



HAL
open science

Elaboration et caractérisation des nanocomposites alumine-SiC

Mira Jaafar

► **To cite this version:**

Mira Jaafar. Elaboration et caractérisation des nanocomposites alumine-SiC. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0014 . tel-00735796

HAL Id: tel-00735796

<https://theses.hal.science/tel-00735796>

Submitted on 26 Sep 2012

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 ISAL-0014
Année 2011

Thèse

Elaboration et caractérisation des nanocomposites alumine-SiC

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale

Ecole doctorale: Ecole doctorale matériaux de Lyon
Spécialité : Génie des matériaux

Par

Mira JAAFAR

Soutenue le 10 février 2011 devant la Commission d'examen

Jury MM.

A. Leriche	Professeur (UVHC) - Rapporteur
F. Cambier	Professeur (BCRC) - Président
R. Torrecillas	Directeur de recherche (CINN-CSIC) - Rapporteur
G. Fantozzi	Professeur (INSA de Lyon)
H. Reveron	Chargé de recherche (CNRS) (INSA de Lyon)

Laboratoire de recherche
Matériaux Ingénierie et Science, INSA, Lyon

Remerciements

Cette étude a été effectuée dans le laboratoire Matériaux Ingénierie et Science (MATEIS) au sein de l'équipe « Céramiques & Composites » dans le cadre du projet Européen « IP Nanoker ». Mes remerciements s'adressent à M. Jérôme CHEVALIER, professeur à l'INSA de Lyon, pour m'avoir accueillie dans son groupe « Céramiques & Composites » du laboratoire MATEIS et pour l'intérêt qui a porté à mon travail.

Mme Helen REVERON, chargée de recherche CNRS à l'INSA de Lyon, a dirigé précieusement ce travail de thèse. Je lui dois une reconnaissance particulière pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée, pour sa disponibilité qu'elle m'a toujours témoignée, pour sa relecture minutieuse de chaque chapitre de la thèse, pour ses encouragements chaleureux ainsi que pour les intenses et rationnelles discussions que nous avons échangées. Pour tout cela, ainsi que pour sa confiance et pour son soutien qu'elle m'a accordé, je la remercie vivement.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, M. Gilbert FANTOZZI, professeur de l'INSA de Lyon qui a également dirigé ce travail de thèse. Son œil critique, ses conseils m'ont été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Je tiens également à remercier Mme Anne LERICHE, professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, M. Ramon TORRECILLAS, professeur à l'Université Nationale de Carbone d'Oviedo et M. Francis CAMBIER, professeur à l'Université de Mons, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de la commission d'Examen.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Guillaume BONNEFONT pour sa grande contribution aux expériences du SPS, M. Laurent GREMILLARD et M. Claude ESNOUF pour leur aide dans les observations du TEM et pour les discussions importantes que nous avons menées.

Je veux aussi remercier toute l'équipe du groupe « Céramiques & Composites », que ce soit, les secrétaires, les chercheurs ou les techniciens, qui se sont toujours montrés disponibles et m'ont permis de travailler dans une ambiance très amicale. Je remercie très particulièrement Concettat Contet pour son soutien chaleureux tout au long de cette thèse.

Enfin, je ne saurais oublier mes amis du laboratoire : Mirella, Nicolas, Inès, Aurélien, Ali, Yann, Lucile, Nathalie, Fernando, Isabelle, Rajaa, Arnaud, Romain, Katia, Philippe, Martin, Jichao, Yang, Komkrisd, Svetlana, Mehdi, Gulia, Emanuel, Wafaa, André et Emilie.

Introduction

Depuis quelques décennies, le potentiel d'utilisation des céramiques thermo-mécaniques, en particulier grâce au développement des nanocomposites, à des températures supérieures à celles des métaux courants leur confère une place grandissante dans les applications à hautes températures et sous fortes sollicitations mécaniques, comme par exemple dans le domaine des équipements industriels (turbines, moteurs, soupapes, échangeurs thermiques) et de l'aéronautique (tête de fusée).

Parmi ces matériaux, les nanocomposites céramiques à renforts de nanoparticules de carbure de silicium et en particulier le nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ sont fortement développés car ils se distinguent par leurs propriétés mécaniques remarquables : la dureté, la ténacité, la résistance à la rupture et la résistance au fluage par rapport à l'alumine monolithique. Plus spécifiquement, leur bonne tenue au fluage est largement recherchée ce qui est fondamental pour une application industrielle. Cependant, les mécanismes à l'origine de ce comportement ne sont pas encore bien compris et les microstructures pas encore optimisées.

Ces propriétés sont intimement liées à la microstructure du matériau qui elle-même dépend des conditions d'élaboration. Différents paramètres sont impliqués, incluant la nature des poudres de départ (pureté, granulométrie...), les conditions de mise en forme et celles du frittage.

Ainsi, les céramistes sont sollicités de manière pressante afin de développer des matériaux très fiables et très performants qui nécessitent l'utilisation de nouvelles technologies. La mise au point de nouvelles techniques d'élaboration, a permis, durant les deux dernières décennies, d'améliorer de façon considérable les propriétés d'usage des céramiques thermomécaniques.

Ce travail s'intègre dans le cadre du projet Europeen Nanoker, pour lequel le laboratoire MATEIS s'est intéressé au développement des nanocomposites alumine/SiC en utilisant une nouvelle technique de frittage « SPS », dont l'objectif est l'amélioration de ces matériaux, et ainsi à l'étude de leur comportement thermomécanique.

Le principal objectif du chapitre 1 est d'établir un état des connaissances : 1) sur les caractéristiques principales des nanocomposites alumine/SiC, particulièrement leur résistance au fluage, ainsi que sur leurs modes de renforcement 2) sur la technique de frittage flash ou Spark Plasma Sintering « SPS ».

Dans le chapitre 2, nous présenterons les matières premières utilisées, le procédé d'élaboration (dispersion des poudres, mise en forme et frittage) des nanocomposites alumine/SiC, les méthodes de caractérisation physiques et mécaniques des matériaux, et les techniques de préparation des échantillons pour des observations microscopiques.

Dans le chapitre 3, nous interprétons les paramètres essentiels de la dispersion et de la mise en forme avant d'évoquer les différentes techniques de frittage, particulièrement le frittage SPS des nanocomposites et les résultats auxquels elles conduisent en termes de microstructures obtenues.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude du comportement en fluage à haute température des matériaux développés. Nous discuterons en particulier les mécanismes mis en jeu en les corrélant avec les microstructures obtenues. Ensuite, nous présenterons quelques propriétés mécaniques à température ambiante (dureté et ténacité) afin de dégager les performances des matériaux développés.

Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale tenant compte des résultats obtenus et des nouvelles perspectives.

Sommaire

Introduction	4
1. Etude Bibliographique	5
1.1 Les « nanocomposites »	6
1.1.2 Définition et classification	6
1.2 Propriétés mécaniques des nanocomposites	7
1.2.1 Les nanocomposites alumine/SiC	7
1.2.1.1 Effet de la teneur et de la taille de particules de SiC sur les propriétés mécaniques	10
1.3 Le renforcement dans les nanocomposites	11
1.3.1 Renforcement par diminution de la taille du défaut critique/taille de grains	12
1.3.2 Renforcement par amélioration de l'étape d'élaboration.....	13
1.3.2.1 Influence de la porosité.....	13
1.3.2.2 Influence de la mise en forme et du frittage.....	14
1.3.3 Le rôle des dislocations.....	14
1.3.4 Le rôle des joints de grains	16
1.3.5 Effet de courbe R.....	16
1.3.5.1 Mécanisme de pontage.....	17
1.3.5.2 Ecrantage en avant du front de la fissure (FPZ).....	18
1.3.5.3 Déviation de la fissure.....	19
1.3.6 Conclusions	20
1.4 Comportement mécanique au fluage	21
1.4.1 Modélisation du fluage	21
1.4.2 Fluage des nanocomposites Alumine-SiC	24
1.5 Elaboration des nanocomposites céramiques	29
1.5.1 Dispersion des poudres	29
1.5.2 Mise en forme	29
1.5.3 Le Frittage.....	29
1.5.3.1 Les procédés de densification	30
1.5.3.1.1 Le frittage naturel ou conventionnel.....	30
1.5.3.1.2 Le frittage sous contrainte mécanique.....	30
A) Le pressage à chaud ou « hot pressing ».....	30
B) Frittage-forgeage ou « Sinter forging ».....	30
C) Pressage isostatique à chaud ou « hot isostatic pressing » (HIP).....	31
1.5.3.1.3 Le Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS).....	31
A) Principe	31
B) Effets spécifiques du SPS	32
C) Influence des paramètres de frittage	33
Effet de pression	34
Effet de la température et du temps de frittage	34
Effet de la vitesse de montée en température.....	37
D) Comparaison des techniques HP et SPS.....	40
Cas de l'alumine (d'après le travail de Langer).....	41
Cas de la zircone (d'après les travaux de Bernard-Granger)	42
E) Elaboration des nanocomposites dans le système alumine-SiC.....	43
Conclusions	45

2. Partie expérimentale.....	46
2.1. Caractérisation physico-chimique	47
2.1.1. Mesures granulométriques	47
2.1.2. Mesures du potentiel Zêta.....	49
2.1.3. Mesures rhéologiques	49
2.1.4. Mesure de la densité à cru : Méthode géométrique	50
2.1.5. Mesure de la densité des échantillons frittés : Méthode d'Archimède	51
2.2. Caractérisation microstructurale.....	52
2.2.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	52
2.2.2. Microscopie électronique en transmission (M.E.T).....	53
2.3. Caractérisation mécanique.....	53
2.3.1. Mesure de la dureté et de la ténacité.....	53
2.3.2. Comportement au fluage.....	54
2.4. Procédés de dispersion et de mise en forme	55
2.4.1. Matières premières utilisées.....	55
2.4.2. Mise en suspension des poudres	58
2.4.3. Mise en forme des poudres	59
2.4.3.1. Coulage en barbotine.....	59
2.4.3.2. Pressage	60
2.5. Procédés de frittage.....	60
2.5.1. Frittage par pressage à chaud.....	60
2.5.2. Frittage naturel.....	61
2.5.3. Frittage SPS	61
3. Elaboration des nanocomposites Alumine/SiC	63
3.1. Etude de la dispersion des poudres.....	64
3.1.1. Détermination du point isoélectrique.....	64
3.1.2. Rôle de l'ajout d'un dispersant	66
3.1.2.1. Effet du Darvan C dans la stabilisation des barbotines d'alumine/SiC à pH basique	67
3.1.2.2. Déplacement du PIE	68
3.1.2.3. Optimisation des conditions de dispersion	69
3.1.2.3.1. Quantité du dispersant.....	69
3.1.2.3.2. Effet de la quantité de matière sèche.....	72
3.2. Mise en forme des micro-nanocomposites.....	73
3.2.1. Séchage des barbotines pour le pressage	73
3.2.2. Mise en forme par coulage en barbotine.....	75
3.3. Conclusions opératoires concernant la dispersion et la mise en forme	76
3.4. Etude du frittage.....	77
3.4.1. Frittage naturel (cas des composites élaborés avec le SiC Starck)	77
3.4.2. Frittage sous charge par Spark Plasma Sintering.....	80
3.4.2.1. Influence de la pression	81
3.4.2.2. Influence de la température du frittage.....	82
3.4.2.3. Influence de la vitesse de chauffage	90
3.4.2.4. Effet de la dispersion et la mise en forme sur la densité et la microstructure finale	98
3.4.2.5. Elaboration des échantillons de grandes dimensions.....	102

3.4.3.	Frittage sous charge par pressage à chaud HP	104
3.4.3.1.	Comparaison HP/SPS	105
3.4.3.2.	Echantillons élaborés par HP pour l'étude de fluage.....	106
3.4.4	Types de microstructures développées	108
Conclusions.....		110
4.	Comportement thermomécanique des nanocomposites	111
4.1.	Courbes de fluage	112
4.2.	Rappels sur le fluage de l'alumine et des nanocomposites alumine-SiC	113
4.3.	Fluage par Flexion 4 points	114
4.3.1.	Effet de la technique de frittage	114
	Système A-S-M.....	114
4.3.2.	Effet de la microstructure.....	118
	Système A-S-St.....	118
4.3.2.1.	Exposant de contrainte du système A-S-St.....	119
4.4.	Fluage par flexion 3 points.....	123
4.4.1.	Comparaison avec flexion 4 points.....	123
4.4.2.	Fluage par Flexion 3 points des matériaux frittés par SPS	126
4.4.2.1.	Effet de la taille de grains d'alumine.....	126
4.4.2.2.	Effet de la taille du SiC.....	129
4.4.2.3.	Mécanismes de déformation.....	130
4.4.2.3.1.	Exposant de contrainte	130
4.4.2.3.2.	Energie d'activation	134
4.4.2.3.3.	Analyse et discussion	138
4.5.	Propriétés mécaniques à température ambiante	142
Conclusions.....		145
Conclusion générale et perspectives		146
Références bibliographiques		148

Chapitre

1

Etude bibliographique

Ce premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique des propriétés mécaniques des nanocomposites, particulièrement alumine/SiC ainsi qu'à leurs différents modes de renforcement. Ainsi, nous nous intéressons principalement à élucider les différents comportements au fluage de ces matériaux rapportés dans la littérature.

Ensuite, les étapes d'élaboration de ces matériaux seront décrites en termes de dispersion, mise en forme et frittage. Plus spécifiquement, les principales discussions existantes dans la littérature concernant l'influence des paramètres et la compréhension des mécanismes de frittage SPS seront présentées.

1.1 Les « nanocomposites »

Les paramètres qui contrôlent les propriétés des matériaux composites (mélange de deux ou plus matériaux) sont principalement la nature et la concentration des différentes phases et leur morphologie (forme et dimension des grains).

Les matériaux composites avec des dimensions des grains micrométriques ou microcomposites ont montré certaines limitations. Par exemple, quelques propriétés résultent d'un compromis : l'amélioration de la résistance à la rupture, se fait au détriment de la ténacité ou du comportement au fluage.

Les nanocomposites constituent une plus récente classe de matériaux à part entière : bien qu'ils aient la même composition que les microcomposites dits classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur principale différence réside dans la taille des phases (matrice et/ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Le terme et le concept de «nanocomposites» sont relativement récents et ont été proposés par Niihara au début des années 90 (NIIHARA 1991).

Dans le cas des céramiques, l'introduction de renforts de taille très fine dans une matrice peut conduire à l'obtention des matériaux composites pour les applications thermomécaniques ou de frottement en milieu sévère.

En outre, la diminution de la taille des renforts insérés dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le nanocomposite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction matrice-renfort, expliquant en partie les propriétés singulières des nanocomposites. Jusqu'au développement du concept de nanocomposites, les effets d'interface étaient totalement négligés et il était supposé que chacune des phases présentes dans le composite conservait ses propriétés intrinsèques. Or il est à présent évident que les effets de joints de grains peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés du matériau nanocomposite.

1.1.2 Définition et classification

Un nanocomposite est un matériau multiphasé dans lequel au moins une des phases présente une, deux ou trois dimensions de taille inférieure à 100 nanomètres (nm). L'essor des nanocomposites a été impulsé par le travail de Niihara démontrant que l'incorporation d'une seconde phase (renfort) de taille nanométrique < 100 nm dans une matrice céramique de taille micronique améliorerait les propriétés mécaniques de cette céramique.

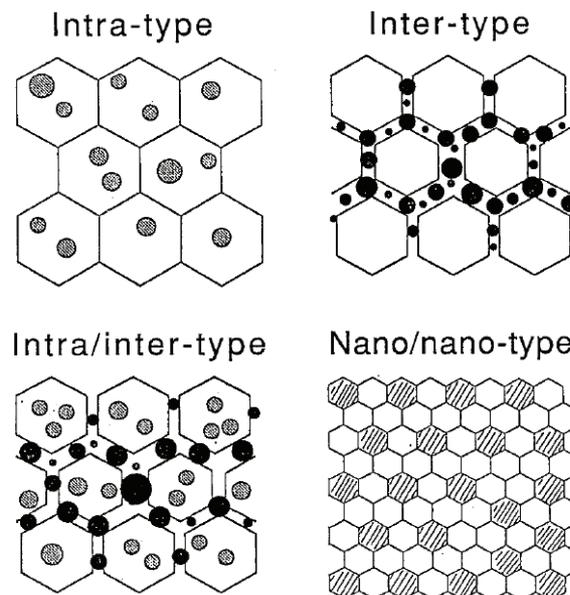


Figure 1-1 Classification des nanocomposites selon Niihara (NIIHARA 1991)

Les matériaux nanocomposites peuvent être classés selon la taille des phases constituantes en quatre types (figure 1-1) :

- Micro-nano intragranulaire : les particules nanométriques sont dispersées principalement à l'intérieur des grains de la matrice de taille micrométrique,
- Micro-nano intergranulaires : les particules nanométriques se situent aux joints des grains d'une matrice de taille micrométrique,
- Micro-nano inter/intragranulaire : les particules nanométriques sont dispersées à la fois en position intra et intergranulaire,
- Nano-nano : toutes les phases constitutives sont de taille nanométrique.

Ils peuvent également être classés selon la géométrie du renfort en :

- Nanocomposites fibreux ou « whiskers » : où au moins une des phases présente une taille nanométrique dans une seule direction,
- Nanocomposites dispersoïdes : au moins une des phases présente une taille nanométrique dans les trois directions.

1.2 Propriétés mécaniques des nanocomposites

Plusieurs systèmes renforcés par des nanoparticules ont été rapportés dans la littérature de façon à faire des matériaux pour les applications thermomécaniques ou de frottement en milieu sévère. On peut citer parmi ces matériaux les céramiques composites dans les systèmes suivants :

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ (NIIHARA 1991; NAKAHIRA 1992; ZHAO 1993; LEVIN 1995; DAVIDGE 1997; OHJI 1998; STERNITZKE 1998; GAO 1999; AWAJI 2002; CHOI 2005; CHAE 2006; GUSTAFSSON 2007; TENG 2007)
- $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ (NIIHARA 1991; HERRMANN 1998; SAJGALIK 2000; KASIAROVA 2006)
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ (NIIHARA 1994; WANG 1996)
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (BHADURI 1997; KIM 2001)

1.2.1 Les nanocomposites alumine/SiC

L'intérêt pour les nanocomposites alumine/SiC s'est intensifié depuis les travaux de Niihara (NIIHARA 1991) qui ont montré une augmentation importante de la résistance à la rupture de l'alumine de 350 MPa jusqu'à 1000 MPa ou 1500 MPa (après recuit) avec l'introduction de particules de SiC (figure 1-2). Chou et al., et Zhao et al. (ZHAO 1993; CHOU 1998) ont observé également que le recuit après frittage des nanocomposites alumine/SiC améliorait la résistance à la rupture.

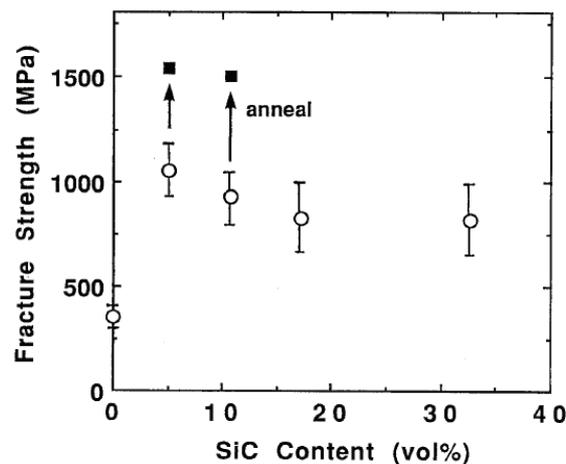


Figure 1-2 Amélioration de la résistance à la rupture de l'alumine par l'addition de particules de SiC (avant et après recuit), taille de grains d'alumine : $0,3 \mu\text{m}$; taille de grains de SiC : $< 0,3 \mu\text{m}$ (NIIHARA 1991)

L'amélioration des propriétés mécaniques avec l'introduction de SiC ne concerne pas seulement la résistance à la rupture. De même, la ténacité (K_{Ic}) peut être sensiblement augmentée ainsi que la résistance aux chocs thermiques (NIIHARA 1991), la dureté et le fluage, avec une diminution de la vitesse de fluage de l'ordre de 3 à 4 fois a été plusieurs fois rapportée (NAKAHIRA 1993; OHJI 1994; THOMPSON 1997; DESCAMPS 1999).

Les résultats obtenus par différents auteurs concernant les propriétés mécaniques des nanocomposites (dureté, ténacité, résistance à la rupture) sont regroupés dans le tableau 1-1. Comme dans les travaux de Niihara, divers auteurs confirment l'amélioration de la résistance à la rupture mais rapportent une modeste augmentation de la ténacité (ZHAO 1993; CAROLL 1996; DAVIDGE 1997; Gao 1999). Toutefois, les valeurs de résistance à la rupture et de ténacité publiés par Niihara et son équipe n'ont pas pu être reproduits à ce jour (ZHAO 1993; BORSA 1994; OTSUKA 1994; BORSA 1997; DAVIDGE 1997; PEREZ-RIGUEIRO 1998; ANYA 1999).

En ce qui concerne la dureté, elle est améliorée dans les nanocomposites par rapport à l'alumine monolithique (CAROLL 1996; DERBY 1998; STERNITZKE 1998; GAO 1999; MAENSIRI 2002; SCITI 2002).

Tableau 1-1 Propriétés mécaniques de nanocomposites alumine/SiC

% SiC en vol	Taille de grains Al ₂ O ₃ /SiC	Dureté Hv (GPa)	Ténacité (MP.m ^{1/2})	Resistance à la rupture (MPa)	d _{mesurée} /d _{th} (%)	Référence
0	4,1µm	17,5	2,6	371	99,6	(MAENSIRI 2002)
1	6,85µm/200 nm	19,4	2,3	369	~100	
2,5	6,66µm/200nm	20,8	2,2	409	98,1	
5	2,82µm/200nm	19,8	2,6	417	99,9	
0	3,5µm	-	3,2	430	99,9	(ANYA 1999)
5	4,0µm/200nm	-	4,6	646	99,8	
10	2,9µm/200nm	-	5,2	560	99,7	
15	2,6µm/200 nm	-	5,5	549	99,6	
0	2-3µm	-	3,1	460	100	(DAVIDGE 1997)
5-20	2-3µm, S200nm	-	~3,3-3,6	760-800	100	
3	-	-	-	-	-	(GALUSEK 2006)
5	1,5	19,2	4,5	-	> 96	
8	1,2	19,4	4,8	-	-	
0	-	-	3,5	350	-	(TENG 2007)
5	-	21,22	4,58	551	-	
0	1,2µm	18,7	3	430	100	(SCITI 2002)
0	0,9µm	18,3	3,5	575	100	
5	0,34µm/45nm	20,4	3,8	642	99	
5	0,3-0,4µm/30nm	20,1	2,9	403	99	
2	0,4-0,5µm/30nm	20,9	2,7	477	99	
0,5	0,5-0,6µm/30nm	19,1	2,9	423	100	
0	5	17,5	3,53	491	99,6	
5	3,5µm/12nm	17,8	4,23	738	96,8	
5	4µm/55nm	18,3	4,00	549	9,78	
5	2,1µm/90nm	18,5	3,71	593	9,76	
5	3,5µm/115nm	18,8	3,63	689	9,83	
0	4,6	18,2	3,8/3,2	409	99,4	(PEREZ-RIGUEIRO 1998)
5	2,6µm/800nm	18,8	3,6/3,6	451	97,6	
20	1,8µm/800nm	18,9	3,6/3,7	473	95,1	
20	0,6µm/200nm	18,5	3,4/3,5	436	94,3	
0	23µm		3,5	350	99,9	(NIIHARA 1991)
5	6µm/0,3µm		4,8	1520	99,9	
0	0,2µm	20,3	2,9	569	99,3	(ZHAO 1993)
5	0,33µm	21,2	3,6	760	99,6	
5	1,5µm/70nm	19,1	3,8	1000	99,0	(GAO 1999)
0	6,85µm/1µm	19,5	3,9	280	99,0	(DONG 2009)
1	3,41µm/1µm	22,0	5	282	99,8	
5	1,21µm/1µm	25,0	7,8	363	98,0	
10		22,5	6	-	97,8	
20		20,0	4	459	95,8	

La figure 1-3 montre la dépendance de la résistance à la rupture et ténacité avec la quantité de SiC ajoutée dans l'alumine. Si l'hypothèse d'augmentation de la résistance à la rupture par l'addition du SiC est actuellement bien démontrée, celle concernant l'amélioration de la ténacité reste très controversée. Par exemple, les résultats obtenus par Borsa ne montrent aucune amélioration de la ténacité. De même, Anya a montré que la ténacité est améliorée légèrement avec l'adjonction de SiC. D'autre part, Perez-Reguiro propose que les valeurs de ténacité dépendent fortement de la technique de mesure utilisée. En conséquence, plusieurs auteurs attribuent les meilleurs résultats publiés par Niihara à la technique de mesure de la ténacité utilisée par ce dernier par indentation.

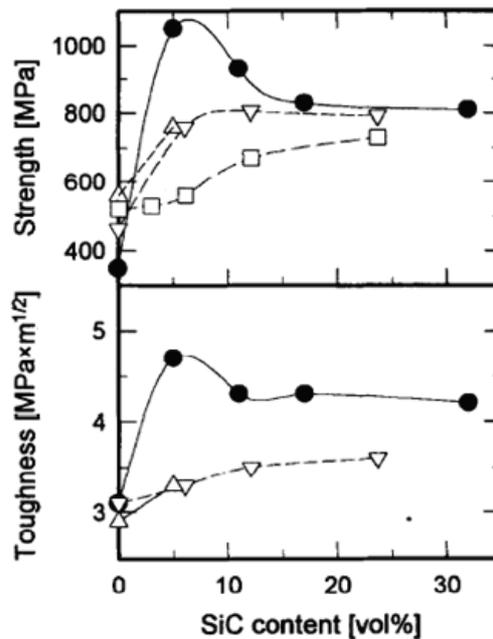


Figure 1-3 : (d'après (STERNITZKE 1996) Effet de la concentration de SiC sur la résistance à la rupture et la ténacité de nanocomposites alumine/SiC (●) (NIIHARA 1991) par flexion 3 points et indentation Vickers; (□) (BORSA 1997) par flexion 4 points ; (Δ) (ZHAO 1993) par flexion 4 points et indentation Vickers; (▽) (DAVIDGE 1997) par flexion 3 points

1.2.1.1 Effet de la teneur et de la taille de particules de SiC sur les propriétés mécaniques

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la taille et de la fraction du SiC sur les propriétés mécaniques dans les nanocomposites. Certains chercheurs confirment que la fraction volumique optimale de nanoparticules de SiC à ajouter dans l'alumine est de 5% en volume (NIIHARA 1991; LEVIN 1995; KIM 2005). Dong et al. ont trouvé également que l'adjonction de 5% en volume est suffisante pour augmenter significativement la dureté et la ténacité (figure 1-4) alors que la résistance à la rupture peut croître jusqu'à une teneur de 20% en volume (DONG 2009). D'autres auteurs montrent qu'il faut 10% en volume de SiC pour améliorer les propriétés mécaniques telles la résistance à la rupture et la ténacité (ZHAO 1993; DAVIDGE 1997). D'autre part, Perez-Reguiro n'a trouvé aucun effet de la fraction volumique de SiC sur ces propriétés mécaniques du nanocomposite (PEREZ-RIGUEIRO 1998).

La plupart des auteurs montre que la taille a peu d'effet sur la ténacité et la résistance à la rupture (CAROLL 1996; PEREZ-RIGUEIRO 1998; STERNITZKE 1998; SCITI 2002; DONG 2009). Quand à la dureté, elle semble être améliorée avec l'augmentation de la taille de particules de SiC. Sciti et al. (SCITI 2002) ont trouvé également que la résistance à la rupture et la ténacité sont améliorés avec de renforts de SiC de taille 45 nm alors que ces mêmes propriétés sont diminuées dans le nanocomposite renforcé par le SiC de taille plus petite, égale à 30nm. Néanmoins, ils ont attribué ces résultats aux problèmes de dispersion du SiC le plus fin dans la matrice d'alumine et non à un effet de taille. Récemment, Teng et al. (TENG 2007) ont trouvé une grande valeur de ténacité pour un nanocomposite multi échelle (avec deux poudres d'alumine de taille micrométrique et nanométrique respectivement et une poudre de SiC de taille nanométrique).

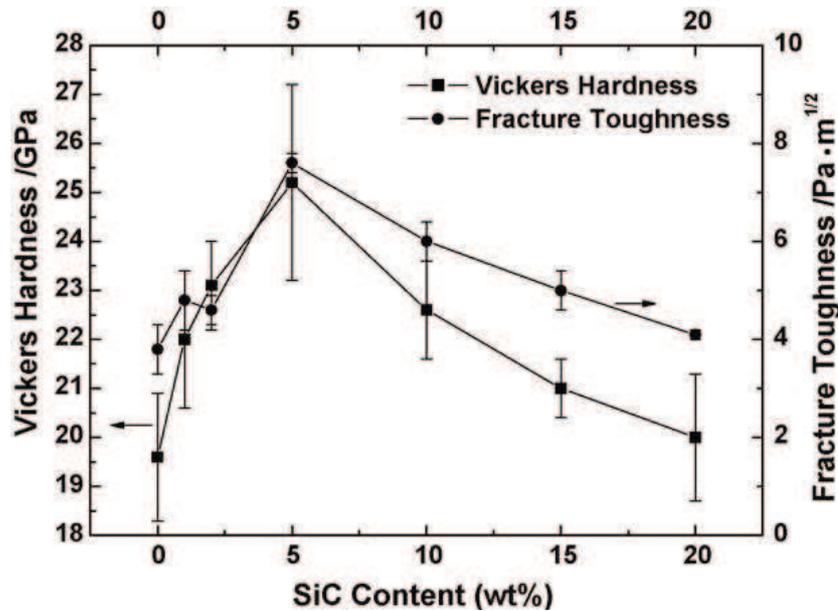


Figure 1-4 Variations en fonction de la teneur en SiC de la dureté et ténacité de nanocomposites alumine/SiC (DONG 2009)

1.3 Le renforcement dans les nanocomposites

Le terme de renforcement en français technique englobe deux notions différentes, et parfois contradictoires : l'amélioration de la résistance à la rupture (strengthening en anglais) et de la résistance à la propagation de fissures (toughening en anglais).

En effet, la première notion passe par l'amélioration des techniques de fabrication des matériaux céramiques en commençant par la qualité des poudres mises en œuvre, en passant par les méthodes de mise en forme et en allant jusqu'aux techniques de frittage, afin de raffiner la microstructure. Mais cette approche, permettant effectivement d'améliorer la résistance à la rupture, ne contribue pas à l'augmentation de la ténacité ou de la résistance à la propagation des fissures.

La seconde approche vise l'accroissement de la ténacité en concevant des matériaux avec des microstructures particulières responsables de la mise en jeu des mécanismes de renforcement spécifiques. Ces mécanismes induisent généralement une résistance à la propagation des fissures (effet courbe R), permettant une tolérance accrue vis-à-vis des défauts préexistants dans le matériau.

On peut considérer la rupture d'un matériau comme la succession de deux étapes distinctes (LAWN 1975):

- La création de fissures
- La propagation de ces fissures qui conduit rapidement à la rupture, dans le cas des matériaux fragiles.

Pour quantifier le phénomène de création de fissures, on considère généralement la relation de Griffith, reliant la résistance du matériau au défaut entraînant la rupture (FANTOZZI 1988). Pour une contrainte appliquée, il existe une longueur critique de fissure au-delà de laquelle il y aura propagation de fissure. De la même manière, pour une longueur de fissure donnée, il existe une contrainte critique au-delà de laquelle la rupture interviendra. Par exemple l'équation de Griffith peut s'écrire :

$$K_{Ic} = \sigma_R \cdot y \cdot a_c^{1/2}$$

Avec

K_{Ic} = Coefficient d'intensité de contrainte critique en mode I

σ_R = Contrainte de rupture d'échantillon

a_c = Taille de défaut critique

y = coefficient d'ajustement prenant en compte la forme du défaut

Dans le cas particulier de céramiques nanocomposites, les mécanismes de renforcement par des particules ont fait l'objet de nombreuses publications (NIIHARA 1991; LEVIN 1995; CAROLL 1996; STERNITZKE 1996; DAVIDGE 1997; OHJI 1998; CHOI 2005). Il est important de discerner le rôle particulier de chaque mécanisme au renfort du matériau. Les différents mécanismes sont discutés ci-dessous.

1.3.1 Renforcement par diminution de la taille du défaut critique/taille de grains

L'incorporation des particules nanométriques dans une matrice limite la croissance des grains. Ce phénomène de raffinement des grains est la conséquence d'un phénomène d'épinglement des joints de grains par les nanoparticules appelé « effet Zener » (LANGE 1989). Pour un système contenant une fraction volumique f_i de particules de taille r_i , la taille de grain maximale est donnée par la relation de Zener :

$$d_{\max} = 4 r_i / 3 f_i$$

Selon la relation de Zener :

- Pour une même fraction volumique de nanoparticules la taille maximale de grains sera d'autant plus petite que les particules seront de petite taille.
- Pour une taille de nanoparticule donnée, la croissance granulaire sera d'autant plus limitée que la fraction volumique de particules sera élevée.

L'influence de l'introduction des particules de SiC sur la croissance granulaire dans l'alumine est représentée sur la figure (1-5). La taille des grains d'alumine diminue avec l'augmentation de la fraction en volume du SiC. Ainsi, cette diminution de la taille des grains induit la diminution de la taille des défauts critiques ce qui aboutit à l'amélioration de la résistance à la rupture (NIIHARA 1991; NIIHARA 1991; ZHAO 1993; CAROLL 1996). L'amélioration de la résistance à la rupture n'est pas liée directement à l'adjonction du SiC mais à la diminution de la taille du défaut critique comme conséquence du raffinement de la microstructure ($a_c = 5$ à 10 fois d_{\max}).

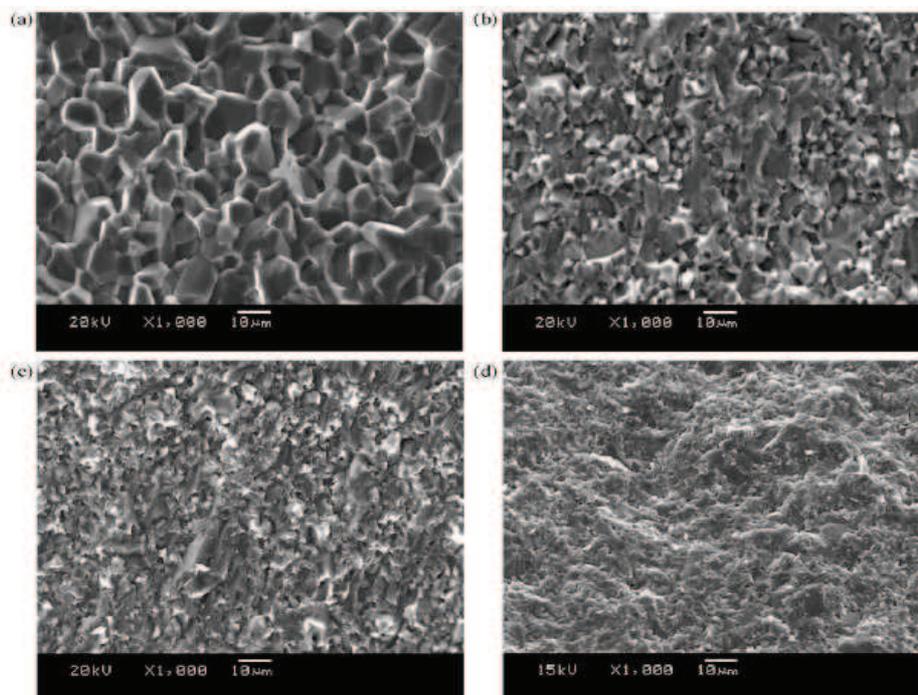


Figure 1-5 Evolution de taille des grains pour une alumine frittée en fonction du pourcentage de particules de SiC ajoutée : (a) 0%, (b) 1%, (c) 5% et (d) 20%vol SiC (taille de SiC 1µm) (DONG 2009)

1.3.2 Renforcement par amélioration de l'étape d'élaboration

1.3.2.1 Influence de la porosité

L'influence de la présence de porosités sur les propriétés finales des matériaux a été largement démontrée (TUFFE 1991; HUE 1993; ZHAO 1993). Pour optimiser les propriétés des nanocomposites et des matériaux en général, il est nécessaire d'obtenir une densité finale très proche de la densité théorique. Particulièrement, Langdon (LANGDON 1972) a montré l'effet néfaste de la porosité sur l'augmentation de la vitesse de fluage. La résistance à la rupture (à température ambiante) est également fortement influencée par la porosité du matériau. Cette influence est décrite par une loi empirique exponentielle, dont un exemple est illustré sur la figure 1-6, pour l'alumine pure.

La densification des nanocomposites d'alumine-SiC est réalisée le plus souvent par la méthode de pressage à chaud ou HP (Hot pressing en anglais). Récemment, la technique SPS (Spark plasma sintering en anglais) a été utilisée dans l'élaboration de nanocomposites et semble être plus efficace dans l'obtention des matériaux plus denses (STANCIU 2001; SHEN 2002; CHAE 2006).

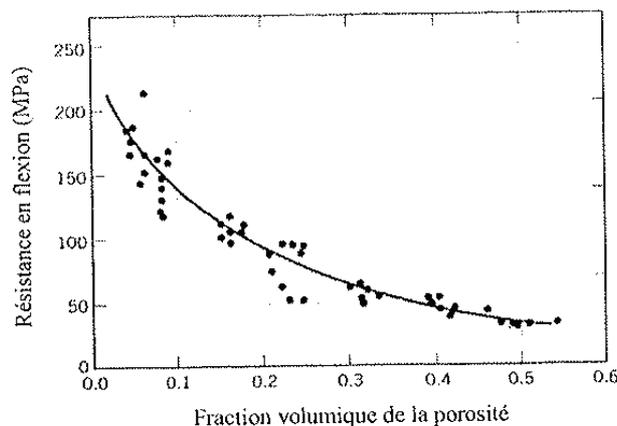


Figure 1-6 Influence de la porosité sur la résistance en flexion de l'alumine (CALLISTER 2007)

Dans le cas de nanocomposites, une certaine porosité peut également résulter d'une mauvaise dispersion des renforts (nanoparticules) lors de l'élaboration, avec concentration des agrégats des particules aux joints des grains. Thomson et Kristic (THOMSON 1992) ont montré qu'une mauvaise dispersion des particules de SiC dans la matrice peut limiter considérablement la densification en produisant une contrainte hydrostatique qui s'oppose à la contrainte de compression de frittage. De ce fait, l'optimisation de la dispersion des poudres semble être primordiale dans l'obtention des matériaux très denses et exempts de défauts. La figure 1-7 montre les problèmes de fissuration liés à une mauvaise dispersion des particules de SiC dans une matrice d'alumine.

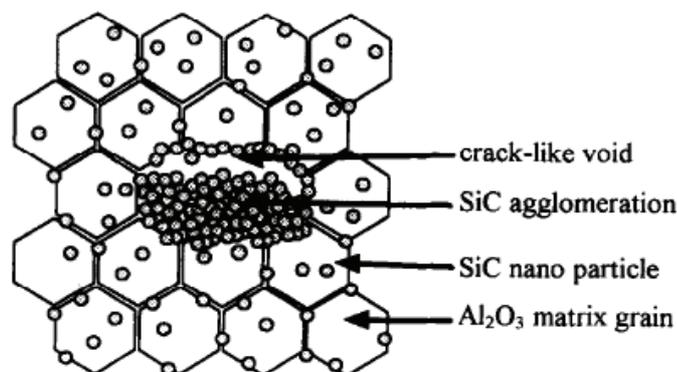


Figure 1-7 Agglomération du SiC dans une matrice d'alumine (STERNITZKE 1996)

La mise en forme joue aussi un rôle essentiel dans la diminution de la porosité.

1.3.2.2 Influence de la mise en forme et du frittage

Lors de l'élaboration des céramiques, de nombreuses étapes peuvent être à l'origine de la création de fissures. La difficulté à résoudre ce problème réside dans le fait que ces fissures n'apparaissent bien souvent que sur le produit final. Les étapes critiques dans l'élaboration sont les suivantes :

- La mise en forme : lors d'une mise en forme par pressage de la poudre, il apparaît un gradient de contraintes dans la pièce, ce qui peut générer des fissures lors du démoulage. Pour éviter cela, on ajoute aux poudres des liants et des lubrifiants qui permettent une certaine relaxation plastique du matériau. Dans le cas d'autres procédés de mise en forme comme par exemple le coulage, c'est l'élimination trop rapide de l'eau par le moule ou la présence des gaz dans la barbotine qui peuvent entraîner une fissuration de l'échantillon (HUE 1993).
- Le frittage : bien mené, le frittage ne conduit pas à la formation de fissures nouvelles dans le cas d'un matériau homogène. Toutefois, lorsque la densité de la pièce crue n'est pas homogène ou lorsqu'on est en présence d'un composite, il peut y avoir frittage préférentiel des zones les plus denses par rapport aux autres ce qui génère des défauts qui peuvent aller jusqu'à la fissuration complète de l'échantillon (HUE 1993).
- Le refroidissement après frittage et l'usinage : s'il est communément admis que la réduction de la taille des grains dans les nanocomposites diminue la taille des défauts préexistants et par suite augmente la résistance à la rupture, la différence des coefficients de dilatation thermique des phases constitutives du composite peut générer des contraintes résiduelles de tension dans la matrice qui sont à l'origine de la création des fissures lors du refroidissement.

Certains auteurs ((NAKAHIRA 1992; THOMSON 1992; ZHAO 1993) ont mesuré ou calculé la valeur moyenne des contraintes internes des matériaux céramiques nanocomposites Al_2O_3/SiC par différentes techniques. Ces auteurs annoncent des valeurs de contrainte allant de 0 à 750 MPa (traction dans la matrice d'alumine) et un maximum de 1500 MPa sur la particule de SiC (compression), variant selon le taux de renfort. Ces valeurs élevées peuvent, dans certaines situations être suffisantes pour générer des microfissurations lors du refroidissement du matériau.

Les contraintes peuvent être relaxées par recuit du matériau lequel aboutit, par conséquent, à l'augmentation de la résistance à la rupture (ZHAO 1993; FANG 1995; THOMPSON 1995; CHOI 2005).

Les contraintes auxquelles est soumis le matériau lors de l'usinage sont également importantes. Il convient de prendre garde à ce que le matériau ne soit pas endommagé par ces opérations.

1.3.3 Le rôle des dislocations

La présence des dislocations dans les nanocomposites a été révélé par plusieurs auteurs (NIIHARA 1991; JIAO 1995; Awaji 2002; CHOI 2005). Niihara a montré la génération des dislocations autour des particules de SiC intragranulaire, suite à la présence des contraintes résiduelles de tension dans la matrice. Par la suite, des sous-grains se sont développés dans la matrice surtout après recuit (figure 1-8). Par conséquent, l'amélioration de la résistance à la rupture peut être relié au raffinement des grains mais aussi à la formation d'une sous-structure stable.

Choi (CHOI 2005) a proposé un modèle de renforcement pour les nanocomposites basé sur les dislocations (figure 1-9). Dans ce modèle, les dislocations fortement localisées à l'interface matrice-nanoparticule après frittage se dispersent après un recuit dans la matrice.

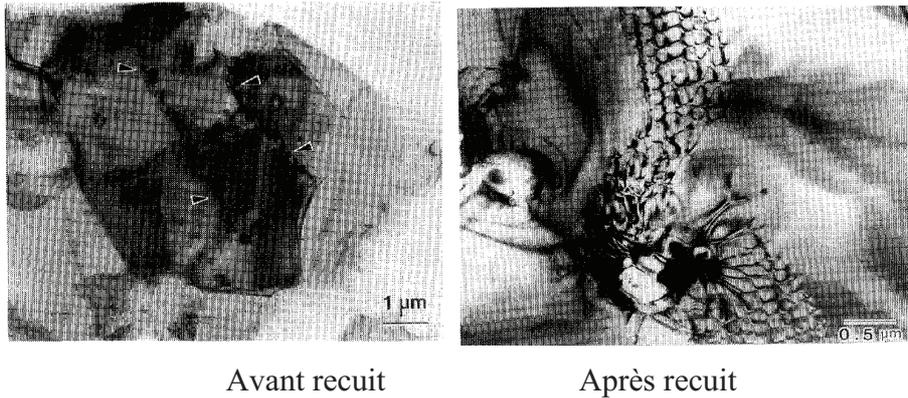


Figure 1-8 Les sous-grains observés dans les grains d'alumine du nanocomposite alumine/SiC avant et après recuit à 1300°C pendant 1h (NIIHARA 1991)

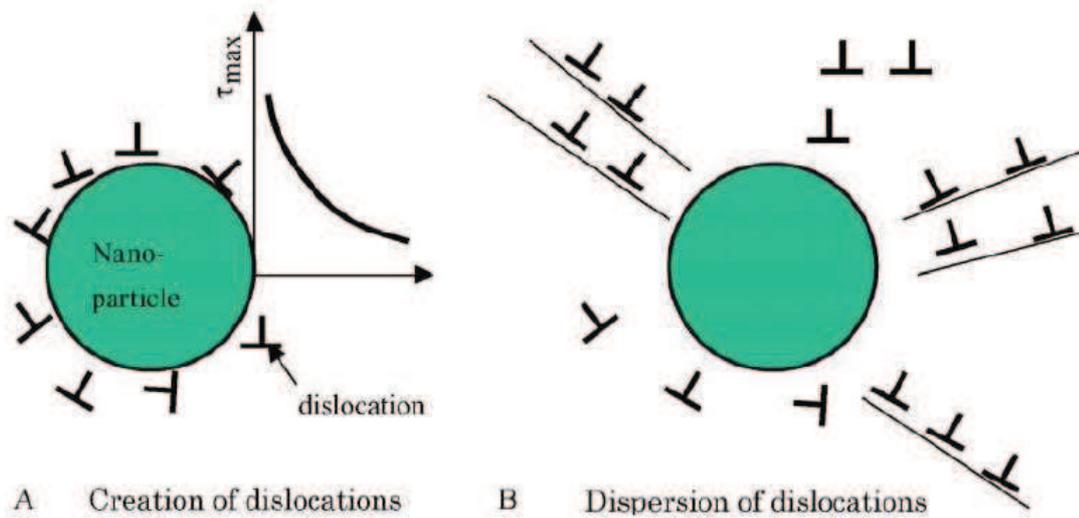


Figure 1-9 : Dislocations après frittage (A) et après recuit (B) (CHOI 2005)

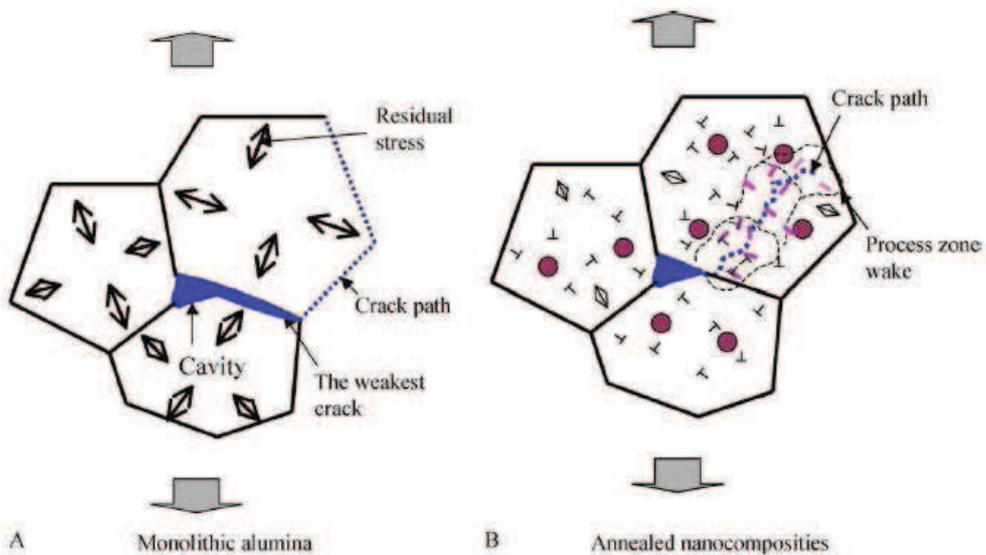


Figure 1-10 Schématisation de l'effet des dislocations sur la résistance à la rupture (CHOI 2005)

La présence des dislocations dans la matrice contribuent à l'augmentation (plus importante après recuit) de la contrainte à la rupture des nanocomposites. Le mécanisme responsable de cette amélioration est la relaxation des contraintes résiduelles de tension intrinsèques qui se forment lors du frittage des matériaux (figure 1-10).

1.3.4 Le rôle des joints de grains

Certains auteurs proposent que le renforcement soit dû au renforcement des joints des grains (LEVIN 1995; SEKINO 1997). Les interprétations proposées pour expliquer ce mécanisme sont :

1) La déviation de la fissure le long des joints grains pour atteindre une particule de SiC à l'intérieur du grain d'alumine qui se traduit par un changement de mode de rupture ((figure 1-11). Dans le cas des nanocomposites Alumine/SiC, plusieurs auteurs (NIIHARA 1991; ZHAO 1993; BORSA 1994; OTSUKA 1994; THOMPSON 1995; OHJI 1996) ont observé une rupture transgranulaire.

2) L'interface alumine/SiC est plus résistante que celle alumine/alumine. La présence des particules intergranulaires est à l'origine d'un renforcement des joints des grains tandis que les contraintes résiduelles de tension à l'intérieur des grains d'alumine affaiblit la résistance de la matrice (LEVIN 1995; CAROLL 1996; STERNITZKE 1996; JIAO 1997).

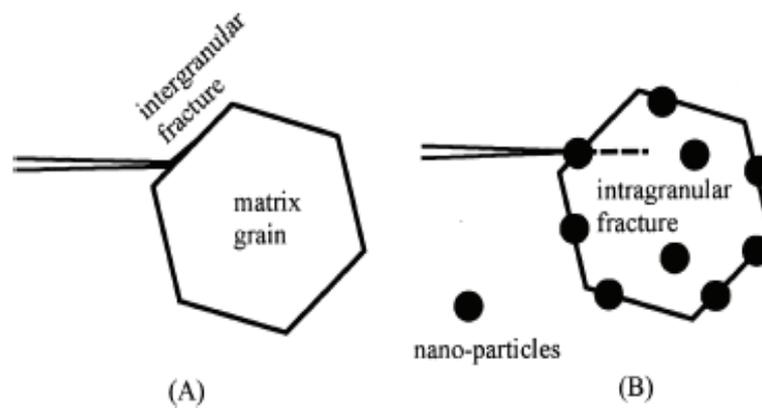


Figure 1-1-11 Schémas de la propagation de fissure dans une alumine monolithique (A) et dans un nanocomposite (B) (OTSUKA 1994)

1.3.5 Effet de courbe R

Le renforcement des matériaux céramiques est généralement associé à une augmentation de la résistance à la propagation de fissures (effet de courbe R) donnée par l'expression :

$$K_R(\Delta a) = K_i + \Delta K_R(\Delta a)$$

où K_i représente la ténacité intrinsèque du matériau et $\Delta K_R(\Delta a)$ l'augmentation extrinsèque de la résistance à la propagation de fissure après un accroissement de fissure à partir du front de fissure .

La résistance à la propagation de fissure dans les céramiques polycristallines est due à des mécanismes absorbant l'énergie qui diminuent la force motrice de propagation de fissure (LAWN 1975), comme par exemple :

- 1) L'écrantage de fissure par une zone endommagée
- 2) Les mécanismes de pontage.
- 3) Les mécanismes provenant d'une interaction directe du front de fissure avec la microstructure (déviation de la fissure).

Un diagramme schématique des céramiques monolithiques expliquant la résistance à la propagation de la fissure associée au comportement courbe-R est présenté sur la figure (1-12).

Pour les céramiques monolithiques, l'amélioration de la résistance à la propagation des fissures dans les céramiques polycristallines (CHOI 2005) est expliquée par deux mécanismes:

- 1) Un mécanisme qui contribue à la formation d'une zone endommagée en front de fissure (FPZ : Frontal Process Zone). Ainsi pour propager la fissure, l'énergie de fissuration doit être augmentée dans cette zone.
- 2) L'autre mécanisme est le phénomène de pontage qui augmente la ténacité extrinsèque à mesure que la fissure augmente.

Le mécanisme de déviation de fissure est peu cité pour les céramiques monolithiques puisqu'il intervient généralement en présence d'une seconde phase.

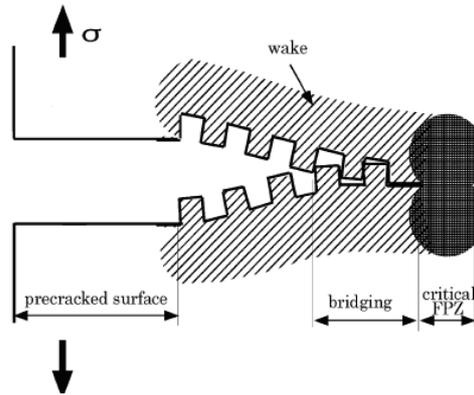


Figure 1-12 Schématisation de la résistance à la propagation de fissure dans une alumine monolithique (CHOI 2005)

1.3.5.1 Mécanisme de pontage

Dans un certain nombre de cas, il peut arriver qu'une fissure contourne un obstacle de la microstructure (grain allongé, plaquette, fibre courte ou longue) en le laissant intact. Dans le cas de l'alumine, ce phénomène est lié au pontage par grains (SAËDAOUI 1996), dû à l'anisotropie de la dilatation thermique et qui se manifeste par des interactions entre les surfaces d'une fissure qui se propage. Ces pontages rendent plus difficile l'ouverture de la fissure en arrière de la tête de la fissure sous une contrainte appliquée donnée et augmentent donc la ténacité du matériau. Si la zone pontée augmente de taille avec la propagation de la fissure, un comportement en courbe R croissante est observé. Cependant, la zone pontée atteint généralement une longueur limite pour ensuite se déplacer avec le front de fissure : cela correspond à une valeur limite de ténacité sur les courbes R (figure 1-13).

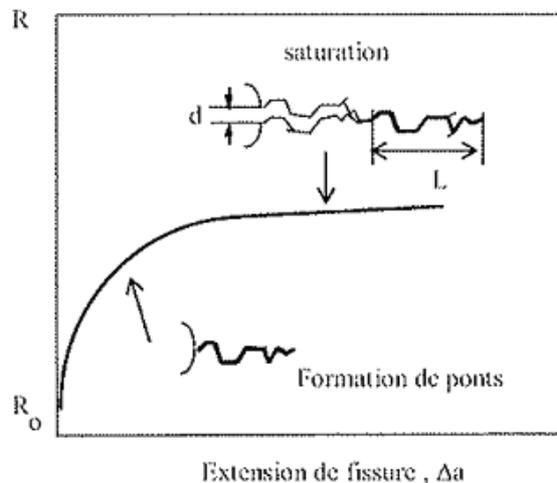


Figure 1-13 Schématisation du renforcement dû au pontage par grains

Dans le cas des nanocomposites Al_2O_3/SiC , les zones de pontage sont plus petites que celles observées dans l'alumine monolithique (OHJI 1998). Par contre, la présence des contraintes résiduelles de traction dans la matrice contrebalance l'effet du pontage ce qui diminue la ténacité globale du matériau. Sur la figure 1-14, l'effet du pontage et celui des contraintes résiduelles sur la résistance à la propagation (ténacité) sont représentés en fonction de la fraction volumique et de la taille du SiC ajouté à une matrice d'alumine (OHJI 1998).

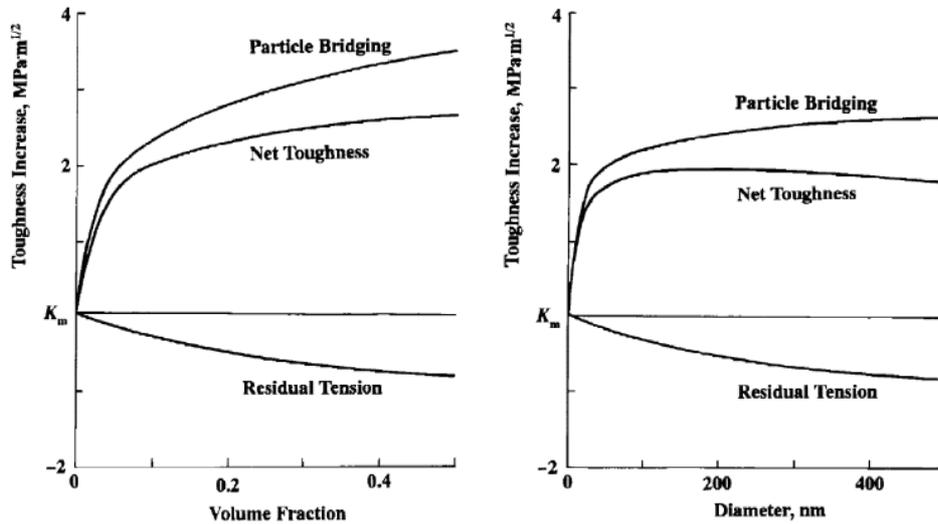


Figure 1-14 Effet du pontage et des constituants et des contraintes résiduelles dans le nanocomposite Al_2O_3-SiC en fonction de la fraction volumique et de diamètre des particules SiC (OHJI 1998)

1.3.5.2 Ecrantage en avant du front de la fissure (FPZ)

L'écrantage de fissure par une zone endommagée induit une diminution de la force motrice de la fissure : la valeur effective de celle-ci est inférieure à celle correspondant à une charge appliquée. Par ailleurs, les éléments de volume à l'avant d'une fissure présentent une hystérésis charge-déplacement (déformation irréversible) lorsqu'ils se retrouvent dans son sillage après sa propagation.

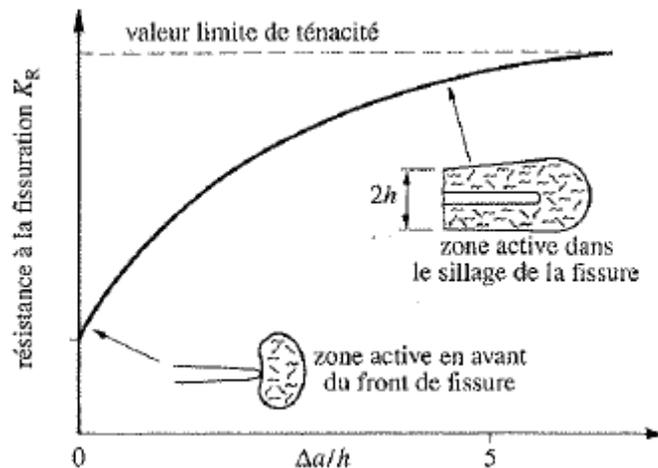


Figure 1-15 Schématisation du renforcement dû à la microfissuration

On dit que la zone active « écrante » le front de la fissure par rapport à la charge appliquée. Les renforcements par transformation de phase (EVAN 1984) et par microfissuration (EVAN 1984)(2) font partie de cette catégorie. L'effet de courbe R dû à ces deux mécanismes peut être expliqué de la manière suivante : au début de la propagation d'une fissure (mise en charge), la zone active microfissurée apparaît et se développe uniquement en avant du front de la fissure ; au fur et à mesure

de l'extension de la fissure, une zone active microfissurée dans le sillage de la fissure principale doit être prise en compte pour l'estimation du renforcement et du comportement en courbe R de ces matériaux microfissurants. Evans et al. ont montré que la ténacité atteint une valeur limite pour une extension Δa de la fissure environ égale à 5 fois la taille h de la zone active en avant de la fissure. La microfissuration se produit généralement dans des matériaux où les contraintes résiduelles d'origine thermique sont localement importantes (figure 1-15).

Les transformations de phase ont un effet important sur le comportement mécanique de très nombreux matériaux céramiques et peuvent aussi avoir en effet de renforcement prononcé. Bien que d'autres céramiques présentant ce type de transformation puissent être envisagées comme agent de renforcement, ce sont les céramiques à base de zircon qui ont été presque exclusivement étudiées et mises en œuvre pour l'amélioration de la ténacité par transformation de phase. La transformation de phase qui est mise en œuvre dans la zircon est la transformation au refroidissement de la phase quadratique en phase monoclinique. Dans les matériaux de zircon pure, cette transformation conduit à une dégradation généralisée par microfissuration qui rend impossible toute utilisation pratique de la zircon pure comme matériau. Cette difficulté est devenue contournable dans les matériaux biphasés à base de zircon. Le principe de renforcement est d'obtenir à l'ambiante une microstructure contenant une certaine fraction volumique de phase quadratique métastable dans une matrice de matériau stable.

Dans les nanocomposites, l'écrantage de fissure par la zone endommagée constituerait le principal mécanisme dans l'amélioration de la ténacité des nanocomposites (AWAJI 2002) et ceci est basé sur la présence des dislocations.

Les dislocations immobiles à température ambiante constituerait des sites de nucléation de nanofissures qui contribuent à la formation d'une zone endommagée (FPZ : Frontal Process Zone) au front d'une fissure qui se propage (figure 1-16) ce qui peut contribuer à augmenter la ténacité intrinsèque du matériau.

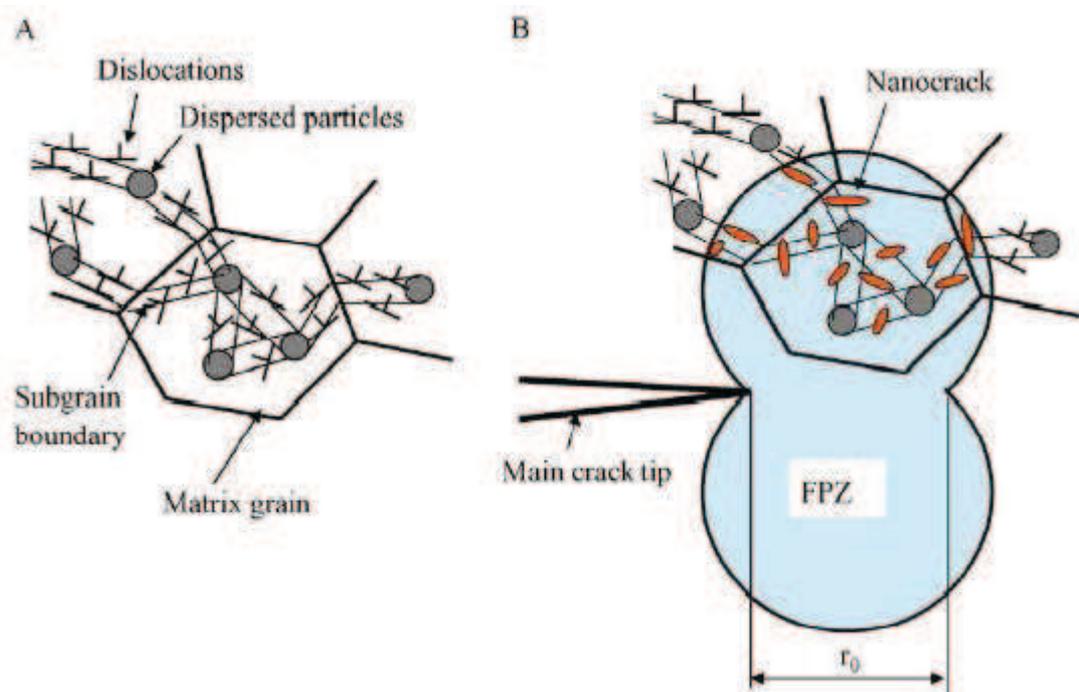


Figure 1-16 Description schématique du rôle des dislocations dans le renforcement des nanocomposites. (A) nano-structure intragranulaire après recuit, (B) création de FPZ (CHOI 2005)

1.3.5.3 Déviation de la fissure

Ce type de mécanisme intervient généralement en présence des particules de seconde phase. Il est associé au champ de contrainte au voisinage des particules qui résulte d'écarts de coefficients de dilatation. L'interaction fissure-particule tend à dévier la fissure autour de la particule. Par ailleurs,

une coalescence de microfissures peut conduire à une déviation de la fissure principale. Dans les nanocomposites, la déviation de fissure vers l'intérieur des grains a été observée (JIAO 1997; OHJI 1998). La déviation de fissure peut aussi conduire à des phénomènes de pontage même si ces mécanismes ne contribuent pas à l'augmentation de la ténacité (OHJI 1998). En conclusion, il apparaît qu'il est difficile de séparer la contribution au renforcement due aux phénomènes de déviation de fissures de celles des autres mécanismes de renforcement. Ces phénomènes de déviation de fissure doivent cependant être considérés comme omniprésents dès lors que le matériau présente une microstructure multiphasée.

1.3.6 Conclusions

L'amélioration des propriétés mécaniques observée dans les nano-composites à base d'alumine, par l'incorporation de particules nanométriques de SiC, peut être expliquée par les phénomènes suivants:

- 1) Raffinement de la taille des grains d'alumine et par la suite diminution de la taille critique des défauts critiques.
- 2) Création des contraintes résiduelles qui peuvent avoir une influence, soit positive, soit négative, sur les propriétés :
 - Propagation des défauts préexistants lors du processus d'élaboration, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des défauts critiques,
 - Déviation de fissures en suivant les zones de tension maximales autour des particules intragranulaires ce qui favorise la rupture transgranulaire.
 - Renforcement des interfaces granulaires, dû à des contraintes de compression autour des particules intergranulaires.
 - Génération des dislocations autour des particules de SiC qui auront pour effet (surtout après recuit) : a) d'augmenter la résistance à la rupture par relaxation de contraintes résiduelles de tension intrinsèques b) d'améliorer faiblement la ténacité par l'augmentation de la zone endommagée (FPZ).
- 3) La contribution des phénomènes de pontage par les particules du SiC à l'amélioration de la résistance à la propagation des fissures semble être faible.

1.4 Comportement mécanique au fluage

Le fluage correspond à une déformation plastique dans le temps, permanente ou irréversible sous charge ou contrainte généralement constante à des températures généralement supérieures au tiers de la température de fusion du matériau. Les courbes de fluage (déformation en fonction du temps) présentent généralement 3 stades (figure 1-17) :

- Un stade primaire ou transitoire, où la vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}$, diminue,
- Un stade secondaire ou stationnaire, pendant lequel la vitesse de déformation, $\dot{\varepsilon}$, peut être considérée comme constante,
- Un stade tertiaire ou accélérée, où la vitesse de déformation augmente de manière brutale jusqu'à la rupture.

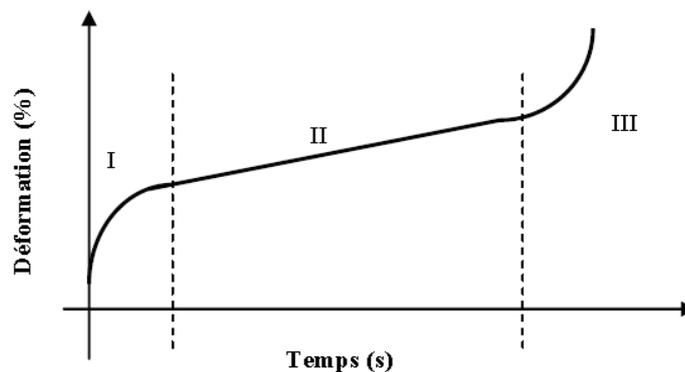


Figure 1-17 Forme typique d'une courbe de fluage

Les trois stades ne sont pas indépendants, car le fluage est un phénomène continu. Selon les valeurs de contrainte et de température appliquées, un stade du fluage peut ne pas apparaître. Par exemple, à faibles contraintes, le troisième stade peut ne pas se produire tandis qu'à fortes contraintes, le stade secondaire peut être remplacé par un point d'inflexion sur la courbe de fluage. Habituellement, l'analyse des résultats de fluage se réfère seulement au stade stationnaire.

1.4.1 Modélisation du fluage

La plupart des modèles de fluage prédisent une dépendance de la vitesse du fluage vis-à-vis de la température, de la contrainte et de la microstructure selon la relation de Norton (FANTOZZI 2001):

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^m} e^{(-Q/RT)}$$

avec A : constante dépendante du matériau, T : température absolue (°K), d : taille de grains, σ : contrainte appliquée, m et n : exposants relatifs à la taille de grains et à la contrainte respectivement, R : constante des gaz parfaits, Q : énergie d'activation .

Différents articles de revues publiés en 1983 et 1988 par Cannon et al. (CANNON 1983; CANNON 1988) sur le fluage des céramiques montrent une très large gamme de données sur le fluage. En général, les mécanismes responsables du fluage peuvent être divisés en deux catégories vastes : les mécanismes impliquant les joints des grains et les mécanismes intragranulaires. Les principaux mécanismes de fluage observés dans les céramiques sont :

-fluage diffusion : La déformation est due à la diffusion d'ions ou de lacunes à partir des joints des grains perpendiculaires à la contrainte vers ceux qui sont parallèles à la contrainte. Cette diffusion se fait soit en volume (fluage Nabarro-Herring) soit le long des joints de grains (fluage Coble). Dans les deux cas $n=1$; pour le fluage Nabarro-Herring, $m=2$ et pour le fluage Coble, $m=3$ (PASSMORE 1966; DAVIES 1972; CANNON 1977).

Le fluage Coble est favorisée quand la taille de grains est petite et à basses températures, l'énergie d'activation pour la diffusion le long des joints de grains étant plus faible.

-fluage par glissement aux joints de grains (GBS ou grain boundary sliding en anglais): quand le glissement des joints de grains intervient, il nécessite une accommodation par diffusion et vice-versa. Dans ce cas et selon le mécanisme mis en jeu, n varie entre 1 et 3,5 et m peut prendre des valeurs entre 1 et 3(CANNON 1977; CANNON 1980; HEUER 1980).

-fluage par réaction d'interface : Dans certaines conditions (faibles contraintes, très faible taille de grains, seconde phase aux interfaces) la vitesse de fluage est limitée par des réactions d'interface. Dans ce cas n=1 ou 2 et m=1(CHOKSHI 1986).

-fluage dislocation : le fluage dislocation est dû au mouvement des dislocations par glissement et montée. La vitesse de fluage est limitée par la montée de dislocations qui est contrôlée par un mécanisme de diffusion en volume. L'exposant de contraintes n est élevé (de l'ordre de 4 à 5) et m=0 (CANNON 1977).

-fluage endommagement (cavitation) : un endommagement important peut avoir lieu durant le fluage. Cet endommagement consiste en la formation de cavités et de fissures. Dans ce cas, les valeurs de m et n (>3) sont relativement complexes (CLARKE 1985).

Pour un matériau donné, un seul des mécanismes de déformation cités ci-dessus sera le mécanisme dominant dans une certaine gamme de température, de contrainte et de taille de grains. Les cartes des mécanismes de fluage développées par M.F. Ashby (ASHBY 1972) permettent de visualiser de manière simple les régions de température, de contrainte ou de taille de grains dans lesquelles chaque mécanisme de déformation est dominant.

La figure (1-18) montre une carte des mécanismes de fluage pour l'alumine dopée par MgO à 1500°C. En connaissant les énergies d'activation des différents mécanismes de fluage, il est possible d'en déduire les cartes de déformation à d'autres températures (HEUER 1980).

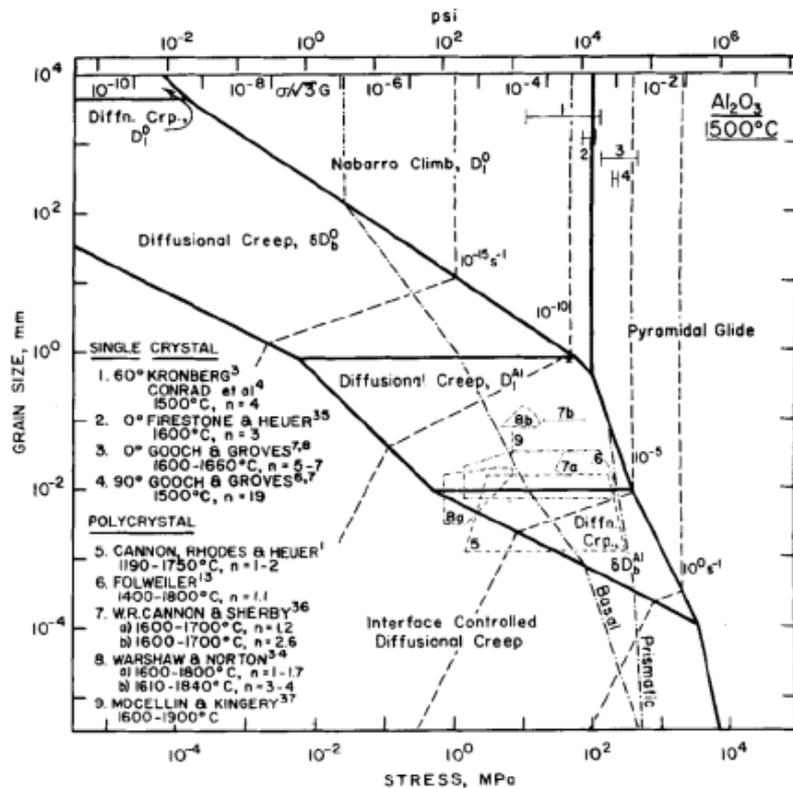


Figure 1-18 la carte de déformation d'une alumine dopée avec MgO à 1500°C (HEUER 1980)

En pratique, les données théoriques expérimentales utilisées pour construire ces cartes sont insuffisantes pour différents matériaux céramiques, ce qui limite leur utilisation. A présent, la principale méthode pour identifier le mécanisme dominant la déformation par fluage est de comparer les valeurs de n , m et Q obtenues expérimentalement et en utilisant des équations théoriques. Pour des grains d'alumine fins, les valeurs trouvées pour n et m , montrent que lorsque $n=2$, la valeur de $m=2$ ou 3 (CANNON 1980; WANG 1996) et quand $n=1$, $m= 2$. Pour une taille d'alumine grossière, la valeur de $n=3$ et $m=0$ (CANNON 1971; CANNON 1977; LESSING 1977).

Bien que le fluage diffusion était considéré, dans les premiers travaux de recherche réalisées sur l'alumine, comme le mécanisme contrôlant la vitesse de déformation (mécanismes type Nabarro-Herring et/ou Coble), le GBS a été plus récemment identifié comme étant le mécanisme de déformation dominant pour les alumines à grains fins (HUEUR 1970; CANNON 1980; YOSHIDA 1998; ISHIHARA 1999; RUANO 2003). Canon et Sherby (CANNON 1977) ont conclu que 50% de la déformation observé lors du fluage peut être attribuée au GBS.

Les différents mécanismes de déformation par fluage observés dans l'alumine sont regroupés dans le tableau (1-2).

Tableau 1-2 Conditions expérimentales de fluage et résultats obtenus sur différentes alumines ; F4 : Flexion 4 points, C : Compression

Référence	Taille de grains	Test	σ (MPa)	T(°C)	Q kJ/mol	n	m	Mécanismes proposés
(CHOKSHI 1986; CHOKSHI 1990)	1,6±9,5	F4	50,5-135	1673-1623-1723	625±70	1,9	1,6	GBS+Fluage diffusion contrôlé par réaction d'interface
(LESSING 1977)	9-72		4-50	1350-1525	130±5	1,3±0,15	1,8	Diffusion Nabarro-Herring
(ISHIHARA 1999)	6,8-10,1		10-400	1400-1600	683	1,6-1,7		
(CANNON 1977)	14-35	C	25-55	1600-1700	575	1,2	2	GBS+diffusion N-H
(CANNON 1980)	15	C	3,5-14,5	1470-1750	552	1,1		GBS+diffusion N-H
(CROSBY 1973)	15-21	C	1450-1800	0,7-4,57	109±16	1,33	2,68	
(HEUER 1980)	1-2 2,7 3	F4	1,4-300	1200-1750	468 477 552	1,7		GBS non linéaire
(CHEVALIER 1997)	2,4 2,7 3,5	F4	50-200	1200-1400	630±10 650±20 630±10	2,5±0,2		Cavitation (croissance et coalescence)

1.4.2 Fluage des nanocomposites Alumine-SiC

L'un des avantages le plus intéressant des nanocomposites alumine/SiC est leur résistance à haute température et particulièrement sous contrainte (résistance au fluage). Toutefois la résistance à température ambiante est aussi accrue de manière significative, même si leur ténacité n'est augmentée que très modestement.

Les premiers résultats obtenus sur les composites Alumine-SiC_w où le SiC se présente sous forme de « whiskers » ont été particulièrement intéressants surtout après le premier travail de Chokshi (CHOKSHI 1985) réalisé sur ce type de matériau. En général, des whiskers de diamètre 0,1-1µm avec un pourcentage allant de 10 à 20 % en volume ont été utilisés. Plusieurs travaux ont montré une augmentation de la résistance au fluage vis-à-vis de celle obtenue dans l'alumine monolithique (CHOKSHI 1985; PORTER 1987; XIA 1988; SWAN 1992; XIA 1995; LIN 1996). La vitesse de fluage dans les composites alumine-SiC_w est 1 à 2 ordres de magnitude plus faible que celle de l'alumine pure. Cette amélioration de la résistance au fluage a été attribuée au phénomène d'épinglage des joints des grains par les whiskers (hard pinning) lequel retarde également la déformation par glissement le long des joints des grains.

Dix ans après les travaux de Chokshi sur le fluage de l'alumine avec adjonction de whiskers de SiC, l'ajout des nanoparticules de SiC dans une matrice d'alumine a également démontré la possibilité d'obtenir des excellentes résistances au fluage, même supérieures à celles observées dans les composites Alumine-SiC_w.

Ohji et al. (OHJI 1994) ont étudié le comportement en fluage d'un nanocomposite Alumine/17%vol SiC et d'une alumine monolithique ayant la même taille de grains. Les matériaux ont été élaborés par pressage à chaud et en utilisant des poudres de SiC de taille < 100 nm. Dans les deux cas, les températures de frittage ont été choisies de façon à obtenir une taille de grains d'alumine de 2 µm avec une densité > 98%. Les essais de fluage ont été réalisés en tension et en flexion à 1200 et à 1300°C sous air. Les courbes de fluage à 1200°C et sous une contrainte de 50 MPa sont représentées sur la figure 1-19. Le nanocomposite montre un fluage transitoire jusqu'à la rupture, tandis qu'un léger fluage tertiaire suivi d'un fluage secondaire ont été observé dans l'alumine monolithique.

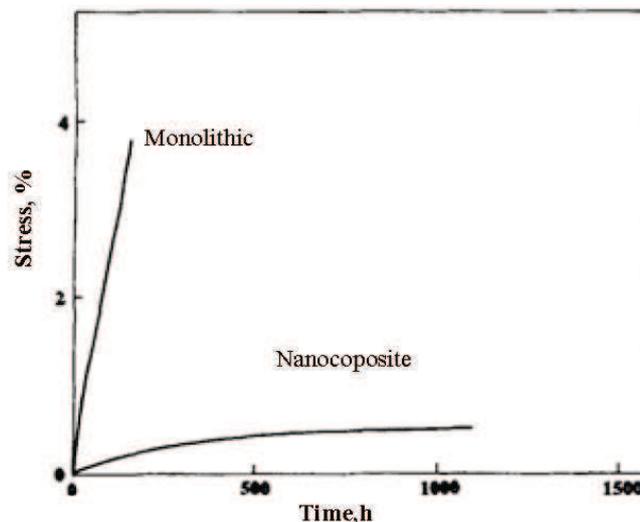


Figure 1-19 Courbe de fluage en tension du monolithique et du nanocomposite Al₂O₃/17 vol % SiC à 1200°C et sous une contrainte de 50 Mpa (OHJI 1994)

Ils ont montré que la durée de vie du nanocomposite était 10 fois plus longue, la déformation 8 fois moins importante et la vitesse de fluage inférieure de 3 à 4 ordres de grandeur par rapport à l'alumine monolithique (figure 1-20).

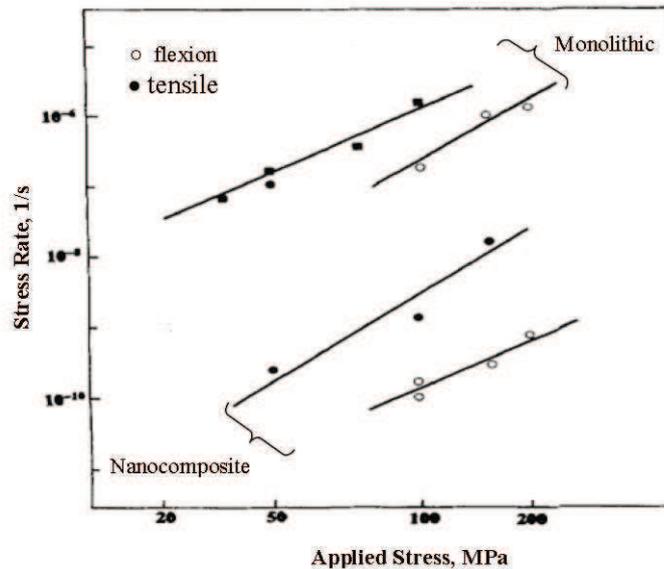


Figure 1-20 Vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée en tension et en flexion à 1200°C pour le monolithique et le nanocomposite $Al_2O_3/17$ vol % SiC (OHJI 1994)

Les valeurs de l'exposant de contraintes obtenus par Ohji et al. sont de 2,2 en tension et de 2,9 en flexion pour l'alumine, tandis que pour le nanocomposite les valeurs de n sont 3,1 et 2,2 en tension et en flexion respectivement.

Des observations de la microstructure du matériau après fluage réalisées par microscopie électronique de transmission montrent : -la rotation des particules intergranulaires plongeant dans la matrice d'alumine, -des contrastes de déformation ou « strain contrast contours », -des cavités autour des particules du SiC associées à une courbure des grains d'alumine et aux joints triples (figure 1-21).

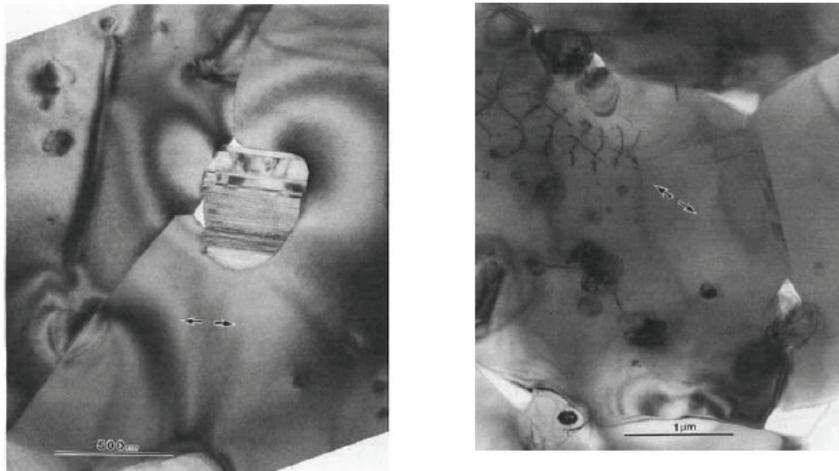


Figure 1-21 : Microstructure du nanocomposite $Al_2O_3/17$ vol % SiC à 1300°C et sous une contrainte de 50 MPa en tension, montrant un exemple de rotation et de plongement d'une particule de SiC et la formation de cavitation associée (OHJI 1994)

Ces observations démontrent que le phénomène de glissement le long des joints des grains pourraient être empêché par la présence des particules du SiC occupant des positions intergranulaires, menant ainsi à une augmentation de la résistance au fluage (pinning effect). De plus, Ohji et al. ont montré dans une étude postérieure (OHJI 1996) que l'interface entre l'alumine et le SiC est beaucoup plus forte que l'interface alumine-alumine, ce qui diminue l'incidence des mécanismes de fluage concernés par la diffusion aux joints des grains.

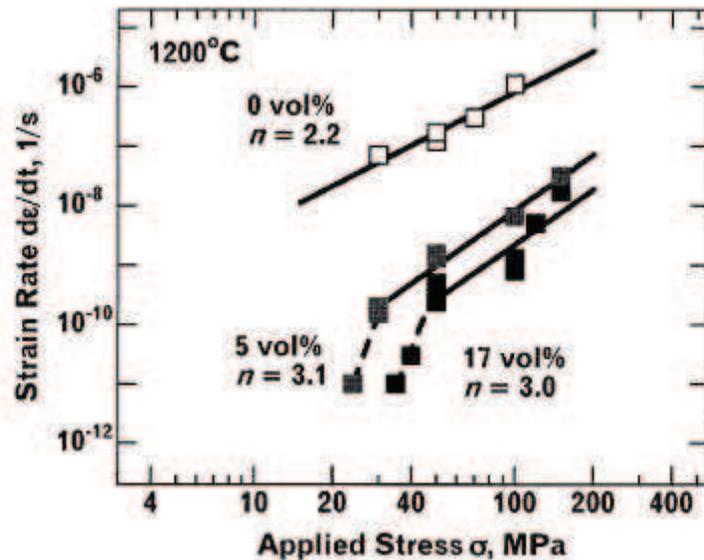


Figure 1-22 Variation de la vitesse stationnaire en fonction de la contrainte appliquée dans les nanocomposites alumina/17% et 5%volSiC; n est l'exposant de contrainte (OHJI 2001)

Par ailleurs, la présence d'un seuil de contrainte au dessous duquel le fluage devient négligeable a été révélé (OHJI 2001) pour des valeurs de contraintes de 10 et 40 MPa en fonction de la fraction volumique de SiC (figure 1-22). Ces valeurs de contrainte sont compatibles avec celles calculées à partir du modèle d'Ashby (ASHBY 1969) qui considère les mouvements de dislocations aux joints de grains comme responsables de la nucléation/annihilation des lacunes, est empêché par la présence des particules de SiC.

Une amélioration de la vitesse de fluage de 3 ou 4 ordres de grandeur comparable à celle obtenue par Ohji et al., a aussi été obtenue par l'incorporation de 5% au lieu de 17% en vol de SiC (THOMPSON 1997). Ce résultat semble indiquer que l'addition de SiC au-delà de 5% en volume a peu d'influence sur la vitesse de fluage. Thompson et al. ont réalisé leurs expériences de fluage en tension (nanocomposites alumine-5%vol SiC) entre 1200 et 1300°C, sous air et avec une contrainte de 100 MPa. Lors des essais, le nanocomposite a manifesté l'absence des stades primaire et secondaire, seul le stade tertiaire a été observé (figure 1-23).

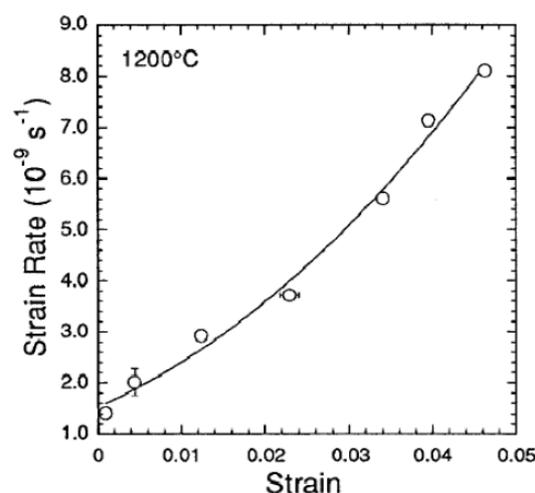


Figure 1-23 Vitesse de déformation en fonction de la déformation du nanocomposite $Al_2O_3/5$ vol % SiC à 1200°C et sous 100 MPa (THOMPSON 1997)

En plus, Thompson et al. ont étudié l'effet de la géométrie du SiC: L'alumine renforcée par des whiskers ou des particules de SiC présentent une énergie d'activation de 840 kJ/mol et des vitesses de

fluage très semblables. Des observations microstructurales des échantillons flués (cas de l'alumine renforcé par les nanoparticules de SiC) ont révélé la présence d'un nombre de cavités aux joints des grains beaucoup plus important que dans le travail d'Ohji, et qui sont considérées comme responsable de la seule présence de phase tertiaire lors du fluage. La rupture du matériau interviendrait après la coalescence de ces cavités avant de joindre la fissure principale (figure 1-24). Thomson explique que le rôle du SiC dans la diminution de la vitesse de fluage de ces nanocomposites peut être attribué à :

- (i) la réduction de la diffusion intrinsèque aux joints de grains
- (ii) la difficulté de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène à l'interface Al_2O_3/SiC due à la forte rigidité de ces interfaces
- (iii) la relativement faible auto-diffusion du SiC qui limiterait par la suite les processus d'accommodation/glisement des grains.

Parmi ces possibilités, il reste cependant peu clair lequel de ces mécanismes dominerait le comportement au fluage.

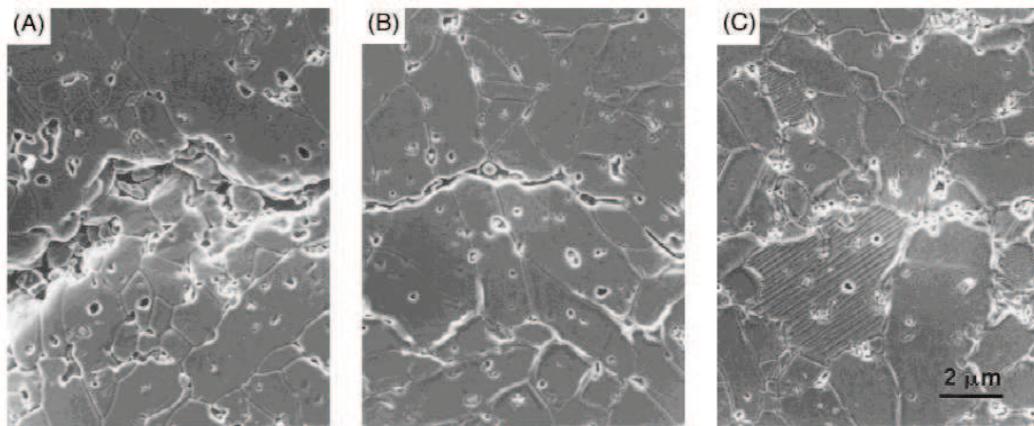


Figure 1-24 Image MEB du nanocomposite $Al_2O_3/5vol\% SiC$ après fluage dans l'air à 100 MPa et 1300°C (THOMPSON 1997)

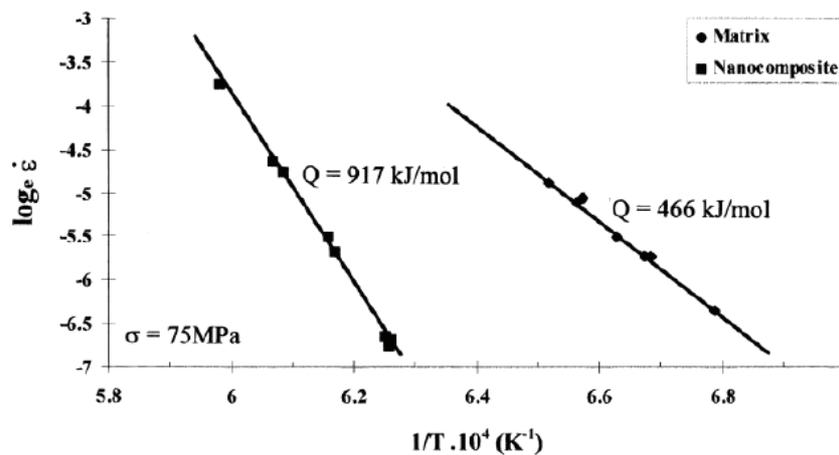


Figure 1-25 Vitesse de déformation en fonction de la température pour l'alumine et le nanocomposite $Al_2O_3/5 \text{ vol } \% SiC$ (DESCAMPS 1999)

Pour l'alumine pure, Descamps et al. (DESCAMPS 1999) ont trouvé une valeur de l'exposant de contrainte n de 1,68 alors que pour un nanocomposite alumine/SiC la valeur de n est plus élevée de l'ordre de 3,68. L'énergie d'activation estimée dans le nanocomposite est de 917 KJ/mol, ce qui est 2 fois plus important que celle de l'alumine pure $Q=466 \text{ KJ/mol}$ (figure 1-25) et similaire à celle trouvée par Thomson et al. ($Q=840 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les observations de TEM ont montré la présence d'un grand

nombre de pores après fluage dans l'alumine monolithique. En outre, ils ont constaté la présence d'une faible quantité de cavités dans le nanocomposite contrairement aux résultats trouvés par Thompson et al. (THOMPSON 1997). Dans le travail de Descamps et al., le phénomène de cavitation est uniquement lié à (1) la rotation des particules de SiC qui entrave le glissement aux joints des grains (comme proposé par Ohji et al.) et (2) à l'absence du SiC dans les joints de grains où les cavitations sont prédominantes. Ils ont également évoqué un mécanisme type mouvement de dislocations qui provoquerait une déformation plastique dans les grains d'alumine. Par conséquent, les nanoparticules de SiC semblent améliorer la cohésion de l'interface matrice/renfort grâce à un phénomène de pontage « bridging », ce qui contribuerait à une amélioration du comportement au fluage. Par ailleurs, la présence de ces particules pourrait aussi modifier les mécanismes de diffusion, le mouvement des dislocations et le glissement aux joints de grains.

1.5 Elaboration des nanocomposites céramiques

L'élaboration des nanocomposites comprend trois étapes :

- La dispersion des poudres ou la mise en suspension (cas d'élaboration par une méthode voie liquide)
- La mise en forme du matériau (état appelé « cru »)
- Le frittage du cru pour obtenir le produit final.

1.5.1 Dispersion des poudres

La dispersion des poudres est la technique traditionnelle de mélange des poudres céramiques et elle constitue l'une des étapes les plus importantes des procédés d'élaboration par voie liquide dans la mesure où elle joue un rôle déterminant sur la microstructure finale du matériau (homogénéité) et par la suite sur ses propriétés. Néanmoins, dans le cas de céramiques nanostructurées ou de nanocomposites, une étape de dispersion en voie liquide est fortement recommandée préalablement à tout autre procédé de mise en forme par voie sèche. Durant l'étape de dispersion, la désagglomération de particules de poudre ainsi que l'obtention d'un système homogène et stable constitué par des particules élémentaires dans le milieu suspensif est recherchée.

Il existe deux méthodes principales permettant de défloculer une suspension colloïdale, l'objectif étant de limiter les attractions entre les particules individuelles (FANTOZZI 2002):

1. Stabilisation électrostatique (augmenter les charges de surface), soit en modifiant le pH, soit en ajoutant généralement des charges à la surface des particules grâce à l'ajout d'un défloculant stérique. Ce dernier est constitué d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. Ainsi des charges positives seront ajoutées si le défloculant est chargé positivement et charges négatives si le défloculant est chargé négativement.
2. Stabilisation stérique (diminuer les forces d'attraction) en ajoutant un polymère à une suspension qui peut améliorer sa stabilité en éloignant les particules les unes des autres. En effet, le polymère est constitué de longues molécules organiques et ces longues chaînes vont servir d'écran entre les particules. L'encombrement stérique de la particule entourée par sa couche adsorbée, limite le rapprochement entre particules, à des distances entre particules pour lesquelles les forces de Van der Waals prédominent (forces d'attraction).

En pratique une combinaison des deux effets électrostatiques et stériques peut être utilisée afin de créer un système stable défloculé (effet électrosterique). Ceci est possible en ajoutant un polyelectrolyte où le potentiel répulsif est d'origine stérique et électrostatique.

1.5.2 Mise en forme

La mise en forme d'un cru céramique peut se faire par plusieurs voies. Les différentes techniques présentent toutes des avantages et des inconvénients. En particulier, elles ne conduisent pas toutes à des densités en cru ni à des microstructures comparables. Les procédés de mise en forme par voie liquide les plus couramment utilisés sont le coulage en barbotine (coulage en moule poreux et le coulage sous pression), le coulage en bande et le coulage coagulation et gélification. Les procédés par voie sèche se sont principalement limités aux techniques de pressage de poudres. On distingue ainsi le pressage uniaxial et isostatique.

1.5.3 Le Frittage

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur. Au cours de cette transformation, la forme de la pièce est conservée et son volume en général diminue (phénomène de retrait). La consolidation du compact s'effectue par la formation des liaisons entre les grains (joints de grains). S'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci ne peut-être que très localisée afin de conserver une cohérence à l'ensemble de la pièce (BERNACHE-ASSOLANT 1993).

D'un point de vue technologique, on distingue le frittage naturel effectué sans contrainte mécanique (chauffage sous air ou sous atmosphère contrôlée), du frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au chauffage.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage suivant les réactions qui se produisent à l'intérieur du comprimé :

-**Le frittage en phase solide**, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé.

-**La vitrification** qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants.

-**Le frittage en phase liquide** pour lequel la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener ainsi au contact les uns des autres. Ce type de frittage est lui aussi polyphasé ; il fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques.

1.5.3.1 Les procédés de densification

Pour remédier à certains inconvénients intervenant dans des techniques de frittage et afin d'obtenir des matériaux plus homogènes, purs et bien densifiés, plusieurs techniques ont été mises au point. Nous ne développerons ici que la technique principalement utilisée dans notre étude : le frittage flash ou Spark Plasma Sintering « SPS ». Néanmoins, nous rappelons ci-après, pour mémoire, les autres procédés suivis de leur définition sommaire selon Rahaman (RAHAMAN 2003).

1.5.3.1.1 Le frittage naturel ou conventionnel

C'est un procédé de frittage économique d'une pièce céramique déjà mise en forme sans application d'une charge extérieure mais qui conduit le plus souvent à un taux de porosité résiduelle assez importante. L'utilisation d'ajouts de frittage est nécessaire (addition du Bore au SiC par exemple) pour limiter au maximum cet inconvénient. Dans le cas des céramiques contenant du SiC, une atmosphère de frittage parfaitement contrôlée est requise afin d'éviter une éventuelle oxydation du matériau qui risquerait de dégrader ses propriétés mécaniques.

1.5.3.1.2 Le frittage sous contrainte mécanique

C'est un frittage qui requiert l'application d'une pression externe. Cette méthode est particulièrement connue pour la préparation de céramiques denses qui présentent des liaisons à caractère covalent (comme SiC et Si₃N₄) ou de composites à matrice céramique qui sont généralement difficiles à densifier par un frittage conventionnel.

La façon dont est appliquée la pression donne lieu à trois principales voies à savoir :

A) Le pressage à chaud ou « hot pressing »

C'est la méthode la plus utilisée parmi les trois voies pour le frittage de nano-composites céramiques. Il s'agit d'appliquer une pression uniaxiale et de chauffer en même temps un échantillon (sous forme de poudre ou d'un corps cru compact) dans un moule. Selon la nature du four, ce système peut opérer à plus de 2000°C et à des pressions allant de 10 MPa jusqu'à 75 MPa. Si cette méthode apporte une satisfaction quant à la très haute densité des matériaux obtenus, la réactivité à haute température et à haute pression des matériaux qui constituent les moules en plus de leur coût relativement élevé et de leur fragilité sont des inconvénients pour cette technique.

B) Frittage-forgeage ou « Sinter forging »

Cette méthode est comparable au pressage à chaud sauf que l'échantillon n'est pas renfermé dans un moule. Typiquement, un corps cru ou un corps partiellement densifié est chauffé tout en

subissant une pression uniaxiale. Cette pression est plus importante que dans le cas du pressage à chaud. Le matériau est ainsi déformé uniaxialement sans constriction latérale. Lors de cette opération de frittage certains gros défauts introduits lors du compactage peuvent être éliminés par les contraintes de cisaillement générées. Cette méthode produit également une certaine texture (alignement de grains) dans le cas de quelques céramiques ferroélectriques développant ainsi des propriétés diélectriques anisotropes. Cependant, elle présente l'inconvénient de ne s'appliquer qu'à des échantillons de géométrie limitée et requiert un équipement lourd (VENKATACHARI 1987).

C) Pressage isostatique à chaud ou « hot isostatic pressing » (HIP)

Très souvent abrégée HIP (Hot Isostatic Pressing), cette méthode consiste à mettre la poudre pré-consolidée dans une enveloppe en verre ou en métal sous vide. Dans certains cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser l'enveloppe car la pièce céramique a déjà subi une pré-densification préliminaire. Le corps cru ou pré-densifié subit alors une compression isostatique au moyen d'un compresseur, qui sous l'influence d'un gaz, comprime la pièce d'une manière progressive jusqu'à la pression finale désirée, pendant que l'échantillon chauffe jusqu'à la température de frittage.

La plupart des systèmes HIP conçus pour fonctionner sous atmosphère inerte peuvent opérer jusqu'à des températures de 2000°C et à des pressions avoisinant les 200 MPa. Il existe aussi des systèmes HIP fonctionnant sous atmosphère réactive (O₂ ou N₂). Cette technique permet d'obtenir des céramiques de très bonne qualité néanmoins elle reste coûteuse pour des applications en masse dans l'industrie.

1.5.3.1.3 Le Frittage Flash ou Spark Plasma Sintering (SPS)

Dans le domaine des céramiques avancées, des techniques de frittage non conventionnelles ont été développées ces dernières décades afin de surmonter les insuffisances des méthodes traditionnelles. Avec l'avènement ces dernières années des métaux, alliages ou céramiques nanostructurés, de nanocomposites ou multimatériaux à propriétés spécifiques ou encore les matériaux hautement réfractaires, une augmentation sensible des cinétiques de frittage est devenue primordiale. Outre le fait d'appliquer une pression, de nouvelles techniques de frittage assistées par des champs électriques/magnétiques (FAST ou « field assisted sintering technique ») ont ainsi vu le jour ces derniers années. Parmi ces techniques émergentes, le frittage Flash ou « Spark Plasma Sintering » (SPS) connaît un essor considérable. La technique de frittage SPS est aussi connue sous le nom « field assisted sintering technique » (FAST) (Munir 2006) ou même « pulsed electric current sintering » (PECS)(KUMEDA 1999).

A) Principe

Le frittage « SPS » est l'une des techniques de consolidation rapide qui permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire le temps disponible pour le grossissement des grains (TOKITA 1993). C'est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les matériaux à fritter (généralement sans adjuvant ou ajout de frittage) sont également introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage. La différence majeure réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué *via* des électrodes qui passe à travers l'enceinte de pressage conductrice, et également dans certains cas à travers l'échantillon (figure 1-26).

Anselmi-Tamburini et al. (ANSELMI-TAMBURINI 2005) ont proposé des simulations des distributions de courant et de température pour des matériaux conducteurs (Cu) et non conducteurs (Al₂O₃) frittés par SPS (figure 1-27). Ils montrent que dans le cas d'un matériau isolant, la fraction de courant passant à travers l'échantillon est extrêmement faible. Ils indiquent également que l'échantillon est chauffé uniquement par la chaleur délivrée par le moule alors que dans le cas des matériaux conducteurs ceux-ci sont également chauffés par effet joule.

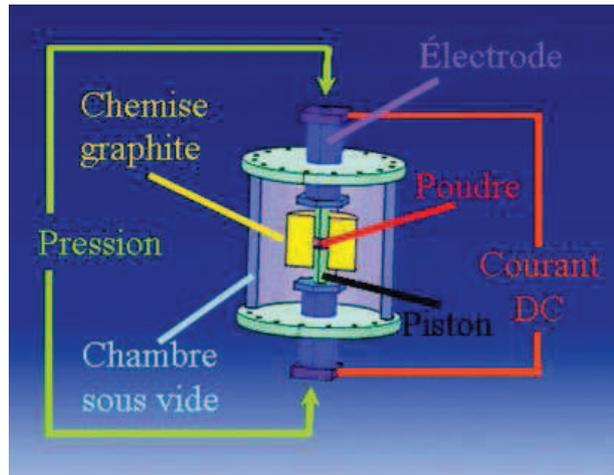


Figure 1-26 Description du dispositif SPS

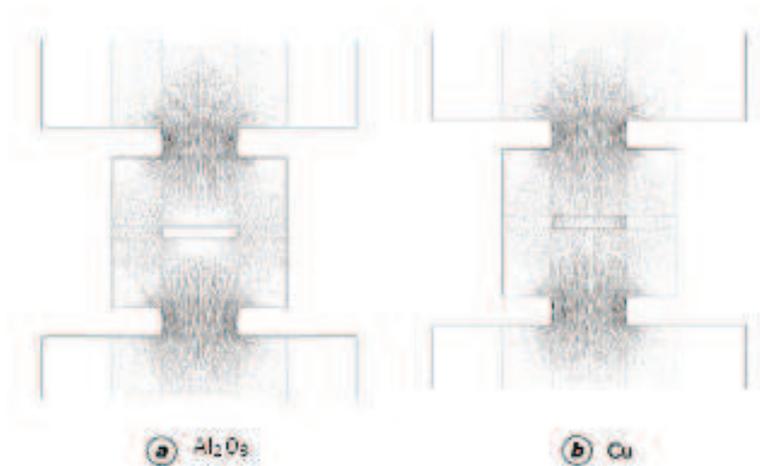


Figure 1-27 Microstructure des distributions des lignes de courant dans un moule lors de la densification d'une alumine ou du cuivre (ANSELMINI-TAMBURINI 2005)

Dans la plupart des études publiées dans la littérature, il est indiqué que la technique SPS est plus performante que les techniques conventionnelles car elle permet d'obtenir des matériaux frittés de très grande compacité ou densité à plus basses températures et avec de cycles significativement plus courts (RISBUD 1995; OH 2000; STANCIU 2001; SHEN 2002; CHAIM 2004; ZHOU 2004; LANGER 2009). Cependant, les auteurs ne proposent aucun argument scientifique validant expérimentalement les avantages de cette technique.

Par la suite, les principales discussions existantes dans la littérature concernant la compréhension des mécanismes de frittage SPS seront présentées.

B) Effets spécifiques du SPS

En général, les auteurs attribuent les avantages du procédé SPS à quatre facteurs :

- L'application d'une pression élevée
- Les vitesses de chauffage rapides
- Le transfert de chaleur rapide

- L'utilisation d'un courant direct (DC) en mode pulsé.

En particulier, les utilisateurs du SPS se retranchent souvent derrière les arguments avancés par les concepteurs de cette technologie qui attribuent les spectaculaires capacités de frittage à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particules d'où le nom de la technique. Ainsi, au début du traitement thermique, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge électrique nettoierait la surface des grains de toute substance absorbée (CO_2 , H_2O , OH). Ils considèrent ainsi qu'une augmentation de la diffusion dans les joints des grains serait atteinte car la surface des grains est rendue fortement active, ce qui favoriserait le transport de matière et ainsi faciliterait le frittage en absence de grossissement des grains (TOKITA 1993). A ce jour, une seule étude réelle a tenté de prouver ou non la présence d'un plasma lors du frittage de matériaux conducteurs ou non conducteurs (HULBERT 2008). Pour ce faire, les auteurs ont utilisé différents moyens optiques et spectroscopiques. Dans tous les cas, ils n'ont pas pu détecter d'arc électrique ou plasma ni dans le stade initial ni dans le stade final du frittage des matériaux étudiés. Comme montré précédemment, Anselmi-Tamburini et al. (ANSELMITAMBURINI 2005) ont observé que dans le cas d'un matériau isolant (alumine) la fraction de courant passant à travers l'échantillon est extrêmement faible ce qui confirmerait l'hypothèse d'absence d'arc électrique ou d'un plasma.

De nos jours, bien que la théorie de génération d'un plasma pendant le frittage SPS semble ne pas être acceptable, la décharge électrique induite par le champ électrique approvisionné par le courant direct pulsé semblerait être opérative dans le « nettoyage » de la surface des grains et dans l'amélioration de la diffusion aux joints de grains lors du frittage. L'intensité de cette décharge électrique dépendrait des pulses appliqués, de la taille des particules, la taille des pores, et la densité relative du cru (SHEN 2002).

Un effet caractéristique de la technique SPS défendu par plusieurs auteurs serait que la formation des cous observés à basse température améliorerait la densification (OH 2000; STANCIU 2001; SHEN 2002; LANGER 2009). Shen explique que ces cous sont générés par la décharge électrique et que la quantité des cous formés dépend de la taille des particules de la poudre initiale, de la densité à cru, de la pression appliquée et de la vitesse de chauffage. Chaim (CHAIM 2009) indique également que les décharges électriques dépendent des propriétés intrinsèques des matériaux et de la morphologie des grains. Par contre, Langer attribue la formation des cous au phénomène de surchauffage (overheating) qui pourrait avoir lieu au début du frittage car, dans tous les équipements SPS, la température n'est pas contrôlée au dessous de 600°C .

Contrairement au phénomène de décharge électrique qui contribue à la densification juste dans la première étape du chauffage, le champ électrique aurait un effet tout au long du traitement, i.e., tant que la surface des joints des grains soit large. Par conséquent, la diffusion aux joints des grains et leur migration augmenteraient avec la température en accélérant ainsi la densification et le grossissement des grains.

Une partie de la communauté scientifique pense que la technique SPS n'apporte rien de plus par rapport aux méthodes de mises en forme conventionnelles. Ces auteurs indiquent que l'accroissement de la cinétique de frittage peut aisément s'expliquer par une pression exercée plus élevée que pour les méthodes conventionnelles et/ou que la température de frittage indiquée est sous estimée car elle est mesurée par thermocouple ou pyrométrie optique à la surface de la chemise en graphite et non au niveau de l'échantillon.

À ce jour, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses ; néanmoins, par la suite, l'étude de l'influence des différents paramètres de frittage mis en jeu lors de la compaction de matériaux par cette technique devrait pouvoir nous éclairer sur un éventuel effet spécifique du SPS. En tout état de cause, des nombreux matériaux ont été frittés par cette méthode SPS et dans la plupart des cas avec des cycles bien plus brefs que pour les techniques de mise en forme dites conventionnelles.

C) Influence des paramètres de frittage

Différents paramètres (pression appliquée, température de frittage et vitesse de montée en température) peuvent avoir une influence sur la densification et la grossissement des grains lors du frittage par la technique SPS.

Effet de pression

En négligeant tous les effets du champ électrique et du chauffage direct générés par le procédé SPS, l'effet de la pression est spectaculaire sur la densification par SPS (COBLE 1970; VIEIRA 1984; RAHAMAN 2003). Shen et al. (SHEN 2002) ont montré que dans le cas d'une alumine submicronique et pour une durée de cycle identique, la température de frittage à partir de laquelle une densité quasi-totale est obtenue est abaissée d'une centaine de degrés (de 1250 à 1150°C) en augmentant la pression appliquée de 50 à 200MPa (figure 1-28).

L'effet de la pression est encore plus spectaculaire avec la cellule à haute pression développée par Anselmini-Tamburini (ANSELMINI-TAMBURINI 2005). En augmentant la pression appliquée jusqu'au 1GPa, ils ont ainsi pu densifier des matériaux isolants (Zircone stabilisée à l'yttrium ou à la cérine) tout en abaissant les températures de frittage de plusieurs centaines de degrés. Ils ont ainsi obtenu des objets très denses (> 98%) tout en conservant une microstructure à l'échelle nanométrique.

L'application d'une pression à basse température fournit une force motrice supplémentaire à l'élimination de la porosité. Dans le cas où la poudre initiale contient des agglomérats, la probabilité de les casser est aussi plus grande en augmentant la pression, ce qui contribue à l'accélération de la densification. En plus, lorsque la pression est appliquée à basse température, le matériau produit présente une taille de grains plus fine que quand elle est appliquée à température plus élevée (NYGREN 2003; HIDA 2006). Ainsi, lors de la densification d'une alumine submicronique, Shen a montré que si la pression est appliquée au-delà de 1250°C, un important grossissement des grains est observé. En effet, cette application tardive de la pression activerait les phénomènes de migration des joints des grains favorisant ainsi leur grossissement. Au contraire, lorsqu'elle est appliquée à basse température, ces phénomènes ne sont plus activés ce qui permet d'obtenir des échantillons complètement denses tout en empêchant le grossissement des grains. De plus, la pression est distribuée d'une manière homogène sur l'ensemble des grains et ceux-ci peuvent aisément glisser les uns par rapport aux autres. Il en résulte que lors de la densification, les joints de grains sont plus plats et leur mouvement est limité lors de la dernière phase du frittage ce qui bloquerait aussi leur grossissement (CHAIM 2004).

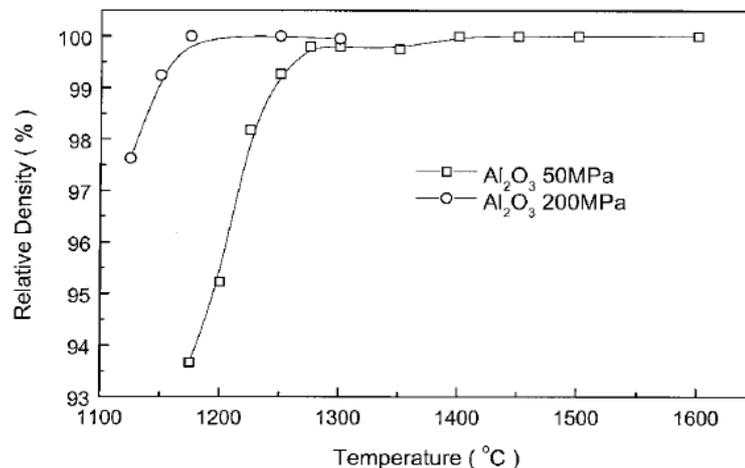


Figure-1-28 Densité relative des alumines frittées à différentes températures avec des pressions de 50 et 200 MPa

Effet de la température et du temps de frittage

L'une des différences majeures entre les techniques conventionnelles de frittage (classique, HP, etc.) et les techniques de frittage flash est la capacité de ces dernières à fritter à des températures plus basses tout en empêchant le grossissement des grains (SHEN 2002; ZHOU 2004; BERNARD-GRANGER 2007).

En général, le frittage de l'alumine par HP ou frittage naturel se déroule entre 1400 et 1700°C. En étudiant le frittage SPS d'une alumine submicronique, Shen et al. ont trouvé qu'elle pouvait se densifier complètement à une température relativement faible (1250°C), avec une pression appliquée de 100MPa, 3min de palier et une vitesse de montée en température de 190°C/min (figure 1-29). Ils ont montré également que le grossissement des grains est négligeable à une température $\leq 1250^\circ\text{C}$, au delà de laquelle la taille des grains augmentait brutalement. Ce comportement a été confirmé par Zhou et al. (ZHOU 2004). Ces auteurs ont observé qu'en utilisant une vitesse de chauffage plus faible le grossissement des grains avait lieu au dessus de 1150°C. Par conséquent, le grossissement des grains devient rapide en dessus d'une température critique à partir de laquelle les mécanismes responsables du grossissement sont activés.

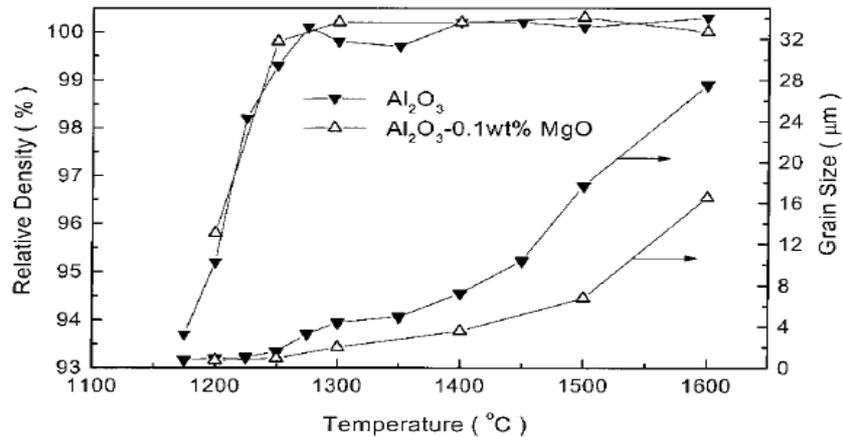


Figure 1-29 Densité relative et taille de grains en fonction de la température de frittage (T_f)

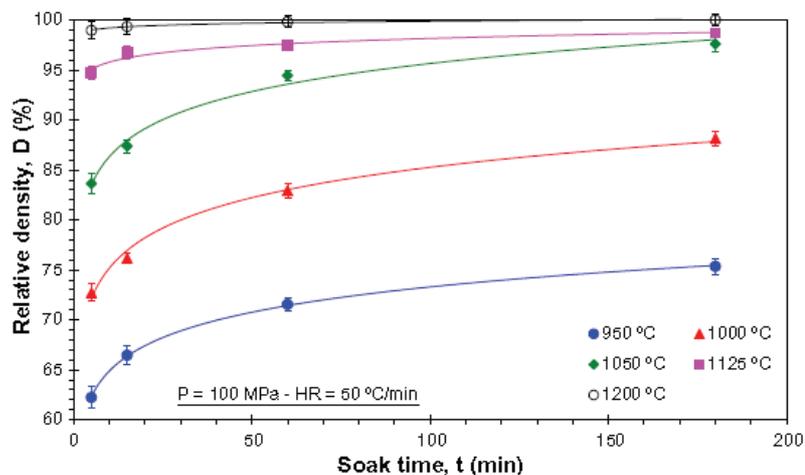


Figure 1-30 Courbes de densification à différentes températures de frittage SPS en fonction du temps de palier. La vitesse de chauffage est fixée à 50°C/min et la pression appliquée est de 100 MPa

Shen et al. ont trouvé qu'à 1200°C, l'alumine est densifiée à 95% et qu'après 10 min de palier, le matériau est complètement densifié. Alors qu'à une température plus élevée égale à 1300°C, avec ou sans palier le matériau est complètement densifié. La différence entre ces deux traitements concerne principalement la taille de grains d'alumine : celle-ci augmente dramatiquement avec le temps de palier à 1300°C alors qu'à 1200°C l'augmentation de la taille de grains est limitée. C'est surtout dans les premières minutes du palier à 1300°C (entre 0 et 10 min) que le grossissement des grains aura lieu (après, la vitesse de grossissement devient plus faible).

L'étude du frittage SPS d'une poudre de zircone nanométrique montre des effets similaires (BERNARD-GRANGER 2007). En choisissant le temps et la température du palier adéquats (figures

1-30, 1-31 et 1-32) la densification aura lieu sans grossissement des grains jusqu'à une densité de 98%. Dans ce cas, la taille des grains de la matrice reste similaire à celle de la taille initiale des particules du cru avant frittage. Un grossissement des grains est observé pour les échantillons complètement densifiés, augmentant avec la température de frittage.

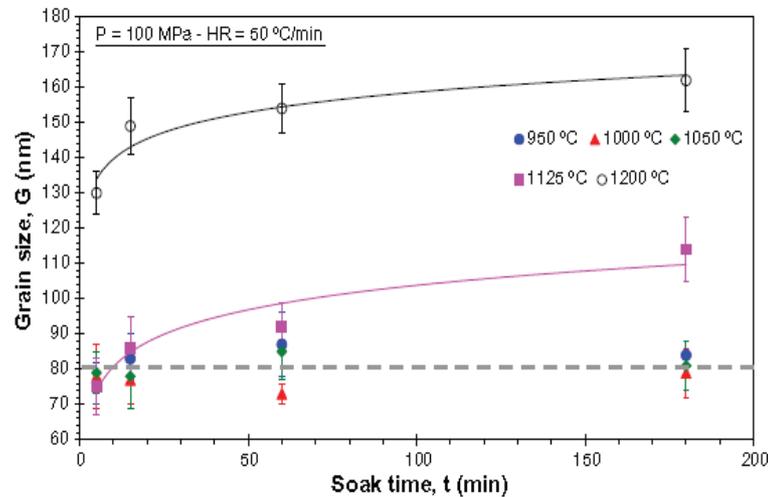


Figure 1-31 Variation de la taille des grains à différentes températures de frittage SPS en fonction du temps de palier. La vitesse de chauffage est fixée à 50°C/min et la pression appliquée est de 100 MPa

En effet, lors du frittage et pour abaisser son énergie superficielle un système de poudre peut évoluer de deux façons: -diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui correspond au grossissement des grains ou -diminution des interfaces solide-gaz (moins énergétiques) par la soudure des grains, ce qu'on appelle densification (BERNACHE-ASSOLANT 1993). Dans le cas du SPS, une forte pression macroscopique est appliquée sur le cru, alors la pression effective locale peut être très élevée tant que la porosité est ouverte ($d \leq 92-95\%$). Dans ce cas, c'est plus facile d'éliminer les interfaces solide/vapeur par le réarrangement et/ou le glissement des joints de grains. Ainsi, une trajectoire horizontale de densification est observée sans grossissement des grains. Lorsque la porosité devient fermée ($d > 92-95\%$), la pression effective locale devient plus faible, les pores résiduels seront alors difficilement éliminés et le grossissement des grains se manifeste alors clairement à la place de la densification afin de diminuer l'énergie de surface totale du système. Par conséquent l'augmentation de la taille des grains est observée avec une légère augmentation de la densité (BERNARD-GRANGER 2007).

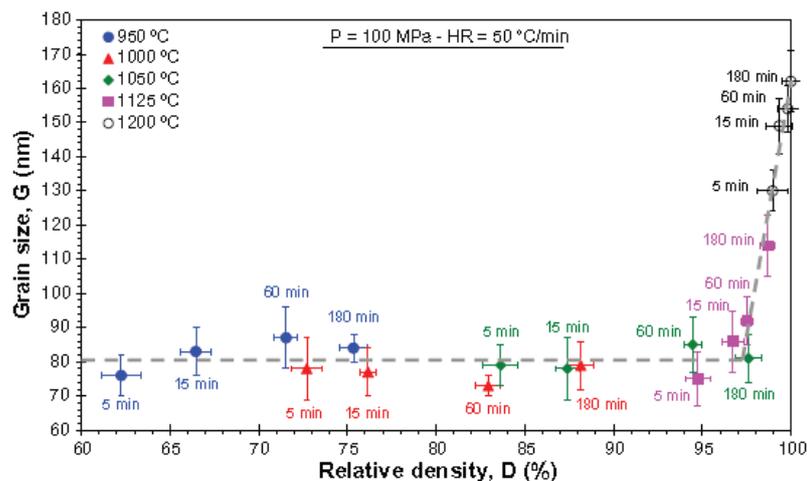


Figure 1-32 Variation de la taille des grains en fonction de la densité obtenue par SPS. La vitesse de chauffage est fixée à 50°C/min et la pression appliquée est de 100 MPa

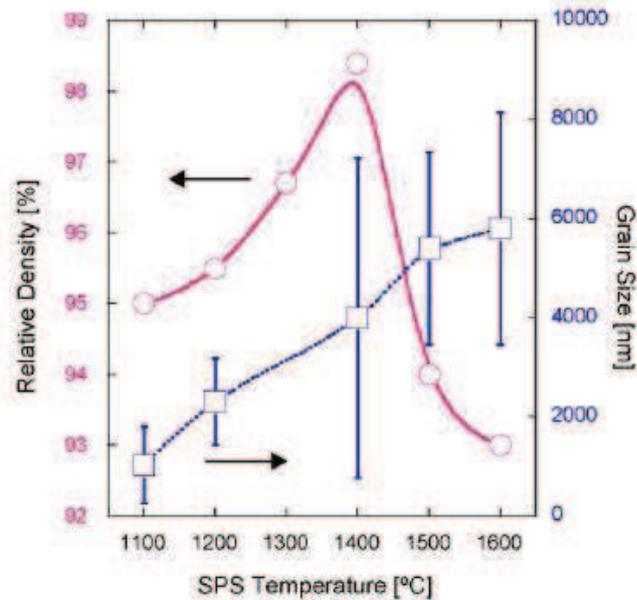


Figure 1-33 Variation de la densité relative et de la taille des grains en fonction de la température de frittage SPS pour 5 min de palier sous une pression de 100 MPa avec une vitesse de chauffage de 180°C/min

La compétition entre la densification et le grossissement des grains est plus spectaculaire lors du frittage d'une poudre de Y_2O_3 de taille nanométrique (150 nm) par SPS (CHAIM 2009). Dans ce cas, le grossissement des grains est observé avant que l'échantillon atteigne une densité de 92%. Ainsi, pendant que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage, un maximum de densification est obtenu à une température de 1400°C (figure 1-33). Ce maximum est attribué à la compétition entre la densification et le grossissement des grains. L'observation des courbes de retrait linéaire en fonction de la température (figure 1-34) montre que le retrait principal a lieu entre 950 et 1050°C. Par conséquent, c'est au-delà de cette température que le grossissement des grains entre en compétition avec la densification.

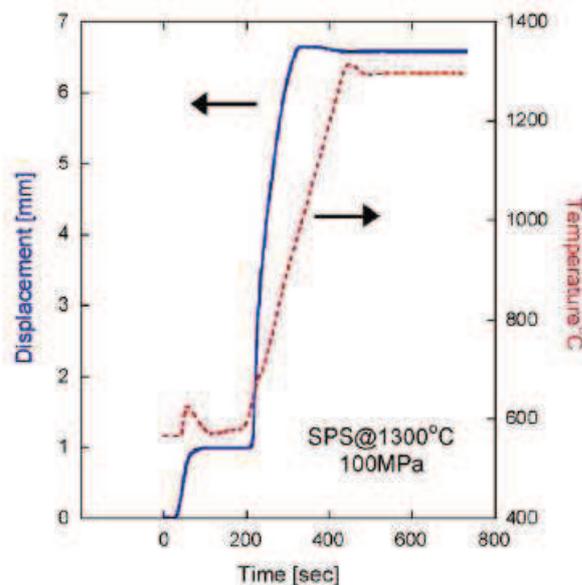


Figure 1-34 Courbe de retrait linéaire en fonction de la température

Effet de la vitesse de montée en température

Cet effet a fait l'objet de nombreuses études sur le frittage des matériaux mais les résultats paraissent parfois contradictoires. La raison pour cette contradiction n'est pas claire jusqu'à présent.

Par contre, les différentes expériences du SPS sont réalisées sous des conditions différentes avec différentes poudres d'alumine ou même d'autres types de poudres (YAG...). Les différentes conditions de frittage SPS sont regroupées dans le tableau 1-3.

Stanciu et al. et Langer et al. ont montré que l'augmentation de la vitesse de montée en température n'a pas d'influence sur la densité finale de l'alumine. Mais, Langer et al. indiquent que la température à laquelle la densification commence, est déplacée vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Cependant, la diffusion aux joints des grains semble être le mécanisme prédominant de densification d'une alumine submicronique pour différentes vitesses de chauffe $\leq 150^\circ\text{C}/\text{min}$. Ces auteurs attribuent alors ce déplacement à la différence entre la température mesurée et la température réelle au sein de l'échantillon. Cette différence est d'autant plus importante que la vitesse de chauffage est élevée. Ceci semble être confirmé par la méthode des éléments finis (ZAVALIANGOS 2004; ANSELMITAMBURINI 2005). Shen et al. ont également mis en évidence que la densité finale d'un cru d'alumine n'était pas affectée par la vitesse de montée en température tant que celle-ci est inférieure à $350^\circ\text{C}/\text{min}$. Par contre, pour des vitesses de chauffe très rapides ($600^\circ\text{C}/\text{min}$), de la porosité fermée peut être piégée au sein même des grains ce qui affecte la densité finale du matériau (figure 1-35).

Tableau 1-3 Conditions de frittage par SPS pour différentes aluminés

Poudre (taille)	Température (°C)	Temps du palier (min)	Pression (MPa)	Vitesse de montée (°C/min)	Référence
Sumitomo Chemical (0,1µm) Al ₂ O ₃	1100	2	45	50, 250, 700	(STANCIU 2001)
Ceralox APA0.5(0,4µm) Al ₂ O ₃	1300, 1400	0	50	50-600	(SHEN 2002)
Taimei Chemical (0,15µm) Al ₂ O ₃	1000-1400	0	47	50,300	(ZHOU 2004)
Non définie Al ₂ O ₃	1190,1250	1-20	50	5, 500	(MAENSIRI 2002)
Taimei Chemical(0,15µm) Al ₂ O ₃	1150	20	80	2-100	(KIM 2007)
Taimei chemical (0,15µm) Al ₂ O ₃	1200°	10	50	35-150	(LANGER 2009)
Nanocrystalline Y ₂ O ₃ (18 nm)	1100-1600	5	100	50,100, 180	(CHAIM 2009)

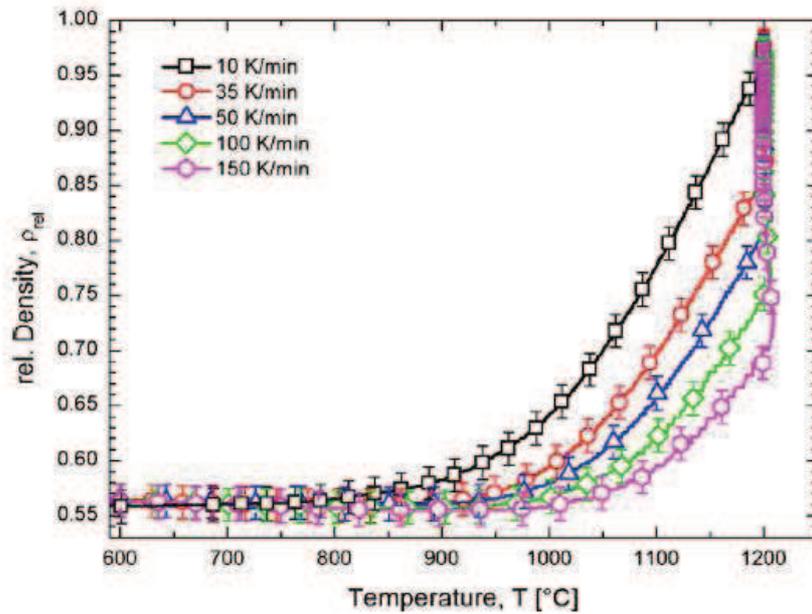


Figure 1-35 Comparaison de différentes vitesses de chauffage pour une alumine frittée par SPS jusqu'à 1200°C, sous une pression de 50 MPa et un temps de palier de 10 min (LANGER 2009)

D'autres auteurs, Kim et al. (KIM 2007; KIM 2009) ont trouvé que la densité finale diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Ces auteurs indiquent que la porosité au début du palier atteint 2,4% et 6,3% pour des vitesses de chauffe de 8 et 100°C/min, respectivement. Mais après un palier de 20 min, la porosité diminue jusqu'à 0,01% et 0,5%, respectivement. Kim et al. expliquent le faible taux de porosité observé pour des vitesses de chauffe lentes par l'accélération des phénomènes de diffusion aux joints des grains due à la grande surface des joints des grains. Chen et al. (CHEN 1996) attribuent cela à l'important gradient de température au sein de la matrice et à une densification rapide de l'extérieur des objets alors que le cœur reste très poreux.

En outre, Zhou et al. ont obtenu des résultats contradictoires puisque dans leur travail la densité finale augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffe (76% et 91,3%, pour 50 et 300°C/min, respectivement). La différence de pression et de temps de palier peuvent être à l'origine de ces contradictions.

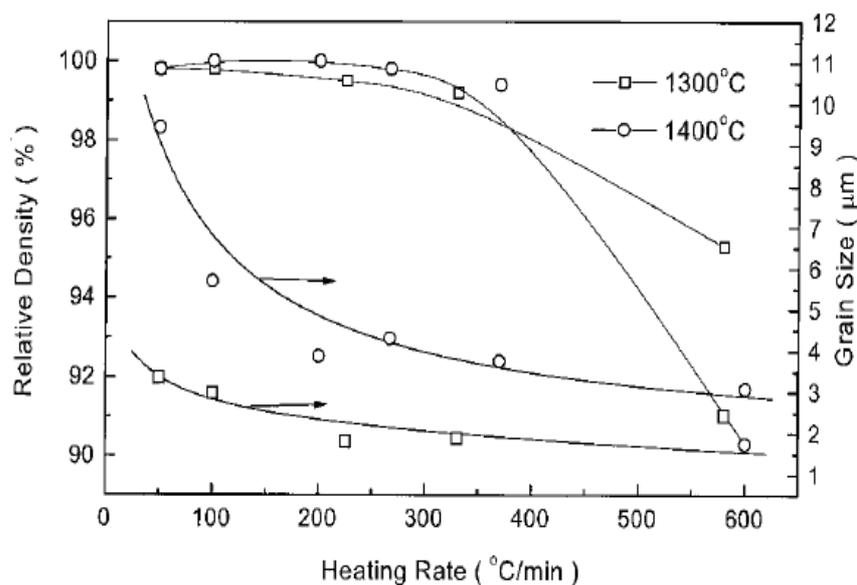


Figure 1-36 Influence de la vitesse de chauffage sur la densification et la variation de la taille des grains (SHEN 2002)

En ce qui concerne la taille des grains de la matrice, il a été révélé par certains auteurs (STANCIU 2001; SHEN 2002) que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Cet effet se manifeste plus à température élevée (figure 1-36). Par contre, d'autres auteurs (MURAYAMA 2000; ZHOU 2004; KIM 2009) trouvent que la taille des grains d'alumine augmente avec la vitesse de chauffe. Murayama explique ce comportement en considérant qu'une concentration élevée de défauts est générée par la vitesse de chauffage rapide et la déformation rapide durant la densification. Le courant direct élevé utilisé pour atteindre des vitesses de chauffe rapide pourrait être à l'origine de la formation des défauts à la surface des particules, qui associés au défaut induit par la déformation, aboutirait à un grossissement dynamique des grains (BESSON 1991). Ainsi, les défauts produits par le chauffage et la déformation semblent accélérer le grossissement des grains pendant le processus SPS. Par contre, en augmentant la température, cet effet de génération de défauts disparaît progressivement ce qui rend les cinétiques de grossissement des grains plus lentes. Par conséquent, dans le cas de l'alumine, la taille des grains développée est petite lorsque des vitesses de chauffe importantes sont utilisées à $T \geq 1300^\circ\text{C}$. Ceci corrobore les résultats obtenus par Shen en travaillant entre 1300 et 1400°C mais pas les résultats obtenus par Stanciu à 1100°C qui ne démontrent aucun effet de la vitesse de chauffe sur la taille des grains (STANCIU 2001). Dans le travail de Chaim (CHAIM 2009) il a été montré que la densité finale et la taille des grains d'une céramique nanocristalline Y_2O_3 frittée par SPS augmentaient avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

Conclusion : Au vu des résultats obtenus par différents auteurs concernant l'effet des différents paramètres expérimentaux de la technique SPS sur les caractéristiques des matériaux élaborés, on peut en conclure :

1- En comparaison avec les techniques de frittage dites conventionnelles, la température de frittage à partir de laquelle une densité quasi-totale est obtenue est abaissée d'une centaine de degrés ou plus en appliquant une pression élevée.

2- A haute température, la pression appliquée a pour influence d'activer les phénomènes de migration des joints des grains et par conséquent il y a grossissement des grains. Par contre, à basse température où les phénomènes de migration des joints des grains ne sont pas activés, la pression a pour effet d'améliorer la densification (SHEN 2002).

3- La température à laquelle la densification commence est déplacée vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

4- L'effet de la vitesse de chauffe sur la densité finale est inexistant (STANCIU 2001; SHEN 2002; LANGER 2009) ou négligeable après un certain temps de palier (KIM 2009). Seuls les résultats obtenus par Zhou montrent un effet de la vitesse de chauffe sur la densification.

5- La vitesse de chauffe n'a pas d'effet sur les mécanismes de densification mis en jeu (pas de changement des mécanismes de densification en augmentant la vitesse de chauffe).

6- La taille des grains obtenue après frittage par SPS dépend de la température, la pression appliquée, la vitesse de chauffe et le temps du palier.

7- La température critique à partir de laquelle le grossissement de grains devient considérable est déterminée par les propriétés de la poudre initiale (taille des particules, réactivité, degré d'agglomération), la densité en cru et la valeur de la pression appliquée.

8- L'augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la vitesse de chauffe est constatée pour des faibles températures de frittage et l'inverse pour des températures élevées.

D) Comparaison des techniques HP et SPS

En négligeant tous les effets possibles du courant électrique pulsé et du chauffage direct offerts par la méthode SPS, ou indirect par la méthode HP, il existe toujours une différence significative entre le frittage conventionnel ou sans contrainte et les techniques de frittage sous charge : c'est l'application d'une pression lors du frittage. Cette pression appliquée au cours du traitement thermique améliore significativement la densification (COBLE 1970; RAHAMAN 2003).

Il est raisonnable donc de faire une comparaison directe entre le procédé SPS et son alternatif, le pressage à chaud (HP).

De nombreuses études réalisées sur le frittage des matériaux montrent des meilleures propriétés dans les échantillons frittés par SPS que dans ceux frittés par HP (GAO 1999; OH 2000; CHAE 2006). Cependant dans la plupart des cas, les conditions de pressage/température employées par SPS ne sont pas comparables aux conditions appliquées lors du HP. Très peu d'études portent sur la comparaison de ces deux méthodes de frittage en utilisant les mêmes conditions. On cite parmi ces recherches, les travaux de Langer (LANGER 2009) sur deux alumines de taille submicronique (150 et 500 nm) et ceux de Granger (BERNARD-GRANGER 2007; BERNARD-GRANGER 2008; BERNARD-GRANGER 2010) sur une poudre de zircone de taille nanométrique (50-70nm).

Cas de l'alumine (d'après le travail de Langer)

La densification d'une alumine submicronique (150 nm) frittée par SPS a lieu à seulement 25°C en-dessous de la température de densification observée par HP. Avec le processus HP et pour une même température de frittage, il faut un temps de palier plus long pour atteindre la même densité obtenue sur des échantillons frittés par SPS. La différence de densification est de plus en plus faible pour des températures de frittage d'autant plus élevées et pour des temps de palier plus long (figure 1-37). Le même comportement est observé avec une alumine de taille plus grande (500 nm) mais dans ce cas, la différence des densités obtenues dans les échantillons frittés par les deux procédés devient plus faible (LANGER 2009).

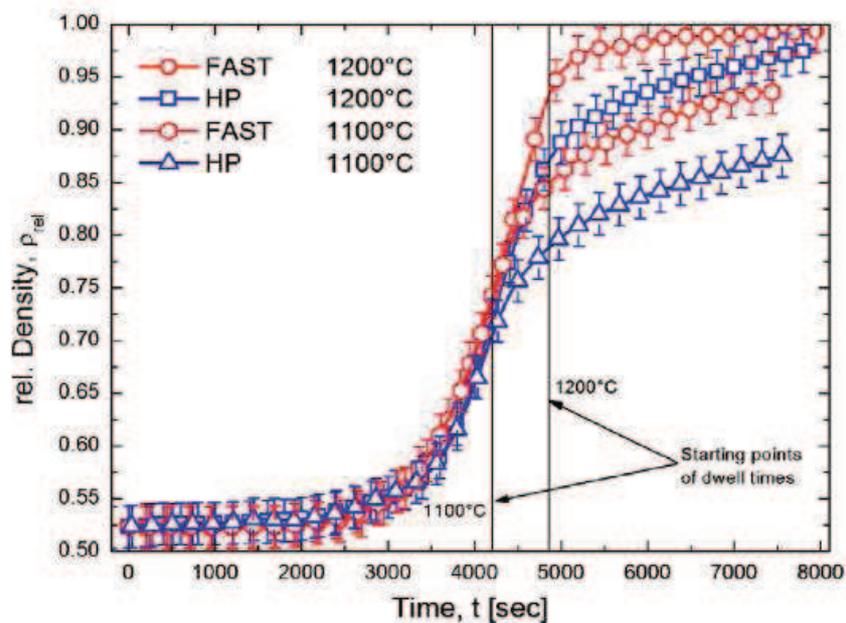


Figure 1-37 Courbes de densification obtenues par les deux méthodes HP et SPS à deux températures en fonction de temps (vitesse de chauffage : 10 Kmin^{-1} , P : 50 MPa et temps de palier : 1h) pour une alumine

La figure (1-38) montre la relation existante entre la densité relative et la taille des grains normalisée pour une même alumine frittée par SPS, HP et naturel (FN). Aucune différence concernant la taille des grains n'est révélée entre les échantillons obtenus par SPS ou HP. Ainsi, la taille des grains reste constante jusqu'à 90% de la densité relative, valeur à partir de laquelle une augmentation rapide de la taille des grains est obtenue (phénomène exacerbé à partir de 95% de densité relative). La principale différence entre les échantillons frittés par SPS et HP repose sur les taux de densification finale plus élevés obtenus dans les échantillons SPS. Il est également observé que le grossissement des grains dans les échantillons frittés sans pression (frittage naturel) débute à des densités plus faibles (à partir de 75%). Le retardement dans le grossissement des grains caractéristique des procédés SPS et HP a été attribué à la force motrice supplémentaire induite par la pression mécanique appliquée (LANGER 2009).

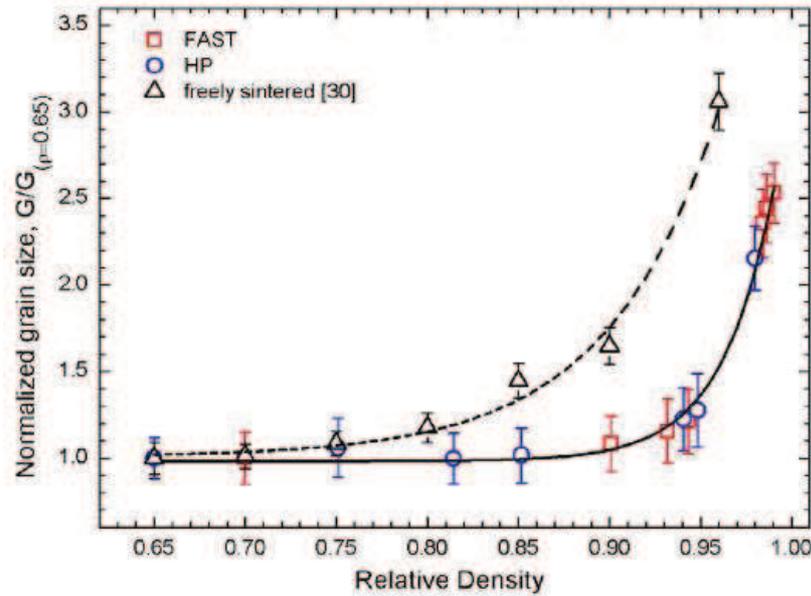


Figure 1-38 Taille des grains normalisée en fonction de la densité relative mesurée pour les alumines obtenues par SPS, HP et frittage naturel (vitesse de chauffage : 10 K min^{-1} , P : 50 MPa et temps de palier : $1-2 \text{ h}$)

Les microstructures représentées sur la figure (1-39) sont en accord avec ce qu'on obtient par la relation densité relative-taille des grains. Pour une même température de frittage, on observe qu'il reste de porosités dans l'alumine frittée par HP et que la taille de grains est plus petite que celle de l'alumine fritté par SPS. De plus, la taille de grains dépend de la densité du matériau. Plus le matériau est dense, plus le grossissement des grains est important.

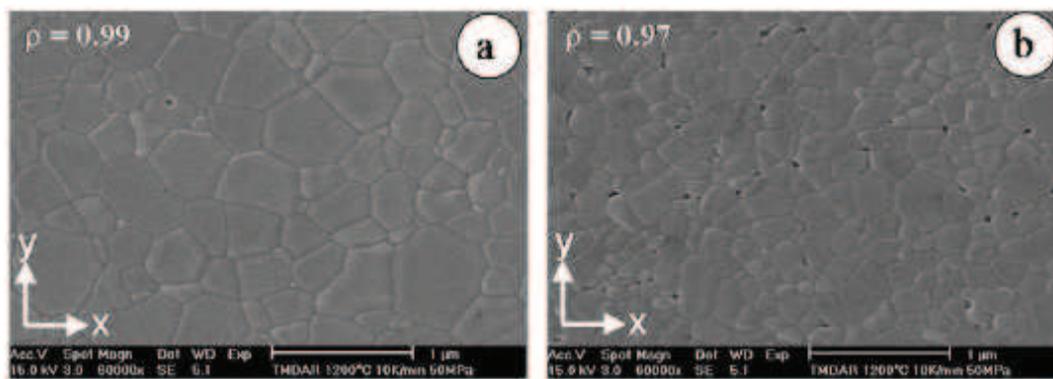


Figure 1-39 Image MEB de l'alumine fritté par (a) SPS ou (b) HP à 1200°C , avec une pression de 50 MPa , une vitesse de chauffage de 10 K min^{-1} et pour un palier d'1 h

Cas de la zircone (d'après les travaux de Bernard-Granger)

L'utilisation des techniques de frittage HP ou SPS dans le frittage d'une poudre de zircone nanométrique a permis également d'obtenir des résultats similaires en ce qui concerne la trajectoire taille des grains-densité (figure 1-40). Il a été révélé que la taille des grains obtenue est fonction de la densité relative du cru, indépendamment du chemin de frittage suivi, quelle que soit la technique de frittage (HP ou SPS), la vitesse de chauffe (25 ou 50°C/min), le temps et la température du palier. Néanmoins, en choisissant la température et le temps du palier adéquats, la densification peut avoir lieu sans croissance granulaire jusqu'à 98% de densité relative (BERNARD-GRANGER 2008). De plus, en comparant les courbes représentant la variation de la densité en fonction du temps du palier pour la poudre frittée par HP ou SPS (voir figure 1-41), les tendances suivies sont similaires dans les deux cas à la seule exception que la densité est légèrement plus élevée au début du palier quant le

frittage est réalisé par SPS et qu’au contraire, celle-ci devient plus élevée à la fin du palier quand la poudre est frittée par HP. Ce dernier résultat est en désaccord avec ceux obtenus par Langer dans le cas de l’alumine (BERNARD-GRANGER 2010).

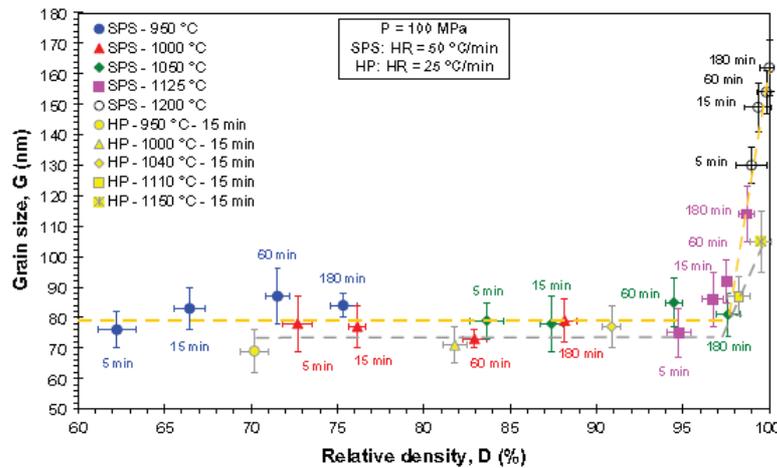


Figure 1-1-40 Variation de la taille des grains en fonction de la densité relative pour une poudre de zircon obtenue par HP et SPS (vitesse de chauffage : 25 et 50°C/min pour SPS et HP respectivement)

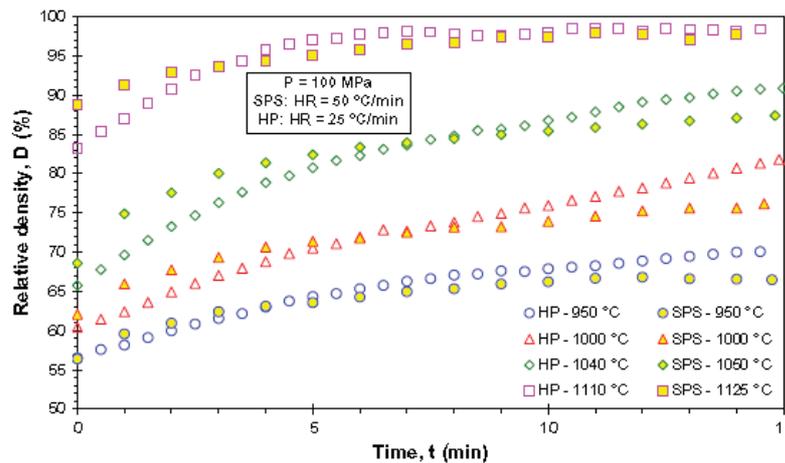


Figure 1-1-41 Courbes de densification pendant le temps de palier de 15 min (P : 100 MPa, vitesse de chauffage : 50 et 25°C pour SPS et HP respectivement)

A présent c’est compromettant d’affirmer que la technique SPS est le seul procédé de frittage qui permet d’obtenir une densification élevée avec un minimum de grossissement des grains. Ainsi, on peut dire que la seule différence considérable entre ces deux approches de frittage sous charge est le temps de production associé. Grâce aux vitesses de chauffe extrêmement élevées atteintes par le SPS, la production des céramiques denses devient ultra-rapide (seules quelques minutes suffisent à chauffer, frier puis refroidir les échantillons).

E) Elaboration des nanocomposites dans le système alumine-SiC

Dans le cas de l’élaboration des nanocomposites Alumine-SiC, peu de travaux ont été consacrés à l’étude de frittage par SPS (Gao 1999; CHAE 2006). Les auteurs de ces travaux ont permis de mettre en évidence les performances du frittage SPS, lequel permet de frier les nanocomposites à des températures inférieures d’au moins 200°C par rapport à la température de frittage par HP, en partant de poudres de taille nanométrique. Par exemple, Gao a utilisé la méthode de précipitation pour élaborer un nanocomposite alumine/5 %vol SiC à partir de chlorure d’aluminium et

de SiC. Il a utilisé une vitesse de chauffage élevée (600°C/min) sans palier. Il a trouvé une température de frittage plus faible (1450°C) que celles trouvées par HP ($\geq 1650^\circ\text{C}$). Il a pu reproduire les résultats de Niihara en trouvant une résistance à la rupture de 1000 MPa, une valeur qui n'a pas été retrouvée par d'autres auteurs. Il a aussi obtenu les particules de SiC dans une position majoritairement intragranulaire. D'autre part, Chae a étudié l'élaboration des nanocomposites Alumine-SiC par SPS par mélange classique des poudres de départ de taille nanométrique. Il a trouvé également des températures de frittages faibles (1400°C pour 5 %vol SiC, 1500°C pour 20 %vol SiC) et constaté un faible grossissement des grains en utilisant une vitesse de 200°C/min et un palier de 5 min. Il a attribué l'amélioration de la densification à des mécanismes de transport de masse additionnels induits par le SPS.

Conclusion

Au travers de cette étude bibliographique, nous avons rappelé les modes de renforcement dans les nanocomposites céramiques, particulièrement les nanocomposites alumine-SiC. Cette étude montre la possibilité d'augmenter les propriétés thermomécaniques de l'alumine par l'ajout des renforts de SiC. Une étude plus fine a été réalisée sur le comportement au fluage de ces matériaux. Etant donné que très peu de travaux concernant le comportement au fluage des nanocomposites alumine-SiC ont été publiés, les mécanismes à l'origine de ce comportement ne sont pas encore bien compris.

Ensuite, une nouvelle technique de frittage, le spark plasma sintering qui a montré un essor considérable en termes d'obtention des matériaux de très grande densité à plus basses températures et avec des cycles significativement plus courts qu'en utilisant les techniques traditionnelles a été mise en évidence. Les principaux travaux réalisés sur l'alumine monolithique et quelques autres poudres (Zircone, YAG...) concernant la compréhension des mécanismes et l'effet de différents paramètres de frittage (pression, température et vitesse de chauffage) sur la densification et le grossissement ont été présentés.

Notre objectif étant d'optimiser les microstructures obtenues des nanocomposites alumine-SiC afin d'étudier leur comportement au fluage, nous avons entrepris une recherche sur l'élaboration, en utilisant la technique de frittage SPS, de poudre micro-nanocomposite alumine/SiC, le SiC étant de taille nanométrique.

Chapitre

2

Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques et les procédures expérimentales utilisées dans l'élaboration et la caractérisation (microstructurale, physico-chimique et mécanique) des nanocomposites alumine-SiC.

2.1. Caractérisation physico-chimique

2.1.1. Mesures granulométriques

Le granulomètre à diffraction Laser MASTERSIZER 2000 (MALVERN, gamme de mesure 20 nm – 2 mm) a été utilisé pour déterminer la distribution granulométrique dans les barbotines préparées. Développé principalement durant la période 1970-1990, le principe de fonctionnement d'un granulomètre laser est basé sur la diffusion d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules (Figure 2-1). Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule de taille supérieure à sa longueur d'onde, l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille de la particule (théorie de Fraunhofer). L'approximation de Fraunhofer considère les particules comme étant des sphères, non poreuses et opaques : seule la diffraction est prise en compte et la connaissance de la nature du matériau et de ses propriétés optiques n'est pas nécessaire. Dans le cas où le diamètre des particules est inférieur à la longueur d'onde utilisée, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et les granulomètres utilisent généralement la théorie de Mie (cas du Mastersizer 2000). Ainsi, il est supposé que le faisceau laser est non seulement diffracté par les particules, mais qu'il est également réfléchi et diffusé. Le calcul des images de diffusion dépendra non seulement de la distribution granulométrique considérée, mais également de la nature du matériau diffusant et du milieu de propagation, par l'intermédiaire de ses propriétés optiques (indices de réfraction et d'absorption): les images « calculées » et « mesurées » sont ajustées par la méthode des moindres carrés afin de déterminer la distribution granulométrique que l'on désire caractériser.

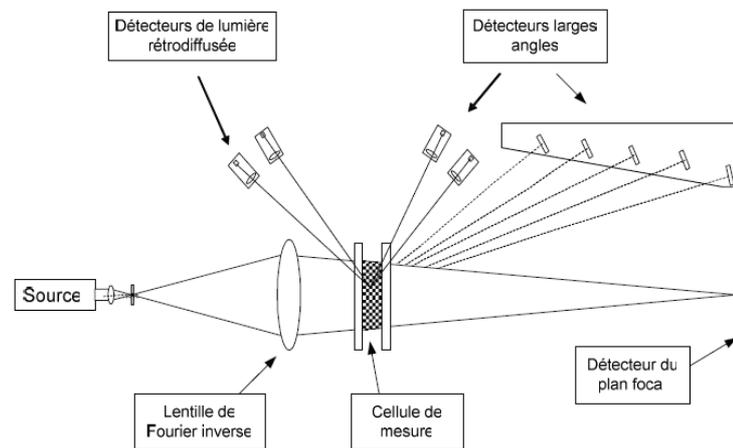


Figure 2-1 Schéma de l'unité optique d'un granulomètre laser

Le Mastersizer 2000 est constitué de trois modules : 1) Le banc optique qui sert à collecter les données brutes qui serviront à mesurer la taille des particules. Il est constitué entre autre de la cellule de mesure et de la source laser ; 2) Un préparateur d'échantillons pour voie liquide modèle Hydro SM montré

dans la figure 2-2 et 3) le système informatique qui contrôle les différents modules et analyse les données.



Figure 2-2 Préparateur d'échantillons pour voie liquide Hydro SM de Malvern

Une mesure de distribution granulométrique peut être exprimée en volume (diamètre d'une sphère possédant le même volume que la particule), en masse (diamètre d'une sphère dont la surface est égale à la surface de la particule) ou en nombre (nombre de particules dans la classe de taille considérée). La Figure 2-3 montre un exemple d'une même distribution représentée en nombre ou en volume. Lors de ce travail de thèse, nous avons utilisé des distributions en fréquence exprimées en volume.

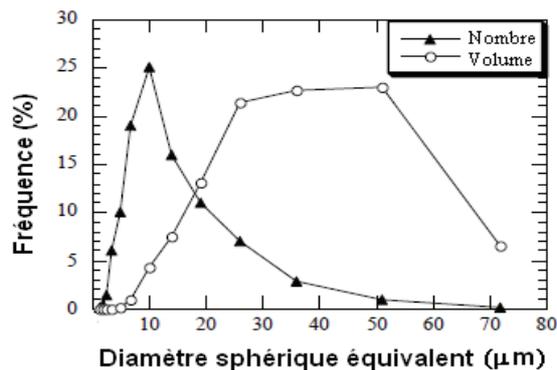


Figure 2-3 Exemple de distribution granulométrique exprimée en nombre et en volume

Différentes grandeurs caractéristiques de la mesure sont alors accessibles à partir de la distribution en fréquence représentée de manière cumulée (Figure 2-4). Parmi elles, le dv_{10} , dv_{50} et dv_{90} qui représentent le diamètre sphérique équivalent en dessous duquel se trouve respectivement 10%, 50% et 90% du volume de l'échantillon analysé.

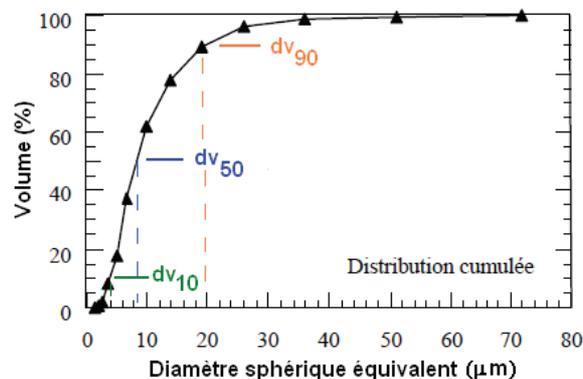


Figure 2-4 Exemple de distribution en volume cumulée et des grandeurs dv_{10} , dv_{50} et dv_{90}

2.1.2. Mesures du potentiel Zêta

Le potentiel Zêta est un paramètre important pour la compréhension de la stabilité des barbotines céramiques puisqu'il représente la charge de surface que la particule acquiert quand elle est mise en suspension dans un liquide, par exemple dans l'eau. La valeur du potentiel zêta nous renseigne sur la force de répulsion entre particules et donc sur la stabilité de la solution à long terme. La stabilité du produit peut être améliorée en modifiant le pH ou en ajoutant un dispersant stérique ou électrostérique.

De nombreuses études ont conduit à la règle empirique suivante : une suspension de particules sera stable si son potentiel Zêta est supérieur à ± 30 mV.

Dans le cadre de ce travail, les mesures de potentiel zeta ont été réalisées sur un Zetasizer Nano-ZS (MALVERN) au sein du laboratoire LMI (Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces-UMR 5615-Lyon).

Le principe de la mesure de potentiel Zêta utilisé dans le Zetasizer est basé sur la technique d'électrophorèse capillaire qui, associée à un interféromètre laser à effet Doppler, permet de mesurer la vitesse de déplacement des particules sous l'action d'un champ électrique. Le changement de fréquence d'un faisceau laser causé par le déplacement des particules est mesuré comme étant la mobilité électrophorétique de la particule en tenant compte de la valeur du champ électrique ce qui permet de mesurer le potentiel Zêta ζ en appliquant l'équation de Helmholtz :

$$\zeta = 4\pi \eta \mu_{eo} / \varepsilon$$

Où η est la viscosité du milieu (en cP), μ_{eo} la mobilité électro-osmotique (en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) et ε la constante diélectrique du milieu.

Cependant, pour permettre le passage de la lumière, la technique d'électrophorèse capillaire impose de travailler dans un milieu semi-transparent : les suspensions étudiées doivent ainsi être diluées (<1% en masse). La nécessité de diluer les barbotines ou suspensions de particules constitue un des principaux désavantages associés à cette technique de mesure puisque la dilution peut perturber la valeur du potentiel Zêta et les résultats sont alors difficilement extrapolables à l'élaboration des céramiques. Il existe une autre technique permettant la mesure du potentiel Zêta sur des suspensions concentrées et basée sur l'acoustophorèse, car elle mesure la vitesse de particules à partir des sons plutôt que de la lumière. Bien qu'un tel équipement soit disponible au centre SPIN de l'Ecole de Mines de St Etienne, son utilisation s'est révélée impossible lors de cette étude.

2.1.3. Mesures rhéologiques

La rhéologie est l'étude de l'écoulement des fluides et de la déformation des solides soumis à des contraintes ou à des déformations. En général, on étudie le comportement rhéologique des suspensions en mesurant la viscosité qui est définie par le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse selon la relation :

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Où η est la viscosité dynamique de la suspension [$\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$], τ la contrainte de cisaillement appliquée [Pa] et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement [s^{-1}]

Lorsque la viscosité en fonction du cisaillement n'est pas constante, on parle de viscosité apparente (comportement non Newtonien). Elle caractérise les propriétés de déformation et d'écoulement d'un fluide pour un gradient de vitesse donné. La viscosité d'une barbotine est fonction de sa concentration

et peut varier en fonction du pH. En général, les barbotines possédant l'état de dispersion le plus stable avec le moins d'agglomérats présentent les valeurs de viscosités les plus faibles.

Le comportement rhéologique d'une suspension céramique est le plus souvent caractérisé en déterminant expérimentalement la courbe contrainte de cisaillement (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$ [s^{-1}]) à l'aide d'un viscosimètre. Un rhéomètre à cylindres coaxiaux (HAAKE VT-501), adapté à la mesure de la viscosité des suspensions céramiques a été utilisé. Il est constitué d'une cellule type *NV* comportant un cylindre fixe (stator) et un cylindre plongeur mobile (rotor) du même axe vertical pouvant rotter à des vitesses contrôlées. Dans l'espace annulaire créé entre les deux cylindres, la barbotine est injectée et subit le cisaillement durant la mesure (entraînée par le rotor et retenue par le stator). Le gradient de cisaillement dépend de la vitesse de rotation du rotor imposée. La contrainte de cisaillement est automatiquement calculée pour différentes vitesses de cisaillements à partir de la mesure du couple résistant qu'exerce celle-ci sur le rotor. Une gamme de vitesse de cisaillement comprise entre 0 et $1500 s^{-1}$ a été appliquée en adoptant le cycle suivant :

- rampe de montée en cisaillement de 0 à $1500 s^{-1}$, en 2 minutes
- 1 minute de mesure à $1500 s^{-1}$
- descente de 1500 à $0 s^{-1}$ en 2 minutes

Les barbotines caractérisées par des mesures rhéologiques présentaient un taux de matière sèche de 50 wt%.

2.1.4. Mesure de la densité à cru : Méthode géométrique

La mesure de la densité à cru d'une céramique par la méthode géométrique permet d'évaluer l'efficacité de la mise en forme de l'échantillon par une estimation de sa masse volumique apparente.

En effet, le volume considéré par cette mesure est un volume apparent qui ne tient pas compte du volume des différentes porosités contenues dans la céramique crue, à savoir : une porosité ouverte affleurant les surfaces de l'échantillon (V_{po}) et une porosité fermée à son intérieur (V_{pf}).

Ainsi, un échantillon de céramique peut être représenté comme ci-dessous (figure 2-5) :

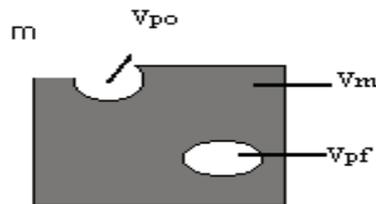


Figure 2-5 Schéma représentatif d'un échantillon céramique

Où m est la masse de l'échantillon, V_m le volume total de matière, V_{pf} le volume de la porosité fermée, et V_{po} le volume de la porosité ouverte.

La méthode géométrique est basée sur la détermination du volume occupé par l'échantillon à partir des cotes extérieures (par exemple du diamètre et de l'hauteur de l'échantillon) obtenues en utilisant un pied à coulisse (précision de $\pm 0,01$ mm). De cette manière, ce type de méthode estimative manque souvent de précision ou est impossible à appliquer sur des échantillons de forme complexe. Néanmoins, elle permet de déterminer la densité dite apparente d'une céramique à l'état « cru », quand elle ne peut pas être immergée dans l'eau ou dans un autre liquide sous peine d'être désagrégée.

En mesurant la masse volumique apparente et en connaissant la masse volumique théorique du matériau, la porosité totale de l'échantillon avant le frittage peut être estimée. Cependant, cette technique est limitée par son application à des échantillons de forme géométrique simple et parfaitement définie (cylindres, cubes...) afin d'éviter au maximum l'erreur commise sur les mesures des cotes et par conséquent sur le volume de la pièce.

La masse volumique apparente est définie par la relation suivante :

$$\rho_a = \frac{\text{Masse de l'échantillon}}{\text{Volume apparent}}$$

La volume apparent d'un matériau comprend à la fois le volume occupé par l'échantillon et celui par la porosité (ouverte et fermée). Ainsi la masse volumique « apparente » d'un matériau est la masse volumique d'un mètre cube de matériau, comprenant les vides perméables (pores ouverts) et imperméables (pores fermés).

Dans notre cas, une masse volumique théorique de 3,944 g/cm³ (α -alumine/5%vol α -SiC) ou de 3,984 g/cm³ (pour l'alumine pure) ont été utilisées dans les calculs. Les mesures de l'échantillon (d: diamètre et h: hauteur) ont été réalisées à l'aide d'un pied à coulisse (précision $\pm 0,01$ mm). Le volume apparent étant égal au volume théorique d'un cylindre a été calculé d'après la formule :

$$\text{volume d'un cylindre} = \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times h$$

2.1.5. Mesure de la densité des échantillons frittés : Méthode d'Archimède

Dans la méthode d'Archimède, le volume de l'échantillon est estimé lors de sa pesée dans un liquide qui est généralement de l'eau, en tirant profit du principe d'Archimède : l'échantillon ainsi immergé subira une poussée verticale, dirigée de bas en haut et opposée au poids du volume du fluide déplacé. En connaissant la masse volumique du liquide de poussée, le volume réel de l'échantillon (comprenant le volume du matériau et les pores fermés) est calculé.

Dans le cas des échantillons comprenant de la porosité ouverte de petite taille, le liquide peut que pénétrer partiellement dans les pores et cela va manifestement fausser le résultat de la masse volumique qui sera donc sous-estimée. Il est alors nécessaire d'imprégner l'échantillon dans le fluide de mesure pour correctement déduire le volume des pores ouverts et ainsi le volume réel de l'échantillon. Lors de notre travail, nous avons utilisé la procédure décrite dans la norme ASTM C373-88 pour la mesure de la densité à « trois pesées » par la méthode d'Archimède. Ainsi, la réalisation de trois pesées (la pesée de l'échantillon sec à l'air (m_a), la pesée de l'échantillon imprégné dans l'eau (m_{ie}) et la pesée de l'échantillon imprégné dans le l'air (m_{ia}) permettent le calcul de la masse volumique réelle et, si la masse volumique théorique de l'échantillon est connue, du volume de pores ouverts et fermés. Toutefois, la précision de la mesure reste tributaire de la vigilance de l'opérateur qui doit maintenir une qualité d'imprégnation complète et non modifiée tout au long de la manipulation.

Pour l'imprégnation, les échantillons frittés ont été bouillis dans de l'eau déminéralisée pendant 2 h puis refroidis et maintenus dans le bécher pendant 24 h. A ce stade d'élaboration de la céramique (après frittage), cette méthode de mesure de la densité est intéressante car elle est non destructive et donne des résultats avec une précision de l'ordre de 0,5 %. Elle permet d'évaluer la qualité du frittage réalisé, c'est-à-dire le taux de densification à partir du calcul de la masse volumique réelle selon la formule suivante :

$$\rho_r \text{ (g / cm}^3\text{)} = \frac{(m_a \times \rho_{eau})}{(m_{ia} - m_{ie})}$$

Où ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau à la température de réalisation de l'essai.

En outre, la méthode donne accès au volume des pores ouverts (V_{po}) et aux pourcentages de porosité (ouverte, totale et fermée) d'après les formules :

$$V_{po} (cm^3) = \frac{(m_{ia} - m_a)}{(\rho_{eau})}$$

$$P_o (\%) = \frac{(m_{ia} - m_a) \times \rho_{eau}}{(m_{ia} - m_{ie})}$$

$$P_{TOT} (\%) = \left[1 - \left[\frac{(m_a)}{(m_{ia} - m_{ie})} \times \frac{(\rho_{eau})}{(\rho_{théorique})} \right] \right] \times 100$$

$$P_f (\%) = P_{TOT} - P_o$$

2.2. Caractérisation microstructurale

2.2.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à caractériser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Cette technique permet le grossissement d'objets de taille micro ou nanométrique. Les grossissements caractéristiques sont de l'ordre de 10000 et peuvent atteindre plusieurs centaines de milliers, bien supérieurs à ceux obtenus en microscopie optique classique.

Pour l'observation de la morphologie des poudres et des céramiques élaborées, deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés : 1) MEB JEOL 840 A LGS et 2) ESEM-FEG XL 30 de FEI. Ce dernier outil permet d'observer des échantillons avec une excellente résolution, grâce à un canon à émission de champ de type Schottky et un détecteur d'électrons secondaires adapté à des enceintes séparées par des diaphragmes de très faible ouverture. Cette configuration permet de conserver un vide poussé au niveau du canon tout en autorisant dans la chambre objet un vide peu élevé (jusqu'à 10 torr), offrant une résolution ultime sous vide de 2 nm.

Les microscopes dits « environnementaux » sont particulièrement intéressants pour le travail à faible pression ou en mode hydraté, où l'utilisation des détecteurs classiques n'est plus admise. Cependant lors de notre travail, l'ESEM a été utilisé en mode classique dit « Haut-Vide », en vue d'avoir une très bonne résolution.

Les échantillons de céramiques utilisés lors de ce travail ont été recouverts d'un dépôt d'or de quelques nanomètres avant observation, permettant ainsi l'évacuation des charges lors des observations. Dans le cas de surfaces d'échantillons polis, la microstructure a été révélée par une attaque thermique. Dans le cas de faciés de rupture, les surfaces fracturées ont été observées directement.

Pour le polissage, les échantillons ont été enrobés dans de la résine à froid (marque Mercapex-KMU) puis ils ont été automatiquement polis sur des disques en SiC et des draps sur lesquels des suspensions diamantées ont été appliquées. Nous avons procédé à un polissage par étapes en utilisant les disques abrasifs en papier SiC (nommé ici les diamètres), puis les disques en tissu avec des suspensions à 9µm, 6µm, 3µm, et 1µm. La vitesse de polissage a été fixée à 150 t/min et la force à 1,5 N pendant un temps de plus au moins 3 min pour chaque étape. Après le polissage les échantillons ont été retirés thermiquement des enrobages, nettoyés à l'eau puis à l'alcool éthylique dans une cuve ultrasons. Avant le dépôt de la couche d'or, les surfaces de certains d'entre eux ont également été nettoyées à l'air propre comprimé.

L'examen des photos MEB, qui ont été prises pour des surfaces polies et attaquées thermiquement (à 1400°C pendant 10, 20, 30 ou 45 min pour les échantillons frittés à 1500, 1650, 1750 ou 1800°C respectivement) permet de définir les répartitions des tailles de grains fondées sur le nombre de particules. On a mesuré le diamètre le plus grand de chaque grain sur plusieurs photos (500 grains chacune).

2.2.2. Microscopie électronique en transmission (M.E.T)

La caractérisation de la microstructure a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à transmission, sur le microscope 200KV du laboratoire (modèle JEOL 200CX). Cet appareil nous a permis d'observer la nanostructure des matériaux frittés après caractérisation au fluage.

Préparation des lames minces

La mise en œuvre de M.E.T nécessite l'obtention d'objets spécifiques : les lames minces.

D'une manière générale, la préparation de lames minces de bonne qualité pour des matériaux céramiques est délicate, du fait de leurs grandes dureté et fragilité.

Les différentes étapes pour la préparation de nos lames minces ont été d'abord de découper, une barette (2x2,5 mm²), d'épaisseur entre 100 et 150 μm à l'aide d'une scie à fil diamantée (modèle Well 3023-4), qui permet de réaliser des coupes de précision sur tous les matériaux. Ensuite, on réalise un pré-amincissement mécanique de la lame ainsi obtenue à l'aide d'un appareil de meulage concave (Modèle Gatan 656). Ce dispositif permet de creuser une cuvette sur les deux faces de la lame ; le meulage est réalisé à l'aide d'une meule de diamètre 10 mm enduite avec la pâte diamantée 6μm. Ce dispositif a permis en quelques heures d'obtenir une lame mince d'épaisseur très faible (40 à 50 μm au centre de la lame) tout en conservant une bonne rigidité sur la périphérie. Puis on place la lame mince dans un appareil d'amincissement ionique (modèle Gatan 600). Dans cet appareil l'amincissement final est réalisé par bombardement ionique sous argon utilisant les deux canons à 4,2KV et à 0,5 mA pour chaque canon. Dans l'amincisseur ionique, la lame mince est toujours en rotation autour d'un axe centré par rapport à la lame, et perpendiculaire à son plan moyen. Après environ 15 heures d'amincissement ionique, on perce la lame mince. Les bords du trou constituent des zones minces observables au microscope électronique à transmission (épaisseurs de l'ordre de 100 nm).

2.3. Caractérisation mécanique

2.3.1. Mesure de la dureté et de la ténacité

La dureté d'un matériau peut être définie comme la résistance à des sollicitations mécaniques externes telles que la rayure, l'abrasion, l'indentation ou toute autre sollicitation permanente qui affecte sa surface.

L'essai de dureté Vickers a été utilisé au cours de cette étude. L'essai Vickers est un essai normalisé qui consiste à faire pénétrer dans la pièce à caractériser un indenteur en diamant sous forme de pyramide droite à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° sous une charge P, et à mesurer la diagonale moyenne «d» de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge.

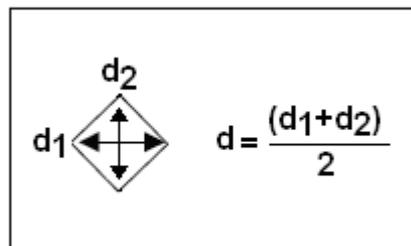


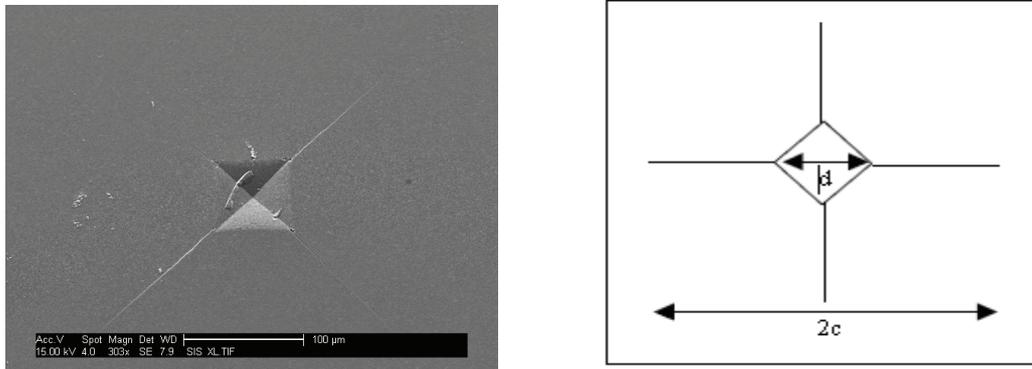
Figure 2-6 Indenteur Vickers FV-700 utilisé et diagonales de l'empreinte

La dureté Vickers ou Hv (par ses sigles en anglais « Hardness Vickers ») est calculée à partir de la formule suivante :

$$Hv = 1,854 \times \frac{P}{d^2}$$

Où P est la charge appliquée (en kgf) et d la moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte (en mm). L'appareil utilisé est un indenteur « Vickers Hardness Tester FV- 700 » doté d'une gamme de charge de 0,3 à 30 Kgf. Pour les mesures de dureté, la charge utilisée de 98,1 N (10 kgf) a été maintenue durant 10 secondes. Cinq indentations au minimum ont été effectuées pour chaque échantillon analysé.

L'analyse des fissures radiales engendrées lors de l'indentation Vickers permet aussi d'estimer la ténacité (K_{IC}) des céramiques. L'observation de l'empreinte montre généralement 4 fissures aux extrémités de celle-ci qui se propagent selon l'axe des diagonales (Figure2-7). Plusieurs modèles dans la littérature offrent la possibilité de remonter à la ténacité à partir de la longueur de ces fissures et des diagonales de l'empreinte Vickers.

*Figure 2-7 Fissures obtenues par indentation Vickers permettant le calcul de la ténacité*

Dans notre travail nous avons privilégié la formule d'Anstis et al. (ANSTIS 1981) qui implique la présence d'une fissure de type Median. Cette relation montre une dépendance de la charge appliquée (P en N) avec la longueur de fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte (c en m) et fait intervenir également la dureté (Hv en GPa) et le module d'élasticité (E en GPa) selon l'équation :

$$K_{IC} = A (E/H_v)^{1/2} (P/c^{3/2})$$

Dans ces formules nous avons introduit le module d'élasticité théorique de nos composites (α -alumine/5%vol α -SiC), déterminé par la loi de des mélanges, en prenant 390 GPa pour l'alumine et 450 GPa pour le SiC ($E = f_{Al_2O_3} E_{Al_2O_3} + f_{SiC} E_{SiC}$; avec $f_{Al_2O_3}$ et f_{SiC} les fractions volumiques de l'alumine et du carbure de silicium respectivement).

2.3.2. Comportement au fluage

On appelle fluage la déformation élastique et plastique dépendant du temps qui résulte de l'application d'une contrainte mécanique généralement à température élevée. Pratiquement, tous les matériaux perdent leur propriété de résister aux efforts appliqués quand la température augmente, et ce phénomène est d'autant plus prononcé que la température est plus élevée. Le fluage est donc un

phénomène activé thermiquement qui dépendra également de la durée d'exposition aux charges et températures élevées.

L'étude de la résistance au fluage des matériaux élaborés lors de cette étude a été menée par des essais de flexion à 3 ou 4 points sur une machine à bras de levier qui a été construite au laboratoire. La machine de fluage utilisée est munie d'une cellule de force de 500N de capacité maximale et possède des équipages en alumine dont les distances entre appuis sont de 28 et 14 mm (cas équipage à 4 points) ou de 15 mm (pour un équipage à 3 points). La température de travail maximale permise est de 1300°C. La figure 2-8 montre une vue générale de la machine de fluage et les caractéristiques des éprouvettes et des équipages utilisés.

Les expériences de fluage ont été réalisées sous charge et température constantes. Les échantillons ont été usinés de façon à obtenir des barrettes de dimensions 32 (18 mm) x 4 mm x 3 mm. La face à soumettre en tension a été polie à la pâte diamantée jusqu'à 3 µm et les arêtes chanfreinées à 45°C afin d'éliminer la partie de l'échantillon endommagée pendant la coupe et/ou la rectification.

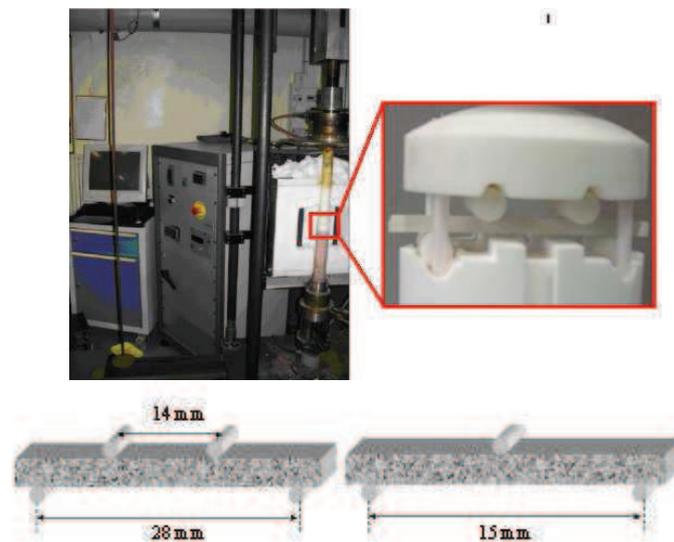


Figure 2-8 Dispositif de fluage et géométries utilisées lors des essais de fluage en flexion à 4 ou 3 points

L'échantillon a été chauffé à 300°C/h jusqu'à la température de consigne. Le temps de maintien à la température de consigne nécessaire à l'homogénéisation de la température et à la stabilisation des fluctuations de dimensions des différents éléments a été estimé à 1 h. Puis la charge a été appliquée par l'intermédiaire d'un support élévateur placé sous le plateau d'application de la charge. Deux thermocouples de température destinés à réguler le four et à vérifier la température au niveau de l'échantillon ont été utilisés. Lors de l'essai, la déflexion au centre de l'échantillon a été mesurée directement à l'aide d'un capteur de déplacement de résolution 1µm. Tout au long de la manipulation, les valeurs de la force appliquée, de la flèche de l'échantillon et de la température sont enregistrées en fonction du temps.

2.4. Procédés de dispersion et de mise en forme

2.4.1. Matières premières utilisées

La matrice : poudre d'alumine

En vue d'obtenir de nano-composites résistants au fluage, le développement d'une microstructure composée des grains d'alumine de taille micronique et de nanoparticules en tant que charge est recherchée (micro-nanocomposites). Nous avons donc utilisé une poudre micronique pour constituer la matrice, l'alumine CR1 de Baikowski. Cette alumine est une poudre cristallisée

majoritairement sous la forme alpha, de teneur très faible en MgO (<1 ppm). Les caractéristiques de cette matière première sont données dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 Caractéristiques de la poudre d'alumine CR1

Caractéristiques données par le fabricant	CR1 Baikowski
Surface spécifique (m ² /g)	3,3
Structure cristallographique	95% α -5% γ
d ₅₀ (μm) Sédigraphie/TEM	1,03/0,6
Taille MET des particules (μm)	0,6
Fe (ppm)	4
Na (ppm)	18
Si (ppm)	31
Ca (ppm)	2
K (ppm)	31
Mg, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn (ppm)	<1

La figure 2-9 montre la morphologie de la poudre CR1 au MEB. De cette observation il en résulte clairement que la poudre d'alumine présente une distribution assez large de la taille des particules et une certaine variabilité morphologique (particules sphériques, allongées ou en forme de plaquettes).

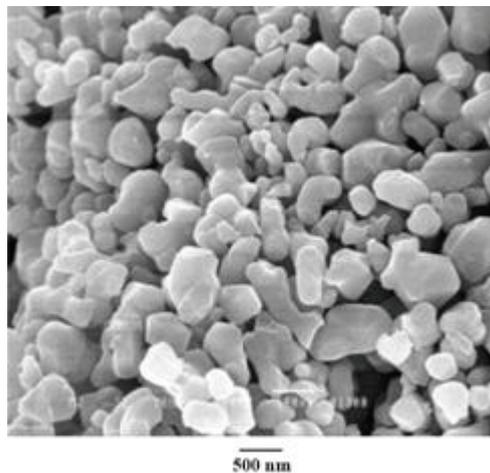


Figure 2-9 Micrographie MEB de la poudre CR1 analysée

Une analyse de la taille des grains à partir des images MEB a permis d'obtenir la distribution en nombre de la taille des particules montrée sur la figure 2-10. A partir de cette distribution le diamètre moyen des particules ou d₅₀ a été estimé à 500 nm et le d₉₀ à 800 nm, c'est-à-dire que la taille de 90% des particules se situe bien en dessous du 1 micron. Par rapport aux caractéristiques données par le fournisseur (Baikowski), la distribution obtenue et en particulier le diamètre moyen calculé s'approchent de la taille ultime des particules de 600 nm mesurée par microscopie en transmission (TEM).

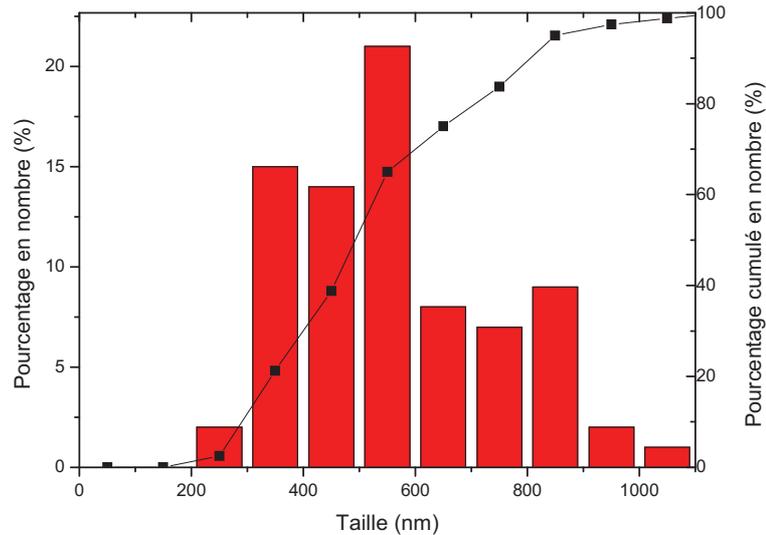


Figure 2-10 Distribution granulométrique en nombre déterminée par analyse d'image MEB de la poudre d'alumine CRI

Nanocharges : les poudres de SiC

Pour la réalisation des micro-nanocomposites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, deux poudres de SiC ont été utilisées au cours de cette étude : une poudre de taille sub-micronique de chez Starck ($d_{50}=450$ nm) et une autre de taille nanométrique de chez Marketech International ($d_{50} = 60$ nm).

Les caractéristiques de ces poudres d'après les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 Caractéristiques des poudres de SiC Starck et Marketech

Caractéristique	UF25 Starck	Marketech
Surface spécifique (m^2/g)	23-26	-
Structure cristallographique	α	α
d_{50} (μm)	0,45	0,06
C (wt%)	28,5-29,5	-
O (wt%)	<2,5	-
Al (wt%)	<0,04	-
Ca (wt%)	<0,01	-
Fe (wt%)	<0,05	-

La figure 2-11 montre que les poudres de carbure de silicium sont fortement agglomérées et confirment la plus grande finesse de la poudre Marketech (20-60nm) par rapport à la poudre Starck (300-450 nm).

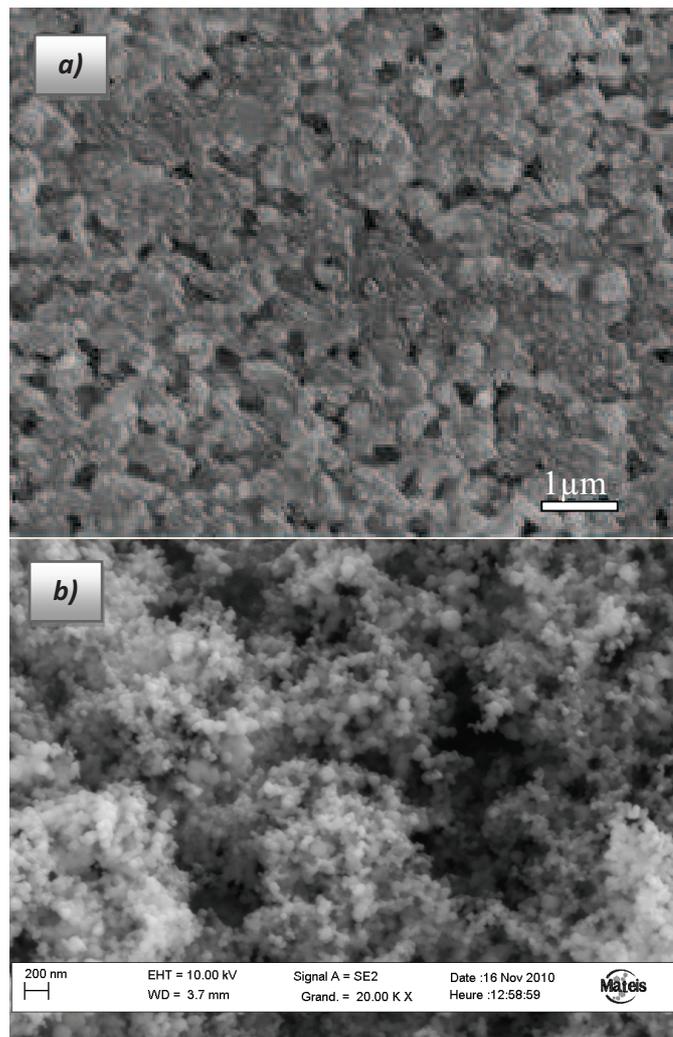


Figure 2-11 Morphologie des poudres SiC a) Starck et b) Marketech

2.4.2. Mise en suspension des poudres

Cette première étape du procédé d'élaboration des micro-nanocomposites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ doit permettre la désagglomération des poudres et l'incorporation du SiC de manière homogène dans la suspension d'alumine. Les paramètres optimaux de dispersion des poudres d'alumine et du SiC ont été déterminés à partir de la caractérisation de la rhéologie et de la granulométrie des suspensions dispersées selon différentes conditions (quantité de dispersant, tenue en matière sèche, pH de la dispersion, temps du traitement, etc),

La dispersion des poudres d'alumine et de carbure de silicium a été effectuée dans de l'eau déminéralisée en présence d'un dispersant anionique de nom commercial Darvan C (polyméthacrylate d'ammonium dilué à 25%wt) et par la méthode dite « ball-milling » en anglais. En français cette méthode de dispersion est connue sous le nom de broyage à boulets ou tourne jarre.

Les suspensions ont été dispersées en suivant la procédure montrée sur la figure 2-12. Des billes d'alumine de 2 mm de diamètre ont été employées afin d'éviter la contamination de la barbotine par des débris provenant de l'usure inévitable des billes. Un rapport massique billes/poudre=1 a été choisi.

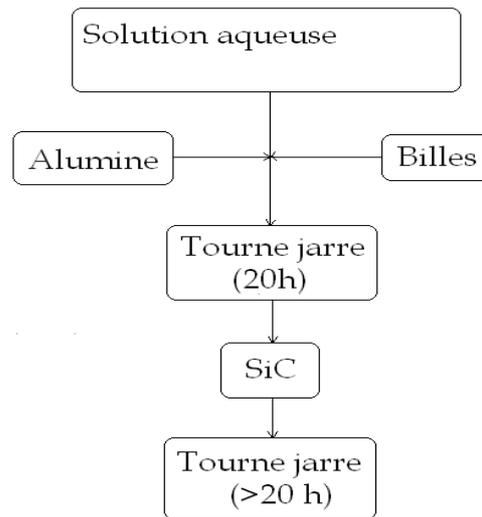


Figure 2-12 Procédure de dispersion suivie pour la préparation des barbotines

2.4.3. Mise en forme des poudres

La mise en forme d'une céramique fait référence à la transformation suivie par le matériau sous forme de poudre ou barbotine vers un produit ayant une géométrie particulière. Ce produit constitué par des particules « mises en forme » est couramment appelé corps « cru » puisque à ce stade de l'élaboration, aucun traitement thermique de frittage n'a été appliqué. Le choix de la technique de mise en forme conditionne l'état initial des matières premières. Les voies de mise en forme dites « sèches », comme par exemple le pressage, utilisent généralement des poudres alors que les voies dites « liquides », comme par exemple le coulage en barbotine, utilisent impérativement des barbotines ou des suspensions céramiques. Lors de ce travail de thèse, les voies de mise en forme par coulage en barbotine et par pressage ont été utilisées.

2.4.3.1. Coulage en barbotine

Le coulage en barbotine est une technique de mise en forme très ancienne qui met à profit les propriétés absorbantes d'un moule poreux dans le but d'éliminer une partie du liquide de la barbotine. Les particules en suspension sont ainsi arrêtées sur les parois poreuses et forment un dépôt continu et homogène (le cru) qui reproduit la forme du moule. Pour mettre en forme une céramique par la méthode de coulage en barbotine, il est préférable de réaliser des suspensions avec la plus faible quantité de liquide (taux de matière sèche élevé) tout en assurant une bonne coulabilité (faible viscosité). Dans un premier temps, le corps obtenu sur les parois du moule est séché sur celles-ci jusqu'à atteindre un retrait suffisant lui permettant un démoulage facile. Les moules sont le plus souvent élaborés en plâtre mais lors de ce travail de thèse nous avons utilisé des moules poreux en alumine pour limiter la contamination des crus par le calcium (la présence de calcium peut causer une croissance anormale des grains d'alumine durant le stade de frittage).

Pour le coulage, une fois le procédé de dispersion terminé et afin d'enlever les billes d'alumine, les barbotines ont été filtrées sur un tamis épais puis dégazées pendant quelques minutes sous une cloche à vide (le dégazage permet d'enlever l'air emprisonné dans les barbotines lors de la dispersion au tourne jarre). Un dispositif formé par une plaque en PVC percée de trous de forme cylindrique ($d=20\text{mm}$ et $h=10\text{mm}$) ou de forme rectangulaire ($70\text{mm} \times 35\text{mm} \times 15\text{mm}$) placée sur une autre plaque en alumine poreuse a été employé pour obtenir des crus cylindriques. Le séchage des crus a été réalisé à l'air (48h) puis à l'étuve à 50°C (24h). La méthode géométrique a été appliquée sur ces crus secs afin de déterminer la densité à cru. Les crus céramiques élaborés par coulage en barbotine ont été utilisés pour le frittage conventionnel ou classique des micro-nanocomposites alumine-SiC et pour l'étude de l'influence de la mise en forme sur quelques échantillons frittés par SPS.

2.4.3.2. *Pressage*

Pour l'obtention des poudres destinées à la mise en forme par pressage, les barbotines d'alumine-SiC préparées selon la procédure de la figure 2-12 ont été séchées. La mise en forme par pressage des micro-nanocomposites alumine-SiC a été réalisée lors du frittage sous charge (SPS ou HP) directement.

Deux différentes voies de séchage des suspensions après dispersion ont été implémentées :

- i) Séchage des barbotines à l'étuve à 110°C pendant 24 h pour obtenir un massif très poreux qui sera broyé puis tamisé avant frittage. Par cette méthode, l'eau est éliminée par simple évaporation. Une séparation des particules de SiC (grisâtres) et d'alumine (blanches) a été observée lors du séchage (phénomène de démixtion ou de ségrégation).
- ii) Séchage par coulage en barbotine qui sert ici à l'obtention des crus séchés à l'air et broyés afin d'obtenir la poudre. Cette technique permet l'absorption de l'eau par le moule en alumine et limite le phénomène de ségrégation des particules de SiC et d'alumine obtenu avec le séchage par évaporation.

2.5. *Procédés de frittage*

Etape préliminaire: le déliantage

Les crus d'alumine-SiC obtenus après coulage ou les poudres sèches obtenues par broyage et tamisage des barbotines contiennent un produit organique qui est le Darvan C (dispersant). Pour éliminer les produits organiques (dispersants, additifs, liants...) avant le procédé de frittage, une étape dite de déliantage thermique est nécessaire. L'objectif recherché par le déliantage est d'éliminer au maximum tous les composants organiques présents dans le cru céramique dans le minimum de temps et sans provoquer le moindre défaut ou des résidus carbonés. Les paramètres du déliantage dépendent de la nature de l'organique à éliminer et du type de matériaux utilisé (dans notre cas un mélange d'alumine et du SiC). Le déliantage thermique est souvent une étape très consommatrice d'énergie et de temps car une montée en température trop rapide peut entraîner la création de défauts (par exemple de fissures). Si la montée est lente (généralement réalisée entre 0,1 et 1°C/min), la porosité peut s'ouvrir progressivement depuis la surface afin que les composés organiques qui se trouvent au centre de la pièce puissent aussi être pyrolysés.

Le déliantage de tous les échantillons élaborés pendant ce travail de thèse a été réalisé sous air dans un four équipé d'un dispositif d'extraction des gaz brûlés. Le cycle de température utilisé est le suivant :

- Vitesse de montée en température : 1°C/min
- Température du palier : 600°C
- Durée du palier : 1h
- Descente en température: 5°C/min

Après déliantage, la poudre est tamisée jusqu'au 100µm avant d'être pressée par HP ou SPS.

2.5.1. *Frittage par pressage à chaud*

Le frittage sous charge ou pressage à chaud (HP=hot-pressing) permet l'élévation de la température de l'échantillon combinée à l'application d'une pression uniaxiale. Les essais de pressage à chaud ont été réalisés dans un four de pressage à chaud STEIN HEURTEY type GOLIATH avec résistance en graphite.

Ce four permet deux types de fonctionnement : sous vide secondaire (particulièrement utilisé dans la première partie du cycle thermique pour le dégazage poussé des échantillons et de l'isolant du four), et sous balayage de gaz neutre (azote, argon ou hélium avec la possibilité de régulation de la pression à une valeur fixe située entre 10 mbar et 950 mbar absolus et contrôlée par l'ouverture et fermeture de vannes d'alimentation et de purge). La configuration du four ne permet pas de travailler sans balayage, ni en vide primaire. Le four est conçu avec un asservissement en charge mécanique qui permet de maintenir l'application de pression constante tout au long du retrait de l'échantillon. Lors du cycle thermomécanique de frittage, trois capteurs permettent d'enregistrer :

- la température du four à partir de 1000°C (mesurée à l'aide d'un pyromètre optique)
- le niveau du vide secondaire (ce qui permet de détecter d'éventuels dégazages de l'échantillon)
- le déplacement du piston (utilisé dans le calcul du retrait suivi par la pièce lors du frittage).

Le contrôle de la température et le pilotage de l'appareil sont réalisés à partir d'un thermocouple tungstène-rhénium 5-26% (W5Re/W26Re) situé près du résistor et qui donne des renseignements sur la température réelle à la surface de l'outillage. Le suivi des températures annoncées par le thermocouple et par le pyromètre optique permet d'évaluer le décalage des températures au cours du temps, c'est-à-dire le vieillissement du thermocouple. Lorsque le thermocouple W-Re est neuf, il n'y a pas de décalage de températures entre les deux systèmes de mesure. Dans les cycles thermiques réalisés, cette dérive de température du thermocouple a été prise en compte et évaluée à 1°C/cycle.

Pour le frittage sous charge des composites d'alumine-SiC, le mélange de poudre est placé directement dans une matrice cylindrique en graphite, comportant deux pistons mobiles chargés de transmettre la pression. Afin d'éviter la détérioration de la matrice, l'intérieur de la matrice est recouvert par des feuilles de graphite souple (PAPYEX®). Avant le démarrage du cycle, une légère compression est appliquée afin de bien fixer la matrice dans la presse. Par la suite, le balayage d'argon sous une pression de 40 mbar débute et la charge mécanique est appliquée progressivement et en parallèle avec la montée en température (10°C/min) jusqu'à atteindre les consignes en pression et température. L'échantillon est soumis à la pression de travail pendant le temps du palier isotherme. Le refroidissement est ensuite effectué sous atmosphère d'argon en relâchant progressivement la charge mécanique jusqu'à atteindre 50°C puis sans charge jusqu'à la température ambiante. Les échantillons d'alumine-SiC ainsi frittés ont une forme cylindrique (pastilles de diamètre 20 ou 37 mm et d'épaisseur de 2 ou 5,5 mm).

2.5.2. Frittage naturel

Les essais de frittage naturel ont été effectués dans le même four presse (STEIN HEURTEY type GOLIATH) pour pouvoir profiter de la même atmosphère (balayage d'argon à 40 mbar) lors du frittage conventionnel. Le travail sous atmosphère contrôlée est essentiel pour s'affranchir de l'oxydation du SiC présente dans les composites. Pour le frittage naturel, les cycles thermiques ont été réalisés en utilisant la vitesse de montée en température employée pour le pressage à (10°C/min) mais à des températures plus élevées.

2.5.3. Frittage SPS

La plus grande partie de ce travail a été consacrée à l'étude du frittage des micro-nanocomposites d'alumine-SiC par la méthode SPS (Spark Plasma Sintering). Les opérations de frittage ont été effectuées sur une machine FCT HPD21 system GmbH disponible au laboratoire. Le principe est similaire au pressage à chaud. Les poudres sont introduites dans une enceinte (matrice+piston) en graphite et une pression uniaxiale est appliquée à travers les pistons. Ces enceintes sont introduites dans une chambre (figure 2-13) qui permet de réaliser le frittage sous vide (pouvant aller jusqu'à 6.10^{-3} Pa), mais il peut l'être également sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) voire sous atmosphère oxydante (dans ce dernier cas les chemises en graphite sont à proscrire au-delà de quelques centaines de degrés Celsius). Il est également d'usage, pour le frittage des céramiques à haute températures, de placer une feuille de graphite sur la paroi interne de la matrice, de part et d'autre de la poudre, pour éviter tout contact entre la poudre et l'enceinte. Cela permettra, d'une part, d'éviter toute réaction entre la matrice et le matériau et, d'autre part, de faciliter le démoulage de la pièce. La durée de vie de l'enceinte s'en verra significativement augmentée.

La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash ou SPS réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon.

La température est contrôlée par un pyromètre à visée optique, placé verticalement par rapport à l'échantillon, qui prend la température à la surface de l'échantillon (loin de 4 mm), entouré de payex, voire par un pyromètre placé horizontalement qui mesure la température sur le bord de l'échantillon (2 mm).



Figure 2-13 Description du dispositif SPS

Chapitre

3

Elaboration des nanocomposites alumine/5vol% SiC

Ce chapitre sera divisé en deux parties :

- 1) La première partie sera consacrée à l'étude des conditions de dispersion et de mise en forme des poudres d'alumine et du SiC utilisées. L'optimisation de la dispersion des poudres semble être primordiale dans l'obtention des micro-nanocomposites d'alumine/SiC exempts de défauts. Dans ce contexte, des mesures rhéologiques, de potentiel zêta et de la granulométrie ont été mises en œuvre afin de caractériser l'état de dispersion des barbotines. Ce sont ces diverses techniques et les résultats obtenus que nous détaillerons dans cette première partie.
- 2) Dans une deuxième partie, nous abordons les différentes techniques de frittage utilisées dans l'élaboration des micro-nanocomposites d'alumine/SiC : le frittage naturel (FN), le Spark Plasma Sintering (SPS) et le pressage à chaud (HP). Dans notre étude nous avons tout d'abord étudié brièvement l'élaboration des micro-nanocomposites alumine-SiC par une technique traditionnelle (coulage en barbotine suivi d'un frittage naturel) afin de démontrer les limites de cette technique. Ensuite, compte-tenu des difficultés inhérentes à l'élaboration des micro-nanocomposites exempts de défauts par cette technique nous avons utilisé la technique de frittage SPS. L'influence des différents paramètres de frittage SPS (température, vitesse de chauffe et pression), de la dispersion et de la mise en forme sur la densification et la microstructure des échantillons obtenus sera ici présentée. Enfin, quelques essais de frittage par pressage à chaud (HP) ont été réalisés afin de comparer les potentialités des deux techniques de frittage sous charge (HP et SPS) dans l'obtention des micro-nanocomposites.

3.1. Etude de la dispersion des poudres

Lors de la mise en suspension d'une poudre, des forces de répulsions (coulombiennes, d'accélération, de cisaillement) ainsi que des forces d'attraction de type Van der Waal ou même des liaisons chimiques se développent entre les particules. L'obtention d'un système homogène, défloculé et stable des particules élémentaires dans le milieu suspensif est assurée lorsque les forces de répulsions sont supérieures à celles d'attraction. Afin d'améliorer la dispersion d'une poudre, il faut alors limiter les contacts et les collisions entre les particules individuelles présentes en suspension. En outre, lorsque les particules forment des agrégats qui ne peuvent pas être brisés par simple agitation mécanique (liaisons entre particules fortes), l'application d'un traitement de dispersion mécanique est nécessaire. La dispersion d'une poudre céramique suivant une approche en voie humide peut être réalisée de la manière suivante :

-soit en modifiant les propriétés électriques superficielles des particules de manière à favoriser les répulsions électrostatiques (en modifiant par exemple le pH de la dispersion) ;

-soit en changeant la distance minimale d'approche entre les particules par adsorption à la surface de celles-ci des molécules de polymères (ajout d'un dispersant), de sorte qu'il y ait répulsion stérique ;

-soit en utilisant une technique de dispersion mécanique (par exemple par broyage au tourne jarre) afin de conférer au système de poudre des contraintes de cisaillement (contacts entre les médias de broyage et entre ceux-ci et la jarre). Les techniques de dispersion mécanique réduisent la taille des particules par destruction des liaisons entre celles-ci (agrégats et agglomérats) ou par réduction de la taille de la particule élémentaire (phénomène plus énergétique).

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation conjointe de ces trois approches de dispersion (électrique, stérique et mécanique) a permis l'élaboration des dispersions homogènes et stables des poudres d'alumine (submicronique) et de carbure de silicium (nanométrique) dans l'eau.

3.1.1. Détermination du point isoélectrique

Les mesures de potentiel zêta effectuées pour chaque matière première (poudres d'alumine et du SiC) permettent d'avoir une idée sur la stabilité des barbotines. Plus précisément, le pH optimal pour obtenir une dispersion stable peut être estimé à partir de ces mesures.

En effet, le potentiel zêta permet de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule en fonction du pH de son environnement. Plus ce potentiel sera grand et de même signe pour les différentes particules dans la barbotine, plus la répulsion électrostatique sera grande et par conséquent la suspension sera stable et bien dispersée. Il est communément accepté que pour obtenir des suspensions stables et bien dispersées au moins une valeur absolue du potentiel zêta de l'ordre de 30 mV est requise. Par contre la déstabilisation sera maximale proche du point isoélectrique (PIE) qui correspond à la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta s'annule et les particules flocculent par manque de répulsion électrostatique.

La figure 3-1 montre l'évolution du potentiel zêta de l'alumine CR1 et des poudres de SiC Starck et Marketech en fonction du pH.

Pour l'alumine CR1, on trouve que le PIE est situé vers un pH proche de 8. De plus, des valeurs élevées du potentiel zêta sont obtenus aux pH acides ou basiques ($>30\text{mV}$ pour un pH entre 4 et 6 ou $<-30\text{ mV}$ au-delà de 9,5) laissant penser à la possibilité d'une dispersion purement électrostatique de cette poudre.

Pour la poudre de SiC Starck (450 nm), le PIE est situé vers un pH de 3,2 et celui du SiC Marketech (60 nm) vers 5,3. Pour les deux poudres de SiC utilisées lors de cette étude, la charge de surface développée est $<-30\text{ mV}$ pour des valeurs de pH supérieures à 5,5 (SiC Starck) ou 6,5 (SiC Marketech). Ces résultats montrent qu'en absence de dispersants, les systèmes de poudre binaires (alumine-SiC) pourraient être dispersés à des pH basiques ($\text{pH}>9,5$).

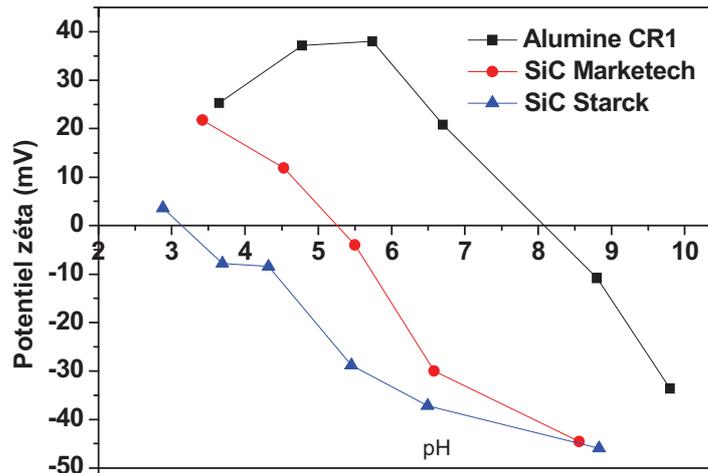


Figure 3-1 Potentiel zêta de l'alumine CR1 et des SiC Marketech et Starck

Il convient de noter ici que pour la réalisation des mesures de potentiel zêta avec l'appareillage utilisé, la concentration des suspensions utilisées pour la mesure est très faible. On peut donc s'attendre à un comportement différent dans les barbotines où la concentration des solides en suspension est très forte (généralement >50% en masse). Pour cette raison la valeur du potentiel zêta de l'alumine CR1 (constituant principal des barbotines alumine-SiC) obtenue par des mesures d'électrophorèse a été confirmée par des mesures de viscosité dans les conditions réelles de dispersion (50% en masse de matière sèche).

Les mesures de viscosité ont été réalisées sur des barbotines préparées avec une concentration en poudre d'alumine CR1 de 50 % en masse et après broyage de 48h au tourne-jarre pour se rapprocher au plus des conditions de préparation des barbotines alumine-5% vol SiC. Sur la figure 3-2, on représente la variation de la viscosité apparente de ces barbotines en fonction du pH pour une vitesse de cisaillement de 300 s^{-1} . La viscosité atteint un maximum vers un pH égal à 9, valeur proche de celle du PIE obtenue par les mesures de potentiel zêta (PIE=8). Pour des valeurs de pH inférieures et supérieures à 9, la viscosité des barbotines diminue, indiquant que les barbotines deviennent de plus en plus bien dispersées ; ce sont les domaines de stabilité au milieu acide ou basique déterminés également par les mesures du potentiel zêta. D'après ces résultats, on peut alors attribuer cette valeur de pH de 9 au vrai PIE de la suspension d'alumine CR1 concentrée à 50% en masse de matière sèche. En effet, une viscosité élevée se traduit souvent par une floculation des particules et par conséquent le pH au maximum de viscosité peut être assimilé à celui du PIE de la poudre dispersée (SINGH 2007).

La valeur du pH du PIE trouvée par les mesures du potentiel zêta et de viscosité est décalée d'une unité. Cependant, comme lors de notre étude les micro-nanocomposites d'alumine-SiC sont élaborés à partir des barbotines concentrées à 50% en masse, la valeur du PIE=9 obtenue par viscosimétrie nous semble plus pertinente. De plus, cette valeur se rapproche de celles trouvées dans la littérature pour des poudres d'alumine (9,2 ou 9,14)(WILLIAMS 1992; SINGH 2004). Ces résultats nous indiquent qu'en absence de dispersant il faudra disperser l'alumine CR1 à un pH loin de 9 pour être dans des meilleures conditions de dispersion. Dans ce cas, la meilleure dispersion purement électrostatique des barbotines d'alumine CR1 sera uniquement atteinte dans des milieux très basiques ($\text{pH} > 12,5$) ou acides ($2 < \text{pH} < 5$).

Pour des raisons économiques et de disponibilité, nous n'avons pas réalisé les mesures de viscosité en milieu concentré pour des suspensions de SiC à différents pH (par exemple, le prix de 1 g de SiC Marketech s'élève à 100 \$). Les valeurs obtenues par les mesures de potentiel zêta ne doivent pas trop s'éloigner de celles à mesurer au moyen de la viscosité des suspensions concentrées puisque dans les barbotines réelles nous n'utilisons que 5% en vol du SiC dilué à 50%. D'autre part, les PIE trouvés par

les mesures de potentiel zêta sur les poudres de SiC se situent dans le domaine de pH acide (3,0 et 6,5) ce qui est déjà été observé par plusieurs auteurs (WANG 1998; DURAN 2007; SINGH 2007).

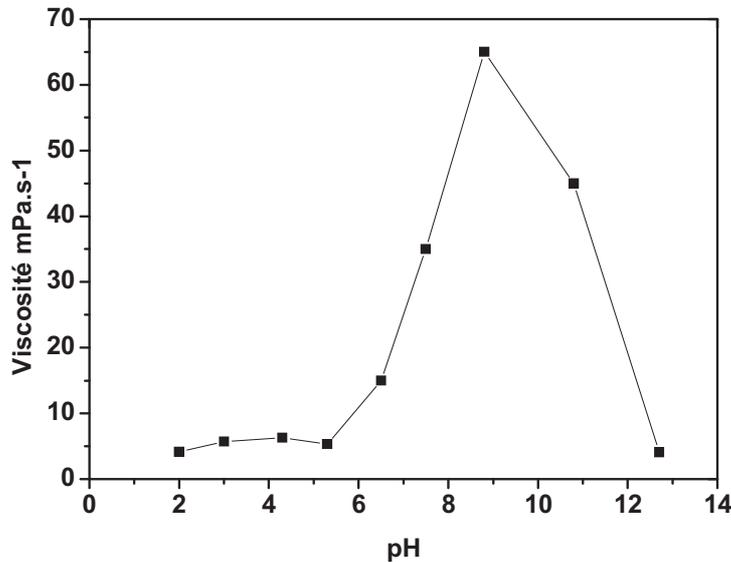


Figure 3-2 Variation de la viscosité en fonction du pH des suspensions d'alumine CR1 à 50%wt en matière sèche en présence de 0,2 %vol du Darvan C

3.1.2. Rôle de l'ajout d'un dispersant

Un problème essentiel de la stabilisation électrostatique parvient lorsqu'il y a plusieurs constituants dans la suspension car c'est difficile de trouver un intervalle de pH où les deux poudres développent des charges du même signe et importantes afin d'éviter la défloculation. Pour stabiliser les suspensions à plusieurs constituants ou contenant des particules très fines un dispersant est souvent ajouté à la suspension (CESARANO III 1988).

Les dispersants (polymère anionique ou cationique, polyélectrolyte ou copolymère) s'adsorbent à la surface des particules et à cause de l'encombrement de l'espace inter-particulaire, stabilisent ainsi les particules (effet stérique). En plus, la charge associée parfois aux dispersants influencera également les forces électrostatiques en augmentant la charge de surface. Lorsqu'il y a à la fois une action électrostatique et stérique, on peut dire qu'il sert d'agent de répulsion électrostérique.

Bien qu'il existe un grand nombre de molécules organiques utilisées comme dispersants, lors de notre travail de thèse nous avons choisi d'utiliser un polymétacrylate d'ammonium (PMA-A) de nom commercial « Darvan C ». Ce dispersant est couramment utilisé dans la dispersion des poudres d'alumine et du SiC (CESARANO III 1988; PREMACHANDRAN 1994; PETTERSON 2000; SINGH 2004; SINGH 2005). La formule chimique de ce polymère et sa réaction de dissociation sont représentées sur la figure suivante :

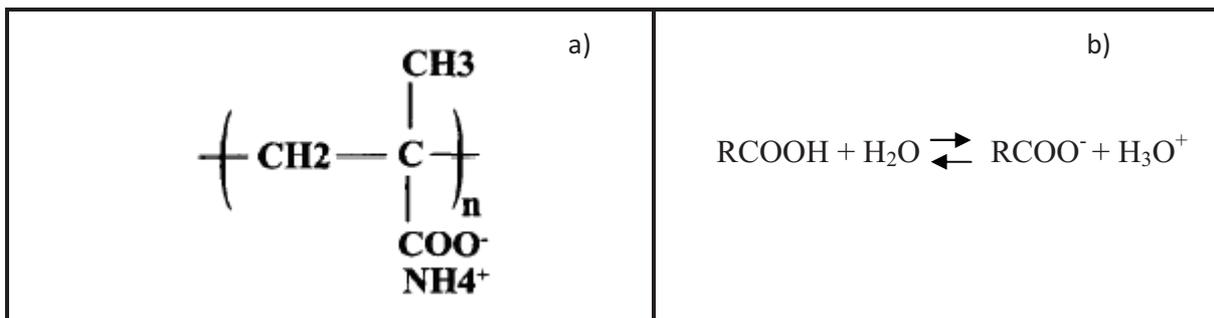


Figure 3-3 a) Formule chimique et b) réaction de dissociation du PMA-A ; R : chaîne du polymère

Quand le Darvan C est ajouté à une suspension aqueuse, la partie organique du dispersant (RCOO^-) peut s'adsorber sur la surface des particules et conduit à une répulsion stérique. La dissociation du polymère donne une barrière électrostatique supplémentaire puisque les groupes carboxyles chargés négativement restent libres tout au long de la chaîne du polymère. Le Darvan C conduit généralement à une bonne dispersion des particules par stabilisation à la fois stérique et électrique (CESARANO III 1988).

Selon les conditions de dispersion (particulièrement le pH), la fraction des groupes carboxyles dissociés et non dissociés du Darvan C varie. En effet, la charge de surface du polymère change de neutre vers des valeurs fortement négatives quand la fraction dissociée (α) augmente de 0 à 1. (CESARANO III 1988; TIMMS 2002). La fraction dissociée du polymère augmente avec le pH pour s'approcher de 1 (dissociation complète) pour des $\text{pH} \geq 8,5$. (CESARANO III 1988).

3.1.2.1. Effet du Darvan C dans la stabilisation des barbotines d'alumine/SiC à pH basique

Dans le cas du Darvan C, comme la fraction des fonctions carboxyles dissociés est proche de 1 pour des valeurs de pH élevés ($\geq 8,5$), l'étude de son influence sur la dispersion des suspensions d'alumine/SiC a été conduite à pH 9 et 11.

La figure 3-4 rend compte des différentes distributions de taille des particules en fonction du pH pour les suspensions d'alumine-5vol% SiC (Starck), en présence de 0,2wt% de Darvan C et après 48 h de dispersion au tourne jarre. Il apparaît clairement que la suspension préparée à pH=9 (pH obtenu après ajout de Darvan C, sans adjonction d'aucune base) présente une distribution de taille des particules plus fine en comparaison avec l'échantillon dispersé à pH=11 (avec adjonction de base). Ceci montre que le Darvan C a un effet de dispersion plus efficace à pH=9 qu'à pH=11.

Ceci peut être attribué à deux raisons principales:

- 1) Soit à une diminution dans l'adsorption du polyelectrolyte à des pH très basiques à cause du nombre élevé de charges négatives présentes à la surface des particules. En effet, il a été montré que les surfaces fortement négatives empêchent l'adsorption des groupes carboxyles dissociés (COO^-) à la surface des particules d'alumine ou du SiC, même à partir des $\text{pH} > \text{PIE}$ (CESARANO III 1988; BAKLOUTI 1997; SINGH 2007). Dans le cas des dispersants anioniques comme le Darvan C, leur adsorption est toujours contrôlée par la minorité des sites de surface positifs, même si la charge globale de la particule est négative (CESARANO III 1988).
- 2) Soit au fait qu'à pH plus basique et selon la théorie DLVO, la force ionique doit s'accroître dû à l'addition des sels. Ceci contribue à diminuer l'épaisseur de la double couche ionique et par conséquent la stabilisation.

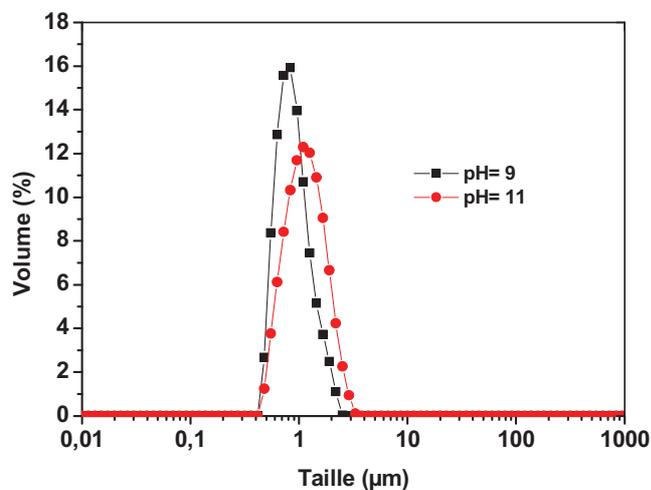


Figure 3-4 Répartition granulométrique de la poudre d'alumine dispersée à deux pH, pH=9 et à pH=11 (SiC Starck)

Sur la figure 3-5, les différents états d'adsorption d'un polyélectrolyte sur la surface des particules sont représentés en fonction du pH (SINGH 2007). On observe qu'à pH faible (3-4) et dû à la faible fraction de polyélectrolyte dissocié, les fonctions carboxyles s'adsorbent à la surface des particules sous forme de boucles (loops). Par conséquent, une grande quantité de dispersant est nécessaire pour former une monocouche saturée assurant la dispersion des particules. Alors qu'à pH plus élevé entre 6 et 9, la fraction dissociée est importante et le polyélectrolyte s'adsorbe sous forme étendue dans la solution, tout en couvrant une grande partie de la surface des particules. De cette façon, les particules en dispersion se situent loin les unes des autres et sont bien dispersées. Finalement, pour des pH très basiques, l'adsorption du polyélectrolyte sera quasiment impossible, ce qui aboutit à la floculation de la suspension. (CESARANO III 1988; TJIPANGANDJARA 1990; SINGH 2005).

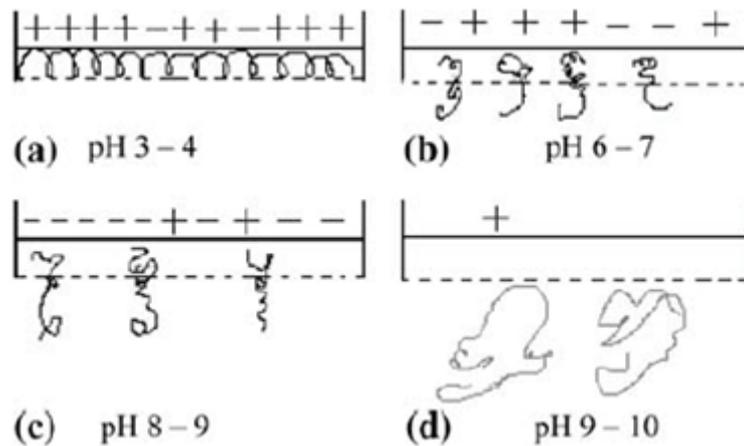


Figure 3-5 Les différents états d'adsorption du polyelectrolyte à la surface des particules à différents pH

3.1.2.2. Déplacement du PIE

Nous avons étudié le comportement du PIE avec l'ajout de Darvan C uniquement dans le cas de l'alumine (constituant principal des barbotines alumine-SiC). Les courbes de la figure 3-6 montrent l'évolution de la viscosité d'une suspension d'alumine en fonction du pH, en absence ou en présence de 0,2 %vol du Darvan C. Elles révèlent le déplacement du PIE de la barbotine vers un pH acide (de 9 à 5,5) avec l'adjonction du dispersant.

Le déplacement du PIE vers les pH acides avec l'ajout d'un dispersant a déjà été renseigné dans la littérature (BAKLOUTI 1997; TIMMS 2002; SINGH 2004; DURAN 2007). Dans le cas des suspensions d'alumine, certains auteurs (SINGH 2004) ont trouvé des déplacements de la valeur du pH_{PIE} cohérents avec nos résultats (de 9,14 à 5,65 en présence de dispersant). La diminution de la valeur du PIE avec l'ajout du Darvan C est liée à son adsorption, laquelle confère aux particules une charge plus négative (BRISCOE 1998). La surface devenue plus négative nécessite donc un plus grand nombre d'ions H^+ pour neutraliser la charge de surface. Par conséquent, le PIE est déplacé vers les pH acides (TIMMS 2002; SINGH 2004). De même, Duran montre qu'à partir d'une certaine quantité de dispersant ajoutée, le PIE ne se déplace plus car à un pH très faible la dissociation du polyélectrolyte sera insignifiante (DURAN 2007).

Pour les mêmes raisons d'ordre économique et de disponibilité des poudres de SiC, l'influence de l'ajout du Darvan C sur le PIE du SiC n'a pas été étudié. Néanmoins nous attendons une amélioration de la dispersion du SiC avec le broyage, en présence du Darvan C (TIMMS 2002). L'interaction des particules du SiC avec le PMA-A ou des polyélectrolytes de même type (PAA-A) a été étudié par plusieurs auteurs (PREMACHANDRAN 1994; DURAN 2007; SINGH 2007). Comme dans le cas de l'alumine, le PIE du SiC est déplacé vers les pH plus acides. Dans notre cas, l'adsorption du Darvan C sur les particules de SiC déplacera le PIE de celles-ci vers des valeurs de pH inférieures à 3,2 (SiC Starck) ou 5,3 (SiC Marketch).

Compte tenu des résultats obtenus dans les essais de dispersion des barbotines alumine/SiC et d'alumine seule, nous avons fixé la valeur du pH de dispersion à 9. Cette valeur de 9 en présence du

Darvan C assure une dispersion à un pH loin du PIE des poudres (5,5 pour l'alumine et bien inférieur à 3,2 ou 5,3 pour les poudres de SiC).

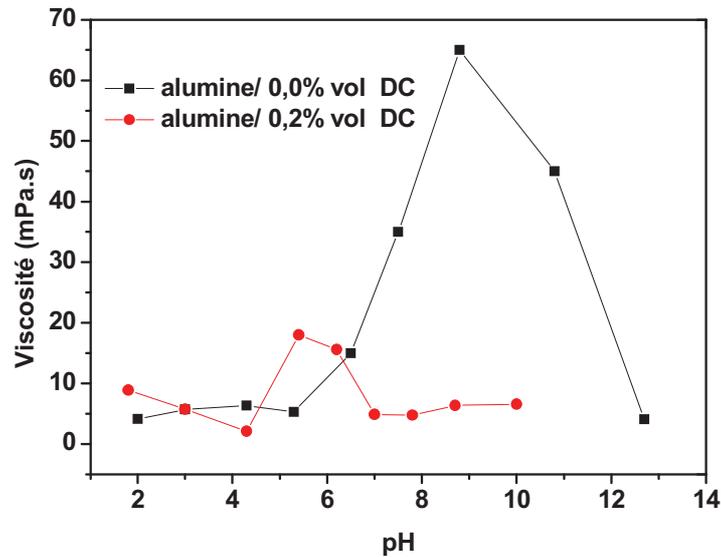


Figure 3-6 Variation de la viscosité des suspensions d'alumine, dispersés en présence ou en absence de Darvan C, en fonction du pH

3.1.2.3. Optimisation des conditions de dispersion

Lors de la préparation des barbotines par une méthode en voie liquide type « tourne jarre », plusieurs paramètres doivent être optimisés. Lors de notre étude seulement les paramètres les plus critiques ont été considérés, à savoir : la quantité de dispersant et le taux de matière sèche, pour une procédure de dispersion unique : 23 h de dispersion de l'alumine seule avant ajout du SiC puis une dispersion supplémentaire pendant 25 h (temps total du traitement au tourne jarre 48 h).

3.1.2.3.1. Quantité du dispersant

Afin de déterminer la quantité optimale de Darvan C, des mesures de viscosité ont été effectuées sur des barbotines à 50 %wt en matière sèche et 5 %vol du SiC (Starck ou Marketech) contenant différentes quantités de dispersant (exprimées en %vol). Les barbotines ont été homogénéisées pendant 48h (23h avant ajout du SiC+25h après ajout du SiC) au tourne jarre.

La figure 3-7 montre l'évolution de la viscosité des barbotines d'alumine-SiC Starck en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en Darvan C. On constate que le taux du Darvan C a une influence directe sur la viscosité. Une analyse de ces courbes conduit à trois observations :

- Le minimum de viscosité est obtenu avec 0,2 %vol de Darvan C et le maximum avec 0,06%vol.

- Au-delà de 0,2%vol du Darvan C (0,5 et 1), une augmentation de la viscosité est constatée, ce qui confirme bien l'existence d'une quantité optimale de dispersant (CESARANO III 1988; BRISCOE 1998; WANG 2005; SINGH 2007).

- Pour des quantités comprises entre 0,2 et 1%vol du Darvan C, les barbotines montrent un comportement proche du quasi newtonien (la viscosité est indépendante du taux de cisaillement). Dans le cas de 0,06%vol de Darvan C, le comportement de la barbotine est plus rhéofluidifiant (la viscosité diminue quand la vitesse de sollicitation augmente).

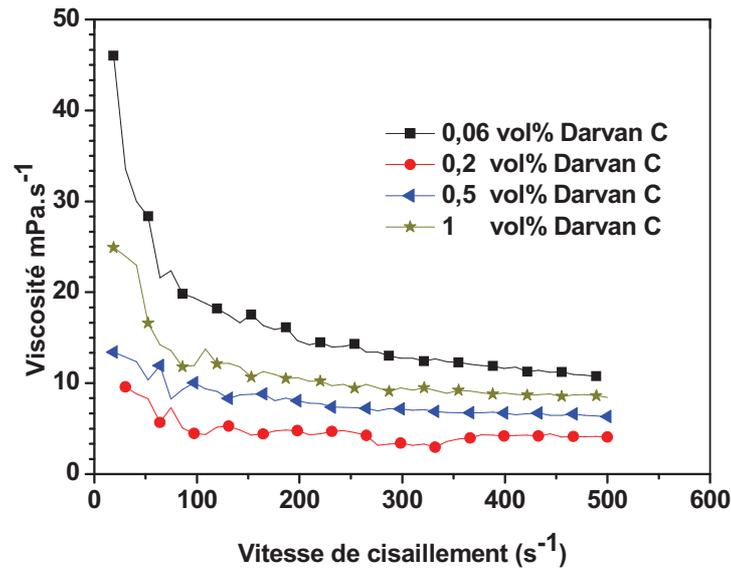


Figure 3-7 Evolution de la viscosité des suspensions d'alumine-SiC à 50 wt% en matière sèche pour différents taux de Darvan C (SiC Starck)

La figure 3-8 représente l'évolution de la viscosité du mélange alumine-SiC en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en Darvan C avec le SiC Marketech. Le comportement observé avec ce SiC plus fin est comparable à celui observé précédemment. On obtient la plus faible viscosité avec 0,2%vol de Darvan C. Cependant, une concentration de 1%vol donne presque les mêmes résultats de viscosité comportement différent avec du SiC Starck, où la viscosité augmentait au-delà de 0,2 %vol.

D'après les résultats de viscosimétrie, la dispersion à pH=9 des mélanges d'alumine-SiC semble être optimale pour un taux de Darvan C de 0,2% en volume, indépendamment de la nature de la poudre de SiC utilisée (Starck ou Marketech). Afin de mieux comprendre l'arrangement des particules dans ces suspensions et de corroborer cette hypothèse, des mesures granulométriques ont aussi été effectuées.

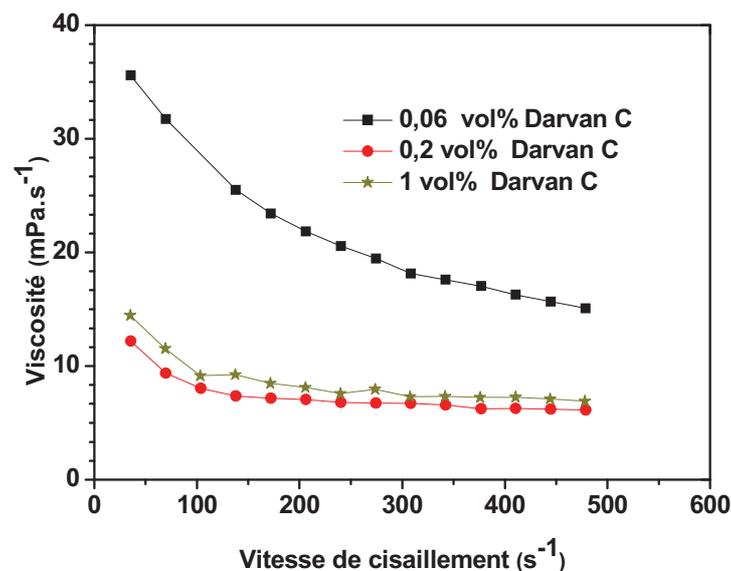


Figure 3-8 Evolution de la viscosité des suspensions d'alumine-SiC à 50 wt% en matière sèche pour différents taux de Darvan C (SiC Marketech)

Les distributions en taille des particules, obtenues dans les barbotines préparées en utilisant différentes quantités de Darvan C (48 heures de broyage : 23h avant ajout SiC + 25 h après ajout du SiC), sont représentées dans les figures 3-9 (SiC Starck) et 3-10 (SiC Marketech). L'allure des courbes est pratiquement identique. Effectivement, une concentration de 0,06%vol de Darvan C n'est pas suffisante pour bien disperser les poudres et la distribution est centrée vers 1,5 μm quel que soit le SiC utilisé alors qu'à partir de 0,2%vol le pic principal de la distribution est centré vers 1 μm . A ce stade, dans les deux barbotines nous constatons la présence des particules plus fines (150 nm) donnant une distribution granulométrique bimodale. L'ajout d'une quantité supérieure à 0,2% de Darvan C n'améliore pas la dispersion voire elle conduit à une réagglomération des particules fines dans le cas du système élaboré avec le SiC Marketech (la distribution redevient monomodale avec 1% de dispersant).

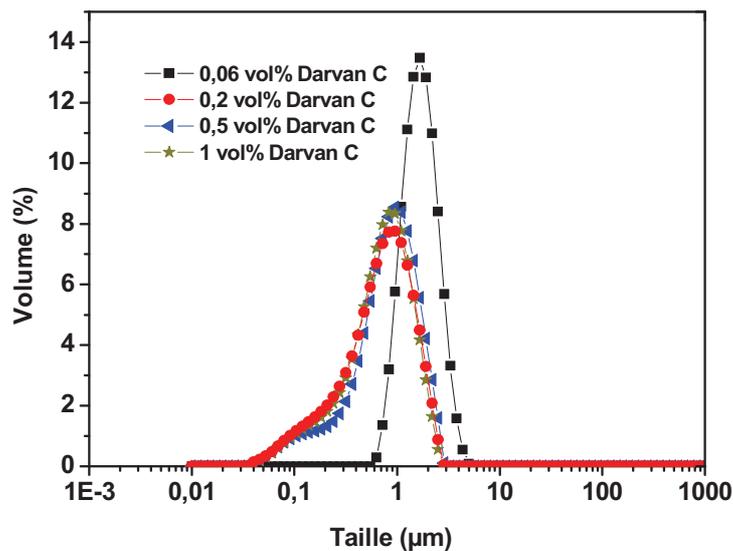


Figure 3-9 Répartition granulométrique des suspensions d'alumine-SiC élaborées en présence de différentes pourcentage de Darvan C (SiC Starck, 50wt% en matière sèche)

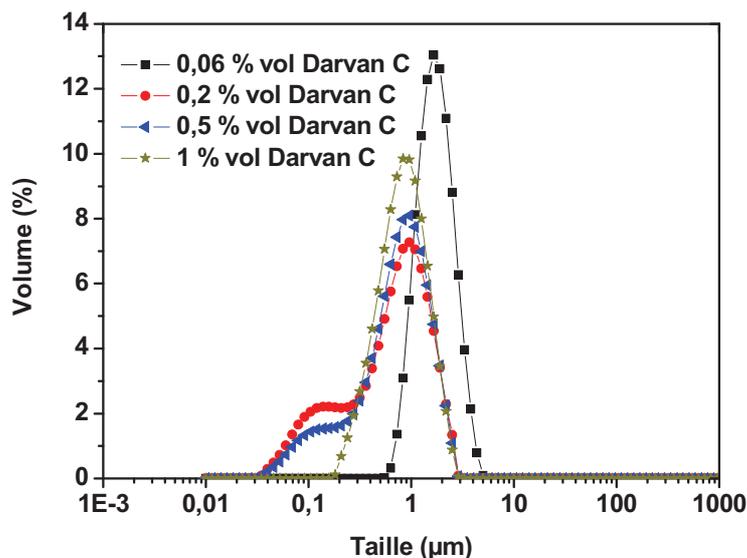


Figure 3-10 Répartition granulométrique des suspensions d'alumine-SiC élaborées en présence de différentes pourcentage de Darvan C (SiC Marketech, 50wt% en matière sèche)

Les mesures rhéologiques et granulométriques montrent qu'une quantité de 0,06%vol de Darvan C n'est pas suffisante pour bien disperser les barbotines d'alumine-SiC. L'existence du même optimum dans la quantité de dispersant ajoutée (0,2 %vol de Darvan C) a été confirmée par les mesures rhéologiques et granulométriques. Il convient de souligner ici que toute la quantité de dispersant au-dessus de la concentration optimale et qui reste dans la phase aqueuse pourrait avoir un effet négatif sur la dispersion. En effet, il a été montré que le polyelectrolyte non adsorbé perturberait les forces électrostatiques et entraînerait la coagulation des particules et l'augmentation de la viscosité (BRISCOE 1998; WANG 2005).

Néanmoins, dans le cas de mise en forme par coulage ou séchage des barbotines, nous avons dû augmenter la quantité de Darvan C au-delà de l'optimum ici retrouvé (0,2%) pour éviter le phénomène de démixtion des particules de SiC. Ce problème sera discuté plus en détail dans le sous-chapitre 3.2.2. La bonne dispersion des particules de SiC dans les barbotines élaborées a aussi été confirmée par microscopie électronique à balayage. L'image MEB de la figure 3-11 montre un exemple de photomicrographie obtenue sur une gouttelette de suspension déposée et séchée sur le porte échantillon (0,2%vol de Darvan C, SiC Starck, 50 wt% en matière sèche, 48h de broyage). On constate la présence de particules d'alumine présentant un diamètre moyen de 0,6 μm et des particules de SiC au sein de cette matrice d'alumine uniformément distribuées.

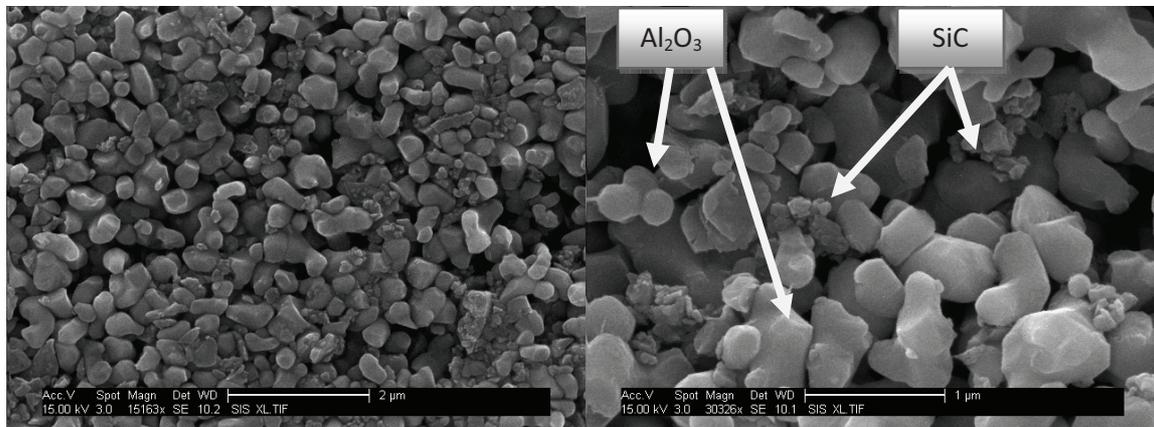


Figure 3-11 Observation microscopique MEB de la suspension d'alumine-SiC, dispersée en présence de 0,2 %vol Darvan C et à 50 %wt matière sèche avec le SiC Starck, après 48 h de broyage au tourne jarre

3.1.2.3.2. Effet de la quantité de matière sèche

L'effet du taux de matière sèche sur le comportement rhéologique et la granulométrie des suspensions d'alumine-SiC a seulement été étudié avec le SiC Starck et pour un ajout de 1% de Darvan C. L'ajout de 1%vol de Darvan C nous a permis de limiter la démixtion des particules de SiC lors du coulage (voir 3.2.2). Vu les résultats très similaires obtenus pour les deux poudres de SiC lors de l'étude viscosimétrique (50%wt de matière sèche), nous pouvons espérer des tendances comparables concernant la variation de viscosité avec la quantité des solides mis en suspension.

La figure 3-12 représente l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de trois barbotines contenant 50%, 60% et 70% en masse de matière sèche. Cette figure met en évidence que la viscosité de la barbotine augmente avec le taux de matière sèche, comportement attendu puisque la distance entre les particules devient alors plus faible. On remarque aussi que la barbotine à plus faible taux en matière sèche a un comportement quasi-newtonien dès le début du cisaillement alors qu'il est rhéofluidifiant pour les deux autres barbotines dans les régions à faible cisaillement et proche d'un comportement quasi-newtonien pour des vitesses de cisaillement plus élevées. Pour pouvoir utiliser une barbotine dans l'élaboration des crus par la méthode de coulage, elle doit être coulable, c'est-à-dire qu'elle doit avoir une viscosité inférieure à environ 60 $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ à faible vitesse de cisaillement. Si la viscosité à faible vitesse de cisaillement (correspondant au repos lors de séchage) est élevée, la suspension peut se déstabiliser en début de prise et flocculer. Ceci entraînerait alors une vitesse de sédimentation différente entre le bas et le haut de la pièce coulée (AZAR 2009) et par conséquent des crus non homogènes. Ceci est le cas des barbotines présentant une quantité en matière sèche de 60 et 70 wt% avec 1%vol de Darvan C.

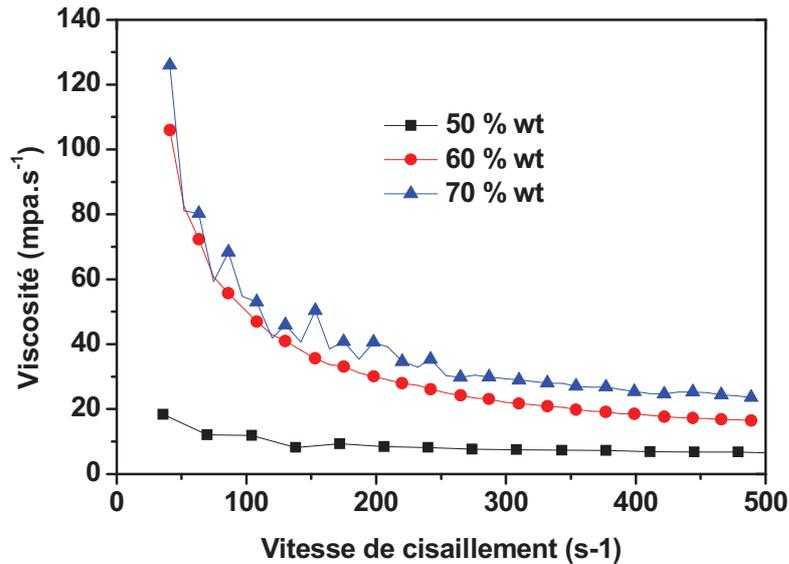


Figure 3-12 Variation de la viscosité des barbotines avec la quantité de matière sèche

3.2. Mise en forme des micro-nanocomposites

La mise en forme constitue une étape essentielle dans l'obtention des matériaux frittés homogènes et exempts des défauts. Par exemple pour un coulage en barbotine, la stabilité de la suspension et l'homogénéité de la dispersion des poudres acquises lors du traitement au tourne jarre doivent rester les mêmes tout au long de la formation du cru.

Dans notre étude, deux procédés de mise en forme ont été étudiés : i) le pressage et ii) le coulage en barbotine. Les procédures expérimentales associées à ces deux techniques sont décrites dans les parties 2.4.3.1 et 2.4.3.2 du chapitre 2.

L'étape la plus critique dans ces deux procédés de mise en forme est le séchage des barbotines. Le séchage a été réalisé dans une étuve à 110°C (cas du premier procédé) ou sur un moule en alumine (puis séchage à 50°C suivi d'un séchage à 110°C des crus formés pour le deuxième procédé).

Cependant, une migration/agglomération des particules de SiC à la surface de la phase d'alumine a été constatée quel que soit le procédé de séchage appliqué aux barbotines préparées selon les conditions optimales de dispersion (0,2%vol du Darvan C, 48 heures de broyage et 50%wt en matière sèche).

La migration du SiC peut être expliquée de la manière suivante : comme les particules du SiC sont plus fines que celles de l'alumine et ont une densité plus faible, elles ont tendance à migrer par capillarité vers la surface, surtout dans une suspension bien stable et bien dispersée.

Pour pallier ce problème de ségrégation nous avons décidé de flocculer légèrement les barbotines afin d'augmenter la viscosité légèrement. Ainsi, le déplacement des particules de SiC est rendu difficile et par la suite leur migration est empêchée. Dans un paragraphe précédent (3.1.2.3), nous avons observé que la viscosité des barbotines dépendait de la quantité du Darvan C ajouté. On a adopté alors cette méthode pour augmenter la viscosité des suspensions. Comme le problème est survenu avec les deux types de SiC, submicronique (SiC Starck) et nanométrique (SiC Marketech), on a choisi d'étudier le phénomène de démixtion plus en détail avec la poudre de SiC Starck (moins chère et plus disponible). Les résultats obtenus sont discutés ci-dessous.

3.2.1. Séchage des barbotines pour le pressage

Le séchage à l'étuve est réalisé dans un bêcher rempli de barbotine. Lors du séchage à 110°C, la ségrégation des deux poudres constituant la barbotine est facilement discernable par l'apparition d'une couche des particules de SiC de couleur gris foncé sur la surface de la barbotine en contact avec l'air.

Le tableau 3-1 regroupe les résultats concernant la ségrégation pour les barbotines contenant différentes quantités de Darvan C et séchées à l'étuve. Toutes les barbotines ont présenté le phénomène de ségrégation lors du séchage à l'étuve à l'exception de celle préparée en présence d'une faible quantité en Darvan C (0,06%vol). Notons qu'avec 1%vol du Darvan C, la migration était moins importante qu'avec les autres pourcentages.

Tableau 3-1 Etat du SiC Starck dans les suspensions d'alumine-SiC après séchage à l'étuve à 110°C

%vol Darvan C	Migration du SiC
0,06	Non
0,2	Oui
0,5	Oui
1	Oui (faible)

La figure 3-13 rend compte de la viscosité de ces barbotines à une vitesse de cisaillement de 500 s^{-1} . La viscosité élevée caractéristique de la barbotine avec 0,06% du dispersant pourrait expliquer le fait d'absence de migration du SiC. Par contre nous avons montré auparavant que cette quantité de Darvan C n'est pas suffisante pour une bonne stabilisation/dispersion des poudres (voir figure 3-9). D'une manière générale, l'ajout d'une quantité de Darvan C supérieure à l'optimum (0,2%vol) est à l'origine d'une augmentation de la viscosité de la barbotine mais la valeur ne doit pas être suffisante pour empêcher le phénomène de migration (autour de $8 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ au lieu de 11 dans les barbotines avec 0,06% de Darvan C). En plus, le séchage par évaporation à l'étuve peut accroître les problèmes de migration du SiC puisque l'évaporation a lieu dans le sens de migration des particules. En s'évaporant, l'eau pourrait entraîner avec elle les particules les plus fines, qui sont en effet les particules de SiC.

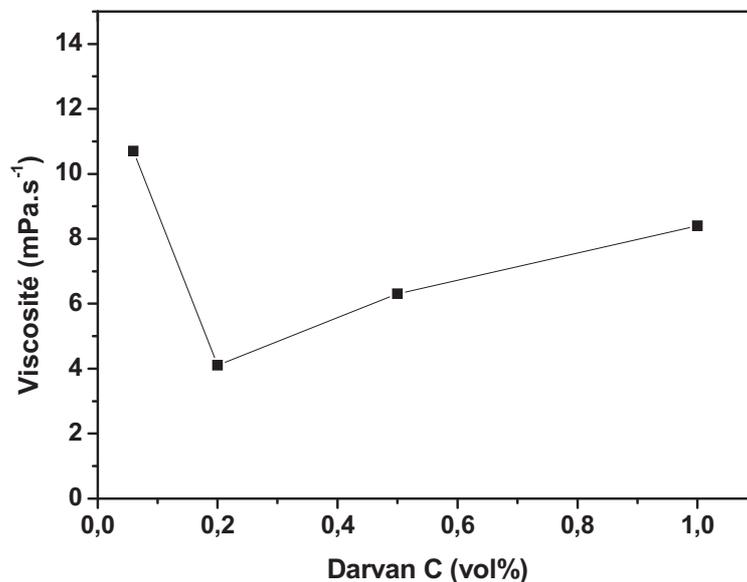


Figure 3-13 Influence de la quantité du Darvan C sur la viscosité des suspensions alumine-SiC Starck à une vitesse de cisaillement de 500 s^{-1}

3.2.2. Mise en forme par coulage en barbotine

Dans ce cas, la migration du SiC à la surface des crus est constatée seulement dans les barbotines dispersées avec 0,2 %vol du Darvan C pour les pastilles de 20 mm de diamètres (tableau 3-2 et figure 3-16).

Tableau 3-2 Etat du SiC Starck dans les suspensions d'alumine-SiC

% Darvan C	Migration du SiC
0,06	Non
0,2	Oui
0,5	Non
1	Non

La méthode de séchage/mise en forme par coulage en barbotine apporte un avantage vis-à-vis du phénomène de ségrégation : l'absorption de l'eau par le moule se fait en sens inverse de celle de la migration du SiC. Contrairement à la méthode de séchage à l'air, le départ de l'eau par le bas s'oppose alors à la migration du SiC vers la surface. Et le problème n'est pas observé dans les échantillons contenant 0,5 ou 1%vol de Darvan C.

Notons que dans le cas de coulage de grandes quantités de barbotines dans les moules à grandes dimensions (de forme rectangulaire 70mm x 35mm x 10mm), une légère migration du SiC à la surface de SiC a été observé pour les barbotines dispersés avec 0,5vol% Darvan C (figure 3-16). Pour cette raison, la quantité de 1%vol a été choisie pour la bonne dispersion des poudres d'alumine et de SiC.

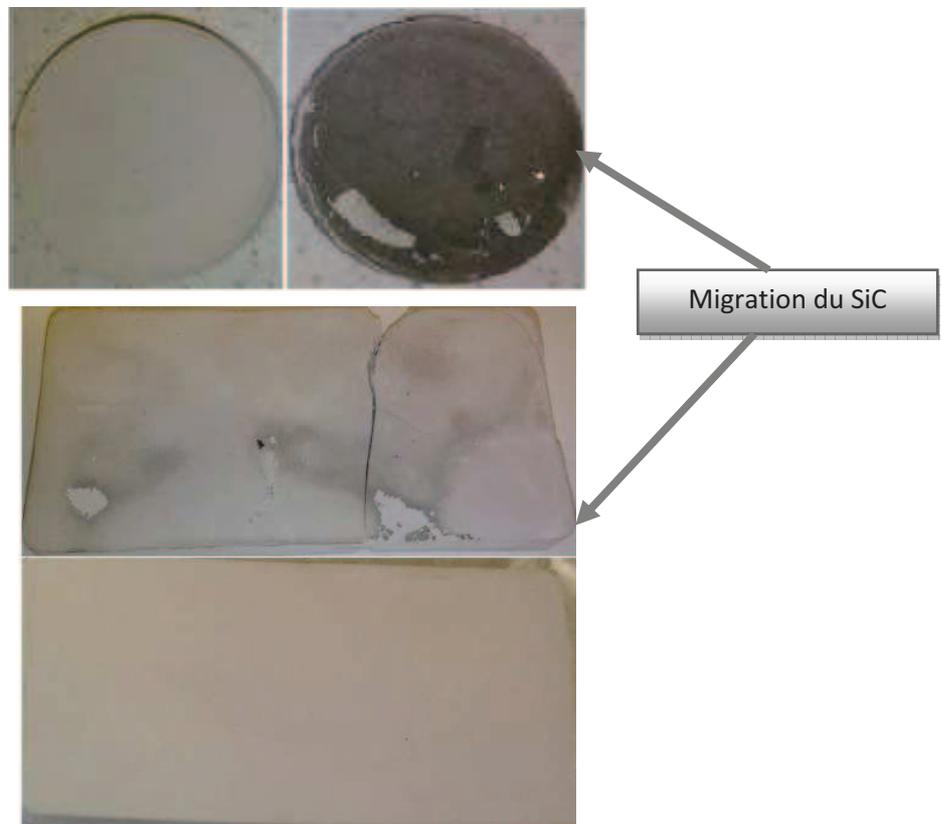


Figure 3-14 Photo des crus coulés à partir des suspensions d'alumine-SiC Starck

3.3. Conclusions opératoires concernant la dispersion et la mise en forme

Les mesures du potentiel zêta, des propriétés rhéologiques et granulométriques réalisées dans les barbotines ont permis de déterminer un pH de dispersion adéquat (pH=9) et un taux optimal de Darvan C (0,2 % en volume) pour un traitement au tourne jarre de 48h (23 h alumine pure + 25 h après adjonction du SiC) des barbotines contenant 50 %wt de matière sèche. Par ailleurs, nous avons constaté que dans les barbotines dispersées avec cette petite quantité de Darvan C (0,2%vol), un phénomène de migration des particules a lieu lors du séchage à l'étuve ou de la mise en forme par coulage. Pour limiter ce phénomène, une quantité plus importante de Darvan C (1%vol) a été utilisée lors de la dispersion des barbotines. Cependant, il convient de noter que lors du travail de thèse nous avons aussi étudié le comportement au frittage d'autres barbotines dites « non optimisées » afin de montrer l'influence de l'état « initial » de la dispersion sur les propriétés finales des échantillons élaborés par SPS ou par frittage naturel (FN). De plus, les échantillons coulés ne seront utilisés que pour la partie de l'étude concernant le frittage naturel et l'effet de la mise en forme lors du frittage SPS.

3.4. Etude du frittage

3.4.1. Frittage naturel (cas des composites élaborés avec le SiC Starck)

L'étude du frittage naturel a été menée uniquement sur les nanocomposites alumine-5%vol SiC Starck afin de montrer l'effet des conditions de dispersion sur les caractéristiques des échantillons obtenus par cette technique de frittage.

Etant donné que la densité et la microstructure finale dans les matériaux frittés dépendent directement du mode de dispersion et de mise en forme, les expériences de frittage naturel ont été réalisées sur des crus (pastilles de diamètre 20 mm) obtenus par coulage en barbotine de différentes suspensions. L'effet du taux de matière sèche et de la concentration en Darvan C sur les caractéristiques finales du produit a été élucidé. Les frittages ont été réalisés à 1800 et 1860°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min, un palier de 2h et sous atmosphère contrôlée (argon).

Le tableau 3-3 regroupe les valeurs de densité relative à cru (mesurée par la méthode géométrique) et finale (mesurées par la méthode d'Archimède) des différents échantillons coulés et frittés de manière naturelle ou conventionnelle (sans application d'une pression).

Tableau 3-3 Densité et taille de grains des nanocomposites Alumine/5%vol SiC obtenus par frittage naturel (SiC Starck) ;

Echantillon	Matière sèche (%wt)	Darvan C (%vol)	T frittage (°C)	Densité à cru (%dt)	Densité finale (%dt)	d _{moyen} (µm)
1	50	1	1800	60±0,3	99,1±0,5	3,7±1,5
2	60	1	1800	58±0,3	94,1±0,5	2,5±1,1
3	70	1	1800	57±0,3	90,0±0,4	1,9±0,7
4	50	0,06	1800	45±0,2	88,0±0,4	-
5	50	0,5	1800	60±0,3	99,1±0,5	3,9±1,7
6	50	1	1860	60±0,3	99,3±0,5	4,4±2,2
7	60	1	1860	58±0,3	99,2±0,5	-
8	70	1	1860	57±0,3	97,7±0,5	-
9	50	0,5	1860	60±0,3	99,3±0,5	4,5±2,2

Au regard des densités obtenues dans les échantillons crus et frittés, on observe que l'état de dispersion a une influence sur les caractéristiques finales des échantillons frittés de la manière suivante:

- L'augmentation du pourcentage en matière sèche au delà de 50 %wt en matière sèche conduit à la diminution de la densité à cru et par conséquent de la densité finale des échantillons.
- La quantité du dispersant ajouté (Darvan C) a une influence directe sur les densités avant et après frittage. Les échantillons obtenus à partir des suspensions bien dispersées (0,5 ou 1 vol%) ont des densités plus élevées que celle des échantillons obtenus à partir des suspensions mal dispersés (0,06 vol% DC).
- Par ailleurs, l'augmentation de la température de frittage conduit également à une augmentation de la densité finale.

Dans la suite de cette partie, la notation suivante sera utilisée :

MS_{50, 60 ou 70}DC_{0,06 ; 0,5 ou 1} où :

MS : Matière sèche 50, 60 ou 70 wt% (wt: en masse)

DC : Darvan C 0,06, 0,5 ou 1 vol% (vol: en volume)

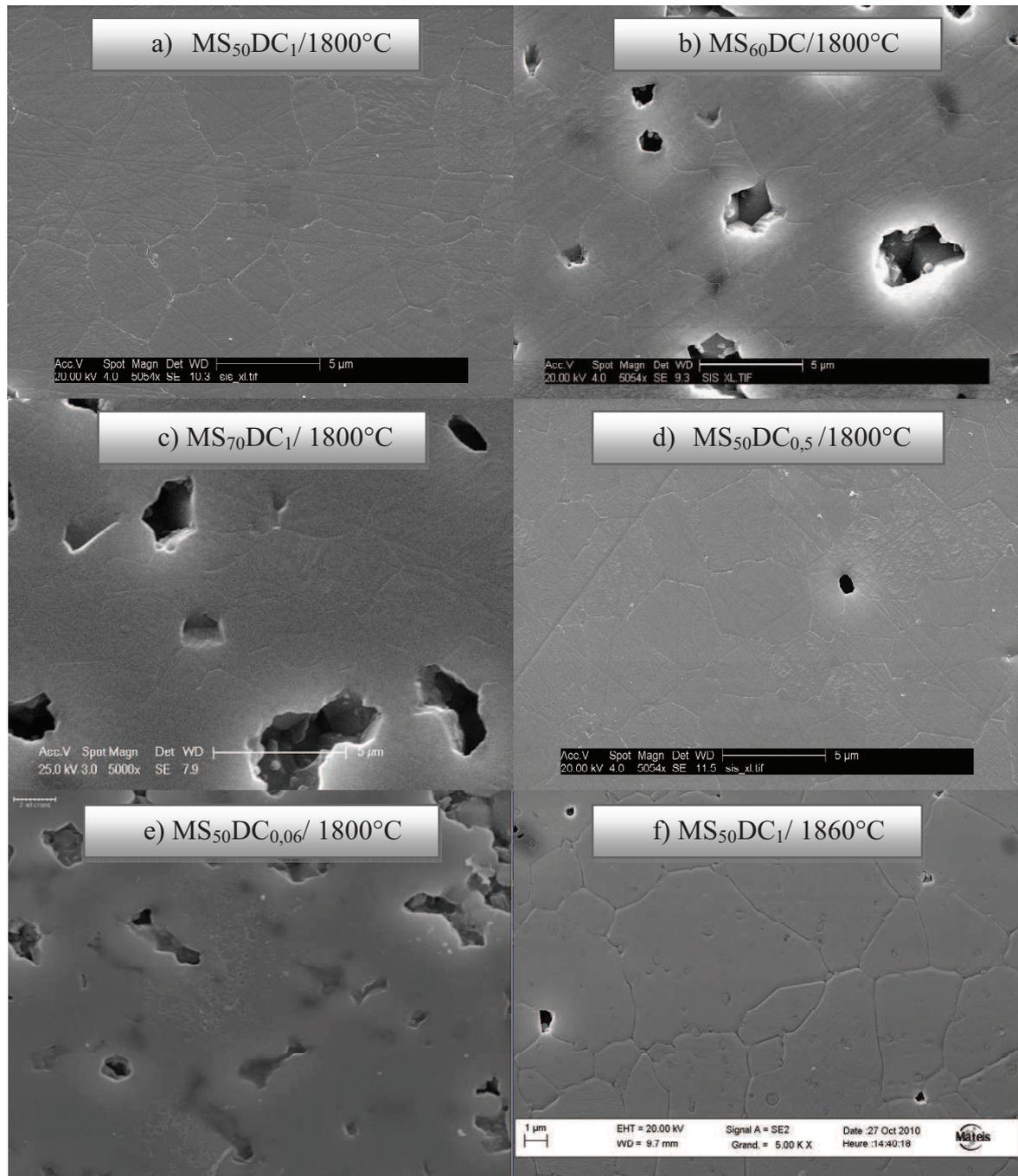


Figure 3-15 Observation MEB des microstructures des nanocomposites d'alumine-SiC Starck obtenus à partir des suspensions à différentes quantités de matière sèche et de Darvan C aux températures de frittage de 1800 °C (a,b,c, d et e) et 1860°C (f)

Les microstructures obtenues pour quelques matériaux frittés naturellement sont représentées sur la figure 3-15. On remarque que pour une température de frittage de 1800°C, des microstructures très denses caractérisent les matériaux issus des meilleures conditions de dispersion (MS₅₀DC_{0,5} ou MS₅₀DC₁, Figs. 3-15 a et d). Par contre, la relativement faible densification des échantillons MS₆₀DC₁, MS₇₀DC₁ ou MS₅₀DC_{0,06}, se traduit par la présence d'une quantité considérable des pores de grande taille (Figs 3-15 b, c et e respectivement). De plus, une augmentation de la taille des grains est

observée sur la figure 3-16 f pour une température de frittage plus élevée (1860°C). D'autre part, un grossissement de la taille des grains d'alumine est observé quelles que soient les conditions considérées (taille de poudre de départ $d_{50}=0,5\ \mu\text{m}$). Une observation plus fine montre que les microstructures développées par frittage naturel sont du type inter-intragranulaire (figure 3-16).

La figure 3-16 représente la distribution de la taille des grains d'alumine estimée à partir des microstructures observées sur la figure 3-15. L'examen des courbes montre qu'il n'y a pas de différence considérable dans la taille des grains d'alumine des échantillons préparés en présence des différentes quantités de Darvan C pour un taux de matière sèche de 50 wt% ($d_{50}=3,3\ \mu\text{m}$). Par contre, on remarque que les grains d'alumine sont plus fins avec 60 wt% ($d_{50}=1,2\ \mu\text{m}$) et 70 wt% ($d_{50}=2,0\ \mu\text{m}$) qu'avec 50 wt% ($d_{50}=3,3\ \mu\text{m}$) de matière sèche. Ceci peut être expliqué par le retard de frittage observé dans les échantillons qui contiennent des taux de matière sèche plus élevés dus à une dégradation de l'état de dispersion des poudres dans ces derniers cas.

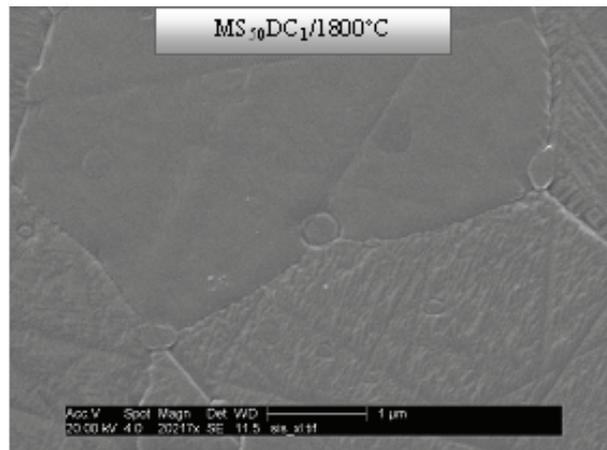


Figure 3-16 Observation MEB du nanocomposite alumine-SiC Starck

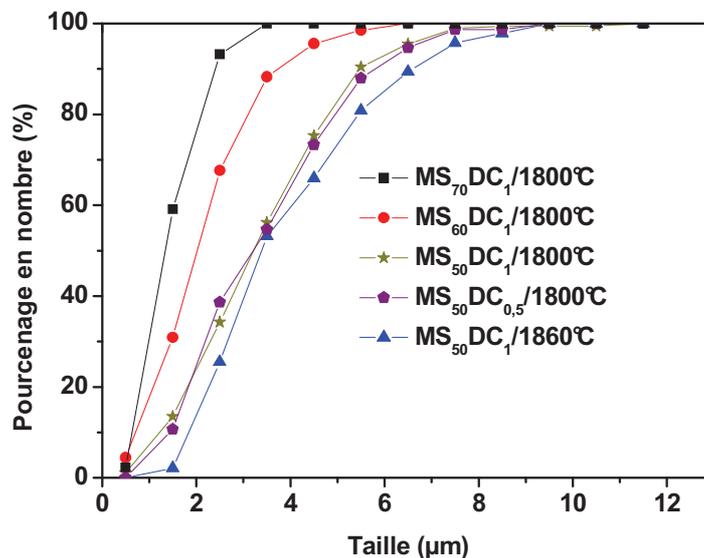


Figure 3-17 Distribution granulométrique de taille des grains dans les nanocomposites d'alumine-SiC Starck observés par MEB

Limites du frittage naturel

D'après les mesures de densité et des observations microscopiques réalisées, nous avons constaté que pour bien densifier les micro-nanocomposites d'alumine-5%vol SiC, des températures de frittage élevées (>1800°C) et/ou des temps de palier longs (dans notre cas 2 h) semblent nécessaires. Sous ces conditions, un grossissement de la taille des grains d'alumine est observé (d_{50} vers 3 μm dans les échantillons bien densifiés). Il est important de remarquer que les conditions de dispersion et de mise en forme (densité à cru) doivent être bien maîtrisées afin d'obtenir des matériaux bien densifiés. Notons également que les résultats présentés auparavant ont été obtenus sur des petits échantillons coulés de 20 mm de diamètre. Des problèmes de fissuration ont été rencontrés lors de l'élaboration par coulage des échantillons plus volumineux (plaques de dimension (70X35X10) ce qui a empêché la préparation des plaques non-fissurées même à 1800°C. Rappelons ici que pour l'étude des propriétés mécaniques (chapitre 4) l'élaboration des barrettes d'au moins 30 mm de longueur est indispensable. Pour cette raison, nous avons arrêté l'étude sur le frittage naturel à ce stade. Lors des paragraphes suivants nous présentons les résultats concernant l'élaboration des nanocomposites d'alumine-SiC par des méthodes de frittage sous charge (SPS et HP) et nous comparerons par la suite (fin du chapitre 3 et chapitre suivant) les microstructures et les propriétés mécaniques développés dans les nanocomposites d'alumine-SiC obtenus par ces différentes méthodes.

3.4.2. Frittage sous charge par Spark Plasma Sintering

Les cycles de frittage SPS ont été réalisés sous vide afin d'éviter toute réaction de décomposition des produits (principalement des particules de SiC) et du four. Généralement et sauf indication contraire, la charge a été appliquée au début du chauffage et maintenue jusqu'à la fin du palier. Le temps standard de palier est de 10 minutes. Nous avons choisi d'étudier seulement l'effet de trois paramètres de frittage : la pression appliquée, la température du palier et la vitesse de montée en température. Le cycle thermique typique utilisé pour le frittage des micro-nanocomposites d'alumine-SiC est présenté sur la figure 3-18.

Dans la suite du travail, la notation suivante sera employée:

A pour l'alumine CR1, S-St pour la poudre de SiC submicronique de Starck ($d_{50}= 450\text{nm}$) et S-M pour la poudre de SiC nanométrique de Marketech ($d_{50}= 60 \text{ nm}$). On a donc :

- A-S-St pour les micro-nanocomposites préparés avec l'alumine CR1 et le SiC Starck ;
- A-S-M pour les micro-nanocomposites préparés avec l'alumine CR1 et le SiC Marketech.

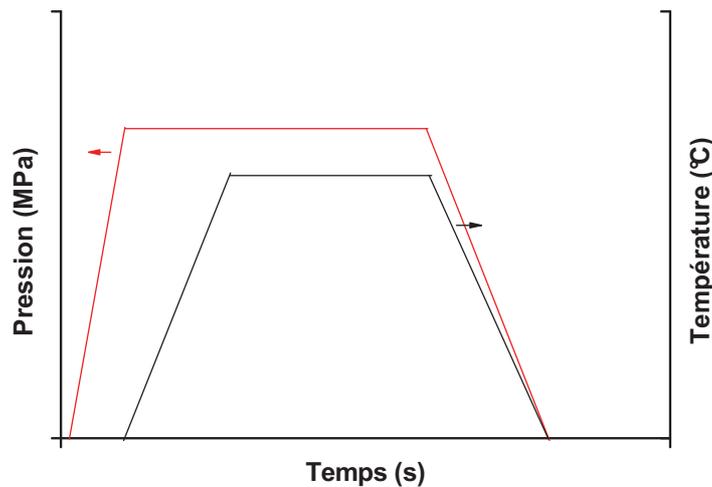


Figure 3-18 Profil température-temps imposé lors du frittage SPS des échantillons à différentes vitesses de chauffe

3.4.2.1. Influence de la pression

L'étude de ce paramètre a été conduite sur le matériau A-S-M. On a choisi de tester l'effet de deux valeurs de pression : 1) 40 et 2) 80MPa sur la densification à une température de 1500°C, avec une vitesse de montée en température de 50°C/min et 10 min de palier. Les mesures de densités relatives finales sont représentées dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4 Variation de la densité relative en fonction de la pression appliquée de l'échantillon A-S-M (SPS, 1500°C, 50°C/min, 10 min)

Pression (MPa)	Densité relative (%dt)
40	95,0±0,5
80	99,4±0,5

Le comportement largement discuté dans la littérature est aussi observé dans le cas du frittage SPS de nos matériaux composites, c'est-à-dire l'augmentation de la densité finale avec la pression appliquée (SHEN 2002; ANSELMINI-TAMBURINI 2005). Les microstructures obtenues sur les échantillons polis et attaqués thermiquement (1400°C-20 minutes) corroborent la meilleure densification à 80MPa et l'obtention d'une microstructure fine (figure 3-19).

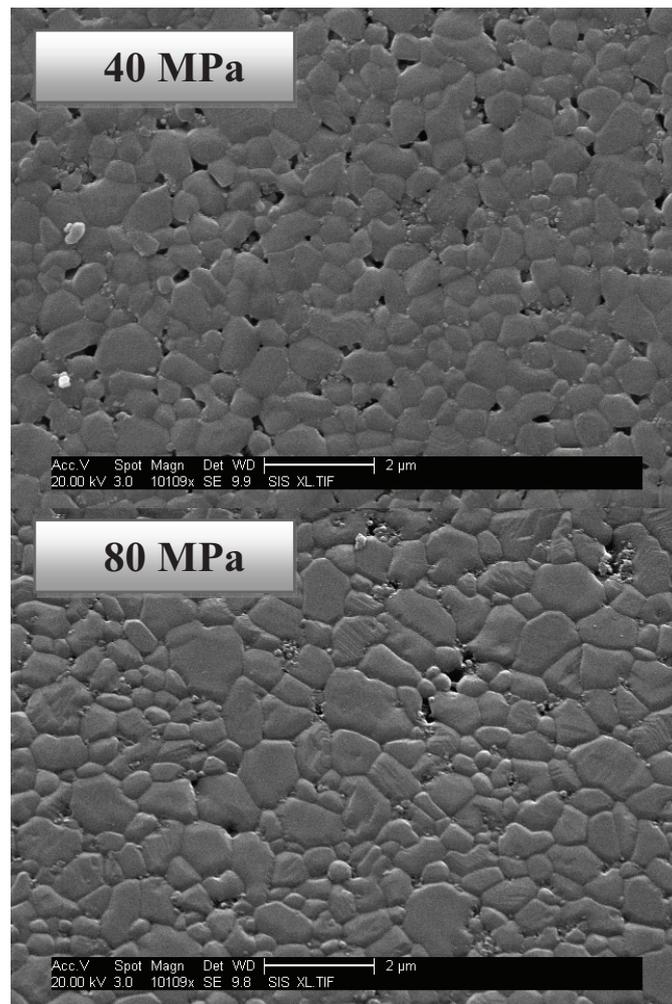


Figure 3-19 Photos MEB de l'échantillon A-S-M fritté par SPS avec une pression de 40 ou 80 MPa (1500°C, 50°C/min, 10 min)

La figure 3-20 présente la distribution de taille des grains d'alumine dans la poudre initiale d'alumine bien dispersée l'échantillon fritté sous 40MPa et sous 80MPa. Une taille de grains similaire entre la poudre initiale bien dispersée, ($d_{50} = 0,50\mu\text{m}$) et l'échantillon fritté sous 40 Mpa ($d_{50} = 0,54\mu\text{m}$) est constatée. En revanche, un très faible grossissement des grains a lieu sous 80 MPa pour atteindre une valeur $d_{50} = 0,62\mu\text{m}$. La rétention de cette microstructure « fine » bien densifiée après un frittage SPS peut s'expliquer de deux manières : par l'absence des mécanismes densifiant engendrant le grossissement des grains (particularité du procédé de frittage SPS) et par gêne du grossissement occasionnée par des particules de SiC localisées aux joints de grains SiC (effet Zener) sous les conditions de frittage.

En vue de ces résultats préliminaires et pour le reste de l'étude, nous avons choisi d'appliquer une pression de 80 MPa lors du frittage par SPS des nanocomposites.

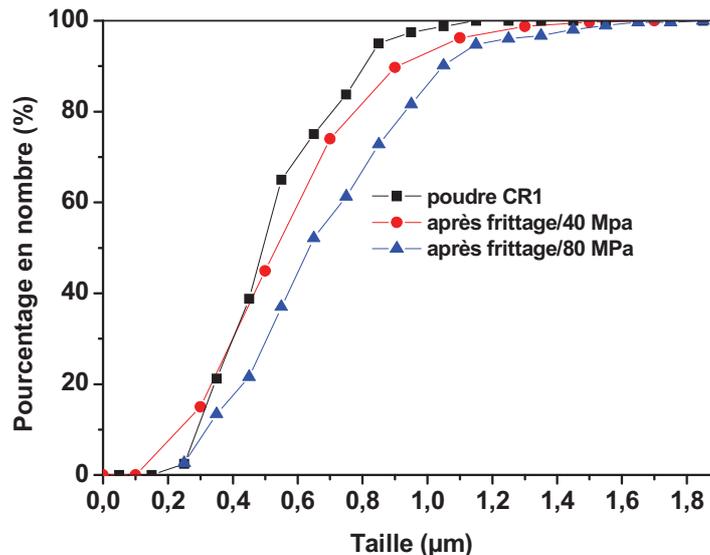


Figure 3-20 Distribution granulométrique de l'alumine observée sur la poudre CR1, sur l'échantillon A-S-M fritté avec une pression de 40 et 80 MPa (1500°C, 50°C/min/10min)

3.4.2.2. Influence de la température du frittage

La densification des poudres au cours du frittage par SPS a été étudiée en suivant les variations dimensionnelles du système « poudre+pistons » au cours du cycle thermique. La variation de la longueur attribuée à l'échantillon en fonction de la température a été obtenue à partir de la variation totale (poudre+piston) après déduction de la variation dimensionnelle des pistons déterminée lors d'un essai « blanc » (en absence de poudre). Ensuite, la mesure de la densité finale de l'échantillon après frittage par la méthode d'Archimède a permis avec les mesures du retrait, de remonter à la variation de la densité relative au cours du cycle SPS.

Les premiers essais de frittage SPS ont été réalisés sur le système nanocomposite Alumine-5 vol% SiC avec une vitesse de chauffage de 50°C/min. Les courbes de densité et de la vitesse de densification pour les systèmes A-S-M et A-S-St sont représentés respectivement sur les figures 3-21 et 3-22.

Les courbes dérivées (vitesse de frittage) montrent que le frittage a eu lieu entre 1265-1550°C (cas A-S-M) ou 1250-1500°C (cas A-S-St). Les températures correspondantes au maximum de vitesse de frittage se situent entre 1390 et 1460°C (A-S-M) ou entre 1375 et 1415°C (A-S-St). A une température de 1550°C, une densité de 97,5% est atteinte dans A-S-M sans aucun palier. Cette même valeur de densité est obtenue à seulement 1500°C dans A-S-St. Suivant tous ces résultats nous pouvons affirmer que A-S-St débute le frittage et densifie à une température plus basse que A-S-M.

Avoir un matériau complètement densifié à plus basse température en conservant une microstructure fine est l'un des principaux objectifs souvent recherché par le procédé SPS. Pour cela, l'effet de la température pour des traitements réalisés avec un palier identique de 10 minutes et une pression appliquée de 80 MPa a été étudié. Compte tenu de la plus rapide densification du système contenant le

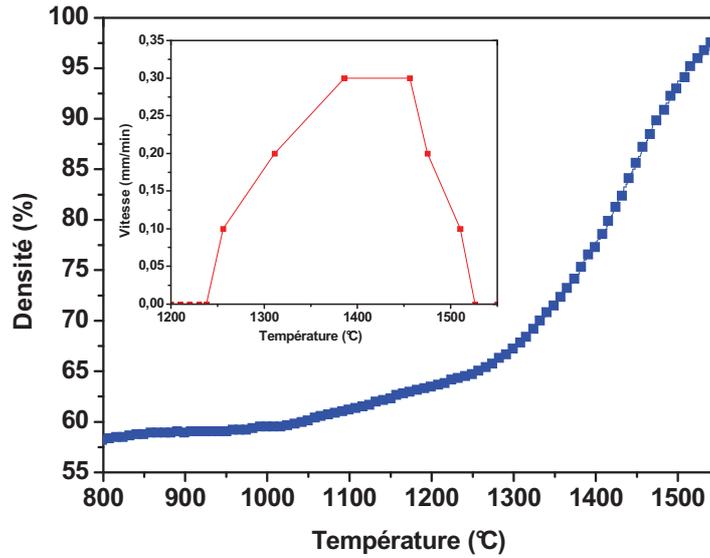


Figure 3-21 Variation de la densité et de la vitesse de retrait de l'échantillon A-S-M en fonction de la température lors du frittage SPS

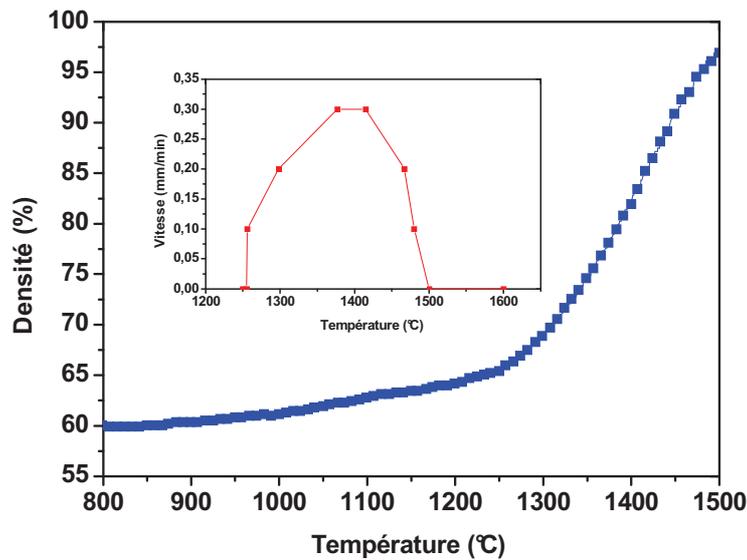
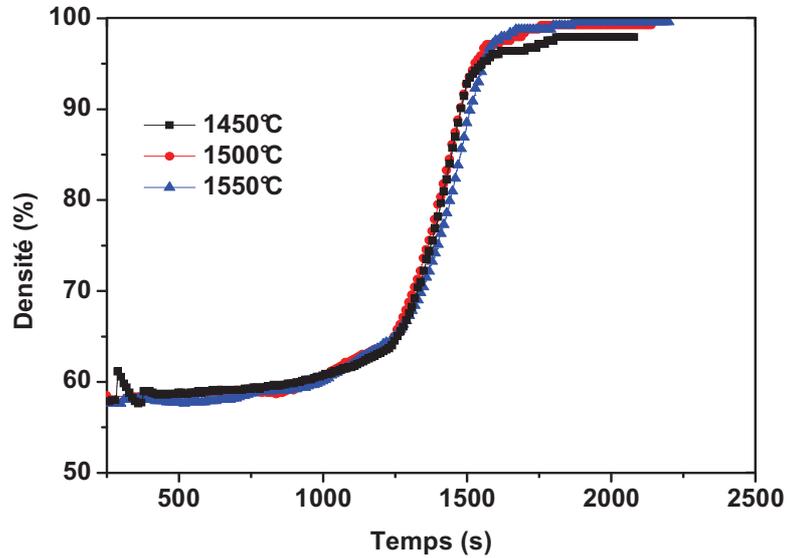
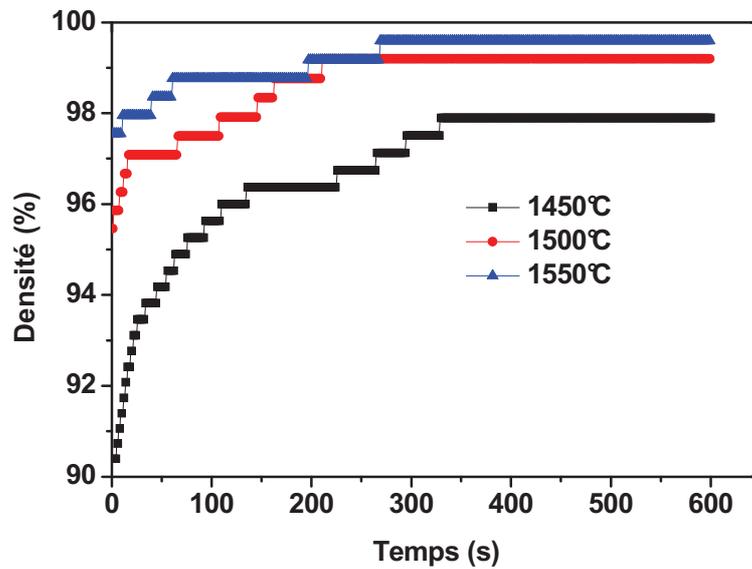


Figure 3-22 Variation de la densité et de la vitesse de retrait de l'échantillon A-S-St en fonction de la température lors du frittage SPS

SiC Starck, les températures suivantes ont été choisies : 1450, 1500 et 1550°C pour A-S-M et 1400, 1450 et 1500°C pour A-S-St. Les courbes de densité relative en fonction du temps sont représentées sur les figures 3-23 (a) (A-S-M) et 3-24 (a) (A-S-St). Un zoom sur la zone concernant le palier (10 min à la température de frittage) est aussi rapporté sur la partie (b) de ces figures.

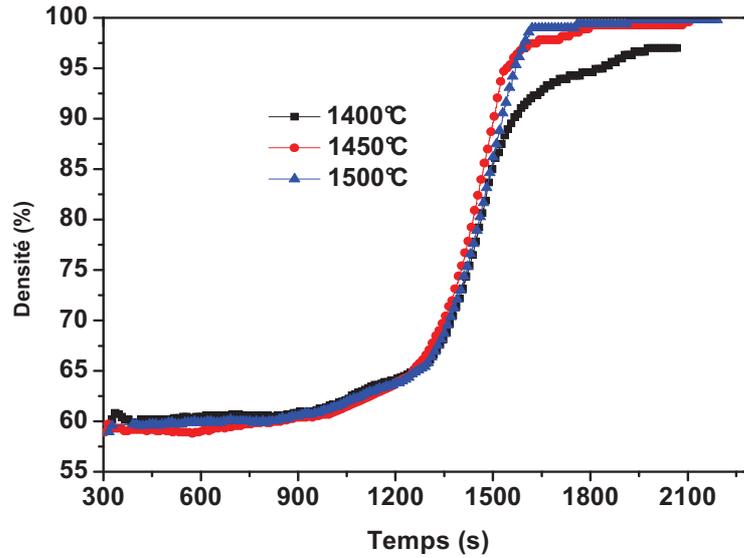


(a)

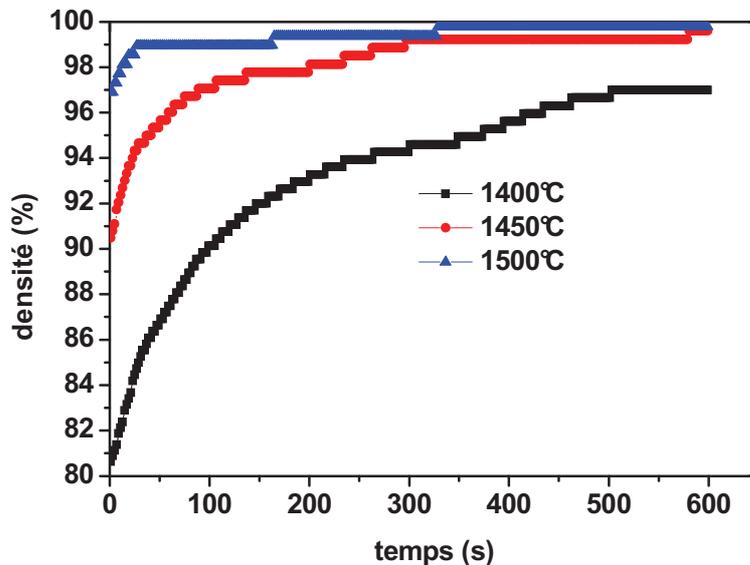


(b)

Figure 3-23 Courbes de densification de l'échantillon A-S-M en fonction du temps a) durant le cycle de frittage jusqu'à la fin de palier et b) durant le palier (Vitesse de chauffage : 50°C/min)



(a)



(b)

Figure 3-24 Courbes de densification de l'échantillon A-S-St en fonction du temps a) durant le cycle de frittage jusqu'à la fin de palier et b) durant le palier (Vitesse de chauffage : 50°C/min)

Considérons tout d'abord l'influence de la température de frittage sur la densification finale des nanocomposites. D'une manière générale, il est observé que la densité finale augmente avec la température de frittage quel que soit le SiC utilisé. On peut également noter qu'à la plus haute température testée (1550°C dans le cas de SiC Marketech et 1500°C pour Starck), les échantillons A-S-M et A-S-St sont complètement densifiés après 275 et 325 s de palier respectivement. Comme attendu, de la température de frittage dépend la valeur de densité relative en début de palier : plus la température est élevée et plus les échantillons seront denses. Dans les domaines de température étudiés, le taux de densification en début de palier varie entre 90,0 et 97,6% dans A-S-M ou entre 87,5 et 97,0% pour A-S-St. Ainsi, la nature du SiC semble ne pas avoir d'effet notable sur la densification des composites jusqu'à la température du palier.

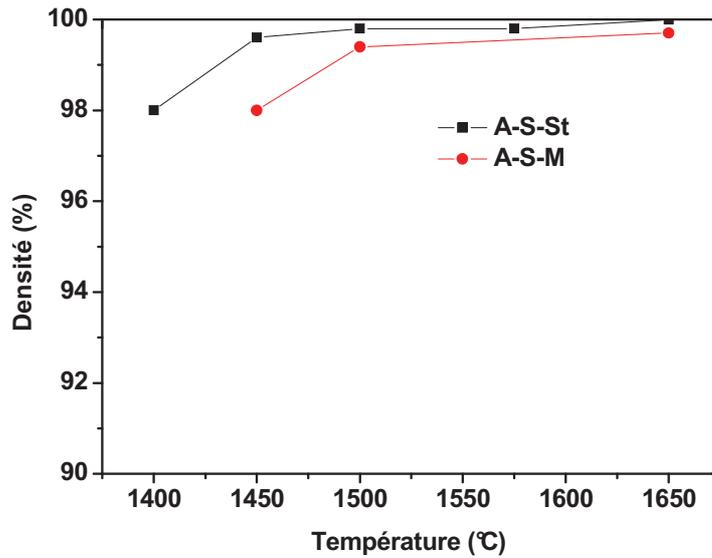


Figure 3-25 Variation de la densité des échantillons A-S-S et A-S-St pour différentes températures de frittage SPS

Les densités finales des deux matériaux A-S-M et A-S-St frittés à différentes températures et jusqu'à 1650°C sont regroupés sur la figure 3-25. On remarque plus clairement que la densité relative augmente avec l'augmentation de la température quelle que soit la nature du SiC. En plus, le ralentissement du frittage dans les composites élaborés avec le SiC plus fin est bien constaté jusqu'à la température de 1500°C. Néanmoins, à plus haute température les taux de densification dans les deux systèmes sont comparables.

A présent, nous allons montrer l'évolution de la taille des grains avec l'augmentation de la température de frittage obtenue à partir des observations microscopiques sur les échantillons frittés à différentes températures (1450, 1500 et 1650°C pour A-S-M ou 1500 et 1650°C pour A-S-St), polis et attaqués thermiquement. La figure 3-26 montre le développement d'une microstructure très fine pour le système A-S-M quelle que soit la température de frittage. En revanche, quelques pores résiduels sont observés dans les échantillons frittés au-dessous de 1500°C, ce qui confirme les mesures de densité réalisées. Par contre, la microstructure fine observée pour l'échantillon A-S-St fritté à une température de frittage de 1500°C n'est pas conservée pour celui fritté à 1650°C (figure 3-27).

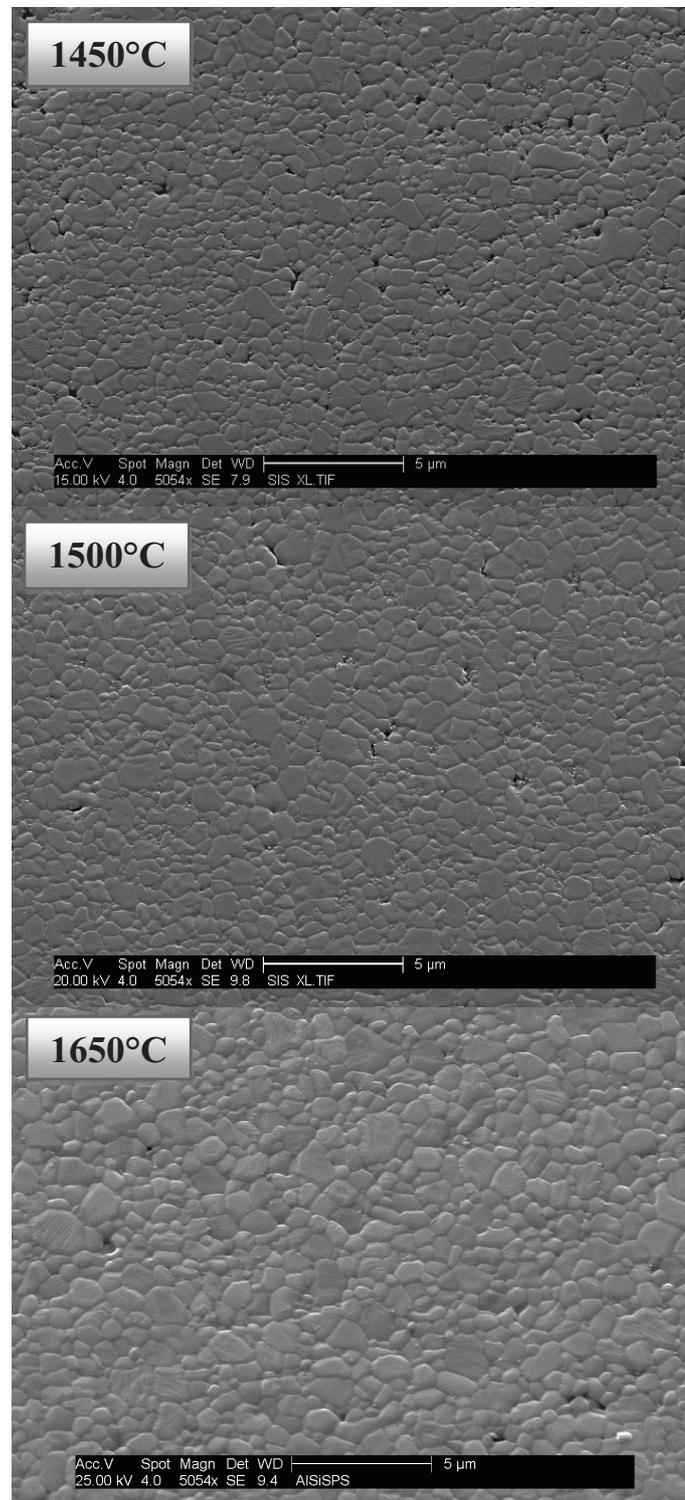


Figure 3-26 Observations MEB de l'échantillon A-S-M pour différentes températures de frittage SPS

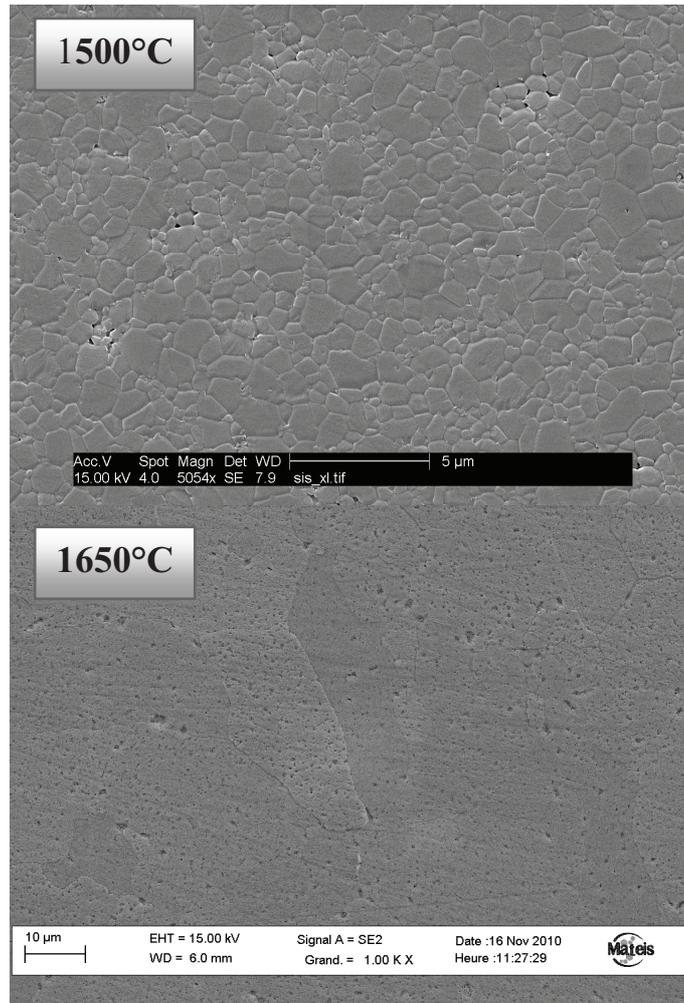


Figure 3-27 Observations MEB de l'échantillon A-S-St pour différentes températures de frittage

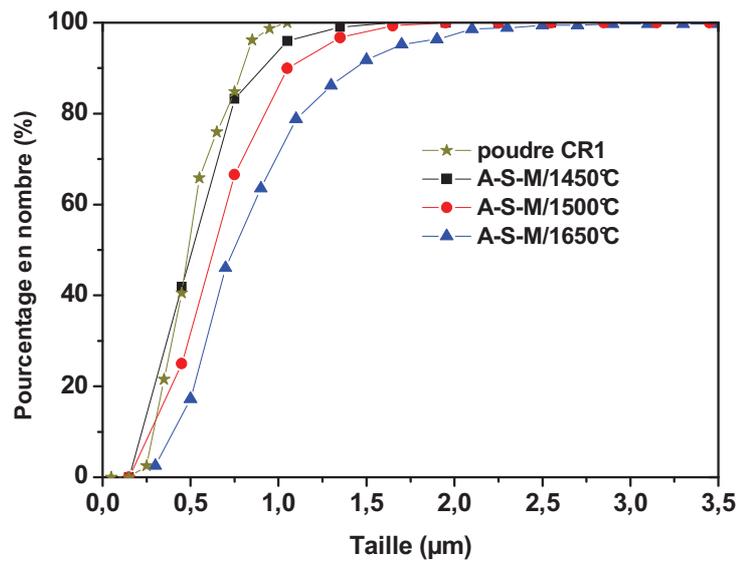


Figure 3-28 Distribution de la taille des grains d'alumine de la poudre CR1 et de l'échantillon A-S-M à différentes températures de frittage SPS

Dans le cas du système A-S-M, les distributions de la taille des grains (figure 3-28) montrent que la taille des particules d'alumine initiale est conservée jusqu'à une densité relative de 98,0 (frittage réalisé à 1450°C). Au-delà de cette température, les grains d'alumine grossissent légèrement avec l'augmentation de la température pour atteindre un d_{50} de 0,75 μm à 1650°C (tableau 3-5). Le grossissement de la taille de grains à partir d'un taux de densification assez élevé a aussi été rapporté dans la littérature (SHEN 2002; BERNARD-GRANGER 2007) dans le cas du frittage SPS des poudres d'alumine ou de zircon. Bernard-Granger a montré que la croissance de la taille des grains de la poudre de zircon a lieu lorsque la densité atteint 98% de la densité théorique. Par contre, ces auteurs ont trouvé que le grossissement des grains devenait très important à partir d'une certaine température critique. Pour le système A-S-M, aucun grossissement exagéré n'a pas été observé même à des températures relativement élevées de l'ordre de 1650°C. Cela peut s'expliquer par la présence des nanoparticules de SiC qui « empêchent » le mouvement des joints des grains d'alumine (raffinement de la microstructure). Cependant, bien qu'une légère croissance de la taille de grains est observé dans le système A-S-St pour une température de frittage de 1500°C (figure 3-29), un grossissement anormal des grains est obtenu à 1650°C (figure 3-30) ce qui montre qu'il y a une température critique au dessus de laquelle le grossissement de grains devient anormal. En effet, le diamètre d_{50} est de 0,75 μm et 14,50 μm après frittage à 1500 et 1650°C respectivement (tableau 3-6). Ceci corrobore avec ce qui a été rapporté pour la zircon dans la littérature (SHEN 2002; BERNARD-GRANGER 2007), particulièrement l'effet de l'application d'une pression élevée à une température de frittage également élevée (SHEN 2002).

Tableau 3-5 Densités finale et taille de grains d_{50} de la poudre CR1 et de l'échantillon A-S-M pour différentes températures de frittage SPS

Température (°C)	0	1450	1500	1650
Densité (% dt)	-	98,0±0,5	99,4±0,5	99,7±0,5
d_{50} (μm)	0,50	0,50	0,62	0,75

Pour un frittage réalisé à la même température, la matrice d'alumine est alors beaucoup plus fine avec le SiC nanométrique ($d_{50}=0,75 \mu\text{m}$) qu'avec le SiC submicronique ($d_{50}= 14,50 \mu\text{m}$). Cela peut s'expliquer de deux manières : soit le plus grand nombre de particules de SiC nanométriques ont un effet plus marqué sur le ralentissement du grossissement (un plus grand nombre de joints des grains sont épinglés) soit l'avancement du frittage dans le cas du SiC Starck est à l'origine de ce grossissement. Dans tous les cas, pour une densification comparable la taille des grains d'alumine sera plus fine avec le SiC nanométrique.

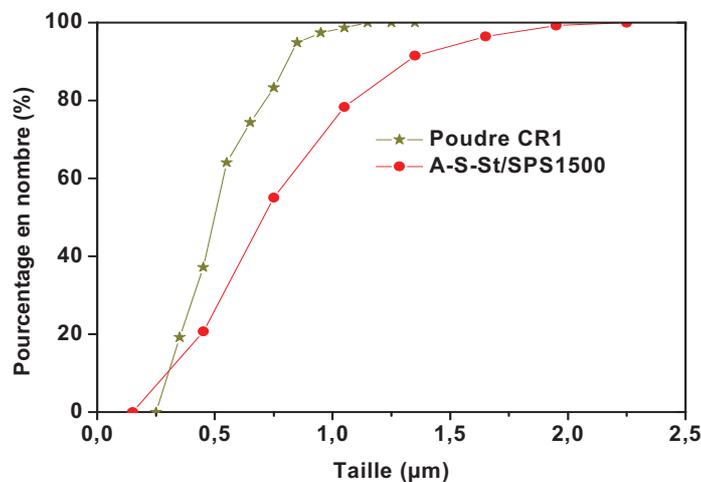


Figure 3-29 Distribution de la taille des grains d'alumine de la poudre CR1 et de l'échantillon A-S-St à la température de frittage SPS 1500°C

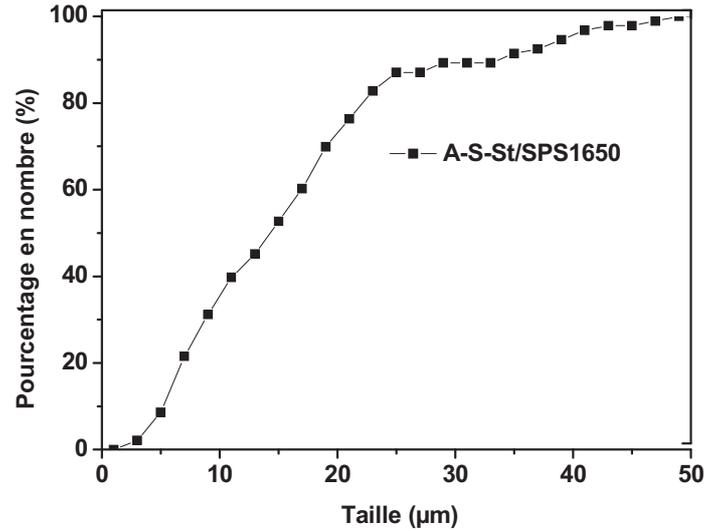


Figure 3-30 Distribution de la taille des grains d'alumine de l'échantillon A-S-St à la température de frittage SPS 1650°

Tableau 3-6 Densité finale et taille de grains d_{50} de la poudre CR1 et de l'échantillon A-S-St pour différentes températures de frittage SPS

Température (°C)	0	1500	1650
Densité (% dt)	-	99,8±0,5	100±0,5
d_{50} (µm)	0,50	0,75	14,50

3.4.2.3. Influence de la vitesse de chauffage

L'effet de la vitesse de montée en température sur le frittage des nanocomposites d'alumine-SiC est comparable quelle que soit la poudre de SiC utilisée. Nous représentons ici seulement l'étude de densification réalisée sur les composites A-S-M.

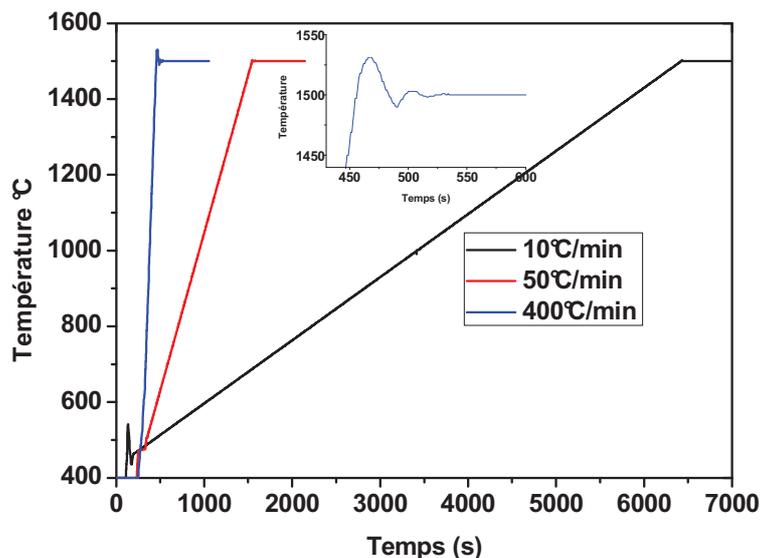


Figure 3-31 Profil température-temps pour différentes vitesses de chauffe

Lors des cycles thermiques réalisés tous à 1500°C (80 MPa, 10 min de palier), on a fait varier la vitesse de montée en température entre 10 et 400°C/min. Le profil des cycles imposés à différentes vitesses est illustré sur la figure 3-31. Notons qu'avec une montée rapide de la température (400°C/min), l'équipement SPS (pyromètre) n'est pas capable de contrôler précisément la température au début du palier, ce qui aboutit à un surchauffement durant quelques secondes, de 20 à 30°C au dessus de la température imposée. Ce phénomène de surchauffe est aussi représenté sur la figure 3-31 et peut avoir un effet sur la densification.

Les conditions expérimentales, ainsi que les densités finales mesurées sur les nanocomposites sont regroupées dans le tableau 3-7.

Tableau 3-7 Densité finale de l'échantillon A-S-M pour différentes vitesses de chauffe

Echantillon	Température (°C)	Vitesse (°C/min)	Densité finale (%dt)
1	1500	10°C/min	99,4±0,5
2	1500	50°C/min	99,4±0,5
3	1500	400°C/min	99,3±0,5

Au regard des densités obtenues, on peut déduire que la vitesse de montée en température n'a pas d'effet notable sur la densité finale pour des cycles thermiques réalisés à 1500°C.

Les courbes de densification des nanocomposites frittés à différentes vitesses en fonction 1) de la température de traitement et 2) du temps du palier sont représentées sur la figure 3-32.

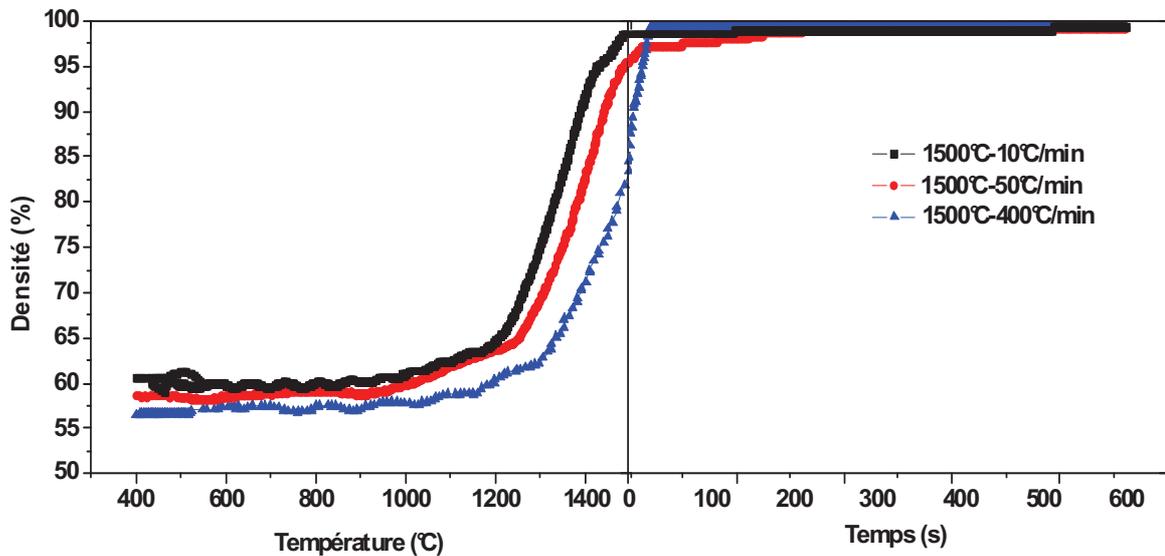


Figure 3-32 Courbes de densification de l'échantillon A-S-M frittés à différentes vitesses de chauffe 1) en fonction de la température de traitement et 2) du temps de palier

On constate que, avec l'augmentation de la vitesse de chauffage de 10 à 400°C/min, le début de densification est déplacé vers les plus hautes températures. On peut également noter qu'après un palier de 10 min, tous les échantillons acquièrent une densité finale identique (> 99%). La densité finale semble donc indépendante de la vitesse de chauffage utilisée.

La figure 3-33 montre plus clairement les courbes de densification lors du palier de la figure antérieure. Une observation plus fine de ces courbes montre que la densité du matériau fritté avec la vitesse la plus faible est plus élevée au début du palier. Néanmoins, la densification totale est obtenue plus rapidement dans les échantillons frittés avec la vitesse de chauffage la plus élevée. Ainsi, ce

dernier matériau est complètement densifié après 30 secondes de palier (> 99%), alors qu'il faut ~250 secondes ou encore ~550 secondes pour des vitesses de 50 et 10°C/min respectivement.

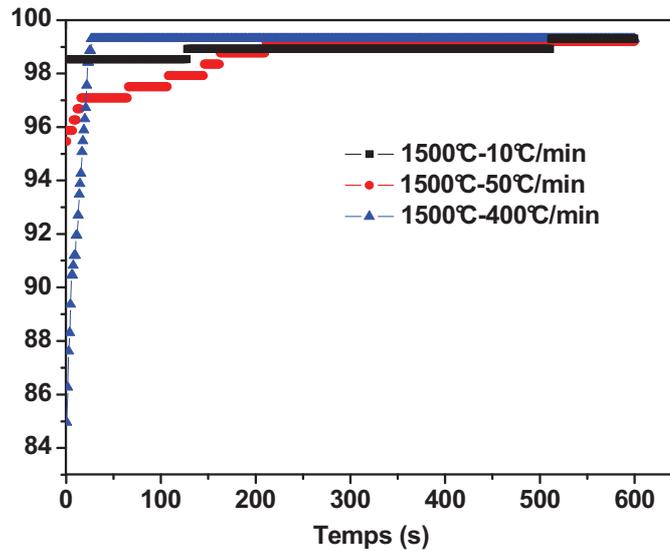


Figure 3-33 Courbes de densification de l'échantillon A-S-M à différentes vitesses de chauffage en fonction du temps du palier

Ces résultats semblent être en accord avec ceux trouvés par différents auteurs (STANCIU 2001; SHEN 2002; LANGER 2009). La densité finale n'est pas affectée par la vitesse de chauffe. Certains auteurs (CHEN 1996; LANGER 2009) attribuent le déplacement de la température de densification vers les valeurs plus élevées à la différence entre la température mesurée et la température réelle au sein de l'échantillon. En augmentant la vitesse de chauffe, la différence devient plus grande et la température réelle de la pièce diminue. Ceci a été confirmé par les simulations réalisées par la méthode d'éléments finis rendant compte des gradients de température dans un équipement SPS (ZAVALIANGOS 2004; ANSELMITAMBURINI 2005).

Des mesures de densité sur les échantillons frittés à différentes vitesses de chauffe ont été effectuées au début et à la fin du palier. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 3-8.

Tableau 3-8 Densités au début et fin de palier pour différentes vitesses de chauffage

Vitesse °C/min	D (t=0 min)	D(t=10min)
10°C/min	98,5±0,5	99,4±0,5
50°C/min	95,5±0,5	99,4±0,5
400°C/min	85,0±0,4	99,3±0,5

D'après ce tableau, l'échantillon chauffé avec une vitesse de 400°C/min possède une porosité de 15 % au début du palier à la température de frittage. Cette porosité ouverte et très instable au palier, serait donc plus facile à éliminer lors du palier. Par contre, pour des vitesses de chauffe plus faibles (50°C/min et 10°C/min), l'échantillon possède au début de palier un taux de porosité plus faible (4,5 et 1,5 % respectivement) et fermée, d'où le ralentissement de densification observé lors du palier.

D'autre part, étant donné le problème de surchauffage à des vitesses de montée en température rapides signalé ci-dessus et observé par d'autres auteurs (KIM 2009), l'importante vitesse de densification au début du palier caractéristique de l'échantillon fritté avec une vitesse de 400°C/min pourrait être liée à l'élévation de la température au dessus de 1500°C. La figure 3-34 montre que la densification de cet

échantillon est effectivement accompagnée d'un surchauffage de 30°C et que la température de frittage augmente jusqu'à 1530°C après 20 secondes de palier.

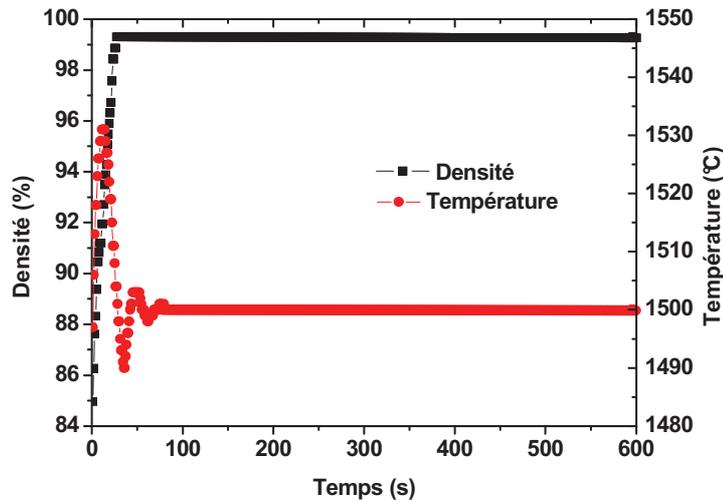


Figure 3-34 Variation de la densité et de la température en fonction du temps durant le palier

Afin d'identifier si la forte vitesse de densification obtenue au début du palier de l'échantillon fritté avec une vitesse de 400°C/min est liée au phénomène de surchauffe, une étude plus minutieuse a été réalisée. Pour éviter le phénomène de surchauffe observé à 400°C/min (30°C), lors du cycle thermique la vitesse de chauffage à laquelle est soumis l'échantillon a été diminuée avant d'arriver au palier. Sur la figure 3-35, on représente les courbes de densification de l'échantillon A-S-M en fonction du temps avec une vitesse de montée de 400°C/min avec ou en absence du phénomène de surchauffe (en appliquant le cycle mixte). On observe les mêmes allures de densification pour atteindre une densité finale comparable dans les deux cas. Particulièrement, le même phénomène de densification rapide est observé au début du palier en appliquant le cycle mixte assurant toute absence de surchauffe (figure 3-36).

Par conséquent, la grande vitesse de densification observée au début de palier pour les échantillons chauffés à 400°C/min ne semble pas être attribuée à un phénomène de surchauffement. Par contre, la présence d'un taux de porosité ouverte élevée (15%) et par conséquent très instable expliquerait les vitesses de densification très importantes observées dans ces échantillons.

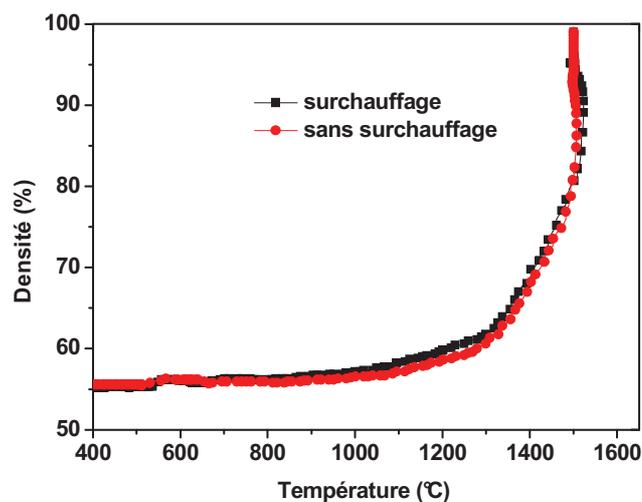


Figure 3-35 Courbes de densification de la l'échantillon A-S-M en fonction de la température durant le cycle de frittage avec une vitesse de montée de 400°C/min

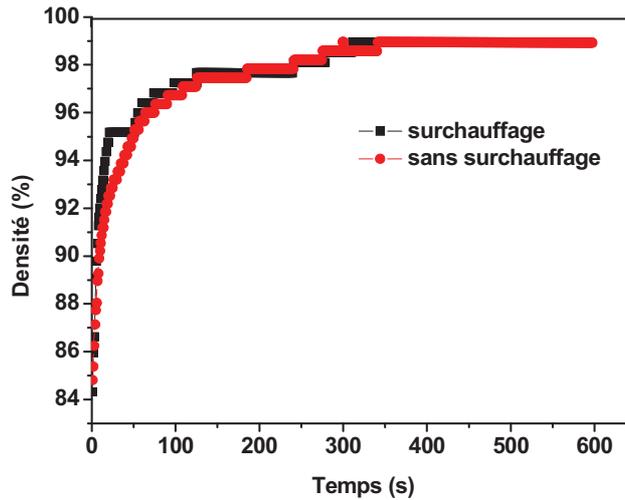


Figure 3-36 Courbes de densification de l'échantillon A-S-M en fonction du temps de palier avec une vitesse de montée de 400°C en absence et en présence du phénomène de surchauffage

Des observations microscopiques (Figure 3-37) ont été réalisées sur deux échantillons préparés par frittage SPS jusqu'à 1500°C avec une vitesse de montée de 400°C/min ou 50°C/min ou 10°C/min. Ces observations montrent une microstructure fine pour tous les matériaux ayant une densité > 99% quelle que soit la vitesse de chauffe. Les distributions de la taille des grains sont rapportées sur la figure 3-38, on remarque une distribution des tailles des grains similaire pour les trois échantillons.

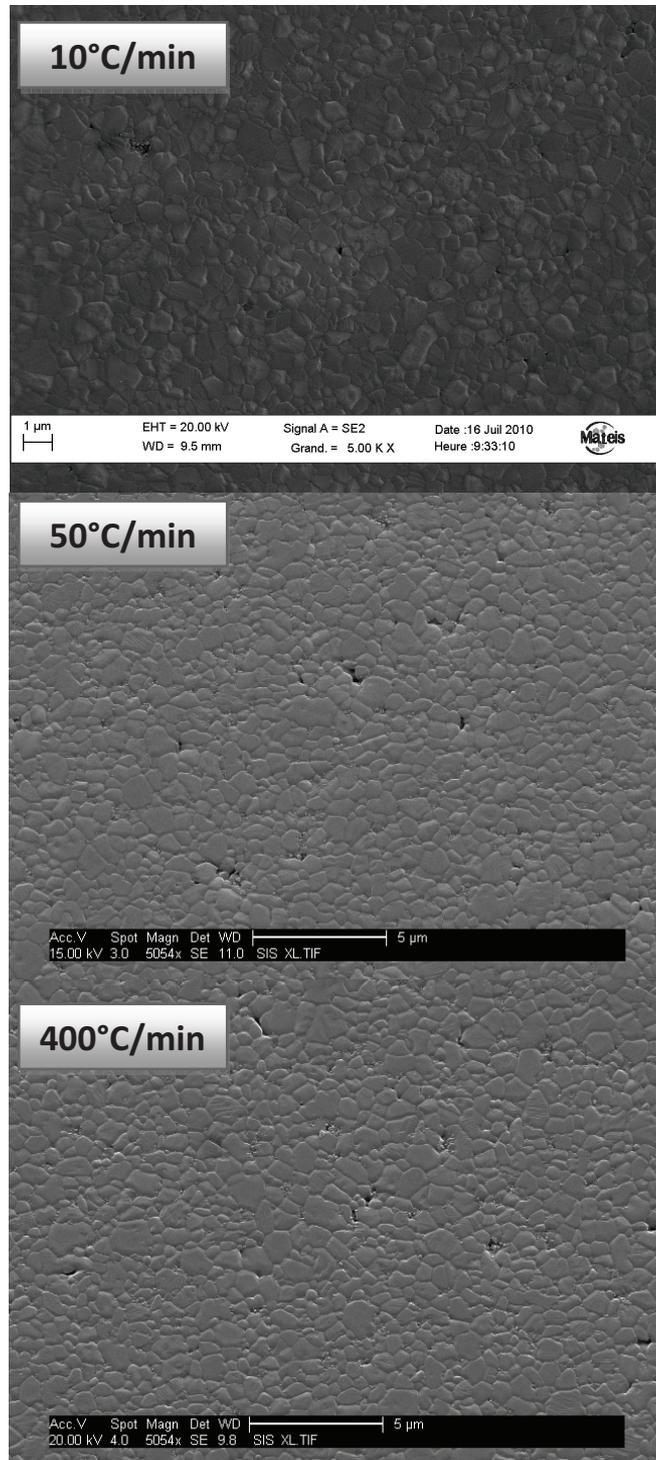


Figure 3-37 Observations MEB de l'échantillon A-S-M fritté à différentes vitesses de chauffage

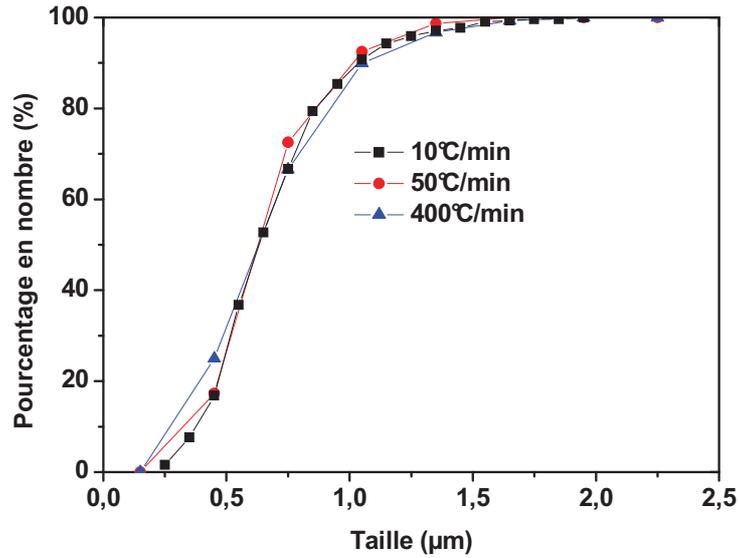


Figure 3-38 Distribution de la taille de grains des échantillons A-S-M observé par MEB pour différentes vitesses de chauffage

D'après ce qui précède, nous avons trouvé que la vitesse de chauffe n'a pas d'effet sur la taille finale des grains de la matrice d'alumine à une température de frittage de 1500°C après l'application d'un palier de 10 minutes. Dans le but d'étudier si un effet de la vitesse sur la taille des grains existe à plus haute température, différents échantillons ont été frittés avec différentes vitesses (10, 200 et 400°C/min) jusqu'à 1650°C (80 MPa, 10 min de palier). La figure 3-39 montre la microstructure des échantillons après frittage. On remarque des microstructures denses et fines avec des tailles de grains similaires pour les différentes vitesses de chauffage.

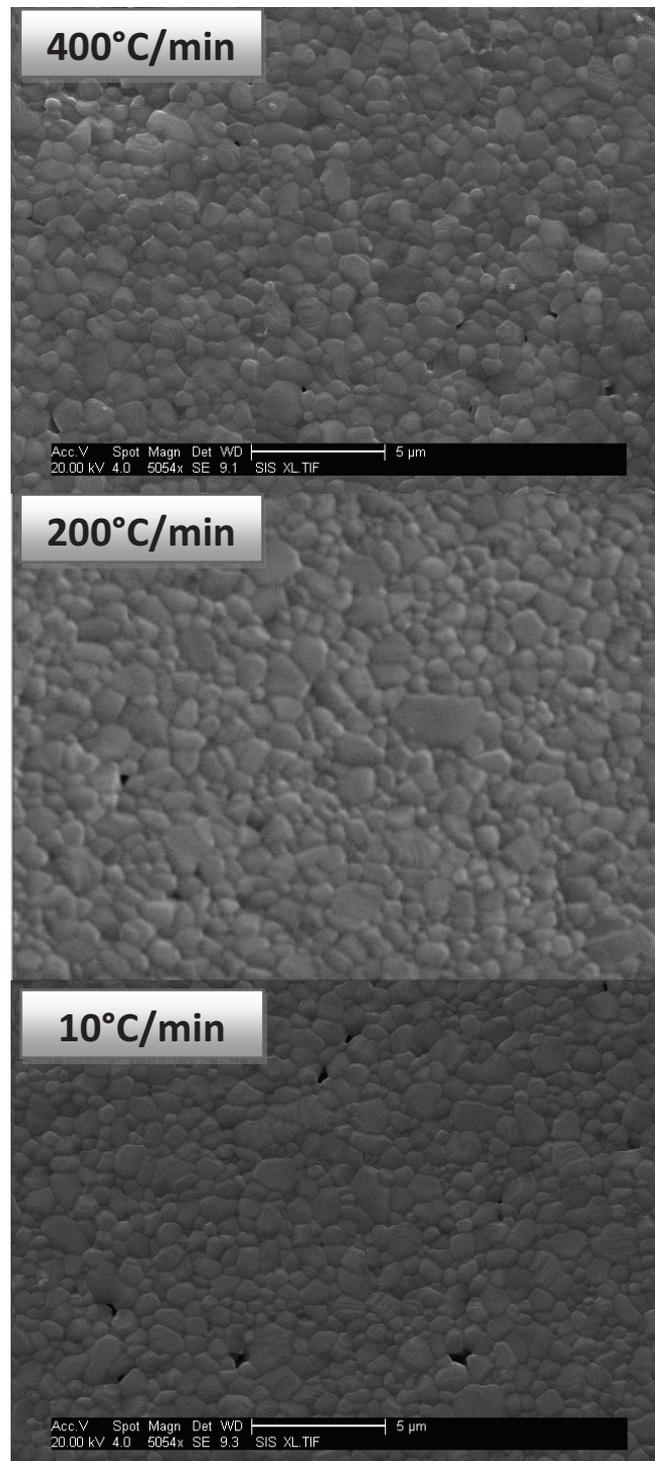


Figure 3-39 Photos MEB de l'échantillon A-S-M fritté à différentes vitesses de chauffe ($T=1650^{\circ}\text{C}$)

L'analyse de la taille des grains de ces microstructures (figure 3-40) montre qu'il n'y a pas différence considérable quelle que soit la vitesse de chauffe. On peut conclure que la vitesse de chauffe n'a pas d'effet sur la taille des grains même à une température plus élevée, après l'application d'un palier de 10 minutes.

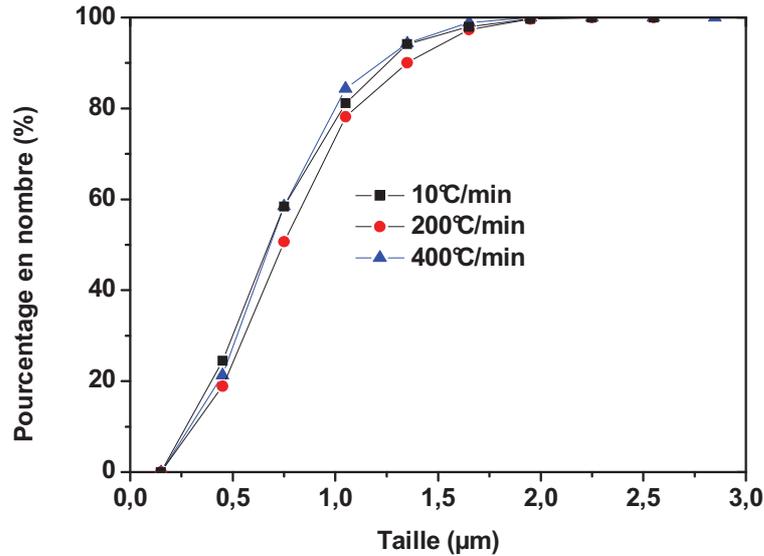


Figure 3-40 Distribution de la taille de grains de l'échantillon A-S-M fritté à différentes vitesses de chauffe observé par MEB

Dans le cas de l'alumine non renforcée par des nanoparticules de SiC et concernant l'effet de la vitesse de montée en température, différents auteurs ont trouvé des résultats contradictoires entre eux et avec nos résultats. Ainsi, certains d'entre eux trouvent que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe (STANCIU 2001; SHEN 2002) et d'autres ont montré tout à fait le contraire (MURAYAMA 2000; ZHOU 2004; KIM 2009). Comme expliqué précédemment, on peut attribuer nos résultats à l'effet des particules du SiC qui ont le rôle supplémentaire d'empêcher le grossissement des grains quelle que soit la vitesse de montée en température. De plus, Kim (KIM 2009) ajoute que les mécanismes responsables du grossissement des grains générés par les grandes vitesses de chauffage en SPS sont atténués à des températures de frittage élevées ($T_{\text{frittage}} \geq 1400^{\circ}\text{C}$), ce qui est notre cas.

Rappelons que par cette étude de thèse, nous ne cherchons pas à élucider les mécanismes de frittage SPS mis en jeu.

3.4.2.4. Effet de la dispersion et la mise en forme sur la densité et la microstructure finale

Pour cette partie de l'étude, nous avons utilisé le système A-S-St. Après dispersion et mise en forme (coulage en barbotine ou pressage direct des poudres sèches dans l'équipement SPS), les poudres ou les crus coulés ont été frittés par SPS afin d'étudier l'effet de la mise en forme sur les densités et les microstructures finales des matériaux obtenus.

Le tableau 3-9 regroupe les conditions de dispersion et de mise en forme avec les densités à cru et après frittage des nanocomposites alumine-5% vol SiC obtenues après le frittage SPS. On a fixé la température de frittage à 1500°C , le palier à 10 min, la vitesse de montée en température élevée de $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et une pression de 80 MPa.

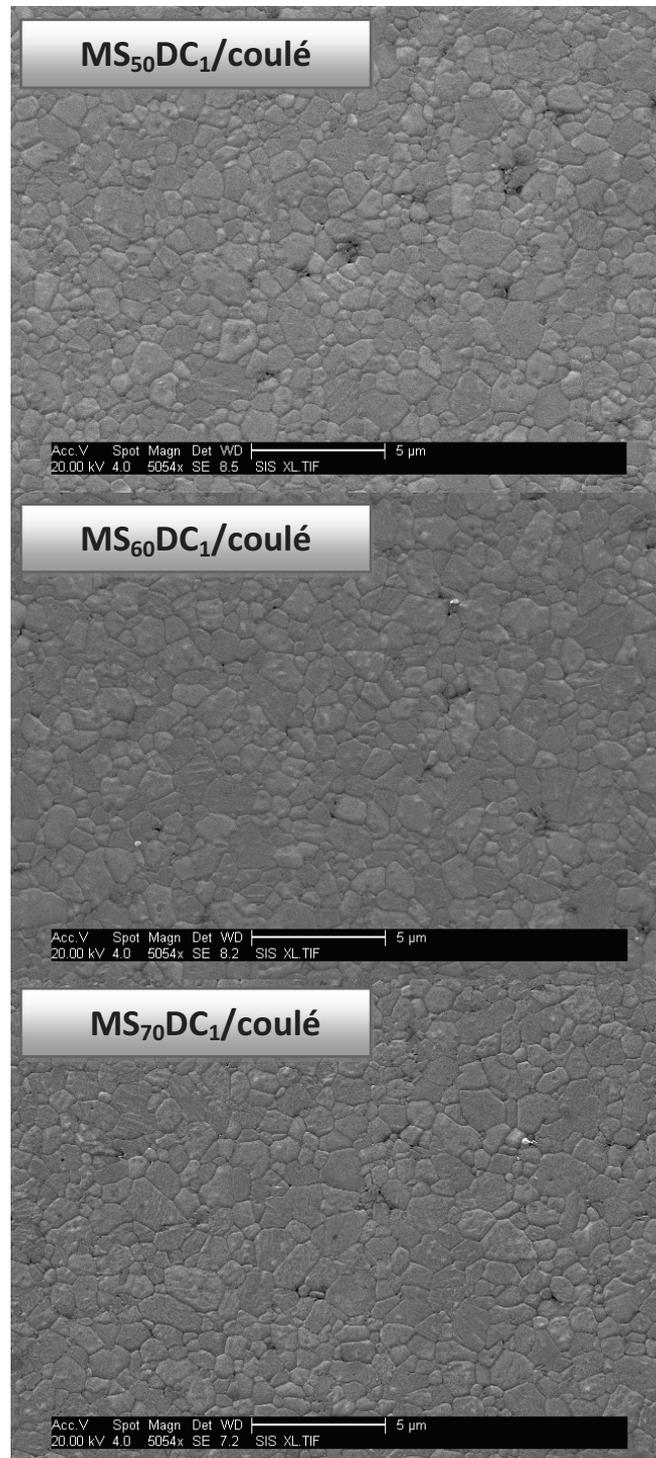
Il apparait que quelles que soient les conditions de dispersion (quantité de Darvan C et de matière sèche) et de mise en forme (poudre ou échantillons coulés), la densité quasi-théorique ($> 99\%$) est obtenue à une température de frittage de 1500°C , contrairement aux résultats obtenues par frittage naturel (voir partie 3.4.1), où l'état de dispersion joue un rôle principal dans la densification. Rappelons ici que lors d'un frittage naturel, la densité théorique n'est atteinte qu'avec les conditions optimales de dispersion (0,50 ou 1,00 vol% Darvan C, 50 wt% matière sèche) à une température relativement élevée (1800°C) par rapport à celle utilisée en frittage SPS. L'accélération de la densification obtenue par SPS, peut être attribuée en partie à l'application d'une pression élevée

pendant le frittage. En effet, la pression appliquée à basse température, fournit une force motrice supplémentaire pour l'élimination de la porosité. En outre, si la poudre initiale contient des agglomérats, la probabilité de les casser est plus grande en augmentant la pression ce qui contribuerait aussi à l'accélération de la densification par SPS (SHEN 2002).

Tableau 3-9 Densité et taille de grains des échantillons obtenus par SPS à partir des crus coulés ou des poudres

Echantillon	Dispersant (vol%)	Quantité en matière sèche (wt%)	Densité initiale (%)	Densité finale (%dt)	Coulage
1	0,06	50	-	99,4±0,5	Non
2	0,50	50	-	99,2±0,5	Non
3	1,00	50	-	99,8±0,5	Non
4	0,50	50	60±0,3	99,2±0,5	Oui
5	1,00	50	60±0,3	99,5±0,5	Oui
6	1,00	60	58±0,3	99,8±0,5	Oui
7	1,00	70	57±0,3	99,5±0,5	Oui

Sur la figure 3-41, on représente les microstructures des échantillons obtenus à partir des crus coulés pour différentes conditions de dispersion. Le même type de microstructure est observé pour les différents échantillons : C'est une microstructure constituée de particules fines de taille homogène, exempte de défauts. Cependant, l'échantillon obtenu à partir de la barbotine préparée en présence de 0,06 %vol en Darvan C et séchée, présente quelques grains de taille plus importante.



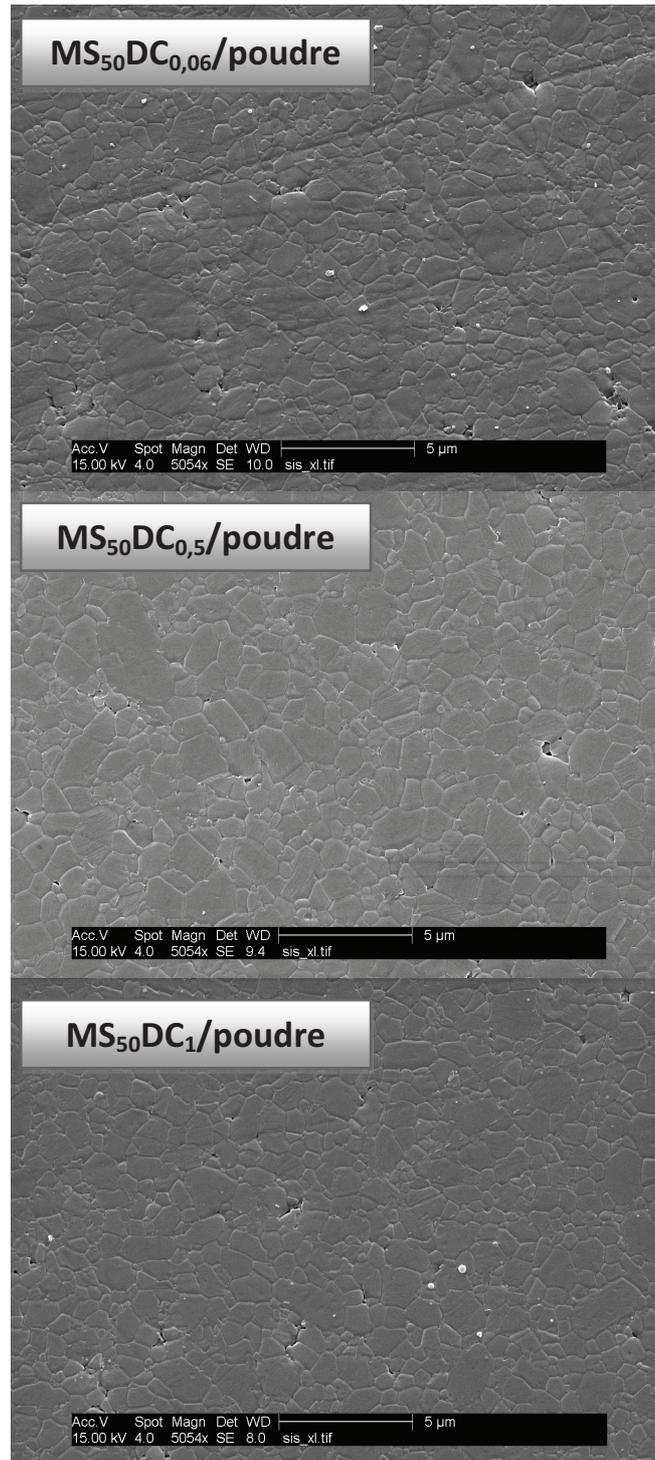


Figure 3-41 Photos MEB des échantillons obtenus par SPS à partir de différentes conditions de dispersion et de mise en forme

Une analyse de la taille des grains a été réalisée sur ces microstructures (figures 3-42 et 3-43). Dans le cas des échantillons coulés, une distribution de taille des particules légèrement plus fine dans les échantillons obtenus à partir des suspensions à 50 wt% en matière sèche est constatée. Ceci peut être expliqué par la meilleure dispersion des poudres de départ dans les échantillons contenant 50 wt% en matière sèche (voir sous-chapitre 3.1.4).

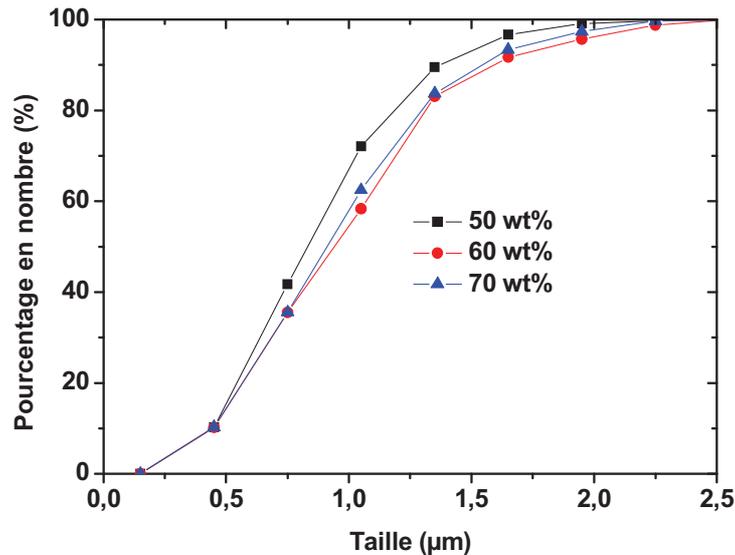


Figure 3-42 Distribution de la taille de grains des échantillons A-S-St coulés obtenus à partir de suspensions à différents taux en matière sèche (1%vol de Darvan C)

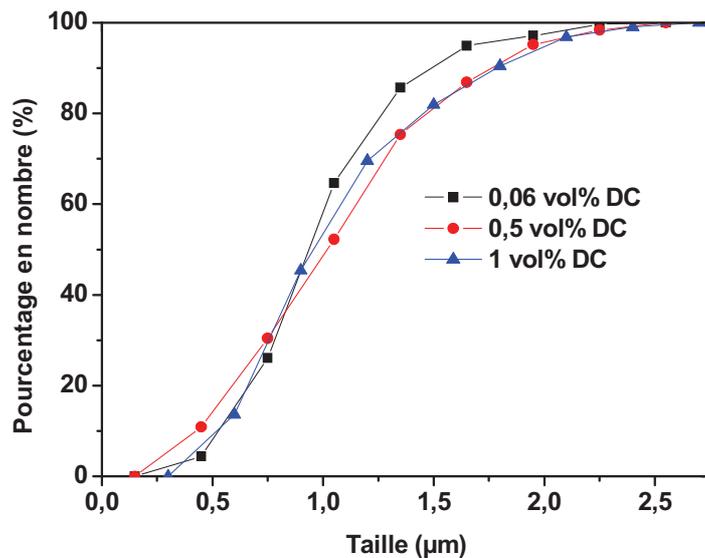


Figure 3-43 Distribution de la taille de grains des échantillons A-S-St pressés directement au SPS et obtenus à partir de poudres dispersées avec différentes quantités de Darvan C (50 wt% en matière sèche)

3.4.2.5. Elaboration des échantillons de grandes dimensions

L'étude du frittage SPS a été réalisée sur des pastilles de 20mm de diamètre et de 2mm d'hauteur. Pour ces dimensions, aucun problème de fissuration au sein des échantillons n'a été révélé pour les différentes conditions de frittage. Le but de l'utilisation de la technique SPS étant d'élaborer des échantillons présentant de bonnes caractéristiques finales (densité et microstructure) pour tester leur comportement au fluage en utilisant la technique de flexion 4 points, nous avons essayé d'élaborer des pastilles de grandes dimensions ($d=40$ mm, $h=4$ mm) sachant que les éprouvettes à tester doivent avoir des dimensions au moins de (30x4x3 mm). Or l'obtention d'échantillons avec grandes dimensions était quasiment impossible en utilisant les mêmes cycles de frittage réalisés pour des pastilles de 20mm. Des problèmes de fissuration ont été observés au sein des échantillons obtenus après frittage. Pour remédier le problème, nous avons fait varier plusieurs paramètres pour relâcher les

contraintes mécaniques générées dans les nanocomposites Alumine/SiC créées à haute température (1650°C) et pression élevée (80 MPa) et qui pourraient être à l'origine de ces fissurations. Parmi ces paramètres, on cite: la suppression de la pression au début ou fin de palier, la vitesse de refroidissement, des cycles de recuit à différentes températures et pour plusieurs durées. Les différents paramètres variés sont regroupés dans le tableau 3-10. Les conditions de frittage fixés pour ces cycles sont les suivantes : P=80MPa, T°C=1650°C, temps du palier=10 minutes sauf indication contraire.

Tableau 3-10 Paramètres des cycles de frittage par SPS

Essai	V _{montée} (°C/min)	V _{refroidissement} (°C/min)	Recuit [T(°C) ; Temps (min)]	Remarques
1	400	400	-	La pression est relâchée à la fin du cycle à la même vitesse de refroidissement
2	400	400	-	La pression est relâchée à la fin du palier à la même vitesse de refroidissement
3	400	10	-	La pression est relâchée à la fin du palier à la même vitesse de refroidissement
4	400	400	-	La pression est relâchée au début de palier
5	400	400	-	La pression est relâchée immédiatement à la fin de palier
6	10	10	-	La pression est relâchée à la fin du palier à la même vitesse de refroidissement
7	400	400	1000/5	La pression est relâchée à la fin du recuit (T _{palier} =1500°C)
8	400	400	1000/5	La pression est relâchée à la fin du palier

9	400	100	1100/10	La pression est relâchée au début du palier
10	400	100	1200/5	La pression est relâchée à la fin du palier
11	400	100	1100/10	La pression est relâchée au début de palier (palier 20min)
12	400	50	1100/60	La pression est relâchée au début du palier
13	400	50	1100/60	La pression est relâchée à la fin du palier
14	400	50	1100/60	La pression est relâchée au début du palier (d= 94%)
15	400	20	1400/180	La pression est relâchée à la fin du palier
16	400	20	1500/180	La pression est relâchée à la fin du palier
17	10	10	1400/180	La pression est relâchée à la fin du palier

Quelles que soient les vitesses de chauffe et de refroidissement, le moment et la façon de suppression de la pression et les températures de recuit et leurs durées, les pastilles obtenues ont été toujours fissurées à l'exception d'un échantillon obtenu lors de l'essai 14. Ce dernier n'était pas complètement densifié (d= 94%) ce qui pourrait expliquer la relaxation des contraintes mécaniques grâce à la présence des porosités empêchant ainsi la fissuration de l'échantillon.

3.4.3. Frittage sous charge par pressage à chaud HP

Dans cette partie, quelques essais de frittage par pressage à chaud ont été réalisés dans le but de :

- 1) Comparer brièvement cette technique avec le frittage par SPS (densité et microstructure des micro-nanocomposites alumine-SiC obtenues par les deux méthodes).
- 2) Décrire, dans un deuxième temps, les conditions d'élaboration (dispersion, frittage) ainsi que les propriétés finales des micro-nanocomposites élaborés par cette technique dont le comportement au fluage sera étudié dans le chapitre suivant.

3.4.3.1. Comparaison HP/SPS

Afin de comparer les deux techniques de frittage (HP et SPS), les essais ont été réalisés sous les mêmes conditions de frittage (T (1500°C) ; P(80 MPa);vitesse de montée(10°C/min) ; temps(10 min)). Les résultats de densité finale sont présentés dans le tableau 3-11.

Tableau 3-11 Densité finale de l'échantillon A-S-M élaboré par SPS ou HP

Technique	Densité finale (%dt)
HP	96,4±0,5
SPS	99,4±0,5

La densité finale de l'échantillon obtenu par SPS est plus élevée que celle de l'échantillon obtenu par HP. Ce résultat est cohérent avec celui trouvé dans la littérature (LANGER 2009; BERNARD-GRANGER 2010). L'observation microscopique MEB réalisée sur ces échantillons est représentée sur la figure 3-44. On révèle des pores résiduels dans le micro-nanocomposite obtenu par HP, ce qui confirme les mesures de densité. Selon Langer, ceci peut être dû à la formation des cous observés à basse température qui améliorerait la densification au début de frittage SPS ou à des mécanismes exacerbés par le frittage SPS. Les échantillons élaborés par SPS présentent une taille de grains légèrement plus élevée que celle mesurée dans les échantillons élaborés par HP (figure 3-45), comportement qui peut être attribué à un plus faible avancement du frittage dans ces derniers.

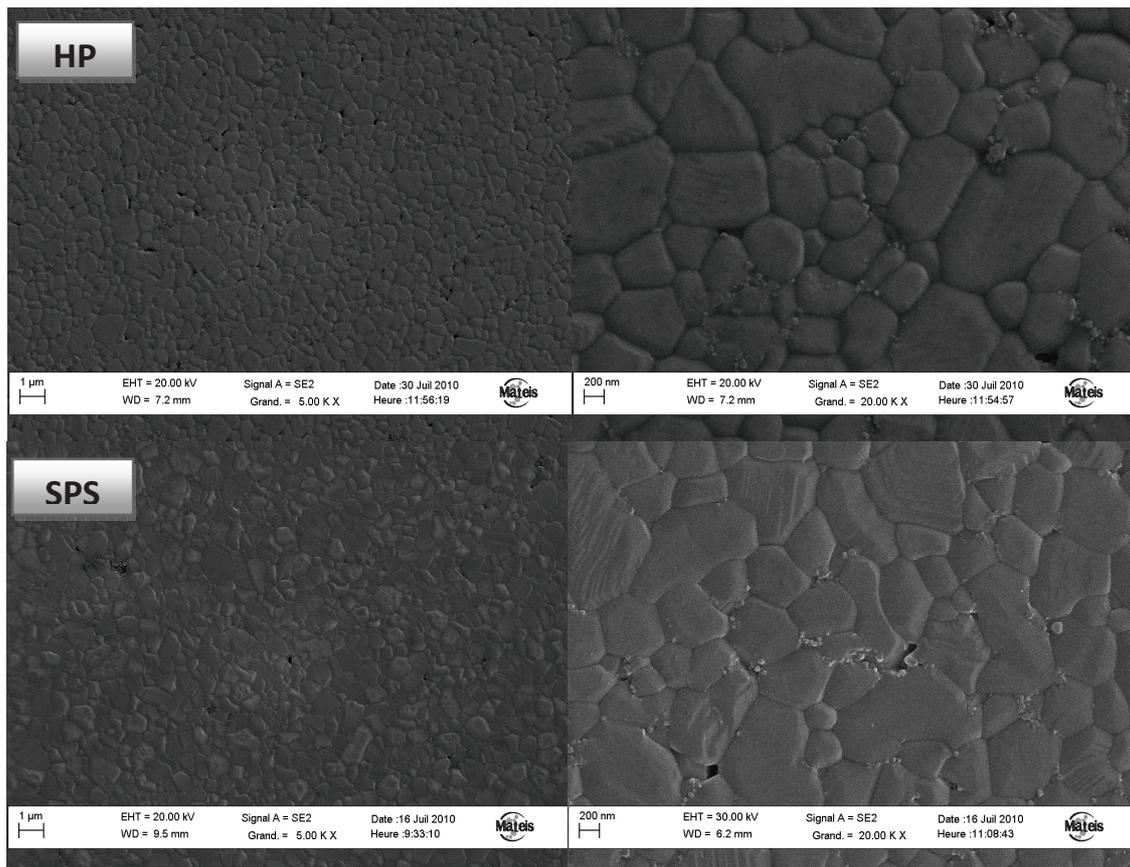


Figure 3-44 Observation MEB de l'échantillon A-S-M obtenu par HP ou SPS

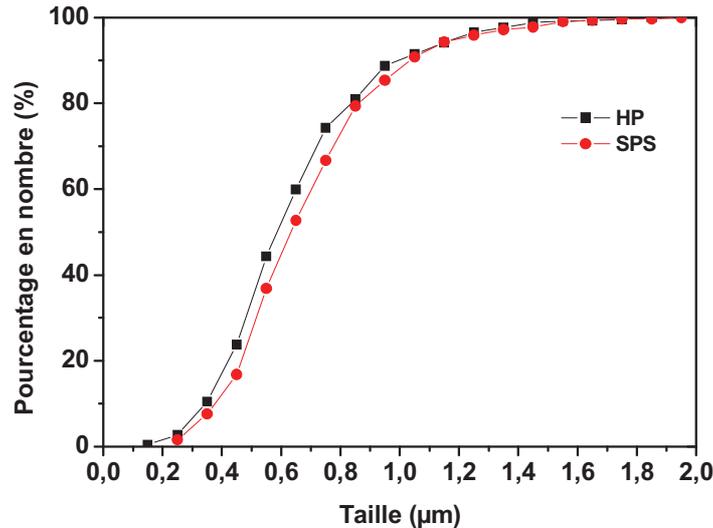


Figure 3-45 Distribution de la taille de grains des échantillons A-S-M obtenus par HP ou SPS

3.4.3.2. Échantillons élaborés par HP pour l'étude de fluage

Pour l'étude du fluage (Chapitre 4), nous avons élaboré quelques échantillons par frittage HP, avec les deux poudres de SiC, Starck et Marketech, dans les conditions suivantes :

- 1) Conditions de frittage classique (température élevée : 1750°C ; Pression modérée : 30 MPa ; et un temps de palier relativement long : 2 h, vitesse de chauffage lente : 10°C/min) qui sont des conditions différentes de celles utilisées en SPS.
- 2) Conditions de dispersion (0,2 ou 1 %vol Darvan C), sachant que l'utilisation de 0,2 %vol Darvan C a pour but de montrer les microstructures obtenues (hétérogénéité de taille des grains d'alumine et de dispersion de SiC) pour des mauvaises conditions de dispersion des barbotines. Nous fixons les autres conditions optimisées qu'on a adopté lors de cette étude (50 wt% en matière sèche, 48h de broyage au tourne jarre). La technique de mise en forme utilisée est le pressage des poudres séchées lors du frittage HP.

Les résultats de densités finales des différents échantillons obtenus par HP sont regroupés dans le tableau suivant (3-11).

Tableau 3-11 Densité finale des échantillons A-S-M et A-S-St à différentes quantités en Darvan C

Echantillon	Darvan C (%vol)	Densité finale (%dt)
A-S-M	1	100±0,5
A-S-M	0,2	99,8±0,5
A-S-St	1	100±0,5
A-S-St	0,2	100±0,5

La densité des différents nanocomposites obtenus par HP dans les conditions ci-dessus est quasi-théorique quel que soit le SiC utilisé ou le pourcentage du Darvan C. Afin de mieux comprendre s'il y a une différence, les microstructures de ces échantillons sont présentées sur la figure 3-46. Une microstructure fine et dense est révélée pour le système A-S-M obtenu à partir des suspensions dispersées à 1%vol De Darvan C (figure 3-46 a). Quelques porosités résiduelles sont observées pour cet échantillon. Pour le système A-S-St dispersé dans les mêmes conditions, une microstructure à gros grains d'alumine est obtenue en comparant par rapport à celle obtenue pour le système A-S-M (figure

3-46 c). Ceci explique que les mécanismes de grossissement des grains sont activés avec les conditions de frittage utilisées pour cet échantillon. Pour les deux autres échantillons (figure 3-46 c et d), une hétérogénéité de microstructure est observée avec les mauvaises conditions de dispersion. En effet, on observe des gros grains d'alumine parmi d'autres plus fins et ceci est plus clair pour le système A-S-St (figure 3-46 d). De plus, l'agglomération du SiC Marketech est remarquée dans une zone de l'échantillon A-S-M (figure 3-46 c).

Pour la caractérisation de fluage, les échantillons bien dispersés (A-S-M et A-S-St avec 1%vol de Darvan C) seront uniquement étudiés.

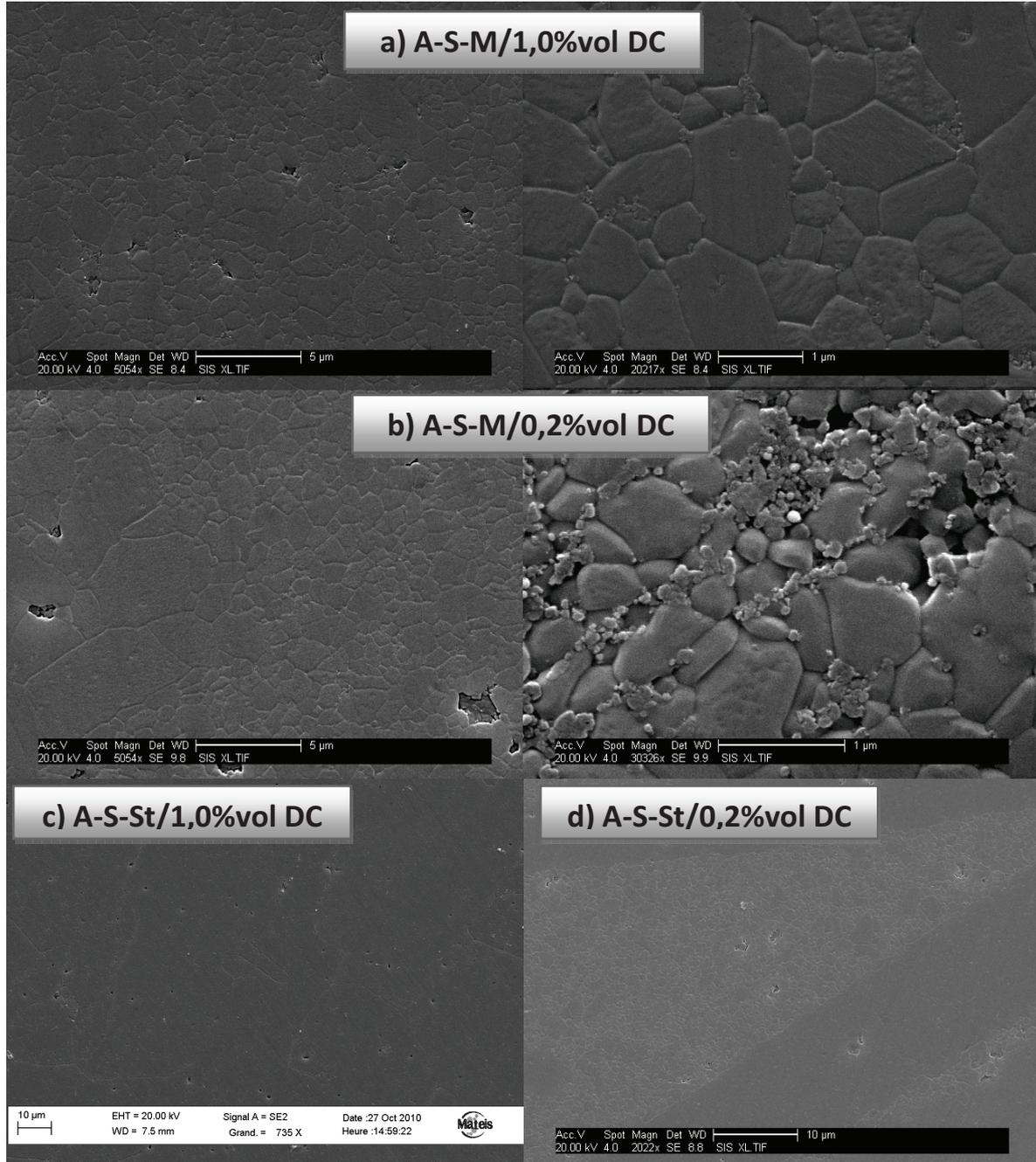


Figure 3-46 Microstructures observés par MEB des A-S-M et A-S-St à différentes quantités en Darvan C

3.4.4 Types de microstructures développées

Sur la figure 3-47, les différentes microstructures développées lors du frittage SPS, HP ou FN sont présentées. Particulièrement, nous nous intéressons au positionnement des nanoparticules de SiC dans la matrice d'alumine. Ces micrographies révèlent que :

- Quel que soit le SiC utilisé (Starck ou Marketech), les particules sont localisées en position intergranulaire pour les échantillons élaborés par SPS sous une pression de 80 MPa, un palier de 10 minutes, une vitesse de 400°C/min et pour des températures de frittage de 1650°C et 1500°C avec SiC Marketech et SiC Starck respectivement (figure 47 -a et -c). De même, les microstructures restent fines à ces dernières températures de frittage. Notons que ce type de microstructure est obtenu également pour les autres vitesses de chauffe (10 et 50°C/min) mais elles ne sont pas illustrées sur cette figure
- Pour le SiC Starck, avec une température de frittage de 1650°C et les mêmes autres conditions de frittage citées ci-dessus (pression, palier et vitesse de chauffe), le grossissement de grains devient anormal et la position de SiC devient inter/intragranulaire (majoritairement intra) au sein d'une matrice d'alumine à gros grains (figure 3-47 -d et -e)
- Par HP, avec une application de charge et une vitesse de chauffe modérées (30 MPa, 10°C/min), il est possible d'obtenir des microstructures relativement fines avec un positionnement de SiC de type intergranulaire (SiC Marketech) à une température de frittage plus élevée et un palier plus long (1750°C, 2 heures) que ceux utilisés en SPS (1650°C, 10 minutes) avec une pression élevée (80 MPa) (figure 3-47 b)
- Finalement, les microstructures obtenues pour les échantillons frittés par FN (figure 3-47 f) à une température élevée (1800°C) sont de type inter/intragranulaire et de tailles de grains plus grandes que celles obtenues par SPS à une température inférieure à la température critique de grossissement de grains.

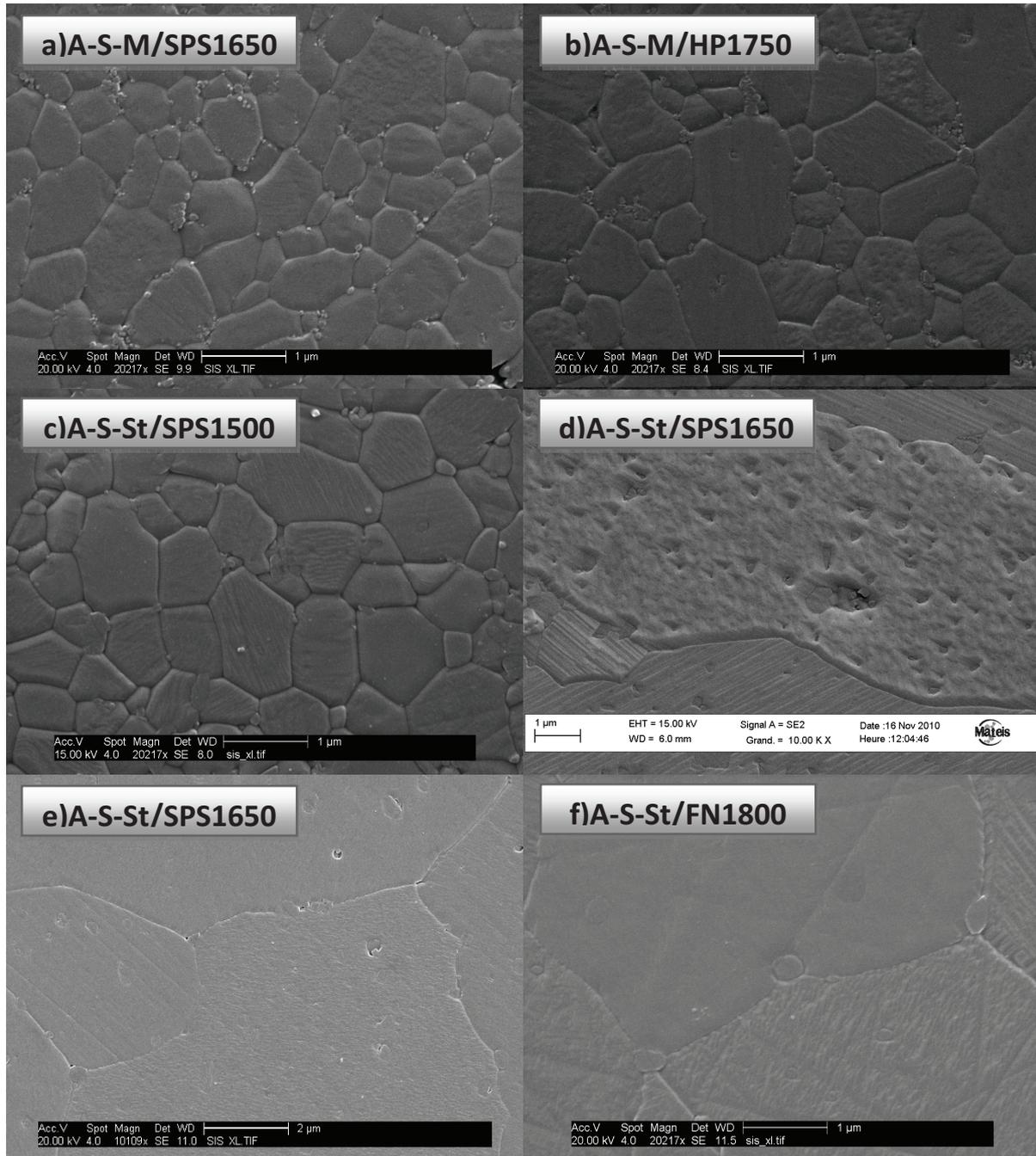


Figure 3-47 Microstructures observées par MEB des échantillons A-S-M et A-S-St avec les techniques de frittage SPS, HP et FN

Conclusions

L'étude du frittage des nanocomposites alumine/SiC a été menée par les techniques de frittage FN, HP et SPS.

Dans un premier temps, cette étude a permis de mettre en évidence les performances de la technique de frittage SPS par rapport à celle du FN. Par exemple, le nanocomposite A-S-St complètement densifié par FN à une température élevée (1800°C) pendant un palier long de 2 heures, atteint la densité presque théorique à une température plus faible (1450°C) et un temps de palier très court (10 minutes) par la technique SPS. La pression élevée (80 MPa) en plus des effets spécifiques du SPS sont à l'origine de l'abaissement de cette température de frittage.

Puis l'influence de plusieurs paramètres de frittage par SPS (pression, température et vitesse de chauffe) a été étudiée :

- En augmentant la pression appliquée, la densité finale du matériau alumine/SiC a été améliorée ce qui a été toujours rapporté dans la littérature.
- Les températures de frittage à lesquelles les systèmes A-S-M et A-S-St ont été complètement densifiés sont respectivement 1500°C et 1450°C avec une vitesse de chauffe de 50°C/min, une pression de 80 MPa et après un palier de 10 minutes. Dans le domaine de températures étudié, la température critique au dessus de laquelle un grossissement important de la taille des grains d'alumine aura lieu, n'est toujours pas atteinte à une température $\leq 1650^\circ\text{C}$ pour le système A-S-M, et semble être dépassée pour le système A-S-St fritté à 1650°C. Par ailleurs, des microstructures fines avec de taille de grains d'alumine $< 1\mu\text{m}$ sont toujours obtenues pour les deux systèmes A-S-M et A-S-St pour les températures de frittage élevées jusqu'à 1650°C et 1500°C respectivement.
- Pour des cycles thermiques réalisés à 1500°C et sous 80 MPa, quelle que soit la vitesse de chauffe et après un palier de 10 minutes, nous obtenons une même taille de grains pour une densité donnée. Même si la densité au début du palier est plus élevée pour des vitesses de chauffage plus faibles, les caractéristiques microstructurales finales sont les mêmes.
- La dispersion (% de matière sèche) et la mise en forme (coulage ou pressage) semblent avoir peu d'influence sur les caractéristiques finales (microstructure et densité) des échantillons obtenus par frittage SPS contrairement à ceux obtenus par frittage FN. Une condition essentielle doit être réalisée pour l'obtention de bonnes microstructures : une bonne dispersion de SiC au sein de la matrice d'alumine.

Ensuite, la comparaison des deux techniques de frittage (HP et SPS) a été présentée. En utilisant les mêmes conditions de frittage (1500°C, 10min, 80 MPa), une densité plus élevée (99,4%) est obtenue en SPS par rapport à celle obtenue en HP (96,5%) pour le système A-S-St. Deux hypothèses pourraient être à l'origine de cette différence : la formation de cous à plus faible température ou des mécanismes de frittage exacerbés par la méthode SPS. Quelle que soit la technique de frittage utilisée (HP ou SPS), la taille de grains d'alumine est dépendante de la densité.

Enfin, différentes microstructures (fines, grosses, inter/intragranulaire, intergranulaire) sont obtenues par l'utilisation des ces techniques de frittage (HP, SPS ou FN). Particulièrement, l'obtention de microstructures denses et fines (taille de grains d'alumine $< 1\mu\text{m}$) de type fortement intergranulaire est possible en utilisant la technique SPS et une poudre d'alumine submicronique.

Chapitre

4

Comportement thermomécanique des nanocomposites

Dans ce chapitre, le comportement au fluage des micro-nanocomposites Alumine-SiC est étudié. Nous consacrons particulièrement la plus grande partie du chapitre à l'étude des échantillons obtenus par frittage SPS. Dans ce contexte, deux techniques de mesures sont utilisées, la flexion 4 points et la flexion 3 points. Dans un premier temps, notre étude s'est attardée sur une simple comparaison du comportement au fluage des échantillons élaborés par différentes techniques de frittage (HP, SPS et FN) par flexion 4 points. Puis, vu la difficulté d'élaboration des échantillons de grandes dimensions par SPS, nous avons dû utiliser la méthode 3 points pour évaluer les lois de fluage (détermination de n et Q) en faisant varier plusieurs paramètres. Les inconvénients de la méthode 3 points sont également présentés et celle-ci est comparée à la méthode de flexion 4 points.

4.1. Courbes de fluage

On rappelle que les essais de fluage consistent à appliquer une charge constante à l'éprouvette et à enregistrer la déformation en fonction du temps. En fait, on enregistre la déflexion de l'éprouvette au niveau du centre de la face inférieure.

L'analyse des résultats de fluage en flexion est réalisée grâce aux calculs développés par Hollenberg (HOLLENBERG 1971). Cette analyse suppose que :

1. La déflexion reste faible tout au long de l'essai pour que la courbure de l'éprouvette ne soit pas importante.
2. L'axe neutre reste au centre de l'éprouvette, autrement dit le comportement en fluage du matériau est identique en traction et en compression.
3. La déformation de fluage est de la forme $\varepsilon = \varepsilon_0 + A\sigma^n t$ (σ : la contrainte, n l'exposant de contrainte) qui à l'état stationnaire, se traduit par $\dot{\varepsilon} = A\sigma^n$.

Hollenberg obtient aussi la relation suivante permettant de calculer la déformation (ε) à partir de la déflexion (y_c) mesurée au centre de l'échantillon chargé en flexion 4 points ou 3 points.

$$\varepsilon = K(n) \cdot y_c \quad (1)$$

Avec

$$K(n) = \frac{2 \cdot w \cdot (n+2)}{(L-l) \cdot [L+l \cdot (n+1)]} \quad (2)$$

Dans le cas de flexion 3 points, $l=0$ et $K(n)$ sera exprimée de la façon suivante :

$$K(n) = \frac{2 \cdot w \cdot (n+2)}{L^2} \quad (3)$$

$K(n)$ fait intervenir l'exposant de contrainte n , la géométrie de l'éprouvette par l'intermédiaire de son épaisseur w et les conditions d'essais avec les distances entre les supports de l'éprouvette et les points d'application de la charge L et l . Il faut donner une valeur à n (références bibliographiques) pour pouvoir tracer les courbes de fluage et calculer les vitesses de déformation. Ensuite, c'est par la détermination de la loi de fluage qu'on peut vérifier que la valeur expérimentale que l'on obtient dans

un diagramme $\text{Log } \dot{\varepsilon} = f(\sigma)$ n'est pas aberrante par rapport à celle qu'on s'est donné au départ. Si un écart important entre les deux valeurs est observé, alors le calcul devra être rebouclé.

La vitesse stationnaire de déformation, $\dot{\varepsilon}$, est déterminée par la relation suivante:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \frac{\sigma^n}{d^p} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

Avec

A: constante dépendant du matériau;

D : taille de grain ;

σ : contrainte sur la face en tension de l'éprouvette, mesurée en flexion 4-points;

n : exposant de contrainte ;

p : exposant de la taille de grain ;

Q : énergie d'activation ;

T : température absolue ;

R : constante des gaz parfaits.

Les courbes $\text{Log } \dot{\epsilon}$ en fonction de $\text{Log } \sigma$ sont tracées à une température donnée (1200°C) afin de déterminer l'exposant de contrainte exact, n , par la mesure de la pente de la droite obtenue.

Pour une charge donnée, $\text{Log } \dot{\epsilon}$ est représenté en fonction de $1/T$, T étant exprimé en Kelvins. Dans ce cas, les points expérimentaux peuvent être reliés entre eux par une droite. La pente donne l'énergie d'activation apparente à un facteur $1/R$ près.

Les mécanismes contrôlant la déformation sont généralement identifiés en comparant les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de n , p et Q . Cette détermination expérimentale se fait à partir de l'étude des variations de la résistance au fluage avec la taille de grains, la contrainte et la température.

Dans ce travail, nous n'avons pas entrepris le calcul de p puisque les matériaux développés présentent quasiment la même taille de grains de l'alumine.

4.2. Rappels sur le fluage de l'alumine et des nanocomposites alumine-SiC

Dans ce paragraphe, nous rappelons les principaux mécanismes responsables du fluage de l'alumine rapportés dans la littérature. Il a été toujours montré que ce sont des mécanismes impliquant les joints de grains. Ils pourraient s'agir 1) du fluage diffusion soit en volume (fluage Nabarro-Herring) soit le long des joints de grains (fluage Coble) ou 2) de fluage par glissement aux joints de grains. Ce dernier nécessite une accommodation par diffusion et vice-versa. Sur la figure 4-1, nous présentons les vitesses de fluage calculées dans l'alumine pure pour différentes tailles de grains d'alumine selon les deux modèles, Nabarro-Herring et Coble ainsi que celles trouvées par plusieurs auteurs pour trois alumines différentes (REVERON 2010). Les vitesses de fluage de quelques nanocomposites alumine/SiC, rapportés dans la littérature sont également illustrées sur cette figure afin de montrer l'amélioration de la vitesse de fluage par l'introduction des nanoparticules de SiC dans l'alumine.

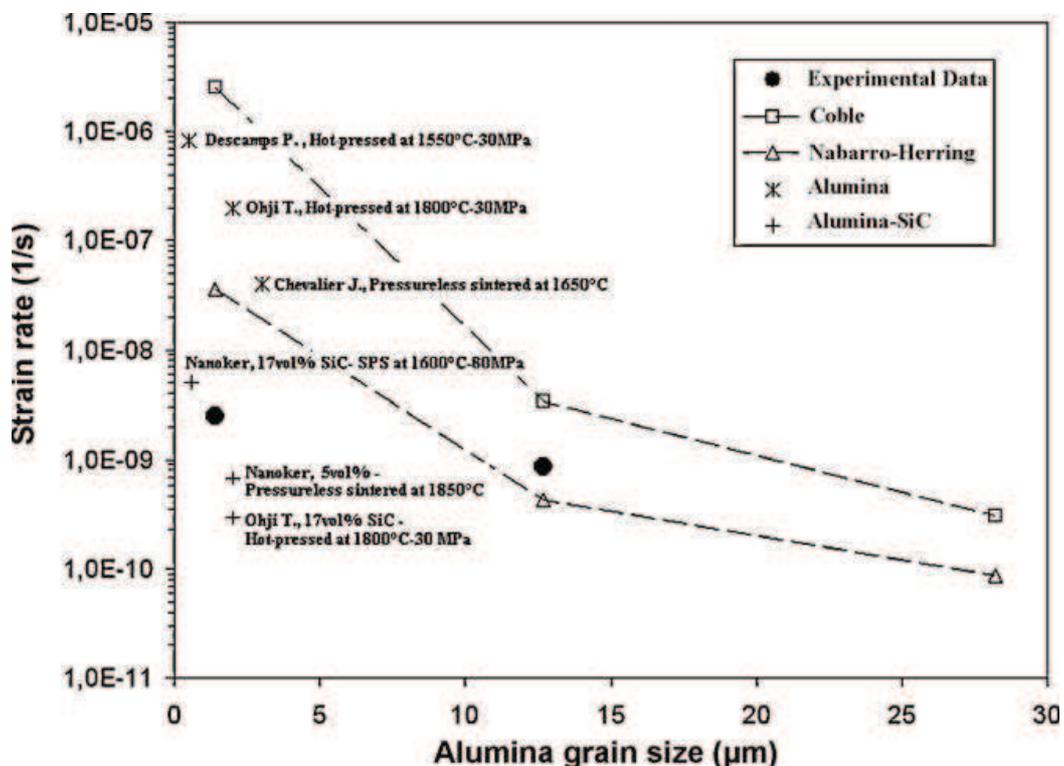


Figure 4-1 Vitesse de déformation calculée à 1200°C et à 100 MPa selon les modèles Nabarro-Herring et Coble ; Vitesse de déformation obtenue pour différentes alumines et nanocomposites alumine/SiC rapportées dans la littérature (OHJI 1994; CHEVALIER 1997; DESCAMPS 1999; IP-NANOKER 2008; REVERON 2010)

Par rapport aux valeurs de vitesses obtenues ou celles calculées pour l'alumine pure selon les modèles Nabarro-Herring ou Coble, les vitesses de fluages trouvées dans les nanocomposites sont toujours améliorées de 2 ou 3 ordres de grandeurs pour une même taille de grains d'alumine. Par exemple, la vitesse de fluage diminue d'environ 10^{-7} s^{-1} dans l'alumine pure à environ 10^{-10} s^{-1} dans le nanocomposite alumine/17%vol SiC (OHJI 1994) pour une taille d'alumine de l'ordre de $2 \mu\text{m}$.

4.3. Fluage par Flexion 4 points

La caractérisation du comportement en fluage par flexion 4 points a été conduite avec un équipement dont les distances entre appui sont respectivement 28 et 14 mm. L'obtention des éprouvettes avec ces dimensions étant problématique pour la plupart des échantillons frittés par SPS, nous présentons alors uniquement les résultats des essais préliminaires qui ont été menés sur quelques échantillons obtenus par FN et HP. Seulement une éprouvette qui a été exceptionnellement obtenue à partir d'un matériau fritté par SPS a été testé par cette méthode. Ainsi, nous avons simplement comparé le comportement au fluage des différents échantillons élaborés par HP, FN et SPS dans une seule condition de travail (1200°C , 100 MPa). Le calcul d'incertitude permet de prendre en compte deux chiffres après la virgule pour les valeurs de la déformation et un chiffre après la virgule pour les vitesses de déformation.

Dans le cadre de cette étude, nous avons élaboré et testé différents types de micro-nanocomposites à matrice d'alumine renforcé par des nanoparticules de SiC (5vol% Starck ou Marketech), dont les conditions d'élaboration et les propriétés finales (densité et taille de grain) sont regroupés dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1 Conditions d'élaboration et caractéristiques finales des matériaux étudiés

Echantillon	SiC	Technique de frittage	T($^\circ\text{C}$)/P(Mpa) de frittage	Densité (%dt)	d_{moyen} (μm)
A-S-M	Marketech	HP	1750/30	100,0 \pm 0,5	1,2 \pm 0,4
A-S-M	Marketech	SPS	1650/80	100,0 \pm 0,5	0,8 \pm 0,3
A-S-St	Starck	HP	1750/30	100,0 \pm 0,5	17,0 \pm 8,0
A-S-St	Starck	FN	1800/0	99,1 \pm 0,5	3,7 \pm 1,5

4.3.1. Effet de la technique de frittage

Système A-S-M

Afin de déterminer la loi de comportement de chaque matériau, les courbes $\varepsilon = f(t)$ des deux nuances de nanocomposites A-S-M élaborés par HP ou SPS ont été enregistrées lors de l'essai de fluage (figure 4-2). Les courbes de fluage peuvent habituellement se décomposer en trois stades comme nous l'avons vu dans le chapitre 1. Ici, la dernière partie est inexistante dans les conditions opératoires appliquées pour les deux nanocomposites. Par conséquent, on observe expérimentalement des courbes présentant deux stades, un premier de faible durée (stade primaire) suivi d'un second linéaire (stade secondaire). Nous n'avons observé ni stade tertiaire ni rupture après 50 ou 60 h d'essai dans nos conditions de travail.

L'exploitation de ces courbes permet de calculer la vitesse de déformation instantanée $\dot{\varepsilon}$, et de remonter à la valeur correspondant au fluage quasi-stationnaire, $\dot{\varepsilon}$ étant alors constante. Pour cela, on porte en abscisse le temps de fluage et en ordonnée la vitesse de déformation (figure 4-3). Même si la déformation est légèrement inférieure pour l'échantillon obtenu par HP (principalement attribuée à une déformation lors du chargement aussi moins importante), la vitesse de déformation est très similaire pour les deux nanocomposites (tableau 4-2).

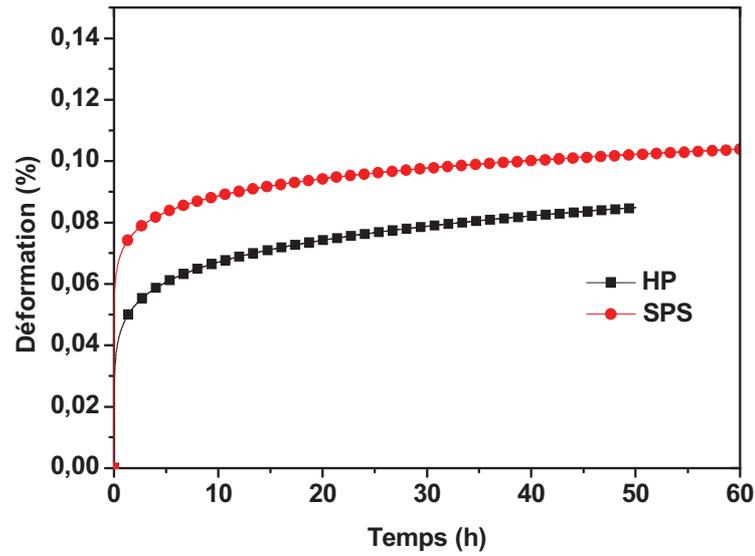


Figure 4-2 Courbes de fluage du nanocomposite A-S-M à 1200°C et sous 100 MPa

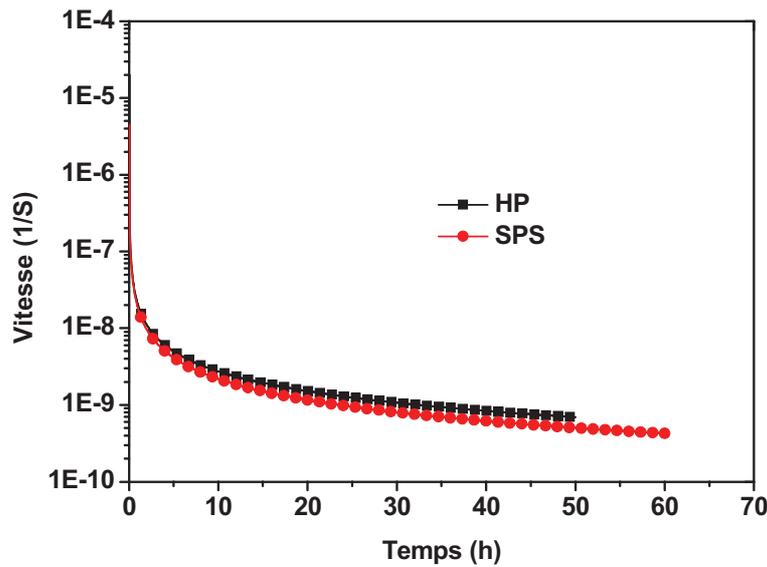


Figure 4-3 Vitesse de déformation en fonction du temps à 1200°C et sous 100 MPa

Tableau 4-2 Résultats de fluage du nanocomposite A-S-M à 1200°C et sous 100 MPa après 50 heures d'essai

Echantillon	Déformation (%)	Vitesse (s ⁻¹)
A-S-M/HP	0,09	6,9.10 ⁻¹⁰
A-S-M/SPS	0,10	5,0.10 ⁻¹⁰

La mesure de la taille des grains montre que la taille de grains d'alumine d_{moyen} du nanocomposite obtenu par SPS (0,8 μ m) est plus petite que celle du nanocomposite obtenu par HP (1,2 μ m) (tableau 4-1). Afin d'éliminer l'effet de la taille de grains sur la vitesse de déformation, nous avons normalisé

cette dernière par rapport à la taille de grains la plus petite d_0 et ceci en utilisant la relation : vitesse $\cdot (d/d_0)^p$ (où d et d_0 étant les d_{moyen}) (TORRECILLAS 2002). Etant donné que la taille des grains la plus petite est celle de l'échantillon élaboré par SPS, on choisit $d_0 = 0,8 \mu\text{m}$. L'exposant de la taille de grains p , a été choisi en se référant à la littérature où $p=2$ lorsque le fluage s'agit de diffusion en volume (Nabarro-Herring) et $p=3$ lorsqu'il s'agit de diffusion par les joints des grains (Coble). Notons qu'on suppose dans ce cas que les mécanismes de déformation sont les mécanismes classiques de diffusion trouvés dans la littérature pour les nanocomposites à matrice d'alumine. Les valeurs de vitesses trouvées après 50 h d'essai (avant et après normalisation) des échantillons obtenus par HP ou SPS, sont regroupés dans le tableau 4-3. En comparant les vitesses normalisées (en supposant $p=2$ ou 3), on trouve que l'échantillon élaboré par SPS présente une vitesse de fluage plus faible que celui élaboré par HP.

Tableau 4-3 Vitesses de fluage normalisées par rapport à la taille de grains la plus petite ($d = 0,8 \mu\text{m}$)

Echantillon	Technique de frittage	d_{moyen} (μm)	Vitesse (s^{-1})	Vitesse normalisée (s^{-1}) $p=2$	Vitesse normalisée (s^{-1}) $p=3$
A-S-M	HP	1,2	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$
A-S-M	SPS	0,8	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Alumina/17%vol SiC (Ohji)	HP	2,0	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$

En comparant ces résultats à ceux trouvés dans la littérature, seulement Ohji et al. (OHJI 1994) ont montré des vitesses de l'ordre de 10^{-10} en utilisant la même technique de fluage et dans les mêmes conditions de travail (1200 °C, 100 MPa) pour un nanocomposite alumine/17% vol SiC avec une taille de grains d'alumine de l'ordre de 2 μm , c'est-à-dire plus importante que la taille de grains estimée dans les matériaux développés lors de notre étude. Notons que dans le travail de Ohji et al., la vitesse minimale n'est obtenue qu'après au moins 1120 h d'essai, une durée aussi beaucoup plus longue que celle appliquée dans ce travail (50-60h d'essai) (OHJI 1994). Afin de comparer les différentes vitesses trouvées dans nos matériaux d'une part et celle trouvée par Ohji et al. , la vitesse de fluage trouvée par ces auteurs a été également normalisée par rapport à la taille de grains la plus petite de 0,8 μm (tableau 4-3). Si nous supposons que les mécanismes mis en jeu lors du fluage sont du type diffusif, nous pouvons conclure que l'utilisation de la technique SPS et d'une poudre très fine de SiC permet d'améliorer la tenue en fluage des nanocomposites et d'obtenir des vitesses inférieures à celles rapportées par Ohji et al. en présence uniquement de 5vol% de nanoparticules de SiC.

Après avoir éliminé l'effet de la taille des grains, nous nous attendons à identifier des différences microstructurales qui mènent à des vitesses de déformation (après normalisation) plus faible pour le nanocomposite fritté par SPS. Sur la figure 4-4, les différentes microstructures des échantillons frittés par SPS ou HP sont présentées. Bien que les mesures de densité par la méthode d'Archimède montrent des densités quasi-théoriques pour les échantillons frittés par SPS ou HP (tableau 4-1), les observations microscopiques montrent quelques porosités résiduelles dans l'échantillon élaboré par HP. En se référant à la bibliographie (LANGDON 1972), la présence de cette porosité pourrait être à l'origine de cette différence de comportement. En effet, la figure 4-5 montre l'effet de la porosité sur l'évolution de la vitesse de fluage de l'alumine en fonction de n . En effet, une porosité de 0,5% a un effet important sur la vitesse de fluage dans l'alumine (augmentation de la vitesse de fluage de $1,5 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-6}$, à $1 \cdot 10^{-5}$ et à $1 \cdot 10^{-4}$ pour $n=1$; 1,4 et 2,4 respectivement). Si on considère une erreur sur la densité d'environ $\leq 0,5\%$ comme indiqué dans le tableau 4-1, cette porosité pourrait être à l'origine de cette différence des vitesses de fluage des deux échantillons.

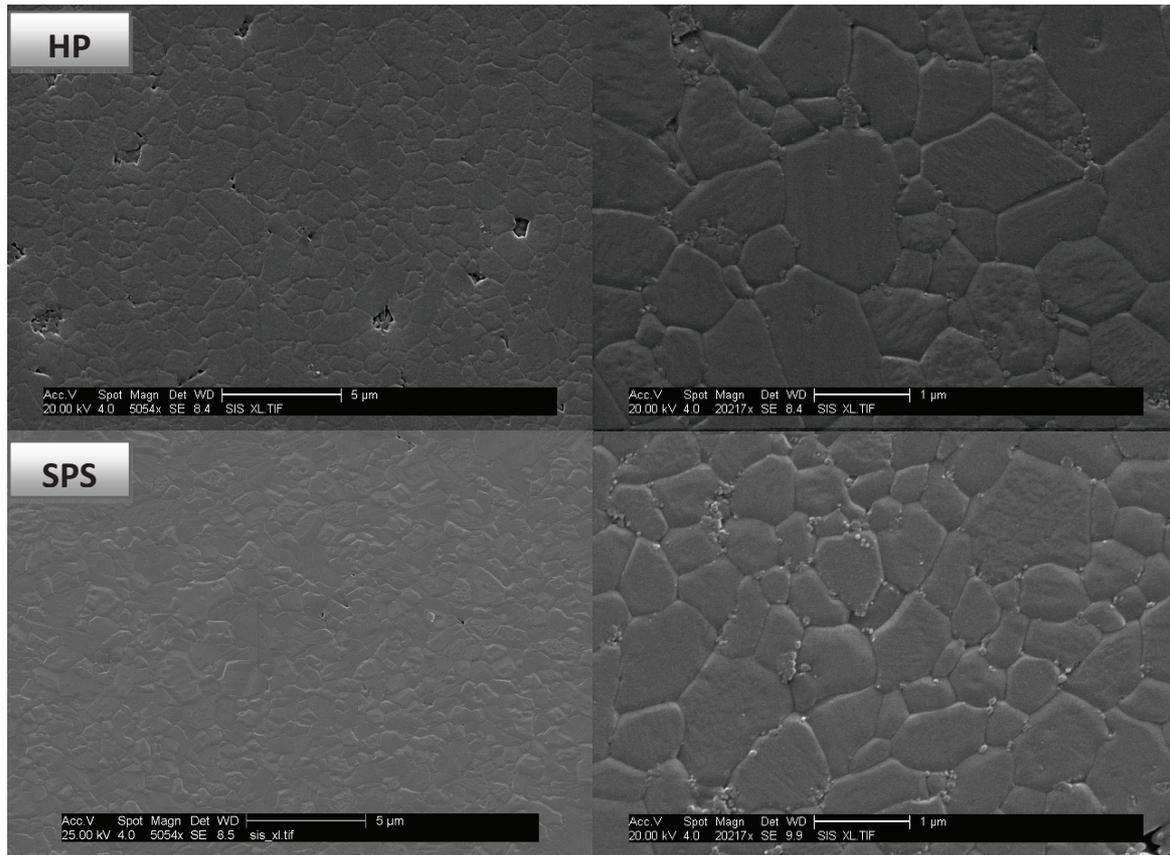


Figure 4-4 Microstructure MEB des nanocomposites A-S-M/HP et A-S-M/SPS

D'autre part, on trouve légèrement plus de particules de SiC en position intragranulaire dans l'échantillon A-S-M/HP que dans A-S-M/SPS. Sachant que les particules de SiC intergranulaires amélioreraient plus la résistance au fluage, ceci pourrait être à l'origine de la diminution de la vitesse de fluage dans l'échantillon obtenu par SPS.

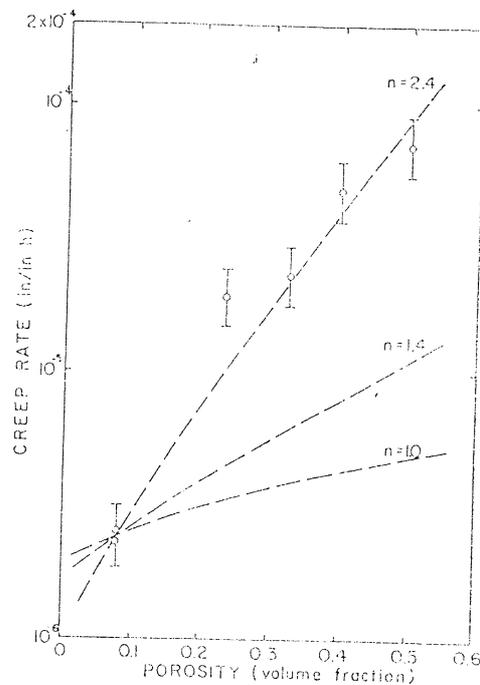


Figure 4-5 Variation de la vitesse de déformation en fonction de la porosité pour différentes valeurs de n (LANGDON 1972)

4.3.2. Effet de la microstructure

Système A-S-St

Nous avons comparé le comportement au fluage des matériaux élaborés par HP (à 1750°C) et FN (à 1800°C), vu les différences de microstructure importantes obtenus sous ces conditions. Les conditions d'élaboration ainsi que les densités finales et les tailles de grains sont regroupés dans le tableau 4.-1. Les observations microscopiques de ces deux échantillons avant fluage révèlent une taille de grains beaucoup plus grande pour l'échantillon A-S-St/HP (figure 4-6). Les particules de SiC sont en majorité à l'intérieur des gros grains dans l'échantillon A-S-St/HP alors qu'elles sont en position inter/intragranulaire dans l'échantillon obtenu par FN, A-S-St/FN.

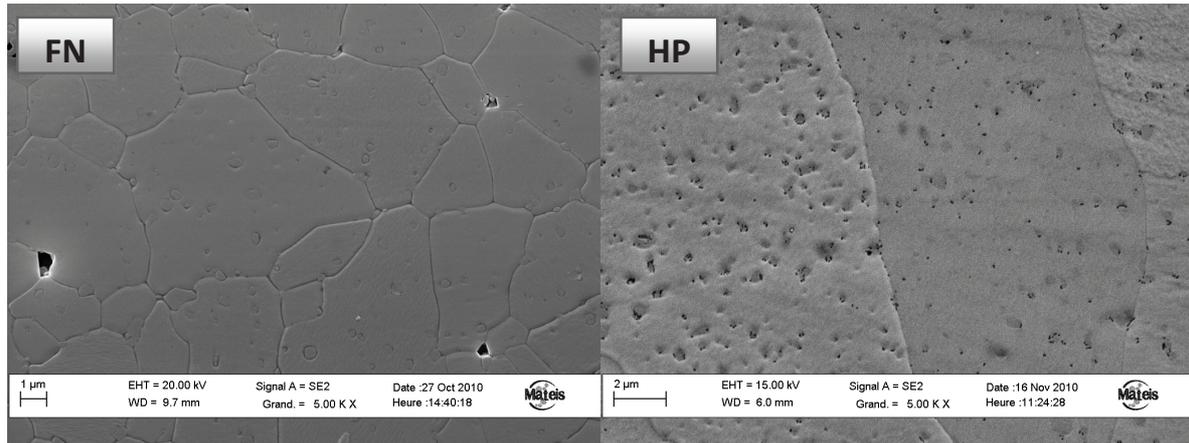


Figure 4-6 Microstructure MEB des nanocomposites A-S-St/FN (1800°C) et A-S-St/HP(1750°C)

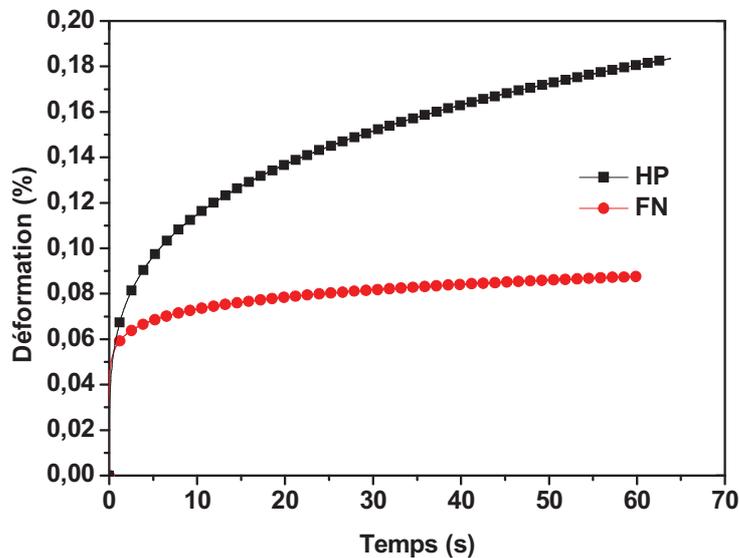


Figure 4-7 Courbes de fluage du nanocomposite A-S-St à 1200°C et sous 100MPa

Nous avons représenté les courbes de fluage (figure 4-7) et les vitesses de déformation (figure 4-8) pour les échantillons A-S-St obtenus par HP et FN. La déformation est plus importante et la vitesse est plus élevée pour l'échantillon obtenu par HP (tableau 4-4).

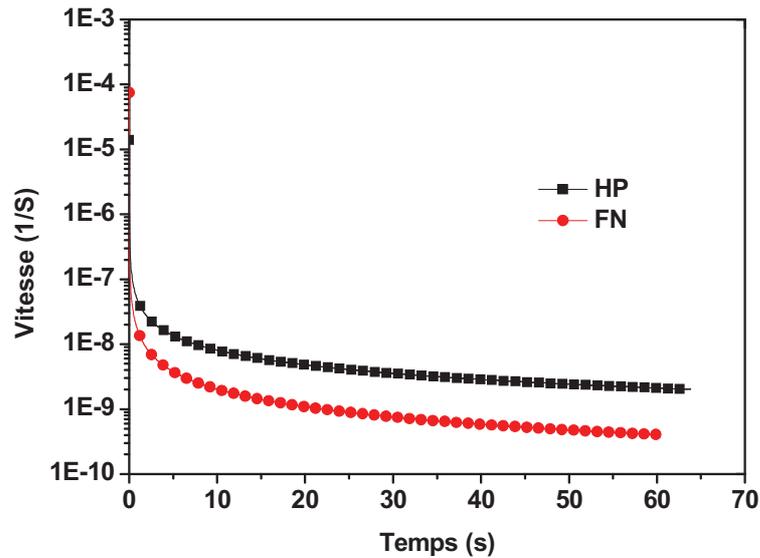


Figure 4-8 Vitesse de déformation en fonction du temps à 1200°C et sous 100MPa

Tableau 4-4 Déformation et vitesse à 1200°C et sous 100MPa après 60 h d'essai

Echantillon	Déformation (%)	Vitesse (s ⁻¹)
A-S-St/HP	0,18	2,1.10 ⁻⁹
A-S-St/FN	0,09	4,3.10 ⁻¹⁰

En supposant les mécanismes de diffusion, la normalisation des vitesses de fluage pour ces deux nanocomposites par rapport à la taille de grains la plus petite qui est celle de l'échantillon obtenu par FN (3,7 μm) aboutit à une valeur de vitesse plus faible d'un ordre de grandeur pour $p=2$ et plus pour $p=3$ respectivement dans l'échantillon A-S-St/FN (tableau 4-5). Vu la différence de position des particules de SiC dans les microstructures des deux échantillons A-S-St/HP (majoritairement intragranulaire) et A-S-St/FN (inter/intragranulaire), la vitesse la plus élevée (après normalisation) du A-S-St/HP pourrait être attribuée à la présence de particules de SiC en position majoritairement intragranulaire. Par conséquent, le SiC joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la résistance au fluage lorsqu'il est en position surtout intergranulaire. Ceci est attribué au phénomène de blocage des joints de grains par les particules de SiC qui empêchent la déformation par les mouvements de glissement et de diffusion aux joints de grains.

Tableau 4-5 Vitesses normalisées par rapport à la taille de grains la plus petite ($d=3,7 \mu\text{m}$)

Echantillon	$d_{\text{moyen}} (\mu\text{m})$	Vitesse (s ⁻¹)	Vitesse normalisée (s ⁻¹) $p=2$	Vitesse normalisée (s ⁻¹) $p=3$
A-S-St/HP	17,0 \pm 8,0	2,1.10 ⁻⁹	5,0.10 ⁻⁸	2,0.10 ⁻⁷
A-S-St/FN	3,7 \pm 1,5	4,3.10 ⁻¹⁰	4,3.10 ⁻¹⁰	4,3.10 ⁻¹⁰

4.3.2.1. Exposant de contrainte du système A-S-St

Les figures 4-9 et 4-10 montrent les courbes de fluage obtenues à 1200°C sous différentes conditions de chargement du système A-S-St obtenu par HP et FN. L'allure générale indique qu'après

la déformation élastique enregistrée pendant la mise sous charge de l'éprouvette et qu'après un stade primaire au cours duquel la vitesse de déformation continue de décroître avec le temps, un état stationnaire apparent s'établit où la vitesse de déformation reste à peu près constante. L'évolution de la vitesse de déformation avec le temps est donnée sur les figures 4-11 et 4-12. Après un certain temps (environ 40 heures), la vitesse devient approximativement constante. Cela nous permet de définir une vitesse stationnaire de déformation. Les tableaux 4-6 et 4-7 regroupent les différentes conditions de contrainte, en termes de vitesse stationnaire et de déformation pour la durée d'essai (60 heures) pour les échantillons A-S-St/HP et A-S-St/FN. Les déformations et les vitesses de fluage à la fin des essais augmentent en fonction de la contrainte. Notons que l'échantillon A-S-St/HP est cassé dès l'application de la charge pour une contrainte de 140 MPa. Pour cette raison, on ne présente pas les courbes de déformation et de vitesse de fluage à cette contrainte.

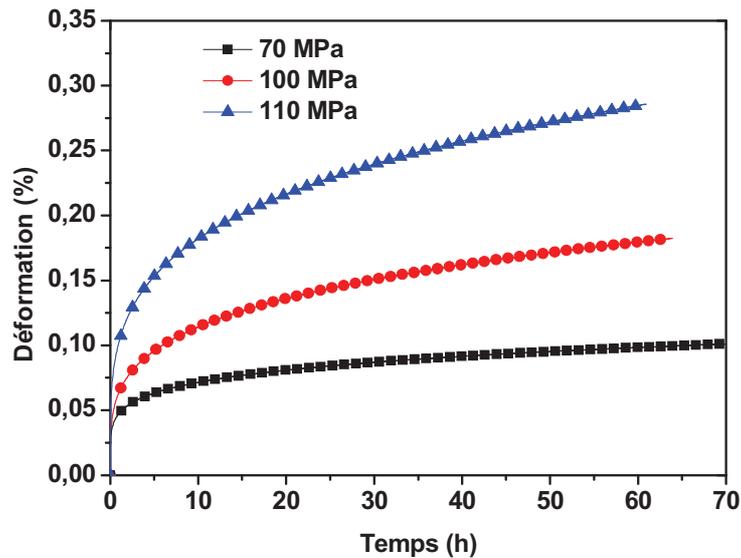


Figure 4-9 Courbes de fluage de A-S-St/HP à 1200°C

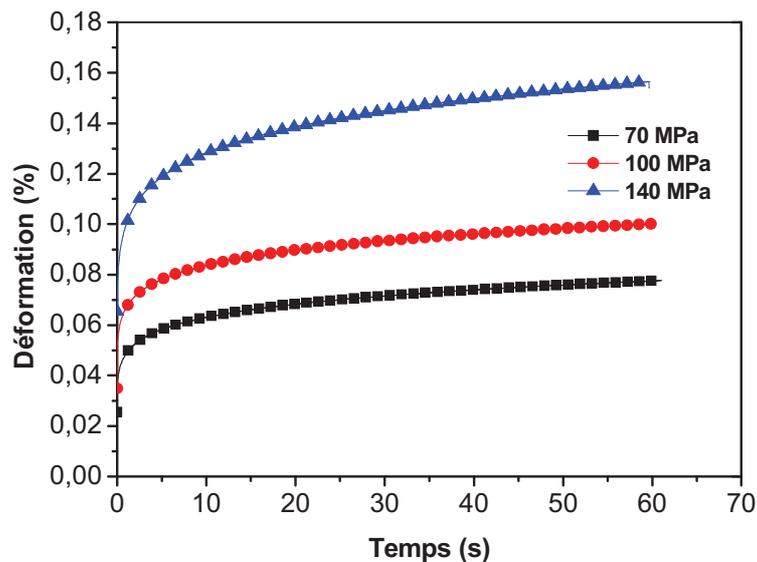


Figure 4-10 Courbes de fluage de A-S-St/FN à 1200°C

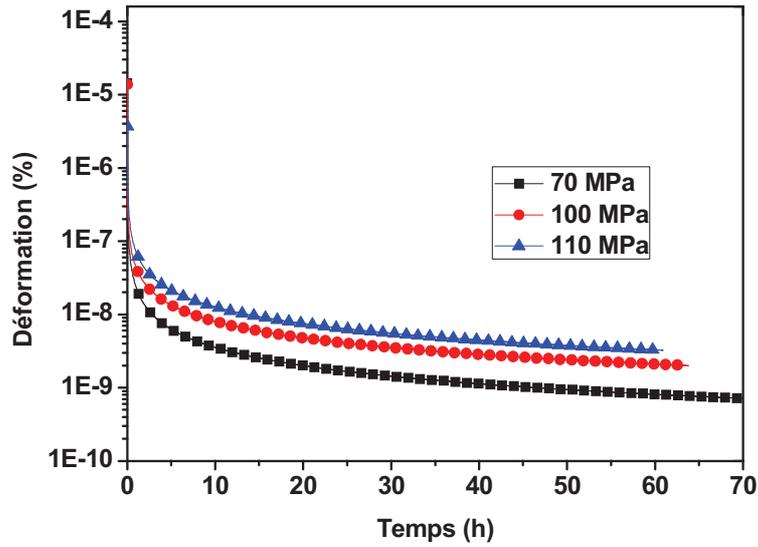


Figure 4-11 Evolution de la vitesse de déformation de A-S-St/HP au cours des essais de fluage

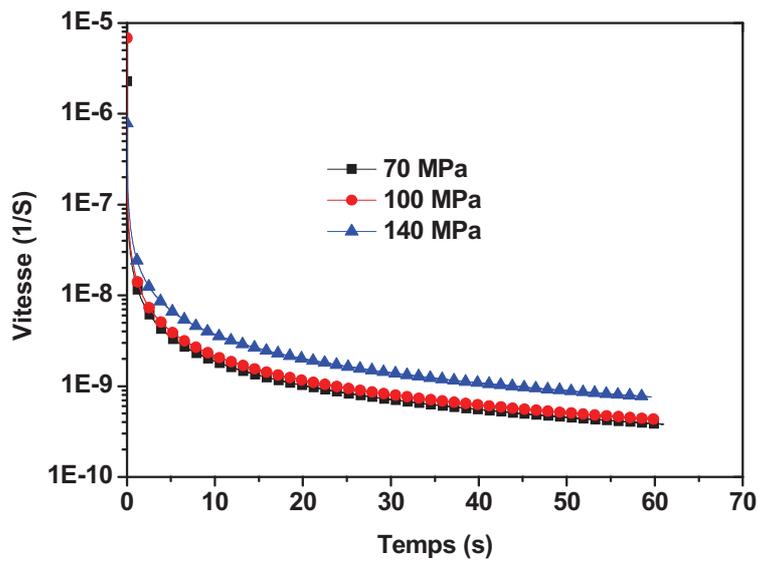


Figure 4-12 Evolution de la vitesse de déformation de A-S-St/FN au cours des essais de fluage

Tableau 4-6 Résultats de fluage de A-S-St/HP à 1200°C après 60h d'essai

σ (MPa)	Déformation (%)	Vitesse (%)
70	0,1	$8,1 \cdot 10^{-10}$
100	0,18	$2,1 \cdot 10^{-9}$
110	0,28	$3,2 \cdot 10^{-9}$

Tableau 4-7 Résultats de fluage de A-S-St/FN à 1200°C après 60h d'essai

σ (MPa)	Déformation (%)	Vitesse (%)
70	0,07	$3,8 \cdot 10^{-10}$
100	0,09	$4,3 \cdot 10^{-10}$
140	0,15	$7,5 \cdot 10^{-10}$

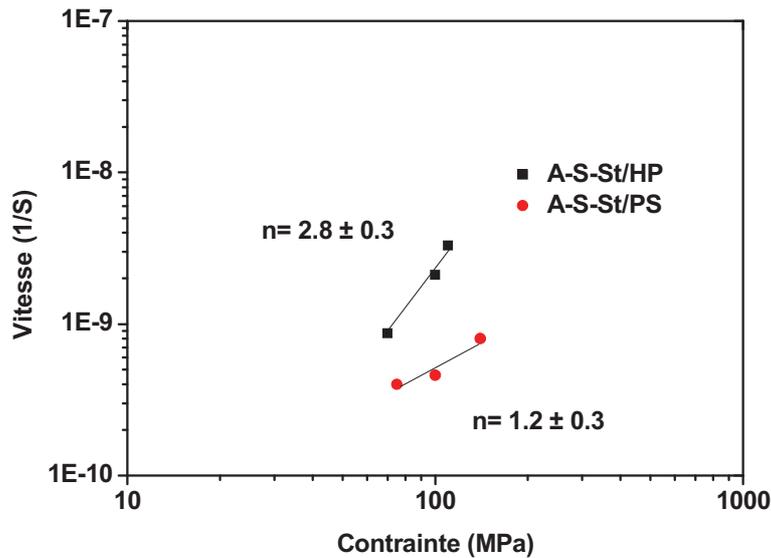


Figure 4-13 Vitesse de déformation en fonction de la contrainte à 1200°C

Les exposants de contrainte, n , de A-S-St/HP et de A-S-St/FN sont calculés à partir des valeurs de vitesses minimales de fluage correspondantes au palier des courbes $\varepsilon=f(t)$ à 1200°C et obtenus après 60 h pour des contraintes allant de 70 à 110 MPa pour A-S-St et de 70 à 140 pour A-S-St/FN (figure 4-13). Les valeurs de n trouvées sont respectivement de 2,8 et 1,2 pour A-S-St/HP et A-S-St/FN. La valeur 2,8 est proche de celle trouvée dans la littérature par Ohji et al. (OHJI 2001) pour le nanocomposite alumine/5%vol SiC testé en tension où $n=3,1$ ce qui suggère des mécanismes de déformation similaires type glissement aux joints de grains accommodé par diffusion.

D'autre part, la valeur de l'exposant de contrainte n proche de l'unité pour le fluage du microcomposite obtenu par frittage naturel, suggère que le fluage est contrôlé par un mécanisme diffusionnel soit aux joints des grains (diffusion Coble) soit dans la matrice (diffusion Nabarro-Herring) associé à un fluage par un mécanisme de glissement aux joints de grains. Cette valeur de n approche les valeurs trouvées par Benzaid pour deux nuances de nanocomposites Alumine/5vol% SiC où $n=1,4$ et 1,3 respectivement qui ont été attribuées au fluage par cavitation, accommodé par glissement de joints de grains. La différence trouvée pour les valeurs de n entre les deux nanocomposites pourrait être due à la différence de leurs microstructures, particulièrement la différence de taille des grains d'alumine et la répartition des particules de SiC. Une discussion plus élargie des mécanismes sera présentée à la fin de ce chapitre après avoir étudié le fluage par flexion 3 points.

4.4. Fluage par flexion 3 points

4.4.1. Comparaison avec flexion 4 points

Les courbes de fluage et les vitesses de déformation de deux nuances différentes de nanocomposites A-S-M élaborés par HP et SPS, qui sont testées respectivement par flexion 4 points et par flexion 3 points, à 1200°C et sous 100MPa, sont représentées sur les figures 4-14 à 4-17. Ces essais ont été réalisés dans le but de comparer les deux techniques, avant de présenter l'étude complète sur les échantillons obtenus par SPS sous flexion 3 points. On observe un comportement similaire pour les deux techniques (stades primaire et secondaire) des différents nanocomposites. Par contre, la déformation est beaucoup plus importante en utilisant la technique de flexion 3 points et les vitesses de déformation sont plus élevées que celles obtenues par flexion 4 points (tableau 4-8 et 4-9). Ce comportement est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature par Hollenberg (HOLLENBERG 1971).

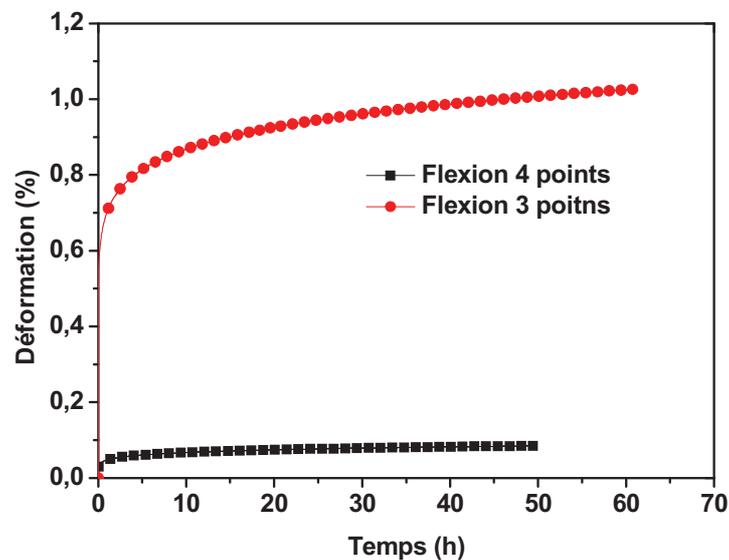


Figure 4-14 Courbes de fluage de A-S-M/HP à 1200°C et sous 100 MPa

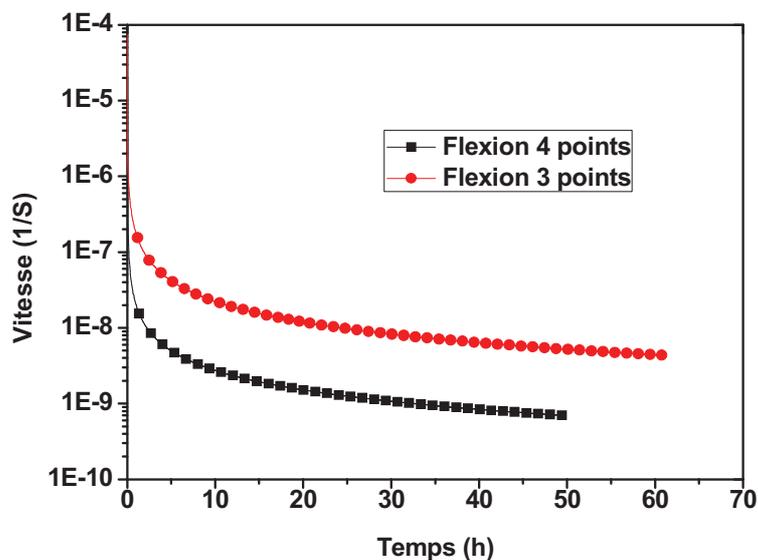


Figure 4-15 Vitesses de fluage de A-S-M/HP à 1200°C et sous 100 MPa

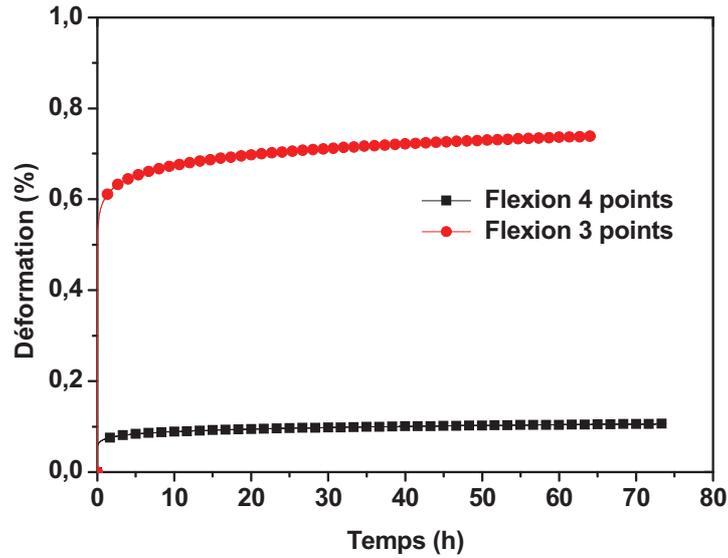


Figure 4-16 Courbes de fluage de A-S-M/SPS à 1200°C et sous 100 MPa

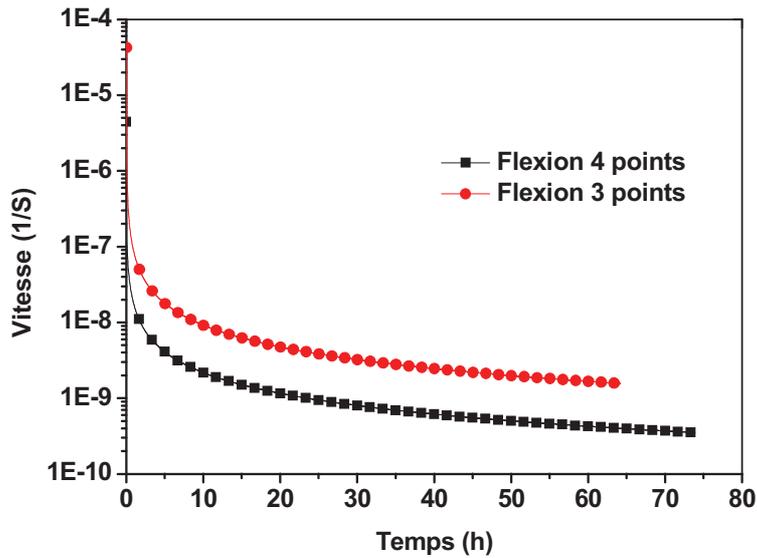


Figure 4-17 Vitesses de fluage de A-S-M/SPS à 1200°C et sous 100 MPa

Tableau 4-8 Déformation des éprouvettes de A-S-M à 1200°C et sous 100 MPa après 50h d'essai

	ϵ_1 (%) 4 points	ϵ_2 (%) 3 points	ϵ_2 / ϵ_1
A-S-M/HP	0,09	1,00	12
A-S-M/SPS	0,10	0,70	7

Tableau 4-9 Vitesse de déformation des éprouvettes A-S-M à 1200°C et sous 100 MPa après 50h d'essai

	$\dot{\epsilon}_1 (s^{-1})$ 4 points	$\dot{\epsilon}_2 (s^{-1})$ 3 points	$\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1$
A-S-M/HP	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	8
A-S-M/SPS	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	3

En effet, comme expliqué dans la partie 4.1 de ce travail, $\epsilon = K(n) \cdot y_c$, et $K(n)$ dépend à la fois de l'exposant de contrainte, n , et particulièrement du rapport L/l . La dépendance du rapport $K(n)/K(1)$ avec le rapport L/l est présentée sur la figure 4-18. Plus L/l est petit, plus $K(n)$ est insensible à la variation de n . Dans le cas de flexion 4 points, nous utilisons des distances entre appuis $L=28$ mm et $l=14$ mm d'où L/l est proche de 2. Par conséquent, $K(n)$ varie peu avec n . Lorsque L/l augmente, $K(n)$ devient plus sensible à l'exposant n et la déformation devient plus importante que celle calculée par l'équation newtonienne (où $n=1$). Ainsi, la constante $K(n)$ pour la méthode de flexion 3 points a la sensibilité la plus élevée à n puisque $L/l = \infty$. En conclusion, la valeur de $K(n)$ pour cette méthode est incertaine et surestimée surtout pour des valeurs élevées de n .

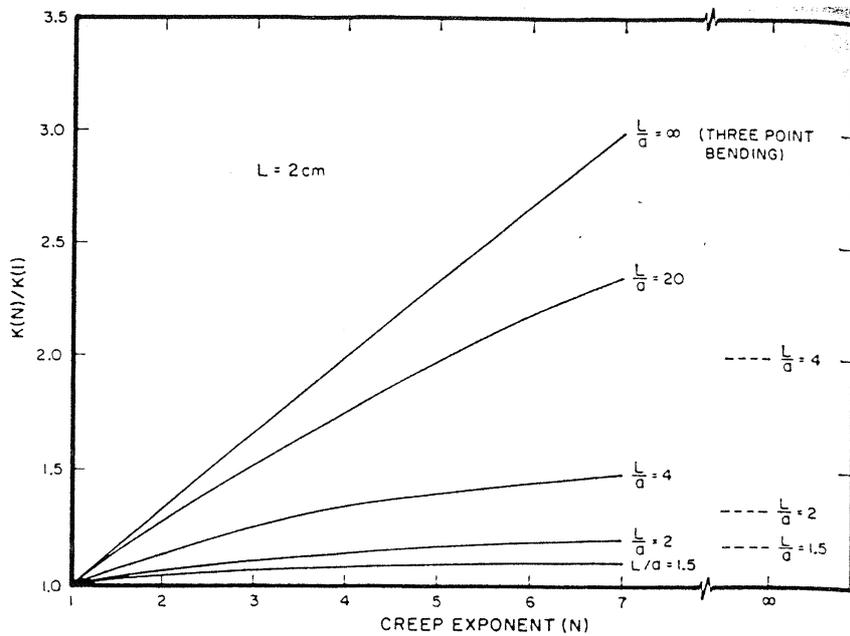


Figure 4-18 Variation du rapport $K(n)/K(1)$ en fonction de n pour différentes valeurs de L/l ($l = a$) (HOLLENBERG 1971)

Cependant, nous avons calculé l'exposant de contrainte de l'échantillon A-S-St/HP par les deux méthodes (flexion 3 points et flexion 4 points) afin de vérifier si la surestimation de la valeur de $K(n)$ peut avoir un effet sur les valeurs de n trouvés en flexion 3 points. Les vitesses de fluage minimale à 1200°C et après 50h d'essai sont représentées en fonction de la contrainte par les deux méthodes sur la figure 4-19. Les valeurs de n trouvées pour l'échantillon A-S-St/HP testé par flexion 4 points où $n = 2,8 \pm 0,3$ et flexion 3 points où $n = 2,6 \pm 0,3$ sont similaires en tenant compte de l'erreur de 0,3 sur la valeur de n . Ainsi, vu l'impossibilité d'obtention des échantillons de grande dimensions par la méthode SPS (problèmes de fissuration comme expliqué dans la partie 3.4.2.5 du chapitre 3), nous avons utilisé cette méthode pour étudier le fluage des échantillons élaborés par SPS.

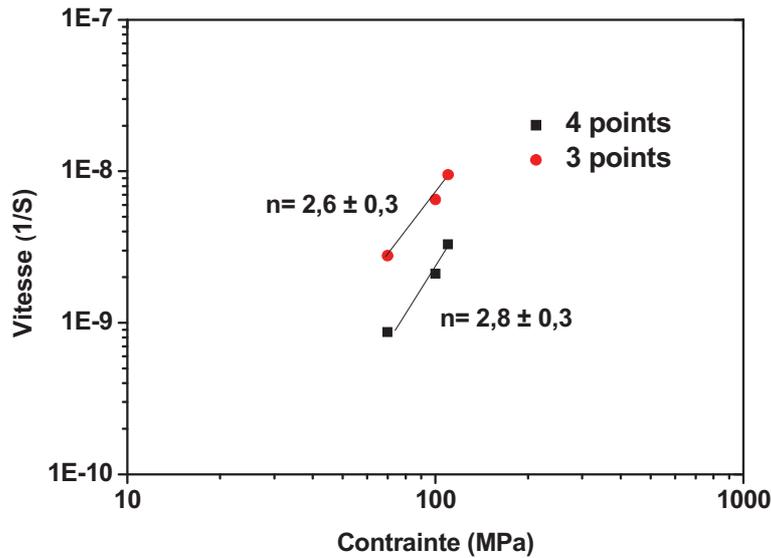


Figure 4-19 Vitesse de déformation minimale en fonction de la contrainte à 1200°C

4.4.2. Fluage par Flexion 3 points des matériaux frittés par SPS

Dans cette partie, les différents résultats du comportement au fluage des échantillons élaborés par SPS en utilisant la technique de mesure, flexion 3 points, sont présentés. Plus spécifiquement, l'effet de plusieurs paramètres (taille de grains d'alumine et taille de grains de SiC) et les mécanismes qui pourraient contrôler la déformation sont étudiés. La distance entre appuis inférieurs étant 15 mm, cette technique nécessite des éprouvettes de faibles dimensions (3x4x18 mm). Celles-ci sont obtenues à partir des pastilles de 20 mm de diamètre par frittage SPS. Ainsi l'étude a été menée pour une gamme de température de 1200 à 1300°C et sous des contraintes allant de 70 à 140 MPa.

Les conditions d'élaboration et les propriétés finales (densité et taille de grains d'alumine) de deux nuances de nanocomposite A-S-St et une nuance de nanocomposite A-S-M élaborés par SPS sous 80 MPa, qui ont fait l'objet de cette étude, sont regroupées dans le tableau 4-10.

Tableau 4-10 Conditions d'élaboration et propriétés finales des matériaux étudiés élaborés par SPS sous 80 MPa

Echantillon	SiC	T°C	Densité (%dt)	d_{moyen} (μm)
A-S-St	Starck	1650	100,0±0,5	17,0±10,0
A-S-St	Starck	1500	99,8±0,5	0,9±0,4
A-S-M	Marketch	1650	99,7±0,5	0,8±0,3

4.4.2.1. Effet de la taille de grains d'alumine

Sur les figures 4-20 et 4-21, nous avons représenté les courbes de déformation et des vitesses de fluage à 1200°C sous une contrainte de 110 MPa des deux nuances obtenus par SPS ayant une microstructure très différente. Particulièrement dans l'échantillon A-S-St fritté à plus haute température (un grossissement de la taille de grains a eu lieu ($d_{\text{moyen}}=17,0 \pm 10,0$)) et dans ce cas les particules de SiC se trouvent principalement en position intragranulaire. La déformation et la vitesse de déformation décroît avec l'augmentation de la température de frittage.

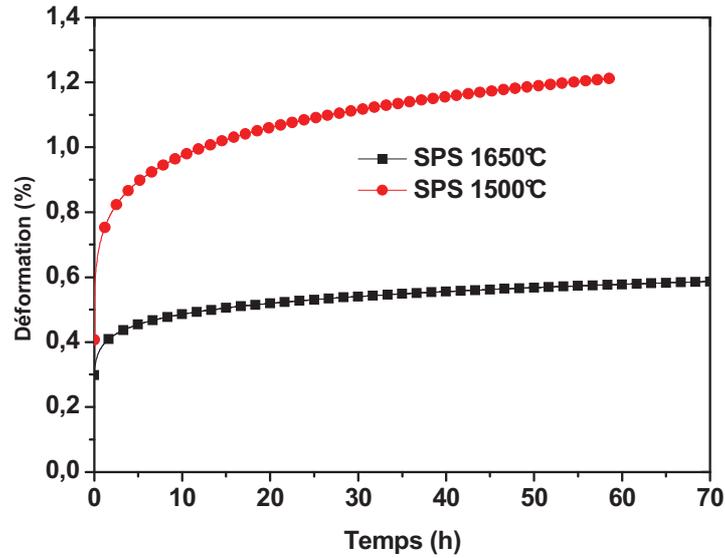


Figure 4-20 Courbes de fluage des échantillons A-S-St à 1200°C et sous 110 MPa

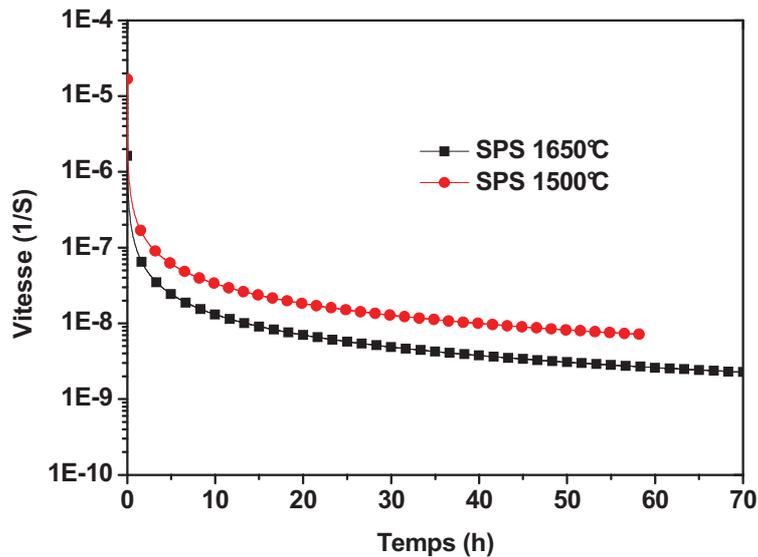


Figure 4-21 Vitesse de déformation des échantillons A-S-St à 1200°C et sous 110 MPa

Tableau 4-11 Déformation et vitesse après 50 h d'essai à 1200°C et sous 110 MPa

Echantillon	Déformation (%)	Vitesse (s ⁻¹)
A-S-St/1650°C	0,57	2,6.10 ⁻⁹
A-S-St/1500°C	1,12	6,6.10 ⁻⁹

Le tableau 4-11 regroupe les valeurs de déformation et de vitesse de déformation pour une durée d'essai de 50 heures. La déformation et la vitesse stationnaire de fluage de l'échantillon A-S-St/1650°C sont plus faibles que celles de l'échantillon A-S-St/1500°C. Cependant, la variation de vitesse (2,6.10⁻⁹ → 6,6.10⁻⁹) ne semble pas être aussi importante pour deux échantillons ayant des tailles de grains très différentes (0,9 μm → 17,0 μm). D'autre part, cette valeur de vitesse (2,6.10⁻⁹) peut être atteinte par une alumine ayant cette taille de grain (17,0 μm) et ceci si on considère les mécanismes de déformation type Coble (voir figure 4-1).

Afin d'éliminer l'effet de la taille de grains sur la vitesse de fluage, nous avons normalisé les vitesses par rapport à la taille de grain la plus petite ($d_0 = 0,9 \mu\text{m}$) en supposant que les mécanismes de diffusion Nabarro-herring ($p=2$) ou Coble ($p=3$) sont les mécanismes dominants de déformation de ces nanocomposites (tableau 4-12). On constate que la vitesse de fluage normalisée de l'échantillon A-S-St/1650°C ($1,0 \cdot 10^{-6}$ pour $p=2$ et $2,0 \cdot 10^{-5}$ pour $p=3$) devient supérieure de 2 à 3 ordres de grandeurs à celle de l'échantillon A-S-St/1500°C ($6,6 \cdot 10^{-9}$). Ces ordres de grandeur, 10^{-6} et 10^{-5} , sont des valeurs typiques de vitesse dans une alumine monolithique ayant une faible taille de grain.

Tableau 4-12 Vitesses normalisées par rapport à la taille de grains la plus petite ($d=0,9\mu\text{m}$)

Echantillon	$d_{\text{moyen}} (\mu\text{m})$	Vitesse (s^{-1})	Vitesse normalisée (s^{-1}) $p=2$	Vitesse normalisée (s^{-1}) $p=3$
A-S-St/1650°C	17,0±10	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
A-S-St/1500°C	0,9±0,4	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$

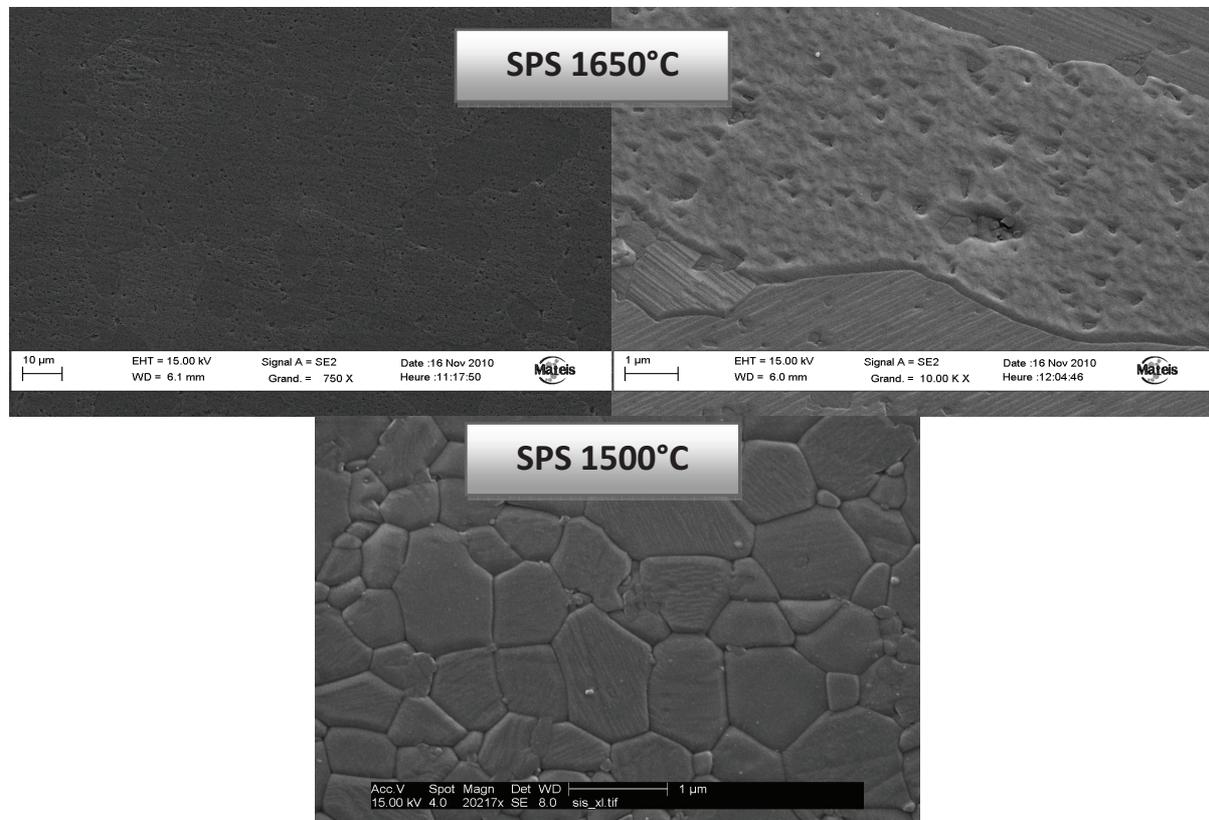


Figure 4-22 Observations microscopiques MEB des échantillons A-S-St obtenus par SPS

Les micrographies observées sur les échantillons A-S-St/1650 et A-S-St/1500 avant fluage sont rappelées sur la figure 4-22. Ces observations révèlent :

- Une grande différence au niveau de la taille des grains d'alumine entre les deux composites.
- Un positionnement majoritairement intergranulaire des particules de SiC pour l'échantillon A-S-St/1500.
- Un positionnement intragranulaire des particules de SiC forcé par le grossissement des grains d'alumine dans l'échantillon A-S-St/1650.

D'après les vitesses de fluages obtenues après normalisation et les microstructures observées, il semblerait que les particules de SiC en position intergranulaire ont un effet important dans l'amélioration du comportement au fluage. Par contre, elles n'améliorent pas la tenue au fluage de l'alumine quand elles sont en position intragranulaire comme le montre l'échantillon A-S-St/1650.

4.4.2.2. Effet de la taille du SiC

Dans le but d'étudier l'effet de la taille de SiC, on choisit de comparer les deux échantillons ayant la même taille d'alumine c.à.d le système A-S-St fritté à 1500°C et le système A-S-M fritté à 1650°C contenant respectivement du SiC submicronique (450 nm) et nanométrique (60 nm). Les figures 4-23 et 4-24 résument les courbes de fluage et de vitesse de déformation à 1200°C sous 110 MPa pour les deux nanocomposites. La déformation est plus importante pour le système A-S-St et la vitesse de déformation de ce dernier est supérieure à celle du nanocomposite A-S-M (tableau 4-13).

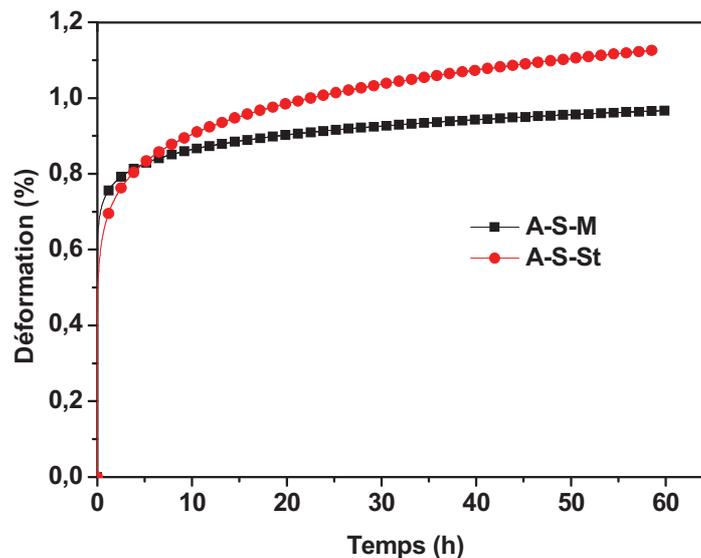


Figure 4-23 Courbes de fluage des nanocomposites A-S-St et A-S-M à 1200°C et sous 110 MPa

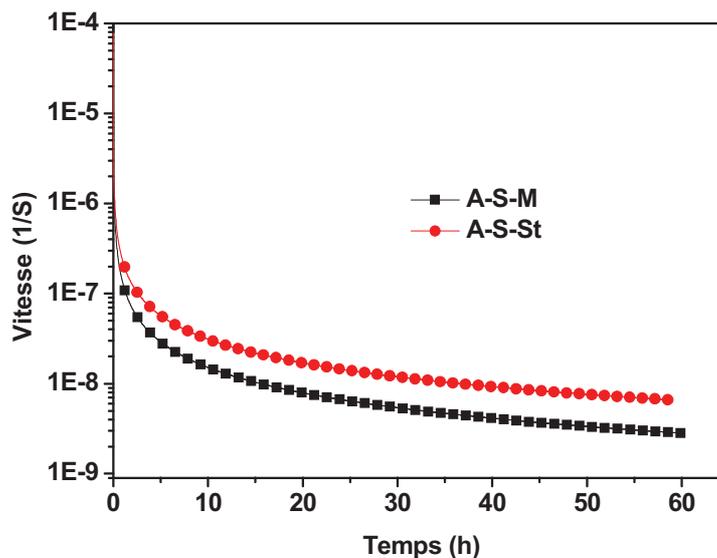


Figure 4-24 Vitesses de fluage des nanocomposites A-S-St et A-S-M à 1200°C et sous 110 MPa

Tableau 4-13 Déformation et vitesse après 60 h d'essai à 1200°C et sous 110 MPa

Echantillon	Déformation (%)	Vitesse (s ⁻¹)
A-S-St/1500°C	1,12	6,6.10 ⁻⁹
A-S-M/1650°C	0,96	2,8.10 ⁻⁹

Ces résultats montrent que la résistance au fluage est améliorée avec le SiC de taille la plus petite (SiC Marketech) pour une taille d'alumine similaire. Cependant, le plus important est de maintenir les nanoparticules de SiC dans les joints de grains afin d'augmenter le phénomène de blocage qui améliore la résistance au fluage. Les observations microscopiques montrent que les particules de SiC sont majoritairement intergranulaires dans les deux nanocomposites (figure 4-25). La réduction de la vitesse de fluage dans l'échantillon A-S-M peut être alors attribuée au fait qu'il y a un plus grand nombre de particules qui bloquent les joints des grains lorsque le SiC est de taille nanométrique.

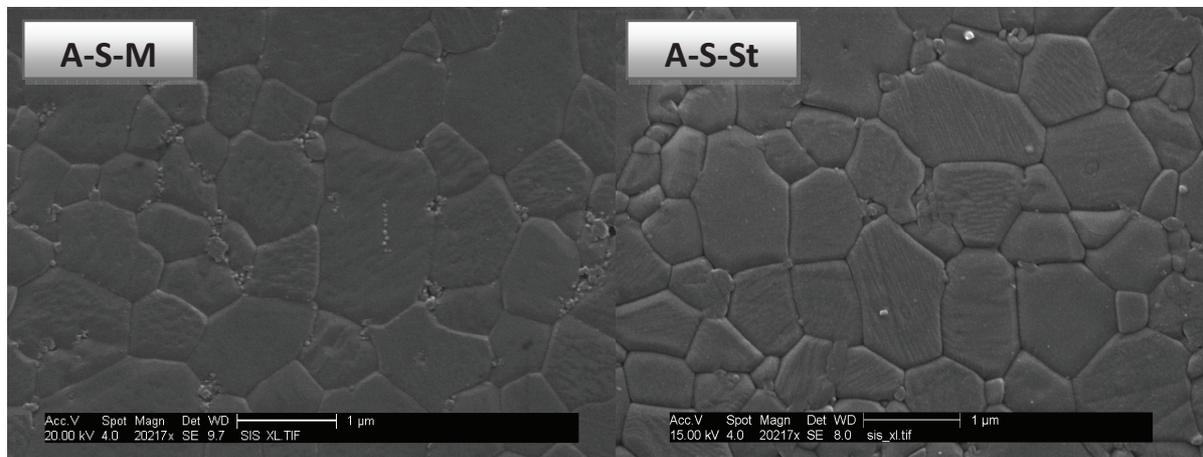


Figure 4-25 Microscopie MEB des nanocomposites A-S-St et A-S-M avant fluage

4.4.2.3. Mécanismes de déformation

4.4.2.3.1. Exposant de contrainte

Les courbes de déformation des deux nanocomposites A-S-St (obtenus par frittage à 1500°C et 1650°C) et du nanocomposite A-S-M (obtenu par frittage à 1650°C) sous des contraintes allant de 100 à 140 MPa sont représentées sur les figures 4-26 à 4-28. Classiquement, la déformation de l'éprouvette est fonction de la contrainte appliquée pour les trois échantillons. Dans le domaine de contrainte étudié, la rupture n'est pas intervenue après 60 heures de chargement.

Nous avons représenté également l'évolution des vitesses de déformation en fonction du temps à 1200°C et sous des différentes contraintes pour ces nanocomposites. Après une chute rapide, la vitesse de déformation diminue lentement pour devenir approximativement constante (la vitesse stationnaire). Comme attendu, les déformations augmentent en fonction de la contrainte (tableaux 4-14, 4-15 et 4-16).

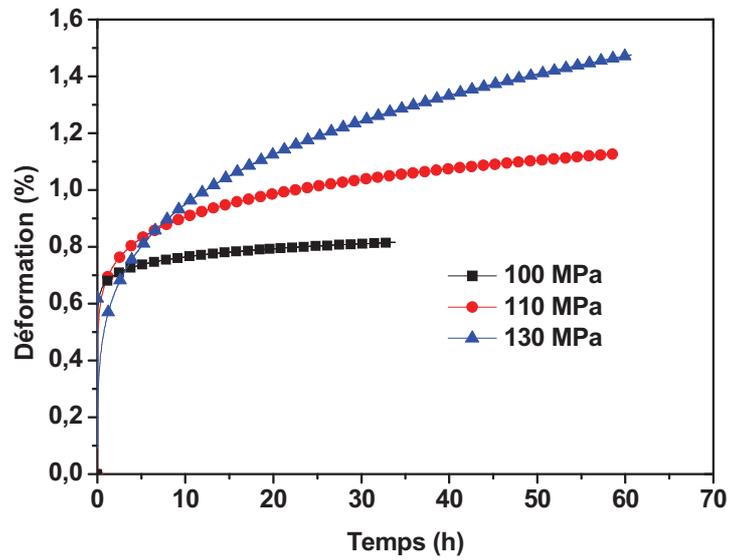


Figure 4-26 Courbes de fluage de A-S-St/SPS fritté à 1500°C et testé à 1200°C

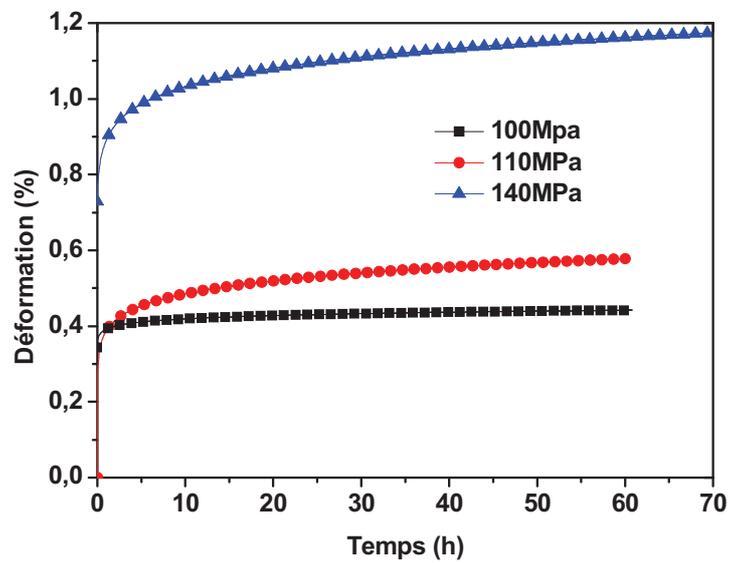


Figure 4-27 Courbes de fluage de A-S-St/SPS fritté à 1650°C et testé à 1200°C

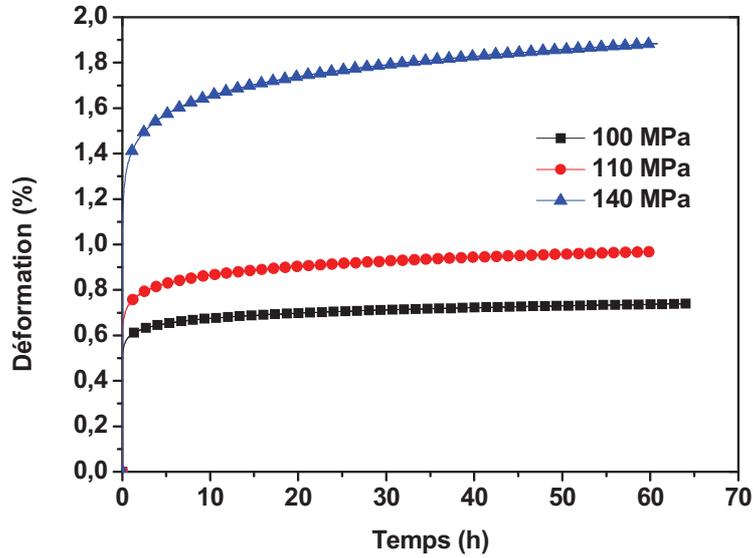


Figure 4-28 Courbes de fluage de A-S-M/SPS fritté à 1650°C et testé à 1200°C

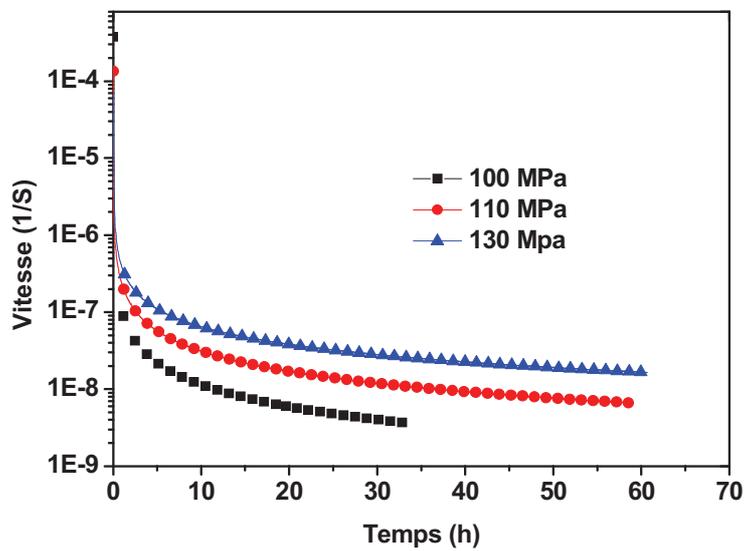


Figure 4-29 Vitesse de fluage de A-S-St/SPS fritté à 1500°C et testé à 1200°C

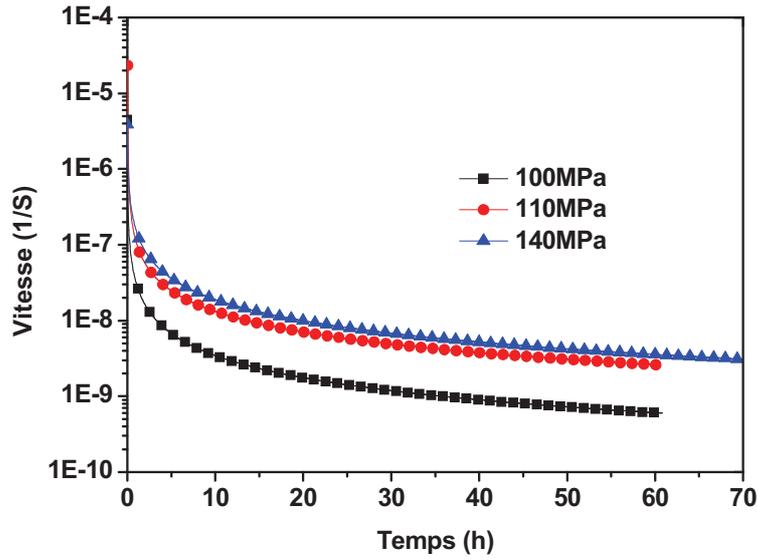


Figure 4-30 Vitesses de fluage de A-S-St/SPS fritté à 1650°C et testé à 1200°C

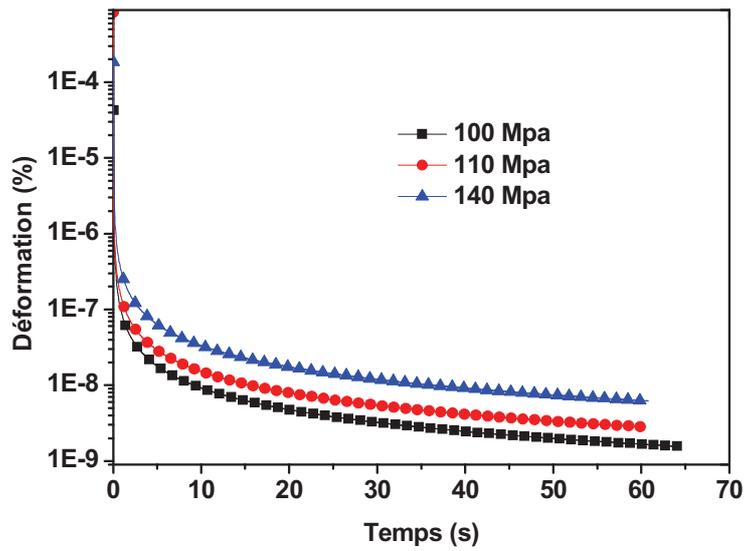


Figure 4-31 Vitesses de fluage de A-S-M/SPS fritté à 1650°C et testé à 1200°C

Tableau 4-14 Résultats de fluage de A-S-St/SPS fritté à 1500°C et testé à 1200°C après 30h d'essai

σ (MPa)	Déformation (%)	Vitesse (S^{-1})
100	0,80	$3,6 \cdot 10^{-9}$
110	1,00	$1,0 \cdot 10^{-8}$
130	1,27	$2,8 \cdot 10^{-8}$

Tableau 4-15 Résultats de fluage de A-S-St/SPS fritté à 1650°C et testé à 1200°C après 60h d'essai

σ (MPa)	Déformation (%)	Vitesse (S^{-1})
100	0,44	$6,0 \cdot 10^{-10}$
110	0,57	$2,6 \cdot 10^{-9}$
140	1,16	$3,5 \cdot 10^{-9}$

Tableau 4-16 Résultats de fluage de A-S-M/SPS fritté à 1650°C et testé à 1200°C après 60h d'essai

σ (MPa)	Déformation (%)	Vitesse (S^{-1})
100	0,72	$1,6 \cdot 10^{-9}$
110	0,96	$2,8 \cdot 10^{-9}$
140	1,88	$6,8 \cdot 10^{-9}$

Nous avons alors déterminé l'exposant de contrainte, n, en traçant la variation de la vitesse minimale de déformation en fonction de la contrainte appliquée (figure 4-32). On trouve ainsi les valeurs suivantes :

n = 4,3 pour A-S-St/1650

n= 4,7 pour A-S-St/1500

n=4,2 pour A-S-M/1650.

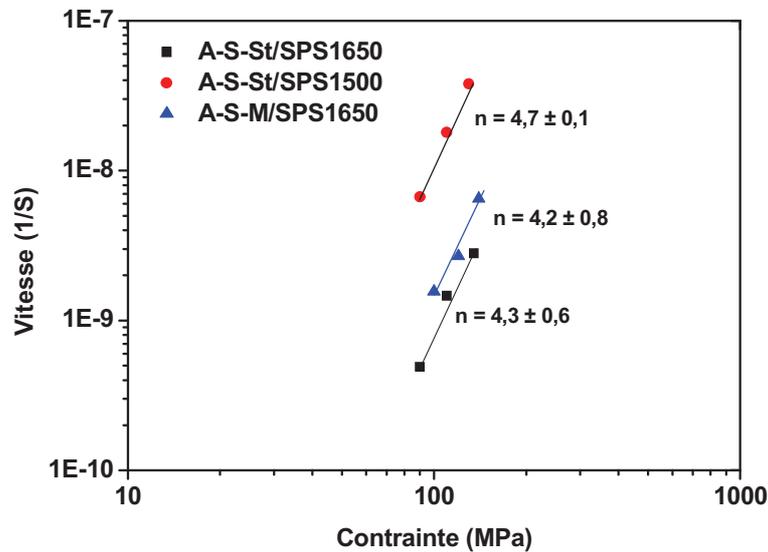


Figure 4-32 Effet de la contrainte sur la vitesse de déformation à 1200°C

4.4.2.3.2. Energie d'activation

Les figures 4-33 à 4-36 montrent les courbes de fluage et les vitesses de déformation obtenues à différentes températures et sous 100 MPa pour les deux nanocomposites A-S-St et A-S-M (frittés par SPS à 1650°C). On note bien l'influence de la température sur les différents paramètres du fluage

(déformation et vitesse) des matériaux étudiés, surtout la différence importante des valeurs de la déformation entre 1200°C et 1300°C (tableaux 4-17 et 4-18).

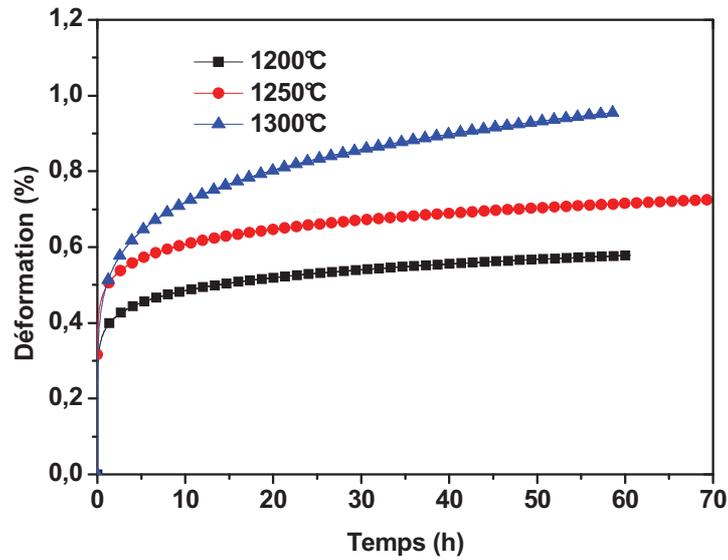


Figure 4-33 Déformation de l'échantillon A-S-St/SPS1650 sous 100 MPa à différentes températures

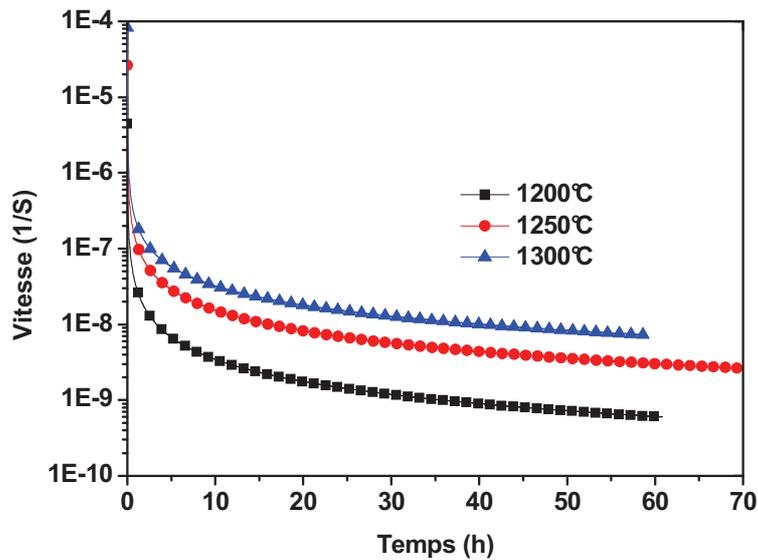


Figure 4-34 Evolution de la vitesse de déformation de l'échantillon A-S-St/SPS1650 sous 100 MPa à différentes températures

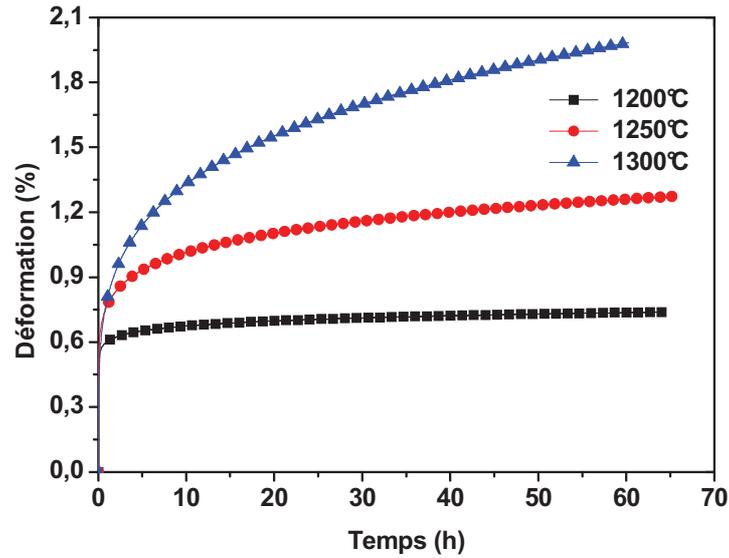


Figure 4-35 Déformation de l'échantillon A-S-M/SPS1650 sous 100 MPa à différentes températures

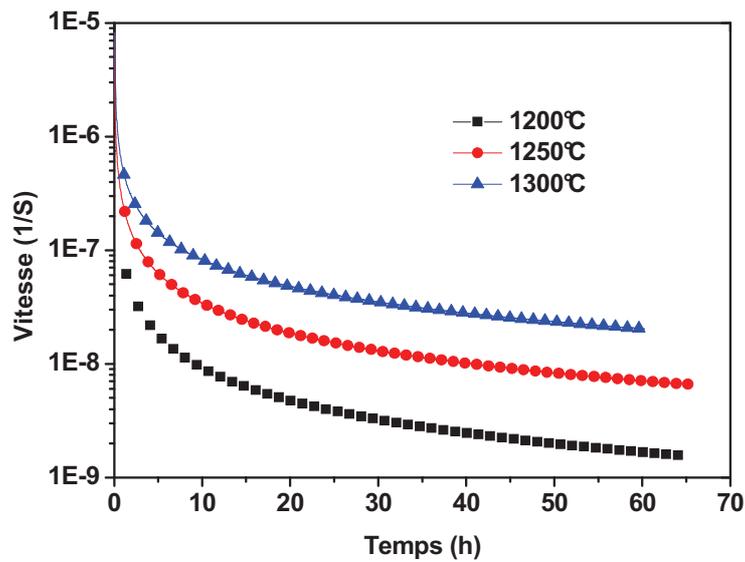


Figure 4-36 Evolution de la vitesse de déformation de l'échantillon A-S-M/SPS1650 sous 100 MPa à différentes températures

Tableau 4-17 Déformation et vitesse de A-S-St/SPS1650 sous 100MPa après 60h d'essai

	Déformation (%)	Vitesse (1/S)
1200°C	0,44	$6,0 \cdot 10^{-10}$
1250°C	0,71	$3,0 \cdot 10^{-9}$
1300°C	1,17	$9,0 \cdot 10^{-9}$

Tableau 4-18 Déformation et vitesse de A-S-M/SPS1650 sous 100MPa après 60h d'essai

	Déformation (%)	Vitesse (1/S)
1200°C	0,73	$1,6 \cdot 10^{-9}$
1250°C	1,33	$7,5 \cdot 10^{-9}$
1300°C	1,98	$2,0 \cdot 10^{-8}$

Pour déterminer l'énergie d'activation de fluage, nous avons tracé la variation de la vitesse de déformation (vitesse minimale après 60h d'essai) en fonction de l'inverse de la température absolue en coordonnées semi-logarithmiques. Généralement cette courbe peut être ajustée par une droite dont la pente nous permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation apparente de fluage Q (figure 4-37).

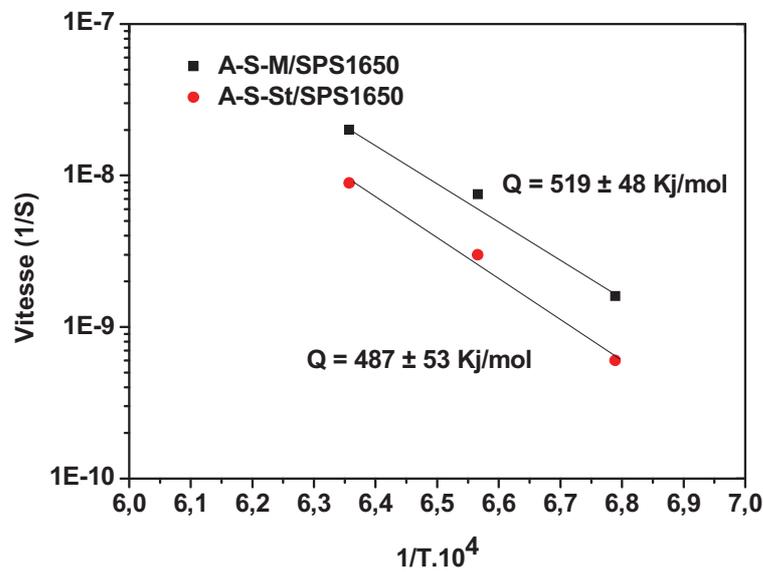


Figure 4-37 Effet de la température sur la vitesse de déformation sous 100MPa

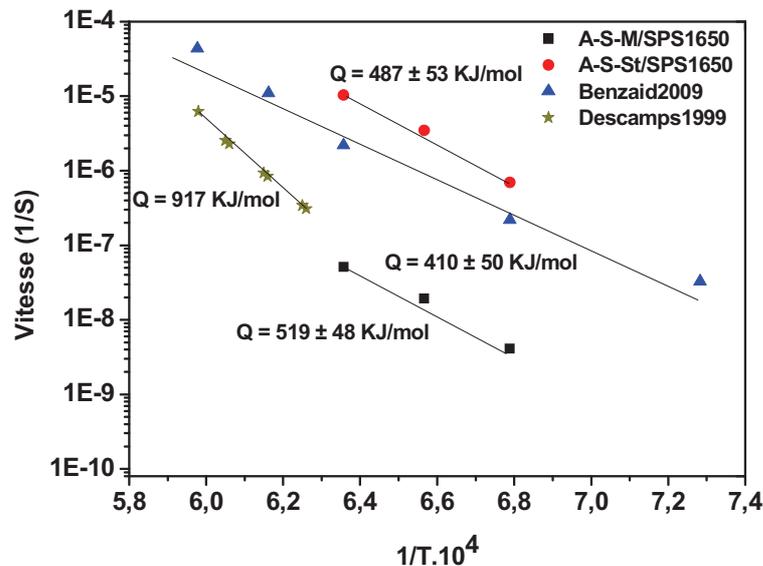


Figure 4-38 Effet de la température sur la vitesse de déformation normalisée par rapport à la taille des grains la plus petite ($d=0,46\mu\text{m}$) sous 100MPa (DESCAMPS 1999; BENZAID 2009)

Afin de comparer nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature, nous avons normalisé les vitesses de déformation des deux nanocomposites A-S-St/SPS1650 ($d_{\text{moyen}} = 0,9\mu\text{m}$) et A-S-M/SPS1650 ($d_{\text{moyen}} = 0,8\mu\text{m}$), et de deux autres nanocomposites alumine/5vol% SiC étudiés par Benzaid ($d_{\text{moyen}} = 7,4\mu\text{m}$) (BENZAID 2009) et Descamps et al. ($d_{\text{moyen}} = 0,5\mu\text{m}$) (DESCAMPS 1999) par rapport à la taille des grains la plus faible ($d = 0,5\mu\text{m}$). Les vitesses de déformation normalisées sont représentées en fonction de $1/T$ sur la figure 4-38. Les valeurs de l'énergie d'activation que nous avons obtenues pour les deux matériaux sont de 519 ± 48 KJ/mol et 487 ± 53 KJ/mol. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Benzaid ($Q = 410\pm 50$ KJ/mol) et plus faibles que celles trouvées par Descamps et al. ($Q = 917$ KJ/mol).

4.4.2.3.3. Analyse et discussion

Dans le tableau suivant (4-19), les valeurs de n trouvées pour les différents matériaux étudiés et par les deux techniques de mesure (flexion 3 points et flexion 4 points) sont récapitulés avec la taille de grain de chaque alumine. Les valeurs de n rapportés dans la littérature dans des nanocomposites alumine/SiC sont également représentés.

Tableau 4-19 Valeurs de l'exposant de contrainte n pour les différents matériaux ; T : tension, $F4$: Flexion 4 points et $F3$: Flexion 3 points. Tous les échantillons ont une densité $d > 98\%$ sauf indication contraire

Echantillon	Technique de frittage	Température de frittage (°C)	d_{moyen} (μm)	Technique de mesure	n	Référence
A-S-St	FN	1800	$3,7\pm 1,5$	F 4	$1,2\pm 0,3$	Ce travail
A-S-St	HP	1750	$17,0\pm 8,0$	F 4	$2,8\pm 0,3$	Ce travail
A-S-St	HP	1750	$17,0\pm 8,0$	F 3	$2,6\pm 0,3$	Ce travail
A-S-St	SPS	1650	$17,0\pm 10,0$	F 3	$4,3\pm 0,1$	Ce travail
A-S-St	SPS	1500	$0,9\pm 0,4$	F 3	$4,2\pm 0,8$	Ce travail
A-S-M	SPS	1650	$0,8\pm 0,3$	F 3	$4,7\pm 0,6$	Ce travail
Alumine/5vol% SiC	HP	1600	1,6	T	3	(OHJI 2001)
Alumine/17vol% SiC	HP	1800	2	F	2,2	(OHJI 1994)
Alumine/17vol% SiC	HP	1800	2	T	3,1	(OHJI 1994)
Alumine/5vol% SiC-1	FN	1850 ($d=90\%$)	5,1	F 4	$1,4\pm 0,1$	(BENZAID 2009)
Alumine/5vol% SiC-2	FN	1825 ($d=96\%$)	7,4	F 4	$1,3\pm 0,5$	(BENZAID 2009)
Alumine/17vol% SiC	SPS	1600 ($d=96\%$)	0,46	F 4	$1,9\pm 0,3$	(BENZAID 2009)
Alumine/5vol% SiC	HP	1550	2,2	F 3	3,8	(DESCAMPS 1999)

Comme montré dans la partie 4.4.1, la technique de mesure n'a pas d'effet notable sur la valeur de l'exposant de contrainte trouvée. Ceci nous permet de comparer les différentes valeurs de n trouvées pour les matériaux étudiés par les méthodes de flexion à 4 ou à 3 points ainsi que celles trouvées pour

les nanocomposites alumine/SiC rapportés dans la littérature (OHJI 1994; DESCAMPS 1999; OHJI 2001; BENZAID 2009) (tableau 4-19). Dans un premier temps, nous remarquons que les valeurs de l'exposant de contrainte n sont proches dans tous les échantillons obtenus par la technique de frittage FN ($n=1,2; 1,4$ et $1,3$ pour A-St-St/FN, alumine/5vol% SiC -1 et -2 (BENZAID 2009) respectivement. Ceci peut être attribué à une répartition comparable des particules de SiC (inter/intragranulaire) dans la matrice d'alumine. Par contre, Benzaid a attribué ces valeurs de n au fluage par cavitation qui ont été développées à partir des pores initiaux ou formées au cours de la déformation. Pour les échantillons élaborés par HP, des valeurs de n comparables sont également trouvées. En effet, n varie entre 2,2 et 3,1 dans les nanocomposites à différentes compositions en SiC à l'exception de l'exposant de contrainte rapporté par Descamps et al. (DESCAMPS 1999). Ceci peut être dû au fait que la température d'essai de fluage étudiée par Descamps et al. est élevée (1350°C) sachant que d'autres mécanismes de déformation peuvent être déclenchés à des températures élevées. Les valeurs de n entre 2,2 et 3,1 suggèrent des mécanismes de glissement aux joints de grains accommodés par diffusion comme rapporté par Ohji et al. (OHJI 1994).

Ensuite, les valeurs de n trouvées pour les matériaux frittés par SPS > 4 . Pour ces valeurs élevées, les mécanismes de fluage suggérés seront des mécanismes faisant intervenir des mouvements de dislocations qui provoqueraient une déformation plastique dans les grains d'alumine. Pour les échantillons à faible taille de grains d'alumine (A-S-St/1500 et A-S-M/1650), l'activation de ce type de mécanisme pourrait être attribué à la présence des particules de SiC en position majoritairement intergranulaire, ce qui renforcerait les joints de grains grâce au phénomène d'épinglage empêchant ainsi l'activation des phénomènes de glissement et de diffusion aux joints de grains. Pour les microcomposites à gros grains (A-S-St/1650) si les mécanismes de type mouvements de dislocations se confirment, la fragilité de l'intérieur du grain d'alumine en présence des particules de SiC en position intragranulaire pourrait être à l'origine de l'activation des mécanismes intragranulaires. Rappelons-nous que les mécanismes de renforcement de joints des joints des grains proposés par certains auteurs (LEVIN 1995; SEKINO 1997) suggèrent que la présence des particules intergranulaires est à l'origine d'un renforcement des joints de grains tandis que les contraintes résiduelles de tension à l'intérieur des grains d'alumine affaiblissent la résistance de la matrice. Notons que ces contraintes qui sont générés par la présence des particules de SiC à l'intérieur de la matrice peuvent être à l'origine des dislocations créées même avant le fluage.

Un effet spécifique de la technique SPS pourrait être également à l'origine de la modification des mécanismes de déformation, par exemple le nettoyage de la surface des grains par le courant direct pulsé. Ceci renforcerait les joints de grains d'alumine et empêcherait par la suite les mécanismes de diffusion et de glissement aux joints de grains. Par contre, cette hypothèse n'est pas corroborée par les résultats trouvés par Benzaid dans le cas d'un nanocomposite alumine/17vol % SiC élaboré par SPS. Deux raisons peuvent être à l'origine de cette différence dans les mécanismes de fluage: 1) soit la porosité élevée de ces nanocomposites 2) soit la composition du SiC utilisé (Tespint) contenant une quantité non négligeable du silicium ($0,4\pm 0,1$ wt%) ce qui pourrait rendre les joints de grains moins propres et activer par conséquent les mécanismes aux joints de grains. Ainsi, la différence des valeurs de n trouvés dans les matériaux élaborés par les différents techniques de frittage (FN, HP et SPS) semble être essentiellement attribuée à l'état des joints de grains dans les microstructures obtenues (propreté et/ou renforcement par les particules de SiC).

Afin de vérifier la validité des exposants calculés par la méthode à 3 points et faisant intervenir des mécanismes de mouvement de dislocations, des observations microstructurales par MEB des matériaux avant et après fluage (sur une coupe perpendiculaire à la face en tension) ont été réalisées sur des surfaces polies et attaquées thermiquement (figure 4-39).

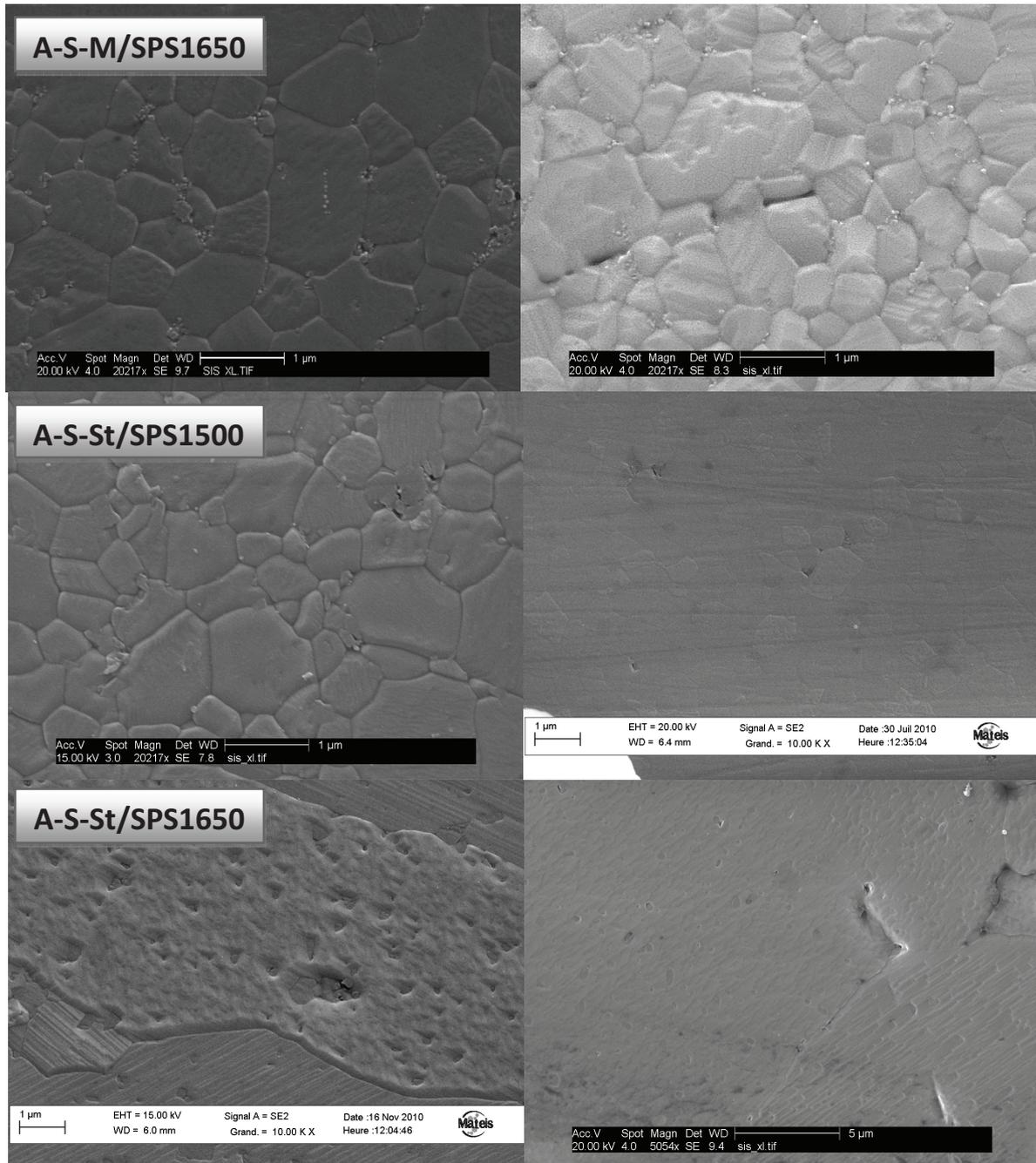


Figure 4-39 Micrographies MEB des nanocomposites avant (à gauche) et après (à droite) fluage

Ces observations aux zones très proches de la face en tension ne révèlent pas de grands changements de la microstructure après fluage. En particulier aucune fissuration n'est observée. Ceci est bien en accord avec le fait que pour tous les essais de fluage réalisés lors de notre étude, nous n'avons jamais observé de stade tertiaire qui est généralement attribué à un endommagement global causé par la nucléation et la croissance des cavités et de micro-fissures. Cependant, quelques cavités sont observées dans l'échantillon A-S-M/SPS1650°C après fluage à quelques joints de grains exempt de particules de SiC. Ce phénomène reste cependant limité et ne doit contribuer que faiblement à la déformation en fluage. En plus, aucune croissance des grains d'alumine n'est observée.

Les observations par microscopie électronique en transmission (figure 4-40) sur l'échantillon A-S-M/SPS (1500°C) testé à 1200°C et sous une contrainte de 110 MPa nous ont permis de mettre en évidence des sous-grains à l'intérieur des grains d'alumine, ce qui semble confirmer les mécanismes de type mouvements de dislocations suggérés par les valeurs élevées de n . Des particules de SiC non

oxydés sont également révélées dans les joints de grains d'alumine et quelques fois à l'intérieur des grains.

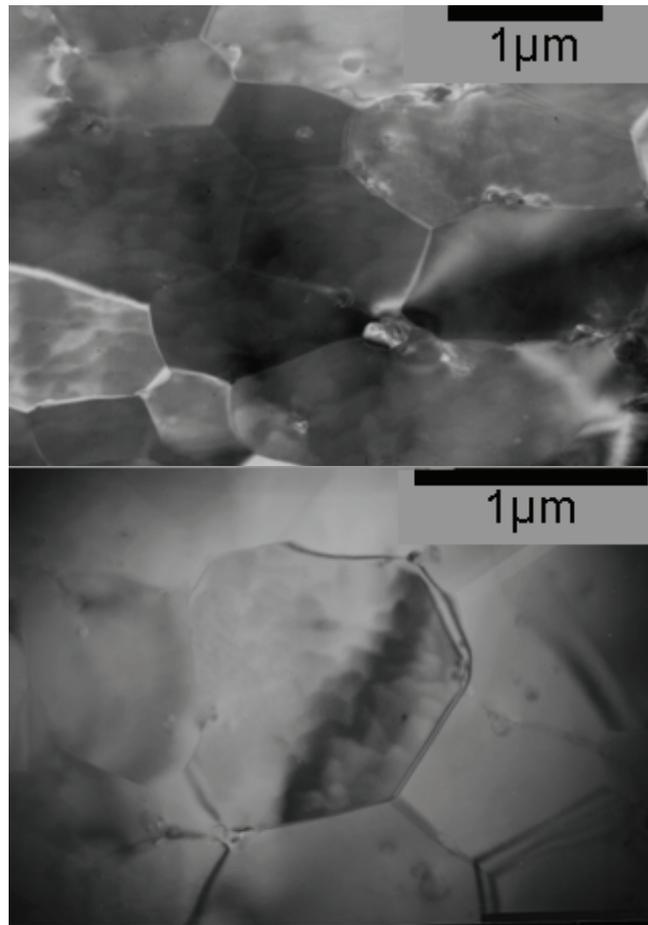


Figure 4-40 Micrographie MET de l'échantillon A-S-M/SPS (1500°C) après fluage

4.5. Propriétés mécaniques à température ambiante

Dans le tableau 4-20 et 4-21, les valeurs de la dureté Hv mesurée sur les nanocomposites alumina/5vol% SiC élaborés par les trois techniques de frittage FN, SPS et HP sont regroupées. La mesure de la ténacité par indentation Vickers selon les modèles d'Anstis est également indiquée pour la plupart des échantillons obtenus par SPS sachant que la présence de fissurations dans toutes les directions a empêché la mesure de ténacité dans les autres échantillons. La dispersion des mesures est également affichée pour les différentes caractéristiques.

Tableau 4-20 Dureté des nanocomposites alumine/5vol% SiC obtenu par frittage naturel (1800°C, 2h, 10°C/min) ; les annotations sont celles employés dans la partie 3.4.1 du chapitre 3

Echantillon	Dureté Hv	Densité (%dt)
M ₅₀ DC ₁	18,0±0,3	99,1
M ₆₀ DC ₁	15,0±0,2	94,1
M ₅₀ DC ₁	11,4±0,1	90,0
M ₅₀ DC _{0,5}	18,5±0,8	99,1

Tableau 4-21 Dureté et ténacité des nanocomposites alumine/5vol% SiC obtenu par SPS ou par HP; d> 99% ; les annotations sont celles employés dans la partie 3.4.2 du chapitre 3

Echantillon	T(°C)	Vitesse (°C/min)	Dureté Hv (GPa)	Ténacité Anstis (MPa.m ^{1/2})
A-S-M	1500	50	20,9±0,60	2,6±0,2
A-S-M	1650	50	20,6±0,3	2,3±0,1
A-S-M	1500	400	20,9±0,6	2,5±0,1
A-S-M	1500	10	20,7±0,5	2,6±0,1
A-S-M	1650	400	20,6±0,5	2,6±0,1
A-S-M	1650	200	20,9±48	2,4±0,1
A-S-M	1650	10	20,7±0,4	2,3±0,1
A-S-M	1750 (HP)	10	20,3±0,3	2,7±0,1
A-S-St	1500	50	20,1±0,7	2,7±0,2
A-S-St	1650	50	17,8±0,6	-
A-S-St	1750 (HP)	10	16,0±0,2	-

Les résultats de mesure de dureté (tableau 4-20) montrent que la dureté augmente avec la densité finale et ceci est en accord avec ce qui a été toujours rapporté dans la littérature. Cependant, les valeurs de dureté pour les échantillons complètement denses obtenus par FN sont moins importantes

que celles obtenues par SPS. Ceci est attribué aux tailles de grains plus fines pour la plupart des échantillons frittés par SPS.

Au regard des valeurs de dureté et de ténacité dans le tableau 4-21, nous remarquons que ces propriétés sont similaires quelle que soit la vitesse de chauffage, la température de frittage et la taille de SiC pour une taille de grains d'alumine similaire. Nous rappelons que la taille des grains d'alumine est comparable pour tous les échantillons à l'exception de deux échantillons à gros grains A-S-St obtenu à 1650°C par SPS ou à 1750°C par HP. Pour ces derniers, la dureté est plus faible que celle des autres échantillons tandis que la ténacité n'a pas été mesurée à cause de la présence de fissurations sortant de l'empreinte dans toutes les directions. En comparant nos résultats aux résultats rapportés dans la littérature, la dureté des nanocomposites alumine/SiC frittés par SPS est améliorée par rapport à l'alumine monolithique (voir tableau 1-1 dans le chapitre 1). Par exemple, les valeurs de dureté d'environ 20 GPa sont obtenus pour la plupart de nos échantillons ayant un d_{moyen} entre 0,5 et 1 μm alors qu'elles varient entre 17 et 19 GPa dans l'alumine monolithique et les nanocomposites ayant une taille de grains d'alumine entre 1,2 et 5 μm (CAROLL 1996; PEREZ-RIGUEIRO 1998; MAENSIRI 2002; SCITI 2002). Par contre, des valeurs de 21 GPa sont obtenus dans les nanocomposites ayant une taille de grains d'alumine d'environ 0,33 μm (Zhao1993). L'amélioration de la dureté est alors essentiellement due à la réduction de la taille de grains d'alumine dans les nanocomposites. Cependant, lors de cette étude, les mesures de ténacité montrent des valeurs inférieures à celles trouvées dans la littérature. En effet, des valeurs de ténacité $> 4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ont été rapportés par plusieurs auteurs (NIIHARA 1991; CAROLL 1996; GALUSEK 2006; TENG 2007). Ceci peut être dû à la technique de mesure utilisée lors de cette étude. Des mesures de ténacité doivent être faites sur des éprouvettes entaillées en utilisant la technique de double torsion.

En conclusion, les différentes techniques utilisées et microstructures obtenues (taille de grains de la matrice et des particules) ne permettent pas de faire une comparaison objective des propriétés mécaniques (dureté et ténacité). Néanmoins par cette étude, nous avons montré la possibilité d'obtenir une très bonne dureté à température ambiante ainsi qu'une excellente résistance au fluage tout en conservant une microstructure fine.

L'observation des faciès de rupture montre que la rupture dans ces matériaux (figure 4-41) est majoritairement intragranulaire. Plusieurs auteurs ont attribué l'amélioration des propriétés mécaniques au changement du mode de rupture (intergranulaire \rightarrow intragranulaire) (NIIHARA 1991; ZHAO 1993; OHJI 1996). Ce changement de mode de rupture peut être expliqué par le renforcement des joints de grains.

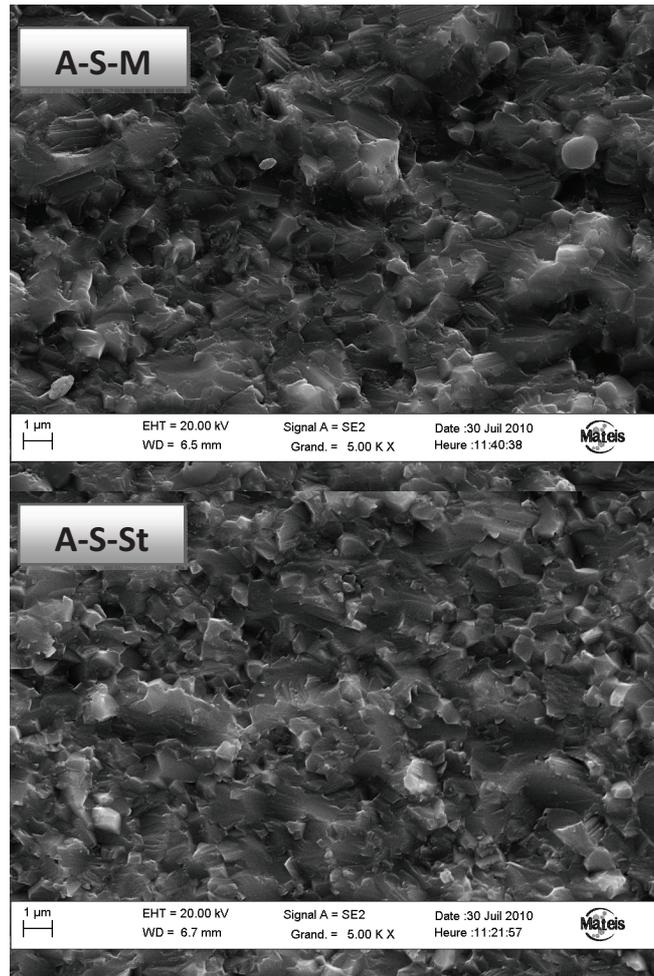


Figure 4-41 Fractographie des nanopposites Alumine/SiC obtenus par SPS

Conclusions

Les matériaux élaborés par les différentes techniques de frittage SPS, HP et FN ont été caractérisés en fluage par la méthode de flexion 4 points ou 3 points. Les différentes microstructures développées ont abouti à différents résultats en fluage. Ceci a mis en relation la microstructure (surtout le positionnement de SiC) et le comportement en fluage. Dans un premier temps, il a été montré par la méthode 4 points qu'une meilleure tenue au fluage est obtenue, dans le nanocomposite alumine/5vol% SiC Marketech fritté par SPS à microstructure fine ($< 1\mu\text{m}$) et dense (exempt de porosité) et dont les particules de SiC sont en position majoritairement intergranulaire. Cette tenue au fluage est supérieure à celles rapportées dans la littérature, particulièrement par Ohji et al. (OHJI 1994; OHJI 2001), pour un pourcentage plus élevé de SiC (17%vol) et une taille de grains d'alumine plus importante ($2\mu\text{m}$). L'échantillon à gros grains d'alumine obtenu par HP ($17\mu\text{m}$) pour le système A-S-St, et qui possède des particules de SiC majoritairement en position intragranulaire a montré une résistance au fluage beaucoup plus faible que celle mesurée dans un composite obtenu par FN ayant une taille moyenne de grains d'alumine de $3,7\mu\text{m}$ avec une position du SiC inter/intragranulaire. Les résultats de fluage dans ces composites à gros grains sont similaires à ceux obtenus dans une alumine pure monolithique. Par flexion 3 points, on a comparé le comportement au fluage des différents nanocomposites élaborés par SPS. L'effet de la taille de grains d'alumine, de la taille de particules de SiC et surtout du positionnement de SiC a été étudié. Une amélioration de la résistance au fluage a été montrée dans les nanocomposites lorsque le SiC est de taille nanométrique et en positionnement intergranulaire.

Les mécanismes de fluage ont été étudiés en déterminant les paramètres de la loi de Norton n et Q . On a trouvé par la technique de flexion 3 points des valeurs de $n > 4$ pour tous les matériaux frittés par SPS. Alors que par la méthode 4 points, on a obtenu $n=1$ pour le matériau fritté naturellement par FN et $n=3$ pour le matériau fritté par HP. Cette dernière valeur est proche de celle trouvée dans la littérature et elle est associée à des mécanismes de glissement de joints de grains accommodé par la diffusion. Par contre, les valeurs élevées de $n (> 4)$ suggèrent des mécanismes de mouvement des dislocations à l'intérieur des grains d'alumine qui peuvent être attribués 1) soit aux particules de SiC intergranulaires qui empêchent le glissement et la diffusion aux joints de grains dans les échantillons à microstructures fines A-S-M/SPS1650 et A-S-St/SPS1500 2) soit au positionnement intragranulaire des particules de SiC dans les échantillons à gros grains d'alumine A-S-St/SPS1650. Dans ce dernier cas, les dislocations pourraient être présentes avant la réalisation des tests de fluage. Un effet spécifique de la technique de frittage SPS dans le nettoyage des joints des grains pourrait être aussi à l'origine des mécanismes engendrant des mouvements de dislocations.

Des observations microscopiques ont été réalisées afin de vérifier les mécanismes mis en jeu. Les observations MEB ne montrent aucun changement de la microstructure après fluage, ce qui confirme l'absence de la phase tertiaire et par conséquent les mécanismes de cavitation. Les observations MET ont confirmé la présence de dislocations à l'intérieur des grains d'alumine (sous-grains) qui pourraient corroborer la prédominance des mécanismes type mouvements des dislocations lors de la déformation. sont essentiellement à l'origine des mécanismes de déformation à chaud des nanocomposites obtenus par SPS.

Le principal avantage de la technique SPS est la préparation en quelques minutes des microstructures fines ($< 1\mu\text{m}$) avec un positionnement intergranulaire des particules de SiC. Ces microstructures présentent de bonnes propriétés à température ambiante et à haute température (dureté et tenue au fluage). L'amélioration de la ténacité dans les composites n'a pas pu être mise en évidence par la technique de mesure utilisée (indentation Vickers). Pour une bonne estimation de la ténacité, il faudra la mesurer sur des éprouvettes indentées type SCF (*Surface Crack in Bending*) ou préfissurées type SEPB (*Surface Edged Precracked Beam*).

Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de ce travail de thèse étant de mettre en évidence les performances de la nouvelle technique de frittage SPS dans l'élaboration de micro-nanocomposites d'alumine-SiC a été atteint. Plus précisément, le frittage SPS permet l'obtention des microstructures denses et fines dans un temps plus court et à plus basses températures en comparaison avec les autres techniques de frittage ici utilisées (conventionnelle et par pressage à chaud). En outre, l'aspect original de cette technique SPS dans le développement des nanocomposites alumine/SiC principalement de type intergranulaire et sans grossissement des grains a été mis en évidence.

Lors de cette étude, l'utilisation des trois techniques de frittage HP, SPS et FN, nous a permis d'obtenir différentes microstructures (inter, intra ou inter/intragranulaires, avec des grains d'alumine fins et gros). Puis la microstructure, la nanostructure et les propriétés mécaniques et thermomécaniques ont été mis en relation. Plus spécifiquement, un très bon comportement au fluage a été obtenu dans des nanocomposites à microstructure relativement fine (grains d'alumine de taille ~1 micron) malgré l'influence négative de la diminution de la taille de grains sur le fluage des matériaux. L'importance du positionnement et de la taille du SiC dans cette amélioration a été démontrée. En effet, une meilleure tenue au fluage a été obtenue dans les nanocomposites avec le SiC de taille fine et en positionnement intergranulaire.

L'étude des mécanismes de fluage en déterminant l'exposant de contrainte « n » ont montré des valeurs élevées de n (> 4) pour tous les matériaux frittés par SPS. Ces mécanismes suggèrent des mouvements de dislocation à l'intérieur des grains d'alumine qui peuvent être attribués 1) soit au positionnement des particules de SiC intergranulaire 2) soit aux effets spécifiques du SPS dans le nettoyage des joints des grains, ce qui pourrait empêcher le glissement et la diffusion aux joints des grains.

Dans les perspectives, on envisage :

- Réaliser des observations TEM plus poussées sur les échantillons flués
 - Identifier la présence des dislocations
 - Vérifier l'état des joints de grains (si différence entre FN, HP et SPS)
- Mener des essais de fluage dans un domaine de température et de contrainte plus large pour vérifier s'il y a une modification des valeurs de « n » trouvées
- Etudier le comportement au fluage d'une l'alumine pure frittée par SPS et par HP pour vérifier si le SPS a un effet spécifique dans la modification des mécanismes de déformation de fluage des alumines
- Elaborer des pièces de diamètre d=40 mm par frittage SPS en évitant la fissuration
- Réaliser des mesures de ténacité par la méthode de flexion 4 points sur des éprouvettes indentées type SCF (*Surface Crack in Bending*) ou préfissurées type SEPB (*Single Edge Precracked Beam*) et des mesures de la résistance à l'usure afin d'étudier l'effet du positionnement du SiC sur ces propriétés à température ambiante.



Références bibliographiques

[ANSEMI-TAMBURINI 2005] ANSEMI-TAMBURINI, U., GARAY, J. E. and MUNIR, Z. A. "Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials." *Scripta Materialia* **54**:823-828(2005)

[ANSTIS 1981] ANSTIS, G., CHANTIKUL, B. and LAWN, B. "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I. Direct crack measurements." *J. Am. Ceram. Soc.* **64**:533-8(1981)

[ANYA, C. 1999] ANYA, C. "Microstructural nature of strengthening and toughening in Al₂O₃-SiC nanocomposites." *J. Mater. Sci.* **34**:5577-5567(1999)

[ASHBY 1969] ASHBY, M. F. "On interface-reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering " *Scripta Metallurgica* **3**:837-842(1969)

[ASHBY 1972] ASHBY, M. F. "A first report on deformation-mechanism maps, Cartes des mecanismes de deformation." *Acta Metallurgica* **20**:887-897(1972)

[AWAJI 2002] AWAJI, H., CHOI, S. M. and YAGI, E. "Mechanisms of toughening and strengthening in ceramic-based nanocomposites." *Mechanics of Materials* **34**:411-422(2002)

[AZAR 2009] AZAR, M. Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées: Cas d'une alumine de transition. Lyon, Insa de lyon. (2009)

[BAKLOUTI 1997] BAKLOUTI, S., PAGNOUX, C., CHARTIER, T. and BAUMARD, J. F. "Processing of aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiC Suspensions with Polyelectrolytes." *Journal of the European Ceramic Society* **17**:1387-1392(1997)

[BENZAID, R.2009] BENZAID, R. Comportement thermomécanique de céramiques nanostructurées. Lyon, Insa de Lyon. (2009)

[BERNACHE-ASSOLANT 1993] BERNACHE-ASSOLANT, D. Chimie-physique de frittage. Paris. (1993)

[BERNARD-GRANGER 2008] BERNARD-GRANGER, G., GUIZARD, C., SURBLE, S. and BALDINOZZI, G. A., A. "Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder-II. Microstructure after sintering and ionic conductivity." *Acta. Mater.* **56**:4658-4672(2008)

[BERNARD-GRANGER 2010] BERNARD-GRANGER, G., ADDAD, A., FANTOZZI, G., GUIZARD, C. and VERNAT, D. "Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparaison with hot-pressing." *Acta. Mater.* **58**:3390-3399(2010)

-
- [BERNARD-GRANGER 2007]** BERNARD-GRANGER, G. G., C. "Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification." *Acta Mater.* **55**:3493-3504(2007)
- [BESSON 1991]** BESSON, J. and ABOUF, M. "Grain growth enhancement in alumina during hot isostatic pressing " *Acta Metall. Mater.* **39**:2225-2234(1991)
- [BHADURI 1997]** BHADURI, S. "Enhanced low temperature toughness of Al₂O₃-ZrO₂ nan/nano composites " *Nanostructured Mater.* **8**:6755-763(1997)
- [BORSA 1994]** BORSA, C. E., JIAO, S., TODD, R. I. and BROOK, R. J. "Processing and properties of Al₂O₃/SiC nanocomposites." *J. Microscopy* **177**:305-312(1994)
- [BORSA 1997]** BORSA, C. E., JONES, N. M. R., BROOK, R. J., TODD, R. I. and "Influence of Processing on the microstructural development and flexure strength of Al₂O₃/SiC nanocomposites." *J. Euro. Ceram. Soc* **17**:865-872(1997)
- [BRISCOE 1998]** BRISCOE, B., ASAD, U. and LUCKHAM, F. "Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants." *Journal of the European Ceramic Society* **18**:2141-2147(1998)
- [CALLISTER 2007]** CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction.* New York. (2007)
- [CANNON 1977]** CANNON, R. M. and SHERBY, O. D. "Creep behaviours and grain boundary sliding in polycrystalline Al₂O₃." *J. Am. Ceram. Soc.* **60**:44-47(1977)
- [CANNON 1980]** CANNON, R. M., RHODES, W. H. and HEUER, A. H. "Plastic deformation of fine grained alumina: II, basal slip and non-accomodated grain boundary sliding." *J. Am. Ceram. Soc.* **63**:46-53(1980)
- [CANNON 1983]** CANNON, W. R. and LANGDON, T. G. "Review Creep of ceramics: part 2 an examination of flow mechanisms." *J. Mater. Sci.* **18**:1-20(1983)
- [CANNON 1988]** CANNON, W. R. and LANDGON, T. G. "Review Creep of ceramics: Part 1: Mechanical characteristics." *Journal of Materials Science* **18**:1-20(1988)
- [CAROLL 1996]** CAROLL, L., STERNITZKE, M. and DERBY, B. "Silicon Carbide Particle Size Effects in Alumina-Based Nanocomposites." *Acta Mater.* **44** (11):4543-4552(1996)
- [CESARANO III 1988]** CESARANO III, J. and AKSAY, I. "Stability of aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte." *J. Am. Ceram. Soc.* **71**:250-55(1988)

-
- [CESARANO III 1988]** CESARANO III, J. and AKSAY, I. A. "Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes." J. Am. Ceram. Soc. **71**:1062-67(1988)
- [CHAE 2006]** CHAE, J. H., KIM, K. H., CHOA, Y. H., MATSUSHITA, J.-i., YOON, J.-W. and SHIM, K. B. "Microstructural evolution of Al_2O_3 -SiC nanocomposites during spark plasma sintering." J. Alloys. Comp. **413**:259-264(2006)
- [CHAIM 2004]** CHAIM, R., SHEN, Z. and NYGREN, M. "Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering." J. Mater. Res. **19**:2527(2004)
- [CHAIM 2009]** CHAIM, R., SHLAYER, A. and ESTOURNES, C. "Densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramic powder by spark plasma sintering." J. Eur. Ceram. Soc. **29**:91-98(2009)
- [CHEN 1996]** CHEN, D. J. and MAYO, M. J. "Rapid rate sintering of nanocrystalline ZrO_2 -3mp1% Y_2O_3 " J. Am. Ceram. Soc. **79**:906-912(1996)
- [CHEVALIER 1997]** CHEVALIER, J., OLAGNON, C., FANTOZZI, G. and GROS, H. "Creep behavior of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina." **17**:859-64(1997)
- [CHOI 2005]** CHOI, S. M. and AWAJI, H. "Nanocomposites--a new material design concept." Sci. Tech. Adv. Mater. **6**:2-10(2005)
- [CHOKSHI 1985]** CHOKSHI, A. H. and PORTER, J. R. "Creep deformation of an alumina matrix composite reinforced with silicon carbide whiskers." J. Am. Ceram. Soc. **68**:C144(1985)
- [CHOKSHI 1986]** CHOKSHI, A. H., JOHN, R. and PORTER, J. R. "High temperature mechanical properties of single phase alumina." J. Mater. Sci **21**:705-710(1986)
- [CHOKSHI 1990]** CHOKSHI, A. H. "An evaluation of the grain-boundary sliding contribution to creep deformation in polycrystalline alumina." J. Mater. Sci **25**:3221-3228(1990)
- [CHOU 1998]** CHOU, I. A., CHAN, H. M. and HARMER, M. P. "Effect of annealing environment on the crack healing and mechanical behavior of silicon carbide-reinforced alumina nanocomposites" J. Am. Ceram. Soc. **81** (5):1203-208(1998)
- [CLARKE 1985]** CLARKE, D. R. "High temperature deformation of a polycrystalline alumina containing an intergranular glassy phase" J. Mater. Sci. **20**:1321-1332(1985)
- [COBLE 1970]** COBLE, R. L. "Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces." J. Appl. Phys. **41**:4798-808(1970)

[CROSBY 1973] CROSBY, A. and EVANS, P. E. "Creep in pure and two phase nickel-doped alumina." J. Mater. Sci **8**:1573-1580(1973)

[DAVIDGE 1997] DAVIDGE, R. W., BROOK, R. J., CAMBIER, F., POORTEMAN, M., LERICHE, A., O'SULLIVAN, D., HAMPSHIRE, S. and KENNEDY, T. "Fabrication, properties, and modeling of engineering ceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide " British Ceramic Trans **96**:121-127(1997)

[DAVIES 1972] DAVIES, C. K. L. and SINHA RAY, S. F. High temperature creep deformation of polycrystalline alumina in tension. Stoke on Trent. (1972)

[DERBY 1998] DERBY, B. "Ceramic nanocomposites: mechanical properties." Solid States δ Materials Science(1998)

[DESCAMPS 1999] DESCAMPS, P., O'SULLIVAN, D., POORTEMAN, M., DESCAMPS, J. C., LERICHE, A. and CAMBIER, F. "Creep Behavior of Al_2O_3 -SiC Nanocomposites." J. Eur. Ceram. Soc. **19**:2475-2485(1999)

[DONG 2009] DONG, Y. L., XU, F. M., SHI, X. L., ZHANG, Z. J., ZHANG, Z. J., YANG, J. M. and TAN, Y. "Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al_2O_3 /SiC composites." Mater. Sci. Eng. A **504**:49-54(2009)

[DONG 2009] DONG, Y. L., XU, F. M., SHI, X. L., ZHANG, Z. J., ZHANG, Z. J. and YANG, J. M. T., Y. "Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized Al_2O_3 /SiC composites." Mater. Sci. Eng. A **504**:49-54(2009)

[DURAN 2007] DURAN, C., GOCMEZ, H. and YILMAZ, H. "Dispersion of mechanochemically activated siC and Al_2O_3 powders." Materials Science and Engineering(2007)

[EVAN 1984] EVAN, A. G. Toughening mechanisms in zirconia alloys. Advance in Ceramics, Science and technology of zirconia II. N. CLAUSSEN and A. RHULE. OHIO (USA), A. Ceram. Soc. **12**: 193-212 (1984)

[EVAN 1984] EVAN, A. G. "Crack tip shielding by microcracking in brittle solids." Acta Mater. **35** (7):1605-1619(1984)

[FANG 1995] FANG, J., CHAN, H. M. and HARMER, M. "Residual stress relaxation behavior in Al_2O_3 -SiC nanocomposite." Mater. Sci. Eng. A **195**:163-167(1995)

[FANTOZZI 1988] FANTOZZI, G. "Rupture des Matériaux."I.91-I.95(1988)

[FANTOZZI 2001] FANTOZZI, G., CHEVALIER, J., OLAGNON, C. and CHERMANT, J. L., "Creep of Ceramic Matrix Composites", Comprehensive Composite Materials, In: Warren (Eds), Oxford, Elsevier, **4**: Chap 7(2001)

[FANTOZZI 2001] FANTOZZI, G. and OLAGNON, C., Eds. (2002). Cours de céramiques 4^{ème} année INSA "Sciences et Génie de Matériaux". Lyon.

[GALUSEK 2006] GALUSEK, D., SEDLACEK, J. and RIEDEL, R. "Al₂O₃-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder." J. Eur. Ceram. Soc.(2006)

[GAO 1999] GAO, L. W., H.Z., SONG, J. S. and MIYAMOTO, H. M., K.NISHIKAWA, Y.TORRE, S.D.D.L. . "Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC-Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering." (1999)

[GUSTAFSSON 2007] GUSTAFSSON, S., FALK, L. K. L., LIDEN, E. and CARLSTROM, E. "Pressureless sintered Al₂O₃-SiC nanocomposites." Ceram. Int.(2007)

[HERRMANN 1998] HERRMANN, M., SCHUBER, C., RENDTEL, A. and HUBNER, H. "Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: I, Fabrication and mechanical properties at room temperature." J. Am. Ceram. Soc. **81** (8):1095-108(1998)

[HEUER 1980] HEUER, A. H., TIGHE, N. J. and CANNON, R. M. "Plastic deformation of fine-grained alumina (Al₂O₃): Basal Slip and nonaccomodated Magnesium oxide." J. Am. Ceram. Soc. **63**:53-58(1980)

[HIDA 2006] HIDA, M., YAJIMA, Y., YAMAGUCHI, T., TARUTA, S. and KITAJIMA, K. "Fabrication of submicron alumina ceramics by pulse electric current sintering using Mg²⁺ -doped transition alumina powders " J. Ceram. Soc. Japan **114**:184-188(2006)

[HOLLENBERG 1971] HOLLENBERG, G. W., G.R., T. and GORDON, R. S. "Calculation of Stresses and Strains in Four-Point Bending Creep Tests." J. Am. Ceram. Soc. **54** (4):196-199(1971)

[HUE 1993] HUE, F. Elaboration et caractérisation de matériaux composites à matrice céramique renforcés par des whiskers ou des plaquettes. Lyon, Insa de Lyon. (1993)

[HUEUR 1970] HUEUR, A. H., CANNON, R. M. and TIGHE, N. J. Ultrafine Grain Ceramics. Proceedings of the Fifteenth Sagamore Army Materials Research Conference, Syracuse University Press (1970)

[HULBERT 2008] HULBERT, D. M., ANDERS, A., DUDINA, D. V., ANDERSSON, J., JIANG, D., UNUVAR, C., ANSEMI-TAMBURINI, U., LAVERNIA, E. J. and MUKHERJEE, A.K. "The absence of plasma in "spark plasma sintering"." Journal of Applied Physics **104**:033305(2008)

[NANOKER 2008] IP-NANOKER (2008). IP-Nanoker report. t. F. NMP3-CT-2005-515784.

[ISHIHARA 1999] ISHIHARA, S.FURUSHIRO, N. and HORI, S. "High Temperature Deformation of Fine Grained High Purity Alumina." Mater. Trans. JIM **40**:1005-1010(1999)

-
- [JIAO 1995]** JIAO, S., BORSA, C. E. and WALKER, C. N. "The microstructures of alumina ceramics containing nanoparticles of silicon carbide or titanium nitride." *Silic. Ind.* **7-8**:211-214(1995)
- [JIAO 1997]** JIAO, S., JENKINS, M. L. and DAVIDGE, R. W. "Electron microscopy of crack/particle interactions in Al₂O₃/SiC nanocomposites." *Journal of microscopy* **185**:259-264(1997)
- [KASIAROVA 2006]** KASIAROVA, M., DUSZA, J., HNAKTO, M. and SAJGALIK, P. "Microstructure and fracture-mechanical properties of carbon derived Si₃N₄ + SiC nanomaterials." *Mater.Sci.EngC* **26**:862-866(2006)
- [KIM 2009]** KIM, B.-N., HIRAGA, K., MORITA, K. and YOSHIDA, H. "Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina." *J. Eur. ceram. Soc.* **29**:323-327(2009)
- [KIM 2007]** KIM, B. N. and HIRAGA, K. M., K.YOSHIDA, H. "Spark plasma sintering of transparent alumina." *Scripta Materialia* **57**:607-610(2007)
- [KIM 2001]** KIM, B. S., HIRAGA, K., SAKKA, Y. and JANG, B.-K. "Effect of cavitation on superplastic flow of 10% Zirconia-dispersed alumina " *Scripta Materialia* **45**:61-67(2001)
- [KIM 2005]** KIM, S. H. K., Y.H. and SEKINO, T. N., K.LEE, S.W. "Tribological Properties of Hot Pressed Alumina-Silicon Carbide Nanocomposite." *J. Mater. On.* **1** (2005)
- [KUMEDA 1999]** KUMEDA, K., NAKAMURA, Y., TAKATA, A. and ISHIZAKI, K. "Surface observation of pulsed electric current sintered alumina balls." *J.Ceram.Soc.Jpn.* 1999 **107**:187-189(1999)
- [LANGDON 1972]** LANGDON, T. G. "Dependence of Creep Rate on Porosity." *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (12):630-631(1972)
- [LANGE 1989]** LANGE, F. F. "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability." *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1):3-15(1989)
- [LANGER 2009]** LANGER, J. H., M. and GUILLON, O. "Direct comparaisn between hot pressin and electric field assisted sintering of submicron alumina." *Acta. Mater.* **57**:5454-5465(2009)
- [LAWN 1975]** LAWN, B. and WHILSHAW, T. R. *Fracture of brittle solids.* London: Cambridge University press. (1975)
- [LESSING 1977]** LESSING, P. A. and GORDON, R. S. "Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities " *J. Mater. Sci/* **12**:2291-2302(1977)

-
- [LEVIN 1995]** LEVIN, I., KAPLAN, W. D. and BRANDON, D. G. "Effect of SiC submicrometer particles size and content on fracture toughness of alumina-SiC "Nanocomposites"." J. Am. Ceram. Soc. **78**:254-56(1995)
- [LIN 1996]** LIN, H. T. "Grain size effect on creep deformation of alumina-silicon carbide whiskers." J. Am. Ceram. Soc. **79**:1530-1536(1996)
- [MAENSIRI 2002]** MAENSIRI, S. R., S.G. "Thermal shock resistance of sintered Alumina/Silicon carbide nanocomposites evaluated by indentation techniques." J. Am. Ceram. Soc. **85** (8)(2002)
- [MUNIR 2006]** MUNIR, Z. A., TAMBURINI, U.A. and OHYANAGI, M. "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method." J. Mater. Sci. **41**:763-77(2006)
- [MURAYAMA 2000]** MURAYAMA, N. and SHIN, W. "Effect of rapid heating on densification and grain growth in hot pressed alumina." J. Ceram. Soc. Japan **108**:799-802(2000)
- [NAKAHIRA 1992]** NAKAHIRA, A. and NIIHARA, K. Microstructures and fracture behaviors at high temperatures for Al₂O₃/SiC "nanocomposites". New York: Plenum Press. (1992)
- [NAKAHIRA 1993]** NAKAHIRA, A., SEKINO, T., SUZUKI, Y. and NIIHARA, K. High-temperature creep and deformation behavior of alumina/SiC nanocomposites, Ann. Chim. Fr. Ann. Chim. Fr. **18**: 403-408 (1993)
- [NIIHARA 1991]** NIIHARA, K. "New Design Concept of Structural Ceramics -Ceramic Nanocomposites-." The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan **99** (10):974-982(1991)
- [NIIHARA 1991]** NIIHARA, K. and NAKAHIRA, A. "Structural ceramic nanocomposites by sintering method: Role of nano-size particles." Ceram. Soc. Japan:404-417(1991)
- [NIIHARA 1994]** NIIHARA, K., UNAL, N. and NAKAHIRA, K. "Mechanical properties of (Y-TZP)- alumina-silicon carbide nanocomposites and the phase stability of Y-TZP." J.Mater.Sci. **29**:164-168(1994)
- [NYGREN 2003]** NYGREN, M. and SHEN, Z. "On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering." Solid State Science **5**:125(2003)
- [OH 2000]** OH, S. T., TAJIMA, K. I., ANDO, M. and OHJI, T. "Strengthening of Porous Alumina by Pulse Electric Current Sintering and Nanocomposite Processing." J. Am. Ceram. Soc. **83** (5):1314-16(2000)
- [OHJI 1994]** OHJI, T., NAKAHIRA, A., HIRANO, T. and NIIHARA, K. "Tensile Creep Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposite." J. Am. Ceram. Soc. **77**:3259-62(1994)

-
- [OHJI 1996]** OHJI, T., HIRANO, T., NAKAHIRA, A. and NIIHARA, K. "Particle/Matrix Interface and Its Role in Creep Inhibition in Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites." *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1):33-45(1996)
- [OHJI 1998]** OHJI, T., JEONG, Y.-K. and CHOA, Y.-K. "Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites." *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (6):1453-60(1998)
- [OHJI 2001]** OHJI, T. "Creep Inhibition of ceramic/ceramic nanocomposites." *Scripta. Mater.* **44**:2083-2086(2001)
- [OTSUKA 1994]** OTSUKA, J., IIO, S., TAJIMA, Y., WATANABE, M. and TANAKA, K. "Strengthening Mechanism in Al₂O₃/SiC Particulate Composites." *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102** (1):29-34(1994)
- [OTSUKA 1994]** OTSUKA, J. IIO., S., TAJIMA, Y., WATANABE, M. and TANAKA, K. "Strengthening Mechanism in Al₂O₃/SiC Particulate Composites." *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102** (1):29-34(1994)
- [PASSMORE 1966]** PASSMORE, E. M. and VASSILOS, T. "Creep of dense, pure, fine grained aluminium oxide." *J. Am. Ceram. Soc.* **49**:166-168(1966)
- [PEREZ-RIGUEIRO 1998]** PEREZ-RIGUEIRO, J., PASTOR, J. Y., LLORCA, J. and ELICES, M. "Revisiting The Mechanical Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites." *Acta Mater.* **46** (15):5399-5411(1998)
- [PETTERSON 2000]** PETTERSON, A., MARINO, G., PURSIHEIMO, A. and ROSENHOLM, J. B. "Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ Suspensions: Effect of dDissociation and Type of Polyelectrolyte." *Journal of Colloid and Interface Science* **228**:73-81(2000)
- [PORTER 1987]** PORTER, J. R., LANGE, F. F. and CHOKSHI, A. H. "Processing and creep performance of SiC-whisker-reinforced Al₂O₃" *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**:343-348(1987)
- [PREMACHANDRAN 1994]** PREMACHANDRAN, R. S. and MAGHAN, S. G. "Dispersion characteristics of ceramic powders in the application of cationic and anionic polyelectrolytes." *Powder Technology* **79**:53-60(1994)
- [RAHAMAN 2003]** RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering* New York. (2003)
- [REVERON 2010]** REVERON, H., ZAAFARANI, O. and FANTOZZI, G. "Microstructure development, hardness, toughness and creep behavior of pressureless sintered alumina/SiC micro-nanocomposites obtained by slip-casting." *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**:1351-1357(2010)
- [RISBUD 1995]** RISBUD, S. H., SHAN, C. H., MUKHERJEE, A. K., KIM, M. J., BOW, J. S. and HOLL, R. A. "Retention of Nanostructure in Aluminium Oxide by Very Rapid Sintering at 1150°C." *J. Mater. Res.* **13** (1):237-39(1995)

[RUANO 2003] RUANO, O. A. "Deformation of fine-grained alumina by grain boundary sliding accommodated by slip." *Acta Mater.* **51**:3617-3634(2003)

[SAÂDAOUI 1996] SAÂDAOUI, K. Contribution à l'étude du comportement thermomécanique des céramiques à effet de courbe R. Rabat, EMI (1996)

[SAJGALIK 2000] SAJGALIK, P., HNAKTO, M., LOFAJ, F. H., P., DUSZA, J., WARBICHLER, P., HOFER, F. R., R. and LECOMTE, E. H., M.J. "SiC/Si₃N₄ nano/micro-composite D processing, RT and HT mechanical properties." *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**:453-462(2000)

[SCITI 2002] SCITI, D., VICENS, J. and BELLOSI, A. "Microstructure and properties of alumina-SiC nanocomposites prepared from ultrafine powders." *J. Mater. Sci.* **37**:3747-3758(2002)

[SEKINO 1997] SEKINO, T. and NIIHARA, K. "Fabrication and mechanical properties of fine tungsten-dispersed alumina-based composites." *J. Mater. Sci.* **32**:3943-3949(1997)

[SHEN 2002] SHEN, Z., JOHNSON, M. and ZHAO, Z. N., M. "Spark Plasma Sintering of alumina." *J. Amer. Ceram. Soc.* **85**:1921(2002)

[SINGH 2007] SINGH, B. M., JENA, J., LAXMIDHAR, B. and BHATTACHARJEE, S. "Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions." *Journal of Nanoparticle Research* **9**:797-806(2007)

[SINGH 2004] SINGH, B. P., BHATTACHARJEE, S., BESRA, L. and SENGUPTA, D. K. "Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C." *Ceramics International* **30**:939-946(2004)

[SINGH 2005] SINGH, B. P., BHATTACHARJEE, S., BESRA, L. and SENGUPTA, D. K. "Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant." *Journal of Colloid and Interface Science* **289**:592-596(2005)

[STANCIU 2001] STANCIU, L. A., KODASH, V. Y. and GROZA, J. R. "Effects of heating rates on densification and grain growth during field-assisted sintering of alpha-Al₂O₃ and MoSi₂ powders." *Metall. Mater. Trans. A* **32A**:2633-2638(2001)

[STERNITZKE 1996] STERNITZKE, M. "Review: Structural Ceramic Nanocomposites." *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**:1061-1082(1996)

[STERNITZKE 1998] STERNITZKE, M., DERBY, B. and BROOK, R. J. "Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites by Hybrid Polymer/Powder Processing: Microstructures and Mechanical Properties." *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1):41-48(1998)

-
- [SWAN 1992] SWAN, A. H., SWAIN, M. V. and DUNLOP, G. L. "Compressive creep of SiC whiskers-reinforced alumina." *J. Eur. Ceram. Soc.* **10**:317-326(1992)
- [TENG 2007] TENG, X., LIU, H. and HUANG, C. "Effect of Al₂O₃ particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics." *Materials Science and Engineering: A* **452-453**:545-551(2007)
- [THOMPSON 1995] THOMPSON, A. M., CHAN, H. M., HARMER, M. P. and COOK, R. F. "Crack Healing and Stress Relaxation in Al₂O₃/SiC "Nanocomposite"." *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (3):567-71(1995)
- [THOMPSON 1995] THOMPSON, A. M., FANG, J., CHAN, H. M. and HARMER, M. P. "High temperature behavior of alumina/SiC nanocomposites." *Am. Ceram. Soc.*:671-678(1995)
- [THOMPSON 1997] THOMPSON, A. M., CHAN, H. M. and HARMER, M. P. "Tensile Creep of Alumina-Silicon Carbide "Nanocomposites"." *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (9):2221-28(1997)
- [THOMSON 1992] THOMSON, I. and KRSTIC, V. D. "Mechanical properties of ht-pressed SiC particulate-reinforced Al₂O₃ matrix." *Journal of Materials Science* **27**:5765-5768(1992)
- [TIMMS 2002] TIMMS, L. A. and PONTON, C. B. "Processing of Al₂O₃/SiC nanocomposites -part 1: aqueous colloidal processing." *Journal of the European Ceramic Society* **22**:1553-1567(2002)
- [TJIPANGANDJARA 1990] TJIPANGANDJARA, K. F., HUANG, Y. B., SOMASUNDARAN, P. and TURRO, N. J. "Correlation of Alumina Flocculation with Adsorbed Polyacrylic Acid Conformation." *Colloids Surf.* **44**:229(1990)
- [TOKITA 1993] TOKITA, M. "Trends in advanced SPS systems and technology." *J. Soc. Powder Tech. Jpn* **30**:790-804(1993)
- [TORRECILLAS 2002] TORRECILLAS, R., SCHELL, M. and DIAZ, L. A. "Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures." *Acta MAterialia* **50**:1125-1139(2002)
- [TUFFE 1991] TUFFE, S. *Elaboration et caractérisation de matériaux composites à haute dureté et haute ténacité: alumine/whiskers Si, composites de borures.* Lyon, Insa de Lyon. (1991)
- [VENKATACHARI 1987] VENKATACHARI, K. R. and RAJ, R. "Enhancement of Strength Through Sinter Forging." *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (7):514-520(1987)
- [VIEIRA 1984] VIEIRA, J. M. and BROOK, R. J., *J. Appl. Phys.*:245-9(1984)

-
- [WANG 1998]** WANG, H. Z., GAO, L., GUI, L. H. and GUO, J. K. "Preparation and properties of intragranular Al₂O₃-SiC nanocomposites." *NanoStructured Materials* **10** (6):947-953(1998)
- [WANG 2005]** WANG, X. H. and HIRATA, Y. "Influence of polyacrylic acid on rheology of SiC suspension and mechanical properties of densified SiC." *ceramics International* **31**:677-681(2005)
- [WANG 1996]** WANG, Z. C., Davies, T. J., RIDLEY, N. and Ogwu, A. A. "Superplasticity of ceramic materials—II. Effect of initial porosity and doping on the superplastic behaviour of alumina " *Acta Mater.* **44**:4301-4309(1996)
- [WILLIAMS 1992]** WILLIAMS, R. A. Characterization of process dispersion,. *Colloid and Surface Engineering: Application in the Process industries.* R. A. Williams. London, UK (1992)
- [XIA 1988]** XIA, K. and LANGDON, T. G. "The mechanical properties at high temperature of SiC-whisker-reinforced Al₂O₃." *Mater. Res. Soc. Symp* **120**:265-270(1988)
- [XIA 1995]** XIA, K. L., T.G. "High temperature deformation of an alumina composite reinforced with silicon carbide whiskers." *Acta. Mater.* **43**:1421-1427(1995)
- [YOSHIDA 1998]** YOSHIDA, H., IKUHARA, Y., SAKUMA, T. and HORI, S. "High-Temperature Creep Resistance in Rare Earth-doped Fine-grained Al₂O₃." *J. Mater. Res.* **13**:2597-2601(1998)
- [ZAVALIANGOS 2004]** ZAVALIANGOS, A., ZHANG, J. K., M. and GROZA, J. R. "Temperature evolution during field activated sintering." *Mater. Sci. Eng. A*:218-228(2004)
- [ZHAO 1993]** ZHAO, J., STEARNS, L. C., HARMER, M. P., CHAN, H. and MILLER, G. A. "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide "Nanocomposites"." *J. Am. Ceram. Soc.* **76**:503-510(1993)
- [ZHOU 2004]** ZHOU, Y., HIRAO, Y., YAMAUCHI, Y. and KANZAKI, S. "Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina." *J. Eur. ceram. Soc.* **24**:3465-3470(2004)

