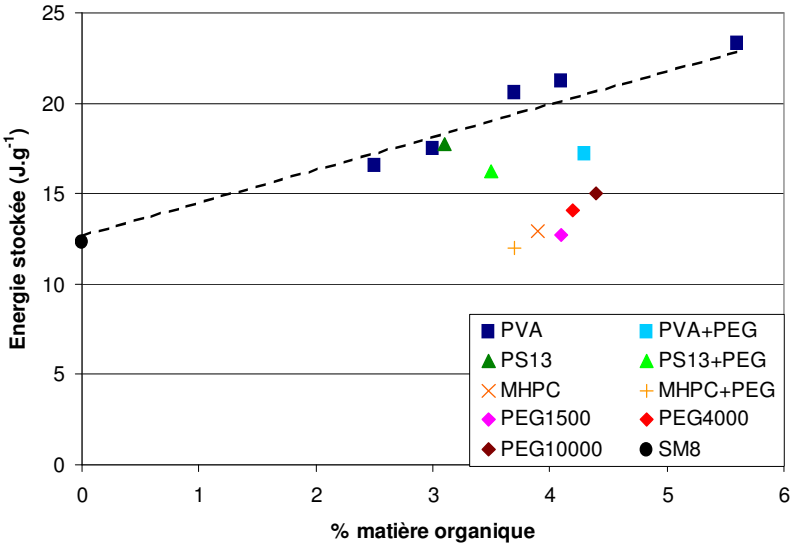


Figure 27 : Stockage énergétique des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa en fonction du taux et du type d'ajout organique.

Le stockage énergétique augmente linéairement avec une quantité de liant comprise entre 0 et 6% de la masse d'alumine (cas du PVA). L'explication est que la plus grande présence d'un ajout organique multiplie les contacts entre les grains céramiques et les molécules d'ajouts entre elles et la poudre peut alors avoir un comportement qui tend à être celui de l'ajout organique. A taux voisins, les poudres avec du PVA et du PS13 ont des capacités de stockage énergétique équivalentes.

L'augmentation de la rigidité de la phase organique (*via* l'augmentation du degré de polymérisation du PEG) entraîne un léger accroissement du stockage énergétique conformément à ce qui a été observé dans le Tableau 4.

La plastification des liants, lorsqu'une partie des liants est substituée par une molécule plastifiante (le PEG1500), provoque une diminution de l'énergie stockée. Ce résultat est logique

dans la mesure où il y a moins de molécules rigides et plus de molécules malléables. Il y a donc moins d'énergie à fournir pour comprimer la phase organique.

La valeur de l'énergie stockée par l'alumine SM8 est approximativement retrouvée avec les poudres contenant du MHPC et/ou du PEG1500. Les bords de ces comprimés se révèlent facilement friables. Ce résultat n'est pas étonnant dans le cas du PEG1500 dans la mesure où cette molécule est très facilement malléable mais il l'est pour les ajouts à base de MHPC. On suppose que le fait que les poudres à base de MHPC aient été préparées par séchage / broyage peut être à l'origine de ce phénomène.

On se propose d'utiliser une loi linéaire simple faisant intervenir l'énergie spécifique stockée par chacune des phases pures (voir Tableau 4) et permettant une prédiction de l'énergie spécifique stockée par la poudre à 400 MPa ($E_{e_{poudre.}}$) en fonction de la quantité d'ajouts organiques qui sera ici comprise entre 0 et 6% par rapport à la masse d'alumine.

Soit $E_{e_{A.O.}}$ l'énergie spécifique stockée par l'ajout organique considéré (dans le cas des mélanges liant/plastifiant, on fait la somme de 2/3 de l'énergie spécifique stockée par le liant et de 1/3 de l'énergie spécifique stockée par le PEG1500) et $x_{A.O.}$ la fraction massique d'ajouts organiques dans la poudre. En se servant des données de la Figure 27, on peut tracer pour chacune des poudres une droite ayant pour point d'origine l'énergie spécifique stockée par l'alumine pure $E_{e_{SM8}}$=12,3 J.g^{-1}.

Nous proposons $E_{e_{poudre}}=\theta.E_{e_{A.O}}.x_{A.O.}+E_{e_{SM8}}$ (Eq.28) avec θ un coefficient arbitraire dont la valeur obtenue pour chacune des poudres est donnée dans le Tableau 5. Cette relation permet la prédiction de l'énergie spécifique d'une poudre formulée dans un domaine de validité où $x_{A.O.}$ <0,06.

Phase organique considérée	$E_{e_{A.O.}}$	θ
PVA	31,7	6,52
PS13	30,2	5,73
MHPC	31,1	0,48
2/3PVA+1/3PEG1500	22,3	5,00
2/3PS13+1/3PEG1500	21,3	5,11
2/3MHPC+1/3PEG1500	21,9	-0,44
PEG1500	3,4	2,63
PEG4000	7,8	5,38
PEG10000	10,8	5,65

Tableau 5 : énergie stockée spécifique des phases organiques pures et valeur du coefficient θ.

A l'exception de la poudre formulée avec du PEG1500 et des poudres formulées avec du MHPC, le coefficient θ a approximativement la même valeur pour l'ensemble des poudres. Le fait d'avoir écrit une loi linéaire en se basant sur deux points est évidemment discutable, néanmoins les calculs montrent qu'il est éventuellement possible de prédire l'énergie stockée spécifique d'un comprimé en se basant sur la connaissance de l'énergie stockée spécifique de l'alumine et des ajouts organiques purs.

2.1.2.2 Résistance mécanique

Les résultats obtenus en terme de résistance mécanique des comprimés en fonction du taux et de la nature des ajouts organiques sont illustrés dans la Figure 28.

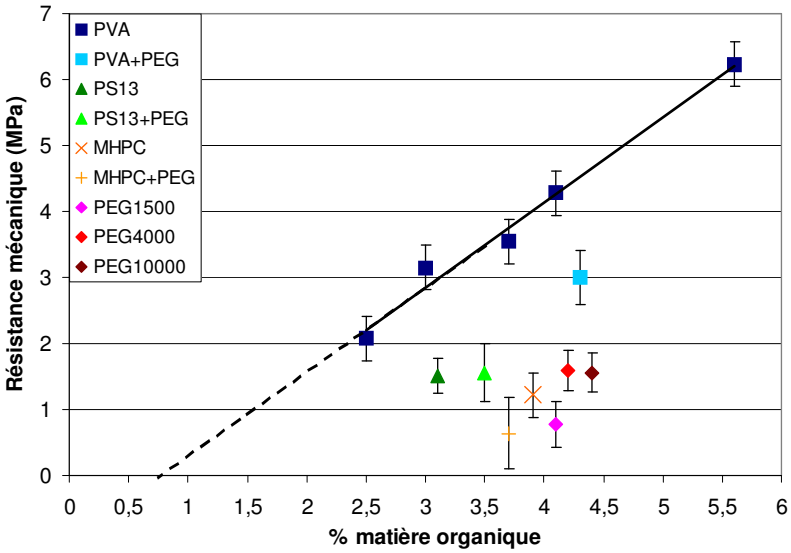


Figure 28 : Représentation de la résistance spécifique des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa en fonction du taux et du type de matière organique.

Les comprimés avec la SM8 pure se brisent lors de l'éjection. Leur résistance mécanique est donc nulle et la présence d'ajouts organiques se révèle indispensable pour atteindre la valeur minimum de 1 MPa pour la résistance mécanique.

La résistance mécanique des comprimés augmente avec la quantité d'ajouts organiques, ce qui est cohérent dans la mesure où les contacts entre ajouts organiques sont plus nombreux. Toutes les poudres à base de PVA pur donnent les comprimés les plus résistants. Le PS13, en tant que liant pur, donne à taux équivalent, des résistances moins bonnes que celles obtenues avec le PVA, et le MHPC est le liant pur le moins bon.

Le fait d'utiliser seulement des PEG en tant qu'ajout donne des comprimés relativement fragiles ; toutefois l'augmentation de la rigidité de cette molécule permet une légère amélioration de la résistance spécifique ; ce qui justifie les interprétations du paragraphe 2.1.1.2 de ce chapitre.

La substitution du liant par du plastifiant amène à une diminution de la résistance mécanique par rapport à celle obtenue avec un comprimé ayant la même quantité de liant pur. Ceci est logique : la phase liante est moins présente car substituée par du PEG1500 avec un pouvoir liant médiocre.

La Figure 29 montre l'évolution de la résistance mécanique d'un comprimé en fonction de sa capacité de stockage énergétique.

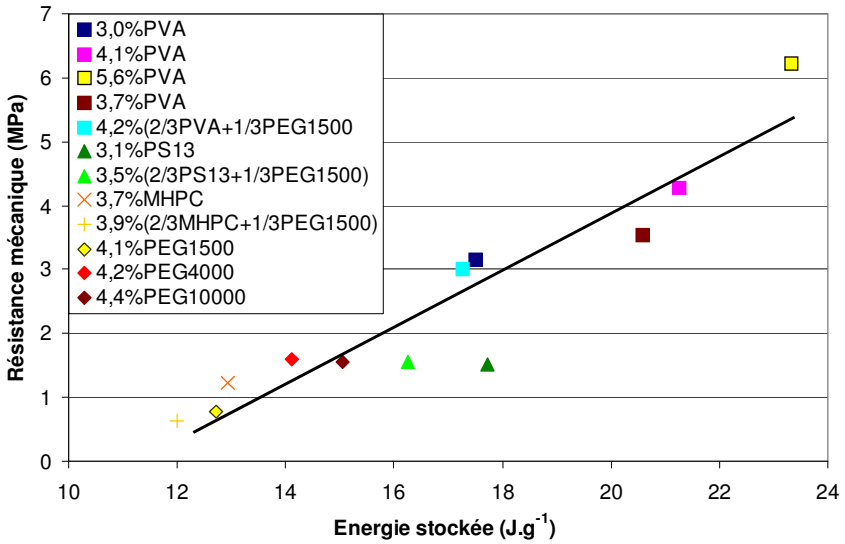


Figure 29 : Résistance spécifique des comprimés en fonction de l'énergie stockée à 400 MPa.

Cette représentation montre qu'il existe une relation linéaire entre l'énergie stockée dans un comprimé et sa résistance mécanique pour une pression de mise en forme donnée, ce résultat se retrouve dans la littérature [46]. Plus un comprimé stocke d'énergie, plus il est résistant et donc potentiellement usinable.

A partir de l'équation 28, nous pouvons donc prédire aussi la résistance mécanique d'une poudre formulée par : $\sigma_{rd}=\alpha.E_{e_{poudre}}-\gamma$ (avec α = 0,4283 MPa.g.J^{-1} et γ = -4.7406 MPa)(Eq.29)

2.1.2.3 Densité à vert

Le Tableau 6 regroupe les résultats obtenus sur une série de comprimés issus des différentes poudres pressées conventionnellement en matière de variation dimensionnelle et de densité avant et après déliantage (en terme de fraction volumique d'alumine définie dans le paragraphe 3.1 du chapitre 2). On note : $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ le retrait relatif diamétral et $\frac{\Delta h}{h}$ le retrait relatif axial dont l'incertitude est de l'ordre de 0,1%.

Une incertitude de l'ordre de plus ou moins 0,2% sur les densités existe en raison du non-parallélisme des faces. Le déliantage entraîne une légère densification du comprimé (de l'ordre de 0,3 %) quels que soient les ajouts organiques. Il y a donc un réarrangement des grains d'alumine

au cours du déliantage. Nous faisons l'hypothèse que les phases organiques passent momentanément à l'état liquide au cours de cette étape, une lubrification survient et permet le réarrangement des grains d'alumine les uns par rapport aux autres. Les variations diamétrales sont du même ordre de grandeur tandis que les variations axiales sont plus erratiques, notamment des variations nulles concernant les poudres avec du PS13 (plastifié ou non), le MHPC seul et le PEG1500 seul.

Formulation de la poudre	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)	$\frac{\Delta h}{h}$ (%)	$\varphi_{Al_2O_3}$ avant déliantage (%)	$\varphi_{Al_2O_3}$ après déliantage (%)
3,0%PVA	0,25	0,25	57,4	57,8
4,1%PVA	0,25	0,37	56,7	57,1
5,6%PVA	0,37	0,63	55,7	56,5
4,2%(2/3PVA+1/3PEG1500)	0,12	0,52	57,9	58,3
3,1%PS13	0,25	0	56,8	57,1
3,5%(2/3PS13+1/3PEG1500)	0,25	0	57,8	58,1
3,9%MHPC	0,12	0	57,8	57,9
3,7%(2/3MHPC+1/3PEG1500)	0,25	0,51	58,5	59,0
4,1%PEG1500	0,12	0	58,7	58,9
4,2%PEG4000	0,25	0,13	58,7	59,0
4,4%PEG10000	0,12	0,26	58,3	58,6

Tableau 6 : données des comprimés pressés conventionnellement à 400 MPa après déliantage.

On constate une diminution de la densité du comprimé d'alumine délianté avec la quantité de PVA. Ceci est conforme à la littérature [47] et logique car le PVA éliminé au cours du déliantage va laisser un espace vacant d'autant plus important que le PVA était présent.

Le PS13 pur donne un comprimé dont la densité est inférieure à celle du comprimé ayant un taux équivalent de PVA.

Le MHPC donne les comprimés les plus denses dans le cas de l'utilisation d'un liant pur.

Les densités les plus hautes sont obtenues avec les PEG utilisés seuls. Le caractère malléable de ces molécules joue certainement un rôle lubrifiant - par rapport à celui des liants purs rigides - sur le réarrangement des grains d'alumine. Ceci est constaté dans la littérature [45].

La plastification des liants entraîne une augmentation de la densité du comprimé dans tous les cas. Nous expliquons ceci par le fait que le PEG1500 permet l'abaissement de la température de transition vitreuse du liant ce qui favorise la déformation des granules d'alumine [48].

Il y a donc un compromis à trouver entre d'un côté la densité du comprimé qui sera maximisée par l'addition d'ajouts organiques facilement déformable (cas des PEG, du MHPC…) et la tenue mécanique qui sera maximale par des molécules dures (PVA, PS13…).

2.1.2.4 Distribution de taille des pores

Le but des analyses de porosimétrie mercure est de permettre l'accès à la distribution de taille de pore dans les différents échantillons élaborés afin de trouver une corrélation avec les densités obtenues. L'influence du taux d'ajouts organiques, du type d'ajout plastifié ou non et de la rigidité de l'ajout va être étudiée.

2.1.2.4.1 Influence du taux d'ajouts organiques sur la distribution de taille de pore.

Globalement, il ressort de ces analyses que l'augmentation du taux de liant contribue à l'augmentation faible de la taille des pores (Figure 30). On constate que les trois courbes sont superposées pour une taille de pore inférieure à 45 nm.

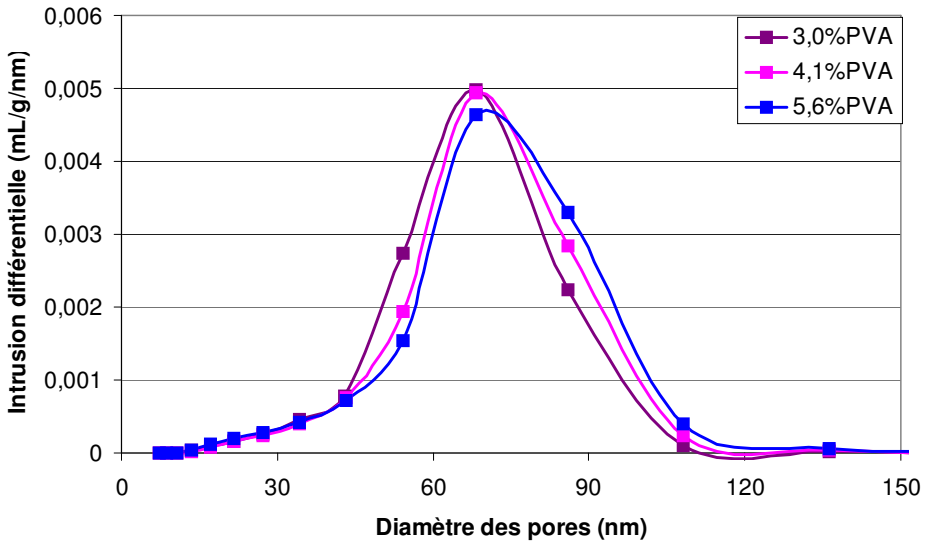


Figure 30 : Répartition de la taille des pores en fonction du taux de liant dans les comprimés élaborés conventionnellement.

2.1.2.4.2 Influence de la nature des ajouts organiques sur la distribution de taille de pore.

Pour les poudres où seul un liant est utilisé (Figure 31), le PVA donne une distribution de taille de pore décalée vers les pores de plus grande taille. Pour les poudres ne contenant que du PS13 et que du MHPC, la distribution de taille de pore est approximativement la même.

Le fait d'ajouter un plastifiant en plus du liant entraîne un décalage de la distribution de taille des pores vers des diamètres plus petits. La poudre à base de PVA plastifié conduit aux plus

grands diamètres de pore et la distribution en taille des pores est identique entre la poudre à base de PS13 plastifié et de MHPC plastifié.

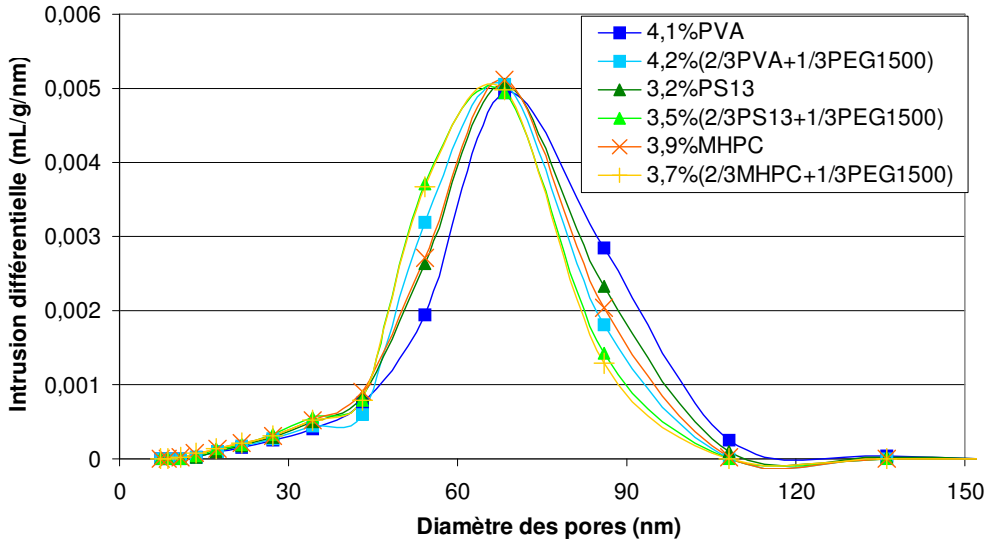


Figure 31 : Répartition de la taille des pores en fonction de la formulation dans les comprimés élaborés conventionnellement.

2.1.2.4.3 Influence de la rigidité des ajouts organiques sur la distribution de taille de pore

Au vu de la Figure 32, on peut dire que le degré de polymérisation des ajouts n'a quasiment aucune influence sur la distribution de taille des pores. Par ailleurs, on peut corréler ces distributions de taille de pores quasiment identiques au fait que les échantillons formulés avec du PEG ont des densités relativement proches d'après le Tableau 6.

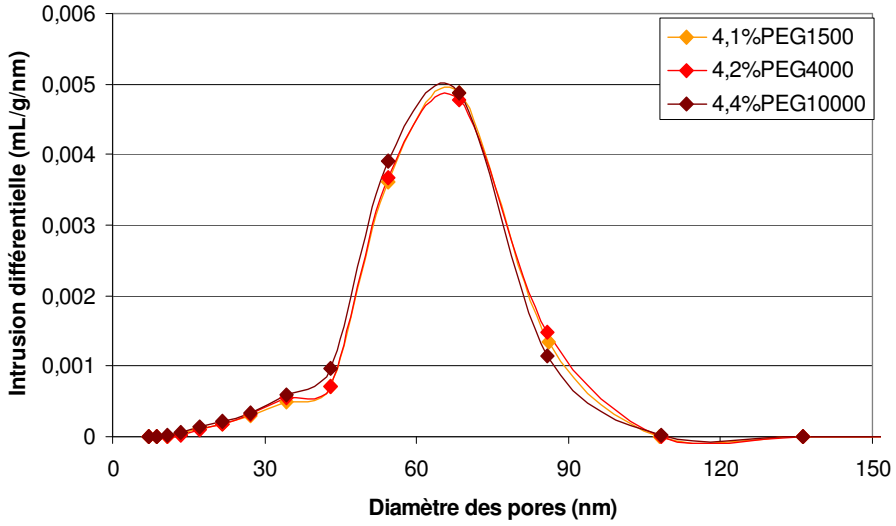


Figure 32 : Répartition de la taille des pores en fonction du degré de polymérisation du PEG dans les comprimés élaborés conventionnellement.

2.1.2.5 Synthèse des résultats

Cette rapide étude a permis de dégager quelques points clefs sur la compression des poudres céramiques.

Tout d'abord, le fait d'augmenter la quantité d'ajouts organiques dans une poudre permet une meilleure tenue mécanique du comprimé formé grâce à une augmentation des contacts entre ajouts organiques. Cependant, cette augmentation se fait au détriment de la densité à vert (après déliantage) dans la mesure où l'élimination d'une plus grande quantité d'ajouts laisse plus d'espaces vacants.

La nature même de l'ajout organique joue sur les propriétés du comprimé :

- un ajout de matière rigide comme le PVA défavorise le réarrangement granulaire au cours de la compression mais offre de bons résultats en matière de résistance mécanique,
- la plastification des liants (par substitution d'une partie du liant par du PEG1500) favorise le réarrangement granulaire, ce qui a pour effet l'obtention de comprimés plus denses mais moins résistants en raison de la plus faible présence de liant.

Par ailleurs, les ajouts organiques influent sur la distribution de taille de pores :

- la quantité et le diamètre des pores augmentent avec la quantité d'ajouts organiques
- quel que soit le PEG utilisé, la distribution de taille de pore est la même
- il n'y a peu de différence de distribution de taille de pore entre les comprimés formulés avec du PS13 ou du MHPC, le même phénomène est observé si ces ajouts sont plastifiés
- la distribution en taille des pores est décalée vers les plus petits pores si un liant est plastifié.

La formulation de PVA plastifié offre le meilleur compromis entre densité et tenue mécanique, et la formulation à base de PEG4000 donne des résultats très intéressants en terme de densité à défaut de proposer une bonne résistance. Ces résultats sont à l'origine et justifient le choix de la formulation des poudres industrielles

2.1.3 Compaction des poudres formulées industriellement.

2.1.3.1 Formulation des poudres et nomenclature

Les poudres industrielles sont utilisées afin d'affiner les analyses sur l'influence de la nature et de la quantité des ajouts organiques sur le comportement à la compression. Par ailleurs, l'influence de la taille des cristallites sera également abordée.

2.1.3.2 Effet du diamètre des matrices sur les densités globales et les énergies

Le Tableau 7 et le Tableau 8 regroupent les masses volumiques calculées des poudres formulées ainsi que les énergies reçues et stockées spécifiques pour les poudres industrielles pressées à 400 MPa dans les matrices acier de 8 mm et de 20 mm de diamètre :

	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	Diamètre matrice (mm)	$d_{globale}=\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$ (%)	Energie reçue spécifique ($J.g^{-1}$)	Energie stockée spécifique ($J.g^{-1}$)
SM8-2P	3,784	20	63,1	8,8	8,4
		8	64,4	9,1	8,8
SM8-2L/P	3,820	20	62,7	12,4	11,9
		8	62,8	13,1	12,9
SM8-2P/L	3,797	20	63,6	11,1	10,3
		8	64,0	11,7	11,3
B15-2P	3,774	20	57,4	18,9	18,2
		8	57,1	19,9	19,3
B15-2L/P	3,800	20	57,2	22,5	21,6
		8	56,9	24,7	24,3

Tableau 7 : résultats bruts des essais de compression sur les poudres à 2% d'ajouts organiques.

	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	Diamètre matrice (mm)	$d_{globale}=\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$ (%)	Energie reçue spécifique ($J.g^{-1}$)	Energie stockée spécifique ($J.g^{-1}$)
SM8-4P	3,635	20	65,9	11,2	9,9
		8	65,5	12,1	12,1
SM8-4L/P	3,660	20	64,3	16,3	15,6
		8	63,3	18,8	18,9
SM8-4P/L	3,650	20	65,1	13,3	12,5
		8	65,7	14,5	14,1
B15-4P	3,633	20	59,7	18,9	17,7
		8	59,9	20,7	20,0
B15-4L/P	3,655	20	58,1	24,3	24,3
		8	57,9	27,2	26,8

Tableau 8 : résultats bruts des essais de compression sur les poudres à 4% d'ajouts organiques.

Les densités globales des comprimés élaborés en matrice de 20 mm de diamètre sont tantôt plus grandes tantôt plus faibles que celles des comprimés élaborés en matrice de 8 mm. Nous considèrerons donc par la suite que le diamètre de la matrice n'a pas d'influence sur la densité des comprimés.

Les valeurs des énergies reçues spécifiques par les poudres sont proches de celles des énergies stockées spécifiques. Ceci veut dire que les déformations élastiques au cours de la décharge sont négligeables. En moyenne, 95% de l'énergie reçue est stockée par la poudre pressée en matrice de diamètre 20 mm et 98% pour la poudre pressée dans la matrice de 8 mm.

L'énergie stockée dans un comprimé élaboré en matrice de 8 mm est supérieure à celle d'un comprimé de 20 mm. Les différences observées pourraient être attribuées à des effets de parois latérales ou des effets de voûte plus marqués dans la matrice de diamètre 8 mm.

Globalement, les poudres ayant pour ajout organique du PEG4000 stockent moins d'énergie que celles ayant du PVA plastifié. En contrepartie, la densité globale est plus élevée. Une plus grande quantité d'ajouts organiques entraîne un accroissement des énergies stockées. Ces résultats sont conformes à ceux observés dans la Figure 27 du paragraphe 2.1.2.1.

Le fait de diminuer la proportion de PVA dans les formulations entraîne un accroissement de la densité globale (1% de densité en plus) et une diminution de l'énergie stockée spécifique (2 $J.g^{-1}$ en moins). Ceci confirme les résultats et interprétations des paragraphes 2.1.2.1 et 2.1.2.3.

Plus la taille des cristallites est faible, plus le comprimé reçoit et stocke d'énergie pour une pression donnée. On suppose que ceci est dû à la surface spécifique de l'alumine B15 qui est plus grande que celle de l'alumine SM8. Ainsi pour une même quantité de poudre il y a plus de surface de contact pour l'alumine B15, les frottements grains/grains et grains/paroi sont plus importants et il y a donc plus d'énergie à fournir au tas de poudre pour le réarranger, et souder les grains.

2.1.3.3 Résistance mécanique

Des essais de type brésilien effectués sur des comprimés de diamètre 20 mm élaborés à partir des différentes poudres donnent les résistances suivantes :

Poudre	SM8-2P	SM8-2L/P	SM8-2P/L	B15-2P	B15-2L/P
Résistance mécanique (MPa)	0,16	1,17	0,91	0,39	1,47
Poudre	SM8-4P	SM8-4L/P	SM8-4P/L	B15-4P	B15-4L/P
Résistance mécanique (MPa)	1,01	2,52	1,82	1,07	2,34

Tableau 9 : Résistance mécanique des différents comprimés pressés conventionnellement à 400 MPa.

Quelle que soit la granulométrie de la poudre, les comprimés ont une résistance mécanique plus élevée avec 4% de phases organique. Comme supposé dans le paragraphe 2.1.2.2, ceci est dû aux contacts entre ajouts organiques et grains d'alumine plus nombreux.

Les résistances les moins bonnes sont obtenues avec les poudres ne possédant qu'un plastifiant (PEG 4000) en tant qu'ajout de pressage. La résistance des comprimés est augmentée si un liant (PVA) est présent, mais elle chute avec la diminution du ratio liant/plastifiant.

L'alumine B15 (plus fine) permet l'obtention de comprimés plus résistants par rapport à ceux obtenus avec d'alumine SM8 formulée avec 2% d'ajouts. On suppose que, les cristallites de l'alumine B15 étant plus petits, il faut donc fournir plus d'efforts pour rompre les contacts grains/grains plus nombreux qu'avec de l'alumine SM8.

Par contre, lorsque le taux d'ajouts organiques passe à 4%, ces effets sont occultés puisque les résistances mécaniques entre comprimés d'alumine SM8 et B15 sont du même ordre de grandeur. L'hypothèse est que les contacts entre ajouts organiques et grains d'alumine B15 sont aussi difficiles à rompre que les contacts grains/grains.

La Figure 33 est la représentation de l'évolution de la résistance mécanique en fonction de l'énergie stockée par la poudre. Les résultats sont ceux obtenus avec les poudres industrielles à base de SM8 et ceux obtenus au paragraphe 2.1.2.2 de ce chapitre :

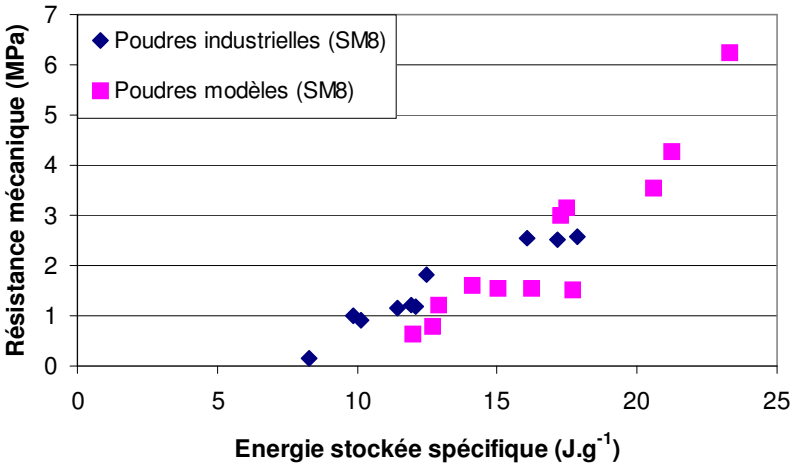


Figure 33 : évolution de la résistance mécanique des comprimés à base d'alumine SM8 pressés à 400 MPa en fonction de l'énergie stockée spécifique.

La résistance mécanique des comprimés à base de poudres d'alumine industrielles augmente linéairement avec l'énergie stockée lors d'un pressage à 400 MPa [46]. Il en est de même pour les poudres modèles avec suivi d'une trajectoire identique. Ainsi la connaissance de l'énergie stockée spécifique après compression à 400 MPa d'une poudre d'alumine SM8 peut être un critère d'évaluation de la résistance mécanique et donc de l'usinabilité du comprimé.

2.1.3.4 Déliantage des comprimés

Les densités des comprimés après déliantage sont représentées sur la Figure 34.

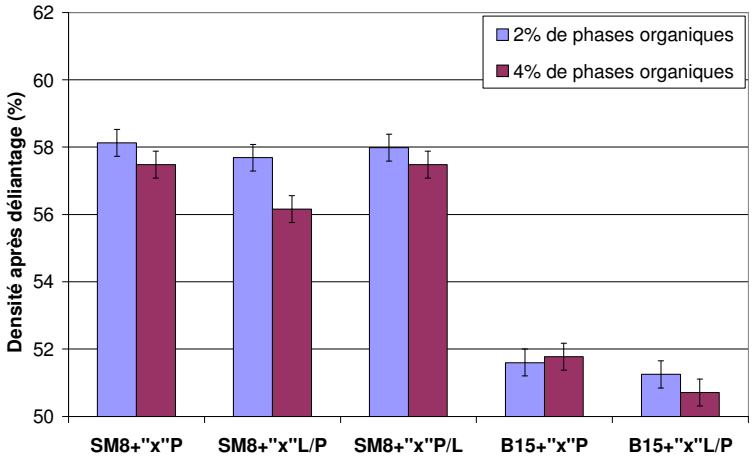


Figure 34 : Densité après déliantage des comprimés issus des poudres industrielles en fonction de la nature et de la quantité des ajouts organiques.

Les comprimés à base de B15, plus fine que la SM8, ont des densités plus faibles à pression de mise en forme identique. Ceci est dû aux forces de friction plus importantes dans l'alumine B15 en raison d'une surface spécifique plus grande comparée à celle de l'alumine SM8 [13-14].

Le fait de passer de 2% à 4% en masse d'ajouts organiques provoque une diminution de la densité après déliantage du comprimé, dans la mesure où l'élimination de plus d'ajouts laisse plus d'espaces vacants.

C'est avec le plastifiant seul (PEG4000), qui est une molécule facilement déformable, que les meilleures densités à vert sont obtenues [45].

Le fait d'augmenter le ratio liant/plastifiant dans la formulation de la poudre entraîne une diminution de la densité du comprimé et inversement. Le fait de substituer plus de PVA rigide par du PEG1500 souple rend la phase organique globalement plus malléable (par diminution de la température de transition vitreuse) et donc les grains ont certainement moins de difficulté à se réarranger sous l'effet de la contrainte [48]. Les écarts de densités entre les comprimés d'alumine SM8 ayant 2% et 4% de la même formulation organique sont plus importants avec la formulation de type L/P (2/3PVA+1/3PEG1500), ce qui est certainement dû au caractère rigide du PVA.

2.1.3.5 Distribution de taille de pores

Les comprimés issus des différentes poudres sont analysés par porosimétrie mercure après leur déliantage. Les comparaisons se sont portées sur l'influence des phases organiques et le type d'alumine (résultats illustrés sur la Figure 35).

Pour un pressage conventionnel de 400 MPa, les poudres à base d'alumine B15 (plus fine) donnent des comprimés dont la taille de pore est inférieure à celle obtenue avec l'alumine SM8. Ceci est logique puisque le rayon de l'espace interstitiel r_i d'un empilement compact de sphère est proportionnel au rayon des sphères : pour un site tétraédrique r_i=0,22.R.

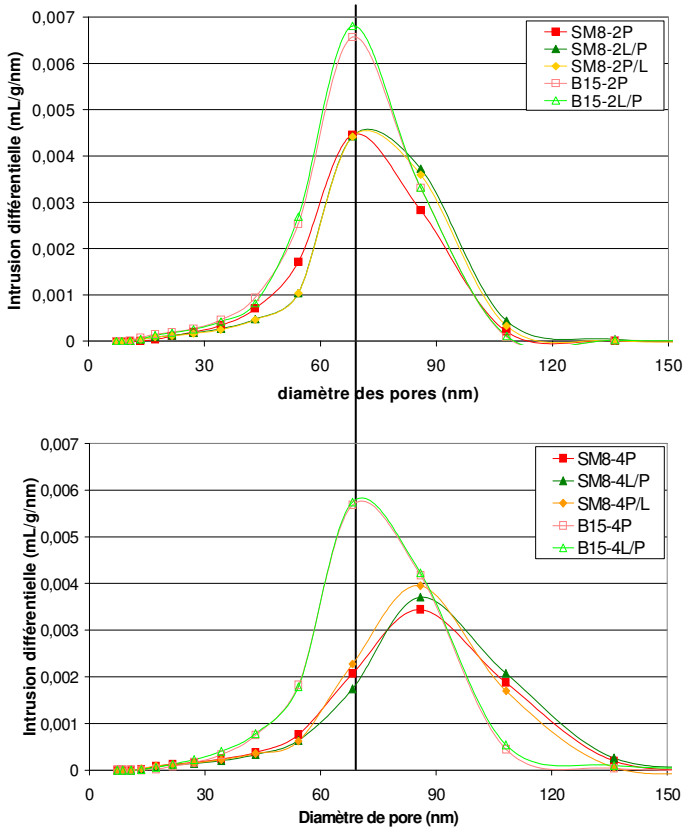


Figure 35 : Répartition de la taille de pores dans des comprimés issus de différentes poudres élaborées conventionnellement à 400 MPa.

L'accroissement de la quantité d'ajouts organiques s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne des pores et d'un élargissement de la distribution. Le maximum de population de pore se situe vers 90 nm de diamètre, et il existe des pores de diamètre supérieur à 110 nm qui étaient inexistants dans les poudres à 2% de phases organiques. Ce résultat est conforme à ce qui a été vu dans la Figure 30.

Par ailleurs des différences dans la distribution de taille de pore pour les alumines SM8 à 4% de phases organiques sont visibles. La distribution de taille de pore des poudres SM8-4P/L et SM8-4P est assez voisine de celle de la poudre SM8-4L/P, bien que celle ci présente un peu plus de pores de 110 nm et moins de pores de 70 nm. La quantité des ajouts organiques a donc une influence sur la distribution de taille des pores, la nature de ces ajouts ayant un rôle moins dominant, les différences de distribution se situant dans le bruit de mesure du porosimètre.

Pour la SM8 avec 2% de phases organiques, la population des pores est la plus importante pour un diamètre de 70 nm. La distribution de la taille des pores pour les alumines SM8 est la même quelle que soit la nature de la phase organique utilisée ; la poudre SM8-2P, ne contenant qu'un

plastifiant, présente toutefois plus de pores de 50 nm et moins de pores de 80 nm et laisse supposer un empilement plus compact. Mais cette différence de distribution de taille de pore, très peu marquée, est peut être due au bruit de mesure du porosimètre (voir Figure 22).

La nature des ajouts organiques n'a pas d'incidence sur la répartition de la taille des pores pour l'alumine B15, mais un taux de 4% de phase organique fait augmenter la population des pores de diamètre voisin de 90 nm, conformément aux observations précédentes.

2.1.4 Synthèse des résultats sur le pressage conventionnel

L'étude du pressage conventionnel à la pression fixe de 400 MPa des poudres de laboratoire et des poudres industrielles fournies par BAIKOWSKI a permis d'affiner l'étude des paramètres influents sur les propriétés des comprimés.

La résistance mécanique d'un comprimé dépend principalement de la nature et de la quantité des ajouts organiques :

- l'augmentation de la quantité d'ajouts organiques accroît la résistance mécanique du comprimé en raison d'un contact plus important entre phase organique et grains céramiques,
- la résistance mécanique augmente lorsqu'on remplace progressivement le plastifiant par un liant,
- Une taille de cristallite d'alumine plus petite favorise la tenue mécanique du comprimé en raison d'un nombre de contact grains/grains plus important. Cet effet est occulté si la quantité d'ajouts organiques est importante,
- La résistance mécanique d'un comprimé d'alumine SM8 est liée à la valeur de l'énergie stockée spécifique par une relation linéaire. Ainsi la connaissance de cette énergie permet de prévoir si le comprimé peut facilement être usiné.

La densité à vert d'un comprimé est influencée par la nature et la quantité des ajouts organiques et par la taille des cristallites d'alumine :

- le fait d'éliminer plus d'ajouts organiques dans un comprimé ayant une formulation donnée laisse plus d'espaces vacants et donne donc une moins bonne densité à vert,
- le réarrangement granulaire et donc la densité augmente lorsqu'on remplace progressivement le plastifiant par un liant,
- les poudres d'alumine B15 donnent des densités à vert plus faibles que celles de leurs homologues SM8 identiquement formulées en raison d'effets de frottements plus importants.

La distribution en taille des pores est influencée principalement par la taille des cristallites et la quantité des ajouts organiques :

- le diamètre moyen des pores sera plus faible si les cristallites constituant l'empilement sont plus petits,
- l'élimination d'une quantité importante d'ajouts organiques entraîne une augmentation du rayon et un élargissement de la distribution de la taille des pores du comprimé délianté,
- la nature même des ajouts organiques influe assez peu sur la distribution en taille des pores.

2.2 Compaction à Grande Vitesse

Après l'étude du comportement des poudres en pressage conventionnel, leur comportement en CGV est étudié.

2.2.1 Compaction des poudres modèles.

Les pastilles sont mises en forme dans la matrice de diamètre 15 mm avec utilisation de la masse mobile. Pour chaque essai, deux grammes de poudre ont été utilisés.

2.2.1.1 Comparaison des pressions de mise en forme

La mesure de la pression pour les essais conventionnels se fait au niveau du poinçon supérieur, tandis qu'en CGV elle se fait au niveau du poinçon inférieur, ce qui peut apporter des difficultés dans la comparaison des résultats obtenus. Toutefois le problème peut être écarté en considérant l'équation de Shaxby, Evans et Uckel [49] : $\ln\frac{\sigma_{\sup}}{\sigma_{\inf}}=\frac{4H}{\phi}\mu\beta$ (Eq. 30)

Le terme $\sigma_{\sup}$ représente la valeur de la contrainte mesurée au niveau du poinçon supérieur et le terme $\sigma_{\inf}$ représente celle mesurée au niveau du poinçon inférieur, H est la hauteur du comprimé, ϕ le diamètre du comprimé, μ le coefficient friction poudre-paroi (typiquement égal à 0,1) et β le coefficient de transmission de contrainte (typiquement égal à 0,5).

En tenant compte de ces valeurs et du rapport rayon sur hauteur des échantillons CGV, très inférieur à 1 puisqu'on obtient des disques plutôt que des cylindres, il y a une différence de l'ordre de 5% entre la contrainte inférieure et supérieure. Cette faible différence permet donc la comparaison des échantillons CGV et conventionnels en se basant sur la pression de mise en forme enregistrée.

2.2.1.2 Densité à cru des poudres modèles.

La Figure 36 donne la densité à cru (c'est à dire la fraction volumique d'alumine dans le comprimé avant déliantage) pour chacune des poudres en fonction du pic de contrainte principal. Ces points sont très dispersés mais il est possible de dégager des tendances.

Les densités à cru se resserrent autour de 58 à 62% pour les pressions supérieures à 600 MPa. Pour une poudre et une pression de mise en forme données, la densité varie selon les essais : la reproductibilité des essais CGV, en matrice de diamètre 15 mm avec présence de la masse mobile, est modérée dans le sens où il existe des écarts de densité de 1% pour des conditions de mise en forme équivalentes.

Les courbes de tendance sont quasiment homothétiques les unes par rapport aux autres (à l'exception de la poudre contenant 4,1% de PVA). La nature et la quantité des liants ont donc une influence sur la densité à cru du comprimé.

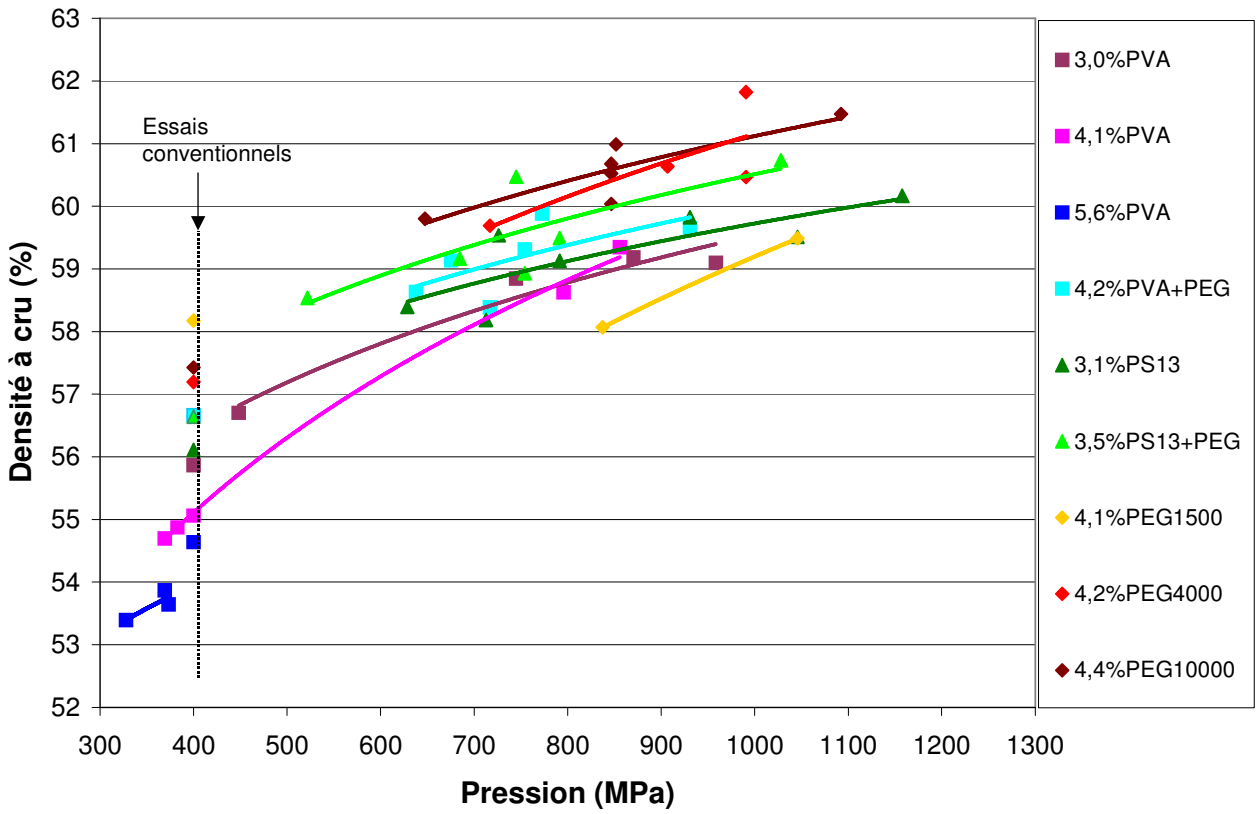


Figure 36 : Comparaison du taux de compaction entre pressage conventionnel et CGV en fonction du type d'ajout organique et de la pression appliquée.

Toutes les poudres ayant seulement un liant donnent des échantillons dont la densité est faible par rapport à l'ensemble des échantillons n'ayant qu'un PEG pour ajout organique (exception faite

de la poudre formulée avec du PEG1500). Ceci est conforme à ce qui a été observé avec le pressage conventionnel.

La substitution d'une partie des liants par un plastifiant permet l'augmentation de la densité à cru pour une même pression de mise en forme donnée. Nous pouvons reprendre l'explication faite dans le paragraphe 2.1.2.3 à savoir que le PEG1500 permet l'abaissement de la température de transition vitreuse du liant ce qui favorise la déformation des granules d'alumine.

Les pastilles obtenues avec les différents PEG donnent les meilleurs taux de densification (exception faite des poudres formulées avec le PEG1500) ; toutefois les pastilles se sont révélées très fragiles au moment de leur éjection. Si on se reporte aux résistances mécaniques pour ces différents types de poudres en pressage conventionnel (Figure 28), on constate qu'elles donnent les comprimés les plus fragiles et notamment celle avec du PEG1500. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été remarqué au cours des essais conventionnels.

Quelques points obtenus par pressage conventionnel sont portés pour comparaison avec ceux obtenus en CGV. Les résultats indiquent que l'utilisation d'une méthode de mise en forme différente peut influer sur la capacité de réarrangement d'une poudre.

Dans le cas de l'utilisation d'un liant pur, les points obtenus conventionnellement se situent dans le voisinage de la courbe de tendance CGV, exception faite de la poudre avec 5,6% de PVA.

Si les liants sont plastifiés, il est constaté que les points conventionnels se situent en dessous de la tendance obtenue en CGV.

2.2.1.3 Déliantage des comprimés.

Certains échantillons sains (sans clivage ni délamination) mis en forme à une pression voisine (820±110 MPa) ont été déliantés. Le Tableau 10 indique pour ces échantillons le pic de contrainte principal, les densités avant et après déliantage (la fraction volumique d'alumine dans le comprimé avant et après déliantage), et les retraits $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ diamétral et $\frac{\Delta h}{h}$ axial (avec une précision de l'ordre de ±0,1%).

On observe que le déliantage provoque une augmentation de la compacité du squelette d'alumine de 0,4±0,2%. Pour une pression de 820±110 MPa, la densité après déliantage est en moyenne de 59,6%. Ces retraits sont plus importants avec de grandes quantités d'ajouts organiques. Mais quelles que soient la contrainte et la méthode de mise en forme, ces retraits restent du même ordre de grandeur en conventionnel et en CGV (0,2% en radial et 0,4% en axial).

Poudres	Pression (MPa)	Densité ($\varphi_{Al_2O_3}$) (%)		Retrait (%)	
		Avant déliantage	Après déliantage	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$	$\frac{\Delta h}{h}$
3,0%PVA	870	59,0	59,4	0,13	0,44
4,1%PVA	856	58,7	59,3	0,13	0,67
4,2%(2/3PVA+1/3PEG)	931	59,8	60,3	0,2	0,46
4,1%PEG1500	837	58,8	59,3	0,13	0,66
4,2%PEG4000	907	59,6	60,0	0,2	0,23
4,4%PEG10000	847	60,2	60,6	0,2	0,23
3,1%PS13	931	59,4	59,7	0,13	0,22
3,5%(2/3PS13+1/3PEG)	792	58,8	59,1	0,2	0,22
3,9%MHPC	837	59,1	59,4	0,2	0,22
3,7%(2/3MHPC+1/3PEG)	708	58,9	59,3	0,2	0,22

Tableau 10 : données relatives aux comprimés mis en forme par CGV avant et après déliantage.

2.2.1.4 Distribution de taille des pores.

2.2.1.4.1 Influence du taux d'ajouts organiques

A pression de mise en forme sensiblement égale en CGV, le taux de PVA (3 ou 4,1%) n'a pas d'influence sur la distribution de taille des pores (Figure 37). Ce résultat paraît contradictoire avec ce qui a été observé pour les comprimés conventionnels, mais la pression de mise en forme deux fois plus élevée en est peut être la cause.

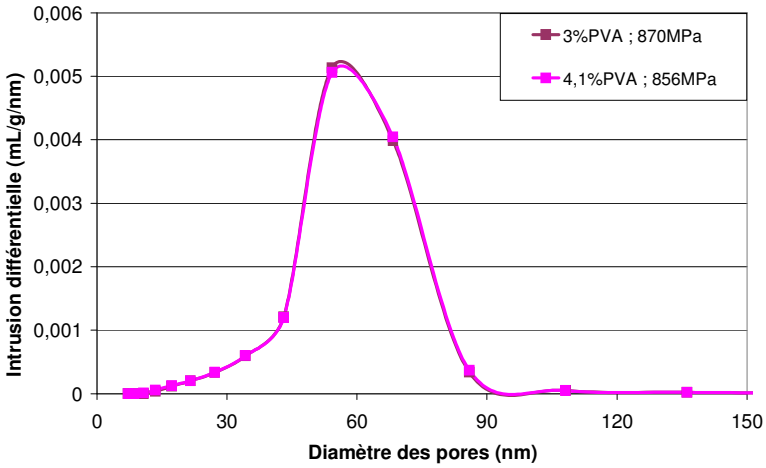


Figure 37 : Répartition de la taille des pores en fonction du taux de liant dans les comprimés élaborés par CGV.

2.2.1.4.2 Influence du type d'ajout organique

Il est difficile de retrouver pour la CGV l'influence de la plastification des liants sur la distribution de taille de pore qui avait été observée pour le pressage conventionnel (Figure 38). Une variation de pression de mise en forme de 150 MPa a plus d'influence sur la distribution de la taille des pores qu'une variation de 1% de la quantité d'ajouts organiques.

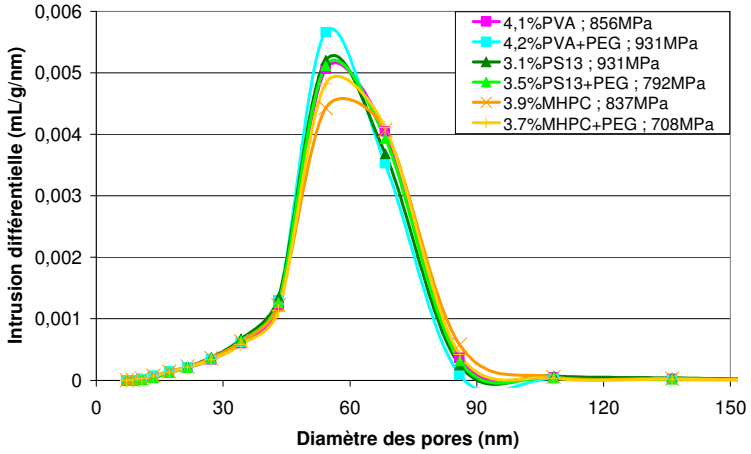


Figure 38 : Répartition de la taille des pores en fonction du type de liant et de la plastification dans les comprimés élaborés par CGV.

2.2.1.4.3 Influence du degré de polymérisation des plastifiants purs.

Les poudres formulées avec les deux plastifiants PEG4000 et PEG10000 ont une distribution de taille des pores équivalente (Figure 39) alors que le comprimé pressé avec du PEG1500 conduit à des pores plus gros malgré une pression de mise en forme proche de celle des deux autres comprimés.

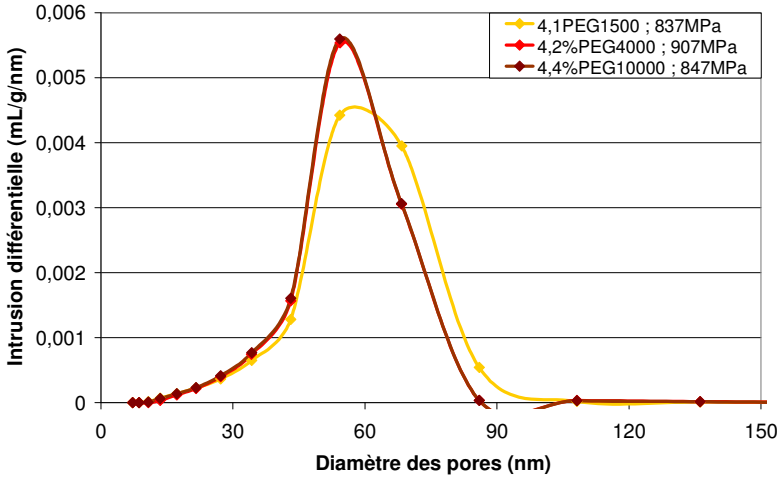


Figure 39 : Répartition de la taille des pores en fonction du degré de polymérisation du liant dans les comprimés élaborés par CGV.

La Figure 36 montre que la poudre formulée avec le PEG1500 se comporte différemment en CGV par rapport aux autres poudres formulées avec un PEG. Le PEG1500 pur est un ajout inadapté à la CGV du point de vue de la tenue mécanique, on peut alors supposer que ceci entraîne la formation de défauts microstructuraux engendrant les faibles densités obtenues par rapport à celles des deux autres poudres formulées avec du PEG.

2.2.2 Comparaison entre le pressage conventionnel et CGV à pression fixe

Les essais précédents ont montré que la pression de mise en forme est un paramètre clef pour la densité et la distribution de taille des pores d'un comprimé. Les comparaisons entre les échantillons conventionnels et CGV élaborés avec les poudres modèles sont difficiles à faire car les pressions de mise en forme sont deux fois plus importantes en CGV et diffèrent d'un échantillon CGV à l'autre. Il est alors difficile de caler les pressions CGV sur les pressions conventionnelles. La démarche dans ce paragraphe consiste à élaborer en premier des échantillons CGV sur une large gamme de pression. Ensuite des comprimés sont élaborés conventionnellement dans la même matrice et aux même pressions obtenues en CGV. Par ailleurs, on se concentrera sur une seule poudre. Cette poudre est une alumine SM8 formulée avec 2,5% en masse de PVA.

2.2.2.1 Choix et élaboration de comprimés.

Une série de comprimés est élaborée par CGV à partir de cette poudre dans la matrice de 15 mm avec utilisation de la masse mobile. La représentation de la densité globale des échantillons CGV (fraction volumique de l'alumine et des ajouts organiques) en fonction du pic de contrainte principal donne une courbe de compaction classique comme représenté sur la Figure 40. Les pressions de mise en forme varient approximativement de 100 à 1300 MPa.

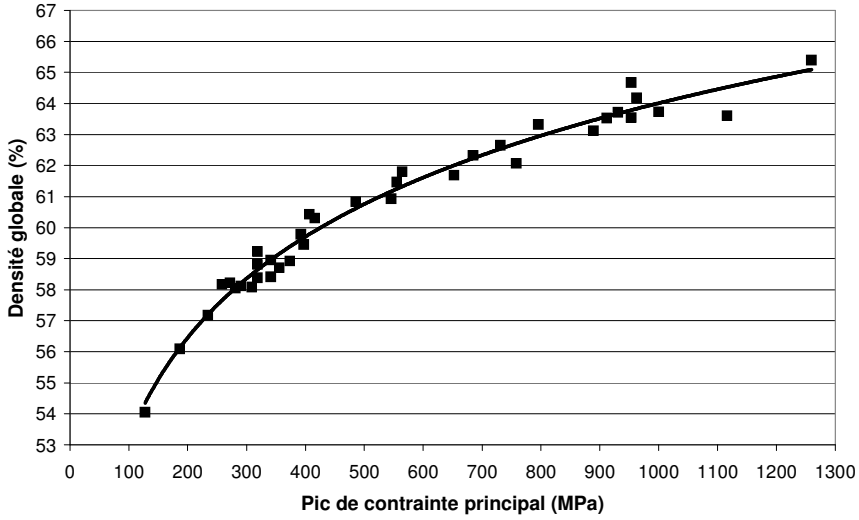


Figure 40 : Densité globale des échantillons CGV en fonction de la pression.

On voit que la CGV est modérément reproductible : pour une pression donnée la densité peut varier de 1%. A titre de comparaison, pour des essais de compression conventionnelle à 400 MPa menés avec cette poudre, la dispersion observée est de 0,25%.

Certains comprimés CGV sont choisis d'après leur densité et leur pic de contrainte principal. Les conditions d'obtention des comprimés CGV ont été reproduites en pressage conventionnel pour pouvoir faire une comparaison des propriétés physiques des comprimés obtenus par les deux méthodes de mise en forme, dans des conditions de pression très voisines. La mise en forme de ces pièces a été réalisée avec une presse hydraulique ayant un manomètre à aiguille. Le contrôle de la pression en conventionnel implique que la valeur désirée est obtenue avec plus ou moins 20 MPa d'erreur.

Les caractéristiques et notations des comprimés choisis sont résumées dans le Tableau 11. La pression limite fixée pour la mise en forme conventionnelle est 800 MPa. Néanmoins, nous conservons l'échantillon CGV élaboré à la pression maximale (1260 MPa) afin d'étudier l'influence d'une très haute pression sur les caractéristiques et les propriétés du comprimé.

Il existe des écarts de densité entre les échantillons CGV et conventionnels. Au-delà de 397 MPa, la valeur de ces écarts se situe en dehors du domaine d'erreur avec un avantage de densité pour les échantillons CGV à partir de 546 MPa.

Pic de pression principal (MPa)	CGV		Conventionnel	
	Notation	Densité globale $\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$ (%)	Notation	Densité globale $\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$ (%)
187	187CGV	56,4	187CONV	57,2
234	234CGV	56,5	234CONV	57,0
291	291CGV	58,1	291CONV	58,4
397	397CGV	59,5	397CONV	60,2
546	546CGV	60,9	546CONV	60,4
796	796CGV	63,3	796CONV	62,3
1260	1260CGV	65,4	-	-

Tableau 11: caractéristiques des comprimés CGV choisis.

2.2.2.2 Densité après déliantage

Les comprimés sélectionnés sont déliantés puis la densité à vert des comprimés CGV et conventionnels est comparée. La Figure 41 illustre les résultats.

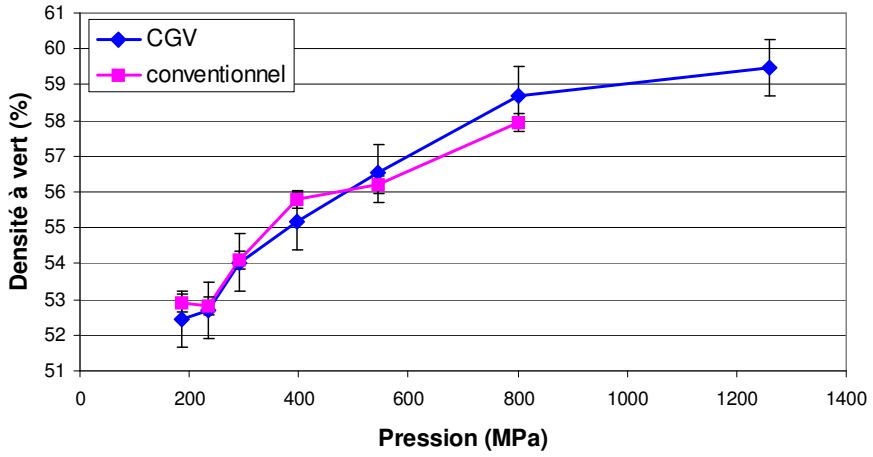


Figure 41 : Comparaison de la densité à vert des comprimés CGV et conventionnels élaborés à la même pression.

On rappelle que la précision des mesures se fait avec une erreur de l'ordre de 0,25% de densité en conventionnel et de 1% en CGV. Vu cette précision on pourrait dire que la vitesse n'a pas d'influence décelable sur la densité des comprimés issus de la poudre étudiée.

Mais si on se fie aux densités sans tenir compte des écarts-types, la densité des comprimés pressés conventionnellement serait légèrement supérieure à celle des comprimés CGV pour des pressions de mise en forme inférieures à 400 MPa et au-delà de cette pression, les comprimés CGV auraient une densité supérieure à celle de leur homologue conventionnel.

2.2.2.3 Distribution de taille des pores

Cinq des comprimés précédemment sélectionnés sont découpés et analysés. La Figure 42 montre les distributions de tailles des pores obtenues.

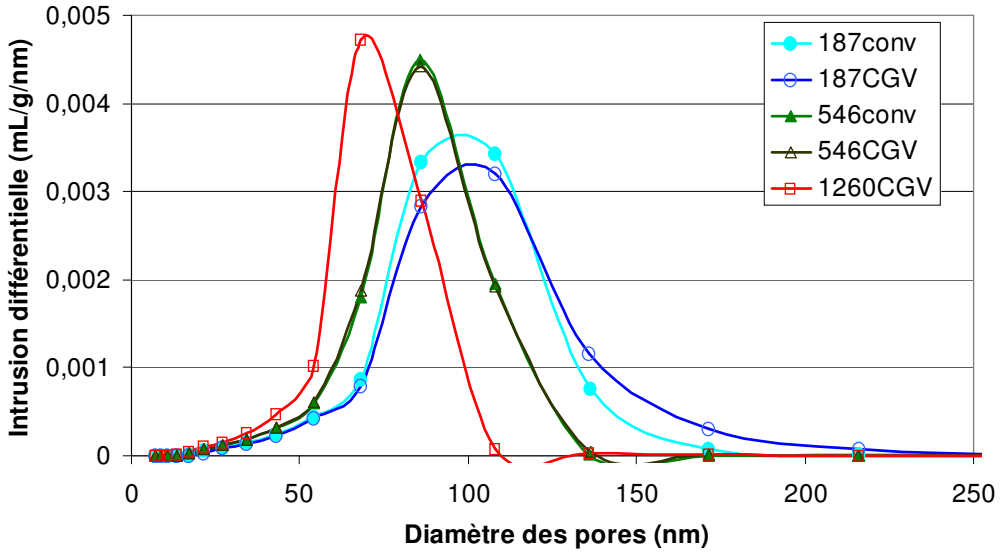


Figure 42 : Répartition de la taille des pores en fonction de la pression et de la méthode de mise en forme.

La distribution en taille des pores est directement affectée par la pression de mise en forme. Le mode principal est de 110 nm pour 187 MPa, de 90 nm pour 546 MPa et de 70 nm pour 1260 MPa. A mesure que la pression de mise en forme augmente, les pores de plus petite taille sont plus nombreux dans un échantillon alors que les pores de taille plus importante tendent à être moins présents.

La méthode de mise en forme a une influence beaucoup plus limitée sur la distribution de taille de pore. A la pression la plus basse, il y a plus de petits pores pour le pressage conventionnel, ce qui peut être relié à la densité légèrement supérieure de cet échantillon comparé à son homologue CGV (et éventuellement aux erreurs de pression hydraulique). A pression intermédiaire (546 MPa), la taille des pores est confondue quelle que soit la méthode de mise en forme.

Des hystérésis d'adsorption sont obtenues par mesures BET/BJH. La Figure 43 montre que les comprimés ont de la mésoporosité (diamètre de pore compris entre 2 et 50 nm). Le changement de pente pour les courbes d'adsorption pour une pression relative de 0,85 indique l'absence de pores dont la taille est inférieure à 10 nm.

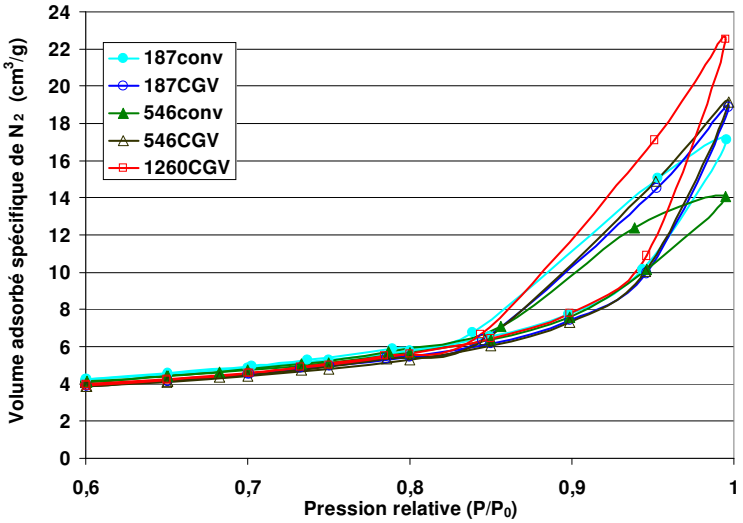


Figure 43 : hystérésis d'adsorption des comprimés conventionnels et CGV élaborés à diverses pressions.

La Figure 44 est la distribution de taille des pores déduite de la Figure 43 pour les échantillons CGV et conventionnels.

Pour des diamètres de pore supérieurs à 10 nm, on observe que l'accroissement de la quantité des pores va dans le sens de ce qui a été observé avec les analyses de porosimétrie mercure : l'augmentation de pression tend à augmenter le nombre de ces pores. La partie de la courbe où les pores ont une taille inférieure à 10 nm ne peut être interprétée.

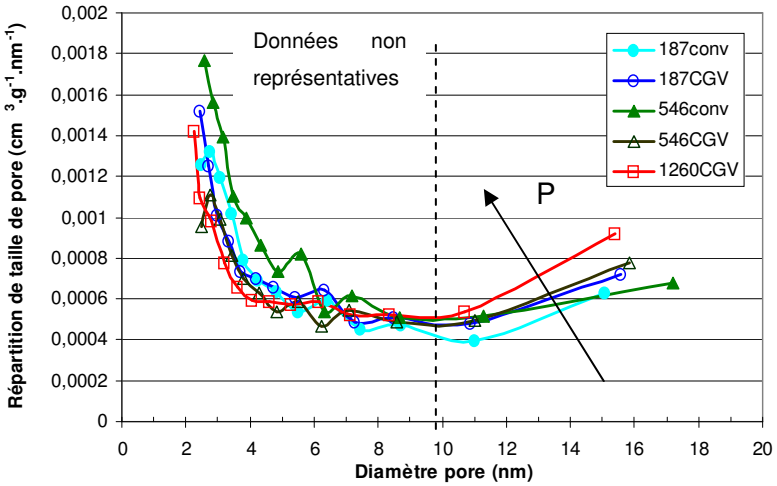


Figure 44 : population des mésopores des comprimés élaborés à diverses pressions.

2.2.2.4 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des comprimés analysés sont données par le Tableau 12 :

Echantillon	187conv	187CGV	546conv	546CGV	1260CGV
Surface spécifique mesurée ($m^2.g^{-1}$)	9,1	8,8	9,1	8,6	8,8

Tableau 12 : Surface spécifique des comprimés conventionnels et CGV.

Etant donné que la précision des mesures de surface spécifique est de l'ordre de 10%, nous pouvons en conclure que la surface spécifique des comprimés crus n'est pas affectée par la pression ou la méthode de mise en forme. Ceci laisse supposer qu'aucune fragmentation de grain n'a lieu dans le domaine de pressions ou de vitesses de mise en forme considéré, conformément à la littérature [50].

2.2.2.5 Synthèse des résultats sur le paramètre pression

La pression de mise en forme est le paramètre clef de la mise en forme des poudres. Suivant la méthode utilisée pour appliquer cette pression, les propriétés macroscopiques et microscopiques d'un comprimé céramique varient.

Dans le cas de la CGV par rapport au pressage conventionnel, et pour la poudre étudiée, on observe :

- une densité plus forte si la pression de mise en forme est supérieure à 500 MPa,
- une faible incidence sur la distribution en taille des pores,
- une influence négligeable sur la surface spécifique.

2.2.3 Essais CGV avec les poudres industrielles

L'étude menée avec les poudres modèles a permis de mettre en évidence les paramètres clefs de la CGV. Des similitudes et des comportements différents entre les deux méthodes de mise en forme ont pu être observés. Les poudres industrielles sont testées dans la matrice carbure instrumentée de 50 mm, permettant alors une meilleure maîtrise de l'énergie d'impact et permettre une meilleure possibilité de comparaison entre la CGV et le pressage conventionnel.

2.2.3.1 Résistance mécanique

Les résultats présentés dans ce paragraphe ne seront que qualitatifs : le diamètre des échantillons (50 mm) est trop important pour permettre des analyses de rupture diamétrale.

Un comprimé est considéré comme sain s'il ne s'est pas brisé, s'il n'est pas délaminé et s'il ne présente pas de détachement de matière important après son éjection.

Toutes les poudres ayant un plastifiant seul comme ajout organique présentent des défauts rédhibitoires tels que des pertes de matière importants voire un éclatement complet après éjection, ce qui n'a pas été le cas en pressage conventionnel. La présence d'un liant se révèle nécessaire pour l'élaboration de comprimés par CGV. Les poudres avec 2% de mélange liant / plastifiant donnent des comprimés ayant un léger défaut d'écaillage surfacique, ou un délaminage dans certains cas. Enfin, tous les comprimés issus de poudre ayant 4% en masse d'un mélange liant / plastifiant donnent des comprimés sains. Le Tableau 13 résume la qualité d'une pièce en fonction de la poudre utilisée.

Poudres	Qualité des comprimés
SM8-2P B15-2P SM8-4P B15-4P	Comprimés médiocres : Pièces délaminées ou morcelées lors de l'éjection
SM8-2L/P B15-2L/P SM8-2P/L	Comprimés de moyenne qualité : Bonne tenue du comprimé, mais parfois quelques défauts d'écaillage ou quelques pertes de matière
SM8-4L/P SM8-4P/L B15-4L/P	Comprimés sains : Pas de défauts apparents

Tableau 13 : tableau récapitulatif de la qualité des pièces CGV obtenues.

Après une série d'essais CGV menés avec les poudres industrielles, les poudres SM8-2P/L, SM8-4L/P, SM8-4P/L et B15-4L/P ont permis l'obtention de comprimés sains. A leur éjection, les comprimés étaient chauds, ce qui confirme les observations de la littérature [23], [26].

2.2.3.2 Aspect énergétique

Des frappes à différentes énergies sont faites sur 20 grammes de ces poudres versés dans la matrice instrumentée (à 4% d'erreur près : une partie de la poudre est éjectée hors de la matrice lors de l'impact). Au cours des essais effectués à différentes énergies de frappes, le pic de contrainte principal est enregistré. Les résultats sont illustrés dans la Figure 45.

Pour chacune des poudres, le pic de contrainte principal augmente avec l'énergie de frappe. Pour une énergie de frappe donnée, la valeur du pic de contrainte principal varie d'une poudre à l'autre. Par exemple, le pic de contrainte principal de la poudre B15-4L/P est inférieur à celui de la poudre SM8-4L/P qui est inférieur à celui de la poudre SM8-4P/L. Or, si on se reporte aux données du Tableau 8, on constate que l'énergie stockée spécifique à 400 MPa (en conventionnel) et le pic de contrainte principal pour une énergie de frappe donnée varient en sens inverse.

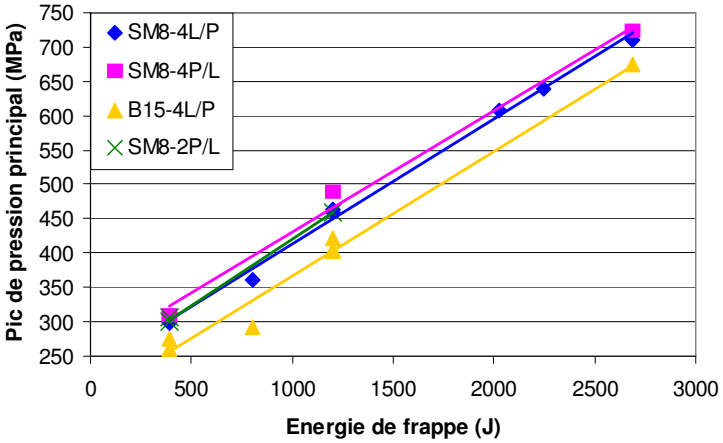


Figure 45 : Pic de pression CGV obtenu en fonction de l'énergie de frappe et de la formulation de la poudre.

Les résultats sont cohérents entre eux dans la mesure où l'énergie spécifique stockée augmente lorsque l'énergie de frappe augmente. La Figure 45 illustre un assez bon contrôle de la presse.

2.2.3.3 Densité à vert

Des comprimés CGV sains élaborés lors d'une frappe à 1200 J sur 20 g de poudre sont sélectionnés. Ces comprimés sont issus des poudres SM8-2P/L, SM8-4L/P, SM8-4P/L et B15-4L/P. La Figure 46 montre les densités de ces comprimés après déliantage comparées à celle des comprimés élaborés conventionnellement à partir des même poudres.

On constate que la densité des comprimés CGV est supérieure de 2% à celle des comprimés « conventionnels ». Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer les écarts indiqués sur la Figure 46 :

- la différence de diamètre de matrice (50 mm pour la CGV et 20 mm pour le conventionnel), mais on a vu dans le paragraphe 2.1.3.2 que le diamètre des matrices n'a pas d'influence sur la densité des comprimés,
- les écarts de pression (écart de 60 MPa au maximum), mais d'après la Figure 40, une augmentation de 50 MPa de la pression de mise en forme (au voisinage de 400 MPa) entraîne une augmentation de densité d'à peu près 0,5% (soit un facteur correctif τ de 0,01% de densité en plus par incrément de 1 MPa), le Tableau 14 indique les différences de densités corrigées
- le mode de compaction (CGV ou conventionnel) introduisant des redistributions différents et de contacts puis soudage de grains entre eux.

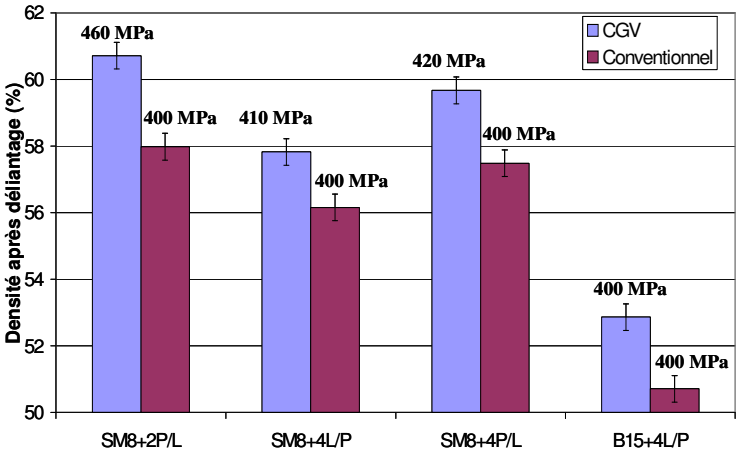


Figure 46 : Comparaison de la densité après déliantage des comprimés conventionnels et CGV élaborés à partir des même poudres.

	Différence de densité entre CGV et conventionnel ($d_{conv} - d_{CGV}$) (%)	Facteur correctif (τ) (%)	Différence de densité corrigée ($(d_{conv} - d_{CGV}) - \tau$) (%)
SM8-2P/L	2,50	0,6	1,9
SM8-4L/P	1,75	0,1	1,65
SM8-4P/L	2,00	0,2	1,80
B15-4L/P	2,25	0	2,25

Tableau 14 : Différence de densité entre échantillons CGV et conventionnel avant et après application du facteur correctif τ

Toutes choses égales par ailleurs, les variations de densité observées sur les échantillons CGV de la Figure 46 ne sont donc pas imputables aux variations de pressions ni au diamètre de matrice

mais bien au mode de mise en forme. Ceci conduit à supposer que le processus de réarrangement des grains céramiques dépend de la vitesse de pressage, il y aurait donc une particularité apportée par la CGV pour ces poudres. Rappelons que les comprimés CGV avaient une température supérieure à l'ambiante après leur éjection, et il est montré dans la littérature que les composés organiques se compactent mieux avec l'augmentation de la température lors d'essais de compression [51]. Les phases organiques contenues dans la poudre favoriseraient le réarrangement granulaire de par une malléabilité accrue par l'élévation de température.

Les effets de la nature et de la quantité des ajouts organiques observés sur la densité à vert des comprimés conventionnels sont retrouvés sur les comprimés CGV :

- une formulation de type P/L donne de meilleures densités qu'une formulation de type L/P,
- une faible quantité d'ajouts organiques favorise la densité par rapport à une forte quantité,
- une alumine B15 donne de moins bonnes densités qu'une alumine SM8 identiquement formulée.

2.2.3.4 Distribution de taille des pores

Des analyses de porosimétrie mercure sont effectuées sur un morceau de chacun des comprimés CGV. Les courbes de distribution de taille des pores obtenues sont comparées à celles des échantillons conventionnels élaborés à partir des même poudres sur la Figure 47.

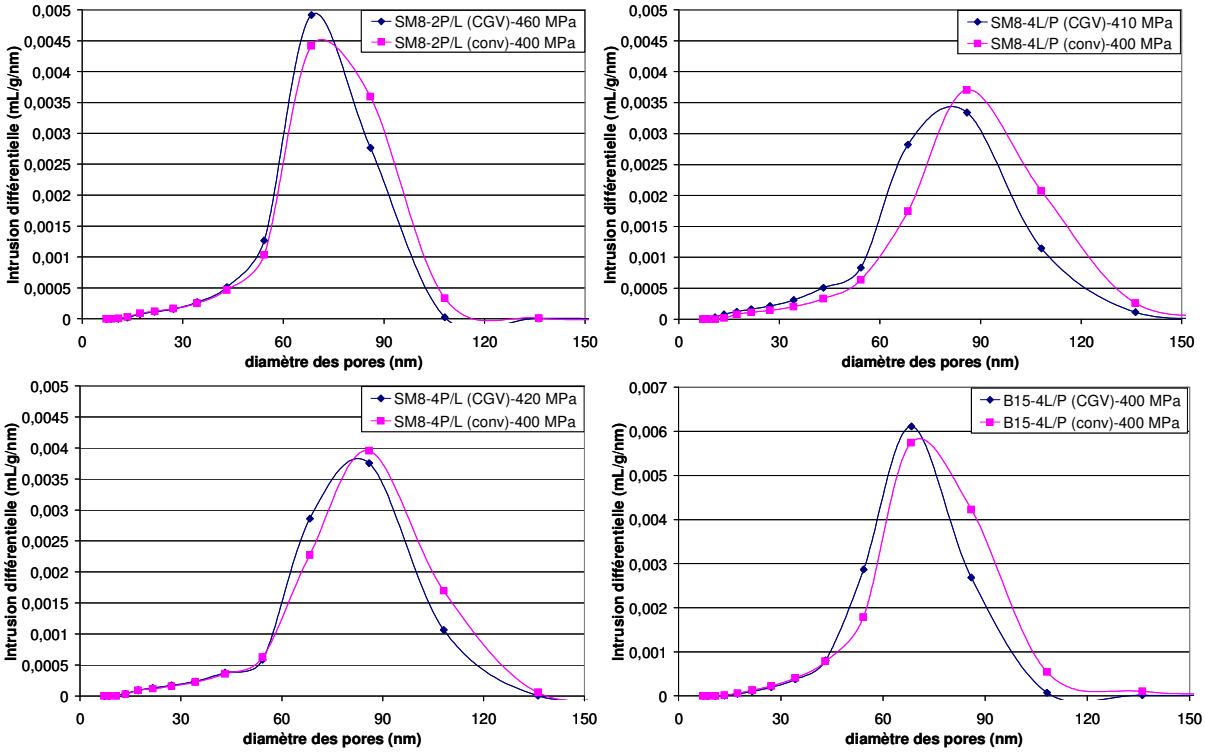


Figure 47 : Comparaison de la distribution de la taille des pores entre comprimés conventionnels et CGV élaborés à partir de la même poudre.

Les échantillons formés à partir de la poudre B15-4L/P ont été élaborés à une pression identique. Or, on observe un décalage de la courbe de distribution de la taille des pores de l'échantillon CGV vers de plus faibles diamètres. Ceci n'est pas dû à la pression de mise en forme mais bien au mode de mise en forme. Pour les autres poudres, les pressions de mise en forme ne sont pas tout à fait identiques mais tout porte à croire que l'effet de la vitesse de compaction reste prépondérant devant celui de la pression de mise en forme. Ce décalage global est moins marqué pour les échantillons élaborés à partir de la poudre SM8-2P/L.

Globalement, à pression de mise en forme identique, la CGV conduit à un décalage de 5 à 10 nm vers les petits diamètres de la distribution de la taille des pores. Ce résultat est à mettre en parallèle avec les 2% de densité en plus des comprimés CGV par rapport aux comprimés « conventionnels ».

Ces résultats paraissent contradictoires avec ceux de la Figure 42 où le mode de mise en forme semblait n'avoir aucune incidence sur la distribution de taille de pore. Cependant, nous raisonnons ici avec des poudres ayant une formulation de type liant - plastifiant. L'élévation de température a certainement eu plus de conséquences sur ce type de formulation dont la transition vitreuse est plus proche de la température ambiante que dans le cas d'une poudre formulée avec 2,5% de PVA dont la transition vitreuse se situe aux alentours de 60°C.

De même que pour les échantillons analysés dans le paragraphe 2.2.2.3 de ce chapitre, l'analyse des cycles de sorption - désorption montre qu'il n'y a pas de micro-porosité significative et la différence entre les couples de courbes est noyée dans le bruit de mesure. Ces résultats n'apportent aucune information supplémentaire par rapport aux analyses de porosimétrie mercure.

2.2.4 Synthèse des résultats

La mise en forme de comprimés céramiques *via* des poudres d'alumine formulées est possible par CGV. Mais des formulations qui permettent l'obtention de comprimés sans défauts rédhibitoires en pressage conventionnel ne le sont pas en CGV. La présence d'un liant s'avère nécessaire et la quantité des ajouts organiques doit être suffisante pour obtenir des comprimés sains.

Les effets de la formulation sur les propriétés d'un comprimé qui ont été identifiés en compression conventionnelle sont retrouvés en CGV à savoir :

- les ajouts de type PEG, malléables, favorisent la compacité tandis que les ajouts de type liants purs donnent des densités plus basses,
- la plastification des liants favorise la compacité de la poudre,
- une quantité importante d'ajouts organiques donne des comprimés dont la densité est plus basse que ceux obtenus avec une poudre ayant moins d'ajouts,
- une présence majoritaire de liant favorise la tenue mécanique du comprimé.

La CGV apporte tout de même quelques particularités :

- la possibilité d'atteindre de plus hautes pressions de mise en forme,
- la possibilité d'obtenir des densités plus élevées que celles en pressage conventionnel à pression de mise en forme équivalente (à la condition que celle-ci soit suffisante), ce résultat étant attribué à la malléabilité accrue des phases organiques par l'élévation de la température du comprimé au cours de la mise en forme par impact,
- la distribution en taille des pores peut être décalée vers les plus petits diamètres de pores en CGV si la quantité des ajouts organique est suffisante : les différences entre pressage CGV et conventionnel sont moindres si le taux d'ajouts organiques diminue.

Globalement, les différences comportementales entre pressage conventionnel et CGV sont accentuées lorsque le taux d'ajouts organiques et la pression de mise en forme sont importants.

3 Etudes expérimentales de la mise en forme de pièces de forme complexe en CGV.

Une utilisation de la CGV a consisté à mettre en forme des comprimés de forme concave en vue de l'élaboration de pièces optiques pour le domaine aéronautique. Les poudres SM8-4L/P et B15-4L/P fournies par BAIKOWSKI ont été utilisées pour étudier leur influence sur les caractéristiques de la pièce finale mais aussi en raison de l'excellente tenue mécanique des comprimés, limitant alors les risques de rebut.

Bien évidemment, l'objectif est de réduire les étapes d'usinage. Pour l'élaboration de ces pièces, deux voies sont possibles :

-soit une pièce cylindrique subit un usinage à vert *via* un système de fraisage,

-soit la pièce est directement mise à la forme par l'intermédiaire d'un poinçon de forme convexe.

3.1 Protocole

3.1.1 Pièces usinées

Des comprimés parfaitement cylindriques (2 faces parallèles) ont été élaborés à partir de 70 g de chacune des poudres. Les pressions de mise en forme pour une frappe de 3600 Joules sont 600 MPa pour la SM8-4L/P et 530 MPa pour la B15-4L/P. Ces pièces cylindriques subissent

ensuite une opération d'usinage afin qu'une des faces soit concave. Ces pièces porteront l'appellation « pièces usinées » dans la suite de cette étude. En plus de la face concave, la seconde face de certaines pièces usinées aura des poches (pour l'allégement et la fixation de ces pièces).

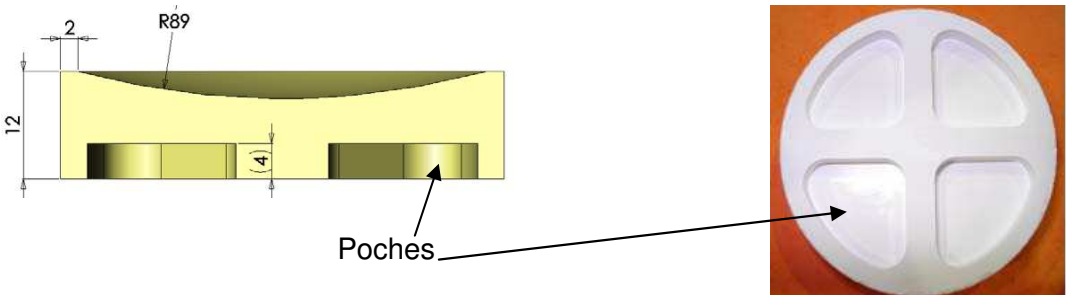


Figure 48 : section verticale et vue de dessous des pièces concaves usinées avec poches.

3.1.2 Pièces mises à la forme

Une fois le poinçon inférieur classique remplacé par le poinçon de forme concave, des essais de mise en forme ont été réalisés après une précompression de 60 MPa (le bélier descend par à-coup avec une vitesse de l'ordre 3 mètres par minute). Par ailleurs, d'autres pièces concaves ont été élaborées en effectuant seulement la précompression de 60 MPa. Le Tableau 15 regroupe les résultats obtenus en terme d'énergie d'impact et de pression de mise en forme et résume le protocole de mise en forme.

Poudre utilisée	Référence	Masse (g)	Protocole	Énergie d'impact (J)	Pression de mise en forme (MPa)
SM8-4L/P	Pièce A	20	Précompression de 60 MPa et impact	850	300
	Pièce B	70	Précompression de 60 MPa et impact	3000	460
	Pièce C	25	Précompression de 60 MPa	-	60
B15-4L/P	Pièce D	20	Précompression de 60 MPa et impact	1150	320
	Pièce E	70	Précompression de 60 MPa et impact	3000	400
	Pièce F	25	Précompression de 60 MPa	-	60

Tableau 15 : Conditions de mise en formes des pièces concaves par CGV.

Les pièces ainsi formées seront nommées « pièces mises à la forme », "fines" pour celles de 20 g et 25 g et "épaisses" pour celles de 70 g. Aucune pièce fine n'a été élaborée par usinage dans le cadre de cette étude.

3.2 Densité des pièces concaves mises à la forme

3.2.1 Densités locales.

Les pièces, précomprimées et impactées, sont déliantées et découpées en cinq parties comme illustré sur la Figure 49.

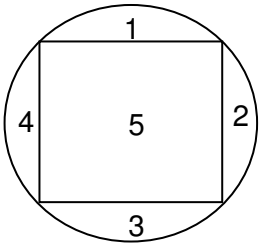


Figure 49 : Représentation schématique des zones découpées des pièces fines concaves.

La densité de ces différentes parties est mesurée par poussée d'Archimède et les résultats regroupés dans le Tableau 16. La moyenne des densités obtenues sur les 4 parties périphériques (d_1) a également été calculée. La pièce B (SM8-4L/P précomprimée et impactée) n'a pas été caractérisée.

		Densité déliantée ($\varphi_{Al_2O_3}$) (%)					
	Partie	(1)	(2)	(3)	(4)	d_1	(5)
Pièces fines précomprimées	Pièce C	46,0	47,1	46,6	46,9	46,7	51,7
	Pièce F	40,0	40,2	39,9	39,7	40,0	43,3
Pièces fines précomprimées et impactées	Pièce A	52,1	51,7	51,4	52,6	52,0	57,8
	Pièce D	48,4	48,4	47,9	48,0	48,2	54,6
Pièce épaisse précomprimée impactée	Pièce E	54,5	54,6	54,4	54,5	54,5	55,7

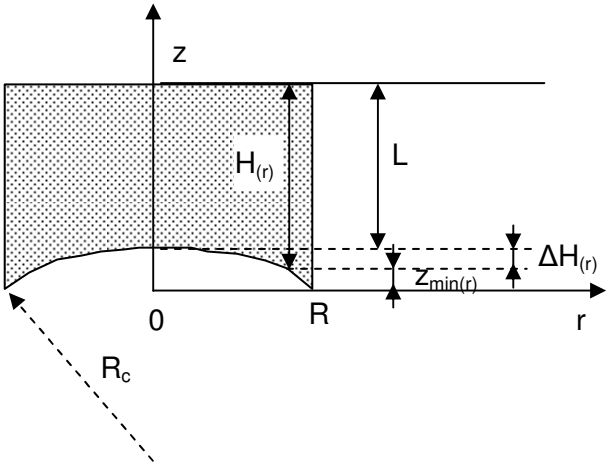
Tableau 16 : Densité des parties de pièces concaves fines précomprimées et mises en forme crues.

La différence moyenne de densité est de 4,3% entre le centre et la périphérie pour les pièces fines mise en forme par CGV. Cette différence n'est pas due à la vitesse de mise en forme mais à la géométrie du poinçon convexe comme le montrent les résultats obtenus sur les pièces précompactées « plus lentement ». Les différences de densité entre le centre et la périphérie de la pièce épaisse sont moindres que celles des pièces fines (1,2%). Il y a donc un effet de l'épaisseur initiale du tas de poudre sur la distribution de la densité dans la pièce, conformément au données de la littérature [52].

3.2.2 Modélisation géométrique de la compaction des pièces mises à la forme

3.2.2.1 Mise en équation

On propose un modèle qui vise à prédire la distribution de densité au sein de l'échantillon comprimé causée par une face concave. Ce modèle se base sur l'hypothèse que durant la compaction, les grains suivent tous un mouvement rectiligne suivant l'axe de symétrie Oz. La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques permettra d'évaluer la pertinence d'une telle hypothèse. La Figure 50 illustre le problème. L représente la hauteur centrale après compression (L_0 étant la hauteur centrale initiale), R_c le rayon de courbure (=88,98 mm), R le rayon de la matrice (25 mm), $H_{0(r)}$ la hauteur initiale de la poudre au point de coordonnée r (de coordonnées cartésiennes x et y telles que $r^2=x^2+y^2$), $H_{(r)}$ la hauteur après compression de la poudre au point de coordonnée r. La densité initiale avant compaction, notée d_0, est considérée comme uniforme dans l'empilement et donc indépendante de r.



$$\begin{cases} d_{(r)}=\dfrac{\dfrac{dm}{H_{(r)}.dS}}{\rho_{Al_2O_3}} \text{ : (Eq.31) densité d'une masse } dm \text{ de poudre dans une colonne de section } dS \\ \lambda_{(r)}=\dfrac{H_{0(r)}-H_{(r)}}{H_{0(r)}} \text{ : (Eq. 32) déformation relative} \end{cases}$$

Figure 50 : Schéma de la compaction de poudre dans une matrice avec poinçon convexe.

A tout instant :

$$\begin{cases} H_{(r)}=L+\Delta H_{(r)} \quad \text{(Eq.33)} \\ \Delta H_{(r)}=R_c-\sqrt{R_c^{\,2}-r^2}=R_c-\sqrt{R_c^{\,2}-(x^2+y^2)} \quad \text{(Eq.34)} \\ \Delta H_{\max}=\Delta H_{(r=R)}=R_c-\sqrt{R_c^{\,2}-R^2} \quad \text{(Eq.35)} \\ z_{\min(r)}=\Delta H_{\max}-\Delta H_{(r)}=\sqrt{R_c^{\,2}-r^2}-\sqrt{R_c^{\,2}-R^2} \quad \text{(Eq.36)} \end{cases}$$

Aux différents instants, on peut calculer la densité d'une colonne de section *d*S :

Etat initial : $d_0 = \dfrac{dm}{\dfrac{H_{0(r)}.dS}{\rho_{Al_2O_3}}}$ (Eq.37)

Etat quelconque : $d = \dfrac{dm}{\dfrac{H_{(r)}.dS}{\rho_{Al_2O_3}}}$ (Eq.38)

$\Rightarrow \dfrac{d_0}{d} = 1 - \varepsilon = \dfrac{H}{H_0}(r)$ donc $\boxed{d_{(r)} = d_0.\dfrac{L_0 + \Delta H_{(r)}}{L + \Delta H_{(r)}}}$ (Eq.39)

Les mesures expérimentales donnent la densité de morceaux volumiques de l'échantillon. On se propose de faire un calcul estimant dans un premier temps la densité moyenne de l'échantillon puis d'estimer dans un second temps la densité de la partie centrale de la pièce, de manière à en déduire la densité de la partie périphérique.

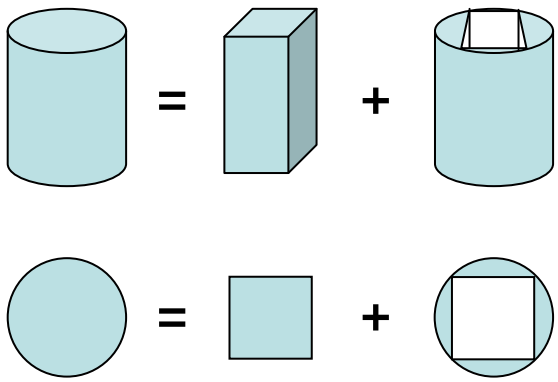


Figure 51 : vu de dessus et vue en relief de la découpe des pièces concaves.

On peut déterminer la densité moyenne ($\overline{d}$) de l'échantillon par l'intégrale triple ci-dessous :

$$\overline{d} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{R}\int_{z_{\min(r)}}^{\Delta H_{\max}+L} d_{(r)}.r.d\theta.dr.dz}{\int_0^{2\pi}\int_0^{R}\int_{z_{\min(r)}}^{\Delta H_{\max}+L} r.d\theta.dr.dz} \quad \text{(Eq.40)}$$

où $\int_0^{2\pi}\int_0^{R}\int_{z_{\min(r)}}^{\Delta H_{\max}+L} r.d\theta.dr.dz = \int_0^{R} 2\pi.\left[\Delta H_{\max} + L - z_{\min(r)}\right] r.dr = \int_0^{R} 2\pi.\left[\Delta H_{(r)} + L\right] r.dr$ est le volume total V de l'échantillon, d'où :

$$\bar{d}=\frac{\int_0^R 2\pi.d_{(r)}.\left[\Delta H_{(r)}+L\right]r.dr}{\int_0^R 2\pi.\left[\Delta H_{(r)}+L\right]r.dr} \quad \text{(Eq.41)}$$

A présent on effectue le même type de calcul pour évaluer la densité moyenne de la partie centrale d_s. On essaie de découper le plus grand carré possible dans la pièce de rayon R, ce qui donne un carré de côte $\frac{R\sqrt{2}}{2}$ en se basant sur la représentation de la Figure 52 :

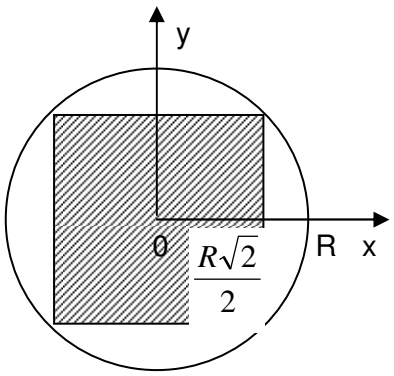
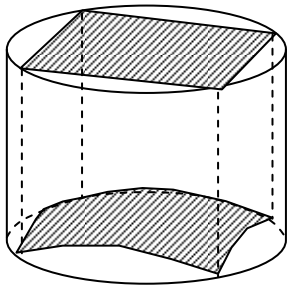


Figure 52 : Représentation de la zone centrale.



Face concave

$$x_{\max} = y_{\max} = \frac{R\sqrt{2}}{2}$$

On peut déduire $d_{(x,y)}$ de la même façon qu'on a déterminé $d_{(r)}$ dans le calcul de la densité moyenne et on peut calculer la densité moyenne de la partie centrale (d_5) *via* l'intégrale triple ci-dessous (on multiplie par 4 parce que l'intégration se fait sur un quart du volume considéré) :

$$d_s=\frac{\int_0^{x_{\max}}\int_0^{y_{\max}}\int_{z_{\min}}^{\Delta H_{\max}+L} d_{(x,y)}.4.dx.dy.dz}{\int_0^{x_{\max}}\int_0^{y_{\max}}\int_{z_{\min}}^{\Delta H_{\max}+L} 4.dx.dy.dz} \quad \text{(Eq.42)}$$

Après intégration sur z, on a :

$$d_s=\frac{\int_0^{x_{\max}}\int_0^{y_{\max}} 4.d_{(x,y)}.\left[L+\Delta H_{(x,y)}\right]dx.dy}{\int_0^{x_{\max}}\int_0^{y_{\max}} 4.\left[L+\Delta H_{(x,y)}\right]dx.dy}$$

(Eq.43) où $\int_0^{x_{\max}}\int_0^{y_{\max}} 4.\left[L+\Delta H_{(x,y)}\right]dx.dy$ est le volume de la partie centrale.

Il nous est à présent possible de calculer la densité moyenne de la partie périphérique (d_1) de volume $V_p=V-V_c$. Par conservation de la masse, on a $V.\overline{d}=V_c.d_s+V_p.d_1$ (Eq.44)

D'où $d_1=\frac{V.\overline{d}-V_c.d_s}{V-V_c}$ (Eq.45).

3.2.2.2 Application numérique

Expérimentalement, on a accès à la valeur de L des comprimés concave fins ou épais. Par ailleurs, connaissant la densité d_0 d'une poudre en vrac, on peut calculer L_0 à partir de la masse de poudre utilisée. Dans le Tableau 17, le rapport de la densité moyenne de la partie périphérique (d_1) et de la partie centrale (d_5) obtenu expérimentalement ($\frac{d_5}{d_1}$ exp) et *via* le modèle ($\frac{d_5}{d_1}$ théo) sont comparés.

On constate que le rapport $\frac{d_5}{d_1}$ est supérieur à l'unité dans tous les cas, ce qui signifie que le centre est plus dense que la périphérie. Par ailleurs, on constate que le rapport des densités obtenues *via* le modèle est différent est différent de celui obtenu expérimentalement ; en moyenne la différence entre le rapport théorique et expérimental est de 0,07. *Ceci tend à montrer que les mouvements de grains au cours d'une opération de compression ne sont pas uniquement verticaux, des grains du centre se déplacent vers la périphérie, suivant en cela la forme du poinçon inférieur convexe. L'inhomogénéité de densité tend à s'atténuer lorsque l'épaisseur initiale du comprimé augmente, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique.*

	Référence pièce	Rappel du protocole et de la masse	*L* (mm)	L_0 (mm)	d_0(%)	$\frac{d_5}{d_1}$ exp	$\frac{d_5}{d_1}$ théo
SM8-4L/P	Pièce A	Fine impactée (20 g)	2,73	9,55	21,7	1,11	1,24
	Pièce C	Fine précomprimée (25 g)	4,44	12,37	21,7	1,11	1,16
B15-4L/P	Pièce D	Fine impactée (20 g)	2,84	10,90	19,4	1,13	1,24
	Pièce E	Epaisse impactée (70 g)	12,95	42,52	19,4	1,02	1,08
	Pièce F	Fine précomprimée (25 g)	5,44	14,06	19,4	1,08	1,10

Tableau 17 : comparaison des données expérimentales et théoriques sur les rapports de densité au centre par rapport au bord d'un comprimé.

3.3 Mise en forme de pièces concaves épaisses avec une interface

Dans le but d'observer les phénomènes de réarrangement intervenant entre la périphérie et le centre d'une pièce concave épaisse, on procède à des essais consistant à impacter un tas de

poudre (SM8-4L/P ou B15-4L/P) scindé longitudinalement par une interface déformable. Dans un premier temps, 20 grammes de poudres sont versés dans la matrice, le tas est aplani et une feuille de papier de 50 mm de diamètre est déposée. Enfin, 50 autres grammes de poudre sont versés. Il y a alors 70 grammes de poudres dans la matrice qui sont compactés avec une énergie d'impact de 3000 joules (soit près de 440 MPa pour SM8-4L/P et 400 MPa pour B15-4L/P). Une fois le comprimé obtenu éjecté, il est possible de récupérer deux parties séparées par la feuille : une partie épaisse et donc une partie fine avec une face concave. La Figure 53 schématise le tas de poudre avant impact

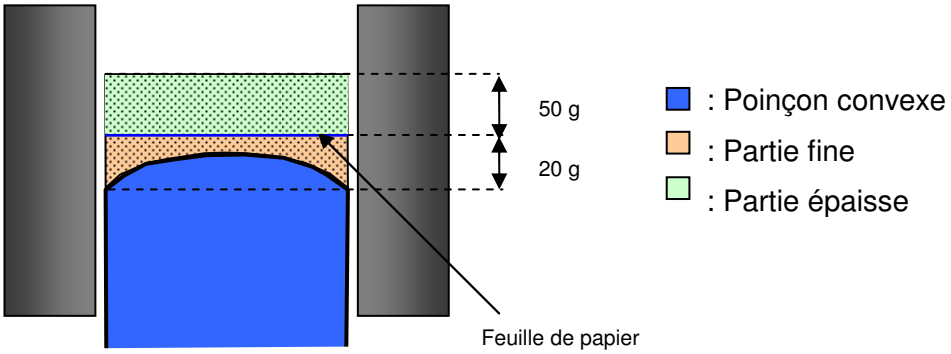


Figure 53 : schématisation de l'élaboration d'une pièce CGV avec séparation en papier.

Une pièce d'alumine SM8 et une pièce d'alumine B15 ont été élaborées. La mesure de l'épaisseur en différents points des deux parties de ces pièces, représentée sur la Figure 54, montre que la partie épaisse a une face arrière plane et une face concave et que la partie fine a une face convexe et une face concave.

La partie épaisse présente une concavité : il y a un accroissement de l'épaisseur à proximité de la bordure de l'échantillon, puis l'épaisseur diminue jusqu'au centre de la pièce, ce profil est qualifié de « profil en aile de mouette ». La partie fine, s'emboîte parfaitement sur la partie épaisse et la somme des épaisseurs mesurées aux même points du diamètre des deux parties permet de retrouver la forme qu'ont les pièces sans la séparation.

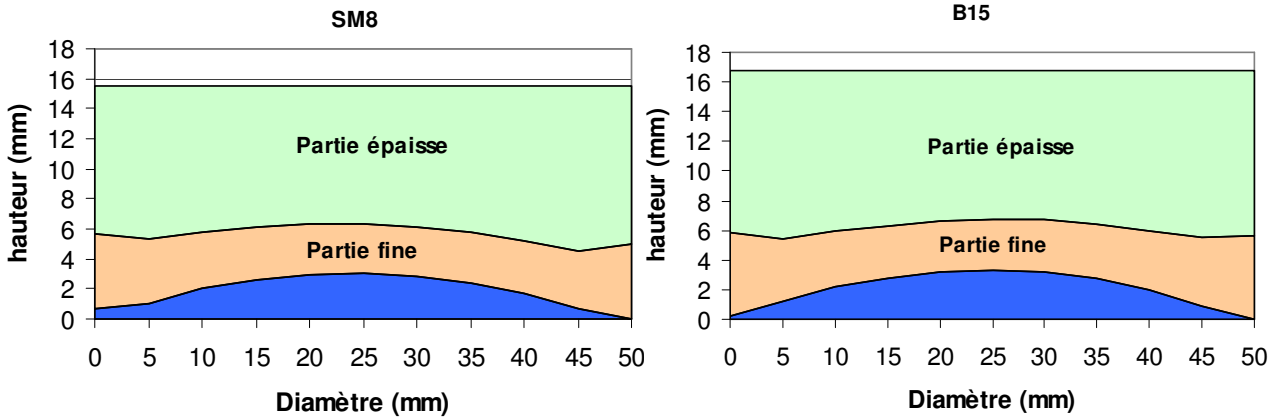
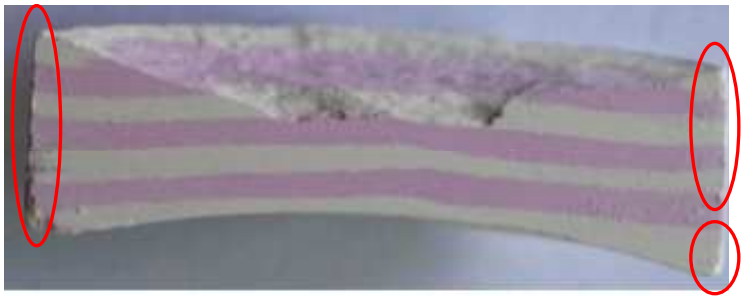


Figure 54 : épaisseur en différents points des parties épaisses et fines d'une pièce CGV élaborée avec le poinçon inférieur concave.

Le fait que la partie fine ait une face concave et une face convexe nous amène à penser que la forme du poinçon inférieur influe sur le réarrangement la poudre. Afin de confirmer ce phénomène,

un essai CGV est mené avec deux autres poudres d'alumine. L'une des poudres a été colorée de manière à se retrouver avec deux poudres identiques en granulométrie mais de couleur différente. Une quantité fixe de dix grammes de ces poudres est versée et aplanie (*via* un disque plat de 50 mm de diamètre fixé à une tige) en alternance dans la matrice de 50 mm, avec présence du poinçon inférieur convexe, de manière à former des strates horizontales. Une frappe CGV à 3000 joules est effectuée sur 70 grammes de poudre. Malgré un délaminage partiel, une coupe transversale de la pièce a pu être effectuée :

Densité moyenne : d_{moy}



Densité $d > d_{moy}$ (sur-densifié à cause des frottements grains-paroi

Densité $d < d_{moy}$

Figure 55 : coupe transversale de l'échantillon CGV avec alternance de couches colorée.

Le cliché de la Figure 55 montre que les strates se réarrangent suivant la forme du poinçon convexe. La forme de ces strates est similaire à ce qui a été observé avec les échantillons avec séparation. Il y a à la fois un effet du poinçon convexe qui fait que les strates se réarrangent suivant sa forme et un effet du bord de la matrice qui freine le déplacement de la poudre en périphérie. Ceci explique les accidents observés à 5 mm du bord des pastilles (Figure 54).

3.4 Synthèse de l'étude expérimentale

La mise en forme de pièces avec une face concave est possible avec des poudres céramiques adéquatement formulées. Néanmoins, plusieurs phénomènes ont été constatés :

- il existe des différences de densité entre le centre et la périphérie de l'échantillon d'autant plus grandes que la pièce est peu épaisse, ce phénomène n'est pas dû à la mise en forme mais à la géométrie du poinçon inférieur convexe,
- l'élaboration d'un comprimé scindé en une partie fine et une partie épaisse *via* une interface longitudinale déformable montre que les réarrangements granulaires sont directement influencés par la forme des poinçons ; la partie épaisse présente une face plane et une face concave tandis que la partie fine présente une face convexe et une face concave,
- des essais CGV ont été menés avec des poudres colorées déposées en strates horizontales ; la découpe transversale d'un comprimé montre que les strates s'incurvent suivant la forme du poinçon convexe.

Des phénomènes de réarrangement granulaires ayant lieu lors de l'élaboration de comprimé CGV avec présence d'un poinçon inférieur convexe ont pu être mis en évidence, mais leur origine n'est pas totalement comprise. Des simulations menées avec des logiciels d'élément finis ou d'éléments discrets pourraient apporter quelques éclaircissements.

4 Modélisation de la compaction.

Il est possible de modéliser l'évolution de la densité d'un compact en fonction de la contrainte appliquée. Ces modèles, anciens ou récents, sont succinctement décrits dans le paragraphe 3 du chapitre 1. Ils peuvent être empiriques et donner une bonne corrélation entre l'expérimentation et la théorie. Ils peuvent permettre une approche phénoménologique simplifiée, *via* divers coefficients ayant un sens physique, mais donnent une corrélation légèrement moins bonne. Nous comparerons les phénomènes mis en jeu entre la compression conventionnelle et la CGV *via* le modèle quasi-chimique de Lamy et Thomas [31].

Le test des différentes poudres lors d'une mise en forme CGV avec poinçon convexe a servi à la collecte de données concernant le déplacement du poinçon supérieur et de la contrainte de mise en forme. Les données ainsi collectées seront comparées à celles enregistrées au cours d'essais de compression conventionnels réalisés dans des conditions les plus proches possibles. La notion d'énergie spécifique stockée en CGV peut alors être abordée ainsi que la modélisation du phénomène de compression de poudre.

4.1 Elaboration des comprimés

Les échantillons CGV sont élaborés suivant le protocole décrit dans le paragraphe 2.3.1.2 du chapitre 2 pour la matrice de 50 mm de diamètre. Une énergie de frappe de 2940 Joules est effectuée sur 70 grammes de chacune des poudres industrielles. Les données sont enregistrées après la précompression.

En vue de la comparaison avec la CGV, des comprimés sont élaborés conventionnellement dans la matrice carbure de 20 mm en suivant le protocole de mise en forme des comprimés CGV en matrice de 50 mm (précompression à 60 MPa puis essais de compression jusqu'à une contrainte de mise en forme de 400 MPa). Toutes les données sont enregistrées mais celles de la précompression ne sont pas prises en compte.

En résumé, nous allons comparer le comportement de comprimés élaborés conventionnellement en matrice de 20 mm de diamètre, avec des comprimés CGV élaborés en matrice de 50 mm de diamètre avec présence du poinçon inférieur convexe. La raison est que les mesures pour les

courbes de compression en CGV n'étaient disponibles qu'avec cette configuration. Pour les essais conventionnels, la matrice de 20 mm est notre plus grande matrice permettant d'atteindre 400 MPa avec la presse instrumentée (et il n'y avait pas de poinçon convexe). De plus nous avons montré que l'effet du diamètre est négligeable en géométrie plane.

La Figure 56 illustre une compression conventionnelle obtenue par application d'une précompression de 60 MPa suivie d'un relâchement et d'une montée en pression jusqu'à 400 MPa.

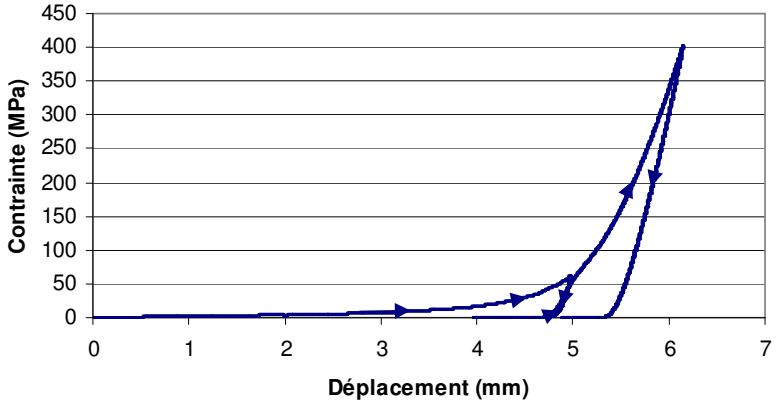


Figure 56 : exemple de courbe de contrainte en fonction du déplacement obtenue par une précompression de 60 MPa suivie d'une compression jusqu'à 400 MPa.

La courbe obtenue est continue malgré la précompression qui a changé l'état d'empilement initial de la poudre. Cette continuité nous permet de dire que les données prises en compte à partir de 60 MPa pour ce type d'essai sont équivalentes à celles obtenues sans précompression. Les deux types de compression (avec ou sans précompression) sont donc comparables.

4.1.1 Densités des comprimés

La densité globale ($\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$) et la densité après déliantage ($\varphi_{Al_2O_3}$) des pièces CGV et conventionnelles sont comparées respectivement sur la Figure 57 et la Figure 58.

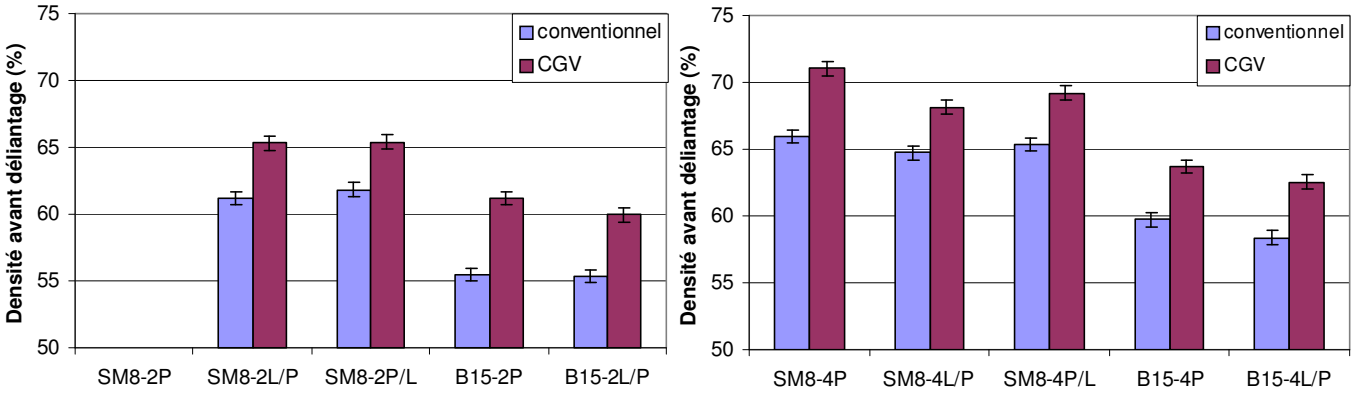


Figure 57 : densité globale ($\varphi_{Al2O3}+\varphi_{A.O.}$) des comprimés conventionnels et CGV

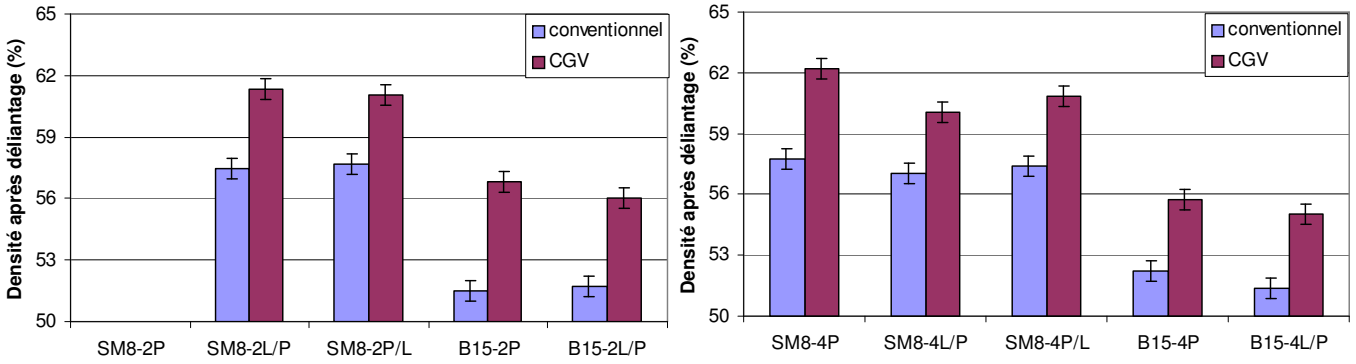


Figure 58 : densité après déliantage (φ_{Al2O3}) des comprimés conventionnels et CGV.

Les pièces élaborées avec la poudre SM8-2P n'ont pas été analysées en raison de leur friabilité totale en CGV et de leur délaminage en pressage conventionnel.

Les comprimés CGV sont 7% plus denses que les comprimés conventionnels pour les raisons décrites dans le paragraphe 2.2.3.3 de ce chapitre.

Les effets de la nature des ajouts organiques (malléables ou rigides) et de la taille des cristallites sur la densité des comprimés sont identiques à ceux constatés dans le paragraphe 2.1.3.4..

Dans le cas des échantillons déliantés, l'augmentation du taux d'ajouts organiques provoque une diminution de la densité. Par contre, la densité globale ($\varphi_{Al_2O_3} + \varphi_{AO}$) des échantillons augmente avec une plus grande quantité d'ajouts organiques. La prise en compte d'une plus grande quantité d'ajouts organique provoque une diminution de la densité théorique de la poudre. Les comprimés ayant une masse et un volume relativement voisins, le fait de diviser par une densité théorique plus basse augmente la densité globale du comprimé ; le résultat obtenu est alors moins surprenant.

4.1.2 Etude énergétique

La Figure 59 regroupe les résultats obtenus en matière d'énergie spécifique stockée à 400 MPa pour les essais conventionnels et CGV.

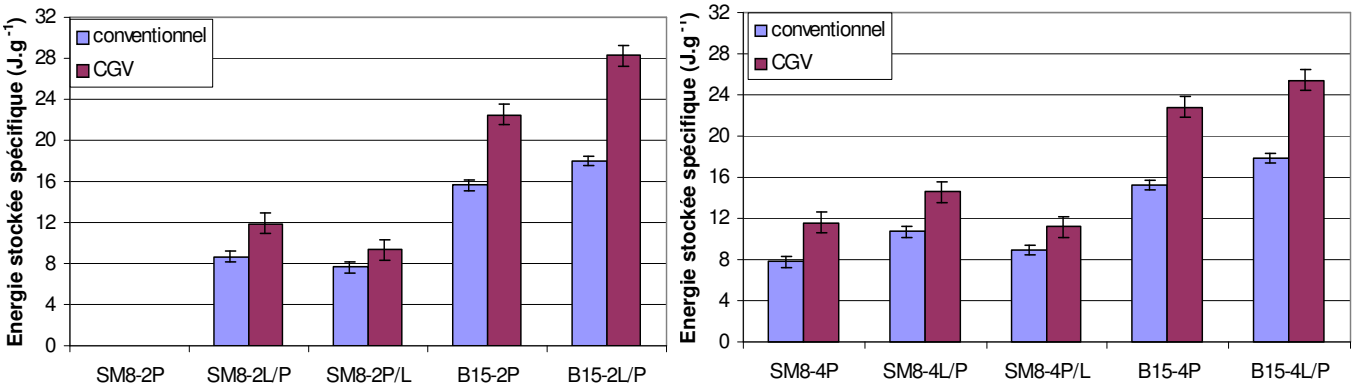


Figure 59 : énergie stockée spécifique à 400 MPa pour chacune des poudres et des méthodes de mise en forme.

L'énergie stockée spécifique d'une poudre augmente lorsque :

- le taux d'ajouts organiques augmente,
- le ratio liant/plastifiant augmente,
- la taille des cristallites diminue (mais dans le cas de l'alumine B15, l'augmentation du taux d'ajouts organiques est sans effet sur la capacité de stockage énergétique).

L'énergie stockée en CGV est supérieure de 30% à celle obtenue conventionnellement, ce qui laisse supposer que les comprimés CGV peuvent être plus résistants que leur homologue conventionnel si on se réfère à la Figure 33.

La Figure 60 regroupe les pics de contrainte principaux obtenus en CGV.

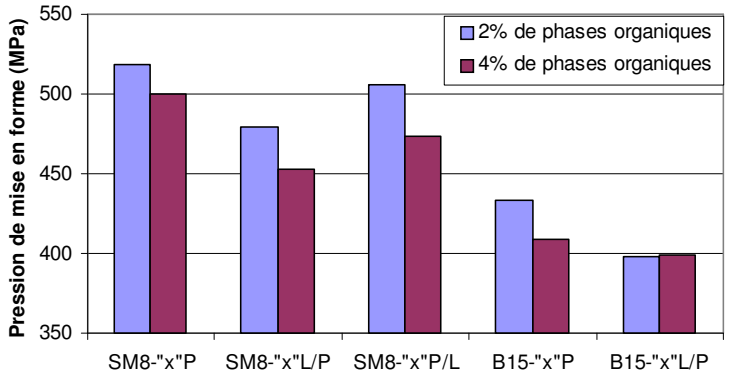


Figure 60 : pic de contrainte principal des poudres d'alumine testées en CGV.

Les remarques faites dans le paragraphe 2.2.3.2 de ce chapitre peuvent être reprises.

Si on reporte le pic de contrainte obtenu en fonction de l'énergie stockée spécifique à 400 MPa des comprimés CGV, on obtient la Figure 61 :

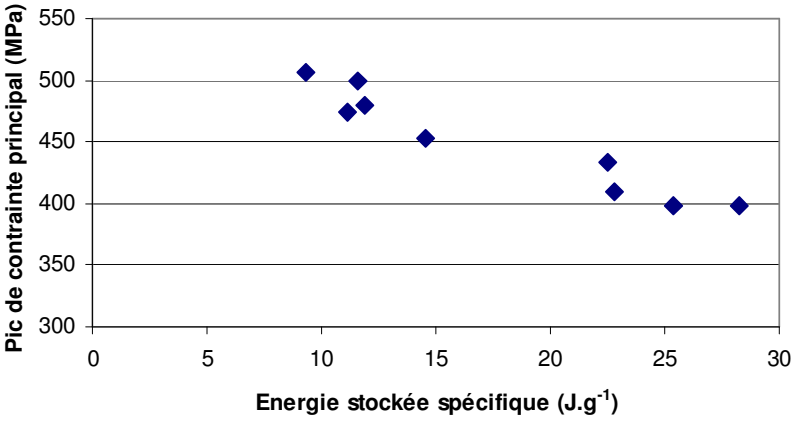


Figure 61 : Évolution du pic de contrainte principal en fonction de l'énergie stockée à 400 MPa.

Ainsi, augmenter la capacité de stockage énergétique de la poudre à une contrainte donnée contribue à diminuer la valeur du pic de contrainte obtenu au cours d'essais CGV.

4.2 Approche phénoménologique : application du modèle quasi-chimique [31]

4.2.1 Détails concernant le modèle quasi-chimique

Le principe de ce modèle décrit dans le paragraphe 3 du chapitre 1, est d'assimiler le réarrangement granulaire au cours d'une opération de compression à une réaction chimique du premier ordre avec élimination des lacunes.

Avant toute application de force, le système comporte N_0 particules élémentaires de volume V_M. On prend en compte les lacunes élémentaires externes (symbolisée l_e) et internes (symbolisée l_i) des particules. Le volume de ces lacunes élémentaires est v_m. On suppose que chaque particule élémentaire a un nombre y de lacunes élémentaire internes, donc $l_{e0}=y.N_0$ (Eq.46), et on peut associer un nombre z de lacunes externes à chaque particule élémentaire, donc $l_{i0}=z.N_0$ (Eq.47).

Le nombre de particules et de lacunes varie en fonction de la pression et suivant les quatre étapes de la compression : la première réorganisation (symbolisée R_1), puis la fragmentation (symbolisée F), la seconde réorganisation (symbolisée R_2) et la déformation plastique (symbolisée C) qui se déroulent en parallèle après la première réorganisation. Une variation de porosité $d\varepsilon$ est associable à chacune de ces étapes. On calcule donc la variation de la porosité totale au cours de la compression par :

$$d\varepsilon_{total}=d\varepsilon_{R_1}+d\varepsilon_F+d\varepsilon_{R_2}+d\varepsilon_C \quad \text{(Eq.48)}$$

$$\varepsilon_{fin}-\varepsilon_0=\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{fin}} d\varepsilon_{total}=\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_1} d\varepsilon_{R_1}+\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_{total}} d\varepsilon_F+d\varepsilon_{R_2}+d\varepsilon_C \quad \text{(Eq.49)}$$

ε_0 désigne la porosité relative initiale du matériau pulvérulent, ε_1 est la porosité relative du matériau en cours de compression après la première réorganisation et ε_{fin} désigne la porosité relative finale du matériau.

- la première étape consiste en l'élimination des lacunes interparticulaires l_e par réorganisation (étape de tassement). On modélise cette étape par une réaction chimique du premier ordre :

  $$dl_e=-k_{R_1}.l_e.dP \quad \text{(Eq.50)}$$

  où k_{R_1} est le coefficient de réorganisation primaire

- la fragmentation conduit à l'apparition d'une deuxième classe de particules, on note N le nombre de grosses particules et n le nombre de petites particules. Pour chaque particule fragmentée, un nombre x de petites particules n sont libérées et y lacunes internes de la

particule initiale sont transformées en lacunes externes ; on calcule donc la variation du nombre de particules N éliminées et du nombre de particules n crées ainsi que la variation des lacunes élémentaires externes et internes suivant un coefficient k_F :

$dN = -k_F.N.dP$ (Eq.51)

$dn = k_F.x.N.dP$ (Eq.52)

$dl_i = -k_F.y.N.dP$ (Eq.53)

$dl_e = k_F.y.N.dP$ (Eq.54)

- la seconde réorganisation consiste en l'élimination des nouvelles lacunes interparticulaires. La variation du nombre de lacune externe se calcule par :

  $dl_e = -k_{R_2}.l_e.dP$ (Eq.55)

  où k_{R_2} est le coefficient de réorganisation secondaire.

- la déformation plastique intervient lorsqu'une réorganisation n'est plus possible : des ponts entre particules se forment *via* le rapprochement de leur surface et la création de ces ponts peut se modéliser par une réaction d'absorption de matière (coefficient k_{CN} pour les grosses particules et k_{cn} pour les petites particules). Cette absorption s'accompagne également d'une variation du nombre de lacunes externes suivant un coefficient k_{Cl}. Les nouvelles variations s'écrivent donc :

  $dN = -k_{CN}.N.dP$ (Eq.56)

  $dn = -k_n.n.dP$ (Eq.57)

  $dl_e = -k_{Cl}.l_e.dP$ (Eq.58)

Pour simplifier l'expression des équations, on considère non pas la porosité ε, mais le rapport $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$. On a :

$$\frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0} = \frac{(l_{e_0} + yN_0).v_m}{N_0.V_M} \quad \text{(Eq.59)}$$

et $$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = \frac{(l_e + y.N).v_m}{N_0.V_M} \quad \text{(Eq.60)}$$

Le rapport de ces deux grandeurs élimine certains termes, on obtient :

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}.\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0} = \frac{l_e + y.N}{l_{e_0} + y.N_0} \quad \text{(Eq.61).}$$

En considérant que seules les étapes de réorganisation (R_1 et R_2) et de déformations plastiques permettent l'élimination de la porosité, on a :

$$\frac{d\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)}{\frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}}=\frac{dl_e}{l_{e_0}+y.N_0}+y.\frac{dN}{l_{e_0}+y.N_0} \Longleftrightarrow \frac{d\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)}{\frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}}=\frac{(k_{R_1}+k_{R_2}+k_{C_l}).l_e.dP}{l_{e_0}+y.N_0}-y.\frac{k_{C_N}.N.dP}{l_{e_0}+y.N_0} \quad \text{(Eq.62)}$$

L'intégration de l'équation (Eq.61) donne la formule du modèle de Lamy et Thomas (Eq.9) avec $\psi=k_{R_1}+k_{R_2}+k_{C_l}$ et $\varphi=\frac{y}{z+y}=\frac{\varepsilon_{i0}}{\varepsilon_{e0}+\varepsilon_{i0}}$.

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}=\frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}\left[\frac{\varphi}{k_f+k_{CN}}\left(k_{CN}+\frac{k_f.\psi}{\psi-k_f-k_{CN}}\right).e^{-(k_f+k_{CN}).P}+\left(1-\varphi-\frac{k_f.\varphi}{\psi-k_f-k_{CN}}\right).e^{-\psi.P}\right] \quad \text{(Eq.9).}$$

4.2.2 Calcul des coefficients

Le modèle quasi-chimique de Lamy et Thomas sera utilisé dans le cadre de cette étude et testé pour quantifier l'importance relative des phénomènes en jeu lors de la compression et d'identifier les principales différences entre la CGV et compression conventionnelle. Pour cela, les coefficients sont ajustés de manière à minimiser l'écart entre densités expérimentale et théorique du modèle. La présence des ajouts organiques dans la poudre au moment de la compression nous oblige à raisonner à partir des densités globales ($\varphi_{Al_2O_3}+\varphi_{AO}$).

Les données sont traitées par le tableur Excel. Le détail concernant le calcul des coefficients du modèle quasi-chimique est donné en annexe 5.

4.2.3 Etude de sensibilité

Les figures 62, 63 et 64 montrent la sensibilité du modèle pour les différents paramètres. Le cas de référence est la poudre SM8-4L/P pressée à 400 MPa. Les coefficients prennent alors les valeurs suivantes : φ=0,312 ; ψ=0,11 et la somme k_f+k_{CN}=0,0013.

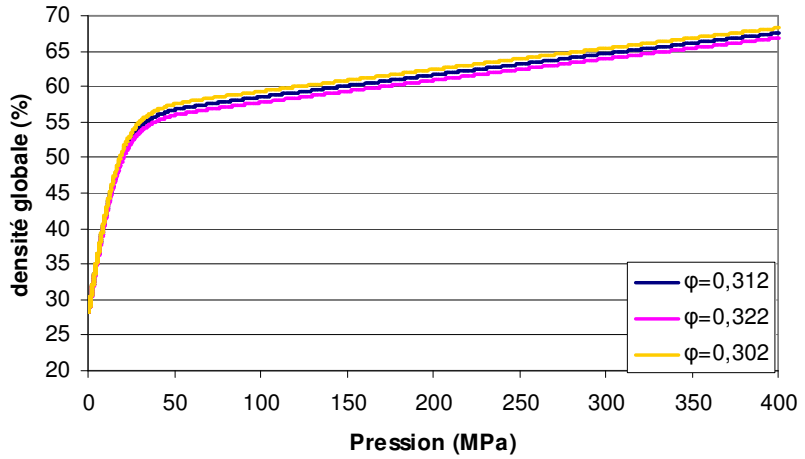


Figure 62 : Sensibilité du paramètre φ sur la densité globale ($\varphi_{Al2O3}+\varphi_{A.O.}$).

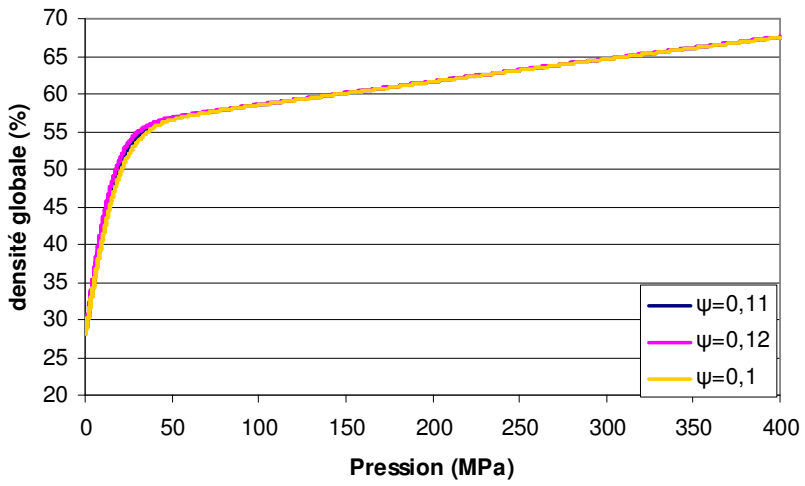


Figure 63 : Sensibilité du paramètre ψ sur la densité globale ($\varphi_{Al2O3}+\varphi_{A.O.}$).

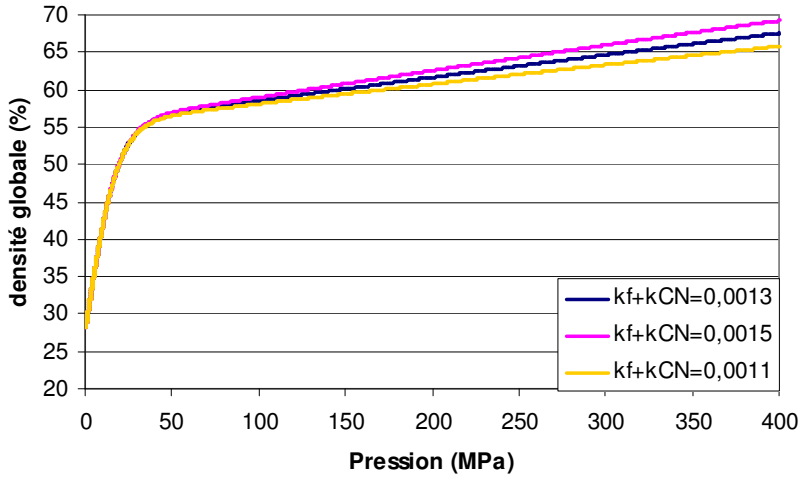


Figure 64 : Sensibilité du paramètre k_f+k_{CN} sur la densité globale ($\varphi_{Al2O3}+\varphi_{A.O.}$).

Le paramètre ψ a surtout une incidence au début de la mise en forme (pression inférieure à 100 MPa), ce qui explique les différences observées suivant que l'échantillon ait été précomprimé ou non.

Au-delà de cette pression les autres paramètres influent de façon plus prononcée sur l'évolution de la densité.

4.2.4 Résultats et interprétations sur le pressage conventionnel

Le modèle quasi-chimique a été utilisé pour analyser les deux types d'essais de compression conventionnelle après avoir retiré le comportement de la matrice *via* l'équation 10 :

- soit à partir des données des essais sans précompression et on fait correspondre l'expérience et la théorie de 0 à 400 MPa,

- soit à partir des valeurs obtenues après précompression et on fait correspondre l'expérience et la théorie de 60 MPa à 400 MPa en imposant la valeur de la porosité initiale des poudres non tassées (ε_0) obtenue avant l'essai.

La Figure 65 illustre les courbes de densité globale ($\varphi_{Al_2O_3} + \varphi_{A.O.}$) en fonction de la pression obtenues expérimentalement et à partir du modèle quasi-chimique pour la poudre SM8-4L/P.

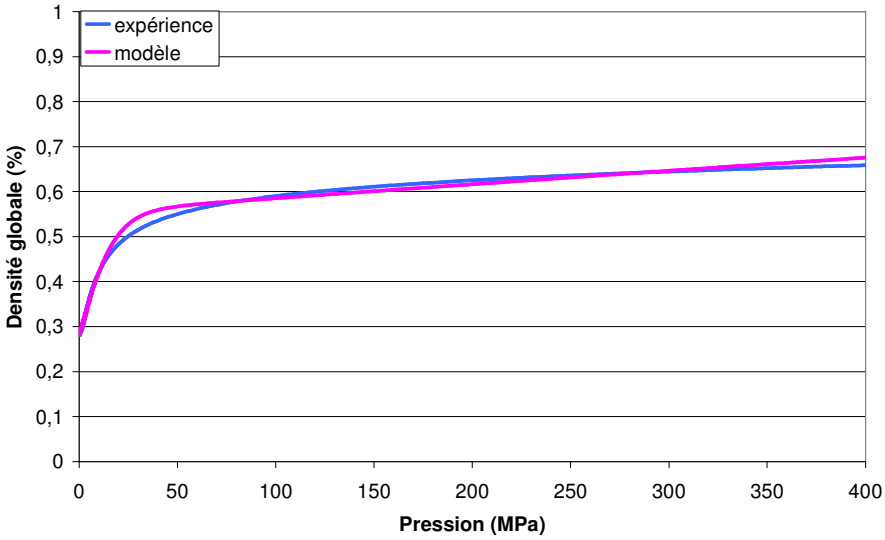


Figure 65 : Courbes de densité globale ($\varphi_{Al_2O_3} + \varphi_{A.O.}$) en fonction de la pression pour la poudre SM8-4L/P, comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe du modèle quasi-chimique.

Les courbes expérimentales et théoriques sont relativement proches, le coefficient de détermination (R^2) est de l'ordre de 0,997. Le modèle surévalue de 2% la densité globale du comprimé pour une pression de mise en forme comprise entre 20 et 70 MPa et de 1% à 400 MPa. Ces différences retrouvées pour l'ensemble des courbes de compression conventionnelle sont négligeables à nos yeux.

Le Tableau 18 regroupe les résultats obtenus au cours des différents essais conventionnels avec le modèle quasi-chimique appliqué à l'ensemble des poudres.

Les coefficients k_f et k_{CN} ont des valeurs de l'ordre de 10^{-3} MPa^{-1} tandis que ψ est de l'ordre de 10^{-1} MPa^{-1}. Par ailleurs φ est de l'ordre de 0,3. En considérant que k_f et k_{CN} sont négligeables devant ψ, on peut simplifier l'équation de Lamy et Thomas (Eq.9) qui devient alors : $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}\left[\varphi . e^{-(k_f + k_{CN})P} + (1-\varphi) . e^{-\psi P}\right]$ (Eq.62).

Pour les poudres étudiées, le modèle quasi-chimique repose donc sur trois paramètres indépendants φ, ψ et la somme $k = k_f + k_{CN}$.

	Essai sans précompression					Essais avec précompression				
	SM8-2P	SM8-2L/P	SM8-2P/L	B15-2P	B15-2L/P	SM8-2P	SM8-2L/P	SM8-2P/L	B15-2P	B15-2L/P
ε_0	0,646	0,728	0,726	0,714	0,772	-	0,731	0,738	0,723	0,771
φ	0,435	0,316	0,305	0,480	0,394	-	0,275	0,258	0,403	0,312
k	$7{,}74.10^{-4}$	$1{,}03.10^{-3}$	$1{,}00.10^{-3}$	$1{,}44.10^{-3}$	$1{,}90.10^{-3}$	-	$6{,}92.10^{-4}$	$6{,}50.10^{-4}$	$9{,}83.10^{-4}$	$1{,}11.10^{-3}$
Ψ	0,379	0,184	0,296	0,303	0,217	-	0,055	0,062	0,049	0,047
R^2	0,982	0,994	0,992	0,987	0,993	-	0,974	0,978	0,984	0,989
	SM8-4P	SM8-4L/P	SM8-4P/L	B15-4P	B15-4L/P	SM8-4P	SM8-4L/P	SM8-4P/L	B15-4P	B15-4L/P
ε_0	0,640	0,719	0,713	0,692	0,751	0,643	0,723	0,713	0,695	0,754
φ	0,373	0,312	0,292	0,467	0,386	0,348	0,266	0,273	0,377	0,308
k	$1{,}19.10^{-3}$	$1{,}29.10^{-3}$	$1{,}11.10^{-3}$	$1{,}64.10^{-3}$	$1{,}75.10^{-3}$	$7{,}66.10^{-4}$	$8{,}55.10^{-4}$	$8{,}81.10^{-4}$	$1{,}01.10^{-3}$	$1{,}09.10^{-3}$
Ψ	0,188	0,108	0,174	0,206	0,105	0,055	0,045	0,068	0,037	0,041
R^2	0,988	0,997	0,993	0,987	0,996	0,980	0,985	0,978	0,988	0,974

Tableau 18 : comparaison des coefficients de Lamy (k et Ψ en MPa^{-1}, autres valeurs sans dimension) obtenus en pressage conventionnel avec et sans précompression pour les différentes poudres.

Le coefficient de porosité φ a une valeur importante si la poudre est fine (cas de l'alumine B15), laissant supposer une porosité intraparticulaire plus forte par rapport à l'alumine SM8 identiquement formulée. Si l'ajout organique est un plastifiant seul, la porosité interparticulaire est moindre par rapport à une formulation comportant un mélange liant / plastifiant. La valeur de ce coefficient est amoindrie si la poudre est précomprimée car il y a eu élimination de lacune.

Dans le cas des essais sans précompression, la valeur de la somme k est plus faible quand la formulation organique est composée d'un plastifiant seul (par rapport à un mélange liant/plastifiant) et quelle que soit la poudre d'alumine. Cette somme a une valeur plus importante pour l'alumine B15 par rapport à l'alumine SM8 formulée identiquement. Par ailleurs, le fait d'augmenter la quantité d'ajout augmente la valeur de la somme k dans la mesure car cela augmente l'aptitude à créer des ponts entre les granules.

La valeur de la somme k obtenue au cours des essais avec précompression est moins importante que celle obtenue au cours des essais sans précompression. Nous pensons que les déformations plastiques ont moins d'ampleur car après une précompression, des contacts entre granules étant déjà formés, il s'en crée moins au cours de la seconde compression.

Sans précompression, le coefficient de réorganisation (ψ) a une valeur plus importante si l'ajout organique considéré est plastique. Ceci est certainement dû au fait que ces ajouts malléables ne gênent pas le réarrangement des grains par rapport à des formulations comportant un liant rigide (la formulation de type P/L est plus souple que celle de type L/P). L'augmentation de la quantité

d'ajouts organiques dans la poudre se traduit par une diminution du coefficient de réorganisation, les grains étant certainement plus gênés dans leur déplacement par la plus grande présence des phases organiques.

Dans le cas des poudres précomprimées, le coefficient de réorganisation a une valeur moindre par rapport à celui des poudres non précomprimées. Le coefficient de réorganisation intervient surtout lors du début de la montée en pression ; son influence s'amoindrit au fur et à mesure de la montée en pression mais les phénomènes de réorganisation de la poudre peuvent encore intervenir. On retrouve certaines tendances constatées dans le cas des essais sans précompression.

Avec ou sans précompression, le modèle quasi-chimique donne des coefficients qui ont un ordre de grandeur voisin, les valeurs données dans le Tableau 18 ont donc une réelle signification. Il est donc possible d'exploiter ces coefficients pour des poudres précomprimées suivies de compaction conventionnelles ou CGV.

4.2.5 Observation de faciès de rupture

La somme k ne permet pas de faire une distinction entre les phénomènes de fragmentation ou de déformation plastique. La poudre SM8-4L/P a été utilisée pour former conventionnellement trois échantillons à 20, 50 et 400 MPa. Ces échantillons sont rompus afin d'observer un faciès de rupture sur chacun d'entre eux. Ces faciès sont illustrés sur la Figure 66.

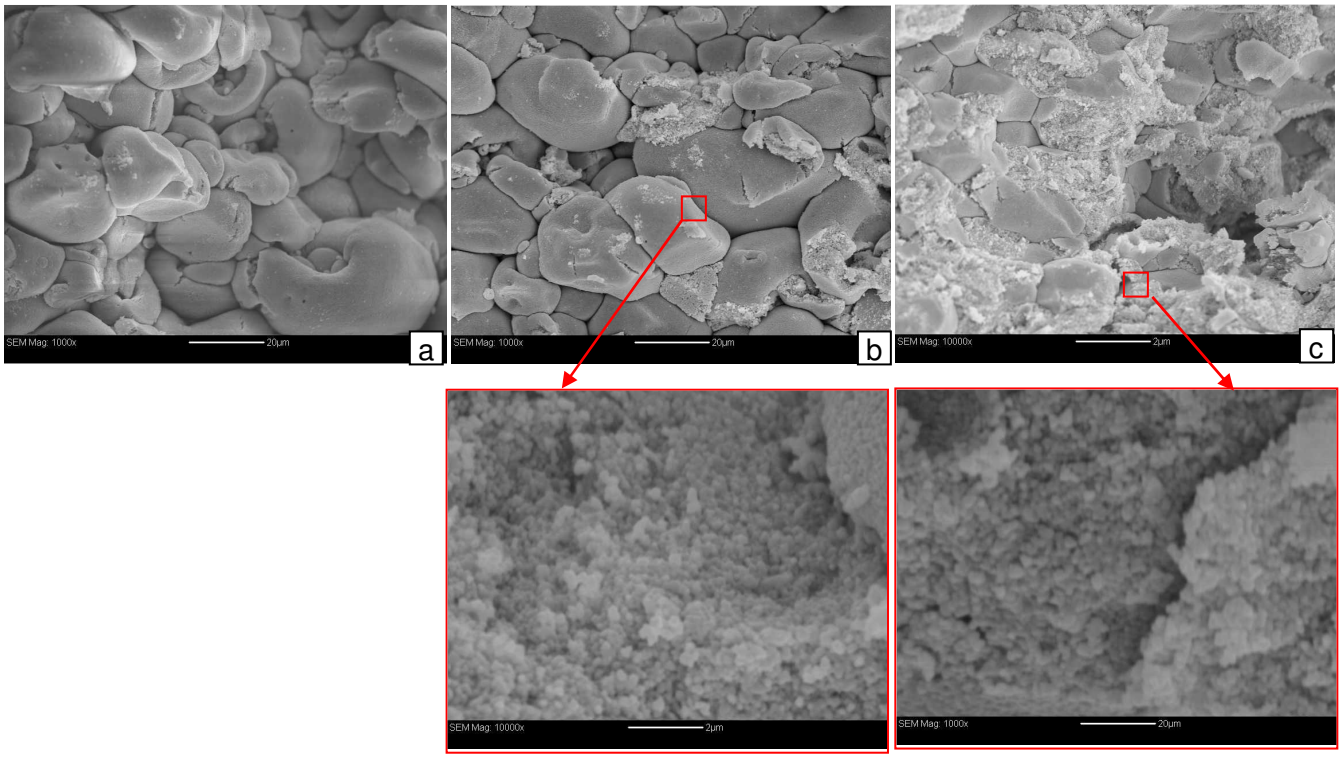


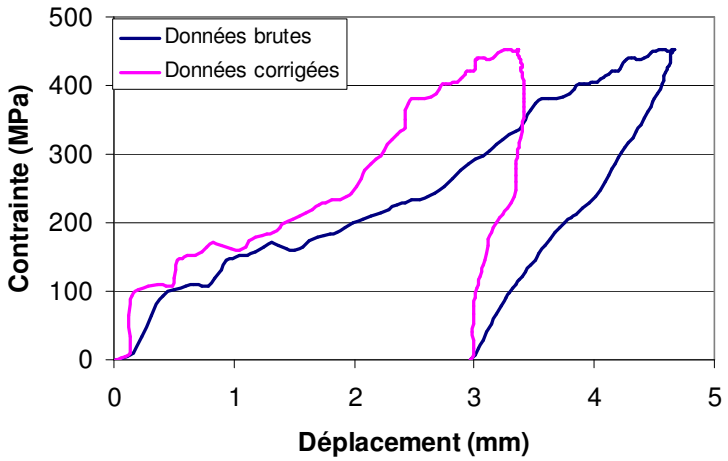
Figure 66 : faciès de rupture d'un comprimé élaboré conventionnellement à partir de la poudre SM8-4L/P (a) à 20 MPa, (b) à 50 MPa, (c) à 400 MPa.

Ces clichés montrent que les granules d'atomisation se déforment plastiquement sous l'effet de la contrainte. En revanche aucune rupture n'est décelable à l'échelle du granule. Les grains céramiques, quant à eux, ne se sont ni déformés plastiquement ni fragmentés. Cette observation visuelle de l'absence de fragmentation est en accord avec les mesures de surfaces spécifiques (Tableau 12). On peut donc en déduire que k_f est très inférieur à k_{CN} et donc que la somme k représente majoritairement le coefficient de déformation plastique k_{CN}.

4.2.6 Comparaison de la CGV et du pressage conventionnel par le modèle quasi-chimique.

4.2.6.1 Corrections des données

La comparaison porte cette fois sur le pressage conventionnel et CGV de poudres précomprimées à 60 MPa et en imposant la valeur de ε_0 obtenue sans précompression. Toutefois, un essai CGV à vide n'a pas pu être réalisé avec la matrice de 50 mm. En se basant sur la partie du relâchement de pression des courbes de compression CGV, les coefficients correctifs pour l'équation 10 ont été déterminés arbitrairement de sorte que cette partie soit quasiment verticale pour l'ensemble des courbes CGV conformément à la forme de la courbe de la Figure 26. La Figure 67 montre les coefficients correcteurs utilisés pour l'équation 10 et un exemple de courbe CGV obtenue avec la poudre SM8-4L/P avec et sans correction.



Coefficients correcteurs :

a = 2,5.10^{-3} (MPa^{-1})

b = 0

c = 0

e = 0

f = 0

g = 1

Figure 67 : exemple de courbe de contrainte en fonction du déplacement CGV brute et corrigée.

4.2.6.2 Résultats et interprétations

Les coefficients du modèle quasi-chimique sont calculés en imposant la valeur de porosité initiale sans précompression aux échantillons CGV et conventionnels. Les résultats obtenus

figurent dans le Tableau 19. Les remarques porteront essentiellement sur les résultats obtenus en CGV, les résultats conventionnels étant montrés à titre indicatif.

	Conventionnel					CGV				
	SM8-2P	SM8-2L/P	SM8-2P/L	B15-2P	B15-2L/P	SM8-2P	SM8-2L/P	SM8-2P/L	B15-2P	B15-2L/P
ε_0	-	0,731	0,738	0,723	0,771	-	0,759	0,758	0,742	0,794
φ	-	0,275	0,258	0,403	0,312	-	0,291	0,277	0,392	0,378
k	-	$6{,}92.10^{-4}$	$6{,}50.10^{-4}$	$9{,}83.10^{-4}$	$1{,}11.10^{-3}$	-	$1{,}15.10^{-3}$	$1{,}19.10^{-3}$	$1{,}44.10^{-3}$	$1{,}99.10^{-3}$
ψ	-	0,055	0,062	0,049	0,047	-	0,062	0,107	0,062	0,134
R^2	-	0,974	0,978	0,984	0,989	-	0,973	0,986	0,996	0,991
	SM8-4P	SM8-4L/P	SM8-4P/L	B15-4P	B15-4L/P	SM8-4P	SM8-4L/P	SM8-4P/L	B15-4P	B15-4L/P
ε_0	0,643	0,723	0,713	0,695	0,754	0,694	0,752	0,750	0,725	0,779
φ	0,348	0,266	0,273	0,377	0,308	0,369	0,280	0,285	0,411	0,320
k	$7{,}66.10^{-4}$	$8{,}55.10^{-4}$	$8{,}81.10^{-4}$	$1{,}01.10^{-3}$	$1{,}09.10^{-3}$	$1{,}74.10^{-3}$	$1{,}49.10^{-3}$	$1{,}58.10^{-3}$	$1{,}94.10^{-3}$	$1{,}90.10^{-3}$
Ψ	0,055	0,045	0,068	0,037	0,041	0,173	0,153	0,202	0,244	0,153
R^2	0,980	0,985	0,978	0,988	0,974	0,985	0,980	0,966	0,990	0,992

Tableau 19 : valeurs des coefficients de Lamy obtenus pour les différents échantillons (k et ψ en MPa^{-1} ,autres valeurs sans dimension) en pressage CGV et conventionnel avec précompression.

Le coefficient φ des échantillons CGV est, en moyenne, supérieur de 5% à celui de leur homologue conventionnel précomprimé. Ceci est certainement dû à un effet de matrice différent entre les deux méthodes de mise en forme. Les effets de paroi augmentent localement la porosité ε_0 autour des bords du récipient (Ø = 20 mm en conventionnel, Ø = 50 mm en CGV) : on considère que les effets de matrice agissent jusqu'à une distance équivalente à 5 diamètres de granule. Cet effet a donc, globalement, moins d'impact pour les échantillons CGV et la porosité interparticulaire s'en retrouve abaissée.

La somme k obtenue pour les échantillons CGV est supérieure de 60% en moyenne à celle obtenue pour les échantillons conventionnels ce qui est à l'origine de la meilleure densité des comprimés CGV. En effet si on remplace les valeurs de k_f et k_{CN} obtenues avec les échantillons conventionnels par celles obtenues avec les échantillons CGV, la courbe théorique indique une meilleure capacité à la densification en minimisant la valeur de ε pour des pressions élevées. Ceci implique que la CGV favorise la déformation et la création de ponts entre granules d'alumine en raison de la violence de l'impact. Par ailleurs, la rigidité de la phase organique sur ce paramètre est défavorable dans le cas de l'alumine SM8 et plutôt favorable dans le cas de l'alumine B15. L'augmentation de la quantité d'ajout organique donne des valeurs plus importantes à ce paramètre.

En ce qui concerne le coefficient de réorganisation (ψ), il est globalement plus élevé en CGV qu'en conventionnel pour une poudre donnée. Donc, même après une précompression, la réorganisation de la poudre se fait plus facilement en CGV. L'augmentation de la quantité d'ajouts organiques a une influence importante puisque le coefficient de réorganisation a une valeur 4 fois plus élevée que l'équivalent conventionnel. Ainsi, la CGV favorise la réorganisation d'une poudre à la condition que les ajouts organiques soient en quantité suffisante.

Il a été évoqué dans le paragraphe 2.2.3.4 de ce chapitre que les comprimés ayant 4% en masse d'ajouts organiques formés par CGV ont une distribution de taille des pores décalée vers les diamètres de pores plus petits que les comprimés élaborés conventionnellement. Ceci est attribué au fait que la poudre s'est mieux réorganisée et que les granules se sont mieux déformés. L'échauffement du comprimé, que nous attribuons aux phénomènes de friction [23], [26], provoque un ramollissement de la phase organique [51] qui peut alors mieux se déformer et donc favoriser le réarrangement granulaire.

A partir des coefficients obtenus avec le modèle quasi-chimique, il est possible de tracer la densité globale en fonction de la pression de mise en forme. La Figure 68 est une comparaison de ces courbes théoriques avec les données CGV et conventionnelles de la poudre SM8-4L/P, avec présence de quelques points expérimentaux pour juger de la précision du modèle.

En début de compaction, la CGV permet une meilleure compacité du comprimé par rapport au pressage conventionnel, mais au-delà de 60 MPa environ, la tendance s'inverse. Cependant, le prolongement des trajectoires des courbes théoriques montre que les comprimés CGV sont à nouveau plus denses dès le dépassement d'une certaine pression de mise en forme (300 MPa pour le cas présenté).

Cette observation présente des similitudes intéressantes avec ce qui a été remarqué dans la Figure 41. On a vu, dans le cas de la poudre ayant 2,5% de PVA, que les échantillons CGV sont plus denses que leur homologue conventionnel au-delà d'une pression de mise en forme de 546 MPa. Les résultats du modèle sont en accord avec ces faits expérimentaux.

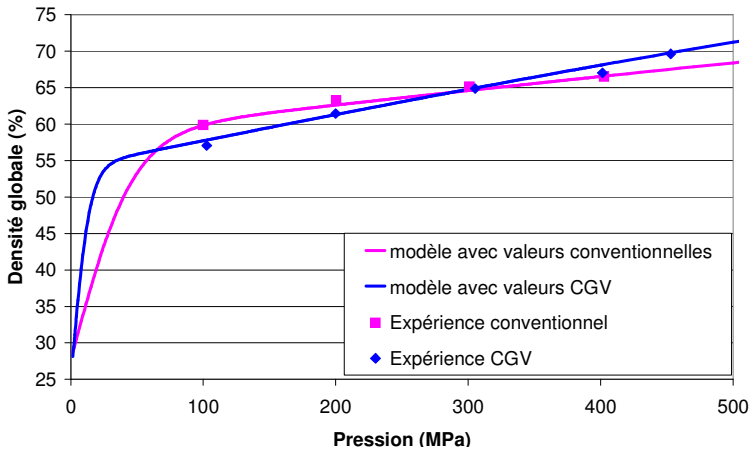


Figure 68 : comparaison des courbes CGV et conventionnelle théoriques du modèle quasi-chimique pour la poudre SM8-4L/P.

4.3 Synthèse des résultats

L'étude des données issues de la mise en forme des comprimés par CGV ou pressage conventionnel a permis de mieux comprendre les phénomènes entrant en jeu dans la compression d'un milieu granulaire. Dans le cadre de cette étude, une poudre d'alumine est formulée et peut être pressée *via* deux méthodes.

Pour la méthode classique de compaction, la densité à vert d'un comprimé est directement influencée par la formulation qui peut favoriser plus ou moins le réarrangement des grains :

- les formulations organiques souples favorisent la compaction et si la formulation vient à être rigide, le réarrangement sera plus difficile,
- une quantité plus importante d'ajouts ne facilite les réarrangements granulaires en raison d'une friction entre grains atténuée,
- le réarrangement se fait plus difficilement avec des poudres très fines en raison de phénomènes de friction plus importants.

Dans le cas de la mise en forme CGV, il a été montré que le réarrangement granulaire est d'autant plus facilité qu'il y a d'ajouts organiques, ce qui peut être corrélé avec les résultats précédents en terme de distribution de taille de pore. De plus, la déformation plastique et/ou la fragmentation favorisent la densité globale des échantillons. Cette facilité de réarrangement s'accompagne d'un accroissement de la capacité de stockage énergétique de la poudre et une résistance mécanique accrue. Ces phénomènes sont moins mis en évidence si les poudres sont formulées avec peu d'ajouts organiques.

L'utilisation des résultats du modèle appliqué aux poudres industrielles permet de comprendre des phénomènes observés avec les poudres modèles :

- une formulation purement plastique confère à la poudre une porosité interparticulaire moindre par rapport à une poudre avec une formulation plus rigide, ce qui permet d'avoir un comprimé avec une meilleure densité
- l'augmentation de la quantité d'ajout organique défavorise la réorganisation d'une poudre et les effets de déformations plastiques des granules sont atténués d'où l'obtention de comprimés moins denses
- Les effets de réorganisation et de déformations plastiques sont favorisés par la CGV, ce qui amène les échantillons obtenus à être plus denses que leur homologue conventionnel à partir d'une certaine pression de mise en forme.

5 Conclusions sur la compaction de poudres d'alumine

Les caractéristiques macroscopiques et microscopiques d'un comprimé céramique dépendent de plusieurs paramètres.

- La pression de mise en forme est un paramètre capital de la compaction : plus la pression de mise en forme sera importante, plus la distribution de taille de pore sera fine et plus le comprimé sera dense.

- La taille des cristallites de la poudre céramique influe sur les propriétés du comprimé, pour l'alumine B15 qui a une taille de cristallite deux fois moindre que l'alumine SM8 :
  - les effets de friction plus importants gênent le réarrangement des grains à une pression donnée, les comprimés obtenus sont alors moins denses (4% d'écart par rapport à la SM8),
  - les comprimés ont une distribution de taille de pore plus fine que celle obtenue avec la SM8 identiquement formulée (mode principal de 70 nm pour la B15, plus de 80 nm pour la SM8)
  - la tenue mécanique est meilleure pour un comprimé de B15 élaboré à partir d'une poudre ayant 2% d'ajouts organiques (0,3 MPa de résistance en plus par rapport à l'alumine SM8) ; mais si la quantité d'ajouts organiques passe à 4%, l'effet de la taille des grains est inhibé.

- La formulation organique, en terme de rigidité et de quantité, est un paramètre qui a une très grande influence sur les propriétés physiques de la poudre et du comprimé mis en forme par pressage conventionnel :
  - remplacer progressivement une partie du liant par du plastifiant favorisera la déformation des granules et favorisera la densité du comprimé (près de 0,5% d'écart de densité d'un extrême à l'autre),
  - l'augmentation de la quantité d'ajout laisse, après déliantage, des pores de taille plus importante (mode principal accru de 10 nm), le comprimé est alors moins dense par rapport à un échantillon avec moins d'ajouts (près de 1% d'écart de densité),
  - l'augmentation de la rigidité (*via* la présence majoritaire de liants ou la quantité importante d'ajouts) fait que la poudre nécessitera qu'on lui fournisse plus d'énergie pour atteindre une pression voulue, 95% de cette énergie est stockée et linéairement liée à la résistance mécanique du comprimé.

- La méthode de mise en forme influe sur les propriétés microscopiques des comprimés :
  - à une pression de mise en forme proche, la méthode CGV permet l'obtention de comprimés dont la distribution de taille des pores est décalée vers des diamètres de pores plus petits comparée à celle des comprimés mis en forme de façon conventionnelle (mode principal moyen en CGV : 80 nm, mode principal moyen en conventionnel 90 nm) ; ce résultat est moins prononcé si la poudre a peu d'ajouts organiques,
  - à partir d'une certaine pression, la CGV peut permettre d'obtenir des comprimés plus denses que ceux obtenus par pressage conventionnel si la quantité d'ajouts organiques est suffisante (jusqu'à 2% de densité en plus),
  - l'énergie spécifique stockée en CGV est 30% supérieure à celle obtenue en pressage conventionnel, les comprimé CGV sont potentiellement plus résistants.

Notre étude expérimentale a montré qu'il était possible, *via* la CGV, d'élaborer directement des pièces de forme complexe sans être obligé de passer par une étape d'usinage. Dans le cas de l'élaboration d'une pièce avec une face plane et une face concave, il a été montré que des gradients de densité entre la périphérie et le centre de la pièce peuvent intervenir (6% d'écart de densité entre la périphérie et le centre d'une pièce fine). Ce phénomène est un effet dû à la géométrie de la matrice de mise en forme et des poinçons. Une grande quantité de poudre peut atténuer ce gradient de densité (1% d'écart de densité entre la périphérie et le centre d'une pièce épaisse). Des strates de grains sont comprimées en s'incurvant suivant la forme du poinçon convexe.

L'utilisation du modèle quasi-chimique de Lamy et Thomas a permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la compaction d'une poudre et dans quelle mesure ils interviennent. L'élimination de la porosité passe principalement par un mécanisme de réorganisation puis de fragmentation / déformation plastique de granules (ces deux phénomènes étant ici indissociables l'un de l'autre).

En pressage conventionnel :

- la réorganisation est facilitée par
  - la ductilité de la phase organique,
  - la faible présence d'ajouts organiques,
  - la présence de cristallite de taille plus grande.
- Les mécanismes de déformation plastique / fragmentation sont amplifiés par :
  - une grande quantité d'ajouts organiques,
  - une faible taille de cristallite,

- la rigidité de la phase organique dans le cas d'une mise en forme sans précompression (dans le cas d'essais avec précompression, le rôle de ce paramètre est plus flou).

Quand les ajouts organiques sont en quantité suffisante (4% par rapport à la masse d'alumine), l'utilisation du modèle a montré que la CGV favorise quatre fois plus le réarrangement granulaire par rapport au pressage conventionnel. Ceci n'est pas vérifié si la quantité d'ajout est faible. La CGV favorise deux fois plus les phénomènes de déformation plastique (par rapport au pressage conventionnel) des granules quelle que soit la quantité d'ajouts. Nous attribuons ces phénomènes au fait que les phases organiques sont échauffées et ramollies au cours de la mise en forme par CGV, ce qui favorise la compaction des granules et qui permet l'obtention de comprimés plus denses.

Si on compare le comportement de poudres mises en forme en CGV et en pressage conventionnel suivant le même protocole de précompression suivi d'une compression à contrainte proche, on peut voir que les échantillons CGV sont plus denses en tout début de compression puis à partir d'une certaine contrainte. Ce résultat va dans le sens de ce qui a été observé avec une poudre d'alumine SM8 (formulée avec 2,5% de PVA) mise en forme à différentes pressions en CGV et en pressage conventionnel.

Ces études nous ont permis de mieux comprendre la phénoménologie qui intervient sur la microstructure initiale d'un comprimé céramique. Les effets de ces paramètres peuvent alors être révélés par le frittage.

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DU TYPE DE MISE EN FORME PAR COMPACTION SUR L'EVOLUTION DU FRITTAGE.

1 Introduction.

L'objectif de cette partie est de comprendre quelles sont les influences de l'état microstructural initial d'un comprimé sur son comportement au frittage. Cet état initial est directement lié à la pression de mise en forme appliquée mais il est aussi influencé par la formulation de la poudre. Par ailleurs, la CGV permet l'obtention de microstructures différentes de celles obtenues par pressage conventionnel. Il faut donc comprendre en quoi la microstructure finale de cet échantillon sera modifiée par le choix du type de mise en forme, ici pressage conventionnel ou CGV. La présente étude s'appuie sur des analyses dilatométriques ainsi que sur le suivi de l'évolution microstructurale au cours de la densification.

2 Etude de la densification de disques

2.1 Frittage des comprimés élaborés par voie conventionnelle

2.1.1 Frittage des comprimés mis en forme à partir des poudres modèles.

2.1.1.1 Densités après frittage des comprimés

L'analyse dilatométrique de chaque comprimé s'est faite suivant l'axe de compression. Les densités des comprimés après l'analyse dilatométrique ont été déterminées par poussée d'Archimède. La Figure 69 regroupe les densités avant et après frittage des comprimés :

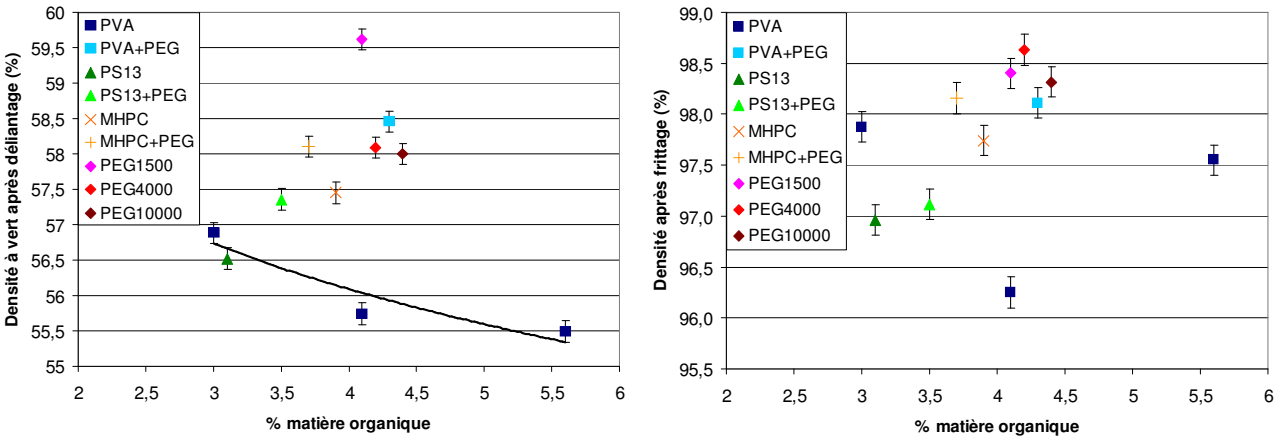


Figure 69 : Densités avant et après frittage des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa à partir des différentes poudres.

L'illustration des densités à vert rappelle les résultats précédemment obtenus à savoir que l'augmentation de la quantité d'ajouts organiques provoque une diminution de la densité du comprimé, que la substitution d'une partie du liant par un plastifiant permet d'accroître la densité à vert et que l'augmentation de la rigidité de l'ajout (via un degré de polymérisation plus important) défavorise la compaction.

Les taux de densification après frittage se situent autour de 97 à 98,5%, à l'exception du comprimé ayant contenu 4,1% de PVA où ce taux est proche de 96%. Il y a des similitudes entre les résultats obtenus entre les comprimés à vert et les comprimés frittés : les comprimés avec présence de plastifiant en plus du liant ont un taux de densification légèrement supérieur à celui obtenu avec le liant seul, l'utilisation de plastifiants seuls donne les meilleures densités avant et après frittage, conformément à la littérature [45]. Les comprimés ayant eu une quantité importante d'ajouts sont moins denses que ceux en ayant eu peu.

Cependant, la connaissance d'une densité après déliantage ne permet pas une prévision de la densité après frittage :

- la poudre formulée avec du PS13 a permis d'obtenir un comprimé dont la densité à vert est supérieure à celle obtenu avec la poudre avec 5,6% de PVA, cette tendance s'inverse après le frittage.
- L'échantillon élaboré à partir du mélange PVA+PEG1500 a une densité finale inférieure à celle des comprimés ayant contenu un plastifiant seul alors que la densité à vert de cet échantillon était légèrement supérieure à celle de deux d'entre eux.
- Bien que la densité à vert du comprimé avec du PEG1500 soit la meilleure, sa densité finale est inférieure à celle obtenue avec le comprimé avec du PEG4000.

La mesure de la densité après déliantage ne donne qu'une vision macroscopique de l'échantillon. Un comprimé peut avoir une densité à vert élevée, mais il peut également y avoir des défauts défavorisant la densification et qui ne peuvent être révélés que par le frittage.

2.1.1.2 Etude dilatométrique : rôle du taux de liant sur frittage.

La Figure 70 est la représentation de la vitesse relative de retrait des échantillons ayant eu différents taux de PVA en fonction de la température. D'après la forme des courbes, le taux de matière organique dans des poudres atomisées n'a aucune influence sur la température de vitesse de densification maximale en dépit de densités à vert décroissant avec l'augmentation de la quantité de liant. La vitesse de début de densification de la poudre ayant contenu 4,1% de PVA est la plus rapide, mais ses densités initiale et finale sont les plus basses. Par ailleurs, les autres échantillons ont une vitesse maximum de retrait plus importante. L'échantillon à 4,1% de PVA a clairement un comportement différent de celui des deux autres.

La vitesse de retrait à 1550°C des échantillons 3,0%PVA et 4,1%PVA est la même en dépit de leur densité finale différente (près de 2% d'écart) et est plus proche de zéro que celle de l'échantillon à 5,6% de PVA : il faut une énergie plus importante pour que le frittage de cet échantillon se termine.

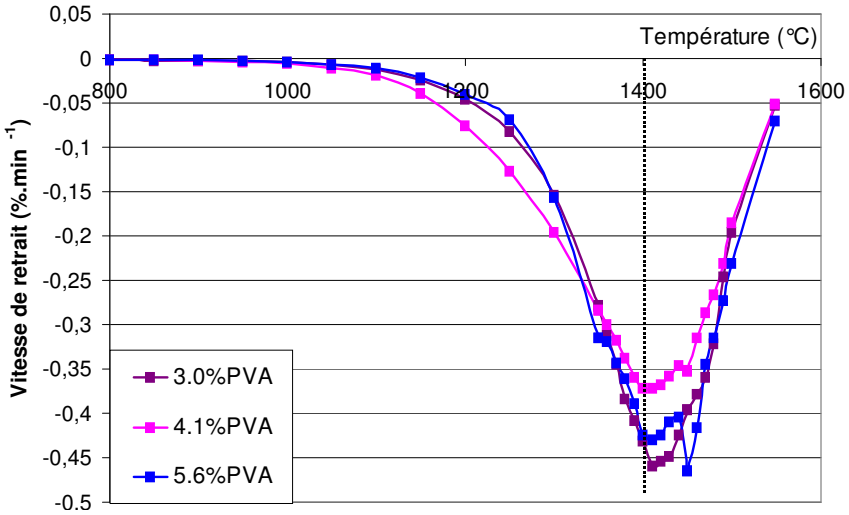


Figure 70 : Courbes dilatométriques représentant l'influence du taux de matière organique sur le frittage de comprimés mis en forme conventionnellement à 400 MPa.

En complément des analyses dilatométriques, la représentation de la vitesse de densification instantanée (VDI) normalisée en fonction de la densité est un bon moyen de corréler mesure macroscopique et microstructure [40]. La Figure 71 représente les courbes obtenues à partir des données issues de la Figure 70.

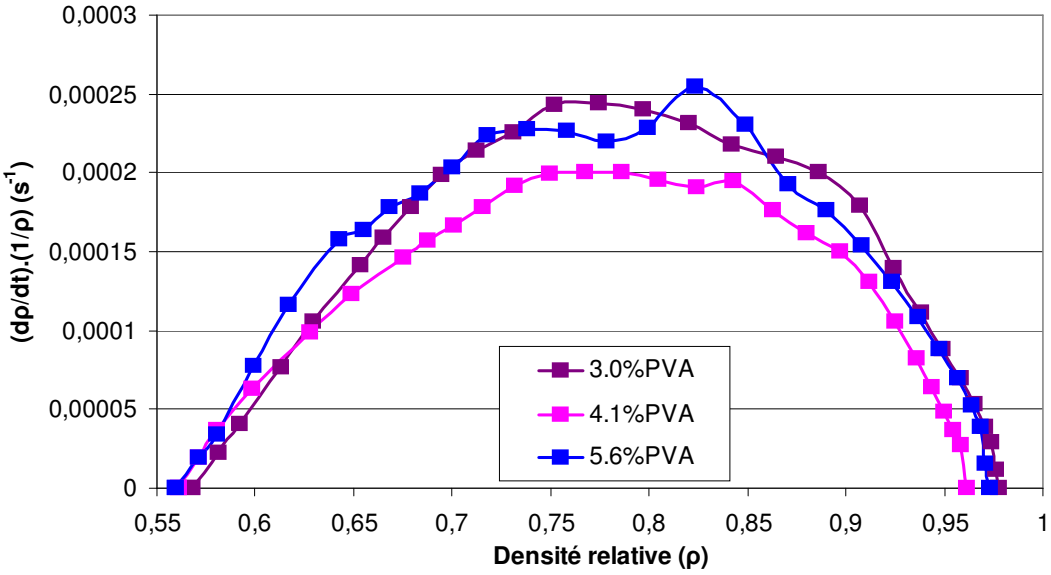


Figure 71 : courbe vitesse de densification en fonction de la densité suivant le taux de matière organique dans des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa.

Quel que soit l'échantillon considéré, la VDI est la même en début de densification. L'échantillon élaboré à partir de la poudre ayant 4,1% de PVA a un changement de pente à la densité relative de

0,58 environ, ce qui peut être dû à une plus forte hétérogénéité du comprimé selon LANCE [40]. A noter que le maximum de vitesse de densification se situe entre 75% et 80% de densification quelle que soit la poudre. Cette densité est la plus faible pour l'échantillon élaboré avec la poudre SM8+4,1%PVA

Autour de 85% de densité, on peut apercevoir un second pic sur les courbes, donnant ainsi un caractère bimodal aux courbes. Ce caractère semble se prononcer davantage (en intensité) à mesure que la quantité initiale des ajouts organiques est importante.

2.1.1.3 Etude dilatométrique : effet de la plastification pour trois liants.

Trois types de liants (PVA, PS13 et MHPC) ont été testés ainsi que des formulations contenant en plus du PEG1500 qui « plastifie » la molécule liante. Les courbes dilatométriques de la Figure 72 montrent, quel que soit le type de liant, plastifié ou non, que la température de vitesse de retrait maximale est la même sauf pour l'échantillon 3,5%PS13+PEG1500. L'intensité de la vitesse de retrait maximale est moins importante pour les poudres 4,1%PVA et 3,5%PS13+PEG1500 par rapport aux quatre autres poudres ; mais les vitesses de début de retrait (entre 1000°C et 1300°C) de ces poudres sont plus grandes. La vitesse de retrait finale est du même ordre de grandeur quelle que soit la poudre utilisée pour former le comprimé et ceci pour des densités finales différentes ayant un écart maximum de 2%. L'échantillon formulé avec le mélange PS13+PEG1500 se démarque avec une vitesse de retrait finale un peu plus importante, mais aussi la présence d'un second pic de vitesse de retrait vers 1450°C.

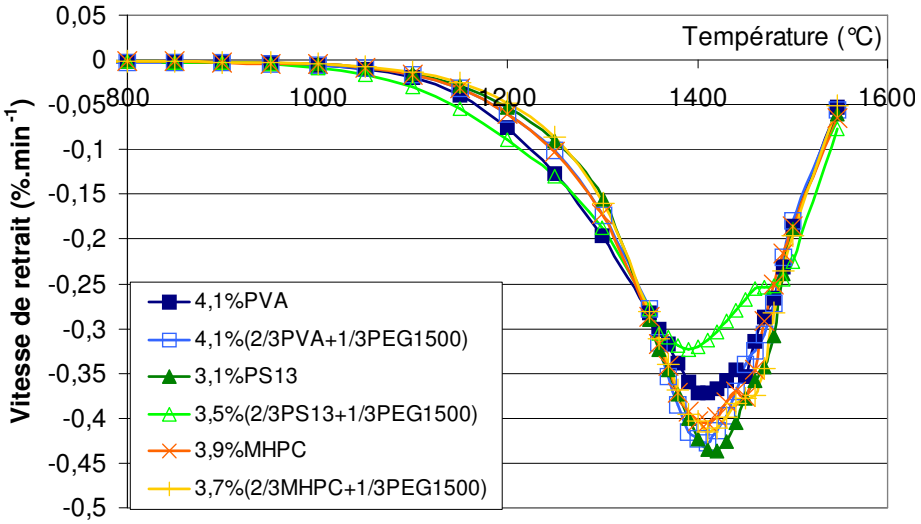


Figure 72 : Courbe dilatométrique sur l'influence du type de liant et de la plastification dans des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa.

La Figure 73 est la représentation des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité pour l'étude de ces 6 poudres. La partie croissante linéaire est peu modifiée par la

plastification sauf pour l'échantillon avec du PS13 plastifié pour lequel la longueur de cette partie est diminuée pour laisser place à une seconde pente plus faible.

Les courbes ont un aspect bimodal : après la vitesse de densification maximale, la vitesse de densification diminue lentement et remonte dans certains cas puis elle chute très rapidement vers 90% de densification :

- Le premier pic se situe autour de 77% de la densification et il est commun à l'ensemble des phases organiques.
- Le second pic se situe entre 85 et 90% de la densification et l'intensité est fonction de la plastification de la poudre. A noter que la plastification décale le second pic vers de plus hautes densités par rapport à celui observé pour le liant seul quel que soit le liant.

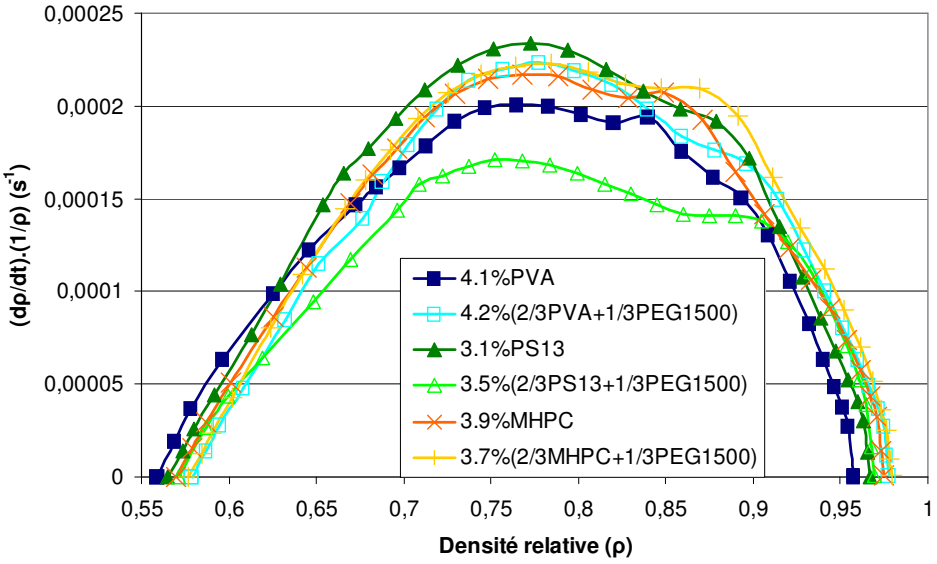


Figure 73 : courbe vitesse de densification en fonction de la densité sur les types de liant et la plastification dans des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa.

2.1.1.4 Etude dilatométrique : rôle de la rigidité des ajouts organiques.

La Figure 74 représente les courbes dilatométriques obtenues avec les échantillons comprimés avec un PEG à différent degré de polymérisation. Il y a très peu de différence comportementale entre les poudres ayant eu le PEG1500 ou le PEG4000 comme ajout, si ce n'est, de 1100°C à 1300°C, une vitesse de retrait légèrement plus importante de la poudre ayant eu le PEG4000. En dépit d'une densité initiale plus importante de l'échantillon formulé avec le PEG1500, le comprimé ayant eu le PEG4000 est le plus dense après frittage et les vitesses de retrait finales sont les mêmes pour ces deux échantillons.

L'échantillon pressé avec du PEG10000 comme ajout se démarque des deux autres de part une vitesse de retrait maximale moins importante mais surtout par la présence d'un second pic de

vitesse vers 1450°C. La forme de cette courbe dilatométrique se rapproche de celle obtenue avec la poudre ayant eu le mélange PS13+PEG1500.

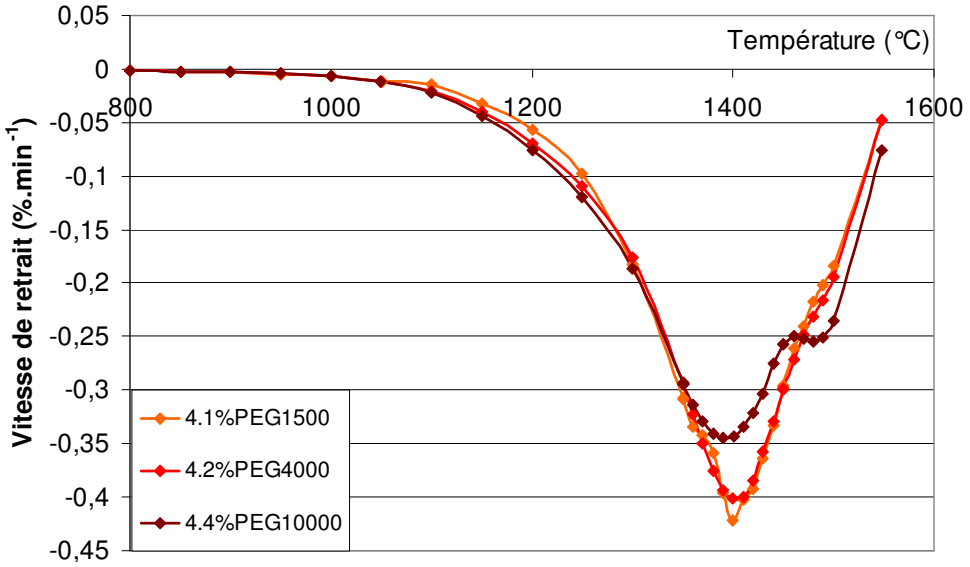


Figure 74 : Courbes dilatométriques sur l'influence du degré de polymérisation du liant dans des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa.

La Figure 75 est la représentation de la vitesse de densification en fonction de la densité pour ces trois poudres. Les courbes des échantillons formulés avec du PEG1500 ou du PEG4000 sont quasiment confondues. Dans le cas de l'échantillon pressé avec le PEG10000, la vitesse de densification initiale diminue plus rapidement et la vitesse de densification maximale est la plus basse par rapport à celle des deux autres échantillons. La différence se fait surtout au niveau du second pic de vitesse de densification qui est également présent dans l'échantillon pressé avec le mélange PS13+PEG1500 comme ajout. Au final, les trois échantillons ont une densité finale quasi identique en dépit de comportements différents observés précédemment.

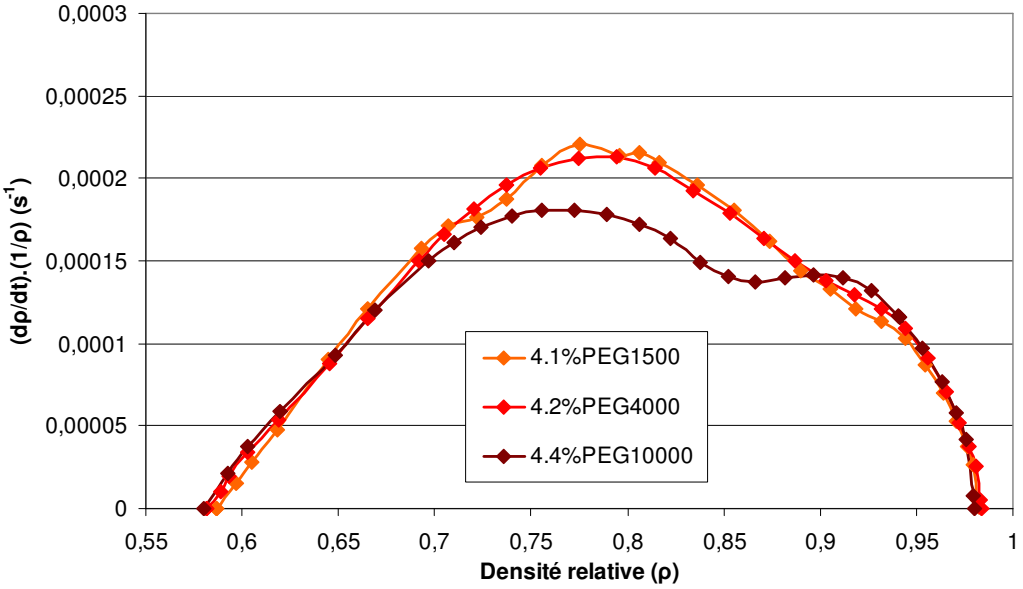


Figure 75 : Courbes vitesse de densification en fonction de la densité sur l'influence du degré de polymérisation du liant dans des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa.

2.1.1.5 Coefficient d'anisotropie

Dans cette étude, le coefficient d'anisotropie est donné par le rapport du retrait relatif axial et du retrait relatif radial de l'échantillon fritté. La Figure 76 représente le coefficient d'anisotropie obtenu pour chacun des échantillons élaborés conventionnellement à partir des poudres modèles.

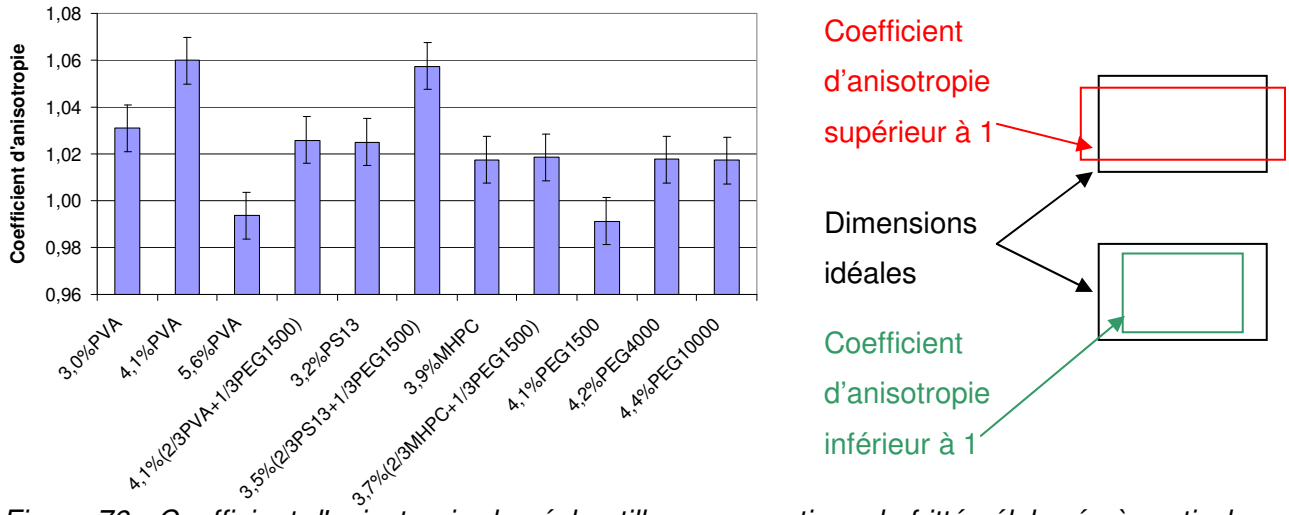


Figure 76 : Coefficient d'anisotropie des échantillons conventionnels frittés élaborés à partir des poudres de laboratoire.

Un coefficient d'anisotropie supérieur à 1 traduit un retrait plus important selon la hauteur de l'échantillon que selon la direction radiale. Le coefficient d'anisotropie varie peu d'un échantillon à l'autre (1,03 ± 0,04). Les comprimés formulés avec 4% de PVA ou le mélange PS13+PEG1500 se démarquent des autres avec une valeur élevée, ce qui pourrait être corrélé avec le comportement au frittage différent observé pour ces échantillons. Bien que son comportement au frittage soit différent, le comprimé pressé avec du PEG10000 ne se démarque pas des autres échantillons ayant eu un PEG comme ajout.

2.1.1.6 Synthèse des résultats sur le frittage de comprimés élaborés conventionnellement à partir des poudres « modèles ».

L'étude du frittage de comprimés formés à partir de poudres dites « modèles », élaborées en laboratoire, a permis d'apporter des précisions sur l'influence de certains paramètres sur la qualité des pièces finales. En raison des différentes formulations organiques utilisées, les granules d'atomisation de chacune des poudres étudiées ont eu un comportement différent. Ainsi, pour une même pression de mise en forme, des densités à vert et des distributions de taille de pores différentes ont été obtenues. Le frittage va alors révéler l'influence de ces états microstructuraux et permettre un suivi de l'élimination de la porosité initiale, conséquence de l'histoire de la pastille.

Les grands enseignements de l'étude sont :

- pour deux poudres formulées différemment, une densité à vert identique pour chacun des comprimés ne permet pas l'obtention de la même densité finale,
- les formulations à base de liant rigide défavorisent la densification du comprimé,
- une plus grande quantité d'ajout organique joue sur la porosité initiale en élargissant la distribution de taille de pore, l'étude des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité montre qu'en dépit du fait que la résorption des pores initiaux se fait de façon similaire, la plus grande porosité est plus difficilement résorbable quand le taux d'ajouts organique est élevé,
- La plastification de la formulation organique a pour conséquence une diminution de la température associée à la vitesse maximale de retrait et influence la longueur de la partie comprise entre la densité initiale et 75% de densité des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité.
- La rigidité d'une molécule organique (*via* un degré de polymérisation plus élevé) influe très clairement sur la vitesse de densification pour une densité comprise entre la densité initiale et 75%, les comprimés formulés avec les molécules les moins rigides permettent d'obtenir les meilleures densités.

Il ressort de cette étude que le PEG4000 et le PVA plastifié sont des formulations favorisant la densité finale de l'alumine SM8.

2.1.2 Frittage des comprimés mis en forme à partir des poudres industrielles.

L'étude exploratoire menée avec des poudres modèles a permis de comprendre l'origine de certains phénomènes intervenant au cours du frittage. Cette étude est affinée avec les comprimés élaborés à partir de poudres d'origine industrielle dont on a ciblé les paramètres de formulation. L'influence du taux de matière organique, de la plastification des ajouts et de la taille des cristallites sur le comportement au frittage des comprimés est approfondie. La terminologie des poudres a été définie au paragraphe 2.1.3.1 du chapitre 3.

2.1.2.1 Densité des comprimés.

La densification des comprimés se fait en suivant le cycle habituel de frittage/analyse dilatométrique. Les densités finales obtenues sont illustrées sur la Figure 77 avec rappel des densités à vert obtenues.

L'état initial des comprimés montre logiquement que lorsque la quantité d'ajout organique augmente, le taux de porosité initial croît (sauf pour la poudre très fine (B15) uniquement plastifiée) et que la présence de liant laisse une porosité supérieure à celle des comprimés possédant un plastifiant seul.

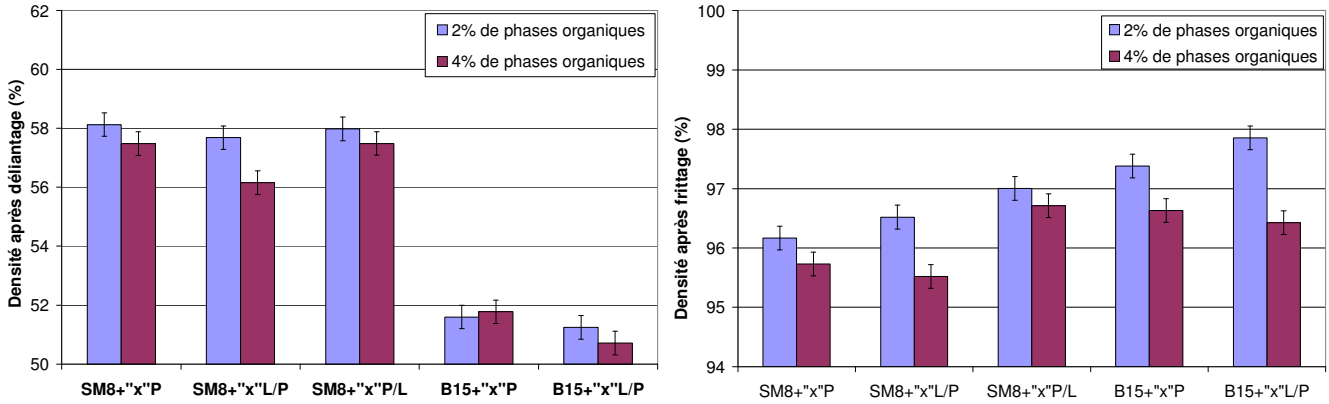


Figure 77 : Densité des comprimés avant et après frittage en fonction de la nature et de la quantité des ajouts organiques.

Après frittage, les comprimés issus des poudres à 2% de phases organiques ont une densité finale supérieure à celle de leur homologue avec 4% de phases organiques. Alors que les comprimés issus des poudres SM8-2P, SM8-2L/P et SM8-2P/L avaient une densité à vert équivalente, leur densité finale est respectivement croissante. La Figure 77 indique également que l'accroissement de densité finale suivant l'ordre SM8-4L/P, SM8-4P et SM8-4P/L est cohérent avec les densités à vert croissantes suivant le même ordre.

Les poudres SM8-2P/L et SM8-4P/L sont les plus favorables à la densification ; les densités finales obtenues sont proches malgré les taux de phases organiques différents.

Bien que les comprimés à base d'alumine très fine (B15) aient une densité à vert moins élevée que celle des comprimés à base d'alumine SM8, leur densité finale est la plus importante. Les remarques faites sur l'influence de la nature de la formulation restent valables.

Quelle que soit la taille de l'alumine (SM8 ou B15) élaborée avec du PEG4000 comme ajout, leur densité à vert est supérieure à celle des comprimés formulés avec le mélange 2/3PVA+1/3PEG1500 ; et après frittage, les échantillons pressés avec 2% de PEG4000 sont moins denses que ceux ayant eu 2% du mélange 2/3PVA+1/3PEG1500, mais cette tendance s'inverse pour les échantillons formulés avec 4% d'ajouts organiques.

Cette étude montre que le choix des phases organiques ajoutées et leur concentration n'est pas anodin sur la densification finale et que même pour un taux de porosité initiale équivalent, la densité finale peut être différente. Ceci implique que la connaissance unique du taux de porosité n'est pas suffisante pour prévoir l'évolution microstructurale de l'échantillon.

2.1.2.2 Courbes dilatométriques.

Les courbes dilatométriques représentant la vitesse de retrait en fonction de la température avec la série d'échantillons présentés précédemment sont reportées sur la Figure 78 :

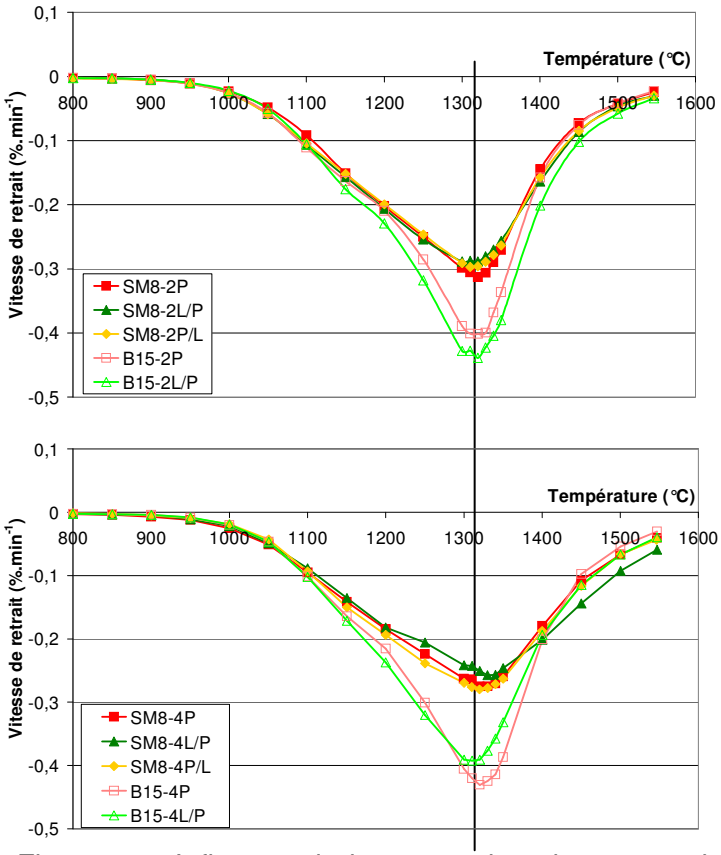


Figure 78 : Influence de la nature des ajouts organiques et du type d'alumine sur l'aspect des courbes dilatométriques.

Cette représentation apporte peu de discrimination entre les différentes poudres si ce n'est que le taux de phases organiques croissant décale la température de vitesse de densification maximale vers de plus hautes températures (+30°C à peu près) et que la vitesse de retrait finale à 1550°C pour 2% d'ajouts organiques à la fin de l'essai est quasi identique alors que les taux de densification sont différents.

Avec 4% d'ajouts organiques, il existe une différentiation entre les différentes poudres sans qu'une logique apparaisse si ce n'est qu'une forte présence de liant retarde significativement la densification.

2.1.2.3 Courbes vitesses de densification en fonction de la densité.

La vitesse de densification en fonction de la densité des poudres industrielles est illustrée sur la Figure 79.

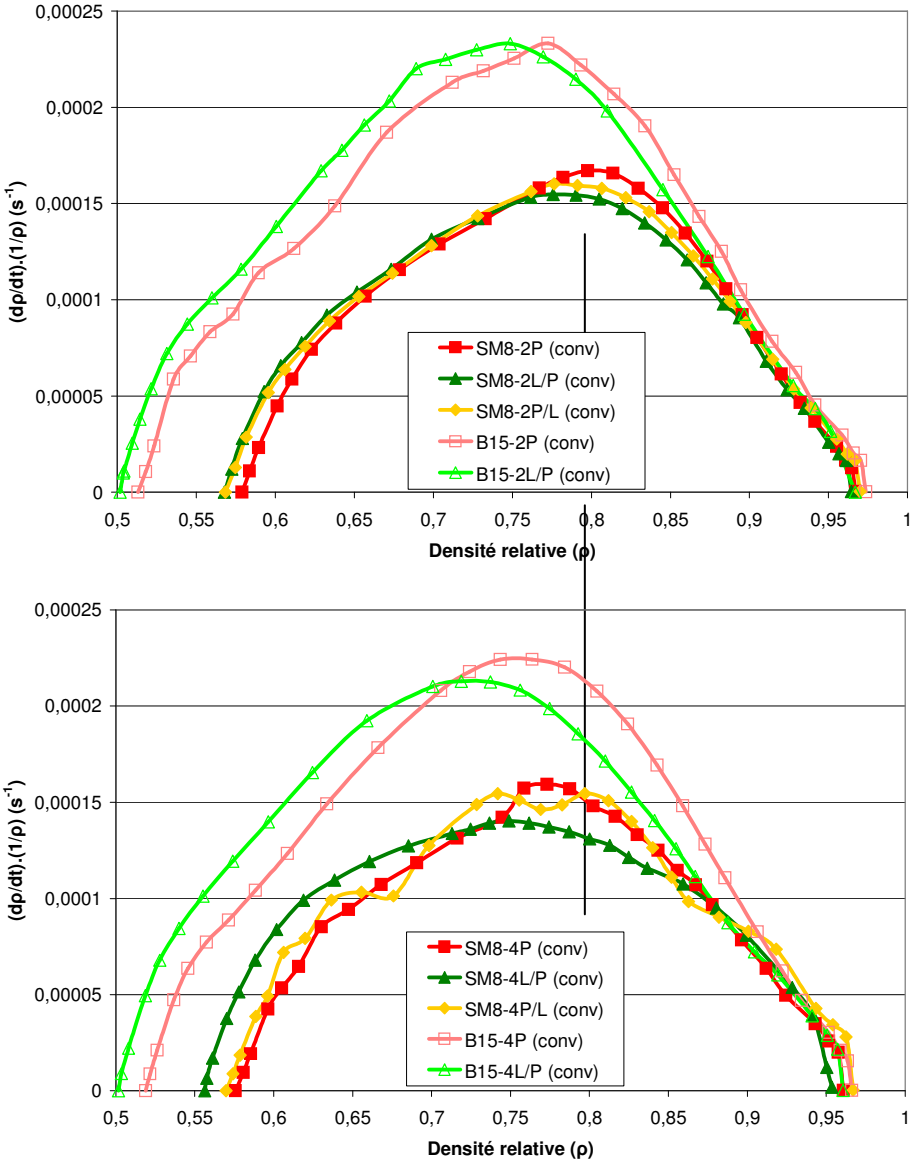


Figure 79 : Influence du type d'ajout et du type d'alumine sur les courbes vitesse de densification en fonction de la densité

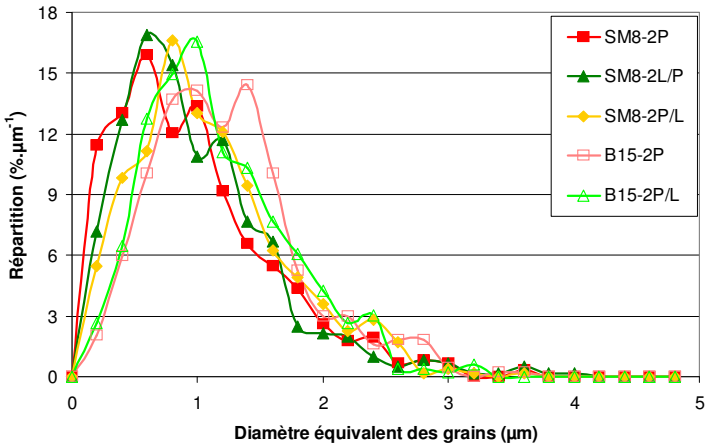
Quelle que soit la poudre d'alumine et la formulation, les courbes de vitesse de densification ont une forme équivalente. Les décalages sont dus aux différences de densités initiales. La partie croissante de la vitesse comporte deux pentes alors que dans le cas des poudres modèles, il n'y en avait qu'une. On attribue la non-linéarité de la partie croissante à une distribution de taille d'agglomérat moins homogène des poudres industrielles si on se réfère à LANCE [40]. De plus, ces courbes ne présentent aucun caractère bimodal : une fois la vitesse de densification maximale atteinte, la vitesse chute constamment contrairement à ce qui a été observé avec les poudres modèles.

L'état initial, suite à une compaction conventionnelle de poudres contenant divers ajouts organiques avec des formulations différentes (liante ou plastifiante) et en proportion variable, peut-être fortement différentié d'une poudre à l'autre. Or, l'allure générale des courbes de vitesse de densification instantanée de ces divers comprimés indique que cette porosité se résorbe au cours

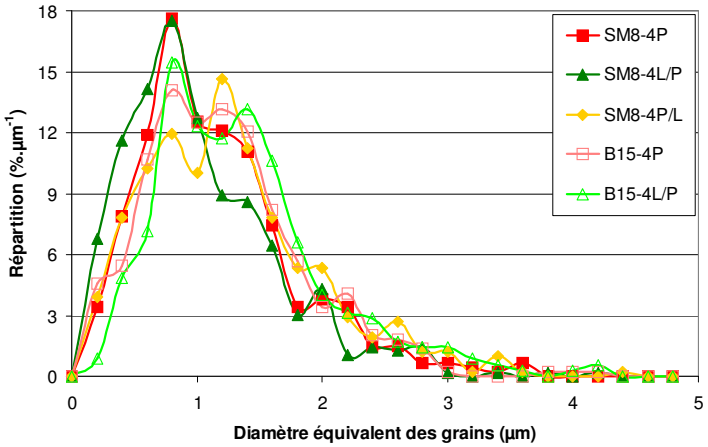
du frittage de façon quasi-identique quelle que soit leur origine. On peut voir aussi que la vitesse maximale de densification atteinte se déplace vers des taux de densification plus élevés pour une structure initiale qu'on qualifiera de « souple » (2P, 4P, 2P/L ou 4P/L) par rapport à une structure initiale dite « rigide » (2L/P ou 4L/P) quelle que soit l'alumine utilisée. Corrélativement une densité plus forte est aussi obtenue dans ces cas (ceci est surtout vrai pour les quantités d'ajouts importantes : 4% au lieu de 2%).

2.1.2.4 Analyse microstructurale

Les échantillons frittés en dilatométrie sont polis puis subissent une attaque thermique pour révéler la microstructure et être observés au MEB afin d'analyser la répartition de la taille des grains via le logiciel ANALYSIS. L'observation de la Figure 80 montre que la nature des phases organiques n'a pas de réelle incidence sur la microstructure des comprimés.



	Taille moyenne (µm)	Écart-type
SM8-2P	1,24	0,54
SM8-2L/P	1,48	0,52
SM8-2P/L	1,35	0,51
B15-2P	1,58	0,49
B15-2L/P	1,49	0,49



	Taille moyenne (µm)	Écart-type
SM8-4P	1,41	0,52
SM8-4L/P	1,30	0,52
SM8-4P/L	1,54	0,58
B15-4P	1,41	0,52
B15-4L/P	1,62	0,57

Figure 80 : répartition de la taille des grains en fonction du type d'ajouts organiques et du type d'alumine.

Deux pics de population de grains peuvent être distingués suivant les échantillons observés. Pour les comprimés ayant contenu une quantité importante de phases organiques, le premier pic de population se situe au même diamètre moyen de grain alors qu'il est plus dispersé pour les

comprimés à faible quantité d'ajouts. Les comprimés à base d'alumine B15 ont une microstructure légèrement plus grossière que celle des comprimés à base d'alumine SM8.

La Figure 81 représente l'évolution du diamètre moyen des grains en fonction de la densité finale et du taux de matière organique. Les comprimés à forte quantité d'ajouts organiques ont tendance à avoir une microstructure plus grossière que celle des comprimés à faible quantité d'ajouts à densité finale équivalente. Dans ces comprimés, les pores étaient de taille plus importante, la diffusion de surface et/ou l'évapo-condensation était certainement le seul moyen de réduire la surface spécifique qui a conduit au grossissement de grain. Ceci va dans le sens de ce qui a été étudié par Occhionero qui a montré que la densité de début de grossissement de grains dépend de la densité initiale : une densité élevée inhibe le début du grossissement de grains [53].

La trajectoire des comprimés à base d'alumine B15 est confondue avec celle de l'alumine SM8, confirmant alors les travaux de Ma qui montrent que la microstructure finale est plus influencée par le cycle de frittage que par la distribution de taille des particules [54].

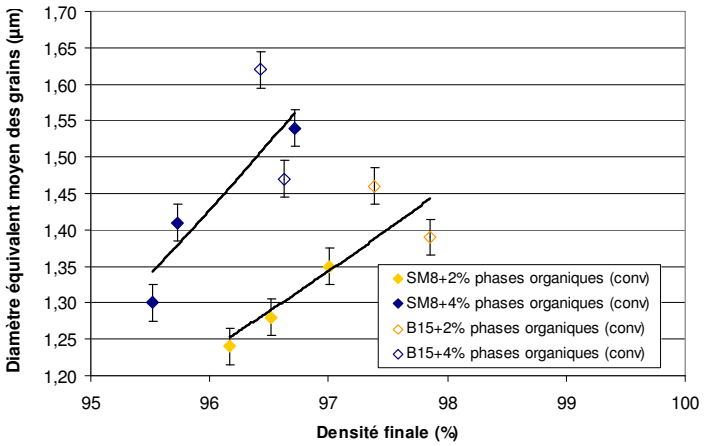


Figure 81 : évolution du diamètre moyen des grains en fonction de la densité finale et du taux de matière organique.

2.1.2.5 Coefficient d'anisotropie

La Figure 82 représente l'évolution du coefficient d'anisotropie sur les différents comprimés.

Pour des comprimés à 2% de phases organiques, il est toujours supérieur à celui des comprimés à 4%. Ce résultat signifie que les comprimés à 2% de phases organiques, bien que plus denses, ont une microstructure moins homogène ou que des gradients de densité s'y développent plus facilement lors de la mise en forme. Les contraintes peuvent également être moins bien réparties au cours de la compression en raison du manque de phases organiques. Les poudres d'alumine B15 (plus fines) conduisent à une plus grande anisotropie de retrait que les poudres d'alumine SM8. La représentation montre qu'un plastifiant seul permet une meilleure homogénéisation des retraits en comparaison avec un mélange liant/plastifiant plus rigide.

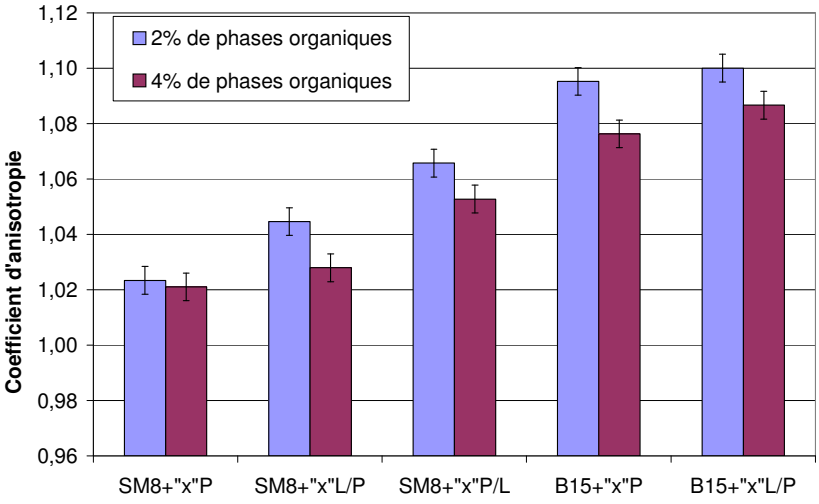


Figure 82 : Coefficient d'anisotropie des comprimés après frittage en fonction de la nature et de la quantité des ajouts organiques.

2.1.2.6 Synthèse des résultats sur le frittage des comprimés élaborés conventionnellement à partir des poudres industrielles.

Pour des poudres élaborées et formulées en industrie, les conséquences de la formulation organique sur le comportement au frittage sont proches de celles constatées avec des poudres de laboratoire :

- une augmentation de la quantité d'ajouts défavorise la densification d'un comprimé pour un cycle de frittage donné,
- si des comprimés élaborés à partir de poudres différemment formulées ont des densités à vert identiques, il n'est pas possible de prévoir la densité finale de ces échantillons malgré un comportement au frittage voisin,
- la plus grande rigidité d'une formulation organique (*via* une présence de liant plus importante) influe sur le comportement au frittage en raccourcissant la période de densification durant laquelle la vitesse de retrait est croissante (vitesse maximum décalée vers les plus faibles densités).

L'utilisation des poudres industrielles a permis de tirer de nouveaux enseignements sur les paramètres influents sur le frittage des comprimés.

Tout d'abord, la longueur de la partie linéaire en début de frittage des courbes de vitesses de densification en fonction de la densité est plus courte dans le cas des poudres industrielles. On attribue ceci au fait que ces poudres n'ont pas subi d'étape d'attrition contrairement aux poudres « modèles » et que le séchage (*via* l'atomiseur) a été moins performant, ce qui se traduit par des différences comportementales au cours du frittage.

La quantité des ajouts organique est un paramètre qui influence la microstructure finale d'un échantillon. A densité finale équivalente, les grains céramiques seront plus grossiers dans un échantillon ayant eu une quantité d'ajouts importante par rapport à ceux d'un échantillon avec peu d'ajouts. A taille de grain finale équivalente, une forte quantité d'ajouts a eu pour conséquence de diminuer l'intensité de la vitesse de retrait maximum qui prend place plus tôt au cours de la densification et conduit au bout du compte à une densité finale plus faible comparée à celle des échantillons avec peu d'ajouts. La plus grande quantité d'ajout a cependant permis l'obtention d'empilements plus homogènes si on en croit les coefficients d'anisotropie plus proches de 1.

L'utilisation d'une poudre d'alumine plus fine favorise la densité finale du comprimé mais l'empilement initial est moins homogène ce qui est révélé au cours du frittage par un coefficient d'anisotropie plus éloigné de 1.

2.2 Frittage des comprimés élaborés par CGV

Des comprimés mis en forme par CGV à partir des différentes poudres élaborées ont été découpés afin de subir des analyses de porosimétrie mercure et des analyses dilatométriques. Il est supposé que le taux de densification à vert des morceaux de disque est le même que celui du comprimé complet.

2.2.1 Frittage des poudres modèles

2.2.1.1 Densité après frittage des comprimés

La Figure 83 rappelle les densités à vert et montre les densités obtenues après frittage des comprimés mis en forme par CGV. Les comprimés ayant contenu du PEG1500 et du PEG4000 se sont délaminés au cours de leur découpe. La partie la plus saine de ces comprimés a été récupérée et polie contre un disque abrasif pour pouvoir obtenir deux faces parallèles.

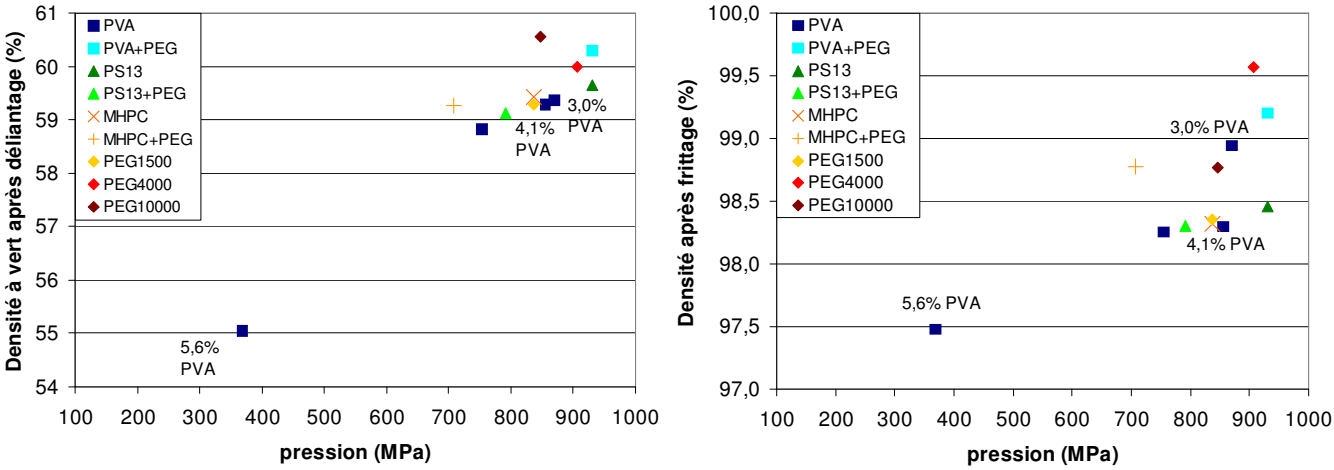


Figure 83 : densités avant et après frittage des comprimés élaborés par CGV.

L'ordre de la densité à vert des comprimés est à peu près conservé après frittage ; à part pour les poudres comprimées avec le PEG4000 et le PEG10000 dont les trajectoires se croisent. Les densités des comprimés frittés obtenus par CGV sont supérieures à celles des comprimés élaborés conventionnellement : quatre comprimés ont des densités supérieures à 98% en conventionnel, un seul comprimé a une densité inférieure à 98% en CGV. Ceci est dû aux pressions de mise en forme passant du simple au double entre la mise en forme conventionnelle et la CGV.

En dépit du fait que deux paramètres vont varier (pression de mise en forme et taux d'ajouts organiques) l'étude dilatométrique va être tout de même présentée et ne sera discuté que ce qui pourra l'être.

2.2.1.2 Etude dilatométrique : effet du taux de liant

La Figure 84 est la représentation de la vitesse relative de retrait des échantillons CGV élaborés avec l'alumine SM8 ayant eu différents taux de PVA en fonction de la température.

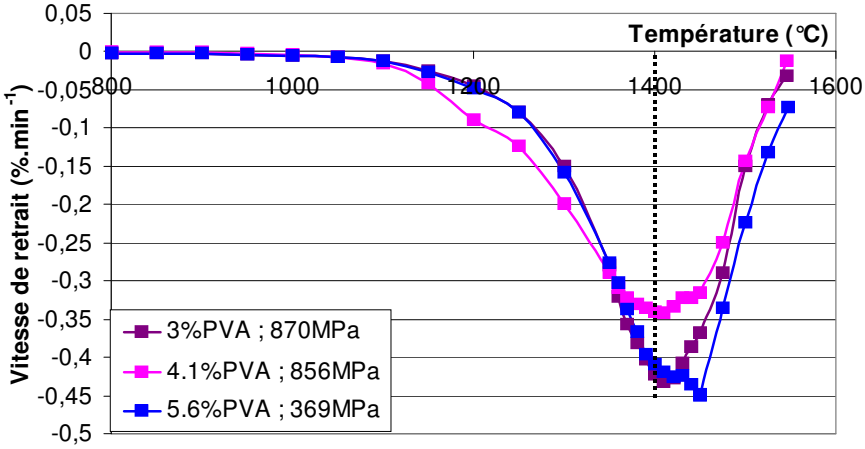


Figure 84 : Courbes dilatométriques représentant l'influence du taux de matière organique sur le frittage de comprimés mis en forme par CGV.

L'aspect des courbes dilatométriques de la Figure 84 est comparable à celui de la Figure 70. Le maximum de la vitesse de densification se produit à la même température et excepté pour l'échantillon pressé avec 5,6% de PVA, les vitesses de densification finales sont plus proches de zéro comparées à celles des échantillons conventionnels.

Le comprimé élaboré à partir de la poudre contenant 4,1% de PVA se démarque des autres par une vitesse de retrait plus élevée au début du frittage et une vitesse de retrait maximale plus faible. La courbe 5,6% PVA est décalée par rapport aux autres en raison de la pression de mise en forme deux fois plus faible.

La Figure 85 est la représentation des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité des échantillons CGV ayant une quantité de liant différente.

Les courbes des échantillons CGV sont les translatées de leurs homologues conventionnels mais avec des densités initiales et finales plus grandes (à l'exception de l'échantillon CGV formé avec la poudre contenant 5,6% de PVA). Le caractère bimodal des courbes, remarqué en pressage conventionnel, est moins marqué en CGV (la courbe 4,1% PVA est trop bruitée pour faire une comparaison).

Les pentes de vitesse de densification initiales sont les mêmes pour tous les comprimés, mais celui ayant contenu 4,1% de PVA s'écarte plus tôt de la pente initiale. Tout comme son homologue conventionnel cet échantillon affiche la vitesse de densification maximale la plus faible de cette série.

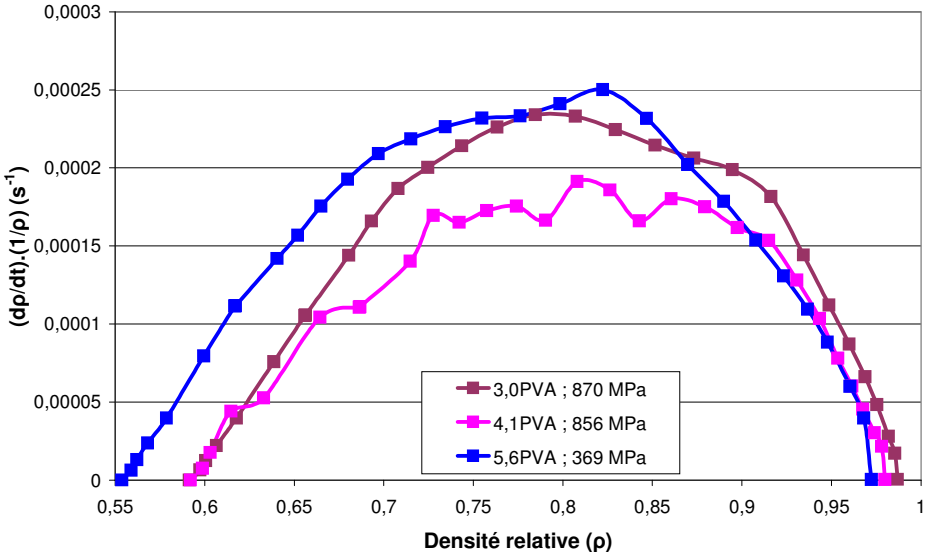


Figure 85 : courbes vitesse de densification en fonction de la densité suivant le taux de matière organique dans des comprimés élaborés par CGV.

2.2.1.3 Etude dilatométrique : effet de la plastification sur trois types de liants.

La Figure 86 montre les courbes dilatométriques obtenues avec les échantillons CGV élaborés à partir des poudres d'alumine SM8 formulées avec les trois types de liant, plastifiés ou non.

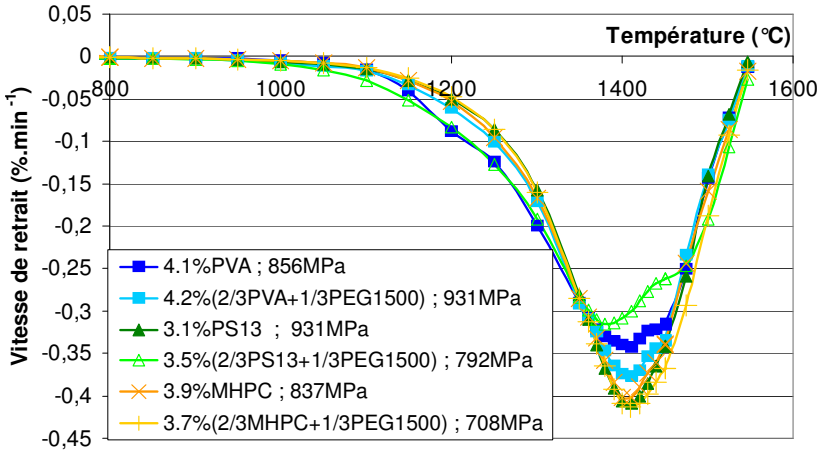


Figure 86 : Courbe dilatométrique représentant l'influence du type de liant et de la plastification dans des comprimés élaborés par CGV.

La comparaison de la Figure 86 avec la Figure 72 montre, pour les comprimés CGV, une vitesse de retrait maximum plus proche de zéro comparée à celle de leur homologue conventionnel. La température associée à la vitesse de retrait maximale est la même quel que soit l'échantillon considéré. Par ailleurs, la mise en forme par CGV n'apporte rien de plus que ce qui a été remarqué avec les échantillons mis en forme conventionnellement. Les échantillons formés à partir des poudres d'alumine SM8 formulées avec 4,1% de PVA et 3,5% du mélange PS13+PEG1500, se démarquent identiquement de leurs homologues conventionnels.

Les courbes de vitesses de densification en fonction de la densité sont représentées sur la Figure 87.

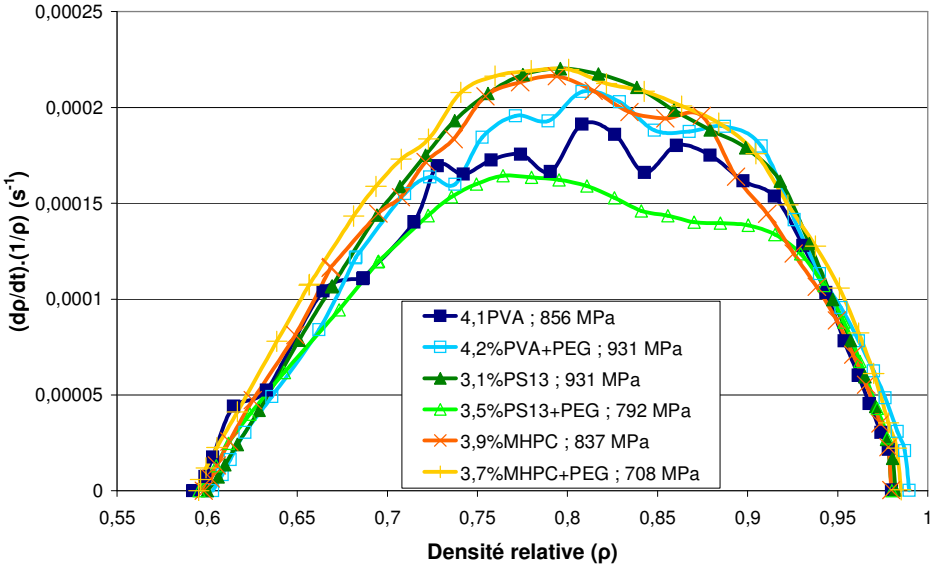


Figure 87 : Courbe vitesse de densification en fonction de la densité sur l'influence du type de liant et de la plastification dans des comprimés élaborés par CGV.

Pour les échantillons CGV, la forme des courbes obtenues est identique à celle de leur homologue conventionnel. Les pentes de début de densification sont parallèles quel que soit l'échantillon considéré, mais les échantillons pressés avec 4,1% de PVA et le PS13 plastifié affichent une rupture de cette pente plus tôt que les autres avec pour conséquence une vitesse de densification maximale plus basse. La vitesse de densification maximale se situe vers 80% de densité théorique pour tous les échantillons. Les seconds pics de densification, remarqués en conventionnel, sont moins prononcés. Les pentes de fin de densification (à partir de 92% de densité relative) sont parallèles pour tous les échantillons.

2.2.1.4 Etude dilatométrique : effet de la rigidité des ajouts organiques.

La Figure 88 montre les courbes dilatométriques obtenues avec les échantillons CGV élaborés à partir des poudres d'alumine SM8 formulées avec du PEG à différents degrés de polymérisation.

Ces courbes montrent une vitesse de fin de densification positive pour les comprimés ayant contenu les PEG 1500 et 4000 ; laissant supposer que la densité maximale de ces comprimés a été atteinte et que de la coalescence de pore s'est opérée entraînant une dédensification.

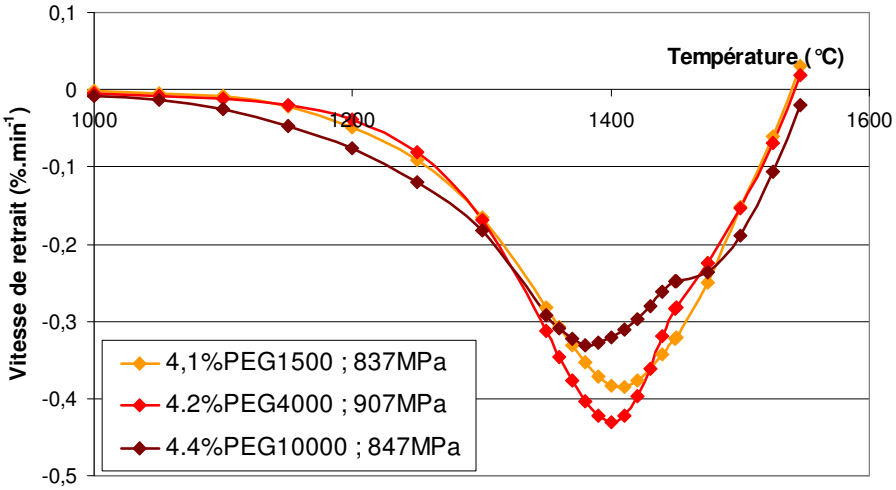


Figure 88 : Courbes dilatométriques sur l'influence du degré de polymérisation du liant sur des comprimés élaborés par CGV.

Sur cette même figure, le comprimé pressé avec du PEG10000 montre de 1000 à 1200°C une vitesse relative de retrait plus importante que celle des deux autres, mais il a une vitesse de retrait maximal plus faible malgré un moins bon taux de densification initial. Vient ensuite un second pic vers 1450°C, dont l'intensité est moins importante que celui observé à la Figure 74. Cette allure est moins visible sur le PEG4000 et absent sur le PEG1500.

L'observation des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité (Figure 89) donne davantage de renseignements.

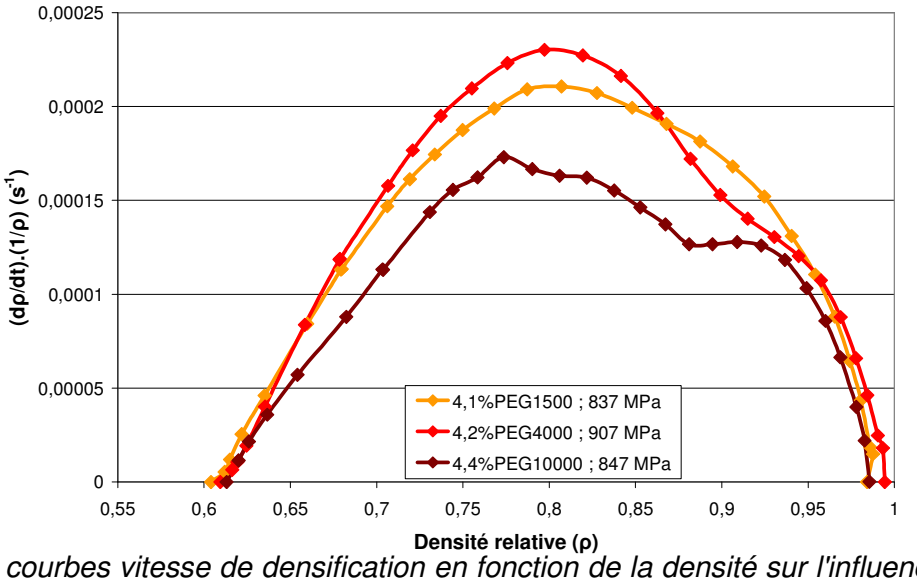


Figure 89 : courbes vitesse de densification en fonction de la densité sur l'influence du degré de polymérisation du liant sur des comprimés élaborés par CGV.

Le caractère bimodal est d'autant plus marqué que le degré de polymérisation du PEG est fort. Ceci avait déjà été révélé par le pressage conventionnel. Le comportement au frittage observé est donc lié à la formulation de la poudre plutôt que par son type de mise en forme.

Le comprimé ayant contenu du PEG10000 a une vitesse de densification initiale diminuant rapidement : preuve d'un arrangement granulaire différent.

2.2.1.5 Coefficient d'anisotropie

Les échantillons CGV cités dans le Tableau 20 ont été sélectionnés pour étudier l'influence de la formulation des poudres sur l'anisotropie du retrait au cours du frittage.

Pression (MPa)	formulation	$d_{\text{à vert}}$
745	3,0%PVA	59,39
796	4,1%PVA	58,92
773	4,2%PVA+PEG1500	60,05
792	3,1%PS13	58,87
754	3,5%PS13+PEG1500	59,53
717	4,2%PEG4000	60,31
847	4,4%PEG10000	59,55
736	3,9%MHPC	58,76
884	3,7%MHPC+PEG1500	57,79

Tableau 20 : caractéristiques des comprimés CGV après déliantage.

Les échantillons sont frittés dans un four en condition isotherme : 1500°C durant une heure avec une vitesse de montée en température de 10°C.min^{-1}. Les coefficients d'anisotropie sont déterminés par mesures des côtes avant et après frittage via un pied à coulisse et comparés avec celui des comprimés élaborés conventionnellement sur la Figure 90.

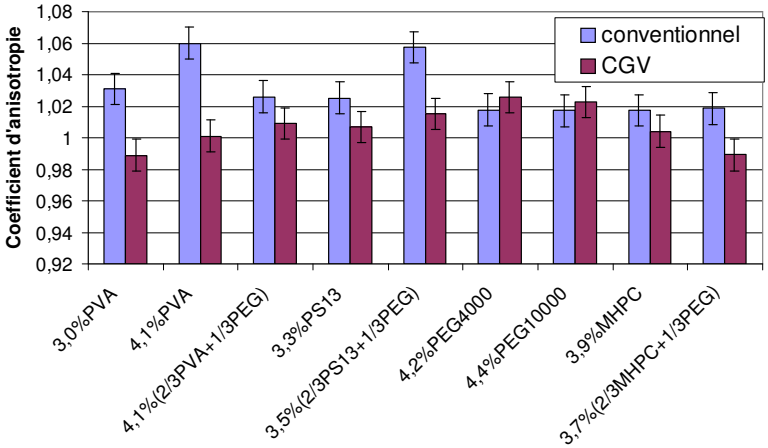


Figure 90 : Comparaison de la variation des coefficients d'anisotropie entre des comprimés élaborés conventionnellement et par CGV.

Les comprimés CGV ont un retrait globalement plus isotrope que celui des comprimés conventionnels. Il y a donc une meilleure homogénéité de densité pour l'élaboration en CGV.

2.2.1.6 Comparaison des microstructures des échantillons CGV et conventionnels

Les microstructures après frittage (1550°C sans palier) des échantillons CGV et conventionnels élaborés à partir d'une même poudre sont comparées. Les clichés sont regroupés en annexe 6 avec rappel de la densité finale.

La comparaison des clichés entre échantillons élaborés par CGV ou pressage conventionnel montre qu'un phénomène de grossissement anormal de grain a lieu dans tous les cas. Il faut noter que ce grossissement anormal ne s'est pas traduit par un plateau de vitesse de densification tel qu'il avait pu être observé par Lance [40].

2.2.1.7 Complément d'étude : influence du paramètre pression sur le frittage.

2.2.1.7.1 Caractéristiques des comprimés après frittage.

A partir de la poudre modèle contenant 2,5% de PVA une étude de l'effet de la pression pour les deux méthodes de mise en forme (CGV et conventionnel) a été effectuée.

Les objets découpés ont été soumis au cycle d'analyse dilatométrique habituel. Il est supposé que la densité du comprimé est la même pour chaque morceau. Les résultats relatifs aux objets analysés, en terme de densité avant et après frittage sont les suivants :

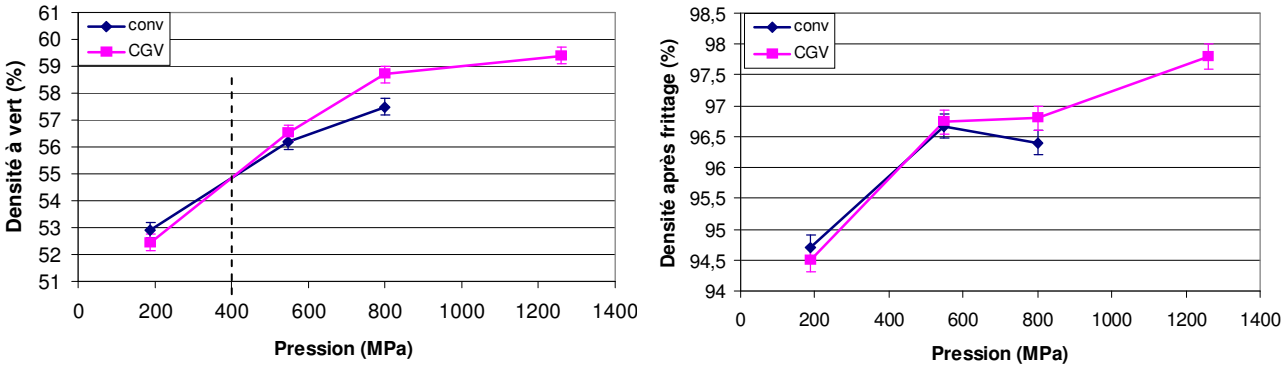


Figure 91 : Evolution de la densité à vert et de la densité finale des comprimés en fonction de la pression de mise en forme et du type de compaction.

A vert, on note une inversion de la tendance vers 400 MPa. En deçà de cette valeur, la mise en forme conventionnelle est favorable tandis que la CGV est plus performante au-delà de cette valeur. Les densités finales augmentent avec la pression de mise en forme donc avec le taux de densification à vert.

Remarque : la densité après frittage de l'échantillon conventionnel formé à 800 MPa est inférieure à celle de l'échantillon formé à 546 MPa. Le frittage a révélé pour cet échantillon un défaut qui n'était pas visible à vert à l'échelle macroscopique.

2.2.1.7.2 Courbes dilatométriques

La Figure 92 représente les courbes dilatométriques obtenues pour les échantillons comparés.

A pression de mise en forme équivalente pour les deux méthodes, le comportement au frittage est quasi identique jusqu'au maximum de vitesse. La température de vitesse de retrait maximum a tendance à diminuer avec l'augmentation de la pression de mise en forme. Le décalage de la température entre les essais compactés à 186 et 1260MPa est de l'ordre de 50°C. Les vitesses de densification finale ont d'autant tendance à être plus proche de zéro que la densité à vert de l'échantillon est élevée. Le fait de comprimer à une pression de mise en forme élevée permet de diminuer l'énergie thermique nécessaire au frittage complet d'une céramique.

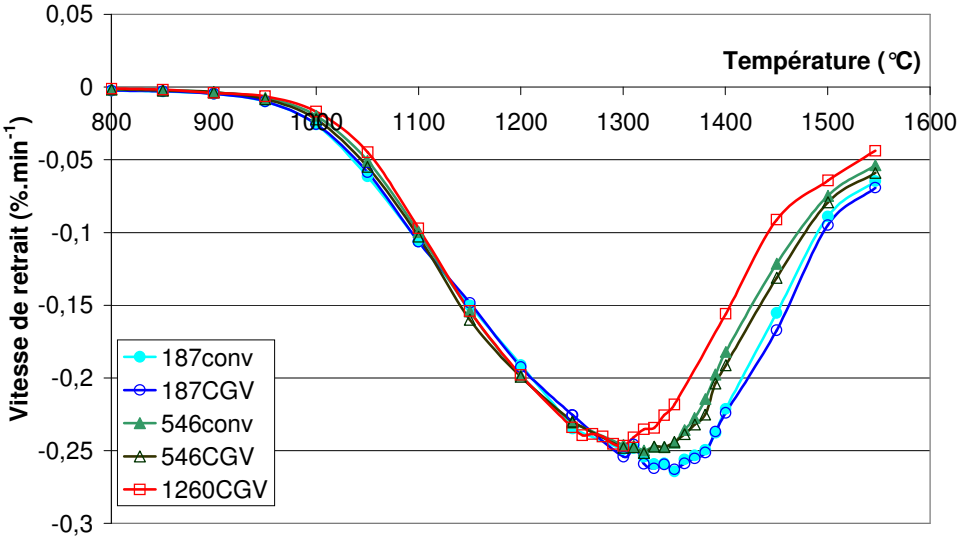


Figure 92 : Courbes dilatométriques des comprimés mis en forme par pressage conventionnel et CGV à pressions différentes.

2.2.1.7.3 Courbes vitesse de densification en fonction de la densité

Les courbes de vitesse de densification en fonction de la densité sont représentées sur la Figure 93.

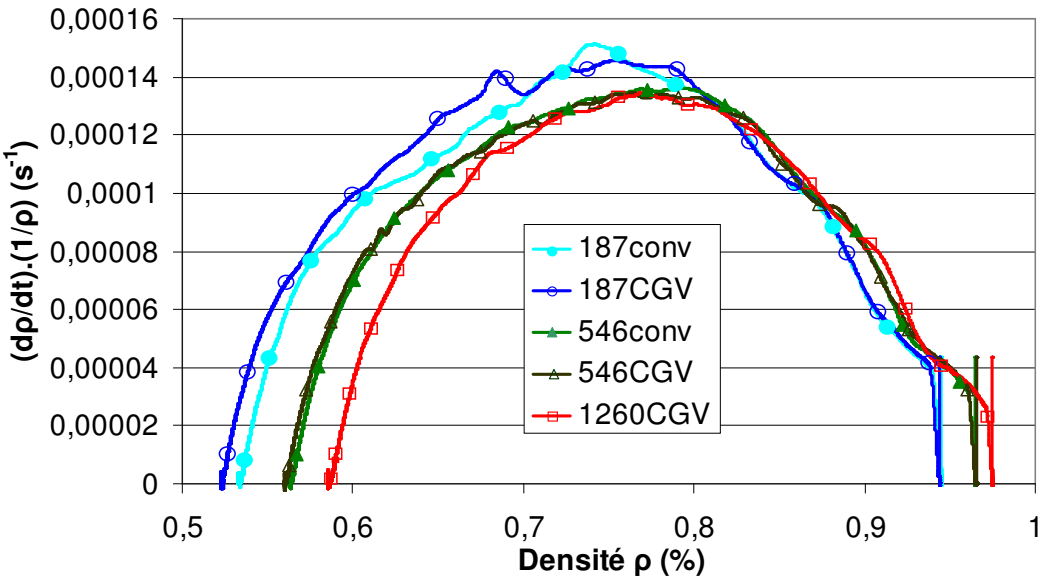


Figure 93 :Courbes vitesse de densification en fonction de la densité des comprimés mis en forme par pressage conventionnel et CGV à pressions différentes.

Dans la partie croissante de la courbe, tous les échantillons ont un comportement voisin. L'intensité de la vitesse de densification n'est fonction que de la porosité initiale. Dans la partie décroissante, les échantillons réalisés aux pressions les plus élevées conservent une vitesse de densification plus forte au-delà de 88% de densification et logiquement l'échantillon pressé à 1260 MPa par CGV est le plus dense au final.

2.2.1.7.4 Coefficient d'anisotropie

Les résultats sont représentés sur la Figure 94.

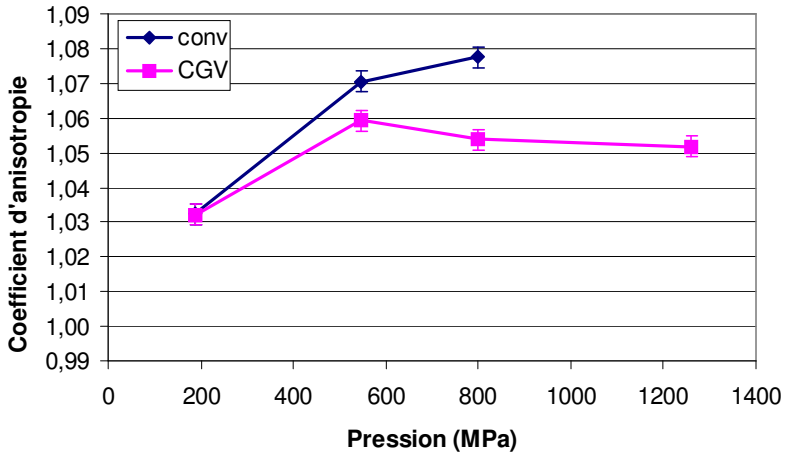


Figure 94 : Evolution du retrait axial et du coefficient d'anisotropie en fonction de la pression de mise en forme et du type de compaction.

Pour la poudre étudiée, le coefficient d'anisotropie des comprimés CGV est plus proche de 1 que les comprimés conventionnels. Si on se réfère aux résultats obtenus *via* le modèle

phénoménologique (Tableau 19 du paragraphe 4.2.6.2 du chapitre 3) concernant le pressage conventionnel et la CGV, la réorganisation de l'empilement granulaire est améliorée grâce à la CGV et ceci même pour les poudres avec 2% d'ajouts organiques, donc on peut conclure que pour la poudre modèle avec 2,5% de PVA, un résultat identique est obtenu. Si la réorganisation de l'échantillon CGV est meilleure, alors l'empilement est plus homogène et donc le retrait au cours du frittage l'est aussi.

2.2.1.7.5 Etude microstructurale

Les figures suivantes sont des clichés des microstructures finales des échantillons CGV et conventionnels.

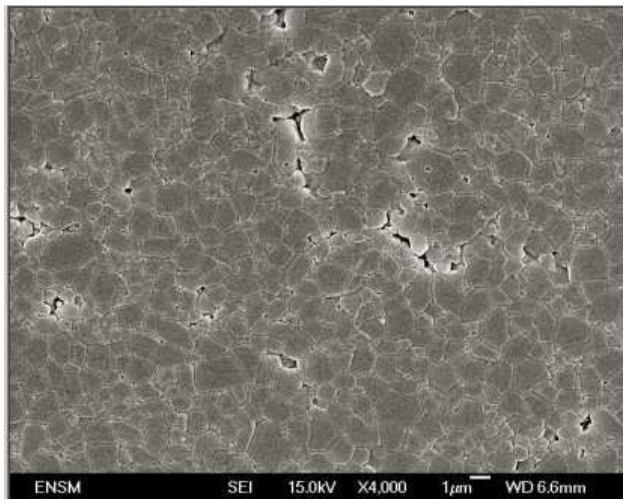


Figure 95 : microstructure du comprimé élaboré conventionnellement à 187MPa. (densité 94,7%)

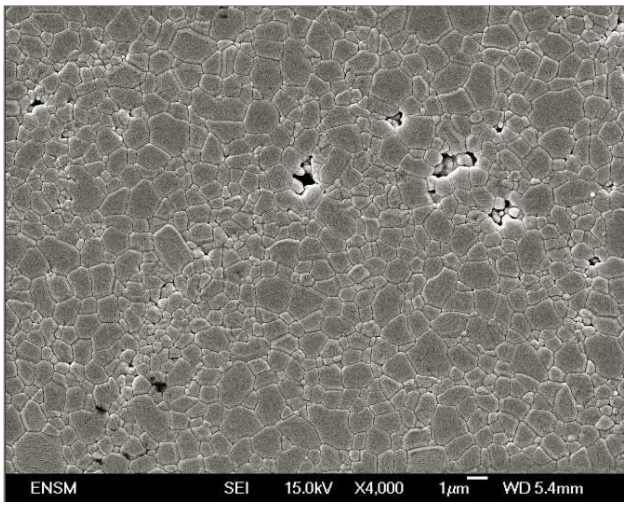


Figure 96 : microstructure du comprimé élaboré par CGV à 187MPa. (densité : 94,5%).

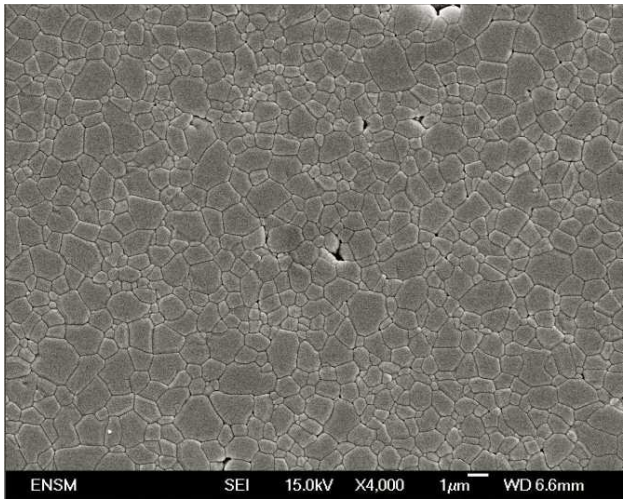


Figure 97 : microstructure du comprimé élaboré conventionnellement à 546MPa. (densité 96,7%)

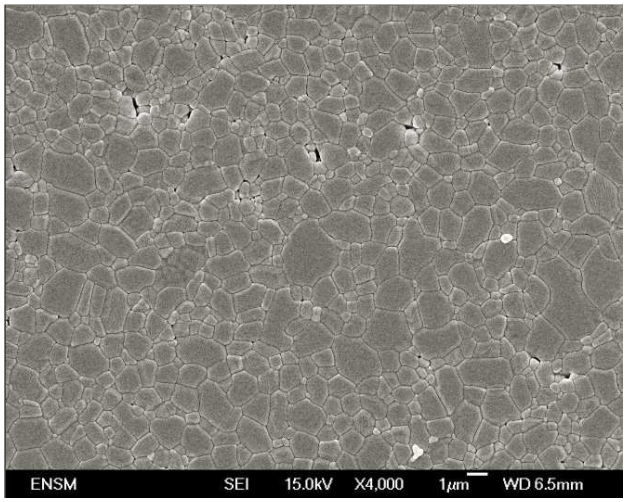


Figure 98 : microstructure du comprimé élaboré par CGV à 546MPa. (Densité 96,7%)

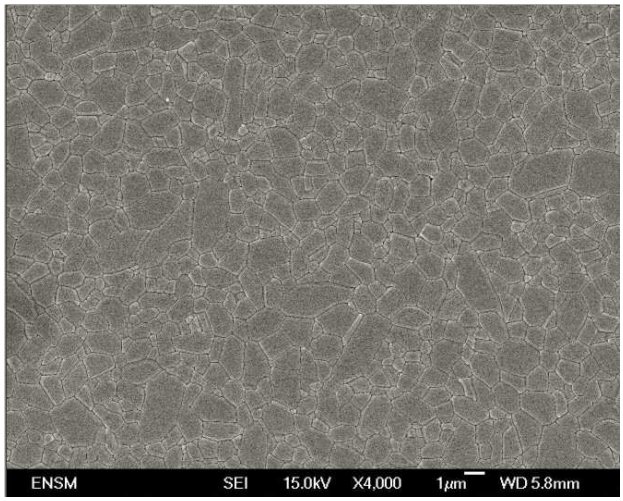


Figure 99 : microstructure du comprimé élaboré par CGV à 1260MPa. (densité : 97,8%)

Quelles que soient les pressions de mise en forme, les microstructures sont identiques. Le logiciel ANALYSIS® est utilisé pour déterminer le diamètre moyen des grains des échantillons CGV et conventionnel et les résultats en fonction de la densité finale sont regroupés dans la Figure 100 :

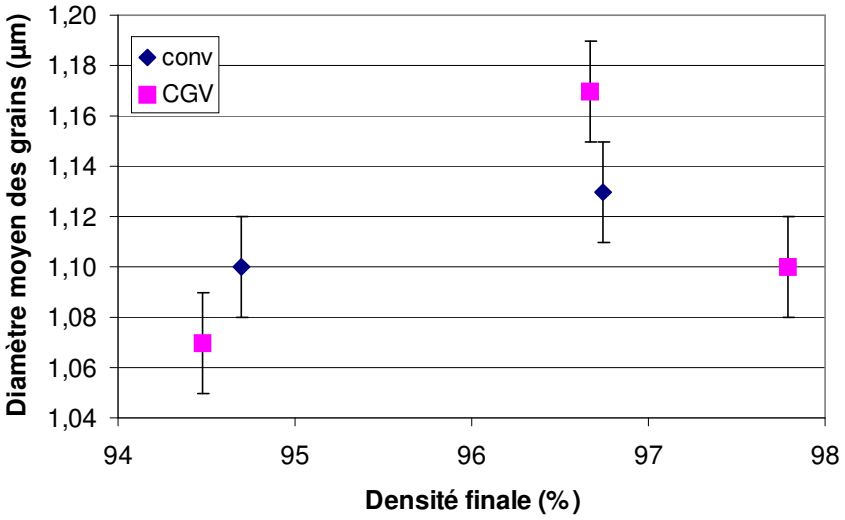


Figure 100 : Diamètre moyen des grains d'échantillons frittés en fonction de la densité finale et de la méthode de mise en forme. Frittage à 1550°C sans palier.

Au regard du peu de points expérimentaux, pour la poudre utilisée, les différences de taille de grains ne sont pas significatives d'une méthode de mise en forme à l'autre. Le point CGV relevé à 1260 MPa indique clairement une faible taille de grain par rapport au taux de densification obtenu.

2.2.1.8 Synthèse des résultats sur le frittage des comprimés élaborés par CGV à partir des poudres « modèles »

L'étude du frittage de comprimés élaborés par CGV à partir des poudres « modèles », a permis d'apporter des précisions sur l'influence de cette méthode sur la qualité des pièces finales.

Les comprimés élaborés à partir des poudres modèles en CGV ont été formés à différentes pressions de mise en forme. Le grand avantage de la CGV est de permettre la compaction de poudres à de plus grandes pressions de mise en forme sans causer de problème sur l'appareillage. La pression de mise en forme est fondamentale car :

- elle permet l'obtention de densités à vert plus élevées et donc de densités finales plus élevées,
- elle permet de décaler la vitesse maximale de retrait vers des températures plus basses, ce qui permet aux comprimés de fritter plus rapidement,
- elle est sans effet sur la microstructure finale des échantillons.

Comparée au pressage conventionnel :

- la CGV permet dans tous les cas d'obtenir des retraits plus homogènes comme l'atteste le coefficient d'anisotropie plus proche de 1,
- la CGV permet l'obtention de comprimés plus denses que ceux obtenus par pressage conventionnel à pression de mise en forme identique, à la condition que cette pression se situe au-delà d'un certain seuil (500 MPa dans le cas étudié),

- la CGV permet d'obtenir une microstructure finale légèrement plus fine que celle obtenue conventionnellement et à une densité finale identique.

2.2.2 Etude comparée du frittage de poudres industrielles pressées par CGV et conventionnellement.

Le but de ce paragraphe est de montrer quelles sont les influences de la quantité et du degré de plasticité des ajouts ainsi que celle de la taille des cristallites sur le comportement au frittage des comprimés. A la lumière des résultats précédents (paragraphe 2.2.1.8 de ce chapitre), un choix de formulation a été fait pour élaborer industriellement des poudres d'alumine fines et ultra-fines prêtes à l'emploi. La terminologie de ces poudres a été définie au paragraphe 2.1.3.1 du chapitre 3. La comparaison va s'effectuer pour des pressions de mise en forme de l'ordre de 400 MPa. Nous rappelons que ces pressions sont celles mesurées par le capteur situé sous le poinçon inférieur et que nous supposons qu'il s'agit de celle subie par la poudre.

2.2.2.1 Densité après frittage

Les densités après frittage des comprimés CGV sains sont comparées à celles des comprimés élaborés conventionnellement à 400 MPa à partir des même poudres. Cette comparaison est illustrée par la Figure 101 avec rappel des densités à vert et de la pression de mise en forme dans le cas des comprimés CGV.

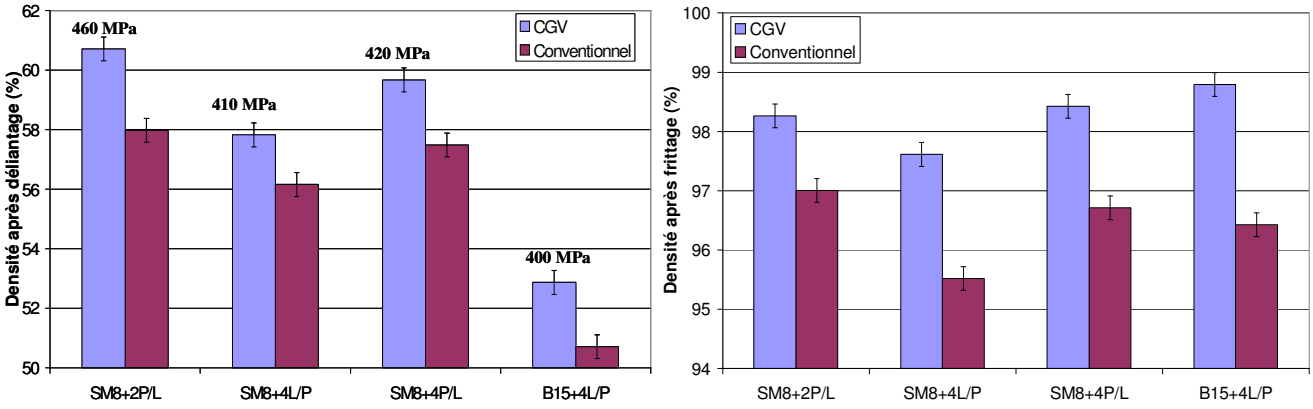


Figure 101 : Comparaison des densités avant et après frittage des comprimés "conventionnels" et CGV issus des même poudres.

Les comprimés CGV ont une densité finale largement supérieure à celle des comprimés « conventionnels » issus des même poudres. La densité du comprimé CGV issu de la poudre SM8-4P/L est légèrement supérieure à celle du comprimé issu de SM8-2P/L alors que le résultat inverse

est observé pour les échantillons « conventionnels » ; ce résultat illustre l'importance de la formulation de la poudre sur la mise en forme de pièces céramiques par CGV.

L'échantillon CGV élaboré exactement à 400 MPa à partir de la poudre B15-4L/P a une densité finale supérieure de 2,5% à celle de son homologue « conventionnel ». De plus, l'échantillon CGV formé à partir de la poudre SM8-2P/L à 460 MPa a une densité finale inférieure à celle de l'échantillon CGV formé à partir de la poudre SM8-4P/L, alors que la tendance inverse été observée pour la densité à vert de ces échantillons. La quantité d'ajouts organique joue donc un rôle dans le frittage des échantillons élaborés par CGV, en relation avec l'état initial des comprimés précédemment observé dans le cadre de la modélisation mathématique de la compaction via une approche phénoménologique.

2.2.2.2 Courbes dilatométriques

Le comportement dilatométrique des comprimés CGV est comparé à celui des comprimés élaborés conventionnellement sur la Figure 102.

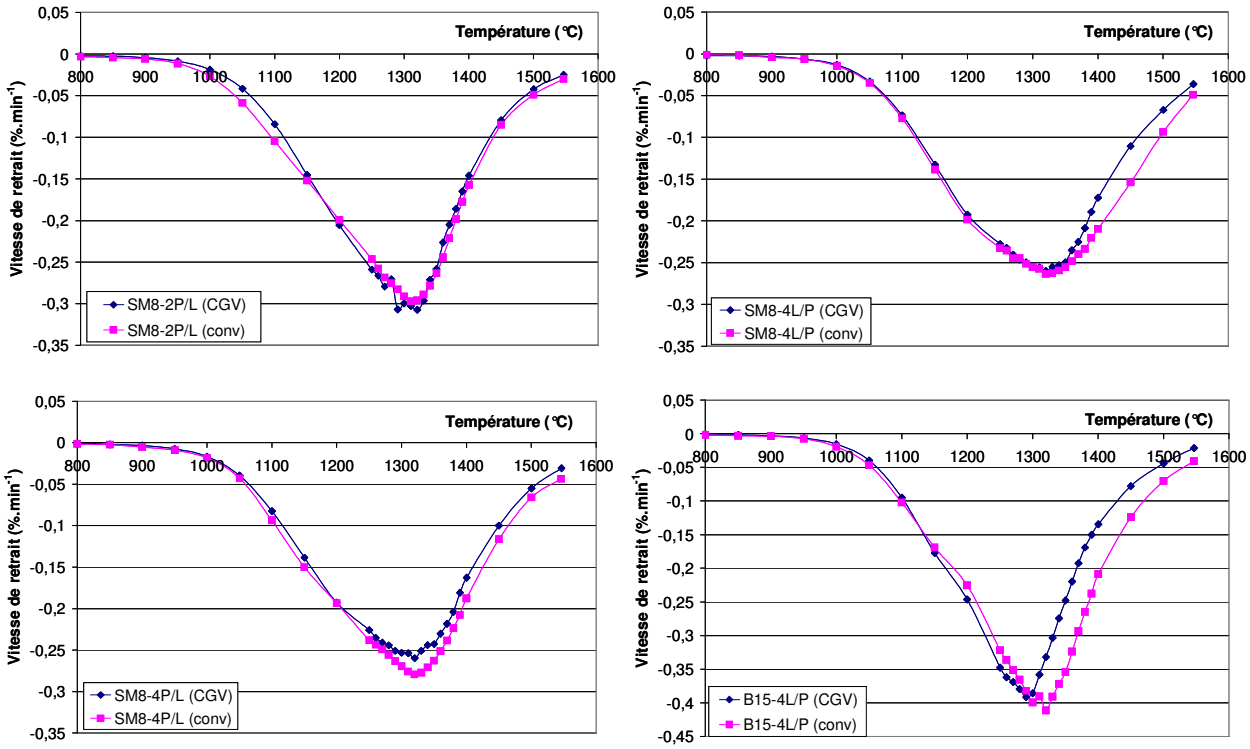


Figure 102 : Comparaison des courbes dilatométriques entre comprimés conventionnels et CGV.

Ces courbes d'allure très semblable montrent tout de même quelques nuances. Pour tous les échantillons sauf les comprimés issus de la poudre SM8-2P/L, la partie croissante de la vitesse de retrait est quasi-identique tandis qu'il existe un décalage pour la partie décroissante. Le pic de vitesse de retrait maximale est identique en CGV comme en pressage conventionnel sauf pour l'alumine ultra fine (B15-4L/P) pour laquelle la CGV favorise la densification à plus basse

température (30°C de moins par rapport à son homologue conventionnel). Enfin la vitesse finale atteinte à 1550°C est toujours plus proche de zéro pour les comprimés CGV en relation avec une plus forte densité finale, excepté pour les échantillons formés à partir de l'alumine SM8-2P/L.

2.2.2.3 Courbes vitesse de densification en fonction de la densité.

Des courbes dilatométriques de la Figure 102 sont déduites les courbes de vitesse de densification en fonction de la densité qui sont représentées sur la Figure 103 :

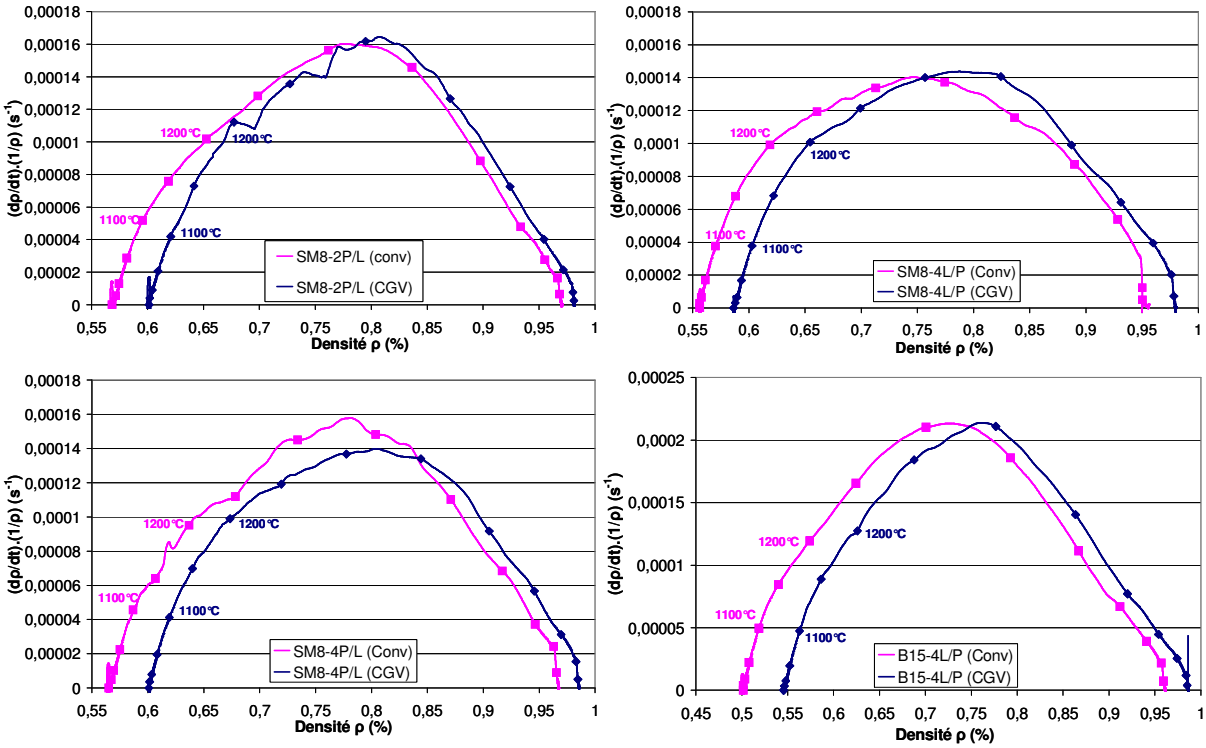


Figure 103 : Comparaison des courbes vitesse de densification en fonction de la densité entre comprimés conventionnels et CGV.

Pour les courbes CGV relatives aux échantillons du type 4L/P et SM8-4P/L, elles se déduisent presque par une simple translation de la courbe conventionnelle. Ceci montre l'effet de la densité à vert tandis que l'évolution microstructurale doit être similaire.

Pour les courbes relatives aux échantillons à base d'alumine SM8-2P/L, la différence majeure se manifeste au niveau de la partie croissante de la vitesse de densification tandis qu'une même intensité pour le maximum de vitesse est obtenue avec un léger décalage de la densité associée pour les deux types de mise en forme. La partie décroissante de ces courbes est par ailleurs tout à fait identique.

Selon la formulation de l'alumine, la partie croissante des courbes a un profil différent qu'il convient de mieux comprendre. La rupture de la pente initiale s'opère à une température associée entre 1100°C et 1200°C. Il est donc intéressant de mieux caractériser l'état microstructural en terme de surface spécifique et de porosimétrie mercure à ces deux températures pour savoir si la

formulation joue un rôle sur l'évolution microstructurale dans la première partie du frittage. Les photos des microstructures des échantillons crus, frittés à 1100°C et 1200°C sont reportées en annexe 7.

2.2.2.4 Analyses BET/BJH

Les Figure 104 à 39 représentent les courbes de répartition des tailles de pore des échantillons CGV et « conventionnels » lors de la désorption d'azote au cours d'analyses BET/BJH.

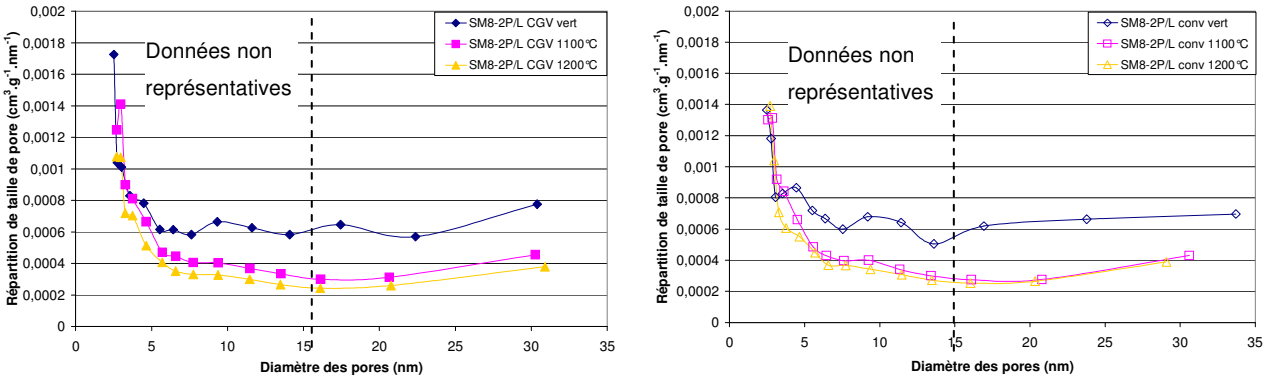


Figure 104 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre SM8-2P/L.

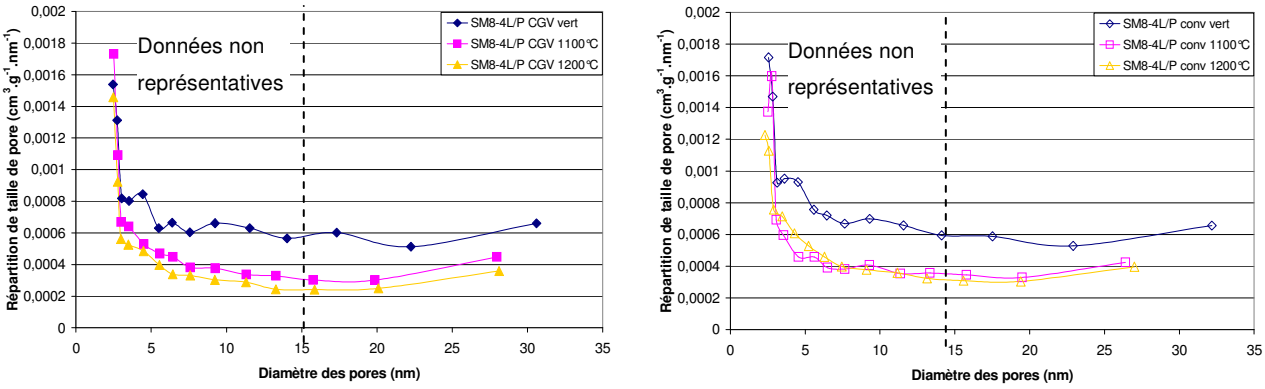


Figure 105 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre SM8-4L/P.

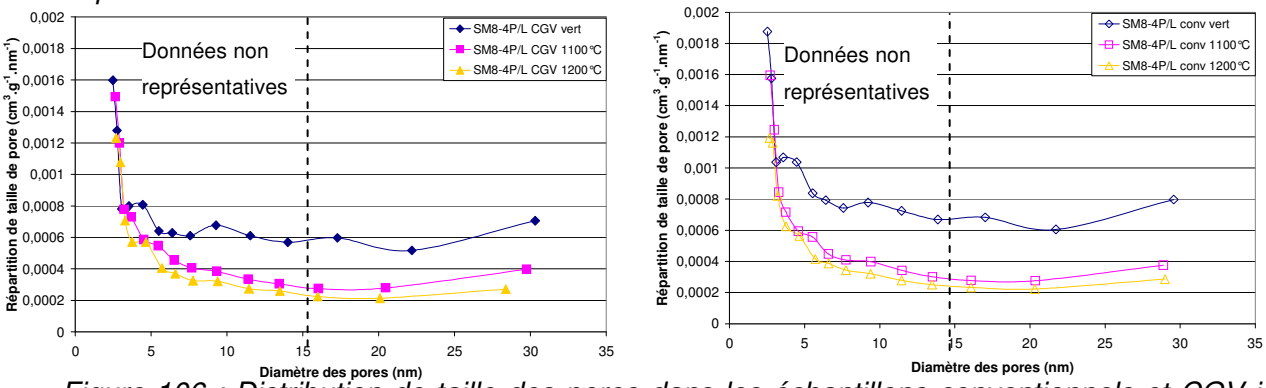


Figure 106 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre SM8-4P/L..

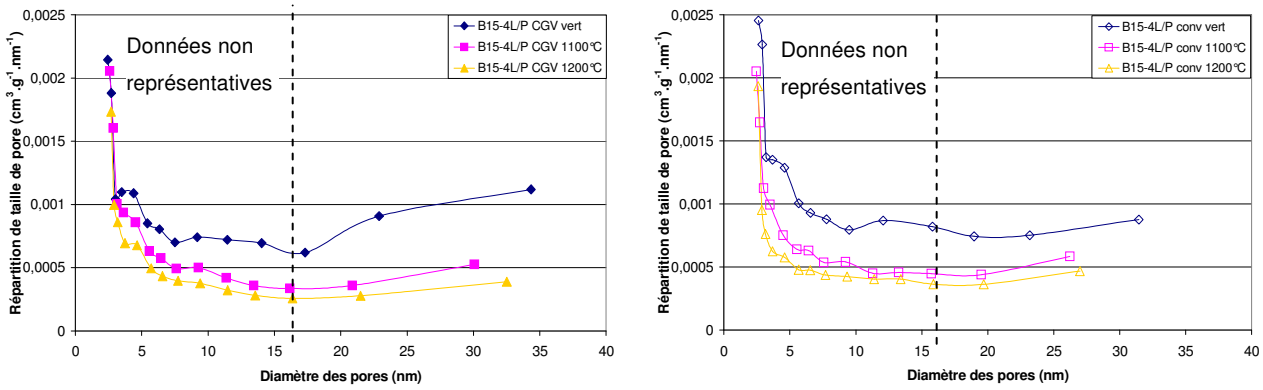


Figure 107 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre B15-4L/P.

Pour un échantillon donné, la quantité des mésopores diminue après un frittage à 1100°C et cette quantité reste du même ordre de grandeur à 1200°C. La première pente des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité correspond à l'élimination des mésopores. En revanche ces analyses ne donnent aucun renseignement lors du passage de 1100°C à 1200°C.

Les représentations précédentes choisies ne facilitent pas la comparaison entre échantillons « conventionnels » et CGV aux différentes températures. Les figures 40 et 41 représentent donc la comparaison, à une température donnée, des échantillons CGV et « conventionnels ».

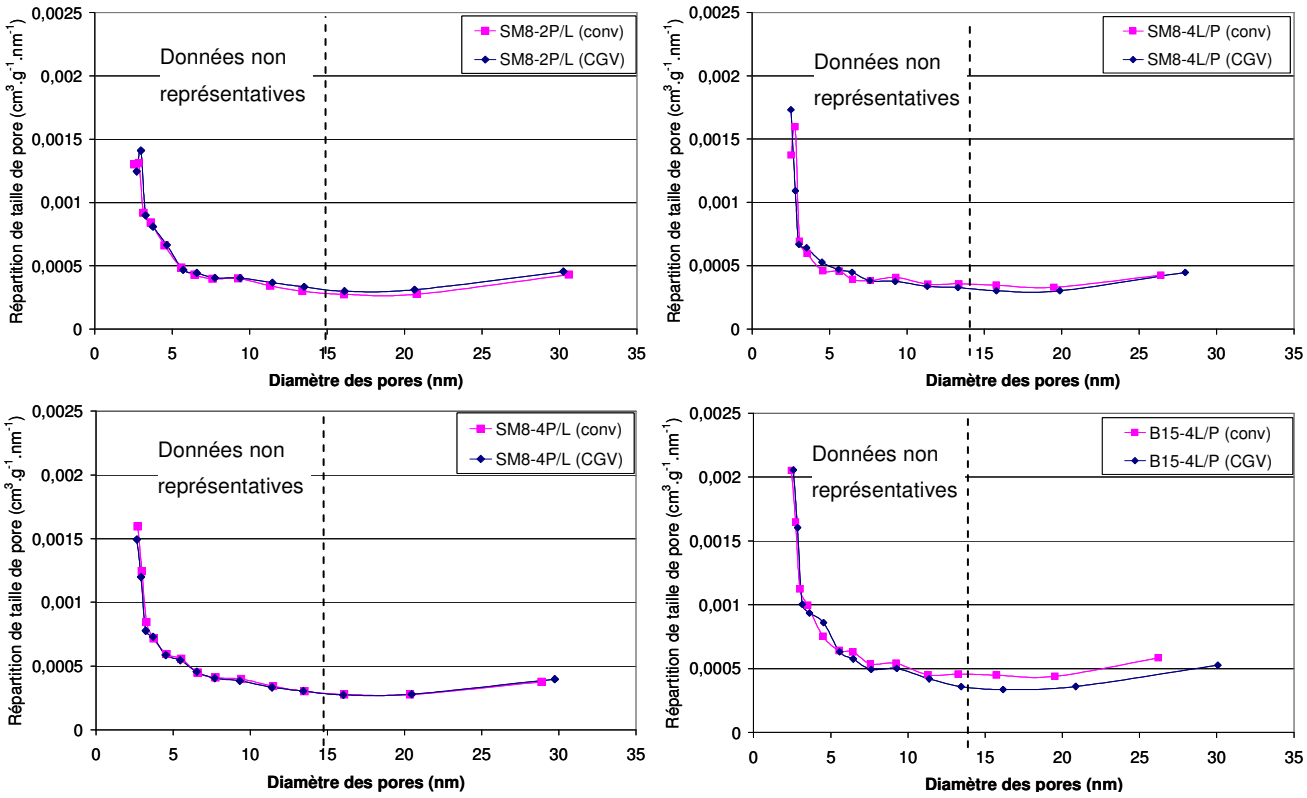


Figure 108 : Répartition de taille des pores dans les échantillons CGV et "conventionnels" frittés à 1100°C.

Après un frittage à 1100°C, les répartitions de taille de pore sont quasiment identiques entre échantillons CGV et conventionnels, à l'exception de ceux à base de poudre B15-4L/P où les pores sont moins nombreux pour l'échantillon CGV. Le fait que la quantité de ces pores soit la même après un frittage à 1100°C pour les deux types de mise en forme signifie qu'on a résorbé autant de mésopores dans les échantillons CGV que dans les échantillons conventionnels.

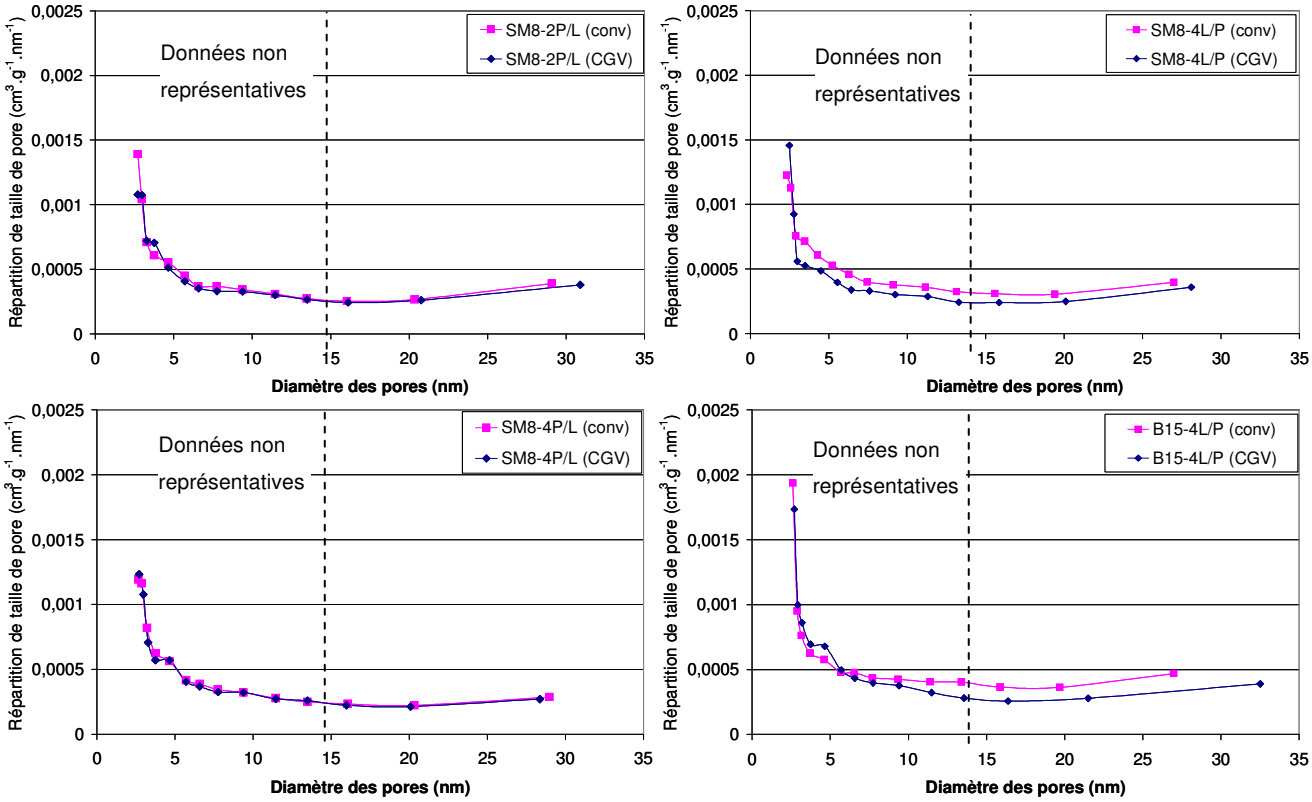


Figure 109 : Répartition de taille des pores dans les échantillons CGV et "conventionnels" frittés à 1200°C.

Après un frittage à 1200°C, les échantillons CGV et conventionnels à base de poudre SM8-2P/L et SM8-4P/L ont la même répartition de taille de pore tandis que pour les échantillons de type 4L/P, la CGV conduit à des pores moins nombreux à 1200°C.

L'évolution de distribution de taille de pore n'est pas flagrante lors du passage de 1100°C à 1200°C, une analyse de porosimétrie mercure est donc effectuée.

2.2.2.5 Analyses de porosimétrie mercure

Les Figure 111 à 114 montrent l'évolution de la distribution de taille de pore des échantillons étudiés.

Le frittage à 1100°C des échantillons entraîne un accroissement de la taille moyenne des pores : il y a un décalage du pic d'intrusion maximum vers une taille de pore plus importante. Cet accroissement est plus important dans le cas des comprimés conventionnels, il est moins marqué

dans le cas des comprimés CGV. De plus, il y a la confirmation que les pores de taille inférieure à 50 nm sont les premiers à disparaître au cours du frittage.

L'observation des microstructures (clichés en annexe 7) montre que des grains commencent à s'agréger entre eux entre 600°C (déliantage) et 1100°C, pour des paquets de grains ayant des similitudes de contact, le frittage des grains intra-paquet commence donc et s'accompagne d'un retrait ; mais comme la plupart de ces paquets ne sont pas en contact les uns avec les autres, ce retrait provoque un élargissement des espaces entre les paquets. Le plus grand élargissement de la porosité des échantillons conventionnels peut certainement être corrélé à une distribution plus large de la porosité à vert de ces comprimés. Ceci confirme les travaux de Lim qui a montré que le frittage commence par l'élimination de la porosité interparticulaire et intraparticulaire avant de se poursuivre par l'élimination de la porosité inter-agglomérat puis intra-agglomérat [55]. Les clichés illustrés en Figure 110 sont issus des travaux de Lance.

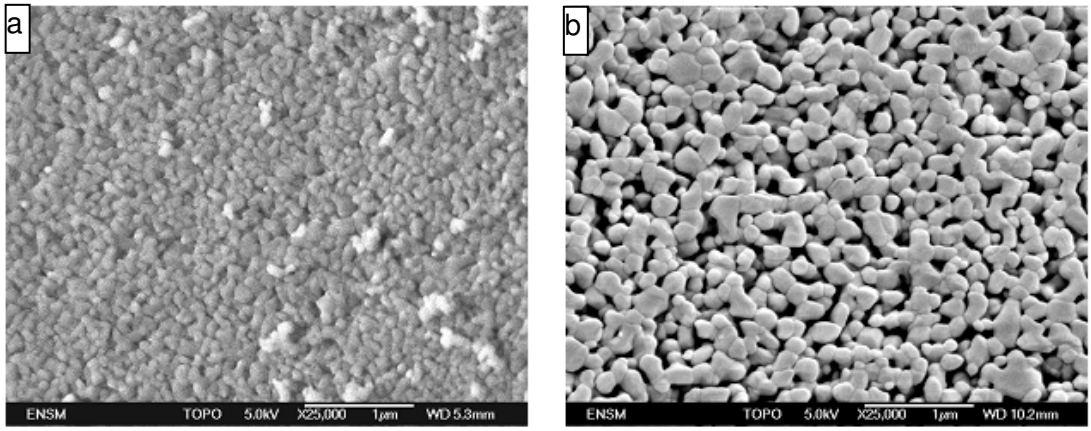


Figure 110 : Microstructure d'un comprimé céramique (a) cru (58%) ; (b) pré-fritté (67%).

Après un frittage à 1200°C, il y a un comportement différent entre les comprimés CGV et conventionnels qui dépend tout de même de la nature de la formulation. Pour tous les échantillons conventionnels et l'échantillon SM8-2P/L CGV, on observe un décalage du mode principal vers de plus petites tailles de pore par rapport à 1100°C. Par contre pour les autres échantillons CGV, la valeur du mode sera identique à celle observée à 1100°C avec seulement une intensité plus faible. Quant à l'échantillon B15-4L/P, le mode principal de la répartition sera identique à vert, à 1100°C et à 1200°C.

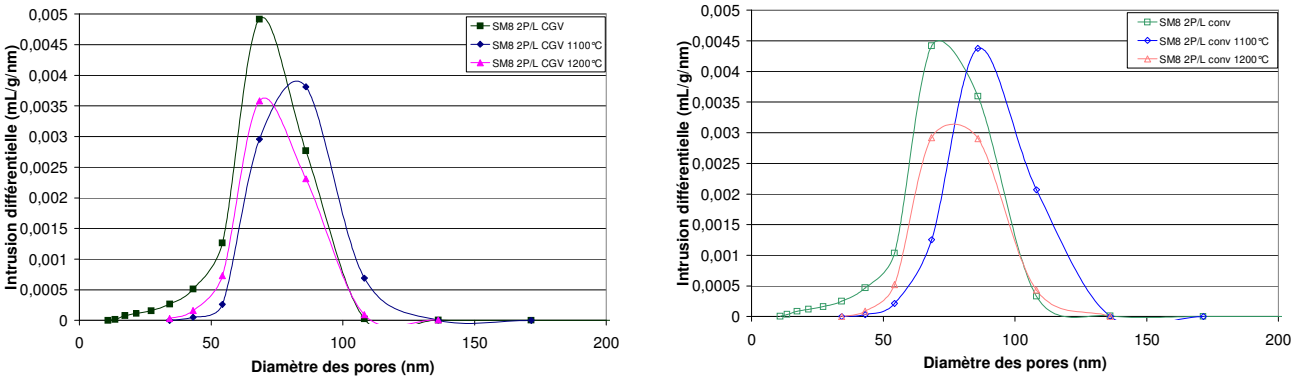


Figure 111 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre SM8-2P/L.

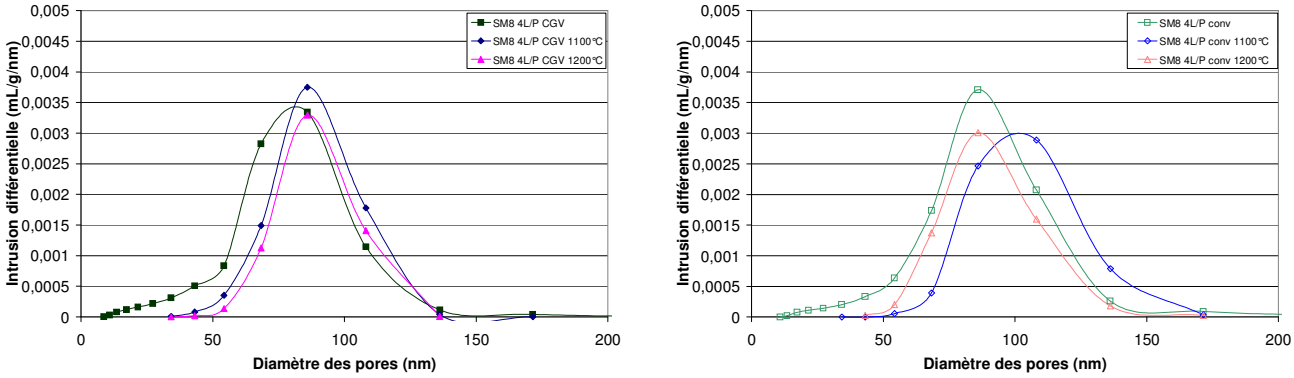


Figure 112 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre SM8-4L/P.

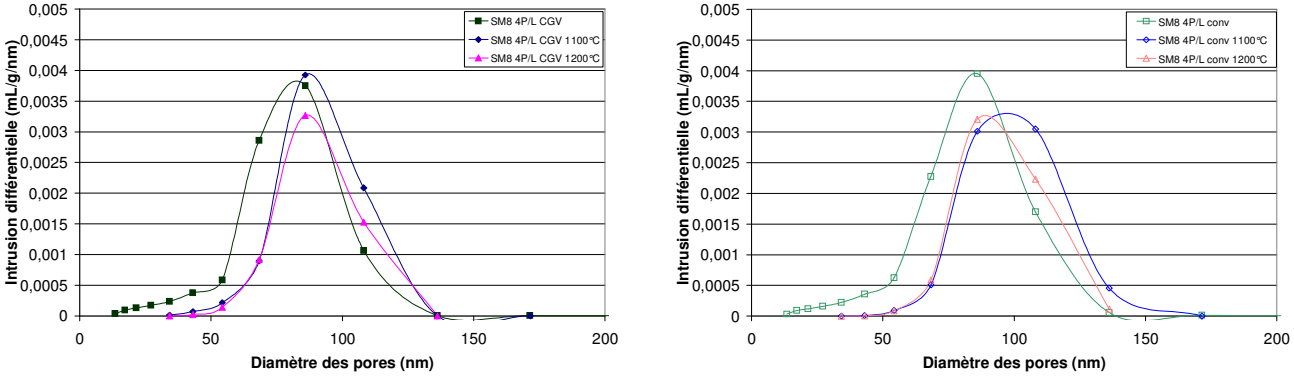


Figure 113 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre SM8-4P/L.

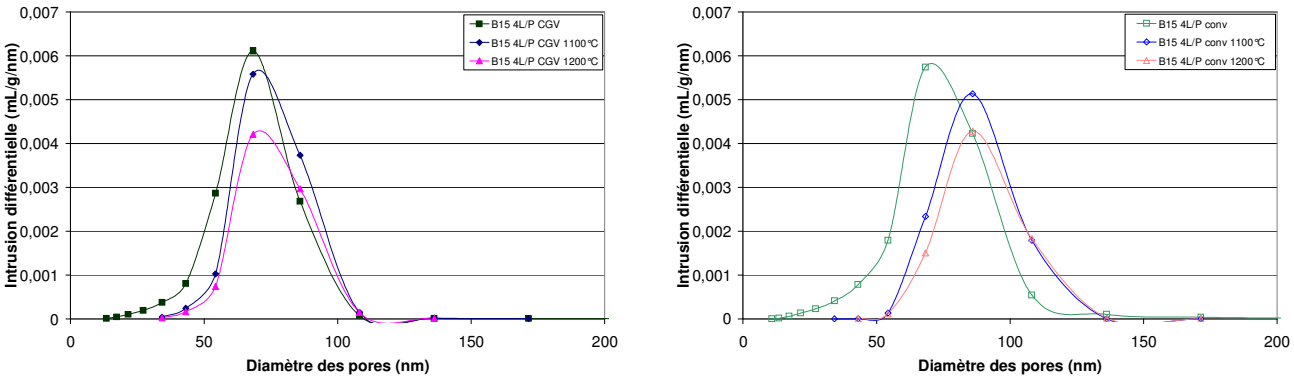


Figure 114 : Distribution de taille des pores dans les échantillons conventionnels et CGV issus de la poudre B15-4L/P.

La Figure 115 et la Figure 116 montrent la distribution des tailles de pore pour l'ensemble des échantillons CGV et conventionnels frittés à 1100℃ et 1200℃. Ces représentations ont pour but de montrer le rôle éventuel des phases organiques sur l'évolution microstructurale des échantillons au cours du stade initial du frittage.

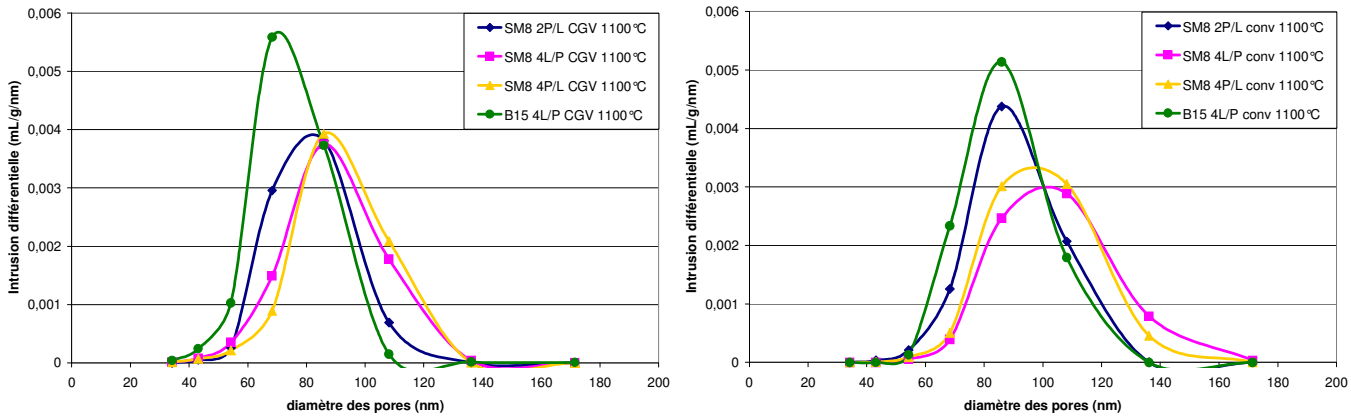


Figure 115 : distribution de taille de pore des échantillons CGV et conventionnels frittés à 1100℃.

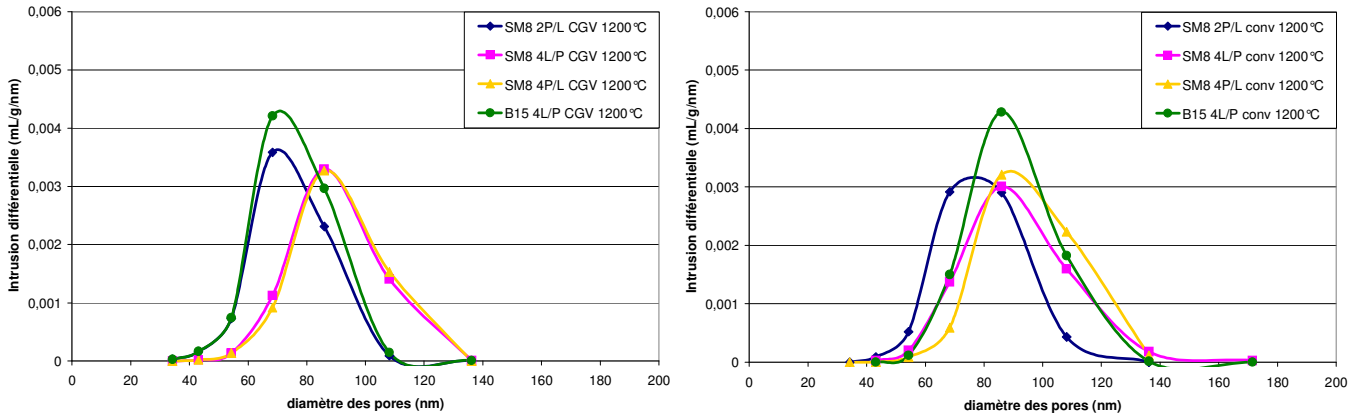


Figure 116 : distribution de taille de pore des échantillons CGV et conventionnels frittés à 1200℃.

Pour les échantillons SM8-4L/P et SM8-4P/L mis en forme par CGV, leur distribution de taille de pore est quasiment la même à 1100℃ et à 1200℃. Pour la mise en forme par pressage conventionnel à 1100℃, l'échantillon SM8-4P/L a une distribution de taille de pore légèrement plus fine que celle de l'échantillon SM8-4L/P. Par contre la tendance s'inverse après un frittage à 1200℃.

L'échantillon SM8-2P/L CGV a une évolution de la distribution de taille de pore quasi-identique à celle de son homologue conventionnel : un fort élargissement de la taille des pores à 1100℃ suivi d'un affinement de cette taille à 1200℃.

Quel que soit le mode de mise en forme, la différentiation des échantillons due aux ajouts organique au cours du stade initial du frittage est sensible au taux d'ajout organique mais pas à la nature de ces ajouts.

2.2.2.6 Coefficient d'anisotropie

Le coefficient d'anisotropie des comprimés CGV est comparé à celui des comprimés élaborés conventionnellement sur la Figure 117.

Les comprimés CGV ont un coefficient d'anisotropie inférieur à celui des comprimés « conventionnels » élaborés à partir des même poudres. Ceci confirme que la CGV, en plus de mieux compacter un tas de poudre que le pressage conventionnel à pression équivalente, permet un réarrangement granulaire plus homogène. La moins grande différence entre CGV et conventionnel est obtenue par la poudre SM8-2P/L. Ces différences des valeurs des coefficients d'anisotropie sont certainement dues aux réarrangements granulaires différents évoqués dans le paragraphe concernant le modèle de LAMY et THOMAS. L'expérience confirme qu'une meilleure répartition des densités locales à vert se manifeste en CGV si la quantité d'ajout organique est suffisante.

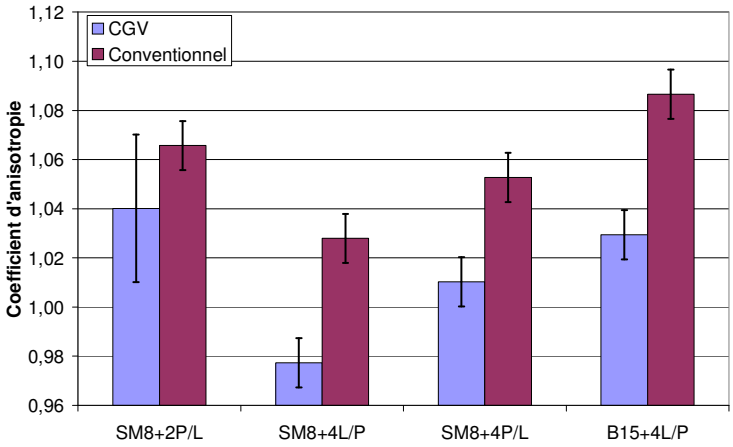


Figure 117 : Comparaison du coefficient d'anisotropie des comprimés élaborés conventionnellement et par CGV à partir des même poudres.

2.2.2.7 Analyse de la répartition de la taille des grains

La taille moyenne des grains des comprimés CGV frittés est donnée dans le Tableau 21. Le comprimé élaboré à partir de la poudre SM8-2P/L a la taille moyenne de grain la plus importante. L'échantillon B15-4L/P élaboré en CGV a une taille de grain plus petite que celui élaboré par pressage conventionnel ; mais également plus petite que celle des comprimés à base d'alumine SM8 élaborés par CGV.

Poudre utilisée pour l'élaboration du comprimé	Conventionnel		CGV	
	Taille moyenne (µm)	Écart-type	Taille moyenne (µm)	Écart-type
SM8-2P/L	1,35	0,51	1,62	0,65
SM8-4L/P	1,30	0,52	1,57	0,57
SM8-4P/L	1,54	0,58	1,54	0,56
B15-4L/P	1,62	0,57	1,40	0,51

Tableau 21 : Taille moyenne des grains des comprimés CGV frittés.

Les densités finales des échantillons étant différentes, il est plus cohérent de raisonner à partir de leurs trajectoires de frittage illustrées sur la Figure 118.

Un seul comprimé CGV élaboré à partir d'une poudre avec 2% de phases organiques a pu être comparé aux trois comprimés « conventionnels ». Si la courbe de tendance est tracée pour les comprimés « conventionnels », on constate que le comprimé CGV peut se situer dans son alignement. A 2% de phases organiques, le type de compaction ne modifie pas la loi de comportement du diamètre des grains en fonction de la densité finale.

Les essais réalisés à partir de poudres contenant 4% de phases organiques montrent que, quelle que soit la granulométrie de l'alumine, la CGV permet d'obtenir un taux de densification plus élevé sans avoir de grossissement de grain tel celui observé en « conventionnel ». Ceci est d'autant plus marqué que l'alumine est très fine (B15). Les pores plus petits des comprimés CGV restent instables et ne nécessitent pas de grossissement des grains pour poursuivre la densification. Rappelons que les comprimé CGV ont une distribution de taille de pore décalée vers de plus petits diamètres de pores, et que leur densité plus élevée peut être liée à un nombre de coordination plus élevé, ce qui défavorise le grossissement de grains [56].

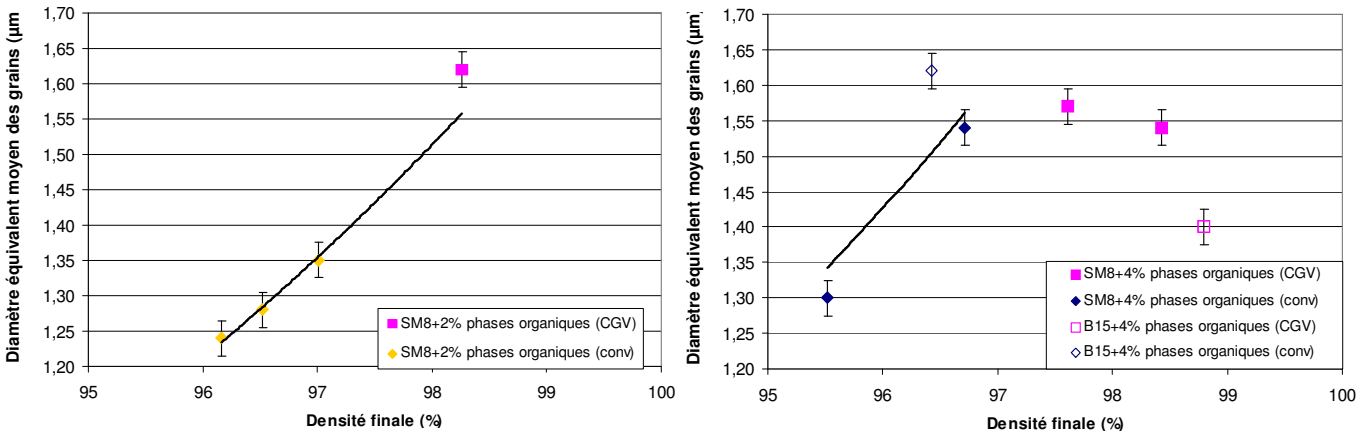


Figure 118 : Comparaison du diamètre moyen des grains des échantillons frittés « conventionnels » et CGV élaborés à partir de poudres avec 2% et 4% de phases organiques en fonction de la densité finale.

2.2.2.8 Synthèse des résultats

L'étude qui vient d'être présentée permet d'avoir une réflexion approfondie sur les conséquences d'une mise en forme CGV par rapport à une mise en forme conventionnelle et précise les conditions que doivent réunir les poudres pour pouvoir obtenir des résultats améliorés par l'utilisation de la CGV.

Globalement, on peut affirmer qu'une poudre présentant une déformation potentielle importante à la compaction est celle qui conduira au final à la meilleure densité. Mais la CGV telle qu'elle a été opérée ne conduit à un facteur de succès certain pour obtenir un comprimé sain que si la nature et la quantité des phases organiques sont bien choisies : existence indispensable d'un liant plastifié et un taux de phase organique suffisant (4% au lieu de 2% par rapport à la masse d'alumine). On peut ajouter aussi que les échantillons comportant peu de phases organiques ne se démarquent pas par leur système de mise en forme, au contraire des compositions adaptées à la CGV.

Le suivi microstructural réalisé par MEB, porosimétrie mercure et surface spécifique en appui des courbes dilatométriques de vitesse de densification en fonction de la densité nous renseigne sur l'évolution au cours du frittage de la microstructure initiée par la mise en forme.

Pour les formulations souples contenant peu de phases organiques, la répartition initiale de porosité centrée sur le même mode est plus large en conventionnel qu'en CGV, mais dans les deux cas l'évolution de la porosité en début de frittage (température inférieure ou égale à 1200°C) est le même : grossissement des pores puis retour au mode initial avec un nombre de pores évidemment plus faible. Mais ce grossissement se fait avec réduction sensible du nombre de pores en CGV tandis que l'intensité du mode est le même en conventionnel à 1100°C et à vert. Ceci a pour conséquence une rupture de pente des courbes de vitesse de densification en fonction de la densité vers 1100°C en conventionnel alors qu'elle reste quasiment constante jusqu'à 1200°C en CGV. La suite de l'évolution de ces courbes est similaire, la différentiation se fait dans la partie comprise entre la densité initiale et 70% de densité théorique. Au final la densité des comprimés CGV est supérieure à celle des comprimés conventionnels.

Pour les échantillons plus « rigides » (4L/P ou 4P/L), l'évolution se fait sans changement du mode de taille de pore jusqu'à 1200°C tandis qu'un changement de mode est observé en conventionnel ; ceci reste valable quelle que soit la taille des cristallites d'alumine. La différence essentielle de la représentation de la vitesse de densification en fonction de la densité consiste en la longueur du segment de droite initial, plus importante pour 4L/P que pour 4P/L et encore plus faible pour B15-4L/P mais sans différence entre CGV et conventionnel.

Les courbes de vitesse de densification en fonction de la densité ne semblent donc pas avoir suffisamment de sensibilité pour rendre de compte de cette différence de l'évolution de la porosité et il aurait certainement été préférable de contrôler à densité égale si la répartition de la porosité était différente. Ceci étant pour ces échantillons plus rigides, les courbes semblent simplement se décaler de par leur densité initiale. Il est remarquable de noter qu'avant le maximum de vitesse, la vitesse de densification est toujours supérieure pour les échantillons conventionnels à une densité donnée, ce qui correspond à l'excès d'énergie de surface lié à une densité initiale plus faible. Enfin le maximum de vitesse de retrait est obtenu à la même température quel que soit le mode de mise en forme, la formulation et l'alumine, mais a une densité qui dépend de la densité initiale.

En résumé, en conventionnel, l'évolution initiale de la porosité se fait toujours avec un accroissement initial de la taille des pores tandis qu'en CGV ce phénomène n'est observable que pour la formulation la plus souple et avec peu de phase organique (2%). C'est avec le comportement du composé le plus rigide (4L/P) que l'écart de densité finale entre CGV et conventionnel est le plus fort alors que cette formulation conduisait à des densités à vert les plus proches. La valeur de porosité des comprimés ne suffit donc pas à prévoir l'évolution microstructurale au cours du frittage, la connaissance de la répartition de la taille de pore est logiquement très importante, et c'est là que la CGV apporte une différence.

La deuxième différence se situe au niveau de l'homogénéité de la densité à vert des disques à face parallèles, ce qui se traduit par une plus grande isotropie des retraits au cours du frittage et donc la CGV concoure à obtenir des pièces cylindriques moins déformées.

Enfin, lorsque la formulation est adaptée (4% de phases organiques) la CGV conduit à un type d'empilement qui nécessite moins de grossissement de grains au cours du frittage pour garder une porosité instable et donc la taille moyenne finale des grains est sensiblement plus faible alors même que la densité des frittés CGV est plus élevée.

2.3 Discussion sur les résultats de la densification de disque

Cette étude nous a permis de voir que le comportement au frittage d'un comprimé est intimement lié à l'état de sa microstructure initiale. L'utilisation de poudres d'alumine ayant différentes formulations et des tailles de cristallites différentes nous ont permis d'avoir des comprimés ayant un empilement initial différent. L'utilisation d'une méthode de mise en forme dynamique, la CGV, a également permis d'obtenir des microstructures différentes à partir de la même poudre.

La comparaison d'échantillons formés à partir des même poudres mais avec une méthode de mise en forme différente nous a permis de voir que le comportement au frittage d'un comprimé est directement gouverné par la présence de certaines familles de pores.

La distribution de taille de pore des échantillons CGV à vert est décalée vers de plus petits diamètres de pore comparée à celle des échantillons conventionnels, dans le cas des poudres avec une forte quantité d'ajouts organiques. Il a été montré que le préfrittage des échantillons conventionnels s'accompagne d'un décalage du mode principal de la distribution de taille de pore vers une plus grande taille à 1100°C - avec une élimination des pores les plus petits en premier - puis d'un retour à la valeur initiale de ce mode à 1200°C. Dans le cas des échantillons CGV, il y a un décalage moins marqué du mode principal de la distribution de taille de pore à 1100°C ou 1200°C, avec une diminution de l'intensité du mode principal (avec aussi une élimination des petits pores en premier lieu). L'échantillon CGV ayant peu d'ajouts organiques a une distribution de taille de pore identique à celle de son homologue conventionnel (en terme de pores petits et gros) et l'évolution de cette distribution au cours du frittage de ces deux échantillons est la même.

Ainsi, de petits pores plus nombreux dans les échantillons CGV témoignent d'une certaine homogénéité de l'empilement. Cette homogénéité sera conservée au cours du frittage par une simple diminution de la quantité de pore. Il en résulte un comprimé moins déformé. De même, pour les échantillons conventionnels, le fait d'avoir une distribution de taille de pore décalée vers les diamètres plus grands (par rapport à celle des échantillons CGV) témoigne d'une certaine hétérogénéité. La stabilité de ces pores induira un grossissement de grain.

Rappelons que le modèle quasi-chimique nous a montré une meilleure capacité de réorganisation et des phénomènes de déformations plastiques des granules accrus pour les échantillons CGV et nous avons attribué ces phénomènes à l'échauffement constaté à l'éjection du comprimé. Ceci peut être un début d'explication sur l'origine de la meilleure homogénéité des échantillons CGV.

Dans une autre mesure, la quantité des ajouts organiques dans une poudre donnée influe sur la microstructure initiale et finale de l'échantillon. Des microstructures finales plus grossières sont obtenues si la quantité initiale des ajouts organiques est importante. Dans le cas de la CGV, ce grossissement est beaucoup moins important, preuve d'une porosité restant instable avec ces échantillons.

Néanmoins, la densité à vert d'un échantillon et sa distribution de taille de pore sont des paramètres dont la connaissance seule n'est pas suffisante pour prédire le comportement au frittage et la microstructure finale de la pièce. Il faut garder à l'esprit que la distribution de taille de pore donnée par un porosimètre à mercure n'est que la représentation d'une quantité de mercure introduite dans des pores de diamètre donné, cette méthode ne renseigne en aucun cas sur la forme des pores. La densité à vert n'est qu'une estimation macroscopique de l'état de l'empilement du comprimé et n'apporte pas de renseignement sur l'homogénéité de la pièce.

L'état d'homogénéité d'une pièce est le paramètre clef gouvernant le comportement au frittage.

3 Frittage de pièces de forme complexe

Désormais, le frittage de pièces présentant une forme de courbure concave sur une face est envisagé. Rappelons que le remplissage de la matrice se fait avec un poinçon inférieur convexe et que le poinçon supérieur est plat. Afin d'envisager l'influence de la hauteur, des pièces de 20 grammes et de 70 grammes ont été réalisées.

3.1 Frittage des pièces concaves fines

3.1.1 Pièces mises en forme par CGV

Des pièces fines concaves de 20 grammes élaborées à partir des poudres SM8-4L/P et B15-4L/P subissent un cycle de frittage décrit dans le paragraphe 2.3.3.2 du chapitre 2 (1525°C durant deux heures). La Figure 119 est une photographie d'échantillons de SM8 et de B15 frittés ainsi obtenus.

Ces clichés montrent que les pièces fines concaves se déforment au cours du frittage. La densité mesurée par poussée d'Archimède est de 94,6% pour la SM8 et 97,3% pour la B15. Une légère translucidité peut être observée dans la partie centrale de chacune des pièces, ce qui est incompatible avec la densité observée.

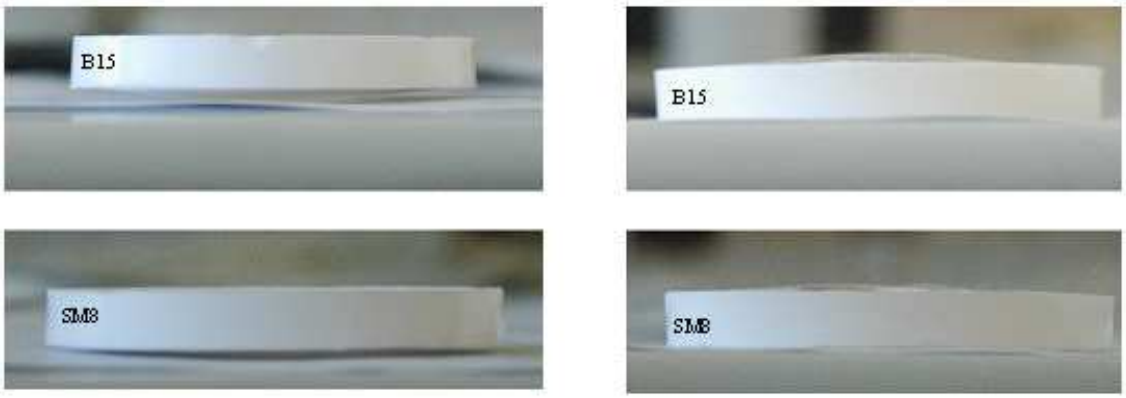


Figure 119 : Photographie des pièces fines concaves après frittage.

Rappelons qu'il a été mis en évidence qu'il existe des différences de densité selon la zone étudiée des pièces fines (paragraphe 3.2.1 du chapitre 3). Les pièces crues comprimées et découpées en 5 parties (voir Figure 120) lors de l'étude de la répartition de la densité en différents points sont frittées. La densité de ces différentes parties est mesurée, les valeurs étant regroupées dans le Tableau 22 :

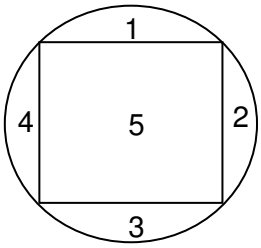


Figure 120 : Représentation schématique des zones découpées des pièces fines concaves.

	Densité (%)				
Partie	1	2	3	4	5
SM8	92,2	93,3	92,7	93,7	98,3
B15	96,5	96,4	96,8	96,7	98,9

Tableau 22 : Densité après frittage des parties de pièces fines concaves mise en forme par CGV.

Il y a donc un gradient de densité au sein des comprimés. Un morceau latéral est découpé puis différents points sont observés au MEB. La Figure 121 décrit les points observés sur un morceau issu d'un comprimé élaboré à partir de l'alumine B15 selon le schéma inclus dans la Figure 121.

Le point A montre une porosité importante en comparaison de celle des autres points où elle semble ne pas se démarquer. Cette différence microstructurale montre que les défauts d'empilement dus à la compaction directe à la forme de pièces fines avec une face concave peuvent être à l'origine de déformations au cours de la densification.

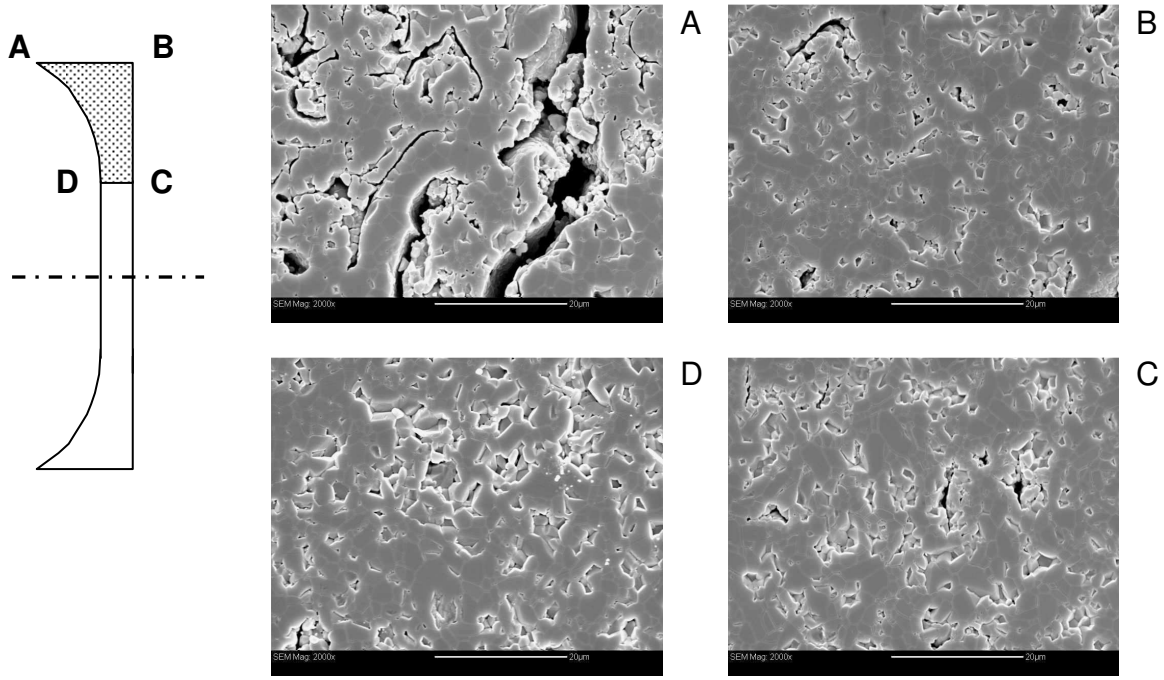


Figure 121 : description des points observés et clichés MEB d'un morceau latéral de B15 fritté.

3.1.2 Pièces mises en forme par pressage isostatique

La mise en forme de pièces fines avec une face concave par CGV ou pressage conventionnel entraîne la présence de gradient de densité entre la périphérie et le centre et ces pièces se déforment au cours du frittage. Afin de savoir si une meilleure homogénéisation de la densité de ces pièces permet d'éliminer ces déformations, une mise en forme par pressage isostatique est envisagée.

20 grammes d'alumine SM8 ou d'alumine B15 sont précomprimées à 60 MPa avec présence du poinçon inférieur convexe. Les deux pièces récupérées sont ensuite pressées isostatiquement à 300 MPa et sont finalement frittées identiquement aux pièces fines concaves mises en forme par CGV. La comparaison de la forme des pièces frittées mise en forme par CGV ou pressage isostatique est illustrée dans la Figure 122. Les densités finales obtenues y figurent également.

Les pièces pressées isostatiquement ne se sont pas déformées au cours du frittage. L'utilisation du pressage isostatique a permis une homogénéisation de la densité des pièces concaves dont la densité finale est supérieure à celle des pièces élaborées par CGV.

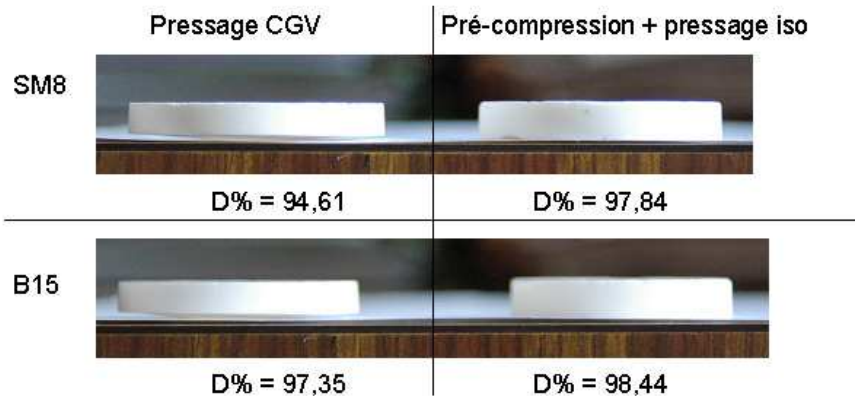


Figure 122 : comparaison de la forme des pièces frittées élaborées par CGV ou pressage isostatique.

3.2 Frittage des pièces épaisses

3.2.1 Distribution de la densité dans un comprimé épais

La découpe en 5 parties d'un comprimé épais d'alumine B15 avec une face concave a révélé que les différences de densité entre la périphérie et le centre de l'échantillon sont moindres comparées à celles des échantillons fins. Ces morceaux sont frittés suivant le même cycle que les échantillons fins concaves (1525°C durant 2 heures) et les densités sont mesurées par poussée d'Archimède. Les résultats figurent sur le Tableau 23 :

	Densité (%)				
Partie	1	2	3	4	5
B15	99,1	99,0	99,1	99,1	99,3

Tableau 23 : Densité après frittage des parties d'une pièce épaisse concave d'alumine B15 mise en forme par CGV.

L'écart de densité entre le centre et la périphérie de la pièce est fortement amoindri si l'échantillon est épais. Un morceau latéral est coupé en deux et est observé au MEB en différents points :

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas d'un échantillon fin, le point A montre une structure comparable à celle des autres points. Quoi qu'il en soit, une épaisseur de poudre plus importante favorise l'homogénéité d'une pièce céramique comportant une face concave et les risques de déformation s'en retrouvent limités.

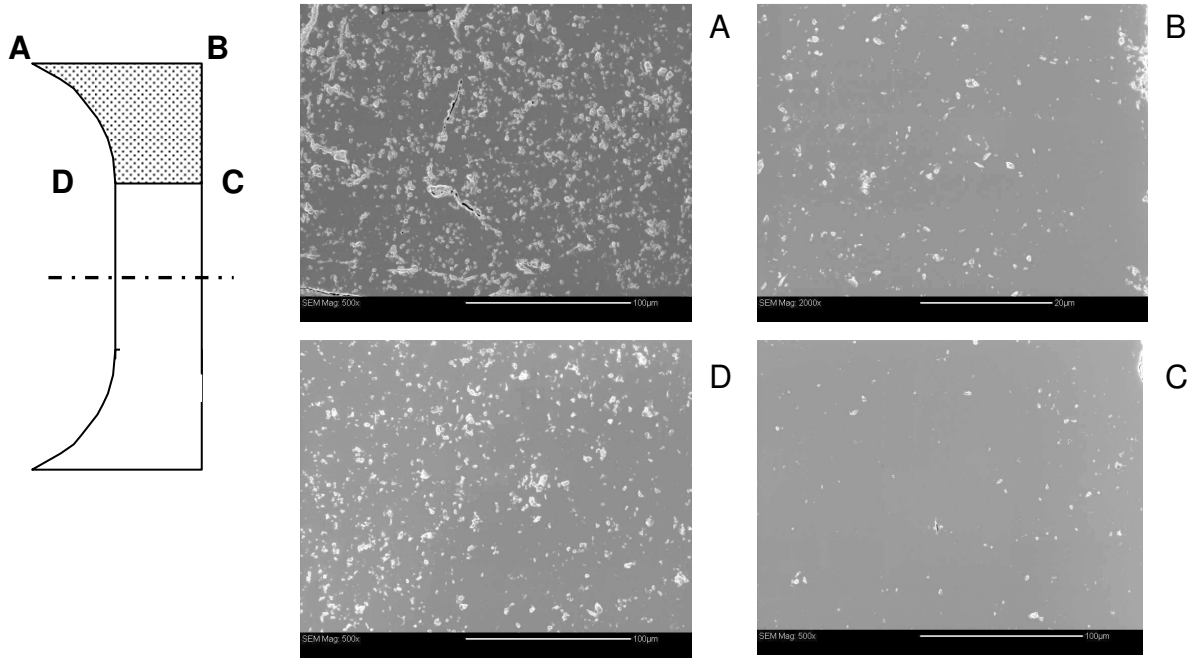


Figure 123 : description des points observés et clichés MEB d'un morceau latéral d'une pièce fine « B15 » frittée.

3.2.2 Comparaison du frittage de pièces épaisses usinées ou mises directement à la forme.

Les pièces épaisses avec une face concave peuvent être élaborées directement à la forme ou alors à partir de l'usinage d'une pièce cylindrique mise en forme par CGV. Sur ces pièces usinées, il est également possible d'évider la face plane restante en vue d'un allègement de la pièce ou pour l'adaptation à un support. Ces évidements portent le nom de poches.

Deux pièces usinées (dont une avec poches) et une pièce mise directement à la forme pour chacune des poudres (SM8-4L/P et B15-4L/P) sont frittées après déliantage. La Figure 124 représente des clichés de ces échantillons épais.

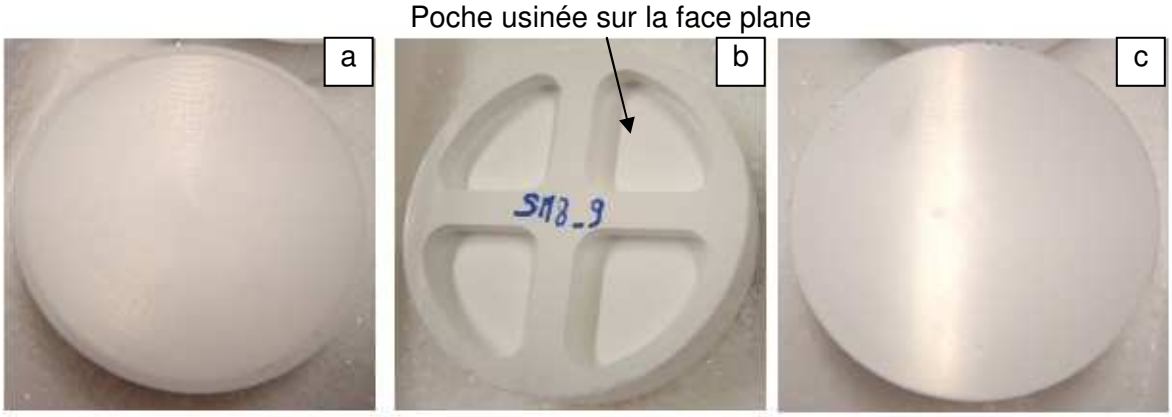


Figure 124 : Clichés d'échantillons concaves : (a) pièce usinée ; (b) pièces concaves usinées avec poches ; (c) pièce mise à la forme.

Ces pièces, frittées suivant le cycle décrit au paragraphe 2.3.3.2 du chapitre 2, n'ont subi aucune déformation visible à l'œil nu. La densité des échantillons est mesurée par poussée d'Archimède et les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 125.

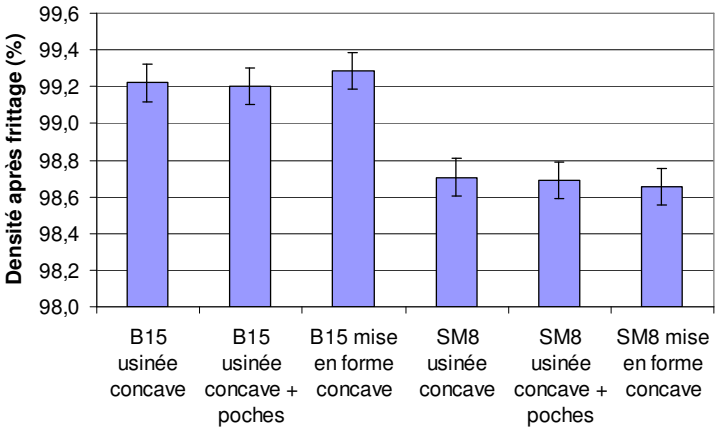


Figure 125 : densité après frittage à 1525°C des pièces concaves mises à la forme et usinées.

Les comprimés mis en forme à partir d'alumine B15 sont plus denses que ceux élaborés à partir d'alumine SM8. Ces essais avaient pour but de montrer la faisabilité de l'élaboration de pièces de forme concave directement à la forme par CGV. Suivant que la pièce est mise directement à la forme ou bien qu'elle est usinée à partir d'un cylindre, il n'y a pas de différence en terme de densité après frittage et de morphologie (pas de déformation rédhibitoire).

Les coefficients d'anisotropie sont déterminés par mesure géométrique du diamètre et de la hauteur la plus importante du comprimé, les valeurs obtenues sont dans Figure 126 :

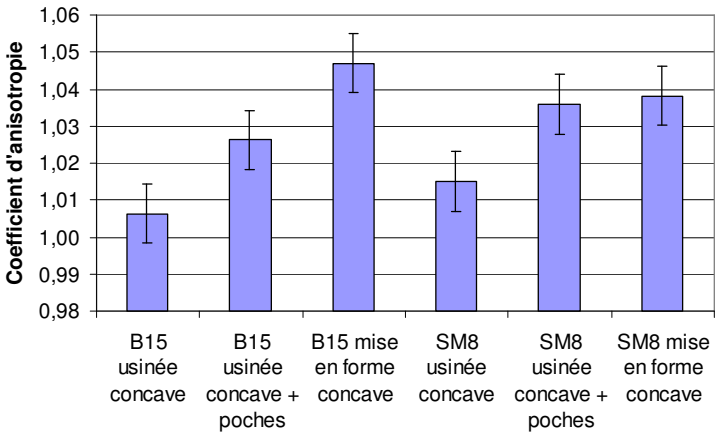


Figure 126 : coefficient d'anisotropie des pièces concaves mises à la forme et usinées

Les pièces mises à la forme ont un coefficient d'anisotropie légèrement plus élevé que celui des pièces usinées. L'obtention d'une forme par usinage dans un disque cylindrique est plus favorable à l'isotropie des retraits que l'élaboration directe à la forme de la pièce. La présence de poche entraîne une plus grande anisotropie des retraits de frittage.

Une étude dimensionnelle détaillée en annexe a été entreprise. La densification ne conserve pas le rayon de courbure et des défauts de forme apparaissent avec une amplitude qui dépend du retrait engendré par l'usage d'une poudre plus ou moins compactée (SM8 et B15).

3.3 Frittage des pièces concaves scindées via une interface plane déformable

Afin de reprendre l'influence de l'épaisseur, des pièces épaisses concaves ont été élaborées et scindées en deux parties, suivant la procédure décrite dans le paragraphe 3.3 du chapitre 3, de façon à produire l'équivalent d'une pièce fine avec une face concave et d'une pièce épaisse à faces parallèles en une seule étape.

Après la compaction une partie fine concave de 20 grammes et une partie épaisse de 50 grammes sont donc récupérées et frittées. La densité globale est mesurée sur la partie épaisse ; la partie fine est découpée afin de mesurer les densités en périphérie et au centre. La Figure 127 montre les épaisseurs mesurées en différents points après frittage des deux parties et indique les densités obtenues.

Les différences de densité entre la partie épaisse et le centre de la partie fine de chaque type d'échantillon sont négligeables. L'écart de densité entre le bord et le centre de la partie fine de chacune des alumines est de l'ordre de 0,4%.

Malgré une interface plane entre les deux parties avant la compaction, un profil de densité est mesuré après frittage à la fois sur la partie fine et sur l'autre partie de la pièce. Ce profil, déjà présent à vert (Figure 54 du paragraphe 3.3 du chapitre 3) est conservé après frittage sans avoir subi de très grandes déformations.

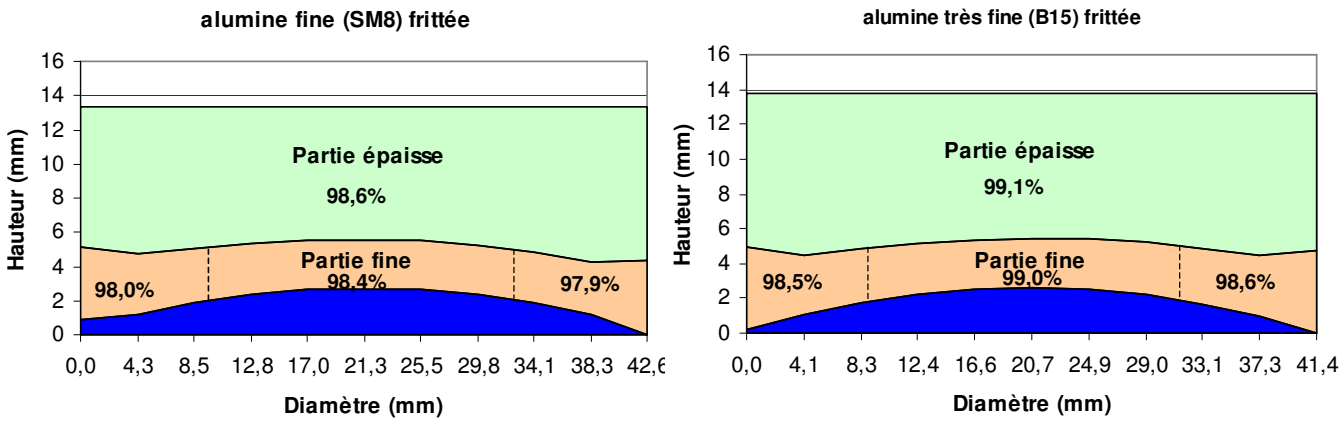


Figure 127 : densité après frittage et épaisseur en différents points des parties fines et épaisses des échantillons concaves « séparés ».

Les coefficients d'anisotropie, regroupés dans le Tableau 24, ont été déterminés en calculant la moyenne du retrait axial de chacun des points de mesure présents dans la Figure 127 :

	Coefficient d'anisotropie	
	Partie fine	Partie épaisse
SM8	1,00	1,03
B15	1,05	1,02

Tableau 24 : coefficient d'anisotropie des parties des échantillons CGV concaves "séparés".

Les valeurs relativement faibles des coefficients d'anisotropie sur les parties fines montrent qu'il est possible de fritter ces pièces sans crainte d'une déformation rédhibitoire supplémentaire à celle obtenue après compaction.

3.4 Synthèse des résultats

Le frittage de pièces de forme complexe élaborées par CGV est délicat. Si un comprimé est trop fin, il y aura des différences de densités entre la périphérie et le centre telles que la pièce va se déformer lors du frittage, la rendant inutilisable pour les applications visées. Par contre, une pièce épaisse présente, après frittage, des différences de densité de moins de 0,4% entre le centre et la périphérie ce qui n'occasionne aucune déformation visible au cours du frittage.

L'élaboration d'une pièce séparée en deux parties via une interface plane montre que les réarrangements granulaires se font différemment si le poinçon inférieur est convexe. La partie périphérique ne sera pas suffisamment compactée si la pièce est trop fine, mais si l'épaisseur de la pièce est suffisante la compaction sera homogène et n'entraînera pas de déformation.

Du fait d'un retrait beaucoup plus important, la poudre d'alumine B15 mise en forme par CGV présente des écarts plus importants en terme de rayon de courbure et défauts de forme que l'alumine SM8 après frittage.

4 Conclusion sur le frittage

Le but de cette étude était d'apporter des compléments de réponse sur l'influence des paramètres microscopiques sur le comportement au frittage des comprimés céramiques. L'utilisation de deux méthodes de compression, le pressage uniaxial conventionnel et la compression grande vitesse a permis d'obtenir différents états microstructuraux à partir de différentes poudres.

Le frittage de comprimés élaborés conventionnellement nous a permis de voir que leur comportement au frittage est influencé par la nature des ajouts organiques. En effet, deux comprimés de même densité à vert mais de formulations organiques différentes n'auront pas la même densité finale et les mêmes trajectoires de frittage. Par ailleurs, le rapport des retraits relatifs axial et radial est lui-même influencé par la nature et la quantité même des ajouts organiques.

L'utilisation de la CGV, pour des poudres formulées avec une quantité suffisante d'ajouts organiques (4% par rapport à la masse d'alumine), a montré que les retraits liés au frittage sont beaucoup plus isotropes. Ce comportement révélé par le frittage est la preuve que le milieu granulaire est plus ordonné que celui obtenu par pressage conventionnel. Cette meilleure homogénéité permet d'obtenir des comprimés à vert plus denses et ayant une distribution de taille de pore décalée vers de plus petites taille de pores. En plus des retraits plus isotropes, ces différences microstructurales par rapport aux comprimés élaborés conventionnellement se traduisent par une microstructure finale plus fine.

Dans tous les cas l'utilisation de peu d'ajouts organiques se traduit par une plus grande anisotropie des retraits, révélant un milieu moins homogène. Nous supposons que ce résultat est dû au fait que la moins grande présence d'ajouts organiques engendre une moins bonne distribution des contraintes dans le milieu granulaire, provoquant alors des inhomogénéités.

La CGV a été aussi utilisée pour mettre directement à la forme des pièces présentant une face plane et une face convexe. La concavité génère des gradients de densité entre la périphérie et le centre de la pièce. Ce gradient sera moins marqué si l'épaisseur de la pièce est suffisante. Le frittage d'une pièce concave fine s'est soldé par une déformation rédhibitoire de la pièce tandis que le frittage d'une pièce concave épaisse n'a provoqué aucune déformation visible à l'œil nu.

L'homogénéité du milieu granulaire est donc le paramètre clef qui gouverne le comportement au frittage d'un comprimé. Toutefois, cette notion d'homogénéité est difficilement quantifiable, la connaissance de la densité à vert et de la distribution de taille d'entrée des pores d'un comprimé céramique étant insuffisante. Des méthodes de mesure telles que la tomographie X permettraient certainement d'estimer beaucoup mieux l'état d'homogénéité.

CONCLUSION GENERALE

Avec l'étude d'un nouveau procédé de mise en forme – la Compaction Grande Vitesse (CGV) – nous avons eu l'opportunité de montrer les effets de la microstructure initiale (au temps 0 du frittage) sur l'évolution microstructurale d'une céramique au cours du traitement thermique. C'est ainsi que pour des tailles de grains différentes et des ajouts changeant les caractéristiques mécaniques du matériau, nous avons pu optimiser la poudre et le procédé de mise en forme et aussi comprendre l'impact de ces facteurs sur le frittage de l'alumine.

En compaction conventionnelle, la taille des cristallites d'alumine joue un rôle car avec des cristallites plus petits, les forces de surfaces entre les grains sont plus importantes. Ces forces favorisent la cohésion du comprimé grâce à une surface de contact accrue sur un volume donné, mais la compacité d'un tel assemblage est plus faible. Ces forces de contacts sont responsables de la tenue mécanique du comprimé si l'alumine ultra fine possède une faible quantité d'ajout organique (2% de liants ou plastifiants). Avec un taux d'ajout organique plus élevé (4%), ce sont les liaisons grain – ajout organique qui gouvernent la tenue mécanique du comprimé.

L'augmentation de la quantité des ajouts organiques favorise la cohésion mais le réarrangement granulaire devient moins bon et laisse des pores de tailles plus importantes après le cycle de déliantage.

Les ajouts organiques plus malléables (à taux de plastifiant dominant) favorisent la compacité des poudres céramiques en permettant le décalage des distributions de taille de pores vers les plus petits diamètres mais engendrent des résistances à la rupture plus médiocres. L'incorporation de molécules liantes rigides permet d'obtenir les tendances inverses (en compacité et résistance) conformément à ce qu'on trouve dans la littérature.

Les mêmes tendances sont retrouvées pour les comprimés élaborés par la nouvelle méthode de Compaction Grande Vitesse.

Cette méthode est plus exigeante en terme de formulation dans la mesure où la présence d'un liant est obligatoire pour l'obtention d'un comprimé sain, mais alors, de meilleurs résultats en terme de densité à vert sont obtenus pour des pressions de mise en forme identique à celle du pressage conventionnel. Ces améliorations se révèlent davantage avec l'augmentation de la quantité d'ajouts. Une partie de l'énergie de compression étant convertie en chaleur, la rhéologie des ajouts organiques peut favoriser la compaction des granules d'atomisation qui se déforment plus facilement ce qui conduit à une élimination plus rapide des pores.

L'utilisation d'un modèle de compression quasi-chimique a permis de faire une étude phénoménologique des deux modes de mise en forme en permettant une quantification des phénomènes de fragmentation, de déformation plastique et de réarrangement granulaire. Dans le

cadre de notre étude, la compaction des poudres atomisées est gouvernée par la déformation plastique des granules d'atomisation.

Pour le pressage conventionnel, la déformation plastique des granules est favorisée si les cristallites sont petits (alumine ultra fine) et si la poudre est riche en ajouts organiques. La nature de la formulation a un effet plus limité sur ce phénomène.

La réorganisation de la poudre (la vitesse d'élimination des pores) est principalement influencée par la quantité des ajouts organique : une quantité importante aura tendance à freiner le réarrangement granulaire de la poudre. Les formulations rigides (à liants majoritaires) et les cristallites plus petits (B15) sont moins favorables au réarrangement granulaire.

Dans le cas de la CGV, les tendances constatées en pressage conventionnel se retrouvent mais la valeur du coefficient de déformation plastique des granules est globalement 50% plus grande.

Le coefficient de réorganisation varie peu en CGV pour des poudres formulées avec 2% d'ajouts organiques. Mais le passage à 4% des ajouts organique provoque un accroissement de près de 400% de ce coefficient lors d'une mise en forme CGV. L'accroissement des coefficients en CGV est attribué à l'élévation de température de la poudre, favorisant la malléabilité de la phase organique lors de l'impact.

En disposant de microstructures à vert issues de deux techniques de mise en forme, dans lesquelles nous avons fait varier les paramètres de la poudre, des états initiaux différents ont été obtenus. Nous en avons suivi les conséquences sur la densification au cours du frittage (diminution de la porosité et grossissement des grains) pour essayer de tirer des règles générales sur l'évolution des microstructures.

D'après notre étude, pour une poudre donnée, il apparaît plus souhaitable de partir d'une densité élevée pour mieux densifier après un cycle de frittage donné. Si pour différentes raisons (beaucoup de phases organiques par exemple) des états initiaux présentent de plus gros pores que d'autres, il est possible d'arriver à une densité finale identique dans chaque cas mais la plus grande stabilité de ces pores oblige le système à évoluer alors avec un grossissement de grain, la microstructure sera donc plus grossière au final. L'usage de formulations diverses, même si elles peuvent conduire à la même densité à vert, change la répartition de la taille des pores et il s'ensuit une évolution microstructurale différente et en particulier la densité finale est significativement dépendante de la poudre initiale. La meilleure homogénéité de la distribution de la taille des pores obtenue par CGV conduit de plus à un retrait plus isotrope des pièces. En outre, la CGV, même si elle nécessite plus de phase organique pour obtenir un comprimé mécaniquement résistant, conduit tout de même à la microstructure des frittés la plus fine à cause de cette homogénéité de la distribution de la taille des pores du comprimé.

Des profils concaves peuvent être aussi obtenus en CGV, à condition de comprimer suffisamment de matière, de la porosité est tout de même plus visible au pourtour de la pièce qu'au centre de celle-ci.

Les comprimés élaborés par CGV à pression équivalente par rapport au pressage conventionnel sont plus denses et les microstructures finales ont tendance à être plus fines ; ce résultat étant vrai pour les poudres formulées avec une quantité importante d'ajouts. De plus les retraits dus au frittage ont tendance à être plus isotropes. Ceci peut être attribué à une distribution de taille de pores contenant plus de pores de petite taille et qui semblent gouverner les retraits plus homogènes de la pièce au cours du frittage. La présence de ces petits pores dans les échantillons CGV est attribuée à la meilleure réorganisation et la meilleure déformation plastique de la poudre.

Taille Al_2O_3 (Ø)	Procédé	Propriétés à vert	Comparaison sur produits frittés
Fine	Conventionnel	+ ajouts = - dense ↘ø ⇨ ↘ densité ↗ ajouts plastifiés = + dense	CGV : • Formulation spéciale (+ ajouts / + liants) • + isotrope, + dense, + fin • Forme complexe : nécessité épaisseur minimale
Ultra fine	CGV	Liants obligatoires $d_{CGV} \approx 1{,}07.\ d_{conv}$ ø pore $_{CGV}$ < ø pore $_{CONV}$ Pièce directement à la forme	

La CGV est donc une méthode qui a énormément de potentialité en terme d'industrialisation. Cette méthode permet l'application de pression de mise en forme élevée (1 GPa) et l'obtention rapide de pièce de large diamètre. Les pièces crues sont potentiellement plus résistantes ce qui peut favoriser leur usinabilité en vue de l'obtention de pièces de forme complexe, tel qu'il a été montré.

De plus le fait que les pièces crues soient plus denses facilite l'obtention de pièces frittées à plus de 99% et avec des tailles de grains réduites, ce qui donne à la CGV des applications dans le domaine des pièces optiques.

Il a été montré qu'il est possible d'élaborer directement par CGV des pièces à la forme. Dans notre cas, l'élaboration d'une pièce cylindrique avec une face plane et une face concave a été démontrée. Cette potentialité de la CGV fait qu'il peut être possible de se passer d'éventuelles opérations d'usinage.

D'autres applications de la CGV pour l'élaboration de différentes types de pièces céramiques doivent être proposées. Il n'est de plus pas exclu d'imaginer un procédé de compression grande vitesse isostatique qui permettrait l'élimination de défauts de géométrie. D'autre part, l'utilisation de logiciels d'éléments finis ou d'éléments discrets pourrait apporter un éclaircissement non négligeable sur les phénomènes constatés.

RÉFÉRENCES

[1] : H. Kim, O. Gillia, D. Bouvard, A Phenomenological Constitutive Model For the Sintering of Alumina Powder, Journal of European Ceramic Society, Vol. 23 (10), p 1675-1685, 2003.

[2] : W.T. Montgomery, H. Thomas ; 'The Compacting of Metal Powders by Explosives' ; Powder Metallurgy ; Vol.6 ; p.125-128 ; 1960.

[3] : E. La Rocca, J. Pearson ; 'Explosive Press for Use in Impulsive Loading Studies' ; Review of Scientific Instruments ; Vol.29 (10) ; p.848-851 ; 1958.

[4] : R.J. Brejcha ; 'High Density Metal Powder Compaction by Means of a Cartridge Actuated Press' ; Engineer's Digest ; Vol.23 ; No.7 ; p.77 ; 1962.

[5] : E.M. Stein, J.R. Van Orsdel, P.V.Schneider ; 'High Velocity Compaction of Iron Powder' ; Metal Progress ; Vol.85 ; No.4 ; p.83-86 ; 1964.

[6] : G.Geltman ; 'Explosive Compacting of Metal Powders', New Methods For The Consolidation of Metal Powders ; Plenum Press ; p.75 ; 1967.

[7] : S. Wang, R. Davies ; 'Some Effects of High Speeds on Metal Powder Compaction' ; Proc. 9th International Machine Tool Design and Research Conference ; Birmingham ; 1968 (Pergamon).

[8] : Compactage de poudres par impact. Les apports de ce procédé émergent ; article préparé par les partenaires du projet COMPACT sous la coordination de : L. Lazzarotto (CETIM) *avec la participation active à la rédaction de :* C.H. Allibert (INPG LTPCM). O. Alvain (CERMeP). P. Baylot (DOMEYRAT / CHARVIN). R. Busi (C.T. DEC). T. Calmes (HOGANAS France SA). P. Doremus (INPG Laboratoire 3S). F. Duwa. P. Goeuriot (ENSMSE). S. Guerin (CETIM). M. Perret (CETIM) et G. Puente (FEDERAL MOGUL) *et avec le soutien de :* L. Bonneau (BAIKOWSKI CHIMIE). J. Le Grand (CERMIP). A. Minier (WHEELABRATOR) *et* G. Zilli (POUDRES HERMILLON) *; 2002.*

[9] : A. Girinon P.Goeuriot ; La compaction dynamique de poudres fragiles ; Rapport de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne ; 2002.

[10] : M. S. Kadiri ; Compression de poudres pharmaceutiques et interaction avec l'outillage. Analyse expérimentale et modélisation numérique. ; thèse présentée à l'institut National Polytechnique de Toulouse ; 2004.

[11] : J. S. Reed ; introduction to the principles of ceramic processing ; John Wiley & sons ; New York ; 1988.

[12] : S. Patel, A. M. Kaushal, A. K. Bansal ; Compression physics in the formulation development of tablets ; critical reviews in therapeutic drug carrier systems ; vol. 23 (1) ; p.1-65 ; 2006.

[13] : C. Hahn ; compaction and springback behaviour of spray dried granulates ; Journal de physique, colloque C1, supplement au n°2, tome 47, p. C1_91-C1-96, 1986.

[14] : I. Shapiro ; compaction of powders ; Proceedings of the 5th International Meeting on Modern Ceramic Technologies, Amsterdam-Oxford-New York ; p.743-752 ; 1983.

[15] : N. A. Armstrong ; time dependent factors involved in powder compression and tablet manufacture ; Int. J. Pharm. ; vol. 49 ; p. 1-13 ; 1989.

[16] : R. A. Dimilia, J. S. Reed ; dependence of compaction on the glass-transition temperature of the binder phase ; American ceramic society bulletin ; vol. 62 (4) ; p.484-488 ; 1983.

[17] : O. Saint Raymond ; étude de l'influence de la texture et de la structure des produits pharmaceutiques sur leur compressibilité ; thèse présentée à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne ; 1995.

[18] : M. Dürr, D. Hanssen, H. Harwalik ; Kennzahlen zur Beurteilung der Verpreßbarkeit von Pulvern und Granulaten ; Pharm. Ind. ; vol. 34 (11) ; p.905-911 ; 1972.

[19] : A. Stamm, C. Mathis ; Étude de la comprimabilité de différents excipients pour compression directe ; R. Sci. Techn. Pharma. ; vol. 5 (5) ; p.245-253 ; 1976.

[20] : J. C. Guyot, A. Delacourte, B. Devise, M. Traisnel ; optimisation en technologie de compression ; labo. Pharma., problèmes techniques ; vol. 263 ; p.209-214 ; 1977.

[21] : B. Azhdar, B. Stenberg, L. Kari ; Development of a High-Velocity Compaction process for polymer powders ; polymer testing ; vol. 24 ; p.909-919 ; 2005.

[22] : G. Sethi, E. Hauck, R. M. German ; High velocity compaction compared with conventional compaction ; Materials Science and Technology ; vol. 22 (8) ; p.955-959 ; 2006.

[23] : M. P. Bondar ; explosive compaction : the type of microstructure of contact boundaries produces by formation of a strong bond ; Combustion, explosion and shock waves ; vol. 40 (4) ; p. 489-497 ; 2004.

[24] : T. J. Vogler, M. Y. Lee, D. E. Grady ; Static and dynamic compaction of ceramic powders ; International Journal of Solids and Structures ; vol. 44 ; p.636-658 ; 2007.

[25] : T. Erhart, W. A. Wall, E. Ramm ; A robust computational approach for dry powders under quasi-static and transient impact loadings ; Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. ; vol. 194 ; p.4115-4134 ; 2005.

[26] : D. E. Wolf, T. Unger, D. Kadau, L. Brendel ; compaction of cohesive powders ; powder and grains ; eds. R. Garcia Rojo, H. J. Herrmann, S. Mc Namara (Balkema Leiden) ; p. 525-532 ; 2005.

[27] : E. E. Walker ; The Properties of Powders VI : The Compressibility of Powders ; Trans. Faraday Soc. ; No. 19 ; p.73-82 ; 1923.

[28] : R.W. Heckel ; density-pressure relationships in powder compaction ; Trans. Metall. Soc. ; AIME ; vol. 221 ; p. 671-675 ; 1923.

[29] : Y. Gonthier, D. Chulia ; Contrôle de qualité et formulation ; S.T.P. pharma. ; vol. 2 ; p.221-228, 1986.

[30] : J. M. Sonnergaard ; Investigation of a new mathematical model for compression of pharmaceutical powders ; European Journal of Pharmaceutical Sciences ; No.14 ; p.149-157 ; 2001.

[31] : P. Lamy, G. Thomas, L. Brunet, R. Erre ; Modelling the porosity evolution of a powder under uniaxial compression ; Propellants, Explosives, Pyrotechnics ; Vol. 30 ; Issue 6 ; p.397-403, 2005.

[32] : G. Cizeron ; le frittage sous son aspect physico-chimique ; ind. ceram. ; vol. 611 ; p. 1-17 ; 1968.

[33] : N. J. Shaw, densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of the models - I. Densification ; Powder Met. Ind. ; vol 21 (3) ; p. 16-21 ; 1989.

[34] : N. J. Shaw, densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of the models - II. Grain growth ; Powder Met. Ind. ; vol 21 (5) ; p. 31-35 ; 1989.

[35] : N. J. Shaw, densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of the models - III. Coarsening ; Powder Met. Ind. ; vol 21 (6) ; p. 25-29 ; 1989.

[36] : R. M. German ; Sintering theory and practice ; Ed. J. Wiley et Sons ; New York ; 1996.

[37] : D. Bernache-Assolant, J. P. Bonnet ; Frittage : aspect physico-chimique ; Techniques de l'Ingénieur ; ref. AF_6620 ; p. 1-20 ; 2005.

[38] : D. Bernache-Assolant ; Chimie-physique de frittage ; coll. Forceram ; Ed. Hermès ; Paris ; 1993.

[39] : S. Saunier, P. Goeuriot, F Valdivieso ; Influence d'un gradient thermique sur le frittage d'alumines : approche expérimentale, modélisation et similation numérique ; Thèse présentée à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne ; 2006.

[40] : D. Lance ; Frittage de l'alumine α submicronique. Nouvelles relation dilatométrie / évolution microstructurale ; thèse présentée à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne ; 2004.

[41] : B. Castel ; les alumines et leurs applications ; Aluminium Pechiney, Techno-Nathan ; ed. Nathan ; 1990.

[42] : J. C. Masteau ; Compressibilité et cohésion de produits pharmaceutiques. Étude et modélisation du comportement de mélange binaire ; thèse présentée à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne ; 1998.

[43] : S. Baklouti ; Pressage de poudres d'alumines atomisées : influence des liants organiques sur l'aptitude au pressage ; thèse présentée à l'École Nationale de Céramique Industrielle ; Limoges ; 1996.

[44] : J. Fell, J.M. Newton ; Determination of tablet strength by diametral compression test ; Journal of Pharmaceutical Sciences ; Vol. 59 ; No.5 ; p.688-691 ; 1970.

[45] : G. J. J. Beckers, K. Zeilstra ; influence of additives on the pressing and sintering behaviour of spray-dried submicron Al2O3 ; Euro-ceramics ; vol. 1 ; p. 99-103 ; 1989.

[46] : M. G. Vachon, D. Chulia ; the use of energy indices in estimating powder compaction functionality of mixtures in pharmaceutical tableting ; International Journal of pharmaceutics ; vol. 177 ; p.183-200 ; 1999 .

[47] : R. G. Frey, J. W. Halloran ; compaction behaviour of spray-dried alumina ; journal of American ceramic society ; vol. 67 ; p. 199-203 ; 1984.

[48] : R. D. Carneim, G. L. Messing ; Response of granular powders to uniaxial loading and unloading ; Powder Technology ; vol. 115 ; p.131-138 ; 2001.

[49] : D. Chulia, M. Deleuil, Y. Pourcelot ; powder technology and pharmaceutical processes 9 ; elsevier, Amsterdam ; p. 406-408 ; 1994.

[50] : J.G. Auret, I. Sigalas, A. I. Kingon ; high pressure compaction of alumina powders ; American ceramic society bulletin ; vol. 65 (9) ; p. 1301-1305 ; 1986.

[51] : E. Rouèche, E. Serris, G. Thomas, L. Perrier-Camby ; influence of temperature on the compaction of an organic powder and the mechanical strength of tablets ; Powder Technology ; vol. 162 ; p. 138-144 ; 2006.

[52] : L. Federzoni, H. Riedel, O. Coube et al. ; State of the art review - Comparison of computer models representing powder compaction process ; powder metallurgy ; vol. 42 (4) ; p.301-311 ; 1999.

[53] : M. A. Occhionero, J. W. Halloran ; the influence of green density upon sintering ; in Sintering and Heterogeneous Catalysis, Materials Science Research, Vol. 16. Edited by G.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent. Plenum Press, New York, p. 89-101 ; 1984.

[54] : J. Ma, L.C. Lim ; effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts ; journal of European ceramic society ; vol. 22 ; p.2197-2208 ; 2002.

[55] : L. C. Lim , P. M. Wong, M. Jan ; microstructural evolution during sintering of near-monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts ; Acta material ; vol. 48 ; p.2263-2275 ; 2000.

[56] : J. Zhao, M. P. Harmer ; effect of pore distribution on microstructure development : I, matrix pores ; Journal of American ceramic society , vol. 71 (2) ; p.113-120 ; 1988.

CONGRES ET PUBLICATIONS

* 14-16 Mars 2006 :

Participation aux Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC), Toulouse (France).

* 5-9 Juin 2006 :

Participation avec acte au congrès du CIMTEC 2006, Acireale (Sicile). Publication : « Comparison of conventional and High Velocity Compaction of alumina powders », publiée pour le “CIMTEC 2006 proceedings”.

* 13-17 Novembre 2006 :

Participation avec acte au congrès MATERIAUX 2006, Dijon (France).

Publication : « Compaction dynamique des poudres céramiques : conséquences sur la densification ».

* 23-25 Mai 2007 :

Participation avec acte au colloque Sciences et Technologies des Poudres 2007, Albi (France). Publication en cours pour Powder Technology : « Influence of the formulation of an alumina powder on compaction ».

* 9-11 Octobre 2007 :

Participation avec acte au congrès Société Française du Génie des Procédés (SFGP) 2007, Saint-Étienne (France). Publication : « Formulation d’une poudre d’alumine et formation par Compaction Grande Vitesse : influence sur les propriétés du comprimé » .

ANNEXES

1 Composition chimique des poudres industrielles formulées

Les tableaux 25 et 26 montrent les résultats obtenus après l'analyse chimique des poudres industrielles atomisées.

		SM8-2P	SM8-2L/P	SM8-2P/L	B15-2P	B15-2L/P
Analyse chimique (ppm)	Na	10	47	27	15	49
	K	34	27	27	35	27
	Fe	3,5	4,3	3,1	4,6	4,8
	Si	37	35	39	30	29
	Ca	4,5	3,9	4,4	2,5	3,4

Tableau 25 : composition chimique des poudres industrielles avec 2% d'ajouts organiques.

		SM8-4P	SM8-4L/P	SM8-4P/L	B15-4P	B15-4L/P
Analyse chimique (ppm)	Na	17	94	62	11	85
	K	49	33	33	43	28
	Fe	3,3	3,6	4,2	5,1	5,4
	Si	34	42	40	28	35
	Ca	3,6	3,6	4,6	2,5	3,7

Tableau 26 : composition chimique des poudres industrielles avec 4% d'ajouts organiques.

2 Description des phases organiques.

2.1 Le RHODOVIOL (PolyVinylAlcohol : PVA)

Le PVA est un polymère hydrosoluble. Les propriétés du PVA changent selon le poids moléculaire et le degré d'hydrolyse.

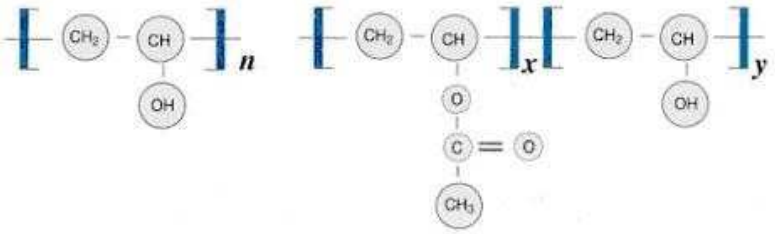


Figure 128 : Structure du PVA. A : entièrement hydrolysé ; B : partiellement hydrolysé.
A B

Le PVA est fortement résistant aux solvants et à la graisse. Il forme des films durs et propres qui ont une résistance à la traction et à l'abrasion élevées. Le PVA n'est pas considéré comme une substance thermoplastique parce que la température de fusion est supérieure à la température de dégradation pour les molécules entièrement hydrolysées. En employant des plastifiants, cette température de fusion peut être amenée à 185°C avec un écoulement proportionné et une stabilité à la chaleur améliorée. Les propriétés exceptionnelles du PVA le rendent utilisable pour de larges usages industriels :

- liant dans des formulations adhésives
- aide de polymérisation d'émulsion
- ciment commun pour la construction de bâtiments
- comme film hydrosoluble pour des sacs d'hôpital blanchisserie, l'industrie textile
- émulsifiants en produits de beauté
- film protecteur provisoire
- attache de sol pour empêcher l'érosion
- couche intercalaire adhésive pour verres de sûreté stratifiés
- fibre d'alcool polyvinylique

2.2 Le TYLOSE MO (MéthylHydroxyPropylCellulose : MHPC) (CHIMIRAY France)

Les méthylcelluloses sont généralement utilisées dans le domaine des matériaux de construction dont ils facilitent l'application. Elles retiennent fortement l'eau et fournissent une bonne cohésion aux mélanges.

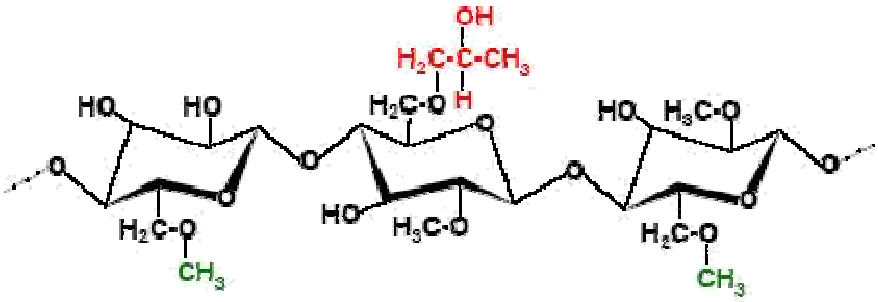


Figure 129 : structure du MHPC.

Les principaux domaines d'application du MHPC sont :

- l'industrie du bâtiment : il améliore la tenue du plâtre, du ciment, des additifs pour tuiles et des liants de finition. Il agit en tant que plastifiant, additif collant, agent flottant, et en revêtement de finition basé sur des résines synthétiques, agent stabilisant et épaississant, il permet aussi l'ajustement de la consistance et de la rhéologie des peintures, des laques et des colorants,
- l'industrie céramique : il est utilisé en tant que plastifiant et agent de cohésion « à vert » dans la fabrication de céramiques Hi-Tech non plastiques. Les barbotines sont alors des masses plastiques extrudables,
- des domaines variés tels que : la cosmétique, les colorants, les plâtres médicaux et le traitement du cuir où il est utilisé en tant qu'épaississant,
- en pharmacie comme additif pour le relargage contrôlé de principes actifs.

Le MHPC étudié se présente sous forme de paillettes blanches très fines.

2.3 Le PS13 (polysaccharide) (ZSCHIMMER & SCHWARZ)

Les monomères composant un polysaccharide sont habituellement tous identiques (appelées des homopolysaccharides), bien qu'il y ait des exceptions (appelées les hétéropolysaccharides). Dans certains cas, les unités monomériques sont les monosaccharides modifiés. Des polysaccharides contenant un sucre simple, tel que le glucose, sont désignés sous le nom des glucanes. D'autres, qui contiennent seulement le mannose, s'appellent les mannanes. D'autres encore, contenant seulement le xylose, s'appellent les xylanes.

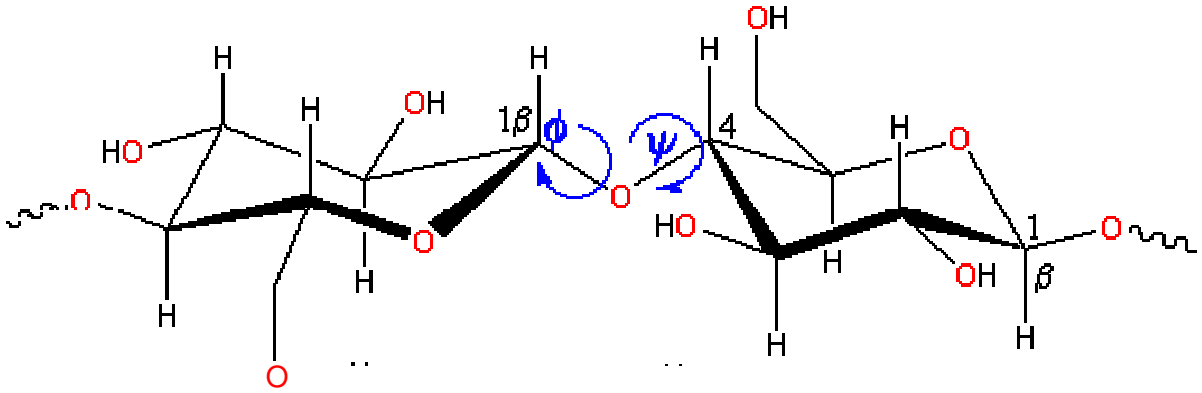


Figure 130 : structure type des polysaccharides.

Les polysaccharides sont des polymères constitués de plus de 1000 résidus de galactoses, la probabilité de variations de structures est énorme.

Les polysaccharides sont utilisés dans l'industrie laitière car ils interagissent avec la k-caséine du lait pour former un gel mais aussi pour stabiliser les soupes (la viscosité des soupes à froid disparaît après chauffage). Ils sont en pleine expansion dans le marché de la viande, aux Etats-Unis. Le caractère chargé des polysaccharides stabilise les émulsions eau-graisse pendant la préparation, la cuisson et le stockage. Il en résulte une viande de meilleure qualité. On trouve également les polysaccharides dans la bière, le vin, le pain, les glaces, les sauces…

Bien que très employés dans l'alimentation, ils sont présents dans les domaines de la cosmétique, du textile, de la pharmacie. La principale application en cosmétique est le dentifrice où ils stabilisent l'émulsion de la pâte de dentifrice. Les polysaccharides interagissent aussi avec les caroténoïdes des shampooings afin de donner une peau douce et des cheveux soyeux. Les gels denses que forment les polysaccharides permettent la diffusion rapide de solutés, ce qui permet leur utilisation dans les biotechnologies. Ces extraits d'algues peuvent également être utiles en pharmaceutique où ils servent d'anti-acide et de protection des parois stomacales et intestinales.

Les applications concernant les polysaccharides et les glucides complexes sont encore multiples. Elles relèvent du domaine de la chimie (polymères de synthèse, substrats de fermentation, etc.), de l'agronomie (phytosanitaire, biofertilisants etc.), de la santé (vaccins artificiels, xénotransplantation, anticoagulants etc.) et des applications technologiques (fibres, films, gélifiants, épaississants, floculants, dispersants, matériaux biodégradables, liants, etc.).

Le PS13 est un polysaccharide anionique jouant à la fois le rôle de liant et de plastifiant. Il améliore la plasticité et la résistance mécanique en cru. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche.

2.4 Le polyéthylène glycol (PEG)

Le polyéthylène glycol a la structure suivante :

$-(CH_2-CH_2-O)_n-$

Le nombre suivant la dénomination "PEG" désigne son poids moléculaire, qui influence ses caractéristiques (ex : PEG4000).

Il est soluble dans l'eau, le méthanol, le benzène et le dichlorométhane ; il est insoluble dans l'éther diéthylique et l'hexane. Le polyéthylène glycol est couplé aux molécules hydrophobes pour produire les agents tensioactifs non ioniques.

Il est employé dans des nettoyants pour dissoudre l'huile et la graisse aussi bien que pour épaissir des produits. Le polyéthylène glycol est employé comme épaississant dans beaucoup de produits. Il est employé dans la pâte dentifrice pour empêcher des bactéries de décomposer les pyrophosphates anti-tartre. Le polyéthylène glycol est souvent associé avec les acides gras pour faire des détergents qui ont des propriétés stabilisantes et d'épaississement de mousse. Une fois chimiquement combiné avec des acides gras de l'huile de noix de coco, il fait des détergents comme le cocamide PEG-5, qui est employé dans les shampooings comme agent tensioactif, émulsifiant, et stabilisateur de mousse.

Le polyéthylène glycol est déjà employé couramment dans la nourriture, les produits de beauté et les industries de soins de santé pour une large étendue d'applications. Dans certains produits alimentaires, par exemple, le polyéthylène glycol améliore la texture et la saveur. Les compagnies de produits de beauté incorporent le polyéthylène glycol aux crèmes et aux onguents. Enfin, on peut le trouver comme liant dans quelques pilules et comprimés.

3 Modélisation du comportement à vide des matrices

Les coefficients de l'équation permettant de modéliser mathématiquement le comportement à vide des matrices (Eq.10) utilisées en pressage conventionnel sont déterminés par l'intermédiaire des données expérimentales *via* une approche voisine de la méthode des moindres carrés.

$$\delta = a.\sigma + b + \frac{c}{e.\sigma^2 + f.\sigma + g} \quad \text{(Eq.10)}$$

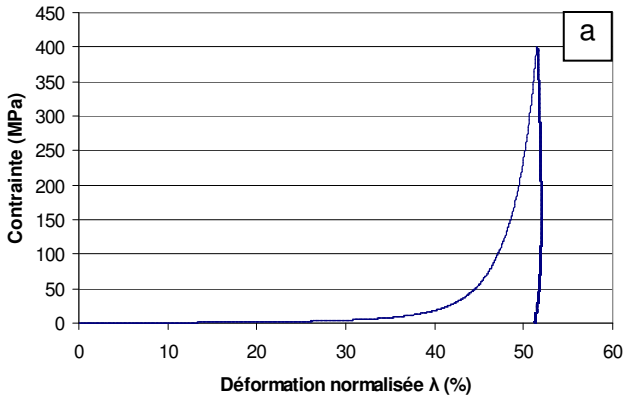
Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 27 :

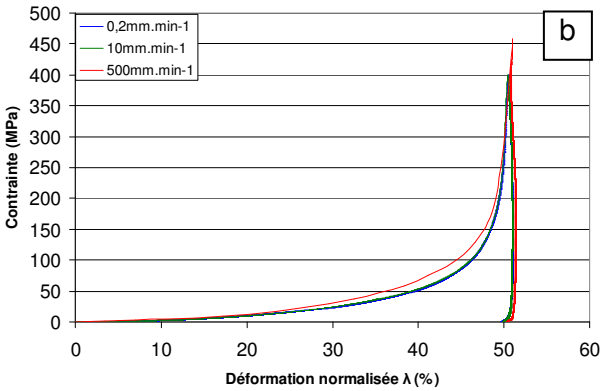
matrice	a	b	c	e	f	g
Ø = 8 mm acier	$8{,}50.10^{-4}$	$1{,}99.10^{-1}$	$-1{,}37.10^{-2}$	$1{,}04.10^{-5}$	$2{,}43.10^{-2}$	$8{,}66.10^{-2}$
Ø = 20 mm acier	$1{,}90.10^{-3}$	$1{,}23.10^{-1}$	$-9{,}87.10^{-8}$	$3{,}46.10^{-8}$	$3{,}47.10^{-7}$	$7{,}91.10^{-7}$
Ø = 20 mm carbure	$1{,}55.10^{-3}$	$1{,}62.10^{-1}$	$-6{,}01.10^{-3}$	$-5{,}93.10^{-5}$	$2{,}61.10^{-2}$	$3{,}72.10^{-2}$

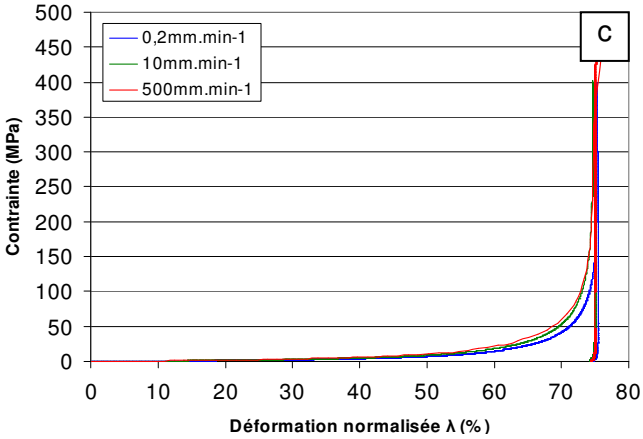
Tableau 27 : coefficients de l'équation 10 pour le comportement des matrice vides

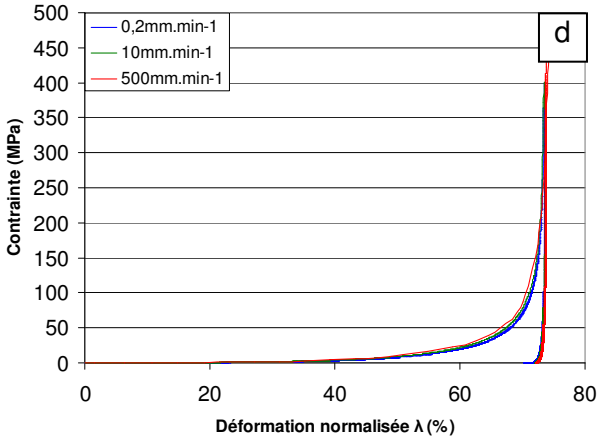
4 Courbes de contrainte en fonction du déplacement normalisé des phases pures.

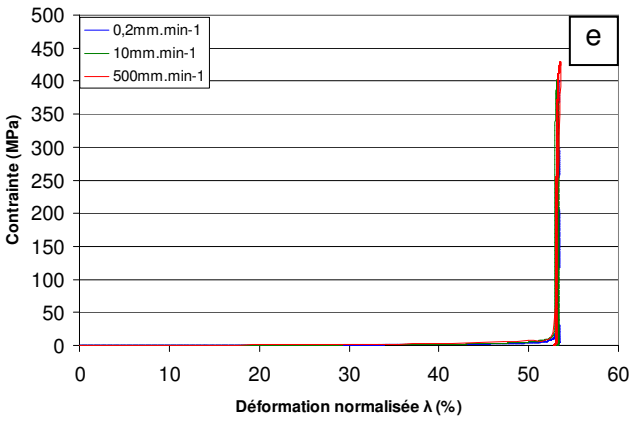
Les phases organiques pures ont été comprimées à trois vitesses différents : 500, 10 et 0,2 mm.min^{-1}. L'alumine SM8 seule a été comprimée à 10 mm.min^{-1} seulement. Les figures ci-dessous montrent l'influence de la vitesse de compression sur la forme des courbes de compressibilité et sur les données acquises.

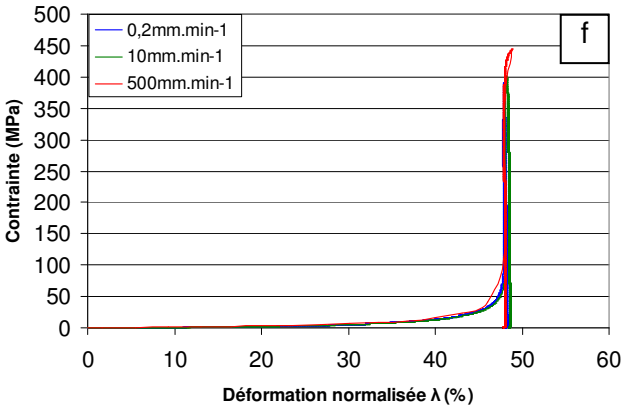












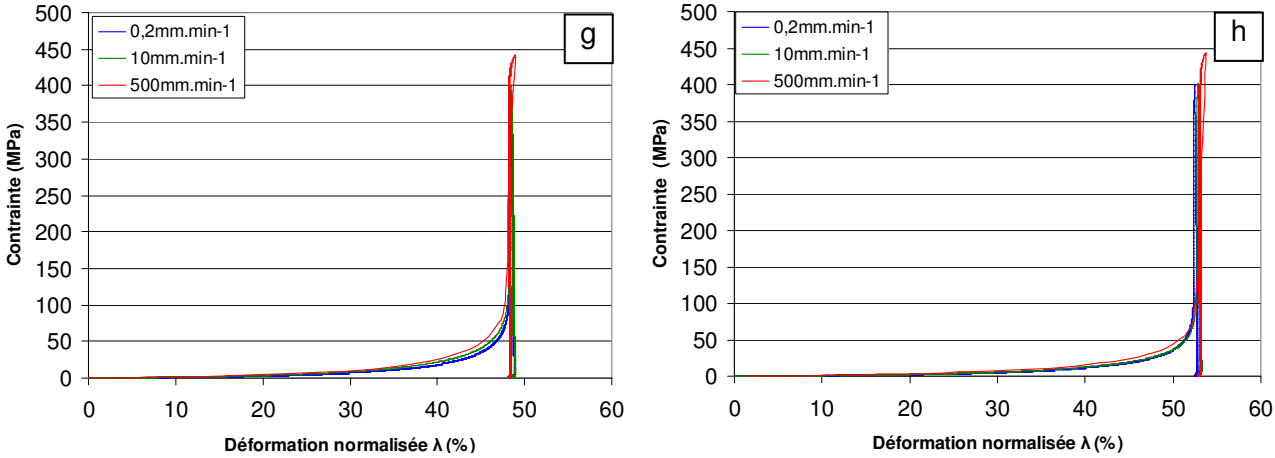


Figure 131 : Courbe de contrainte en fonction du déplacement normalisé de l'alumine SM8 (a), du PVA (b), du PS13 (c), du MHPC (d), du PEG1500 (e), du PEG4000 (f), du PEG6000 (g) et du PEG10000 (h).

5 Méthode de calcul des coefficients du modèle de LAMY

Il faut calculer l'évolution de la porosité avec la pression de mise en forme. Comme il l'a été mentionné dans le paragraphe 2.3.1 du chapitre 2, il faut retrancher le comportement de la matrice de la courbe de manière à se retrouver avec le comportement de la poudre seule. Connaissant la hauteur du comprimé après éjection et le déplacement final de la traverse de la presse, il est possible de connaître la hauteur initiale du tas de poudre avant compression. Le diamètre considéré est celui du comprimé après éjection. Ici, c'est la densité globale du comprimé (alumine et ajouts organiques sont pris en compte) pour le calcul de l'évolution de la densité (ou de la porosité) du comprimé en fonction de la pression, et ceci à partir des données recueillies au cours de l'essai de compression. La valeur de la porosité initiale ε_0 est alors connue.

On considère uniquement les données de la montée en pression jusqu'à la contrainte maximale avec les valeurs associées de la porosité du comprimé. On peut calculer le terme $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ expérimental associable à une pression.

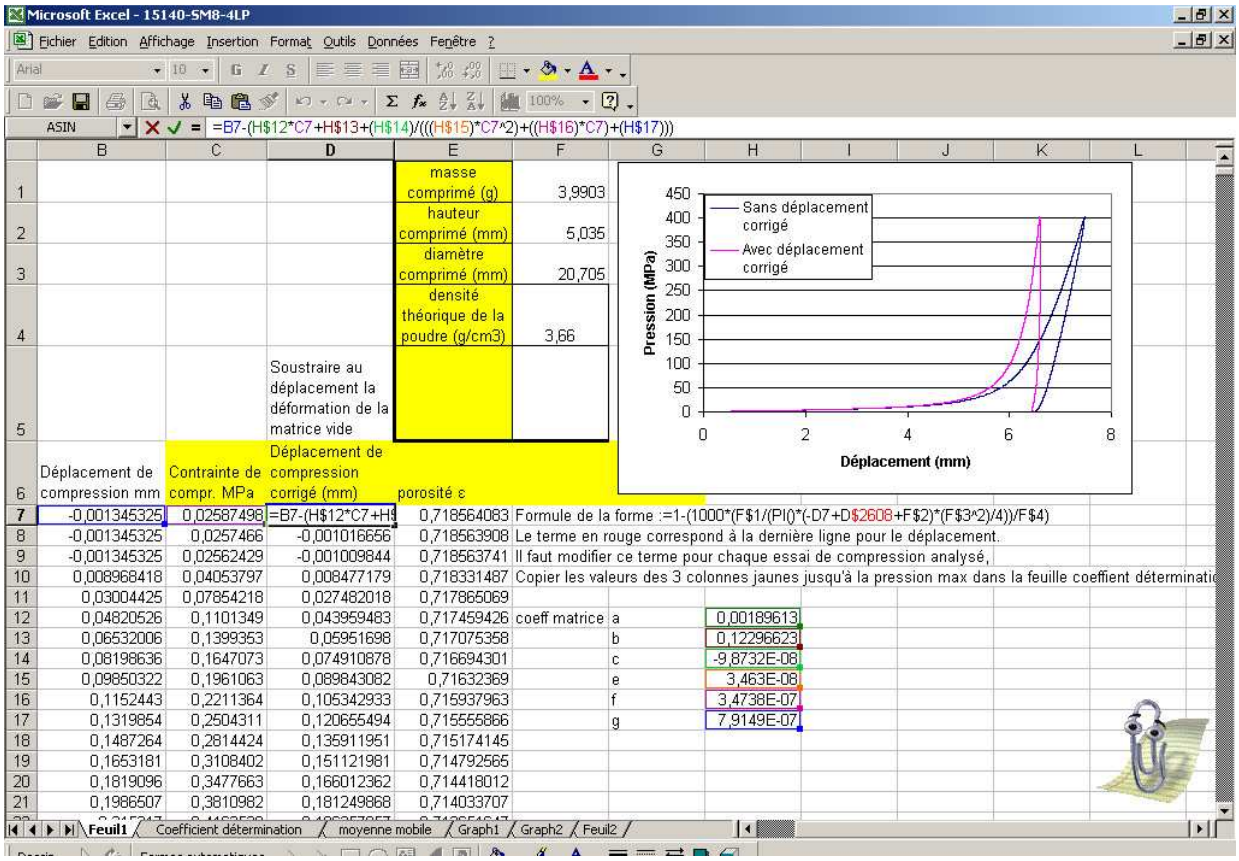
On veut ensuite calculer le $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ théorique en fonction de la pression. Il faut donc écrire l'équation du modèle de Lamy et Thomas en fonction de la pression et dépendante des 5 termes : ε_0, φ, k_f, k_{CN} et ψ. Sachant que les calculs précédents ont permis la détermination de ε_0 qui est alors fixé, seul les quatre autres termes varieront.

Enfin, on effectue le calcul du carré de la différence entre les valeurs de $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ expérimental et $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ théorique à chaque valeur de la pression. La somme du carré des différences est calculée, le but sera de minimiser cette différence en faisant varier les valeurs des termes φ, k_f, k_{CN} et ψ du modèle quasi-chimique. La fonction « COEFFICIENT.DETERMINATION » entre l'ensemble des données de $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ théorique et $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ expérimental est utilisée, l'objectif étant d'approcher le plus possible de la valeur 1.

Le calcul des coefficients est effectué *via* l'outil « solveur » d'Excel. Il est imposé au solveur de maximiser la valeur du coefficient de détermination en faisant varier les coefficients φ, k_f, k_{CN} et ψ. Par ailleurs, il faut imposer les contraintes suivantes : les coefficients φ, k_f, k_{CN} et ψ sont positifs (valeurs des cellules supérieures à 10^{-7} par défaut) et la somme des carrés des différences entre $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$ expérimental et théorique doit être inférieure ou égale à une valeur de 0,1 par défaut. Même si

le solveur ne peut trouver de solution réalisable, il tentera de satisfaire au mieux les contraintes imposées).

On peut ensuite régler le nombre d'itérations, le pourcentage de tolérance, la précision dans les options puis lancer la résolution. Il peut arriver que le solveur propose des coefficients qui ne permettent pas une bonne corrélation entre l'expérimental et le théorique, notamment si le nombre total de points est important. Néanmoins, il est possible de faire varier manuellement les valeurs des cellules correspondant aux coefficients et de relancer un calcul par solveur pour avoir plus de précision. Cette méthode n'a pas la prétention de donner des valeurs rigoureusement exactes pour les différents coefficients mais permet d'interpréter le comportement d'une poudre à la compression.



Calcul du déplacement corrigé

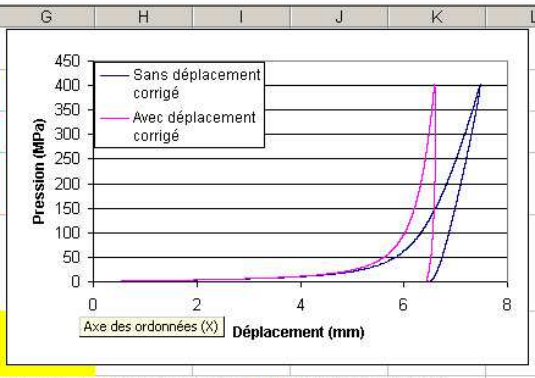
Microsoft Excel - 15140-5M8-4LP

ASIN =1-(1000*(F$1/(PI()*(-D7+D$3572+F$2)*(F$3^2)/4))/F$4)

	B	C	D	E	F
1				masse comprimé (g)	3,9903
2				hauteur comprimé (mm)	5,035
3				diamètre comprimé (mm)	20,705
4				densité théorique de la poudre (g/cm3)	3,66
5			Soustraire au déplacement la déformation de la matrice vide		
6	Déplacement de compression mm	Contrainte de compr. MPa	Déplacement de compression corrigé (mm)	porosité ε	
7	-0,001345325	0,02587498	-0,001023807	=1-(1000*(F$1/(P	
8	-0,001345325	0,0257466	-0,001016656	0,718563908	
9	-0,001345325	0,02562429	-0,001009844	0,718563741	
10	0,008968418	0,04053797	0,008477179	0,718331487	
11	0,03004425	0,07854218	0,027482018	0,717865069	
12	0,04820526	0,1101349	0,043959483	0,717459426	
13	0,06532006	0,1399353	0,05951698	0,717075358	
14	0,08198636	0,1647073	0,074910878	0,716694301	
15	0,09850322	0,1961063	0,089843082	0,71632369	
16	0,1152443	0,2211364	0,105342933	0,715937963	
17	0,1319854	0,2504311	0,120655494	0,715555866	
18	0,1487264	0,2814424	0,135911951	0,715174145	
19	0,1653181	0,3108402	0,151121981	0,714792565	
20	0,1819096	0,3477663	0,166012362	0,714418012	
21	0,1986507	0,3810982	0,181249868	0,714033707	

Formule de la forme :=1-(1000*(F$1/(PI()*(-D7+D$2608+F$2)*(F$3^2)/4))/F$4)
Le terme en rouge correspond à la dernière ligne pour le déplacement.
Il faut modifier ce terme pour chaque essai de compression analysé,
Copier les valeurs des 3 colonnes jaunes jusqu'à la pression max dans la feuille coeffient déterminati

coeff matrice		
	a	0,00189613
	b	0,12296623
	c	-9,8732E-08
	e	3,463E-08
	f	3,4738E-07
	g	7,9149E-07



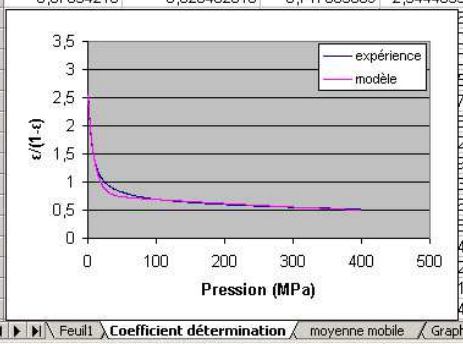
Feuil1 / Coefficient détermination / moyenne mobile / Graph1 / Graph2 / Feuil2

Calcul de la porosité au cours de la compression avec application du déplacement corrigé.

Microsoft Excel - 15140-5M8-4LP

ASIN =(F$1/(1-F$1))*((F$2/(F$3+F$4))*(F$4+(F$3*F$5/(F$5-F$3-F$4)))*(EXP(-(F$3+F$4)*A7))+(1-F$2-F$3*F$2/(F$5-F$3-F$4))*EXP(-F$5*A7))

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1					ε_0	0,719				
2					φ	0,301	colonnes varaibles pour le solveur			
3	Copier les colonnes de la feuille 1 jusqu'à la pression max				k_f	5,36E-05				
4	Faire un collage spécial : valeurs				k_{CN}	1,03E-03				
5					ψ	0,105				
6	Contrainte de compr. MPa	Déplacement de compression mm	porosité ε	ε/(1-ε) expérience	ε/(1-ε) théorique			Coefficient de détermination (formule à modifier) ligne 7 jusqu'à dernière ligne	Différence asolue de "expérience - théorie" (itérer au bout)	Somme valeur absolue des écarts (modifier formule)
7	0,02587498	-2,38068E-05	0,718564083	2,55320675	=(F$1/(1-F$1))			0,99595262	0,004887434	20,18770413
8	0,0257466	-1,66565E-05	0,718563908	2,55320454	2,548343528			Lancer Solveur	0,004861009	
9	0,02562429	-9,84375E-06	0,718563741	2,55320243	2,5483666				0,004835834	
10	0,04053797	0,009477179	0,718331487	2,55027258	2,545555562				0,004717019	
11	0,07854218	0,028482018	0,717865069	2,54440337	2,538412128				0,005991237	
12				57	2,532495491				0,00681918	
13				09	2,526932481				0,007577608	
14				03	2,522321385				0,007434646	
15				56	2,516493944				0,008650613	
16				78	2,511862272				0,008495505	
17				34	2,506456903				0,009171936	
18				23	2,500752883				0,010164343	
19				95	2,495362765				0,010857186	
20				39	2,488615862				0,013005531	
21				63	2,482548095				0,014367538	
22				87	2,476153388				0,016096483	
23				49	2,46919224				0,018425253	
24				27	2,463265818				0,019658456	
25				18	2,455731096				0,022561081	
26				44	2,449697401				0,023871037	

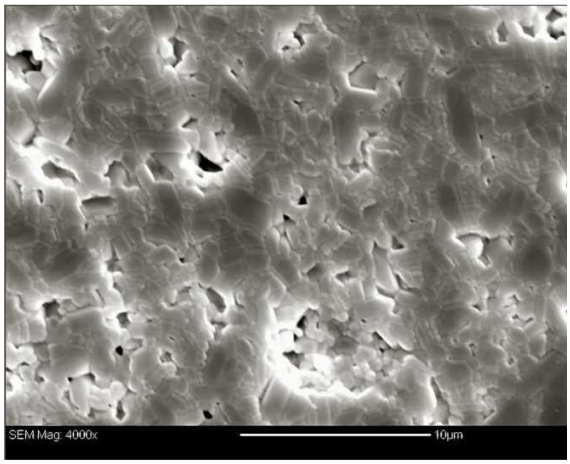


Feuil1 / Coefficient détermination / moyenne mobile / Graph1 / Graph2 / Feuil2

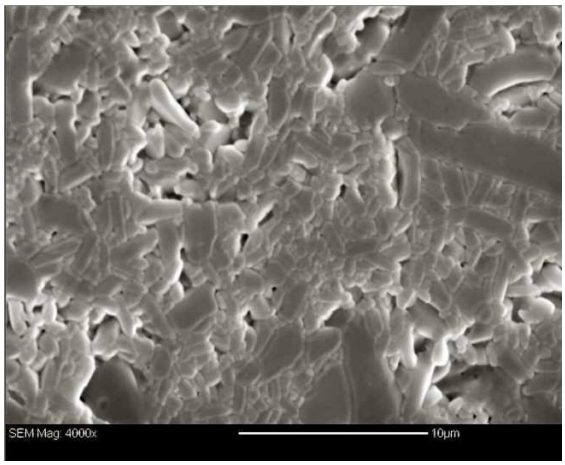
Application du modèle quasi-chimique, calcul par solveur et comparaison avec l'expérience.

6 Clichés MEB des échantillons CGV et conventionnels frittés issus des poudres modèles.

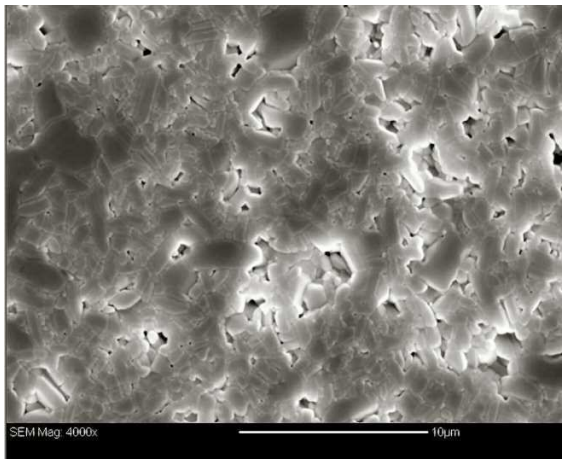
Les clichés ci-dessous sont les microstructures obtenues après frittage des échantillons CGV et conventionnels issus des poudres modèles. La formulation, la densité finale, la pression et le mode de mise en forme figurent sous chacun des clichés.



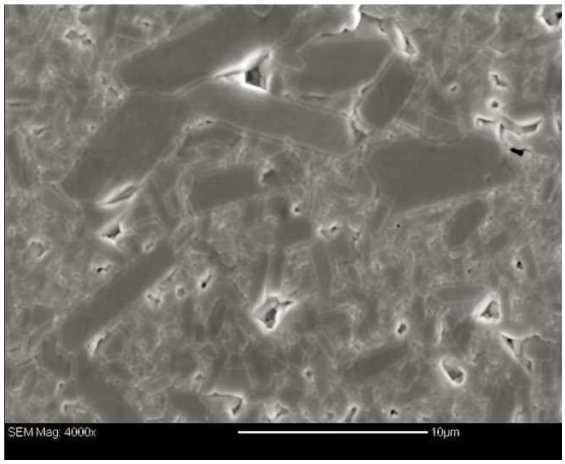
3,0%PVA conventionnel (400MPa) (97,9%)



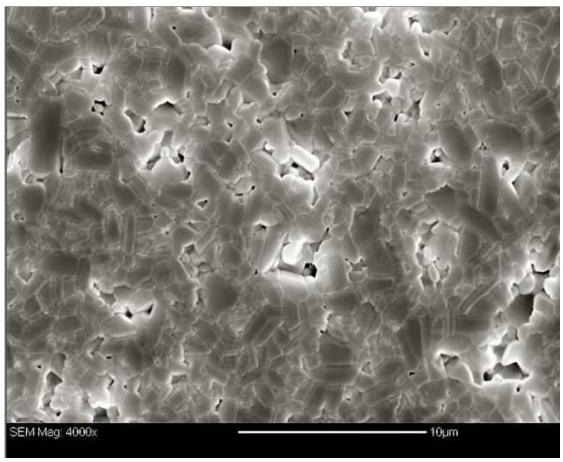
3,0%PVA CGV (870 MPa) (98,9%)



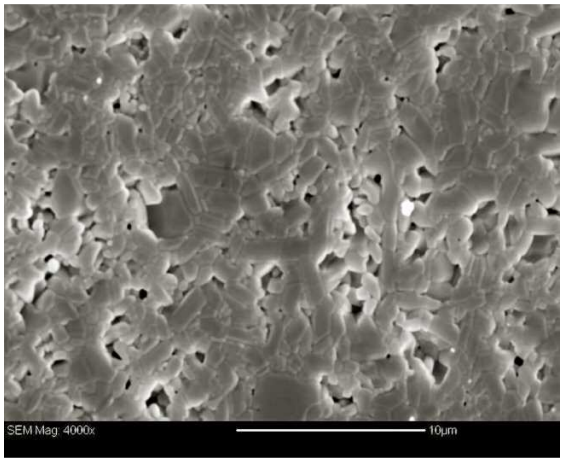
4,1%PVA conventionnel (400MPa) (96,2%)



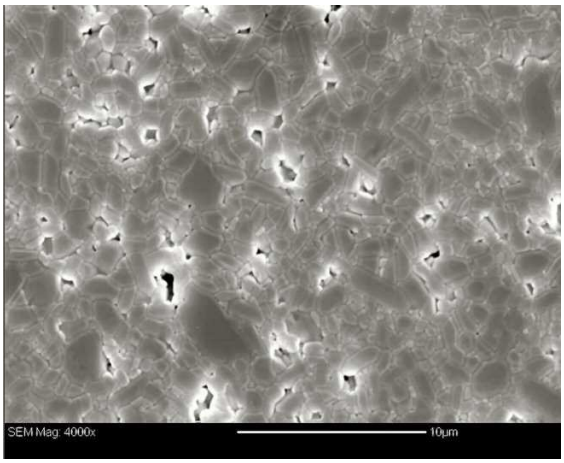
4,1%PVA CGV (856 MPa) (98,3%)



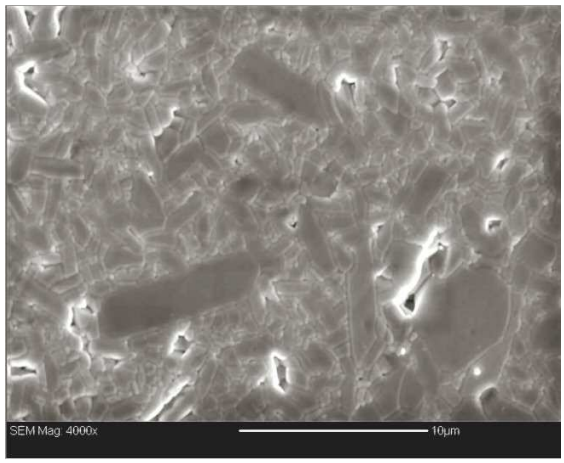
5,6%PVA conventionnel (400 MPa) (97,5%)



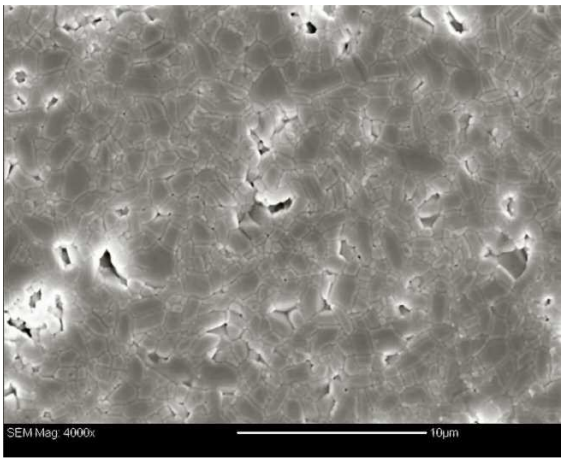
5,6%PVA CGV (369 MPa) (97,5%)



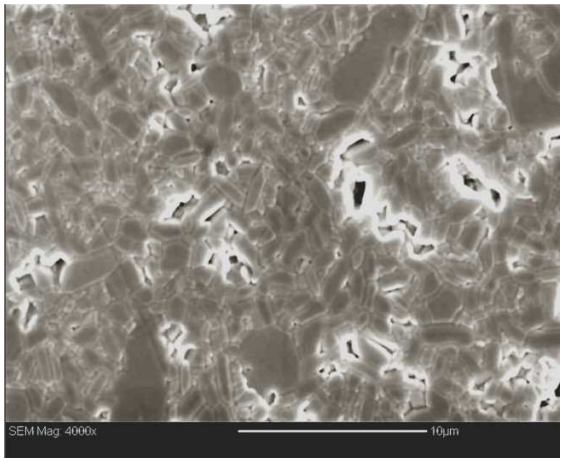
4,2%PVA+PEG1500 conventionnel (400MPa) (98,1%)



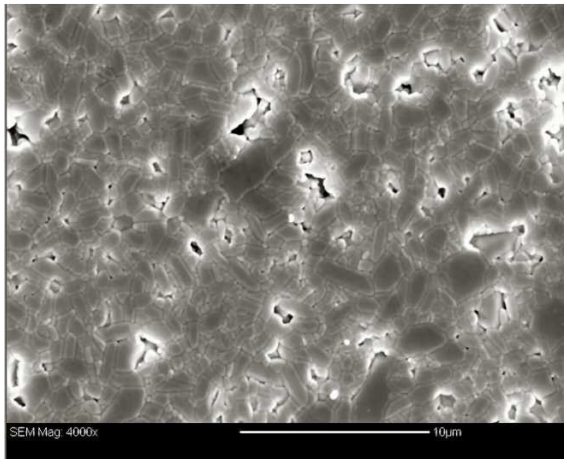
4,2%PVA+PEG1500 CGV (931 MPa) (99,2%)



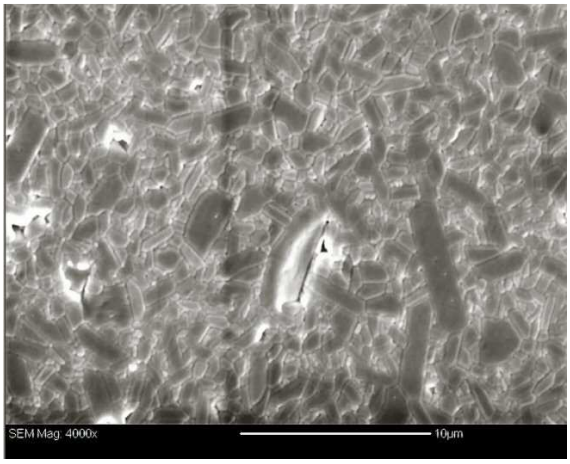
4,1%PEG1500 conventionnel (400MPa) (98,4%)



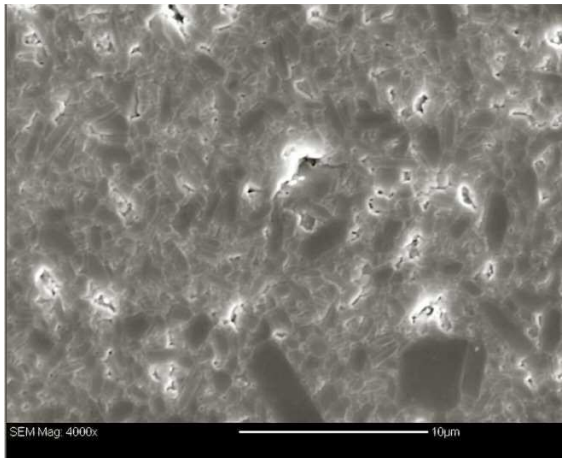
4,1%PEG1500 CGV (837 MPa) (98,4%)



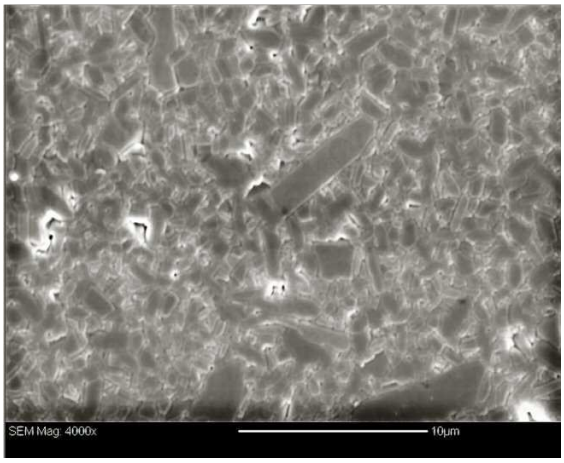
4,2%PEG4000 conventionnel (400MPa) (98,6%)



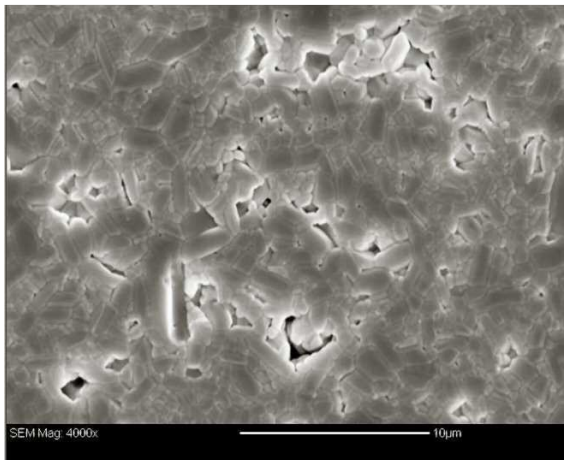
4,2%PEG4000 CGV (907 MPa) (99,6%)



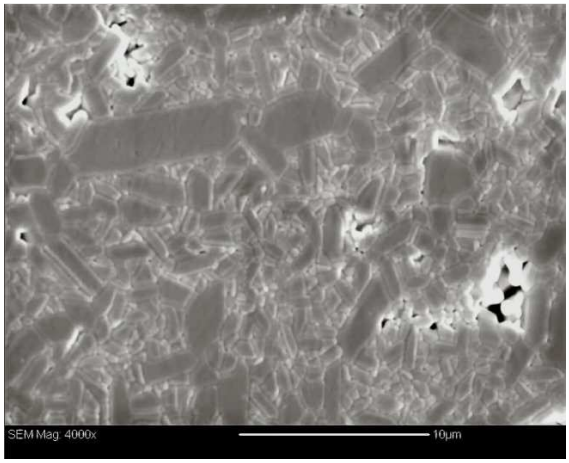
4,4%PEG10000 conventionnel (400MPa)
(98,3%)



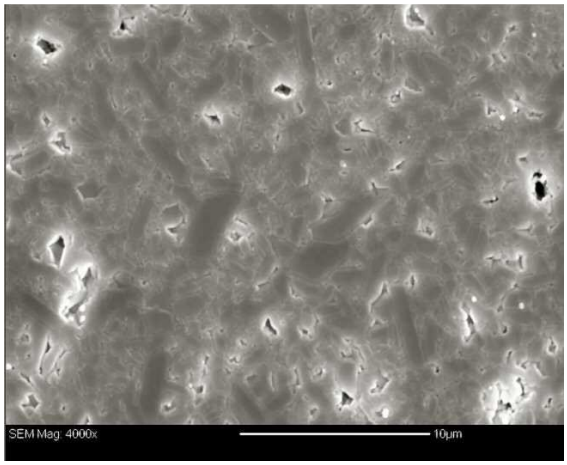
4,4%PEG10000 CGV (847 MPa)
(98,8%)



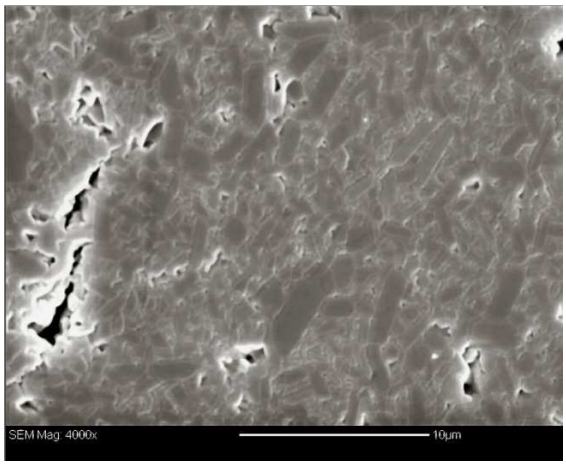
3,1%PS13 conventionnel (400MPa)
(96,9%)



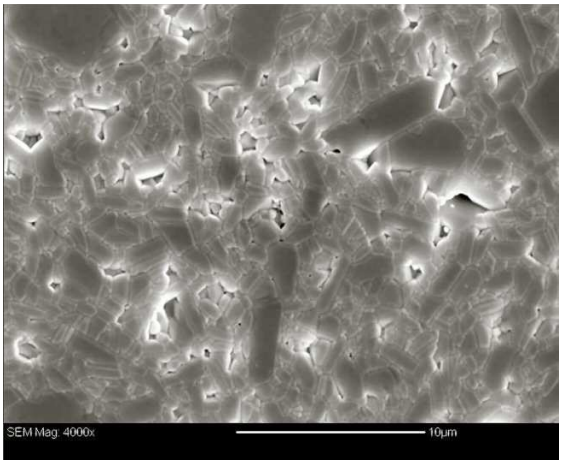
3,1%PS13 CGV (931 MPa)
(98,4%)



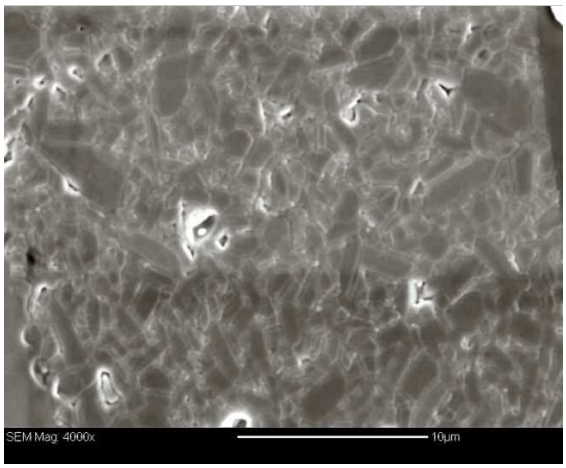
3,5%PS13+PEG1500 conventionnel (400MPa)
(97,1%)



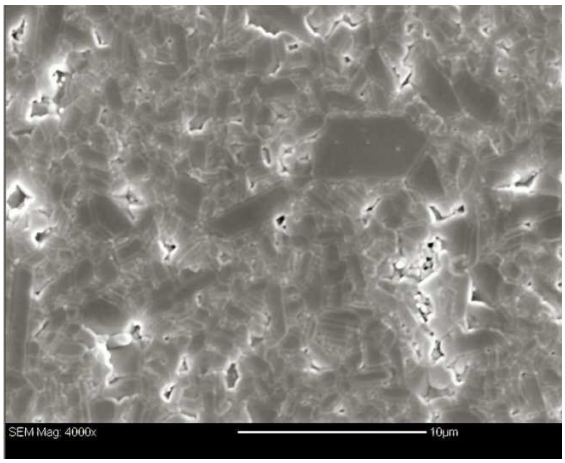
3,5%PS13+PEG1500 CGV (792 MPa)
(98,3%)



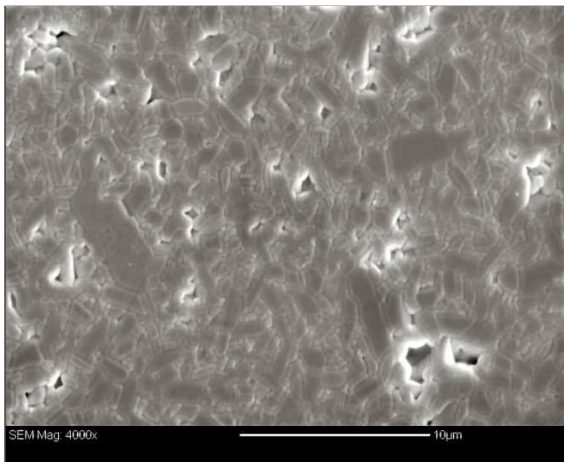
3,9%MHPC conventionnel (400MPa)
(97,7%)



3,9%MHPC CGV (837 MPa)
(98,3%)



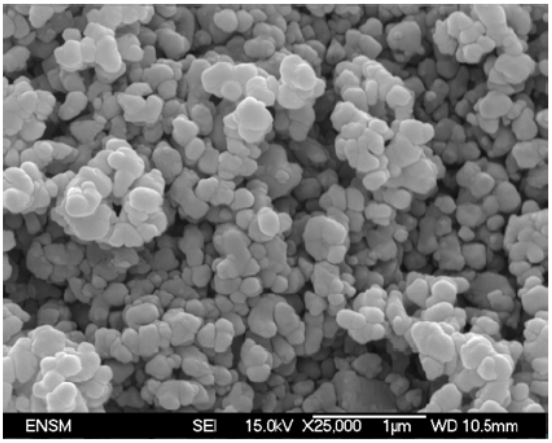
3,7%MHPC+PEG1500 conventionnel (400MPa)
(98,2%)



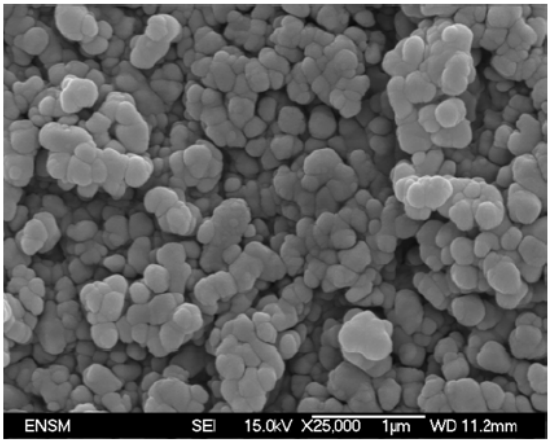
3,7%MHPC+PEG1500 CGV (708 MPa)
(98,8%)

7 Clichés MEB des échantillons CGV et conventionnels pré-frittés

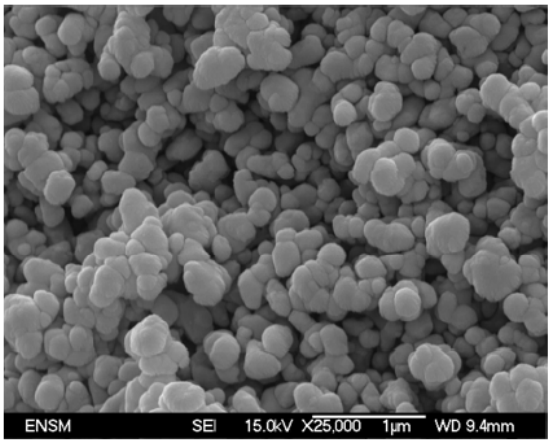
L'état microstructural après un traitement de déliantage, après un pré-frittage à 1100℃ et un pré-frittage à 1200℃ des échantillons CGV et conventionnels issus des poudres industrielles est montré dans les photos qui suivent.



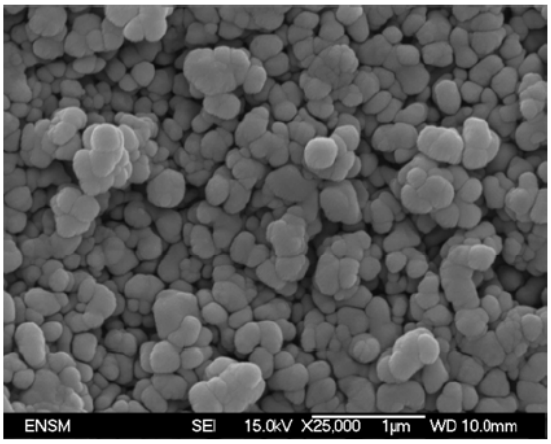
SM8-2P/L - conventionnel - 600°C



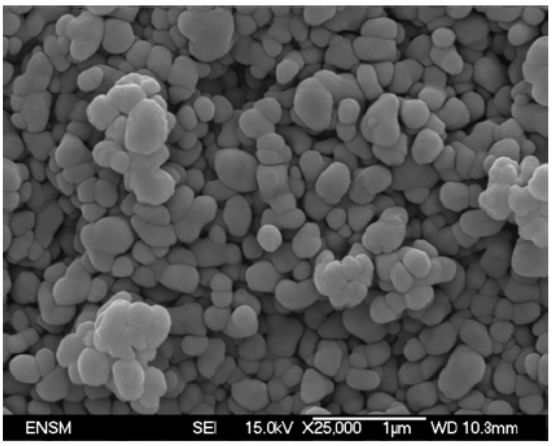
SM8-2P/L - CGV - 600°C



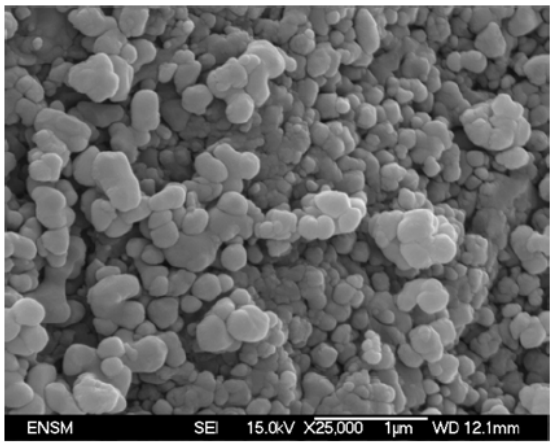
SM8-2P/L - conventionnel – fritté 1100°C



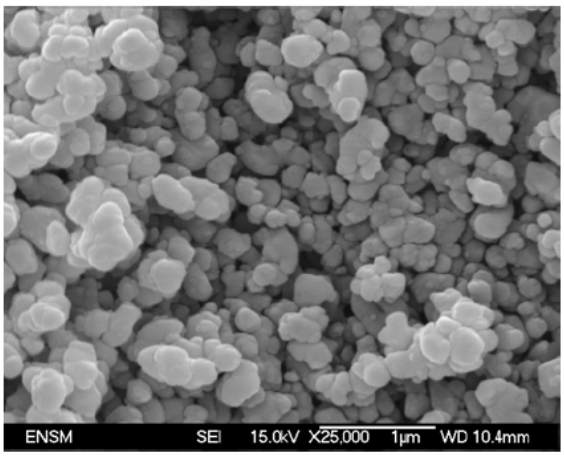
SM8-2P/L - CGV – fritté 1100°C



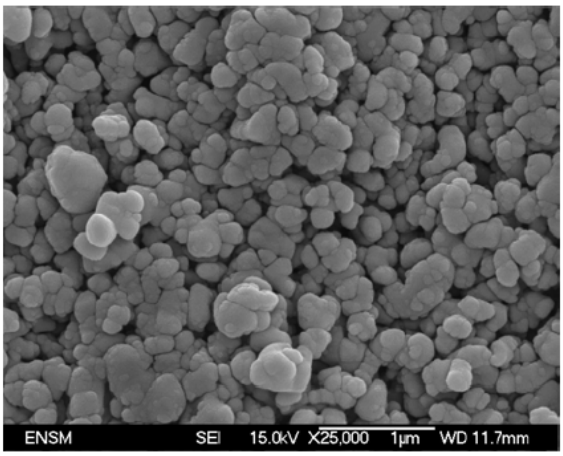
SM8-2P/L - conventionnel – fritté 1200°C



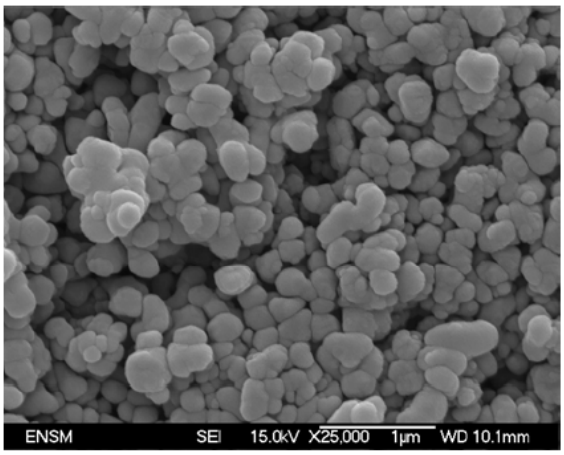
SM8-2P/L - CGV – fritté 1200°C



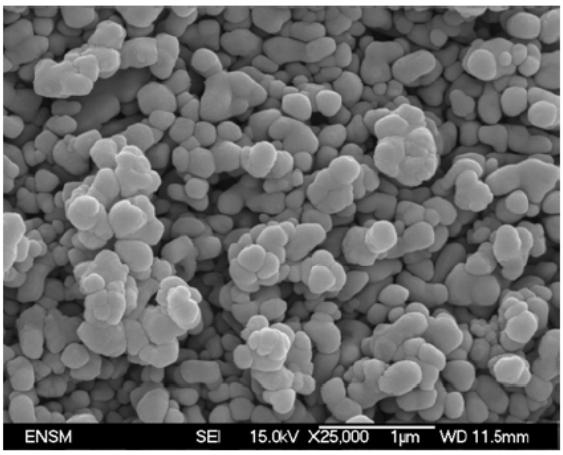
SM8-4L/P - conventionnel - 600°C



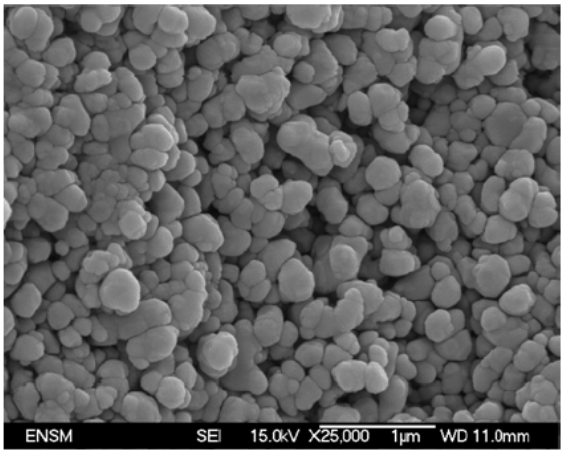
SM8-4L/P - CGV - 600°C



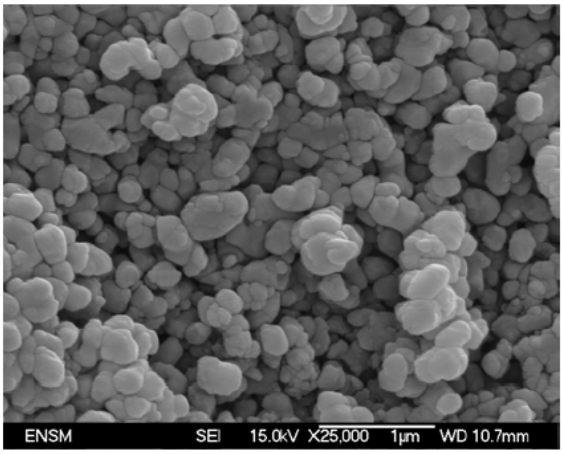
SM8-4L/P - conventionnel – fritté 1100°C



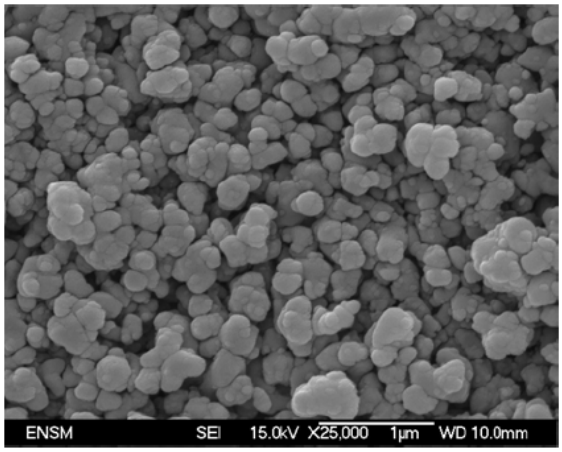
SM8-4L/P - CGV – fritté 1100°C



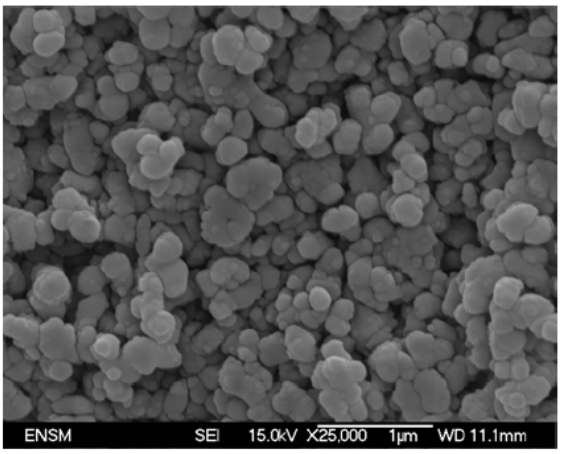
SM8-4L/P - conventionnel – fritté 1200°C



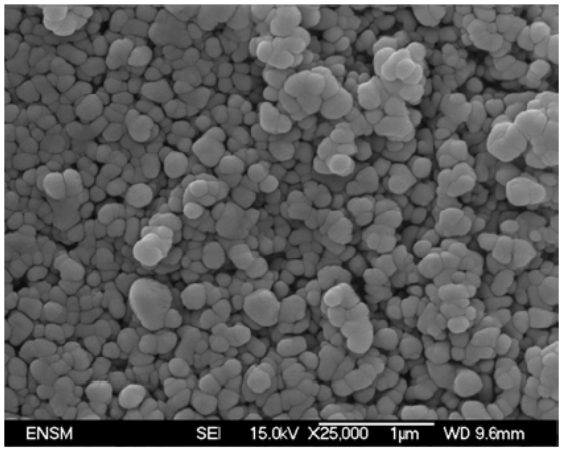
SM8-4L/P - CGV – fritté 1200°C



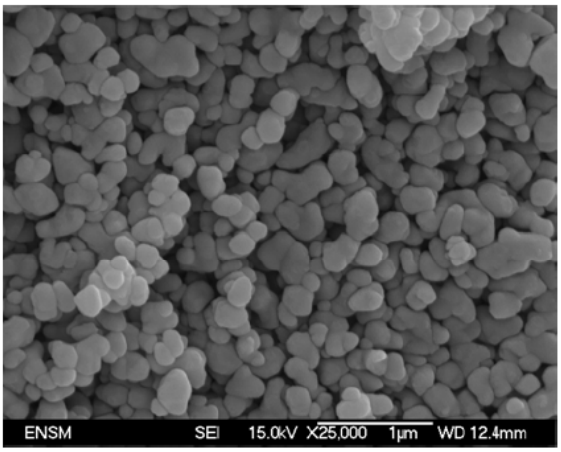
SM8-4P/L - conventionnel - 600°C



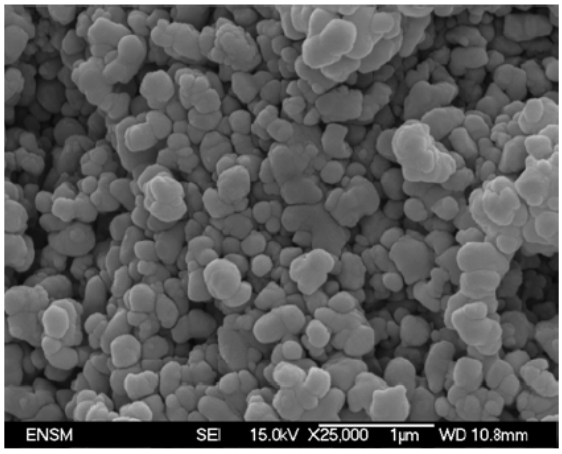
SM8-4P/L - CGV - 600°C



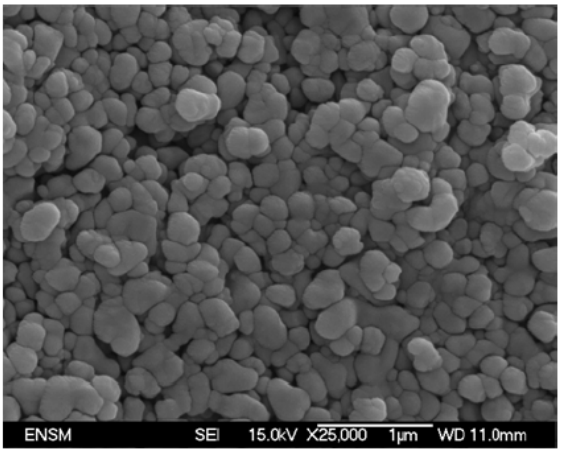
SM8-4P/L - conventionnel – fritté 1100°C



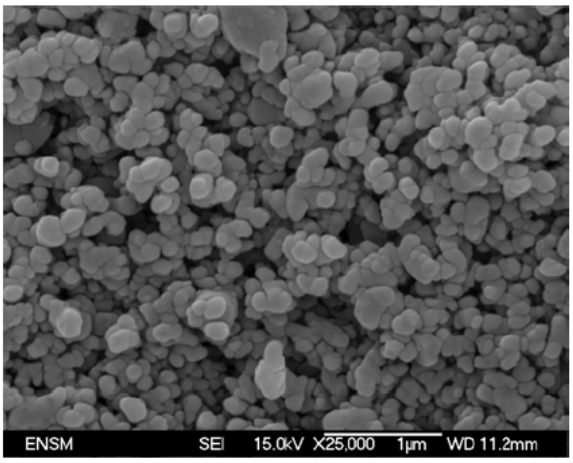
SM8-4P/L - CGV – fritté 1100°C



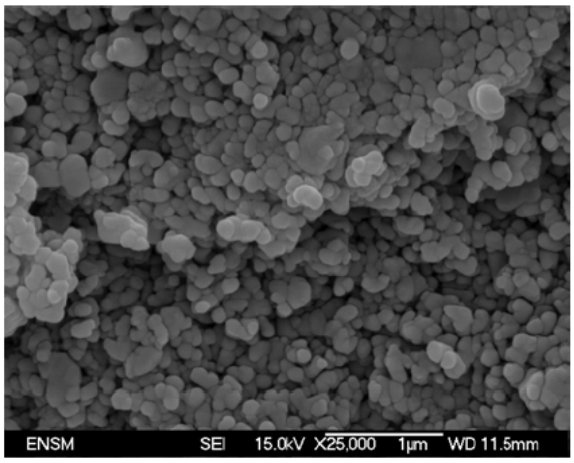
SM8-4P/L - conventionnel – fritté 1200°C



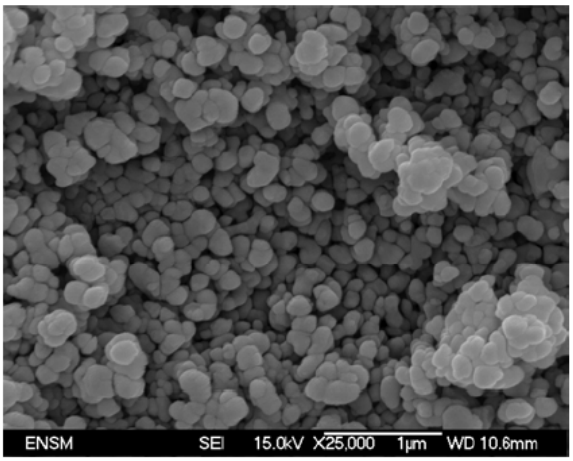
SM8-4P/L - CGV – fritté 1200°C



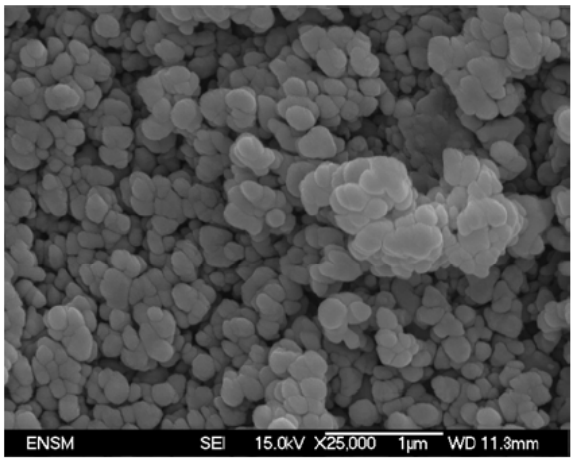
B15-4L/P - conventionnel - 600°C



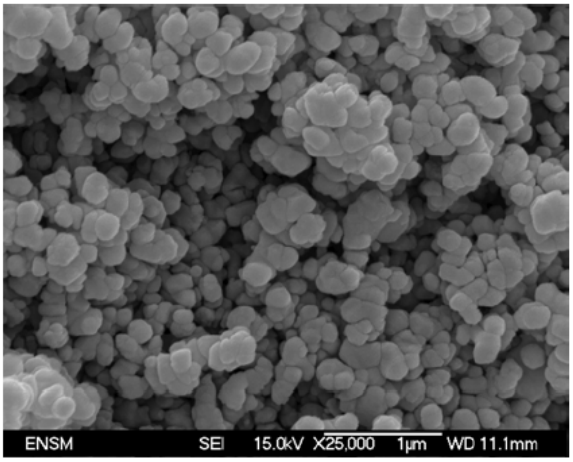
B15-4L/P - CGV - 600°C



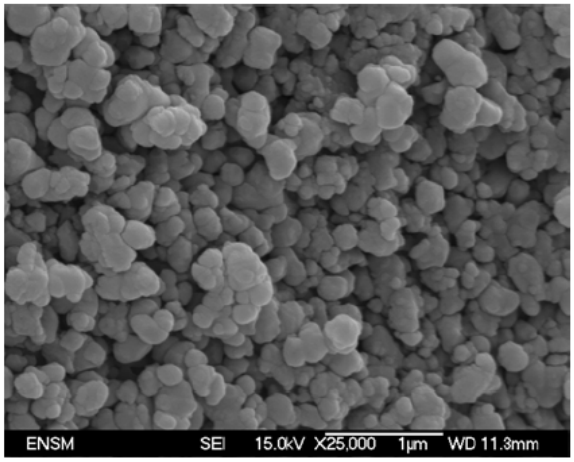
B15-4L/P - conventionnel – fritté 1100°C



B15-4L/P - CGV – fritté 1100°C



B15-4L/P - conventionnel – fritté 1200°C



B15-4L/P - CGV – fritté 1200°C

8 Analyse de l'évolution des rayons de courbures des échantillons CGV concaves

8.1 Caractérisation du poinçon

Le poinçon convexe a été expertisé. Les rayons de courbure ont été mesurés par palpage mécanique sur les 3 méridiennes : 0°, 120° et 240° et sur une longueur d'exploration de 48,55 mm

Méridienne	Rayon (mm)
0°	89,07
120°	89,07
240°	89,07

Tableau 28 : rayon du poinçon convexe sur trois méridiennes.

On constate que l'astigmatisme est complètement négligeable.

Les défauts de forme Ra, Rq et Rt (amplitude crête-crête) ont été également évalués sur ces trois méridiennes. Dans un premier temps, la longueur d'analyse est découpée en plusieurs parties et une altitude moyenne est déterminée sur la longueur d'analyse totale en fonction des amplitudes de crête mesurées. De cette façon, les comparaisons peuvent être faites sur la forme apparente de l'objet analysé. La Figure 132 illustre ces grandeurs. Dans un second temps, les défauts Ra, Rq et Rt sont alors calculés.

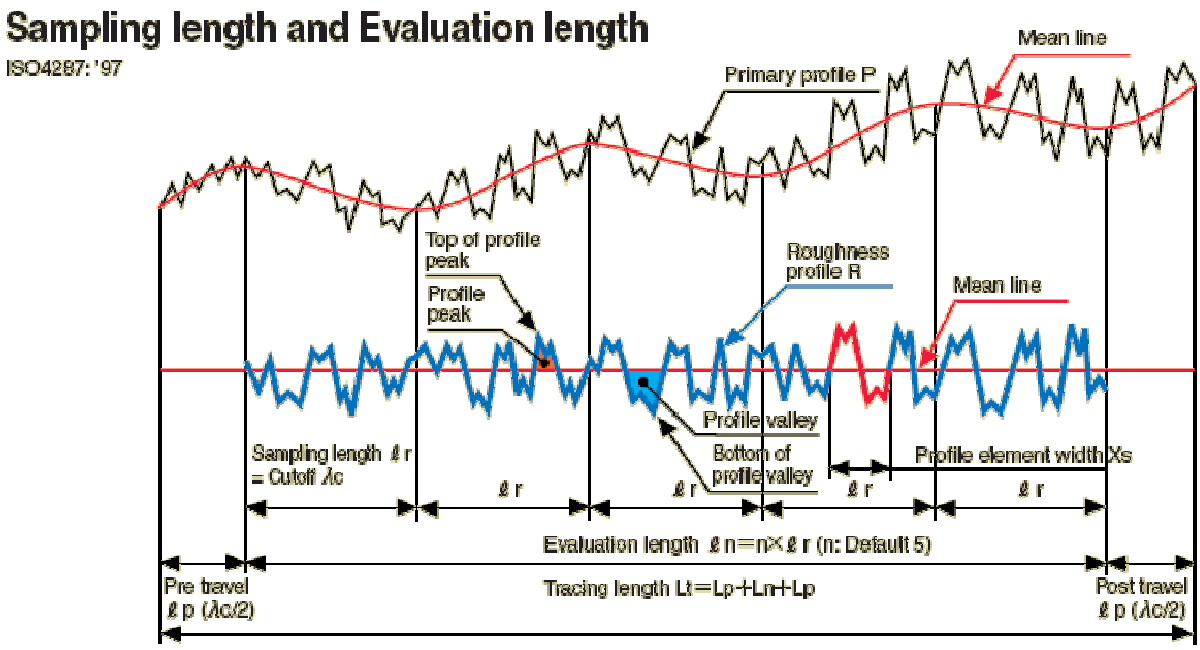


Figure 132 : Illustration de la détermination de la ligne d'altitude moyenne

Le défaut de forme Ra correspond à la somme de la valeur absolue des défauts d'amplitude mesurés sur la longueur totale d'analyse par rapport à la l'altitude moyenne de référence, et divisée par cette longueur d'analyse.

Le défaut de forme Rq se détermine par la somme des carrés des défauts d'amplitude mesurés sur la longueur d'analyse par rapport à l'altitude moyenne ; cette somme est divisée par la longueur totale d'analyse puis la racine carrée de la valeur obtenue correspond au défaut Rq.

Le défaut de forme Rt correspond à la somme du maximum et du minimum d'amplitude de crête par rapport à l'altitude de référence.

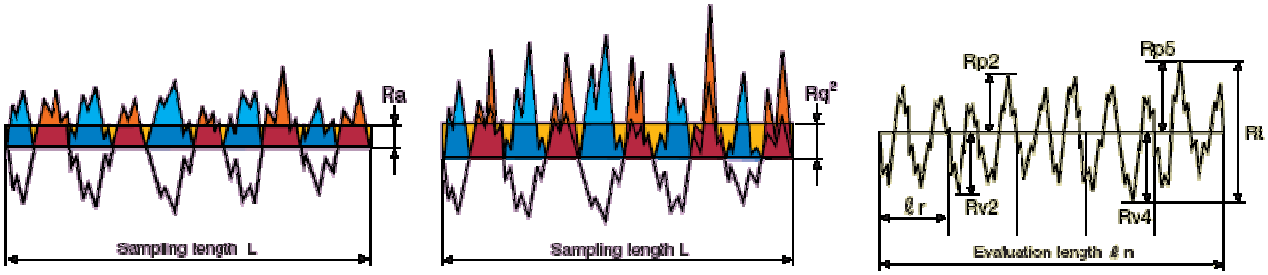


Figure 133 : illustration du calcul des défauts de forme Ra, Rq et Rt.

Le tableau suivant donne les résultats de défauts d'amplitude obtenus sur le poinçon convexe.

Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
0°	1,87	2,41	19,9
120°	1,9	2,45	16,3
240°	1,95	2,54	24,6

Tableau 29 : défauts d'amplitude du poinçon convexe sur trois méridiennes.

Le centre de la pièce présente un creux de l'ordre de 10 µm de profondeur sur une quinzaine de millimètres. Le défaut de forme suit un profil type aile de mouette comme illustré sur la Figure 134.

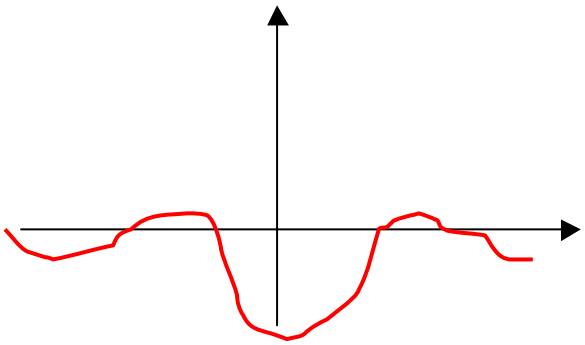


Figure 134 : profil des défauts de forme sur le poinçon convexe.

La surface présente beaucoup de défauts (creux et bosses) : ces défauts augmentent fortement la valeur du Rt (de 15 à 20 µm).

8.2 Pièces mise à la forme, caractérisation à vert

8.2.1 Pièces fines

8.2.1.1 Valeurs des rayons de courbure.

Deux pièces à vert ont été mesurées avant frittage, après compression adiabatique. Il a été mesuré le long de trois méridiennes à 120° sur une longueur de mesure de 48,7 mm.

Méridienne	0°	120°	240°
SM8	83,82	83,83	83,85
B15	81,45	81,50	81,56

Tableau 30 : rayon de courbure sur trois méridiennes des pièces concaves fines à vert.

Le rayon de courbure n'est donc pas conservé.

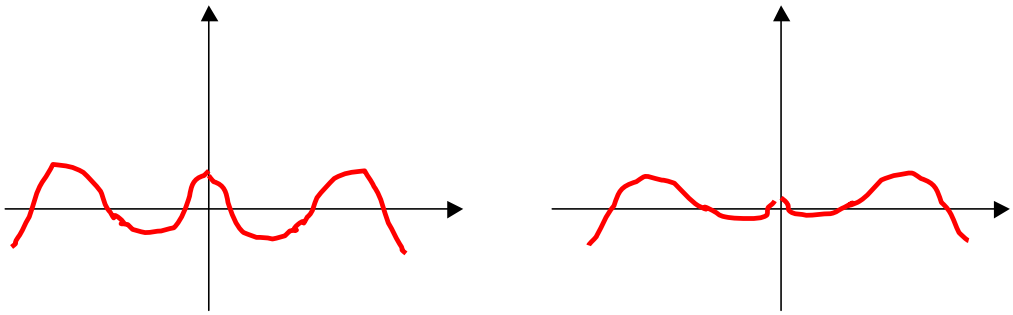
8.2.1.2 Défauts de forme.

Les défauts de forme Ra, Rq et Rt (amplitude crête-crête) ont été mesurés par palpage sur 3 méridiennes.

	SM8			B15		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
0°	8,9	10,4	51,6	13,9	18,3	95,5
120°	9,1	10,5	53,4	14	18,8	105,7
240°	8,9	10,5	50,9	13,6	17,9	95,4

Tableau 31 : défauts de forme sur trois méridiennes des pièces concaves fines à vert.

Les défauts de forme diffèrent assez sensiblement d'une pièce à l'autre en amplitude.



SM8 N°23 B15 N°14

Figure 135 : profil des défauts de forme sur les pièces fines concaves.

Il y a toujours les tendances suivantes :

- Une sous-épaisseur aux bords de la pièce avec une pente accentuée.
- Un rebond (sur-épaisseur vers le tiers supérieur de la méridienne).
- Un creux dans la moitié inférieure.
- Une sur-excroissance au centre.

L'échantillon d'alumine B15 présente, en relatif, un bossage moins prononcé que l'échantillon d'alumine SM8 sur ce dernier défaut.

8.2.1.3 Conclusion

L'astigmatisme (différence de rayon entre les méridiennes) de l'échantillon d'alumine SM8 reste modique (29 µm), il est beaucoup plus fort dans le cas de l'échantillon d'alumine B15 (113 µm).

En ce qui concerne les défauts de forme, on retrouve la même tendance : par contre le pic central est plus prononcé sur l'échantillon SM8.

Les formes reproduisent, en négatif, les défauts mesurés sur le poinçon ; par contre, ils sont amplifiés (de 50 à 100 µm crête-crête, alors que l'on mesurait 11 µm sur le poinçon après avoir défalqué les défauts hautes fréquences).

8.2.2 Pièces épaisses

8.2.2.1 Valeurs des rayons de courbure.

Des pièces épaisses (15 mm de hauteur maximale) ont été caractérisées. La mesure permet de jauger l'influence de l'épaisseur sur les performances. Les valeurs des rayons de courbures valent :

Méridienne	0°	120°	240°
B15	89,53	89,53	89,57
SM8	90,04	90,04	90,05

Tableau 32 : rayon de courbure sur trois méridiennes des pièces concaves épaisses à vert.

Ils ont été évalués en ôtant les zones d'arrachement en bord de pièce. Les différences de rayons de courbure, sont de l'ordre de 50 µm pour l'échantillon d'alumine B15 (donc dans la spécification) et seulement de 8 µm pour l'échantillon d'alumine SM8.

8.2.2.2 Défauts de forme.

Les défauts de forme mesurés par palpage sur 3 méridiennes sont donnés dans le tableau :

	SM8			B15		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
0°	1	1,3	8,2	1,8	2,2	14,3
120°	1	1,6	13	1,8	2,2	12
240°	1,3	1,6	8	2	2,5	16

Tableau 33 : défauts de forme sur trois méridiennes des pièces concaves épaisses à vert.

Globalement, et surtout pour l'échantillon d'alumine B15, le profil des défauts de forme a l'allure de celui des pièces fines. A noter que la forme est beaucoup moins marquée pour l'échantillon d'alumine SM8, bien que l'on retrouve toujours le défaut central.

8.2.2.3 Conclusion

Concernant les rayons de courbures, pour les pièces de faibles épaisseurs (5 mm de hauteur maximale), il y a des écarts sensibles entre la valeur obtenue et la référence poinçon. Quand l'épaisseur est augmentée, par rapport à la référence poinçon, les écarts sont considérablement réduits.

Les défauts asymétriques sont très réduits, il n'y a peu d'impact par CGV avant frittage sur les valeurs des rayons mesurés sur les différentes méridiennes.

En ce qui concerne les défauts de forme : là encore, un épaississement des échantillons est hautement favorable. Des facteurs de gain de 5 ont été estimés entre les différentes épaisseurs !

L'échantillon d'alumine SM8 se comporte de façon plus satisfaisante que l'échantillon d'alumine B15 sur tous les points des défauts de forme, mais par contre son rayon s'écarte plus de celui du poinçon.

8.3 Pièces à la forme épaisses frittées

8.3.1 Rayons de courbure

Un frittage a été effectué (température de 1525°C durant 2 heures) sur des pièces épaisses. Les rayons de courbure et défauts de forme ont été évalués sur deux méridiennes perpendiculaires. Les résultats sont alors les suivants :

	SM8	B15
Rayon à 0°	79,76	76,74
Rayon à 90°	79,77	76,92

Tableau 34 : rayon de courbure sur trois méridiennes des pièces concaves épaisses frittées.

L'astigmatisme est donc en dehors des spécifications pour l'échantillon B15, et dans les spécifications pour l'échantillon SM8.

8.3.2 Défauts de forme

Les défauts ont été mesurés par palpage sur 2 méridiennes.

	SM8			B15		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
0°	5,1	5,8	21,4	4,3	5,2	26,5
90°	5,0	5,9	22,3	6,3	7,7	44

Tableau 35 : défauts de forme sur trois méridiennes des pièces concaves épaisses frittées.

A noter que les profils présentent systématiquement une bosse au centre, un creux vers le demi-diamètre, puis une autre bosse en bord de pièce.

8.3.3 Conclusion et interprétation

L'échantillon à base d'alumine SM8 continue à mieux se comporter que celui à base de B15. Les défauts de forme des pièces CGV ont été amplifiés par le frittage. Il y a un phénomène d'astigmatisme sur l'échantillon de B15 dans la mesure où la différence des rayons de courbure excède le Rt du défaut de forme. Les rayons de courbure sont plus creusés que la référence poinçon avec, toujours, une différence en faveur de l'échantillon à base d'alumine SM8.

Néanmoins les grandes tendances sont conservées :

- L'échantillon SM8 est moins creusé que l'échantillon B15.
- Les rayons sont plus courts après frittage.
- Les mesures sur d'autres échantillons plus épais montrent que les rayons avant frittage sont généralement plus longs que la référence poinçon, aussi, il était prévisible que le retrait conduise à des rayons moins creusés que les résultats annoncés par les modélisations.

Les défauts de forme (aile de mouette) ont été amplifiés par le frittage. (facteur 3 à 4).

8.4 Pièces épaisses usinées à vert

8.4.1 Introduction

Des essais ont été menés sur des pièces cylindriques CGV usinée à vert pour avoir une face concave. Sur l'autre face, des méthodes d'allègement (usinage de poches) ont été expérimentées, outre une version pleine de cette même face sur d'autres pièces.

Les géométries sont les suivantes, pour la version allégée :

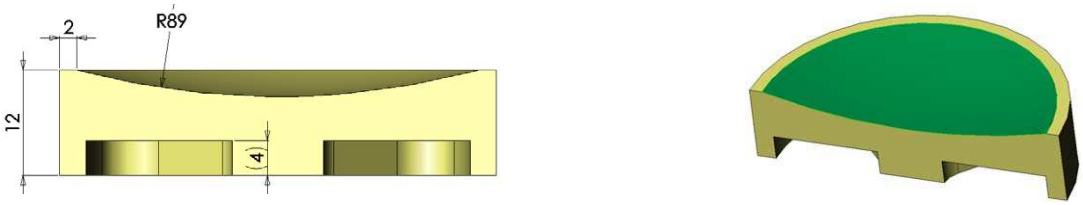


Figure 136 : profil des pièces usinées avec poches

Pour les mesures de déformées ou des rayons, TAGX s'est attachée à quantifier les caractéristiques dans les zones pleines et les portions allégées.

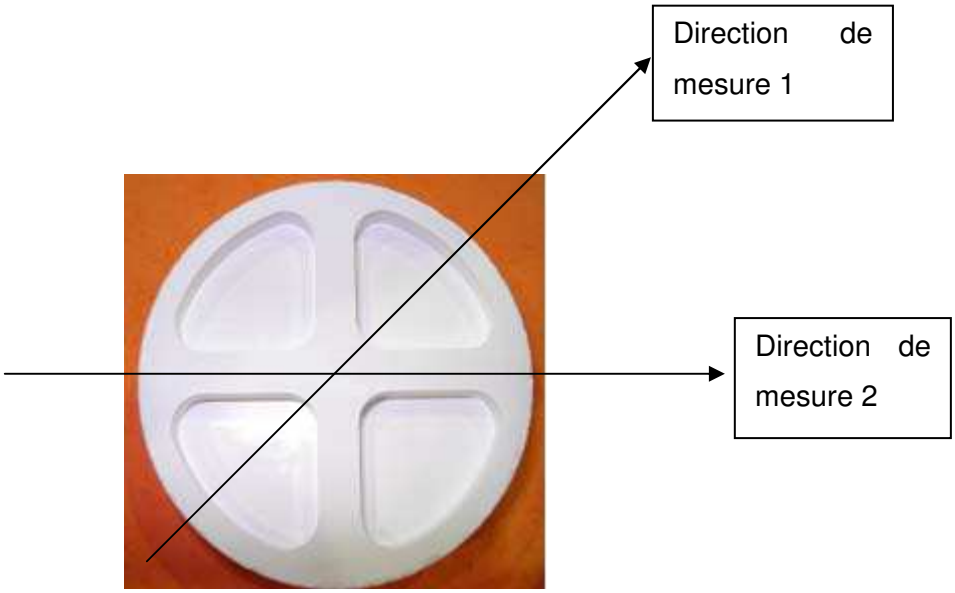


Figure 137 : directions d'analyse des pièces usinées

8.4.2 Résultats des mesures : pièces pleines usinées à vert.

La forme et les rayons de courbure ont été évalués sur deux méridiennes orthogonales. Les résultats sont les suivants pour les pièces pleines usinées à vert.

	SM8	B15
Rayon à 0° (mm)	88,59	88,24
Rayon à 90° (mm)	88,46	88,24

Tableau 36 : rayon de courbure sur deux méridiennes des pièces usinées sans poche à vert.

L'astigmatisme est dans les spécifications pour l'échantillon B15, mais pas pour l'échantillon SM8. Le tableau ci-dessous montre des défauts de forme très voisins sur les deux alumines.

	B15			SM8		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
0°	2,4	2,8	17	2,4	2,9	17
90°	2,3	2,7	17	2,4	2,9	18

Tableau 37 : défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées sans poche à vert.

La forme des défauts est la suivante (elle diffère donc des formes mise directement à la forme).

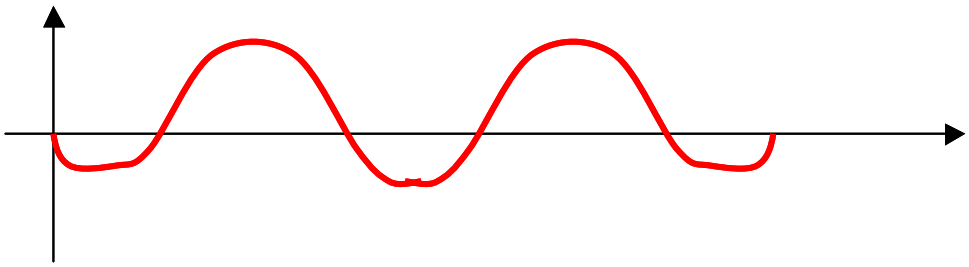


Figure 138 : profil des défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées sans poche à vert.

8.4.3 Résultats des mesures : pièces évidées usinées à vert

Les formes et rayons de courbure ont été mesurés sur deux méridiennes le long d'un axe parallèle à la branche (direction 2 sur la Figure 137) et dans un axe parallèle à la zone évidée (direction 1).

	SM8	B15
Rayon à la zone 1 (mm)	88,36	88,05
Rayon à la zone 2 (mm)	88,46	87,76

Tableau 38 : rayon de courbure sur deux méridiennes des pièces usinées avec poches à vert

L'astigmatisme est important pour l'échantillon B15 (différence de rayon de courbure voisine de 300 µm), un peu plus modéré pour le SM8 (~ 100 µm), mais toujours en dehors des spécifications.

	B15			SM8		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
Zone 1	2,4	3,1	24	3,5	4,2	28
Zone 2	2,4	3,1	26	3,6	4,2	24

Tableau 39 : défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées avec poches à vert

L'allure des défauts de forme est très voisine du cas précédent : profil 'ailes de mouette' avec un creux au centre.

8.4.4 Conclusion

Les rayons de courbure sont significativement inférieurs à la spécification (88,98 mm). Il y a généralement assez peu d'astigmatisme sur les pièces pleines, par contre des différences de rayons de courbure significatifs apparaissent sur les pièces évidées. Les défauts de forme sont moins prononcés que ceux des échantillons minces CGV avant frittage, mais moins bons que ceux des échantillons épais avant frittage. Les pièces évidées sont un peu moins bonnes que les pleines : il est difficile de conclure à 100%, sur deux échantillons seulement, que l'évidemment est à l'origine des anisotropies constatées.

8.5 Pièces usinées à vert, résultats après frittage

8.5.1 Introduction

Des pièces pleines et évidées ont été frittées. La procédure de frittage demeure inchangée par rapport à la filière CGV.

8.5.2 Résultats sur les pièces pleines.

Les résultats sont les suivants pour les pièces pleines après 2 heures au four à 1525°C. La forme et les rayons de courbure ont été évalués sur trois méridiennes à 120°.

	SM8	B15
Rayon à 0° (mm)	75,03	74,75
Rayon à 120° (mm)	74,93	74,55
Rayon à 240° (mm)	75,32	74,74

Tableau 40 : rayon de courbure sur deux méridiennes des pièces usinées sans poche frittées.

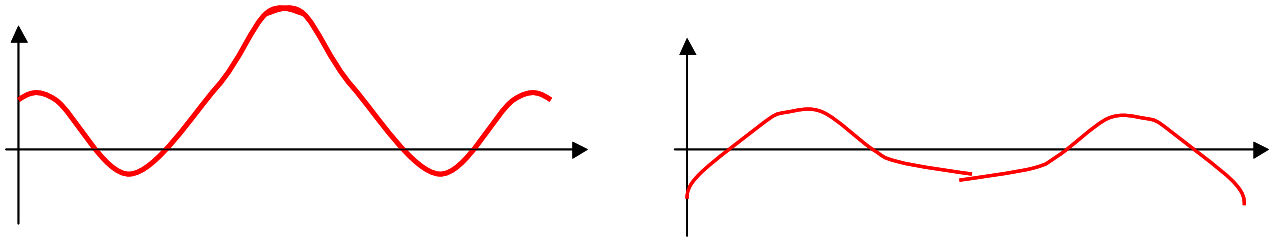
Les astigmatismes sont importants dans les deux cas.

	B15			SM8		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
0°	13,1	15,9	69,1	4,6	5,4	24,7
120°	13,1	15,7	66,3	4,4	5,4	38,8 (*)
240°	13,3	16,3	71,2	4,6	5,4	24,8

Tableau 41 : défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées sans poche frittées..

(*) en enlevant un creux local au centre, Rt se situe aux alentours de 25 µm.

Le frittage a accentué les défauts de forme, surtout pour l'échantillon d'alumine B15. Les modifications sont un peu moins marquées pour l'échantillon d'alumine SM8. Il faut noter aussi une différence de forme entre les deux échantillons (ce qui est assez surprenant).



B15 ***SM8***

Tableau 42 : profil des défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées sans poche frittées.

8.5.3 Résultats sur les pièces évidées.

Les résultats sont les suivants pour les pièces évidées après frittage. La forme et les rayons de courbure ont été évalués sur deux méridiennes à 60° avec les conventions des chapitres précédents.

	SM8	B15
Rayon à la zone 1 (mm)	70,89	72,97
Rayon à la zone 2 (mm)	70,85	73,09

Tableau 43 : rayon de courbure sur deux méridiennes des pièces usinées avec poches frittées.

L'échantillon d'alumine B15 présente une très bonne symétrie de révolution pour le rayon de courbure (dans les spécifications). L'astigmatisme de l'échantillon d'alumine SM8 reste un peu fort.

Les défauts de forme sont les suivants :

	B15			SM8		
Méridienne	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)	Ra (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
Zone 1	4,6	5,8	51,1	2,4	2,9	18,1
Zone 2	4,6	5,5	46,5	3,5	4,2	23

Tableau 44 : défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées avec poches frittées.

Pour l'échantillon d'alumine B15, la déformation présente l'allure suivante. En ce qui concerne l'échantillon d'alumine SM8, le profil obéit à la loi de la pièce pleine.

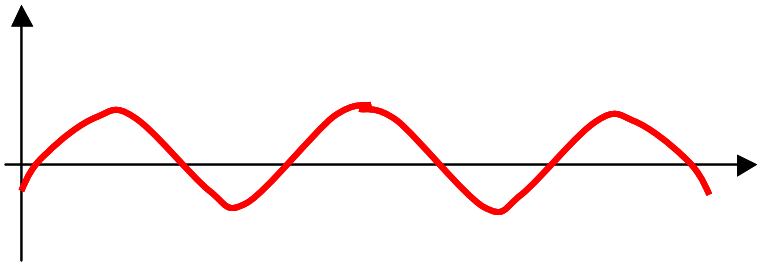


Tableau 45 : profil des défauts de forme sur deux méridiennes des pièces usinées avec poche frittées.

8.5.4 Conclusion

Le retrait au frittage raccourcit les valeurs des rayons de courbure, les surfaces sont plus creusées et l'échantillon d'alumine SM8 se déforme moins que l'échantillon d'alumine B15.

Pour l'astigmatisme, un échantillon d'alumine B15 évidé présente de très bons comportements après frittage mais les défauts de forme sont amplifiés. Le phénomène semble très nettement moins marqué pour l'échantillon d'alumine SM8.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

Order number : 463 SGM

David SOURIOU

Conventional pressing and High Velocity compaction (HVC) of ceramic powders : influence of forming process on sintering

Materials sciences and engineering

Key words : high velocity compaction, alumina, formulation, sintering

Abstract

The properties enhancement of ceramic compacts can be reached with a better understanding of phenomena that occur during compression and sintering.

Ceramic compacts are classically formed by quasi-static uniaxial pressing (conventional pressing) in steel or carbide die. But an impact forming method, High Velocity Compaction (HVC), used for elaboration of ceramic tablets brings different results in term of microstructural properties. The aim of our study is to identify the origin of observed microstructural differences between these two processes.

Formulated alumina powders have been tested to identify the more influent parameters on microstructural and microstructural properties of green ceramic tablets formed by HVC or conventional pressing. The powder fineness, the nature and the amount of organic phases are identified as influent parameters on tablets properties ; but a greater compression velocity brings significant enhancements to compacts in term of density and reduced pore size. Moreover, a phenomenological study of compaction allows estimating the intensity of fragmentation, plastic strain and porosity elimination velocity phenomena. Plastic deformation and porosity elimination velocity of spray-dried particles is enhanced with HVC. The elaboration of ceramic items with a complex form has allowed a more detailed study of granular moving. Despite of a very short compression time (3 ms), there are not only vertical movements of grains, some lateral movements also occur ; and wall-friction phenomena must be taken in account in items periphery.

Tablets elaborated with each forming process are then sintered. The aim is to observe how the initial microstructure of a compact can influence on items sintering behaviour and on their quality in term of density homogeneity and grains size, with consideration of various geometry (form and dimension). It is shown that a more important presence of small size pore is originally of a better densification and a finer microstructure. Sintering results are then linked to the forming process type and reveal positive aspect of HVC on sintered items quality.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

N° d'ordre : 463 SGM

David SOURIOU

Compaction conventionnelle et compaction grande vitesse (CGV) de céramiques : influence du procédé de compactage sur le frittage.

Sciences et génie des matériaux

Mots-clefs : compression grande vitesse, alumine, formulation, frittage

Résumé :

L'amélioration des propriétés des pièces céramiques passe par une meilleure compréhension des phénomènes intervenant au cours de la mise en forme et du frittage.

Les comprimés céramiques sont classiquement mis en forme par pressage uniaxial quasi-statique (pressage conventionnel) dans des matrices acier ou carbure. Mais une technique de mise en forme par impact, la Compaction Grande Vitesse (CGV), utilisée pour la mise en forme d'objets céramiques, apporte des résultats différents en terme de propriétés microstructurales. L'objectif de notre étude est d'identifier l'origine des différences microstructurale constatée entre ces deux méthodes de mise en forme.

Des poudres d'alumine formulées sont testées pour identifier les paramètres les plus influant en terme de propriétés macrostructurale et microstructurale des comprimés céramiques à vert mis en forme conventionnellement ou par CGV. La finesse de la poudre, la nature et la quantité des ajouts organiques sont identifiés comme des paramètres influant sur les propriétés des comprimés ; mais une plus grande vitesse de compression apporte des améliorations significatives aux comprimés en terme de densité et de taille de pore réduite. De plus, une modélisation phénoménologique de la compaction permet d'identifier l'intensité des paramètres de fragmentation, de déformation plastique, et de vitesse d'élimination de la porosité. Il ressort que les phénomènes de déformation plastique des granules et de réarrangement granulaire sont favorisés en CGV. Par ailleurs, l'élaboration directe de pièces de forme complexe en CGV permet une étude plus approfondie des mouvements granulaires. Malgré le temps très court de l'impact (3 ms), il n'y a pas seulement des mouvements verticaux des grains, mais aussi des déplacement latéraux ; de plus, des effets de bord sur les comprimés sont dus à des phénomènes de frottement des grains contre la matrice en périphérie des pièces.

Les pièces élaborées par chacune des voies de mise en forme sont ensuite frittées. L'objectif est de voir comment la microstructure initiale d'un comprimé céramique peut influer sur son comportement au frittage et sur la qualité des pièces en terme d'homogénéité de densité et de tailles de grains, ceci avec des géométries de pièces variables (dimensions, forme). Il est montré que la plus grande présence de pores de petite taille est à l'origine d'une meilleure densification et d'une microstructure plus fine. Les résultats du frittage sont donc reliés à ceux de la mise en forme et mettent en évidence l'aspect positif de la CGV sur la qualité des pièces frittées.