



HAL
open science

Frittage du nitrure de bore hexagonal et réactivité avec l'alumine.

Dominique Turpin-Launay

► **To cite this version:**

Dominique Turpin-Launay. Frittage du nitrure de bore hexagonal et réactivité avec l'alumine.. Chimie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1982. Français. NNT: . tel-01174920

HAL Id: tel-01174920

<https://theses.hal.science/tel-01174920>

Submitted on 10 Jul 2015

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.

3
e Nationale Supérieure
Mines de Saint-Etienne

N° d'ordre : 33 C.1

THESE

présentée par

Dominique TURPIN-LAUNAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

**Frittage du Nitrure de Bore Hexagonal
et Réactivité avec l'Alumine. Application
à la synthèse de Céramiques Composites
contenant de l'Oxynitrure d'aluminium Gamma**

Soutenue à Saint-Etienne, le 16 Novembre 1982,
devant la Commission d'Examen

JURY

MM. P. BOCH Président

D. BROUSSAUD

G. FANTOZZI

B. FRANCOIS

B. GUILHOT

F. THEVENOT

Examineurs

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne

N° d'ordre : 33 C.1

ppn = 056-490-372

DK = 778064

671.373TUR

THESE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

présentée par

Dominique TURPIN-LAUNAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINERALE PHYSIQUE



**Frittage du Nitrure de Bore Hexagonal
et Réactivité avec l'Alumine. Application
à la synthèse de Céramiques Composites
contenant de l'Oxynitrure d'aluminium Gamma**

Soutenue à Saint-Etienne, le 16 Novembre 1982,
devant la Commission d'Examen

JURY

MM. P. BOCH Président

D. BROUSSAUD

G. FANTOZZI

B. FRANCOIS

B. GUILHOT

F. THEVENOT

Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la Formation : M. J. LEVASSEUR
Directeur des Recherches : M. J. LEVY
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie

Ne cessez jamais de penser aux raisons
qui vous forcent à vous poser des questions.
La curiosité a sa propre raison d'être.
On ne peut qu'être saisi d'admiration
devant les mystères de l'éternité, de la vie
de la merveilleuse structure de la réalité.
C'est déjà bien si l'on essaie de les comprendre
un peu mieux chaque jour.
Ne perdons jamais la sainte curiosité.

A. EINSTEIN

Le présent travail a été réalisé dans le Département Matériaux et Ingénierie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sous la direction de Monsieur THEVENOT. Il m'est très agréable de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son accueil, ainsi que l'aide efficace qu'il m'a apportée tout au long de mes recherches.

Je suis infiniment reconnaissante à Monsieur le Professeur P. BOCH, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Messieurs D. BROUSSAUD, Maître de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris ; G. FANTOZZI, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; B. FRANÇOIS, Docteur Ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et B. GUILHOT, Chargé de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne ont bien voulu faire partie de ce jury. Je ne saurais trop les remercier de leur bienveillant intérêt.

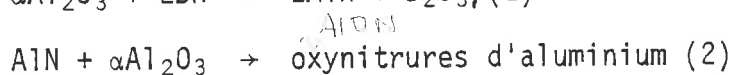
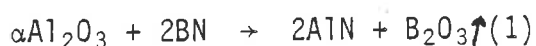
Je tiens à remercier G. ORANGE, docteur ingénieur, pour sa collaboration à l'étude des propriétés mécaniques, dans le cadre du Centre de Recherche Rhône-Alpes sur les Céramiques Spéciales.

Mes remerciements vont aussi à P. GOEURIOT, Docteur de Spécialité, pour ses encouragements et ses conseils qui m'ont aidés à mener ce travail.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'esprit d'amicale entraide dont ils ont toujours fait preuve. Enfin, je ne saurais oublier l'ensemble du personnel technique que je remercie pour son efficace collaboration, et en particulier M.C. MATHAIS pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

RESUME

Le nitrure de bore pur et bien cristallisé est difficilement densifiable, même par compression à chaud (densité atteinte 70 % de la densité théorique). L'ajout d'anhydride borique permet d'augmenter de quelques pourcents ces densités. L'étude de la compression à chaud de BN avec d'autres céramiques se frittant bien, comme le nitrure d'aluminium et le diborure de titane, montre que ceux-ci apportent une bonne densification et une bonne cohésion à BN, bien qu'aucune interaction n'ait été décelée entre ces phases au cours du frittage. Par contre, l'alumine réagit avec le nitrure de bore suivant les réactions :



Les oxynitrides formés sont ceux du système AlN- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, en particulier l'oxynitride d'aluminium spinelle γ (AlON). La connaissance de ces réactions est appliquée à la synthèse, par compression à chaud, de céramiques composites à matrice d'alumine contenant du nitrure de bore et/ou cet oxynitride γ . D'après les essais mécaniques effectués sur ces composites, la présence d'une dispersion de nitrure de bore dans l'alumine améliore sa tenue aux chocs thermiques, mais la résistance à la rupture est assez faible. La présence d'oxynitride γ dans ces matériaux n'apporte aucune amélioration de la résistance à la flexion. Par contre, les composites alumine-oxynitride γ dits : "ALUMINALON" synthétisés par frittage réaction de mélanges de nitrure d'aluminium et d'alumine ont une bonne résistance à la flexion et un facteur critique d'intensité de contrainte moyen à température ambiante, qui se maintiennent remarquablement même à 1400°C, contrairement à l'alumine. Ces propriétés, et la bonne résistance à l'oxydation de ces composites leur ouvrent des perspectives d'applications industrielles (filières, revêtements, moteurs thermiques ...).

MOTS-CLES

Alumine, Nitrure de bore, Oxynitride d'aluminium γ , Frittage, Réactivité, Composites.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES

1 - METHODES DE CARACTERISATION DES POUDRES ET DES PRODUITS FRITES

1-1 - *Analyses chimiques*

1-1-1 - *Dosage du bore*

1-1-2 - *Dosage de l'azote*

1-1-3 - *Dosage de l'aluminium*

1-1-4 - *Analyse par fluorescence X*

1-1-5 - *Analyse par spectrométrie Infra-Rouge*

1-1-6 - *Analyses chimiques des poudres de synthèse*

1-2 - *Etude morphologique des poudres*

1-2-1 - *Granulomètre à laser*

1-2-2 - *Microscopie électronique à balayage*

1-2-3 - *Courbes d'adsorption du krypton ou de l'azote à 77K*

1-3 - *Etudes cristallographiques*

1-3-1 - *Analyse de phases et paramètres de maille*

1-3-2 - *Etude du degré de cristallisation des poudres de BN*

1-3-3 - *Dosage du nitrure de bore par radiocristallographie*

1-4 - *Mesure des densités des produits frittés*

2 - MISE EN FORME DES MATERIAUX

2-1 - *Fabrication des mélanges*

2-2 - *Frittage naturel*

2-3 - *Frittage sous charge*

2-3-1 - *Dispositif*

2-3-2 - *Mesures*

2-3-3 - *Conduite d'une expérience*

2-3-4 - *Description de la matrice*

3 - ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

3-1 - *Microdureté Vickers*

3-2 - *Résistance à la rupture, ténacité, chocs thermiques*

CHAPITRE II : FRITTAGE ET COMPRESSION A CHAUD DU NITRURE DE BORE HEXAGONAL

1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1-1 - *Préparations de BN*

1-2 - *Structure cristallographique*

1-3 - *Propriétés physiques et chimiques*

1-4 - *Frittage*

1-5 - *Conclusions*

2 - FRITTAGE SANS CHARGE DU NITRURE DE BORE

3 - COMPRESSION A CHAUD DU NITRURE DE BORE PUR

3-1 - *Programme de manipulation*

3-2 - *Densités obtenues*

3-3 - *Etude cristallographique*

3-4 - *Pureté du BN comprimé à chaud*

3-5 - *Etude morphologique*

3-6 - *Conclusions*

4 - COMPRESSION A CHAUD DE MELANGES CONTENANT DU NITRURE DE BORE

4-1 - *Influence du sesquioxyde de bore sur le frittage de BN*

4-2 - *Compression à chaud de mélanges AlN-BN*

4-3 - *Compression à chaud de mélanges TiB₂-BN*

5 - CONCLUSIONS

CHAPITRE III : ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ALUMINE SUR LE NITRURE DE BORE

1 - INTRODUCTION

2 - FRITTAGE NATUREL DE MELANGES $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ - ETUDE DES REACTIONS POSSIBLES

2-1 - Frittage de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

2-1-1 - Analyse par diffraction X des échantillons obtenus

2-1-2 - Aspect des échantillons

2-2 - Réactions possibles au cours du frittage de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

2-2-1 - Hypothèses concernant les réactions possibles

2-2-2 - Données thermodynamiques

2-2-3 - Conclusions

2-3 - Réaction $\text{AlN-B}_2\text{O}_3$

2-4 - Conclusions

3 - COMPRESSION A CHAUD DE MELANGES $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

3-1 - Choix du programme de pression

3-2 - Influence de la composition du mélange initial

3-3 - Influence de la température

3-4 - Influence de la durée du palier

3-5 - Influence de l'atmosphère

3-6 - Conclusions

4 - COMPRESSION A CHAUD DE MELANGES $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$

4-1 - Introduction

4-2 - Etude cristallographique

4-3 - Masses volumiques

4-4 - Microdureté Vickers

4-5 - Modules élastiques

4-6 - Conclusions

5 - COMPARAISON DES OXYNITRURES D'ALUMINIUM FORMES AU DEPART DE $\text{BN}(\text{X})$ et d' $\text{AlN}(\gamma)$

5-1 - Introduction

5-1-1 - Structure de l'oxynitride spinelle γ

5-1-2 - Domaine d'existence et paramètres de maille de l'oxynitride spinelle γ

5-1-3 - Possibilité d'insertion de bore dans la maille spinelle

5-2 - Purification et dosage de l'oxynitruure spinelle X

5-2-1 - Purification du mélange obtenu après frittage : $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{3O-BN70}$

5-2-2 - Dosage de BN dans l'oxynitruure X

5-2-3 - Dosages du bore et de l'aluminium dans l'oxynitruure X

5-3 - Paramètres de maille des oxynitruures X

5-4 - Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

5-5 - Thermolyse des oxynitruures γ et X

5-6 - Conclusions

CHAPITRE IV : PROPRIETES MECANIQUES DE CERAMIQUES COMPOSITES A MATRICE D'ALUMINE

1 - INTRODUCTION

2 - CONDITIONS DE FABRICATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX TESTES

2-1 - Composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

2-2 - Composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN-Oxynitruure } \gamma$

2-3 - Composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Oxynitruure } \gamma$

3 - PROPRIETES MECANIQUES

3-1 - Résistance à la rupture, ténacité, chocs thermiques

3-2 - Interprétation

3-2-1 - Composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ et $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN-Oxynitruure } \gamma$

3-2-2 - Composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Oxynitruure } \gamma$: L'ALUMINALON

CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE : Principales propriétés thermomécaniques de l'oxynitruure d'aluminium γ .

INTRODUCTION

Le nitrure de bore hexagonal a connu, du fait de ses propriétés particulières, une utilisation croissante depuis sa découverte, qui date d'une centaine d'années.

Il présente en effet la meilleure conductivité thermique parmi les isolants électriques, il résiste aux métaux fondus, il est thermiquement stable sous vide et il absorbe les neutrons [7,8,11].

Sous forme de poudre, c'est un bon lubrifiant, du fait de sa faible dureté et de la morphologie particulière, en plaquettes, de ses grains.

Le nitrure de bore est aussi intéressant pour fabriquer des creusets, des barrières isolantes, chimiques ou de diffusion. Il est donc nécessaire de maîtriser la mise en forme et le frittage de ce matériau.

Les études antérieures [7,12,13,14] ont montré d'une part, que, comme tous les solides covalents, le nitrure de bore pur se fritte mal, et d'autre part, que le degré de cristallisation de la poudre a une influence sur son frittage.

Nous avons donc cherché, dans un premier temps des méthodes de caractérisation des poudres de synthèse. Ces techniques sont décrites dans le premier chapitre, ainsi que les moyens de mise en forme et de cuisson, et les essais effectués sur les produits densifiés.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude de la mise en forme par compression à chaud des poudres caractérisées précédemment. Il s'avère que le frittage du nitrure de bore pur est difficile, les densités des pièces fabriquées sont faibles. Nous avons donc essayé la technique d'ajouts d'oxydes fusibles, ainsi que des mélanges avec d'autres produits réfractaires se frittant bien.

Ceci nous conduira à déceler une réaction nouvelle entre l'alumine et le nitrure de bore, laquelle fera l'objet du troisième chapitre. Une étude de référence sera menée sur l'oxynitrure d'aluminium γ du système $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Enfin, l'examen des réactions dans les systèmes considérés ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN et $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN) nous permettra de maîtriser les conditions de synthèse des matériaux composites à matrice d'alumine, dont les propriétés mécaniques seront étudiées dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I METHODES EXPERIMENTALES

Au cours de cette étude, il a été nécessaire de caractériser par des méthodes physico-chimiques les poudres de synthèse et les produits frittés. Après une description de ces méthodes permettant de préciser l'analyse chimique, la morphologie, la cristallisation et les propriétés mécaniques de nos produits, nous avons détaillé les moyens de mise en forme des poudres, par frittage naturel et compression à chaud.

1 - METHODES DE CARACTERISATION DES POUDRES ET DES PRODUITS FRITTES

1-1 - Analyses chimiques

1-1-1 - Dosage du bore

Le bore a été dosé dans le nitrure de bore pur BN, et dans des mélanges d'oxynitrure d'aluminium et de BN obtenus après frittage de mélanges d'alumine α et de nitrure de bore.



La mise en solution des produits à doser est effectuée par une attaque, au carbonate double de sodium et de potassium dans un creuset de platine à 800°C, reprise ensuite par HCl. La solution obtenue est dosée par la soude en potentiométrie (potentiomètre automatique DL40) : après neutralisation de l'acide chlorhydrique en excès (premier point équivalent), on ajoute du mannitol, celui-ci transforme l'acide borique en complexe mannitoborique, monoacide fort, dont la quantité est déterminée au deuxième point équivalent. La teneur en acide borique correspond à l'intervalle entre les deux points équivalents et permet de calculer le pourcentage de bore dans le produit de départ.

Dans le cas de mélanges d'oxynitrure et de BN, il est nécessaire d'éliminer l'aluminium afin de ne pas doser les ions aluminates en même temps que l'acide borique. Les ions aluminium de la solution obtenue après attaque au carbonate sont donc précipités par le carbonate de baryum. Après filtration de la solution, les ions carbonates en excès sont éliminés par ébullition en milieu chlorhydrique. Le dosage de H_3BO_3 est ensuite effectué comme précédemment [1].

1-1-2 - Dosage de l'azote (Appareillage Leco Type TN14)

Les échantillons sont fondus avec du nickel dans un creuset en graphite chauffé à 2500°C dans un four à induction. L'azote libéré est dosé par chromatographie en phase gazeuse.

1-1-3 - Dosage de l'aluminium

L'aluminium est dosé dans les oxynitrides d'aluminium obtenus à partir du frittage de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ et $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$. Les échantillons sont totalement oxydés sous air vers 1300°C pendant 12h. La phase résiduelle est de l'alumine α ; connaissant le poids des poudres initiale et finale, il est possible de calculer la teneur en aluminium du produit de départ.

1-1-4 - Analyse par fluorescence X

Des clichés de fluorescence X (tube Au 50 kV, 50 mA) ont été effectués pour déceler qualitativement les impuretés métalliques, notamment dans les poudres de nitrure de bore.

1-1-5 - Analyse par spectrométrie Infra-Rouge

Les analyses par spectrométrie Infra-Rouge ont permis de mettre en évidence certaines impuretés (anhydride borique B_2O_3 dans BN) et de comparer des produits (oxynitrides d'aluminium). Les essais sont effectués sur les poudres fines mélangées dans du bromure de potassium absorbant à partir de 300 cm^{-1} (concentration : environ 1 %) et pastillées ($m \approx 200\text{ mg}$). Le spectromètre Infra-Rouge PERKIN-ELMER 683 permet de balayer les nombres d'onde compris entre 4000 et 200 cm^{-1} .

1-1-6 - Analyses chimiques des poudres de synthèse

a) poudres de nitrure de bore

Dans cette étude nous avons utilisé des poudres de BN provenant de trois fournisseurs différents :

- GREPSI (Lyon) : fabrication inconnue.
- ESK (Allemagne) : fabriquée à partir de CaB_6 (tableau 4, cf. chap.II,1)
- STARCK (") : fabrication inconnue.

ainsi que deux poudres (GREPSI) ayant subi les traitements suivants :

- frittage pendant 2 heures à 1700°C sous azote.

dans quel but → - broyage pendant 72 heures dans un broyeur à billes sous méthanol.

La poudre obtenue après ce broyage est traitée à l'acide chlorhydrique pour éliminer le fer de la jarre (inox), rincée à l'eau et à l'alcool, séchée sous vide.

d) poudre de diborure de titane

La poudre de diborure de titane (EUROTUNGSTENE) utilisée présente l'analyse pondérale (%) suivante :

Ti =	68,80
B =	30,95
C =	0,025
W =	0,03
Co =	0,014
Fe =	0,11
N =	0,071
H =	0,002
O =	0,151

1-2 - Etude morphologique des poudres

La granularité des poudres est un facteur important dans les réactions de synthèse ou au cours du frittage. Le granulomètre à laser, la microscopie à balayage, l'étude des courbes d'adsorption obtenues par la méthode BET ont permis de caractériser la morphologie et la taille des grains de nos produits.

1-2-1 - Granulomètre à laser

Le granulomètre à laser MALVERN 2200 utilisé pour cette étude permet de donner la répartition granulométrique d'une poudre.

L'appareil utilise les anneaux de diffraction d'un laser à gaz pour l'étude granulométrique des poudres. La lumière de 0,63 μm de longueur d'onde émise par un laser au néon-hélium passe à travers un diaphragme d'assez gros diamètre, puis à travers la cellule contenant la poudre dispersée par ultra-sons dans l'alcool. Le faisceau est ensuite focalisé. Un échantillon de grains isodiamétriques donne des anneaux de diffraction dont le plus petit permet de calculer la grosseur de la poudre :

$$r = \frac{1,22\lambda}{a}$$

r = rayon du premier anneau sombre
 λ = longueur d'onde
a = rayon des grains

et l'intensité de la tache centrale, la concentration en grains.

Si l'échantillon est constitué de grains de différentes grosseurs, les anneaux de diffraction s'étalent en couronnes. En réalisant plusieurs mesures de l'étalement des couronnes et de leur énergie, on peut tracer la courbe

cumulative. L'appareil est capable de mesurer les grains dont la taille est comprise entre 1 et 1800 microns. Le granulomètre est relié à un ordinateur CBM.3032 qui nous donne la courbe de répartition ainsi que la courbe cumulative.

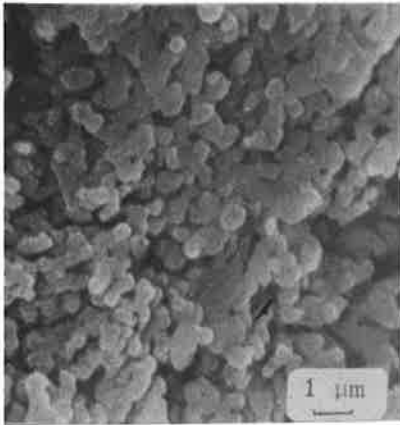
Les poudres sont constituées de grains dont la taille est à la limite de mesure de l'appareil (1 μm). Les alumines sont trop fines pour être mesurées (cf. § 1-2-2). Les résultats concernant les nitrures de bore et d'aluminium et le diborure de titane figurent dans le tableau 2.

POUDRES		90% des grains inférieurs à (μm)	Maximum de grains compris entre (μm)	Surface spécifique (m^2/g)	indice de graphitisation de surface
BN GREPSI	pure	0-10	0-1 μm	12,3	0,55
	frittée			9,0	0,58
	broyée			39,0	0,41
BN ESK		0-20	0-1	4,5	0,90
BN STARCK		0-15	0-1	5,0	0,65
AlN STARCK		0-4	0-1	4,1	
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ EXAL		non mesurable	non mesurable	9,0	
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ GUILINI		non mesurable	non mesurable	16,8	
TiB ₂ EURO TUNGSTENE		0-10	3-5	3,1	

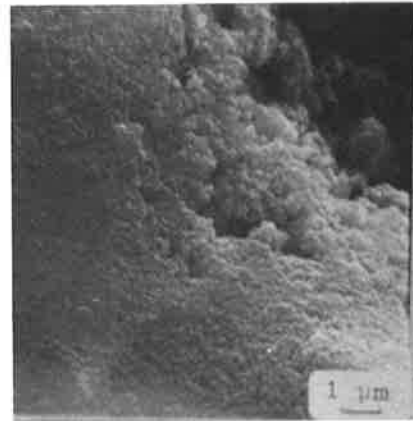
TABEAU 2 - Répartition granulométrique, surfaces spécifiques et indices de graphitisation de surface des poudres de BN, AlN, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ et TiB₂.

1-2-2 - Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

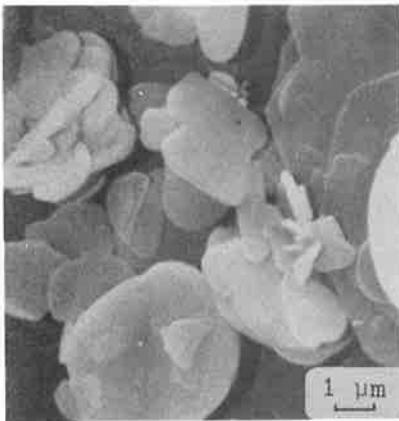
Cette méthode permet de compléter les informations précédentes. Les poudres dispersées sur un support graphite sont observées après métallisation à l'or et dépôt de graphite. Les poudres d'alumine (fig. 1a.b) sont sphériques et de diamètre inférieur à 0,5 μm . La poudre de BN (fig. 1c) est sous forme de plaquettes très fines. La taille des grains d'AlN (fig. 1d) est d'environ 1 μm et ceux de TiB₂ (fig. 1e) de 3 μm .



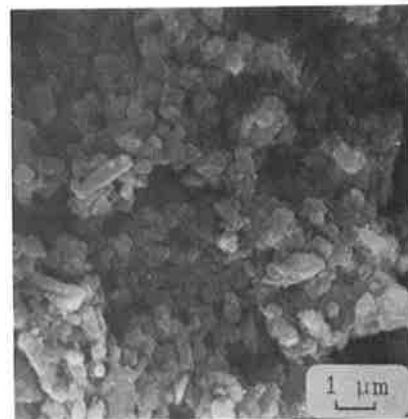
1a) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ EXAL
(PCUK)



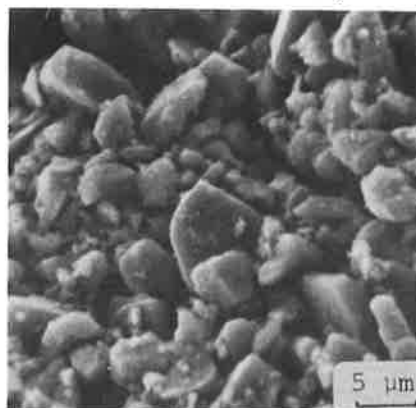
1b) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (GUILINI)



1c) BN (GREPSI)



1d) AlN (STARCK)



1e) TiB₂ (EUROTUNGSTENE)

FIGURE 1 - Observation au MEB des poudres de synthèse.

1-2-3 - Courbes d'adsorption du krypton ou de l'azote à 77K

Ces courbes d'adsorption sont tracées à l'aide des mesures effectuées sur un appareil de type BET (MICROMETRIC 2100D), dont le principe est le suivant: [2].

L'appareil comporte trois étages : un pour le vide, un pour le gaz adsorbé, et un autre pour l'hélium (gaz non adsorbant) qui sert à mesurer les "volumes morts". Après un dégazage de la poudre, on introduit un volume V_1 de gaz adsorbable sous la pression P_1 lue au manomètre.

Après adsorption, il existe un volume V'_1 sous la pression P'_1 .

On applique la loi de Mariotte à la masse du gaz introduite :

$$V_1 P_1 = (V'_1 + V) P'_1 \text{ avec } V : \text{volume de gaz adsorbé sous la pression } P'_1.$$

On peut ainsi tracer les courbes $V_{ads} = f(P'_1/P_s)$ (fig. 2).

Ces courbes permettent de calculer :

a) la surface spécifique des poudres (tableau 2) : cette mesure est basée sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface du corps. Sur la figure 2, l'ordonnée de B représente cette quantité. Grâce à une hypothèse concernant l'aire superficielle occupée par chaque molécule adsorbée (krypton ou azote), on en déduit l'aire de la surface ainsi recouverte.

b) l'indice de graphitation de surface :

Dans le cas du nitrure de bore, les courbes d'adsorption du krypton présentent deux marches. L'adsorption de l'argon présente le même phénomène [4]. Un résultat semblable est observé par GUINOT et al. [3] au sujet du graphite qui présente une structure cristallographique voisine de celle du nitrure de bore (cf. chap. II, §1), c'est-à-dire un empilement de plans d'hexagones d'indice de Miller (002). Nous avons vu que la première marche correspond (B) à l'adsorption d'une monocouche de krypton sur la surface totale de l'échantillon. La deuxième ($B_1 B_2$) correspondrait à l'adsorption d'une deuxième couche sur la fraction de surface occupée par les plans (002).

L'indice de graphitation de surface :

$I = \frac{\text{ordonnée de } B_2 - \text{ordonnée de } B_1}{\text{ordonnée de } B}$, indique la proportion de surface occupée par ces plans d'hexagones par rapport à la surface totale, et caractérise

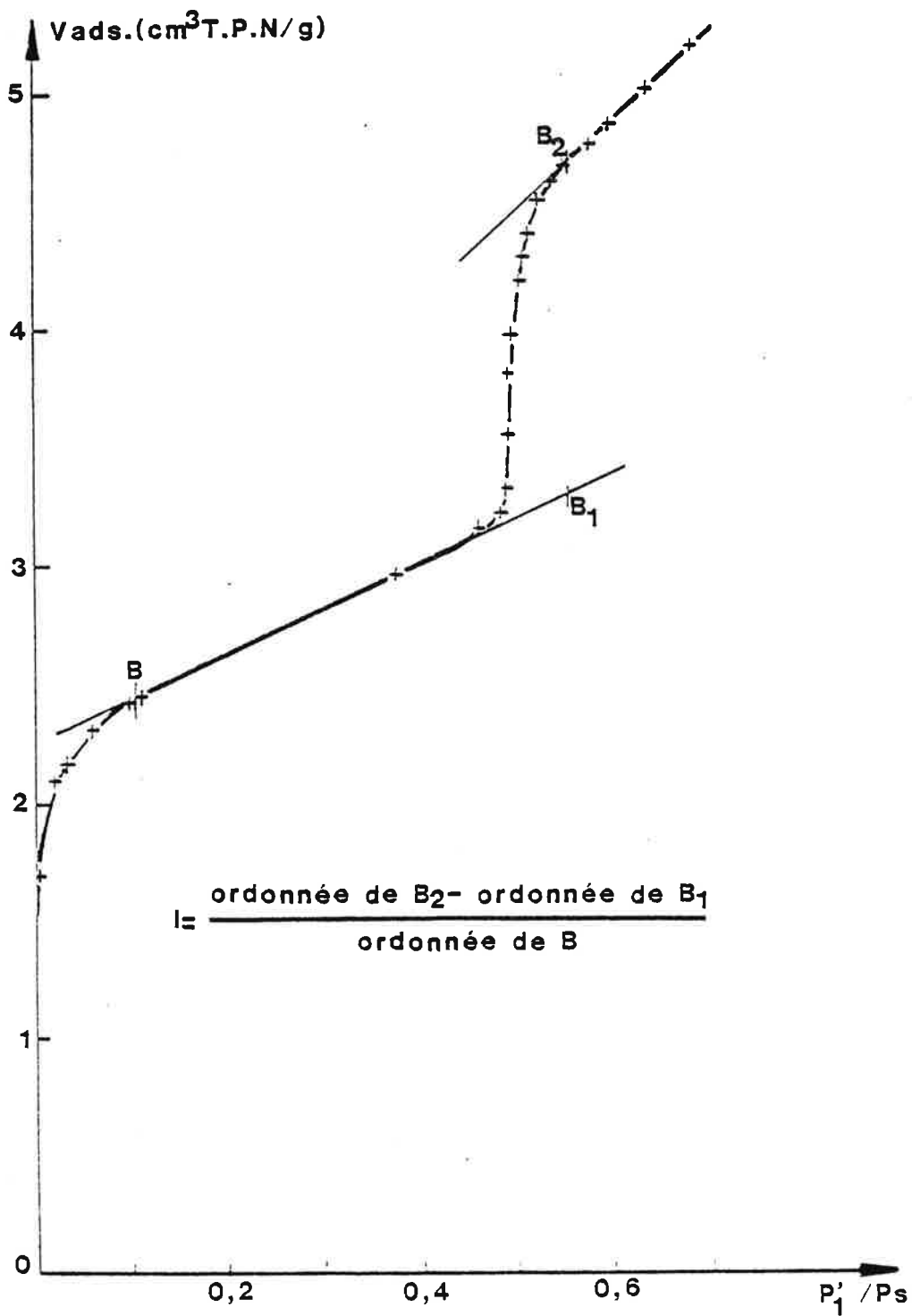


FIGURE 2 - Isotherme d'adsorption du krypton.
Détermination de l'indice de graphitisation de surface I
(cas de BN GREPSI).

ainsi l'anisotropie du nitrure de bore (résultats dans le tableau 2). Un indice de graphitisation élevé traduit une forte anisotropie.

Remarque : L'observation au M.E.B., et les valeurs des indices de graphitisation de surface des poudres de nitrure de bore mettent en évidence leur morphologie très particulière : ce sont de très fines plaquettes, de quelques dixièmes de micron d'épaisseur, dont la plus grande face correspond à des plans d'hexagones (002). Sous l'action d'une pression, comme par exemple la compression à chaud, les plaquettes de nitrure de bore ont tendance à s'orienter parallèlement entre elles de façon à constituer un empilement. Une forte anisotropie est ainsi remarquée sur les pièces frittées.

1-3 - Etudes cristallographiques

1-3-1 - Analyses de phases et paramètres de maille

Les clichés de diffraction des rayons X sont effectués sur les poudres ou produits frittés, à l'aide d'un diffractomètre à compteur (D500 Siemens) couplé à une calculatrice (PDP 11-23). Cette calculatrice commande le déroulement d'un cliché et permet de connaître pour chaque pic :

- sa position en θ et 2θ .
- la distance interréticulaire correspondante
- l'intensité surfacique et la hauteur du pic.

Connaissant les distances interréticulaires, on calcule les paramètres de maille (programmes informatiques en langages A.P.L. et FORTRAN).

1-3-2 - Etude du degré de cristallisation des poudres de nitrure de bore

La cristallisation de BN varie en fonction de sa température de formation (cf. chap. II-1). Elle peut être caractérisée par l'observation de clichés de diffraction des rayons X, notamment en considérant :

- la distance entre les plans (002), c'est-à-dire entre deux plans d'hexagones. Pour une structure parfaite, elle est de 3,33 Å, et augmente si le produit est mal cristallisé.

- les intensités surfaciques des autres raies. THOMAS [5] définit l'indice de graphitisation :

$$I_c = \frac{\text{Intensité surfacique des raies } (100) + (101)}{\text{Intensité surfacique de la raie } (102)}$$

I_c varie de 1,6 pour un produit bien cristallisé, à 40 ou 50 pour un produit mal cristallisé.

Le calcul des paramètres de maille permet aussi de vérifier une bonne cristallisation (valeurs théoriques : $a_h = 2,504 \text{ \AA}$, $c_h = 6,66 \text{ \AA}$). D'une manière générale, un produit fabriqué à basse température est mal cristallisé (et vice versa).

Dans le tableau n° 3, nous avons regroupé les résultats obtenus d'après les clichés de diffraction X.

Les produits sont bien cristallisés et leurs clichés présentent une raie principale très importante (002) et d'autres très petites. Les valeurs $d(002)$, I_c , a_h , c_h varient peu d'une poudre à une autre. D'après ces résultats, nous pouvons supposer que ces poudres ont été fabriquées à haute température. L'influence du frittage et du broyage sur la cristallisation du BN est faible, la structure initiale étant déjà très organisée et stable.

POUDRES		$d_{002} (\text{\AA})$	$I_c \%$	$a_h (\text{\AA})$	$c_h (\text{\AA})$
GREPSI	pure	3.333	2.08	2.504	6.661
	frittée	3.348	3.16	2.509	6.672
	broyée	3.344	1.69	2.508	6.667
ESK		3.339	2.58	2.507	6.661
STARCK		3.339	1.44	2.508	6.665

TABLEAU 3 - Données cristallographiques des poudres de BN
(a_h , c_h : paramètres de la maille hexagonale)

1-3-3 - Dosage du nitrure de bore par radiocristallographie dans l'oxynitrure d'aluminium spinelle

Au cours de notre travail, nous avons dû doser le nitrure de bore en impureté dans l'oxynitrure d'aluminium γ obtenu à partir du frittage de mélanges BN- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Le taux de BN étant important, nous n'avons pas pu employer une méthode d'ajouts [6]. Nous avons tracé une courbe d'étalonnage, représentant le rapport des intensités des pics principaux de BN ($d_{002} = 3,33 \text{ \AA}$) et de γ ($d_{311} = 2,39 \text{ \AA}$) en fonction du rapport des masses de BN et de γ , dans des mélanges fabriqués à partir d'oxynitrure γ .

1-4 - Mesure des densités des produits frittés

Les densités des échantillons sont déterminées :

- par poussée dans l'eau, si l'échantillon est assez dense et ne possède pas de porosité ouverte. La densité est alors donnée par la formule :

$$\rho_x = \frac{P_1}{P_1 - P_2} \times \rho_{\text{eau}}$$

avec ρ_x : densité apparente de l'échantillon

P_1 : poids de l'échantillon sec

P_2 : poids de l'échantillon soumis à la poussée d'ARCHIMEDE

ρ_{eau} : densité de l'eau à la température de l'essai.

La précision est de l'ordre de 0,2 %.

- par mesure des cotes de l'échantillon décapé et usiné sous forme de cylindre, si cet échantillon présente une porosité ouverte (précision : ± 1 %). La densité est donnée par la formule :

$$\rho_x = \frac{P}{h \pi d^2 / 4}$$

avec ρ_x : densité apparente de l'échantillon

P : poids de l'échantillon

h : hauteur de l'échantillon

d : diamètre de l'échantillon

2 - MISE EN FORME DES MATERIAUX

2-1 - Fabrication des mélanges

Les mélanges de poudres sont homogénéisés dans une jarre en alumine, soumise à un mouvement planétaire (broyeur FRITSCH pulvérisette 5), sous alcool méthylique ou éthylique. L'alcool facilite la dispersion, évite l'échauffement et dissout l'anhydride borique. Les mélanges sont séchés sous vide primaire.

2-2 - Frittage naturel

Les poudres sont pressées à froid, dans des matrices de diamètre 12 ou 20 mm sous pression de 1 à 3 t/cm², sans utiliser de liant.

Le frittage s'effectue dans un four à induction alimenté par un générateur moyenne fréquence (TOCCO-STEL). Les échantillons sont placés dans un creuset en graphite, en général noyés dans de la poudre de BN, qui crée un environnement stabilisateur et isole l'échantillon du creuset en graphite (pollution par le carbone). L'enceinte hermétique du four permet d'opérer sous

B₂O₃
d'oxy
- J

vide secondaire, ou sous atmosphère neutre d'azote ou d'argon, jusqu'à environ 2500°C. La mesure de température s'effectue grâce à un pyromètre à disparition de filament.

2-3 - Frittage sous charge

2-3-1 - Dispositif (fig. 3)

La presse est uniaxiale (Degussa VSPgr 7/10-30 kW), la poussée s'effectuant à l'aide d'un vérin hydraulique dont la pression d'admission est réglable manuellement. Le chauffage par résistor en graphite permet d'atteindre 2500°C. L'alimentation est assurée par des thyristors. Un générateur de segments et une régulation de type P.I.D. (DRUSCH) permet d'effectuer une montée quasi-linéaire en température. L'utilisation du graphite impose l'atmosphère du four : vide primaire (pompe à palettes) ou gaz neutre purifié (azote ou argon).

2-3-2 - Mesures

Les mesures effectuées pendant la manipulation sont :

a - retrait de l'échantillon

- un capteur de déplacement (IFELEC L 50 R et module d'alimentation GDL), solidaire du vérin, délivre une tension de 0 à 2 V proportionnelle au déplacement.

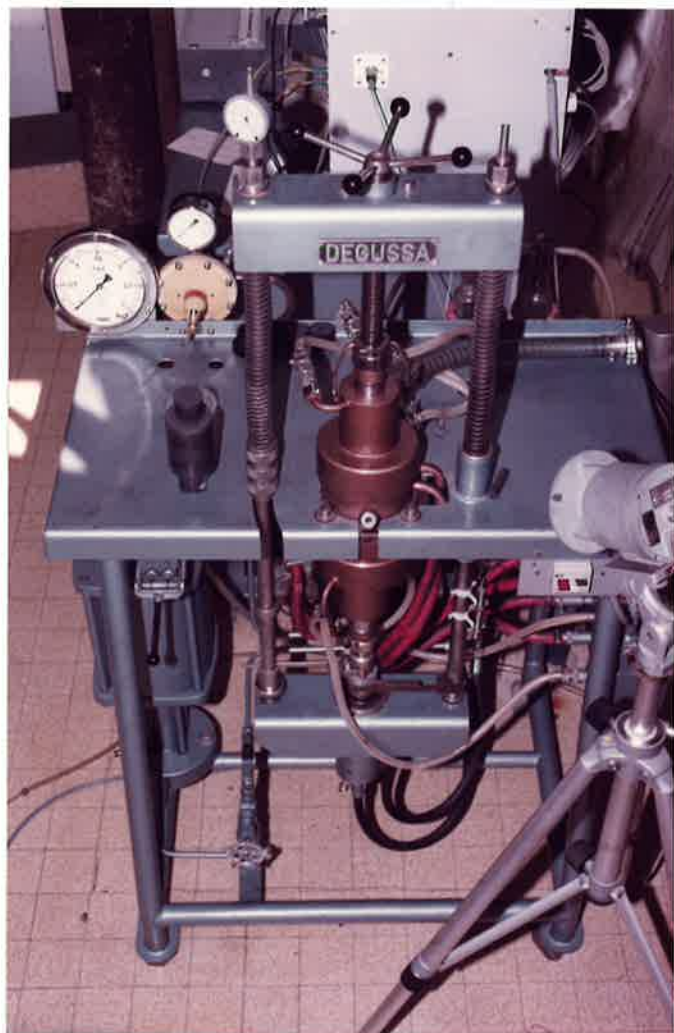
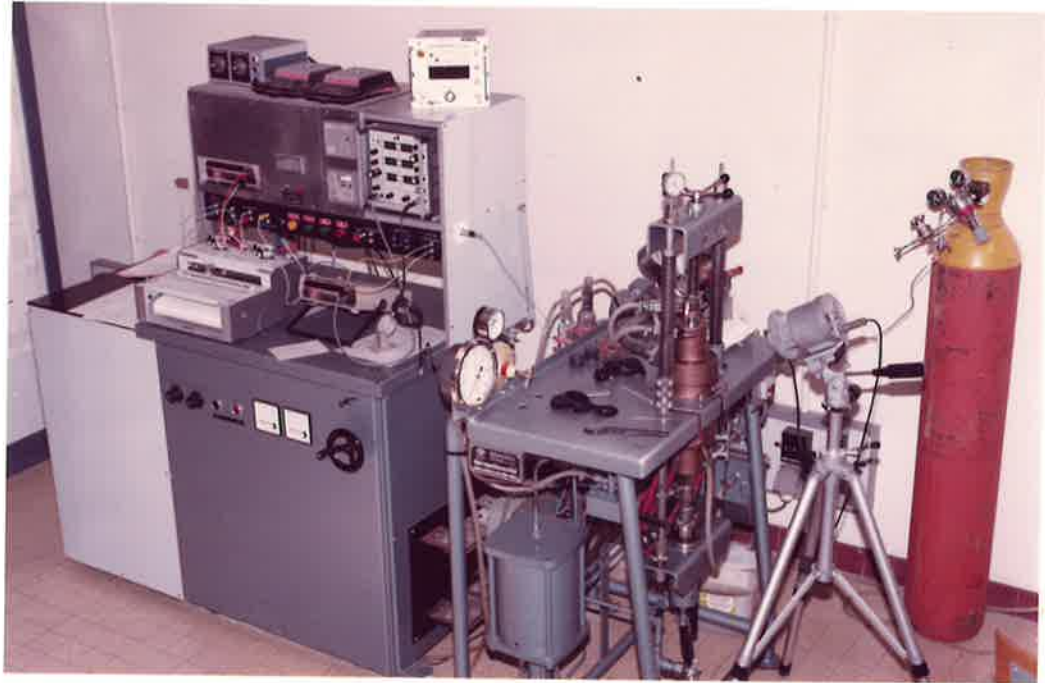
- un comparateur indique directement ce déplacement.

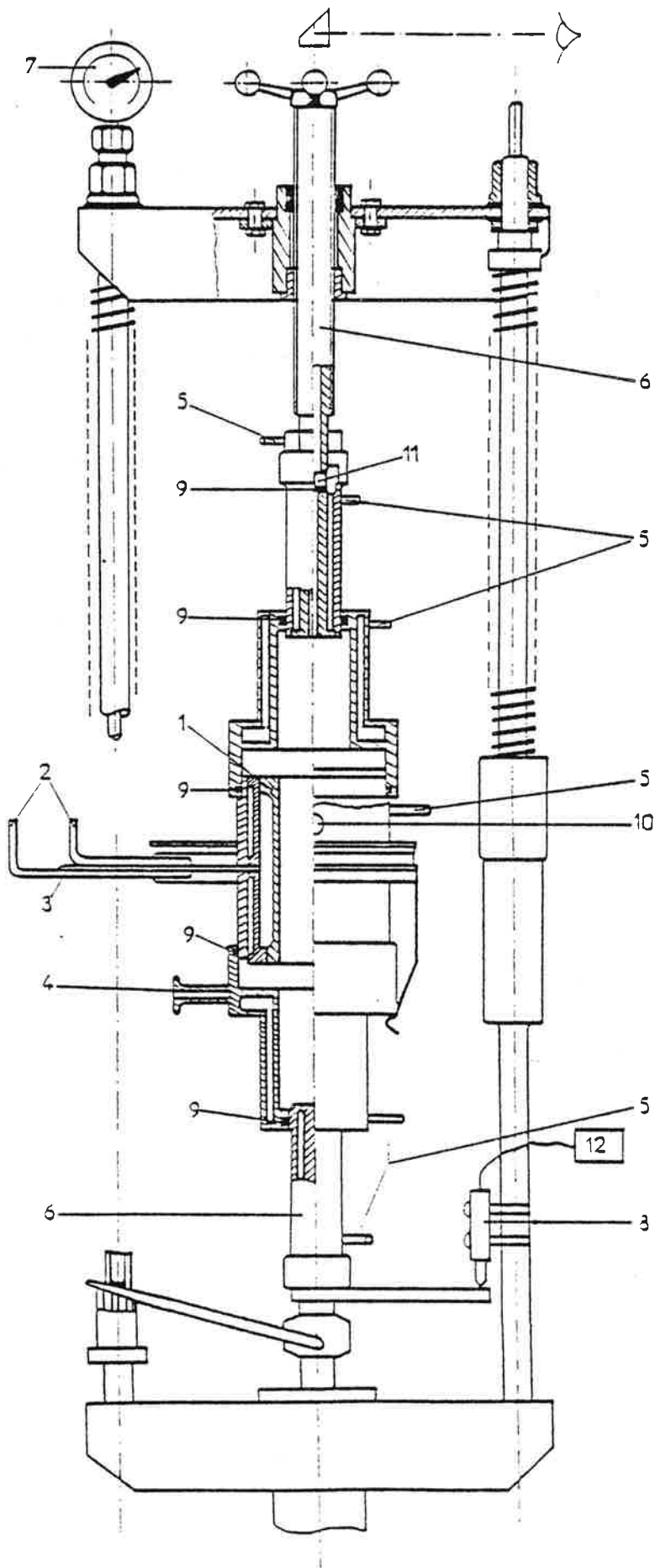
En fait, le déplacement du vérin ne correspond pas exactement au retrait de l'échantillon ; il faut tenir compte de la dilatation et du fluage des pistons, pour obtenir l'évolution de la hauteur réelle de la pastille au cours de la manipulation, afin d'étudier la cinétique du frittage, par exemple [18].

b - température

- au niveau de l'échantillon, par visée axiale, les pistons étant percés jusqu'à 1 mm de la pastille. Cette mesure ponctuelle, s'effectue à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament.

- au niveau de la surface externe de la matrice, par visée latérale. Cette température est délivrée par un pyromètre à radiation infra-rouge de type IRCON 22 B 30, équipé de 2 modules d'échelle Modline II 9/16 et 15/30 couvrant l'intervalle de 900 à 3000°C. En pratique, l'écart entre les températures par visées axiale et latérale est d'environ 40°C.





- 1-Résistor graphite
- 2-Amenées de courant
- 3-Isolation électrique
- 4-Sortie de vide
- 5-Circuit d'eau de refroidissement
- 6-Vérin hydraulique
- 7-Comparateur, déplacement
- 8-Capteur de déplacement
- 9-Joints de vide
- 10-Visée pyrométrique
- 11-Hublot axial de visée
- 12-Enregistrement du déplacement

FIGURE 3 - Presse DEGUSSA

c - la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à membrane

La température (à partir de 900°C) et le déplacement sont enregistrés simultanément.

2-3-3 - Conduite d'une expérience

Les manipulations de compression à chaud ont été effectuées suivant différents programmes de température et pression selon les frittages et les synthèses à réaliser.

2-3-4 - Description de la matrice (fig. 4)

La matrice est "chemisée" à l'intérieur par une feuille de papier graphité (PAPYEX) pour éviter son usure trop rapide.

Les pistons utilisés ont un diamètre de 12,5 , 18 ou 20 mm. Les feutres de graphite sont destinés à éviter des pertes thermiques trop importantes.

3 - ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

3-1 - Microdureté Vickers

Pour caractériser la dureté pratique de certaines pièces comprimées à chaud, nous avons mesuré leur dureté VICKERS sous charge de 1 kgf (Microdurimètre LEITZ type DURIMET). Dix mesures sont faites par échantillon. Si l'on exprime la charge appliquée P en grammes et la valeur moyenne d de la diagonale de l'empreinte en μm , la dureté VICKERS est donnée par la relation :

$$H_v \text{ (kgf/mm}^2\text{)} = \frac{1854,4P}{d^2}$$

3-2 - Résistance à la flexion, ténacité, chocs thermiques

L'ensemble de ces essais a été réalisé à l'INSA de Lyon dans le cadre du Centre de Recherche Rhône-Alpes des Céramiques Spéciales par G. ORANGE.

3-2-1 - Résistance à la flexion

Les essais de flexion trois points ont été menés sur une machine INSTRÖN, équipée d'un four chromite de lanthane permettant d'atteindre une température de 1600°C. Les essais sont effectués sous atmosphère contrôlée d'azote. Un capteur différentiel de déplacement permet de suivre la déformation des éprouvettes.

Les barrettes de dimensions 17 x 3 x 4 mm reposent sur des cylindres en alumine dense, espacés de 15 mm.

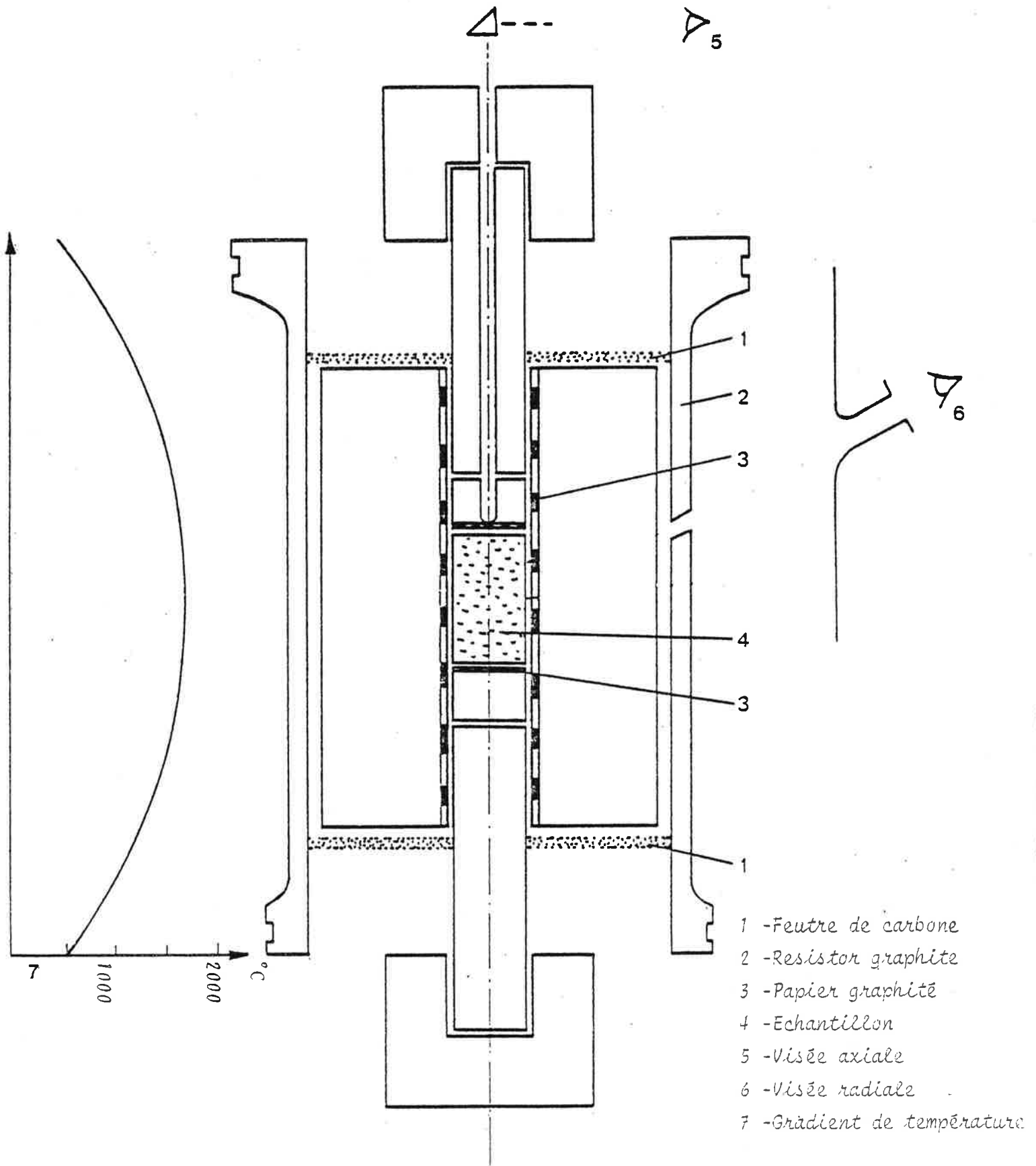


FIGURE 4 - Matrice et résistor graphite

3-2-2 - Ténacité

Le facteur limite d'intensité de contrainte (K_{IC}) a été obtenu à partir d'essais effectués sur des barrettes entaillées à la meule diamantée (profondeur relative de l'entaille 0,4 ; largeur 0,3 mm).

3-2-3 - Chocs thermiques

Des éprouvettes ayant subi une trempe à l'eau à différentes températures sont testées en résistance à la rupture en flexion (cf. 3-2-1).

CHAPITRE I I

FRITTAGE ET COMPRESSION A CHAUD
DU NITRURE DE BORE HEXAGONAL

<p>CHAPITRE II</p> <p>FRITTAGE ET COMPRESSION A CHAUD DU NITRURE DE BORE HEXAGONAL</p>
--

La première partie de notre travail est consacrée au frittage du nitrure de bore hexagonal. Après quelques essais de frittage naturel, nous avons étudié la compression à chaud des poudres, dont nous avons déjà (cf. chapitre I) caractérisé la pureté, la morphologie et le degré de cristallisation.

Les densités atteintes par compression à chaud avec le nitrure de bore pur étant faibles, nous avons essayé d'améliorer nos résultats par des ajouts d'un oxyde fusible : l'anhydride borique. Afin d'améliorer la tenue mécanique de nos produits, nous avons comprimé des mélanges de BN avec d'autres réfractaires se frittant bien, le nitrure d'aluminium et le diborure de titane.

1 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le nitrure de bore hexagonal est un produit réfractaire connu depuis une centaine d'années.

1-1 - Préparations de BN

Les préparations du nitrure de bore pulvérulent varient suivant les matières premières utilisées et la température de formation (tableau 4). Ce facteur a beaucoup d'influence sur les propriétés du produit, notamment sa pureté, son degré de cristallisation, celui-ci conditionnant son aptitude au frittage.

1-2 - Structure cristallographique

Le nitrure de bore est isoélectronique du carbone, et présente comme lui trois variétés cristallographiques :

- hexagonale
- cubique (type blende)
- hexagonale (type würtzite)

N	REACTIONS	MODE OPERATOIRE	QUALITES DU PRODUIT	Ref
1	$B_2^+ N_2 \rightarrow 2 BN$	La réaction est exothermique, et contrôlée en diluant N_2 .	Le produit obtenu est impur.	7
2	$B_2O_3 + 2 NH_3 \rightarrow 2 BN + 3 H_2O$	La poudre de B_2O_3 est placée dans un creuset en $Ca_3(PO_4)_2$; la réaction a lieu entre $800^\circ C$ et $1200^\circ C$.	Le produit obtenu contient du $CaCO_3$ éliminé par HCl , et du B_2O_3 éliminé par l'alcool méthylique.	7
3	$B_2O_3 + 6 Na + N_2 \rightarrow 2 BN + 3 Na_2O$	B_2O_3 est chauffé à $300^\circ C$ avant d'ajouter Na ; la réaction a lieu entre $800^\circ C$ et $1000^\circ C$; Na_2O est évacué par distillation.	B_2O_3 entre en fusion à la température de réaction, ce qui implique un mauvais contact avec Na ; le produit final contient du B_2O_3 .	7
4	$4 NH_3 \cdot BF_3 \rightarrow 4 BN + 3 NH_4 \cdot BF_4$	BF_3 et NH_3 sont combinés à basse température; le produit obtenu est plongé dans une solution de soude; le précipité est séché et chauffé à $800^\circ C$ sous azote.	La stabilité du précipité dans la soude n'est pas évidente; le produit final contient du B_2O_3 et du $Na_2B_4O_7$.	7
5	$3 B_2O_3 + 2 NaCN \rightarrow 2 BN + 2 CO + Na_2B_4O_7$	La réaction a lieu entre $800^\circ C$ et $1500^\circ C$; le produit est ensuite chauffé sous gaz inerte jusqu'à $1900^\circ C$ à $2200^\circ C$.	Le produit obtenu peut être très pur. note: la réaction est possible avec $Ca(CN)_2$.	7
6	$H_3BO_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow$ "BNO" $\rightarrow BN$	Un mélange équimolaire d' $H_3BO_3 + CO(NH_2)_2$ est porté à $165^\circ C$. On obtient un composé de B, N, O, qui, chauffé à $1300^\circ C$ donne BN.	Le produit est purifié par chauffage à $950^\circ C$ sous N_2 . note: la réaction est possible avec $Na_2B_4O_7$.	10
7	$4 NH_3 + BCl_3 \rightarrow 4 NH_4Cl$ $BN + 4 NH_4Cl$	La réaction a lieu entre $1600^\circ C$ et $1900^\circ C$; NH_4Cl se décompose en N_2 , H_2 , HCl . (couches anisotropes obtenues par CVD).	Les gaz utilisés doivent être très purs.	7
8	$CaB_6 + 3 N_2 \rightarrow 6 BN + Ca$	La réaction a lieu au-dessus de $1500^\circ C$.	Le produit obtenu est très pur et très fin.	9

TABLEAU 4 : Fabrications du nitrure de bore

La structure de BN hexagonal, que nous utiliserons dans cette étude, est un ensemble de plans parallèles constitués d'atomes de bore et d'azote alternés, constituant un réseau d'hexagones (fig. 5).

1-3 - Propriétés physiques et chimiques [7,8]

Le nitrure de bore est utilisé sous forme de poudre ou de produit fritté. La poudre est blanche, de masse volumique $2,27 \text{ g/cm}^3$, de densité apparente très faible. Elle présente une dureté très faible (1 à 2 dans l'échelle Mohs), et une morphologie particulière en fines plaquettes orientables, d'où son utilisation en tant que lubrifiant.

Les propriétés physiques des produits frittés par compression à chaud sont les suivantes : [7, 11]

- bonne résistance électrique (résistivité : $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ à la température ambiante, diminuant jusqu'à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à 1000°C pour du BN comprimé à chaud).
- meilleure conductivité thermique parmi les isolants céramiques.
- absorption des neutrons.
- faibles pertes diélectriques.
- stabilité thermique sous vide (sous $4 \cdot 10^{-3}$ Torr il est stable jusqu'à 1800°C), ou dans une atmosphère inerte (azote, argon).
- moyenne résistance mécanique à froid, se maintenant à chaud.
- forte anisotropie. Nous citerons par exemple les valeurs des résistances à la compression, à la flexion, et les modules d'élasticité suivant la direction du pressage, et perpendiculairement à cette direction (tableau 5) [11].

	Parallèle à la dir. du pressage	Perpendiculaire à la dir. du pressage
Résistance à la flexion en MPa	110	502
Resistance à la compression en MPa	310	235
Module d'élasticité en MPa	85 500	33 780

TABLEAU 5 : Propriétés mécaniques à 25°C de BN pressé à chaud.

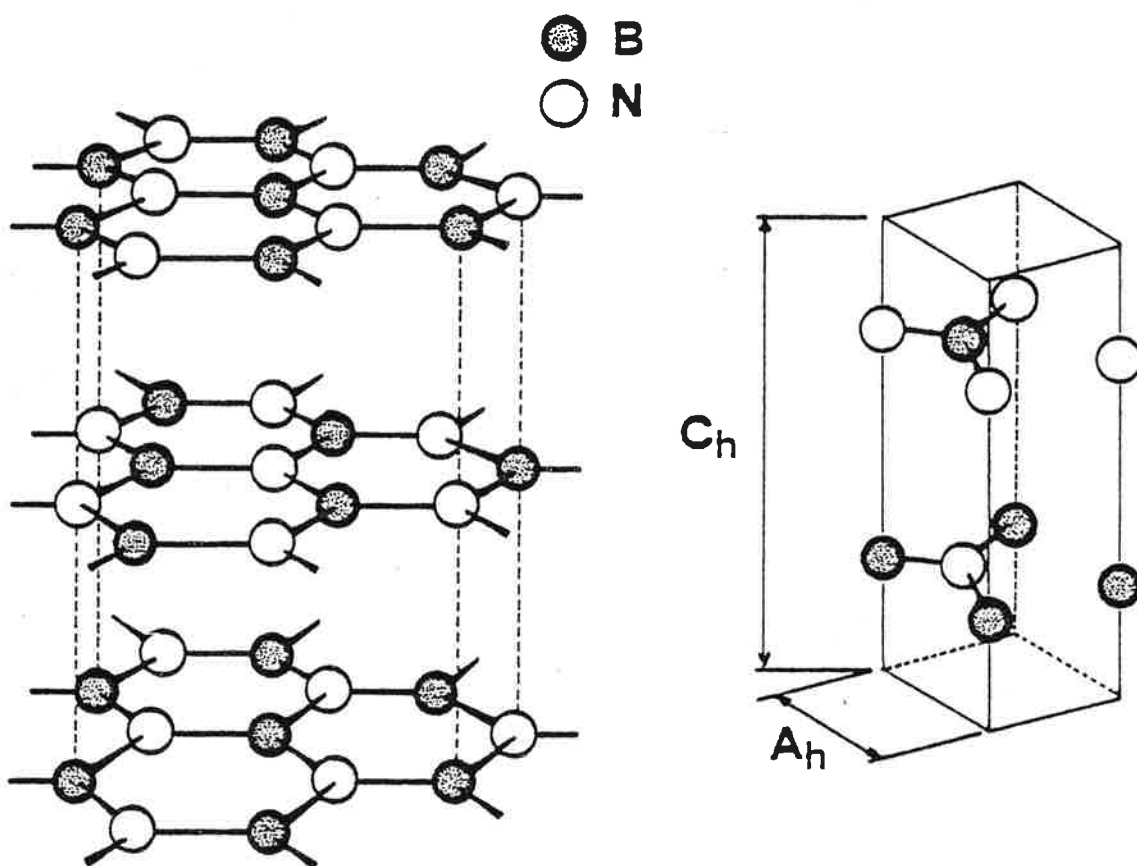


FIGURE 5 - Structure du nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore est facilement oxydable (dès 700°C), et attaqué par les bases, mais présente une bonne inertie chimique en général, notamment vis-à-vis des métaux fondus.

Ces propriétés impliquent diverses utilisations :

- creusets
- revêtements de creusets
- isolant à haute température dans les fours haute fréquence (sous vide)
- support dans les tubes hyperfréquence
- barrière chimique : utilisation d'un lit de poudre de BN pour le frittage du bore
- barrière de diffusion, électronique
- barrière de neutrons.

1-4 - Frittage

Du fait des nombreuses applications que nous venons de décrire, l'utilisation du nitrure de bore sous forme de produits compacts nécessite l'étude de son frittage.

La cuisson de pastilles de BN pur pressées à froid, ne permet pas d'obtenir des échantillons denses. Ainsi, la masse volumique finale d'un échantillon fritté à 1800°C sous azote est d'environ 50 % de la densité théorique [7]. Pour obtenir des échantillons plus denses, il est nécessaire d'allier l'effet de la pression et du chauffage : c'est la compression à chaud. Elle permet d'atteindre de meilleurs résultats.

KUZNETSOVA et POLUBOYARINOV [12] ont étudié la compression à chaud de BN pur, provenant de différentes fabrications, ayant une granularité, et un degré de cristallisation différents. Leur conclusion est la suivante : pour obtenir le maximum de densité, il faut un produit de fine granulométrie (grande surface spécifique) et mal cristallisé (turbostratique). C'est ainsi que pour du nitrure de bore synthétisé à 1000°C (fabrication n° 2, tableau 4) fritté à 1900°C avec une durée de palier de 10 mm, la densité obtenue est $\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$, soit 93 % de la densité théorique.

Leurs résultats sont confirmés par REPENKO et GETMAN [13], qui ont étudié le frittage du BN en fonction de sa température de fabrication : les produits mal cristallisés (fabriqués à basse température), et contenant de l'anhydride borique se frittent bien (> 90 % de densification).

Le pressage isostatique à chaud permet d'atteindre des densités élevées à partir de produit pur (96,8 % de la densité théorique) [14].

1-5 - Conclusions

Nous avons vu que beaucoup de facteurs intrinsèques au produit utilisé conditionnent son aptitude au frittage.

Notre étude a consisté, dans un premier temps, à caractériser les produits initiaux : (cf. chapitre I-1)

- pureté
- cristallisation
- surface spécifique
- morphologie des grains
- anisotropie.

Dans la suite de ce travail, nous allons étudier le frittage naturel et la compression à chaud du BN pur, puis avec différents ajouts. Nous verrons l'influence du frittage sur la cristallisation et l'anisotropie du nitrure de bore.

2 - FRITTAGE SANS CHARGE DU NITRURE DE BORE

Nous avons vu dans la littérature que le frittage naturel de BN ne donne pas une bonne densité [7]. Nous avons effectué quelques essais pour vérifier ce résultat.

Les conditions de frittage sont les suivantes :

T = 1900°C palier = 1h30, sous azote.

Les résultats figurent au tableau 6.

POUDRES UTILISEES	masse vol (g/cm ³)	densité (%)	d ₀₀₂ (Å)	a _h (Å)	c _h (Å)
BN pur	1.359	55.8	3.333	2.507	6.666
BN + 5% AL (en pds)	1.260	55.0	3.331	2.506	6.667
BN + 5% B (en pds)	1.224	53.7	3.331	2.505	6.665

TABLEAU 6 : Frittage sans charge de BN.

- Influence de l'aluminium : nous avons pensé qu'au cours de la montée en température, la fusion de l'aluminium permettrait de resserrer les grains par capillarité, ce qui correspond à un premier retrait. La consolidation de la pièce s'effectuerait alors par frittage du nitrure d'aluminium formé durant la montée en température. En fait, un ajout de 5 % d'aluminium n'améliore pas les densités, et nous n'avons pas décelé d'AlN aux rayons X. Par contre, si l'on augmente la quantité d'aluminium dans la pastille, on observe la formation du nitrure d'aluminium, mais toutefois sans densification supplémentaire.

- Influence du bore : en atmosphère d'azote, le bore amorphe se nitrure au dessus de 1200°C [8]. Par analogie au frittage du nitrure de silicium selon le procédé RBSN, il semble probable de pouvoir consolider des pièces constituées d'un mélange de nitrure de bore et de bore amorphe par frittage nitrurant. En fait, le bore ne réagit que partiellement avec l'azote et le frittage envisagé ne s'effectue pas.

Le frittage naturel de BN semble donc problématique et il est souhaitable de s'orienter vers la méthode de compression à chaud pour obtenir des pièces massives.

3 - COMPRESSION A CHAUD DU NITRURE DE BORE PUR

3-1 - Programme de manipulation

Les manipulations de compression à chaud ont été effectuées suivant le même programme afin de pouvoir comparer les résultats (fig. 6) :

- précompression de la poudre dans la matrice.

La densité de poudre est très faible, il est donc nécessaire d'effectuer cette opération pour bien positionner la matrice, afin que la poudre compactée soit située dans la zone de chauffage pour garantir l'homogénéité de l'échantillon.

- montée sous vide à 1000°C sous une faible poussée (8 MPa), en 10 minutes.
- admission du gaz neutre (azote) et montée en 20 minutes à la température du palier. La montée en température est, dans ce cas, manuelle et non linéaire, un rhéostat permettant de régler la puissance fournie au résistor.
- palier : augmentation rapide de la pression à la pression de palier, et maintien pendant 30 minutes.
- relâchement de la pression et coupure de l'alimentation du chauffage.

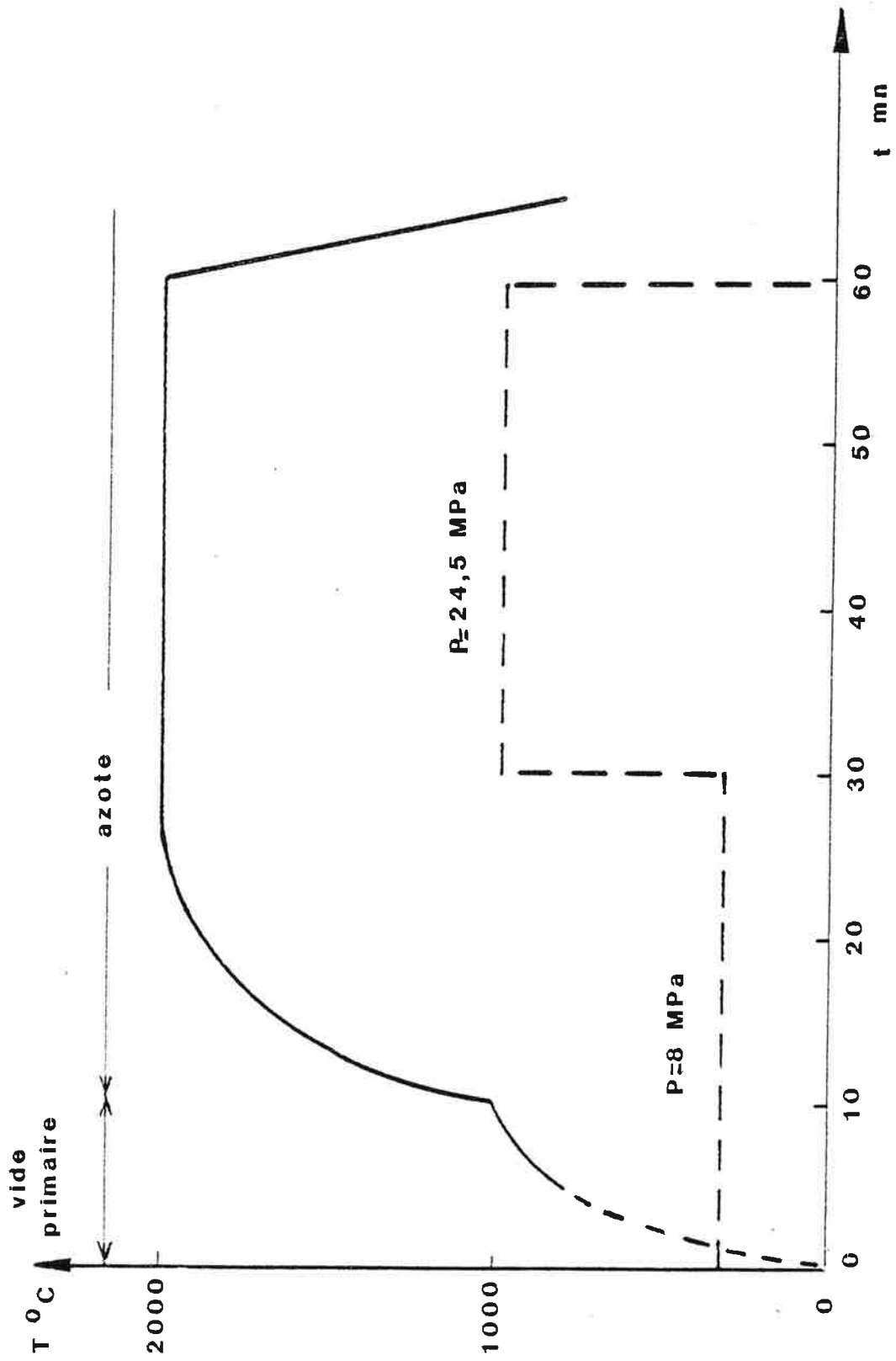


FIGURE 6 - Programme de compression à chaud du nitrure de bore

3-2 - Densités obtenues

Nous avons effectué des essais de compression à chaud de la poudre de BN GREPSI à différentes températures pour une même pression de palier, et à différentes pressions pour une même température de palier (fig. 7).

L'augmentation de ces facteurs favorise le frittage, mais les échantillons se cassent facilement s'ils sont pressés trop fortement ou chauffés trop haut (conditions optimales $T = 2000^{\circ}\text{C}$, $P = 25 \text{ MPa}$). D'autre part, des calottes se détachent aux extrémités de la pastille, ce qui prouve que la pression est mal répartie.

Les essais sur les autres poudres (tableau 7) montrent que ni un broyage, ni un traitement thermique (1700° , 2h sous azote) n'améliorent l'aptitude des poudres au frittage.

Les résultats obtenus pour les autres poudres commerciales sont similaires.

POUDRES UTILISEES	température de palier ($^{\circ}\text{C}$)	pression de palier (MPa)	durée du palier (minutes)	densité (%)	
GREPSI	pure	2000	24,5	30	69,0
	frittée	"	"	"	69,7
	broyée	"	"	"	69,4
ESK		2050	"	"	72,9 x
		2000	"	"	71,7
STARCK		2050	"	"	71,6
		1900	"	"	67,3

Tableau 7 - Compression à chaud de BN pur.

3-3 - Etude cristallographique

Les clichés de diffraction des rayons X des produits frittés sont pris suivant deux directions :

- l'une parallèle à l'axe de pressage.
- l'autre perpendiculaire à l'axe de pressage.

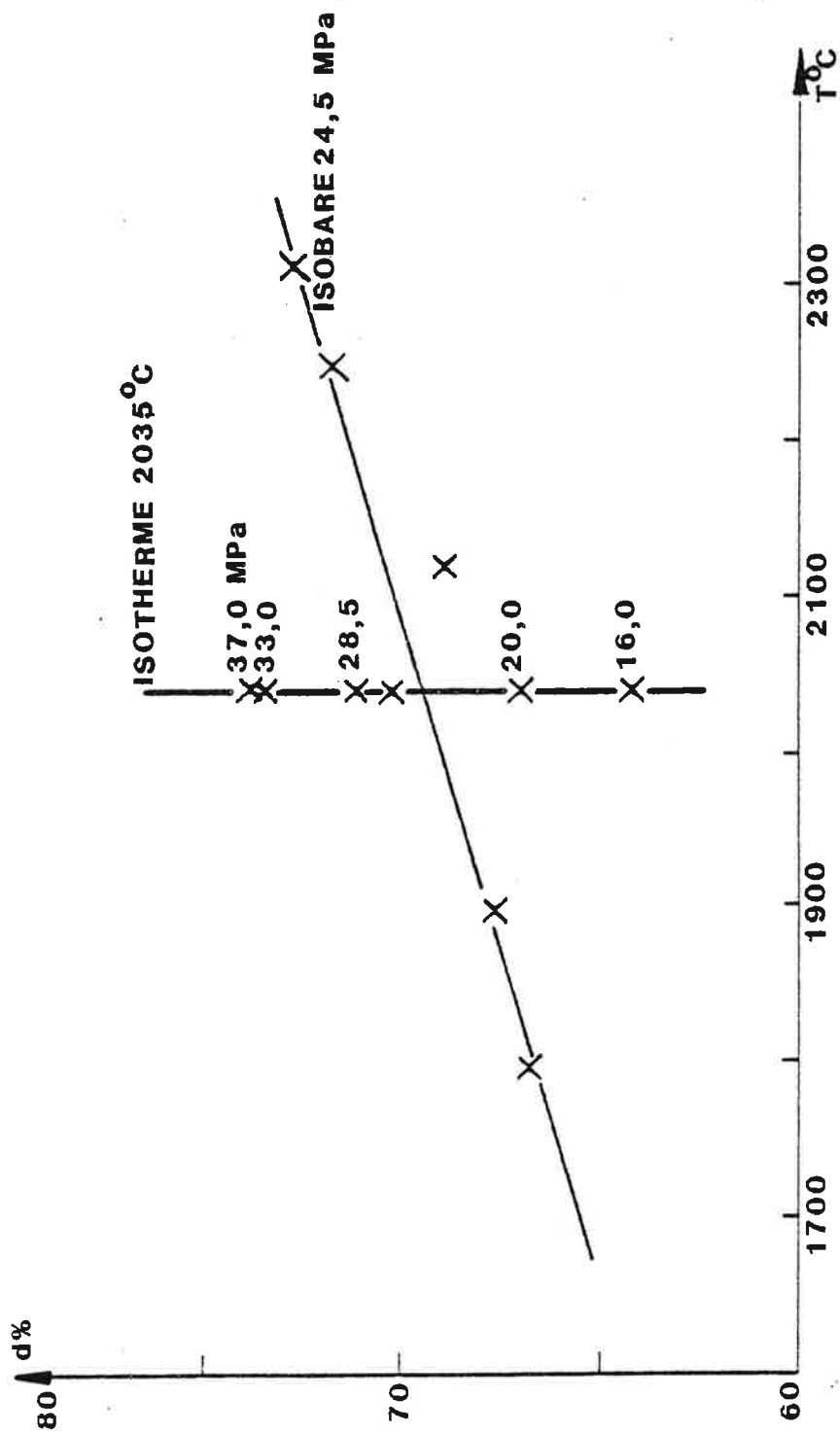


FIGURE 7 - Densités des échantillons de BN pur comprimé à chaud

Les résultats obtenus (tableau 8) prouvent l'orientation des plans 002 perpendiculairement à la direction du pressage. Ceci correspond à l'orientation des plaquettes sous l'action de la pression, et montre la forte anisotropie du produit.

HKL	I/I ₀ poudre	I/I ₀ face perp. press.	I/I ₀ face // pressage
002	100.0	100.0	74.6
100	2.0	0.2	100.0
101	0.8	0.1	23.9
102	1.4	-	10.5
004	3.9	5.4	2.9
103	0.1	-	0.1
104	0.4	-	0.1
110	0.6	0.1	33.4
	a _h = 2.504 Å	a _h = 2.507 Å	a _h = 2.506 Å
	c _h = 6.666 Å	c _h = 6.671 Å	c _h = 6.672 Å

TABLEAU 8 : Intensités relatives des raies de diffraction X de BN comprimé à chaud, montrant son anisotropie.

3-4 - Pureté du nitrure de bore comprimé à chaud

La teneur en bore augmente légèrement par pressage à chaud du produit (43,6 % au lieu de 43,0 %), et celle de l'azote diminue (45 % au lieu de 55 %) ; ceci peut s'expliquer par la présence d'anhydride borique décelée en absorption Infra-Rouge.

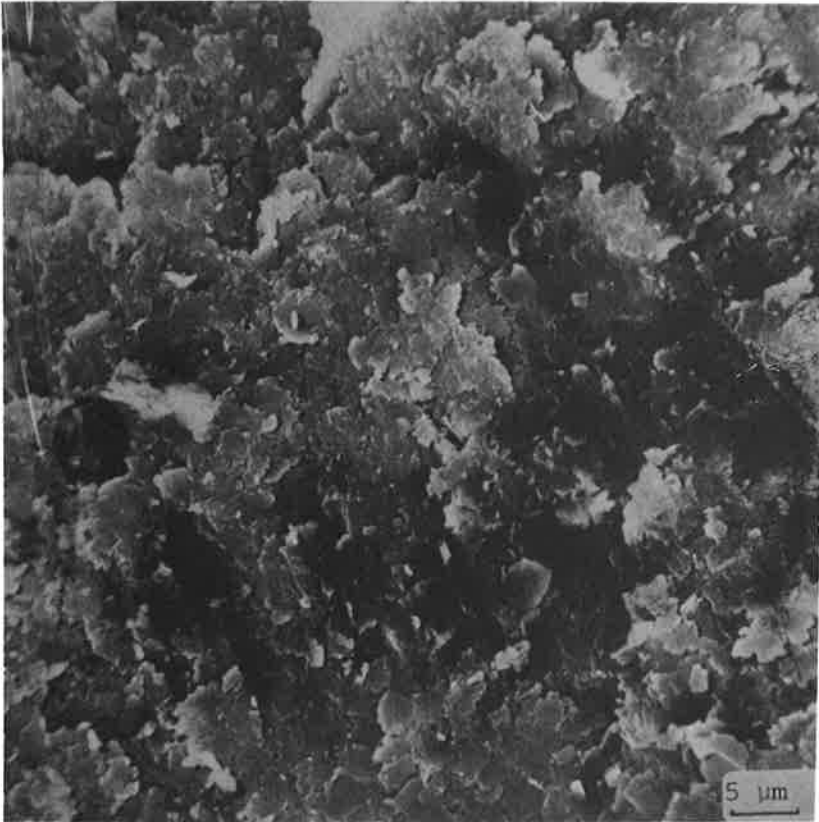
3-5 - Etude morphologique

Les observations au MEB des pastilles comprimées à chaud sont effectuées :

- sur une face perpendiculaire à l'axe de pressage : nous reconnaissons les faces des plaquettes empilées les unes sur les autres (fig. 8a).
- sur une face parallèle à l'axe de pressage : celle-ci est stratifiée, ce qui confirme la disposition prise par les grains sous l'action de la pression (fig. 8b).

3-6 - Conclusions

Comme tous les solides covalents, le nitrure de bore se fritte mal. Dans ce type de solide, le coefficient d'auto-diffusion (diffusion des atomes à l'intérieur du solide) est très faible [15] ; de plus, dans le cas de BN, la structure est bien cristallisée et régulière. Ces deux faits impliquent que les lacunes



8a) face \perp à l'axe de pressage

8b) face $//$ à l'axe de pressage.



FIGURE 8 - Observation au M.E.B. de BN comprimé à chaud.

diffuseront difficilement à l'intérieur du solide. Pendant le frittage, les pores sont emprisonnés dans le solide et ne peuvent s'échapper par diffusion en volume ou aux joints de grains. La porosité de ce type de solide reste donc importante après frittage.

4 - COMPRESSION A CHAUD DE MELANGES CONTENANT DU NITRURE DE BORE

Nous avons vu que la compression à chaud de nitrure de bore pur conduisait à des résultats médiocres. Nous avons donc essayé des ajouts d'anhydride borique, afin d'augmenter la densification par la présence d'une phase liquide à la température de frittage. Des mélanges avec d'autres produits réfractaires, le nitrure d'aluminium et le diborure de titane, ayant une structure hexagonale proche de celle de BN, ont été comprimés à chaud.

4-1 - Influence du sesquioxyde de bore sur le frittage de BN

Des mélanges contenant 2 à 10 % de B_2O_3 sont obtenus à l'aide d'un appareil de type TURBULA.

Le frittage est effectué dans les conditions suivantes :

T = 1900°C P = 24,5 MPa palier : 30 minutes sous azote

Les résultats figurant au tableau 9 indiquent que l'addition de B_2O_3 provoque l'augmentation des densités et de la cohésion des échantillons. L'échantillon contenant 10 % de B_2O_3 n'est pas homogène. Ceci est dû au "coulage" de celui-ci dans le bas de la pastille qui d'ailleurs s'est cassée au démoulage.

Les paramètres de maille varient peu suivant les différentes teneurs.

B_2O_3 % massique	masse vol. th. du mél. (g/cm ³)	masse vol. obtenue (g/cm ³)	densité (%)	a _h (Å)	c _h (Å)
0	2.27	1.58	69.7	2.507	6.670
2	2.26	1.64	72.6	2.506	6.665
4	2.25	1.64	73.0	2.506	6.662
6	2.24	1.66	74.3	2.508	6.664
8	2.23	1.74	78.2	2.507	6.663
10	2.22	1.63	73.4	2.508	6.663

Tableau 9.: influence du sesquioxyde de bore sur le frittage de BN.

Le sesquioxyde de bore ne perturbe pas la structure de BN. Son rôle est de favoriser le glissement des grains au cours de la compression à chaud, en devenant une phase liquide.

4-2 - Compression à chaud de mélanges AlN-BN

Le nitrure d'aluminium a une structure hexagonale (type würtzite) et présente des propriétés intéressantes (dureté, résistance mécanique, aptitude au frittage) que ne possède pas le nitrure de bore. Il semble donc intéressant d'étudier le frittage de ces deux espèces mélangées, et de voir si elles interagissent en compression à chaud.

Les caractéristiques du nitrure d'aluminium (STARCK) utilisé ont été précisées dans le chapitre précédent (cf. chapitre I-1).

Les conditions de frittage des mélanges AlN-BN, effectués dans un broyeur planétaire (de 10 en 10 % en masse) nous sont dictées par les conditions usuelles de frittage du nitrure d'aluminium, soit $T = 1900^{\circ}\text{C}$, $P = 24,5 \text{ MPa}$, palier de 30 minutes, sous balayage d'azote.

Les résultats, figurant au tableau 10, montrent que les densités s'échelonnent entre les deux valeurs des produits purs. Il faut toutefois noter qu'un faible ajout (10 %) provoque une augmentation très nette de la densité par rapport au nitrure de bore pur.

Les clichés X ne montrent pas de nouvelles phases, et les paramètres de maille n'évoluent pas : il n'y a pas apparemment de solution solide possible entre ces deux phases.

Néanmoins, les densités obtenues sont intéressantes, AlN apportant la tenue mécanique faisant défaut à BN.

4-3 - Compression à chaud de mélanges TiB₂-BN

Le diborure de titane a une structure hexagonale ressemblant à celle du nitrure de bore (plans d'hexagones constitués d'atomes de bore avec un atome de titane au centre).

composition des mélanges (% masse)		masse vol.th. (g/cm ³)	masse vol.obt. (g/cm ³)	densité obtenue (%)	BN		AlN	
BN	AlN				a _h (Å)	c _h (Å)	a _h (Å)	c _h (Å)
100	0	2.27	1.58	69.9	2.507	6.666	-	-
90	10	2.37	1.93	81.6	2.506	6.659	-	-
80	20	2.47	2.03	82.3	2.507	6.664	3.112	4.986
70	30	2.57	2.03	79.3	2.506	6.674	3.116	4.990
60	40	2.67	2.15	80.9	2.507	6.662	3.112	5.005
50	50	2.77	2.46	88.8	2.502	6.661	3.115	4.984
40	60	2.86	2.50	87.4	2.505	6.661	3.115	4.987
30	70	2.96	2.70	91.4	2.505	6.662	3.115	4.985
20	80	3.06	2.81	92.1	2.508	6.658	3.115	4.983
10	90	3.16	2.96	93.9	-	-	3.117	4.987
0	100	3.26	3.13	96.2	-	-	3.118	4.982

TABLEAU 10 : Système BN-AlN: densités, paramètres de maille.

Il a de bonnes propriétés mécaniques, est densifiable par compression à chaud et est conducteur électrique [16,17].

Comme pour le nitrure d'aluminium, nous allons étudier le frittage de poudres mélangées : TiB_2 et BN.

Les conditions de frittage sont choisies selon celles du frittage de TiB_2 , soit :

T = 2000°C P = 24,5 MPa palier : 30 minutes sous azote.

Les résultats figurent au tableau 11. Les densités obtenues augmentent avec la teneur en diborure de titane. Les clichés X ne montrent pas de nouvelles phases, les paramètres de maille varient peu. Contrairement aux mélanges AlN-BN, il faut adjoindre une quantité importante de TiB_2 à BN (> 60 %) avant d'obtenir une augmentation notable des densités (> 80 %).

Comme pour les mélanges AlN-BN, nous n'avons pas décelé d'interaction entre les structures TiB_2 et BN. Les produits obtenus sont intéressants par leurs densités. Une application possible serait l'utilisation comme creuset chauffé par effet joule (conducteur électrique).

4-4 - Conclusions

La compression à chaud du nitrure de bore pur donne de faibles densités (70 %).

L'addition d'anhydride borique, créant une phase liquide au cours du frittage améliore ces résultats. Les structures AlN et BN, TiB_2 et BN n'interagissent pas entre elles par compression à chaud, mais les densités obtenues sont élevées.

5 - CONCLUSIONS

Le début de cette étude a permis de montrer l'anisotropie des poudres et produits frittés provenant de la structure particulière de BN, caractérisée par les clichés de diffraction X et les courbes d'adsorption du krypton.

composition des mélanges (% masse)	masse vol.th. (g/cm ³)	masse vol.obt. (g/cm ³)	densité obtenue (%)	BN		TiB ₂	
				a _h (Å)	c _h (Å)	a _h (Å)	c _h (Å)
BN 100 TiB ₂ 0	2.27	1.63	72.1	2.509	6.669	-	-
90	2.49	1.77	71.1	2.507	6.665	3.031	3.237
80	2.72	1.94	71.5	2.505	6.661	3.032	3.231
70	2.94	2.10	71.5	2.505	6.661	3.030	3.231
60	3.16	2.42	76.7	2.507	6.665	3.032	2.234
50	3.39	2.68	79.1	2.505	6.662	3.031	3.232
40	3.61	2.92	81.1	2.506	6.661	3.030	3.233
30	3.83	3.21	83.9	2.507	6.662	3.030	3.229
20	4.05	3.60	89.1	2.502	6.665	3.025	3.227
10	4.28	4.02	94.1	-	-	3.028	3.232
0	4.50	4.29	95.5	-	-	3.028	3.230

TABLEAU 11 : Système BN-TiB₂: densités, paramètres de maille.

A partir de poudres pures et bien cristallisées, il est impossible d'obtenir des échantillons de densité élevée par frittage naturel ou sous charge.

Pour atteindre une densification plus importante, il faut :

- employer des ajouts d'oxydes fusibles, comme l'oxyde borique, favorisant le frittage par formation d'une phase liquide à haute température.
- employer des mélanges de BN avec d'autres nitrures ou borures réfractaires dont le frittage est possible.

Dans la suite de ce travail, nous avons voulu utiliser l'alumine comme additif de frittage au nitrure de bore, et nous avons remarqué que ces deux phases réagissent entre elles. Il nous a donc paru souhaitable de consacrer une étude particulière à la réactivité entre ces deux produits et à l'étude des phases formées ; ceci fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ALUMINE
SUR LE NITRURE DE BORE

CHAPITRE III
ETUDE DE LA REACTIVITE
DE L'ALUMINE SUR LE NITRURE DE BORE

Dans ce chapitre, nous avons essayé de mettre en évidence pour la première fois les réactions possibles entre l'alumine et le nitrure de bore. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, fritté des mélanges de ces deux produits. L'analyse des phases formées nous a conduit à formuler des hypothèses de réactions. L'une des étapes est l'action du nitrure d'aluminium sur l'alumine α . La connaissance du système $AlN-\alpha Al_2O_3$, grâce à la littérature, et aux essais de compression à chaud dans ce système effectués dans notre laboratoire, nous ont permis d'approfondir nos conclusions. Notre investigation a également porté sur l'étude de la réaction $AlN-B_2O_3$. La connaissance de la réaction alumine-nitrure de bore a été appliquée à la synthèse de composites par compression à chaud. Enfin, les oxynitrides spinelles formés dans les systèmes αAl_2O_3-BN et αAl_2O_3-AlN ont été comparés.

1 - INTRODUCTION

Le nitrure de bore hexagonal est utilisé pour améliorer la tenue aux chocs thermiques de céramiques réfractaires, en particulier l'alumine. Ces matériaux composites à matrice d'alumine dans lesquels la phase BN est dispersée sont mis en forme par compression à chaud. Parmi les auteurs synthétisant de telles céramiques, certains ont remarqué une liaison étroite entre les grains d'alumine et ceux de nitrure de bore [19,20]. BECHER et LEWIS [21] ont identifié un borate d'aluminium $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ et de l'anhydride borique B_2O_3 aux joints de grains.

Cependant, nous avons trouvé peu d'informations dans la littérature à propos de réaction entre l'alumine et le nitrure de bore. Des auteurs [22] ont remarqué une destruction de BN par l'alumine à partir de $1750^\circ C$. Il paraît donc important d'étudier les réactions possibles entre l'alumine et le nitrure de bore, afin d'optimiser les paramètres de fabrication des composites αAl_2O_3-BN .

2 - FRITTAGE NATUREL DE MELANGES $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ - ETUDE DES REACTIONS POSSIBLES

2-1 - Frittage de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

Des mélanges contenant de l'alumine α A6 (RUBIS SYNTHETIQUE DES ALPES) et du nitrure de bore GREPSI ont été frittés à 1900°C, sous balayage d'azote, pendant 2h30.

2-1-1 - Analyse par diffraction X des échantillons obtenus

Les pastilles obtenues sont broyées, et analysées par diffraction X. Selon les compositions initiales, ainsi que nous le détaillerons par la suite, nous avons identifié du nitrure de bore et de l'alumine résiduels, ainsi que du nitrure d'aluminium et des oxynitrures (γ et δ). Afin de visualiser l'évolution de la quantité des phases finales, nous avons reporté sur un graphique les intensités surfaciques relatives des pics de diffraction X des différents produits, ces intensités étant proportionnelles à leur masse (fig. 9). Pour une phase donnée, l'intensité du pic principal est rapportée à la somme des intensités principales des phases contenues dans le mélange. Ainsi, sont représentées les évolutions des pics principaux du nitrure de bore $d_{002} = 3,33 \text{ \AA}$, de l'alumine α $d_{113} = 2,08 \text{ \AA}$ et du nitrure d'aluminium $d_{100} = 2,695 \text{ \AA}$.

Dans le cas des oxynitrures d'aluminium spinelle et quadratique nous avons respectivement choisi les pics correspondant à $d_{400} = 1,98 \text{ \AA}$, et $d_{311} = 2,45 \text{ \AA}$, représentant 60 et 70 % de l'intensité des raies principales, celles-ci étant communes avec des raies d'autres produits.

Le tracé de l'évolution des intensités relatives a permis de montrer la présence de nitrure d'aluminium, si le mélange de départ est riche en nitrure de bore.

Pour des compositions initiales contenant de 20 à 90 % d'alumine, apparaît une phase spinelle, dont le spectre de diffraction est très proche de celui de l'oxynitrure d'aluminium γ . Si la teneur en alumine est élevée, un autre oxynitrure, proche de l'oxynitrure quadratique δ , est synthétisé. Ces deux oxynitrures spinelle (γ) et quadratique (δ) sont connus comme produits de réactions entre le nitrure d'aluminium et l'alumine [25-27]. Il n'est pas certain que les oxynitrures obtenus à partir de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ aient la même composition que ceux obtenus dans le système $\text{AlN-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

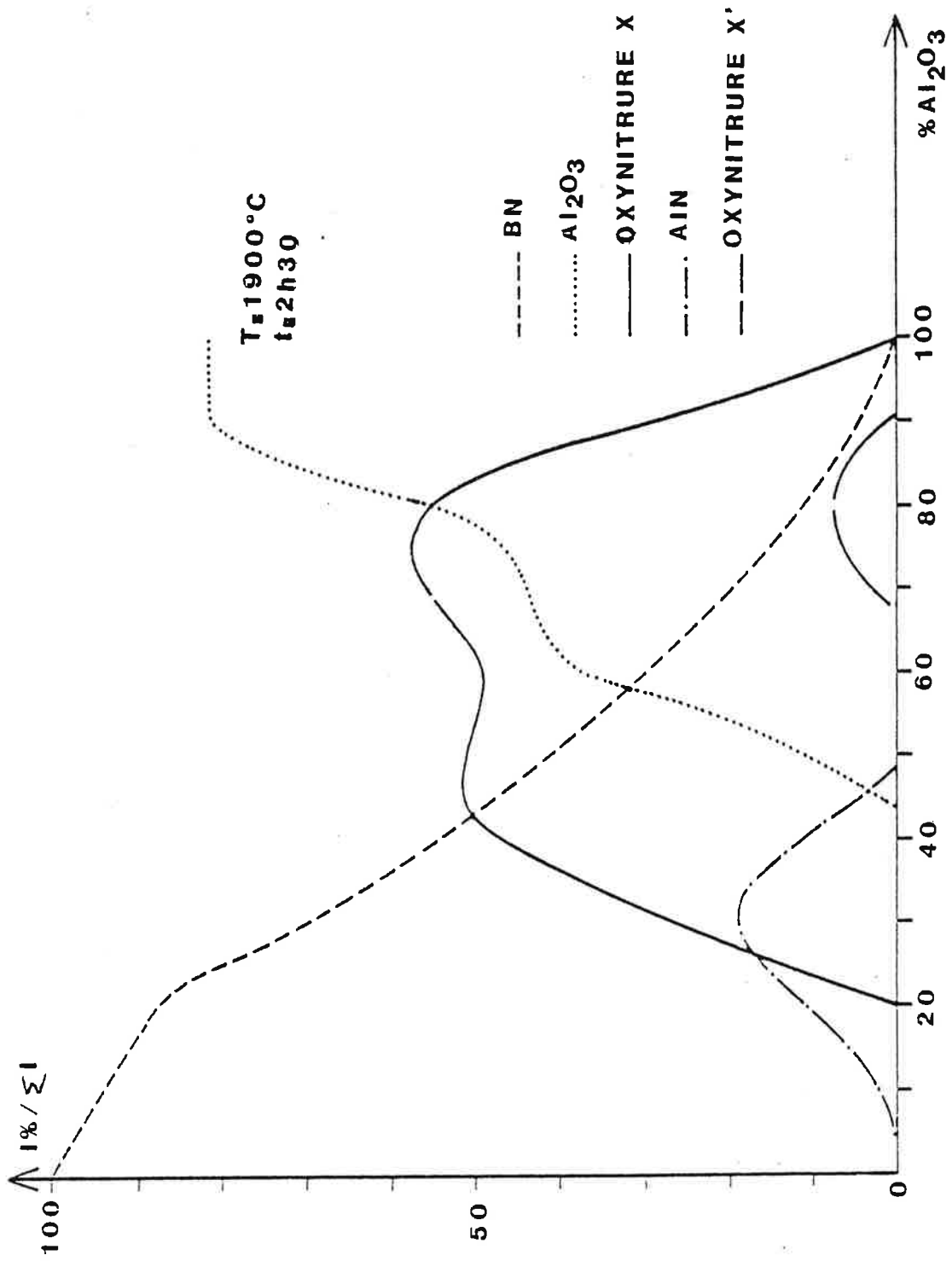


FIGURE 9 - Intensités relatives des pics principaux des phases obtenues par frittage naturel de mélanges BN- αAl_2O_3 (en moles).

Par convention, nous appellerons :

- X l'oxynitride spinelle synthétisé par réaction de l'alumine sur le nitrure de bore,
- X' l'oxynitride quadratique obtenu après la même réaction.

L'alumine réagit complètement si sa teneur est inférieure à 40 % dans le mélange initial, tandis que le nitrure de bore est présent pour toutes les compositions.

Des traces d'une phase vitreuse apparaissent sur des clichés X effectués à vitesse lente (0,12°/mn). *quelle méthode*

L'analyse par diffraction X nous a donc permis de montrer qu'il existe à 1900°C une réaction entre l'alumine et le nitrure de bore et qu'elle conduit à la formation de nitrure d'aluminium et de deux oxynitrides X et X' assimilables aux oxynitrides d'aluminium spinelle γ et quadratique δ , formés dans le système $AlN-\alpha Al_2O_3$.

2-1-2 - Aspect des échantillons

D'autres observations concernant l'aspect des échantillons après traitement thermique nous ont donné des informations supplémentaires sur la réaction.

Mis à part les pastilles d'alumine pure, pour lesquelles la densité atteinte est de l'ordre de 95 % de la densité théorique ($\rho = 3,987 \text{ g/cm}^3$), les échantillons obtenus sont très poreux et ont une texture d'éponge. Les mélanges riches en BN ($60 < BN < 90 \%$ molaire) subissent une importante perte de masse (entre 40 et 50 %).

De plus, nous avons remarqué, au cours du traitement thermique, un dégagement de fumées. Ces fumées se condensent sur les parois froides du four. Après la manipulation, le condensat est analysé par spectrométrie infra-rouge ; il contient du nitrure de bore et de l'anhydride borique. Ces observations permettent de dire que le nitrure de bore a subi une légère évaporation et que des vapeurs de B_2O_3 se sont formées au cours de la réaction.

Les pastilles frittées présentent aussi en surface des sortes de billes vitrifiées constituées d'oxynitride spinelle X, proche de γ , et d'une phase vitreuse, provenant vraisemblablement de la solidification d'une phase liquide formée à la température de frittage.

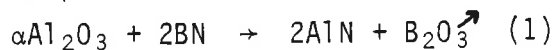
L'ensemble de ces observations nous permet de penser que la réaction implique la formation d'anhydride borique, et la possibilité qu'une phase liquide apparaisse à 1900°C. En considérant tous ces phénomènes, nous avons émis des hypothèses de réactions.

2-2 - Réactions possibles au cours du frittage de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

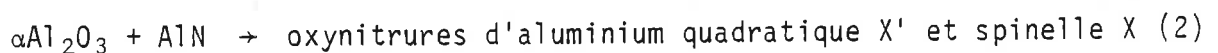
2-2-1 - Hypothèses concernant les réactions possibles

Les phases mises en évidence après frittage nous permettent de supposer que la réaction a lieu en deux étapes :

- première étape : action de l'alumine sur le nitrure de bore



- deuxième étape : réactions entre le nitrure d'aluminium et l'alumine

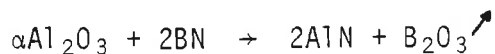


L'hypothèse des deux étapes permet d'expliquer la formation de B_2O_3 , de AlN et des oxynitrides d'aluminium X et X' spinelle et quadratique. L'examen de données thermodynamiques permet de mieux connaître ces deux réactions.

2-2-2 - Données thermodynamiques

a) première étape

L'enthalpie libre de la réaction :



a été calculée à l'aide des données de la littérature [23,24] :

$$\Delta G \approx - 93 \text{ kcal/mole à } T = 1900^\circ\text{C}.$$

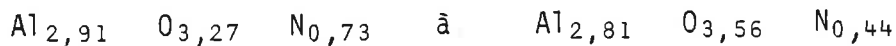
L'enthalpie est nulle pour une température d'environ 1200°C. La réaction est donc thermodynamiquement possible au-dessus de cette température.

b) deuxième étape

Le système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ a déjà fait l'objet de plusieurs études. LEJUS [25], GAUCKLER [26], et plus récemment Mc CAULEY [27] (fig. 10), ont proposé des diagrammes de phases de ce système. Le nitrure d'aluminium et l'alumine réagissent pour donner trois types d'oxynitrures :

- l'oxynitrure quadratique (pseudo-cubique) δ (ϕ' sur la figure 10) apparaît vers 1970°C pour des fortes teneurs en alumine, supérieures à 80 %.

- l'oxynitrure spinelle γ est présent sur toute la largeur du diagramme à partir de 1700°C ; son domaine d'existence, entre 1700 et 2050°C , va de 60 à 73 % d'alumine, ce qui correspond aux formules limites :



- dans la zone du diagramme riche en nitrure d'aluminium ($\text{AlN} > 40\%$), d'autres oxynitrures se forment à une température supérieure à 1920°C . Ce sont les polytypes 27R, 21R et 12H du nitrure d'aluminium, surstructures de cette phase, obtenus par réaction entre AlN et le spinelle γ .

2-2-3 - Conclusions

Au cours de la réaction alumine-nitrure de bore, une des phases intermédiaires est le nitrure d'aluminium. A un instant donné, les quantités de AlN formées sont fonction des compositions des mélanges initiaux, du degré d'avancement de la première réaction, et de la cinétique de disparition de ce nitrure (réaction 2).

Suivant les proportions entre AlN existant et l'alumine restante, il peut se former toutes les phases du diagramme d'équilibre $\text{AlN-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ à la température choisie, en particulier les oxynitrures spinelle et quadratique, ainsi qu'une phase liquide. Celle-ci se transforme, d'après le diagramme, en spinelle et en alumine au cours du refroidissement. Toutefois, le refroidissement inhomogène de la pastille entraîne un phénomène de trempe qui vitrifierait une partie de la phase liquide avant sa transformation. Ceci est en plein accord avec les observations expérimentales (phase vitreuse détectée par diffraction X).

En résumé, nous pouvons tenir le raisonnement suivant concernant l'influence de la composition initiale : plus un mélange initial est riche en nitrure de bore, plus il se forme du nitrure d'aluminium. Pour les mélanges très riches en BN (80 à 90 % molaire), la formation de AlN consomme toute l'alumine,

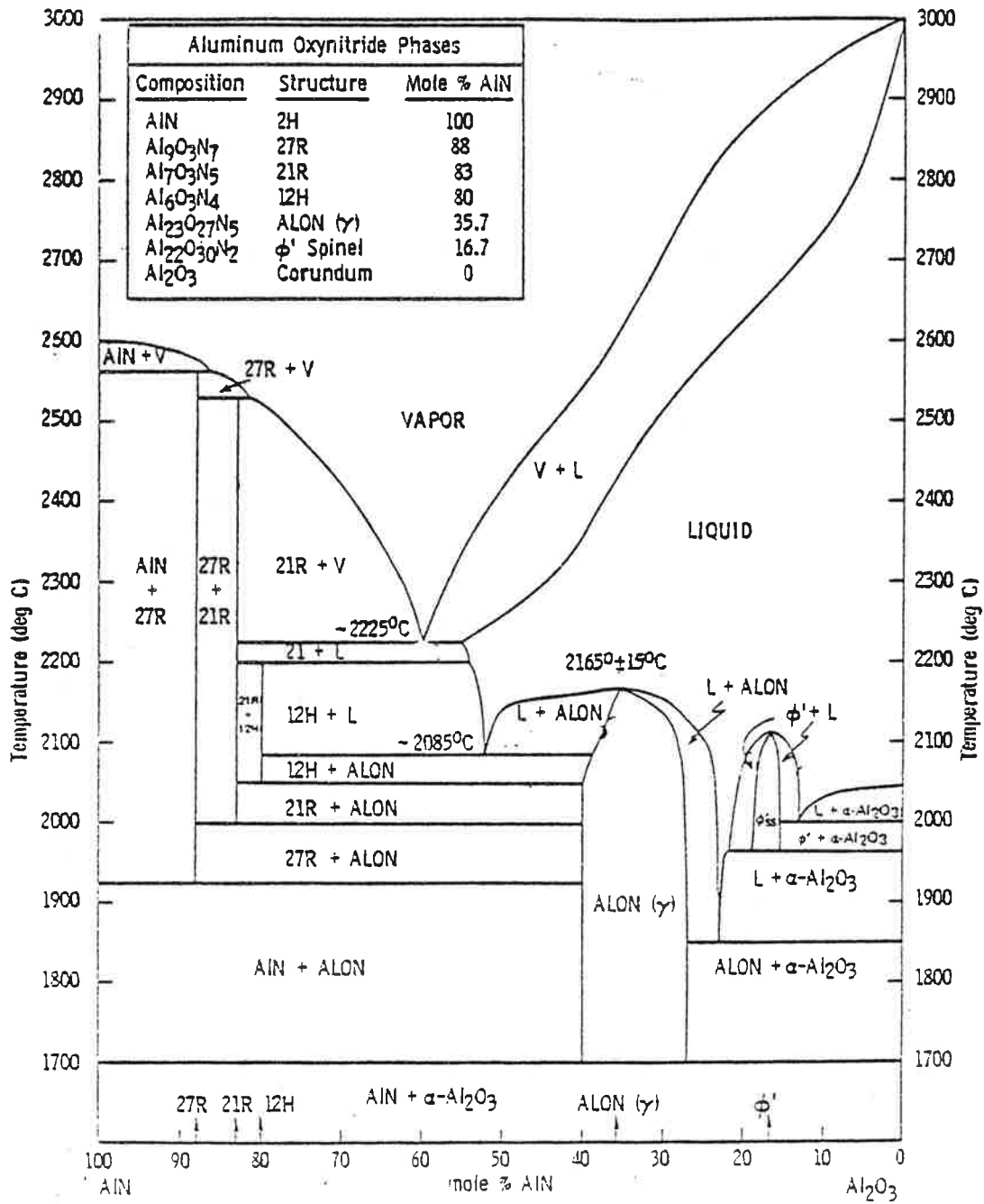


FIGURE 10 - Diagramme de phases AlN-Al₂O₃ (Mc CAULEY [27])
 sous 1 atm. N₂

les oxynitrides ne sont donc pas synthétisés. Si la quantité initiale d'alumine est comprise entre 30 et 40 %, elle est en quantité suffisante pour permettre la synthèse d'oxynitride spinelle, et elle disparaît complètement.

Au delà de 40 % d'alumine initiale, on trouve de l'alumine résiduelle et de l'oxynitride X, mais plus de nitrure d'aluminium. Celui qui s'est formé a donc réagi complètement. En fait, si le palier de température est maintenu plus longtemps, par exemple 5 heures au lieu de 2 heures 1/2 pour la composition $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 40-BN 60 % frittée à 1850°C, l'alumine n'est plus visible par diffraction X. Ceci conduit à penser que pour des quantités importantes d'alumine, la réaction de formation de l'oxynitride ($\text{AlN} + \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) est infiniment plus rapide que la réaction $\text{BN} + \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, qui est donc l'étape cinétiquement limitante dans ce processus.

Cette réaction dépend aussi de la température (fig. 11). Pour un mélange contenant 30 % d'alumine et 70 % de BN, la réaction débute à 1700°C. A 1800°C, du nitrure d'aluminium, n'ayant pas réagi avec l'alumine, apparaît en diffraction X. A 1900°C, toute l'alumine est consommée et du nitrure d'aluminium subsiste.

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré que les oxynitrides synthétisés ne peuvent provenir que de l'alumine et du nitrure d'aluminium, formés par action de l'alumine sur BN. Or, il nous faut examiner si les produits intermédiaires de la première réaction, AlN et B_2O_3 , peuvent également conduire à des oxynitrides.

2-3 - Réaction AlN- B_2O_3

L'anhydride borique ayant un point d'ébullition bas ($t \approx 1100^\circ\text{C}$), nous avons opéré en compression à chaud, espérant ainsi limiter la volatilisation de B_2O_3 avant son éventuelle réaction.

Nous avons donc, dans un premier temps, comprimé à chaud sous balayage d'azote, un mélange contenant environ quatre moles d'AlN pour une mole de B_2O_3 . Le programme de manipulation choisi a été de monter à 1890°C, à la vitesse de 40°C/minute sans appliquer de pression. L'échantillon a été maintenu en palier de température pendant dix minutes sous 8 MPa et trente minutes sous 32,5 MPa. Nous avons obtenu un matériau, constitué de nitrure de bore, d'oxynitride spinelle et d'oxynitrides riches en azote, polytypes d'AlN. En fait, ce résultat prouve qu'à partir de AlN et de B_2O_3 la synthèse d'oxynitrides est possible, mais ne prouve pas que celle-ci est directe. En effet, la présence de nitrure de bore

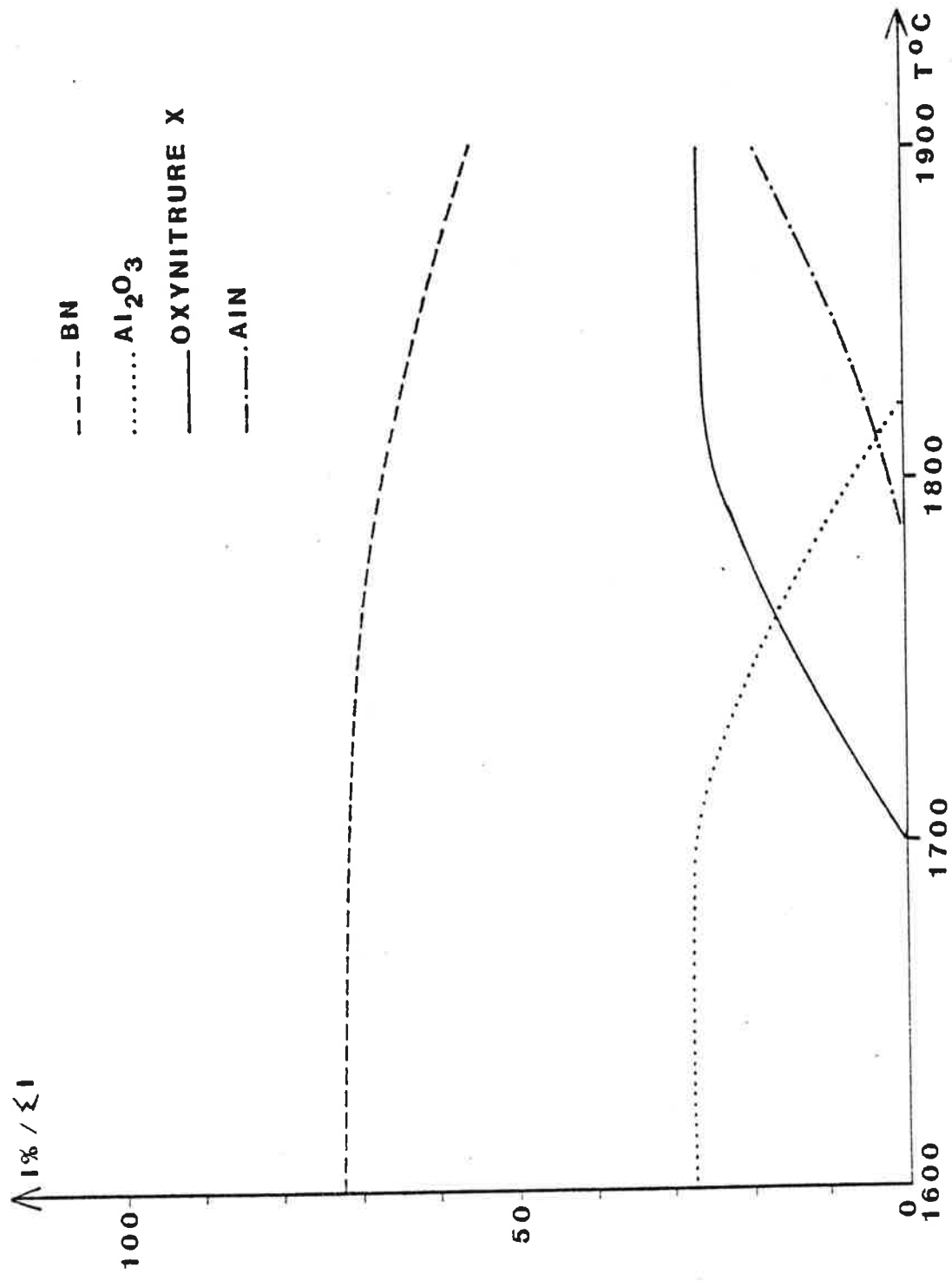
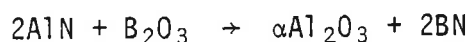


FIGURE 11 - Phases obtenues par frittage du mélange α Al₂O₃-BN70 (en moles) en fonction de la température

provient vraisemblablement d'une réaction entre AlN et B₂O₃ (réaction inverse de l'alumine sur le nitrure de bore). Cette réaction a une enthalpie libre négative à une température inférieure à 1200°C.

Afin de vérifier cette hypothèse, un mélange contenant 1,7 moles d'AlN pour une mole de B₂O₃ a été comprimé à chaud à 1530°C pendant dix minutes sous une pression de 32,5 MPa. Le choix de la température est tel que la phase oxynitrure ne puisse se former. L'atmosphère est un balayage d'argon, pour éviter toute éventuelle nitruration de B₂O₃. Dans ce cas, la pastille finale contient du nitrure de bore, décelé en infra-rouge, et un borate d'aluminium 9 Al₂O₃.2B₂O₃. Ce borate se forme dans le système αAl₂O₃-B₂O₃ (fig. 12), et est stable, d'après ce diagramme, jusqu'à 1950°C.

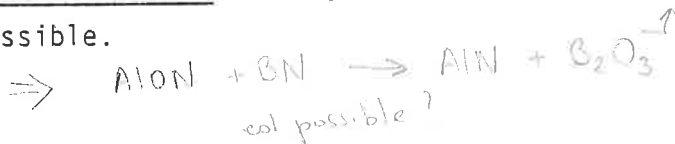
La réaction :



a donc eu lieu, l'alumine formée ayant réagi avec le B₂O₃ restant pour former la phase 9Al₂O₃.2B₂O₃.

L'échantillon précédent, porté à 1910°C, sous azote, pendant 2h, contient du nitrure de bore, de l'oxynitrure spinelle et des polytypes de AlN. Il est probable que le borate d'aluminium se soit décomposé en alumine et B₂O₃, selon le diagramme d'équilibre. L'alumine a alors réagi avec le nitrure de bore suivant les mêmes réactions que celles des mélanges αAl₂O₃-BN, c'est-à-dire formation de nitrure d'aluminium et d'oxynitrure spinelle ; AlN et le spinelle peuvent alors former des polytypes. On constate que la décomposition de ce borate est possible, en présence de BN, sous azote dès 1750°C. A cette température, BN, AlN et l'oxynitrure spinelle sont aussi formés.

L'ensemble de ces essais de réaction entre le nitrure d'aluminium et l'anhydride borique montre que la synthèse d'oxynitrure implique toujours la présence de nitrure d'aluminium et d'alumine. Une synthèse directe à partir d'AlN et de B₂O₃ n'est donc pas possible.



2-4 - Conclusions

L'alumine réagit avec le nitrure de bore à une température supérieure à 1700°C pour donner du nitrure d'aluminium et de l'anhydride borique. Le nitrure d'aluminium forme avec l'alumine (qui n'a pas réagi avec BN) des oxynitrides suivant le diagramme de phases AlN-αAl₂O₃. Une phase liquide se forme à haute température (≈ 1900°C) et donne au refroidissement de l'oxynitrure

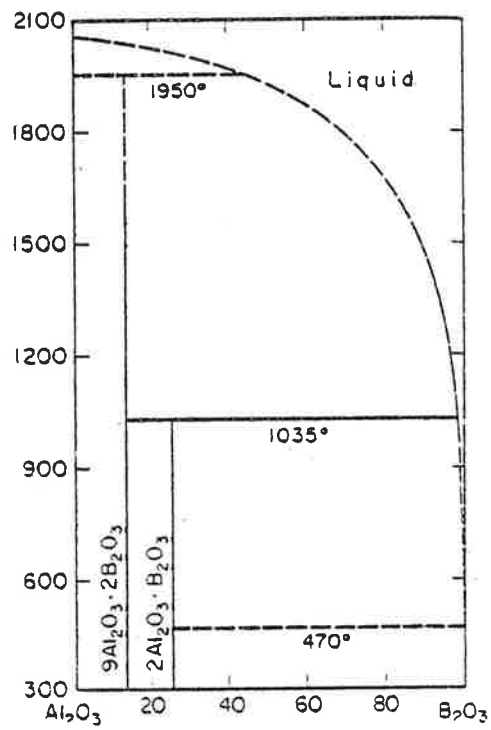
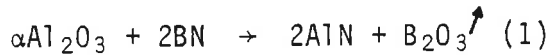


FIGURE 12 - Diagramme de phases $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$
(Phase Diagram for Ceramists-LEWIN et al. [27])

spinelle, de l'alumine et une phase vitreuse. L'origine de cette phase vitreuse peut également provenir de la présence de l'anhydride borique. Les échantillons obtenus sont très poreux et friables. La suite de cette étude a consisté à effectuer ces synthèses en compression à chaud, dans le but d'obtenir des échantillons denses.

3 - COMPRESSION A CHAUD DE MELANGES $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN

Nous avons appliqué la connaissance de la réaction entre l'alumine et le nitrure de bore, c'est-à-dire principalement les deux réactions :



et $\text{AlN} + \alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ oxynitrides X et X' (2), à la mise en forme de matériaux denses par compression à chaud, dans lesquels une phase oxynitride d'aluminium existe entre les grains d'alumine et de nitrure de bore. Afin d'optimiser le choix des conditions de fabrication de ces matériaux, il a fallu étudier l'influence des paramètres intervenant lors d'une compression à chaud : pression, température et durée de palier, atmosphère du four.

3-1 - Choix du programme de pression

Pour qu'une réaction soit possible entre le nitrure de bore et l'alumine, il faut que le dégagement gazeux d'anhydride borique (réaction 1) puisse avoir lieu. Il semble alors logique de ne pas appliquer de pression, pendant la montée en température et pendant un certain temps de palier, pour que la synthèse d'oxynitrides soit possible ; la pression n'est donc appliquée qu'en fin de manipulation, afin de densifier les produits de la réaction.

En effet, pour un mélange $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 50 - BN 50 % molaire, pour une même durée de palier (1h30) et pour une température de 1850°C, un échantillon pressé dès la montée en température ne contient que de l'alumine et du nitrure de bore, tandis que la pastille obtenue si l'on n'applique la pression qu'en fin de palier est le siège d'une réaction. Le programme de manipulation choisi est résumé par la figure 13.

3-2 - Influence de la composition du mélange initial

Des mélanges contenant de l'alumine et du nitrure de bore de 10 en 10 % molaire ont été portés à 1850°C (20°C/min), maintenus une heure sans pression et comprimés trente minutes sous $P = 30$ MPa, sous balayage d'azote (fig. 13), dans une matrice en graphite alésée à $\phi = 18$ mm.

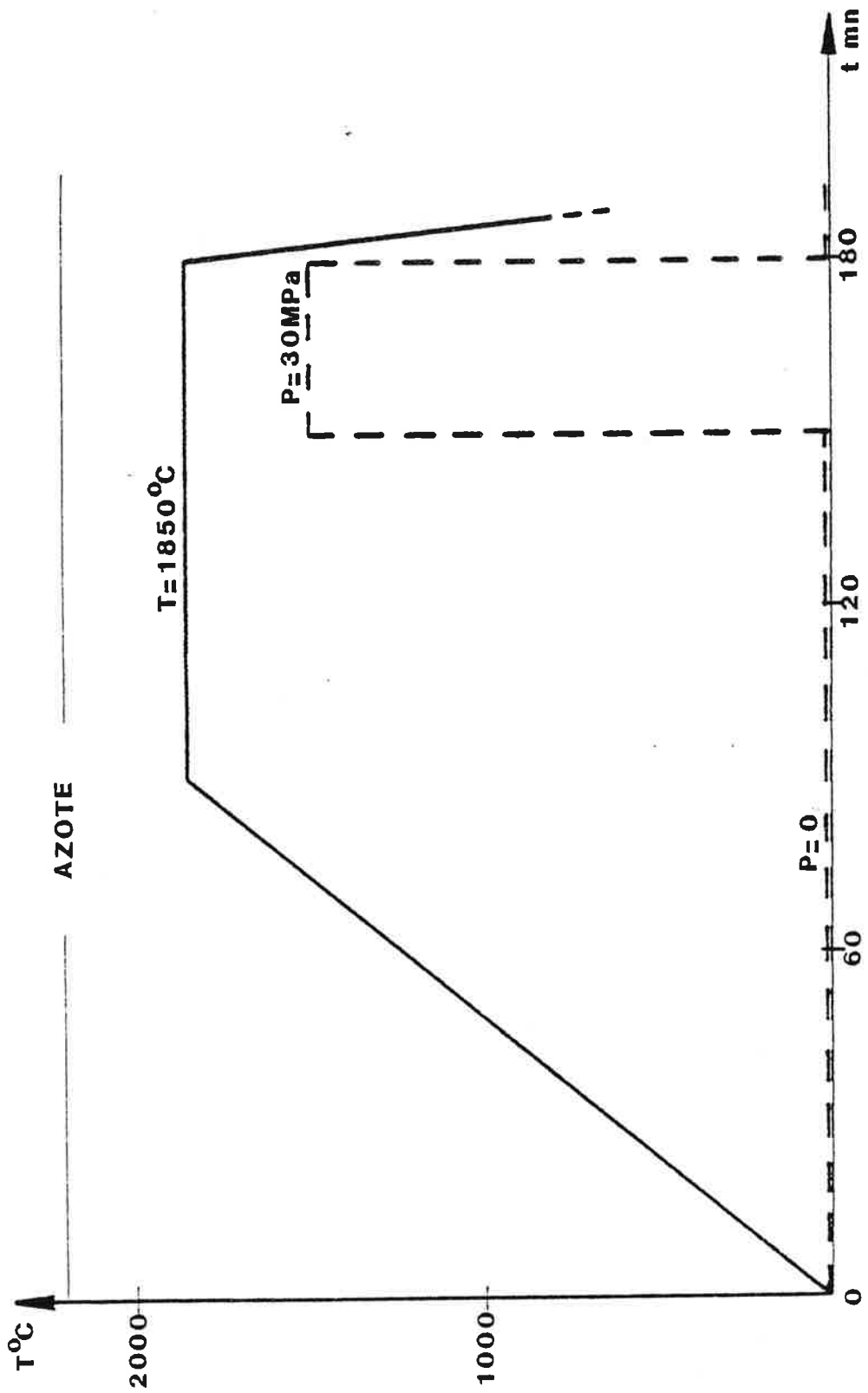
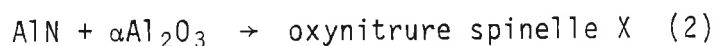
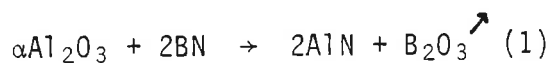


FIGURE 13 - Programme de manipulation pour la compression à chaud de mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

Les échantillons obtenus sont denses. La figure 14 représente les masses volumiques de ces frittés (0) en fonction des compositions initiales, et celles d'échantillons chauffés à 1700°C sous P = 32,5 MPa pendant trente minutes, pour lesquels il n'y a pas de réaction entre l'alumine et BN (+). Les résultats obtenus dans ces deux cas sont très proches. Si le mélange initial contient plus de 50 % molaire d' $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, la densité atteinte est supérieure à 90 % de la densité théorique du mélange. Nous voyons l'avantage de la compression à chaud, qui permet d'obtenir des échantillons denses, soit biphasés : alumine + nitrure de bore, soit triphasés avec de l'oxynitrure d'aluminium en supplément, alors qu'en frittage naturel, les échantillons étaient poreux.

Le programme de manipulation choisi nous permet d'espérer une réaction entre l'alumine et le nitrure de bore. L'analyse par diffraction X des deux faces de chaque pastille montre qu'une réaction a eu lieu, mais que les échantillons ne sont pas homogènes. Les faces inférieures repérées par rapport à la position de la pastille dans la matrice, contiennent du nitrure de bore, de l'alumine, et de l'oxynitrure d'aluminium spinelle X. Les faces supérieures présentent moins d'oxynitrure que les précédentes. Les échantillons ont donc été broyés afin d'effectuer une analyse moyenne de la pastille.

L'évolution des intensités relatives des pics en fonction de la composition initiale (fig. 15) montre qu'en compression à chaud, la réaction est possible, mais plus faible qu'en frittage naturel (cf. chap. III, § 2-1-1). Ainsi qu'il est logique de penser, elle s'effectue suivant les mêmes étapes qu'en frittage naturel :



Le nitrure d'aluminium, produit intermédiaire, est totalement consommé par l'alumine, car la première réaction est faible ; il n'apparaît donc pas, contrairement à certains mélanges riches en BN lors d'un frittage naturel.

Le maximum de réactivité correspond au mélange contenant 50 % molaire d'alumine.

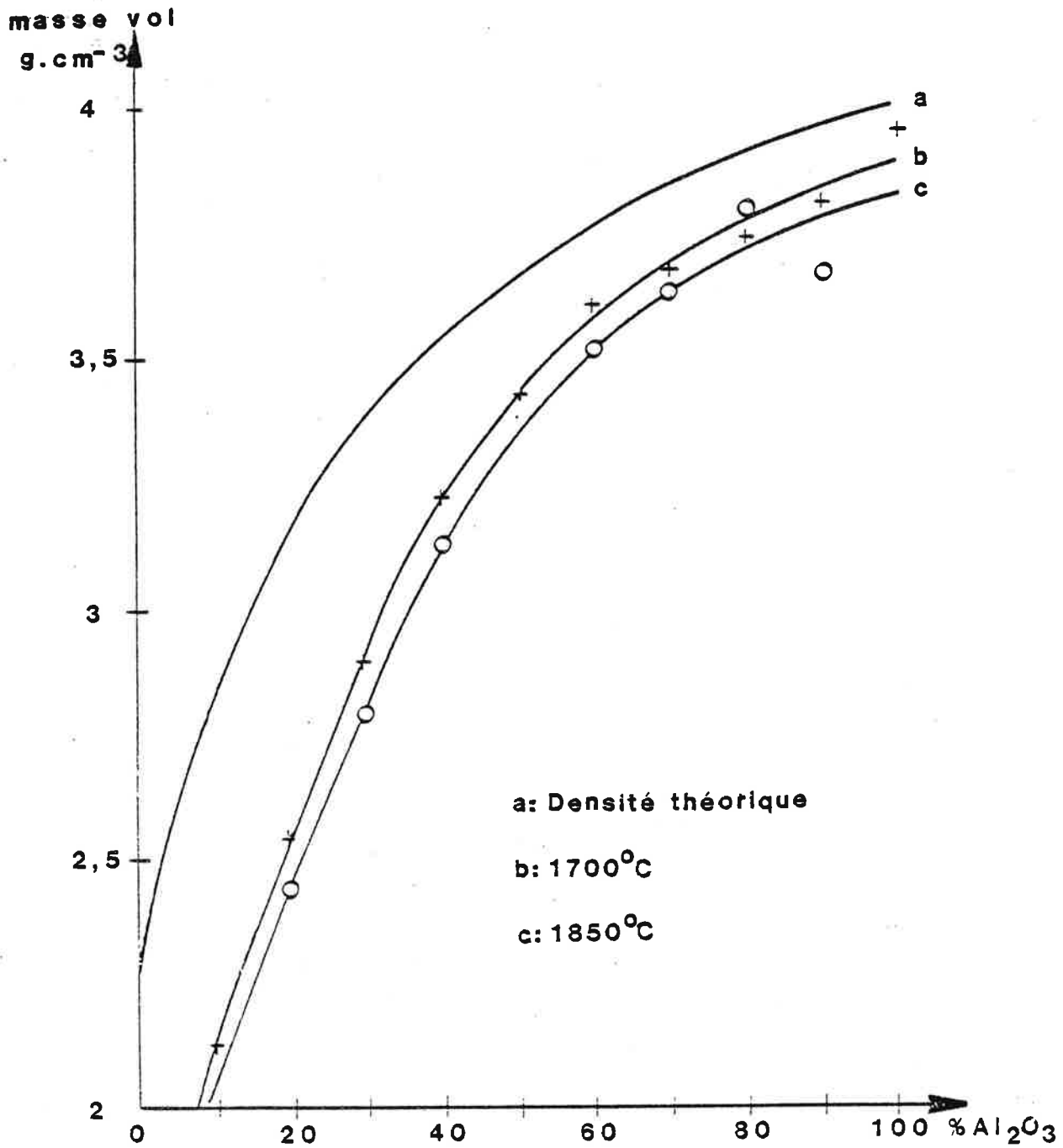


FIGURE 14 - Masses volumiques obtenues par compression à chaud de mélanges α Al₂O₃-BN en moles.

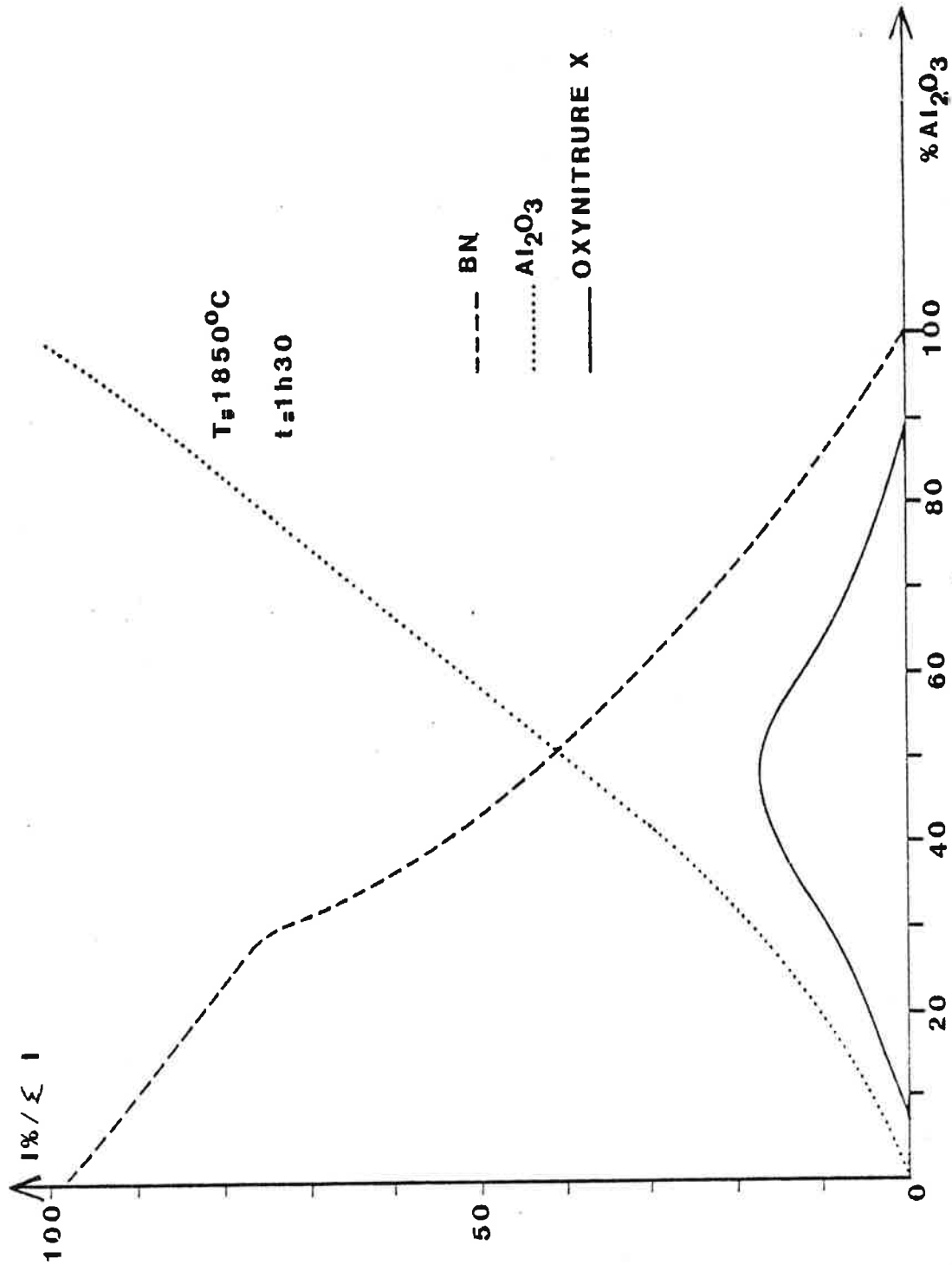


FIGURE 15 - Intensités relatives des pics principaux des phases obtenues par compression à chaud de mélanges $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ (en moles)

Le manque d'homogénéité des échantillons peut s'expliquer par la formation d'une phase liquide à la température de frittage (cf. chap. III, § 2-2-3). Pendant le palier, cette phase s'écoule par gravité vers le bas de la pastille. Au refroidissement, elle se transforme en alumine et oxynitride d'aluminium suivant le diagramme $AlN-\alpha Al_2O_3$. Ceci explique que l'on trouve une plus grande quantité d'oxynitride sur la face inférieure de la pastille que sur la face supérieure. (voir préparation des pastilles)

De plus, le refroidissement étant rapide, une partie de ce liquide peut donner une phase vitreuse que l'on peut déceler par une analyse aux rayons X à vitesse lente ($0,12^\circ/mn$).

La température de palier est donc un facteur important pour la réaction, en particulier pour la formation de cette phase liquide. Nous avons essayé d'obtenir des échantillons plus homogènes en les synthétisant à plus basse température.

3-3 - Influence de la température

Le mélange le plus réactif, αAl_2O_3 50-BN 50 % molaire, a été porté à différentes températures une heure sans pression, et trente minutes sous $P = 30$ MPa, sous balayage d'azote. Nous avons vu que la réaction débute vers $1700^\circ C$. En effet, à cette température, l'oxynitride est décelable (fig. 16). Jusqu'à $1800^\circ C$, la réaction est faible, et les échantillons homogènes.

Entre $1850^\circ C$ et $1900^\circ C$, le taux d'oxynitride chute, sans qu'il ne se sublime ou se décompose. En fait, la réaction est importante, une grande partie de l'alumine a réagi, mais la phase liquide, évoquée précédemment, se forme en grande quantité, et coule à travers la pastille, le piston inférieur est d'ailleurs "collé" à la matrice. On observe d'ailleurs une forte perte de masse (-30%) de l'échantillon, due à cette fusion. A cette température les autres mélanges subissent aussi des pertes de masse importantes ($> 10\%$) et contiennent également de faibles quantités d'oxynitride d'aluminium, décelable sur les faces inférieures des pastilles.

Du point de vue de la température, il faudra, pour synthétiser des polyphasés αAl_2O_3 -BN-oxynitride X, opérer à une température suffisamment élevée pour que la réaction alumine-nitride de bore ait lieu ($t > 1700^\circ C$), mais à une température inférieure à $1850^\circ C$, à partir de laquelle une phase liquide se forme et provoque une inhomogénéité de l'échantillon.

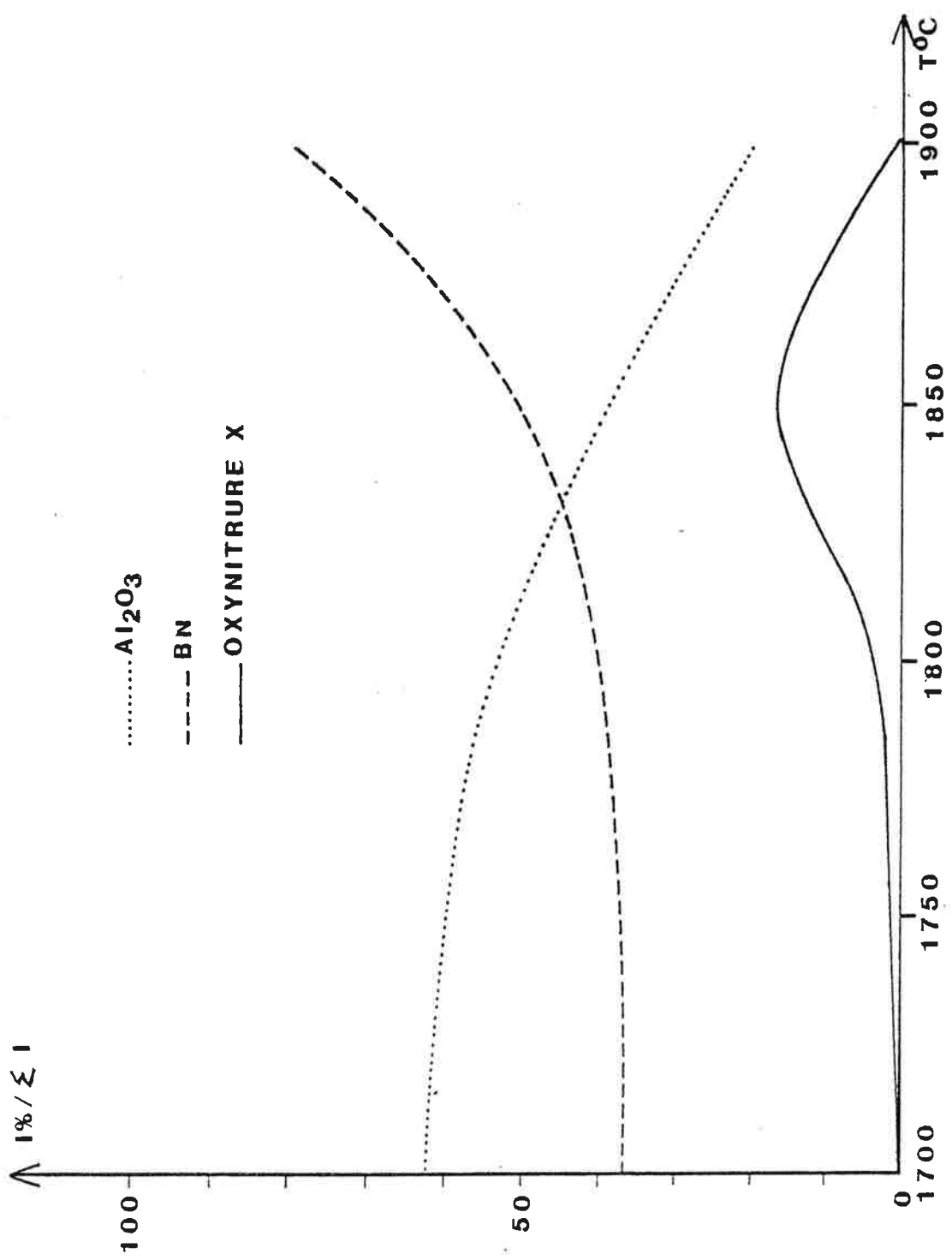


FIGURE 16 - Phases obtenues par compression à chaud du mélange α Al₂O₃50-BN50 (en moles) en fonction de la température

3-4 - Influence de la durée du palier

L'augmentation de la durée du palier permet d'obtenir une réaction plus avancée. Ainsi, dans le mélange $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 30-BN 70 % molaire fritté à 1800°C pendant 1h sans pression et 1/2h sous $P = 32,5$ MPa, les pics de l'oxynitride ne sont pas visibles sur les clichés X, alors qu'après un palier de 3 h1/2, ils deviennent décelables.

3-5 - Influence de l'atmosphère

Nous avons voulu voir si l'atmosphère de la presse à chaud avait une influence sur la réactivité du nitrure de bore sur l'alumine. Sous balayage d'argon, au lieu de l'azote habituel, le mélange contenant 60 % molaire de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ est fritté à 1820°C pendant 1h sans pression, puis 30 minutes sous $P = 30$ MPa ; la perte de masse est très importante (- 60 %), l'échantillon contient un peu d'oxynitride d'aluminium spinelle X et de nitrure d'aluminium. La première réaction a donc eu lieu, mais l'anhydride borique formé s'est vaporisé. Le nitrure d'aluminium formé est peu stable sous argon, c'est pourquoi la formation d'oxynitride est très faible. L'azote, stabilisant les produits de la réaction, est donc nécessaire à la synthèse de ces matériaux.

3-6 - Conclusions

La réaction alumine-nitrure de bore est possible en compression à chaud, suivant un programme particulier de pression et de température. Par cette méthode, nous avons réussi à densifier des mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN, en créant une troisième phase dans ces matériaux : l'oxynitride d'aluminium.

La réaction $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN faisant intervenir la réactivité de l'alumine sur le nitrure d'aluminium, il nous paraît intéressant de comparer les résultats obtenus dans ce paragraphe, à ceux obtenus en comprimant à chaud des mélanges $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

4 - COMPRESSION A CHAUD DE MELANGES $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN

4-1-Introduction

L'étude du système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN ayant fait appel aux réactions entre le nitrure d'aluminium et l'alumine, il est intéressant de connaître les phases formées dans le système $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Le diagramme de phases de Mc CAULEY (cf. Chap.III, § 2-2-2, fig. 10) [27] nous a appris l'existence de différents oxynitrides :

- les polytypes d'AlN, riches en azote, surstructures de la maille hexagonale würtzite du nitrure,
- l'oxynitrure spinelle γ ,
- l'oxynitrure quadratique δ , riche en alumine.

Ce système a été abordé par d'autres chercheurs dans le but, soit de synthétiser ces oxynitrides d'aluminium, plus précisément l'oxynitrure spinelle pur (cf. Chap. III, § 5), soit de favoriser le frittage du nitrure d'aluminium, tant en frittage naturel [28], qu'en compression à chaud [29], par ajout d'alumine ou oxydation superficielle du nitrure. Dans le cas de faibles ajouts, le frittage à haute température est favorisé par une phase liquide, qui, au refroidissement se transforme en polytypes. Les propriétés mécaniques de ces matériaux dépendent alors de ces polytypes et de l'oxynitrure spinelle γ formés aux joints de grains [30,31,32]. SAKAI [33] et KIEFFER, WRUSS et WILLER [34] ont étudié les phases et les propriétés des matériaux obtenus dans le système en compression à chaud. Ces derniers ont montré que la masse volumique, la microdureté, le coefficient de dilatation varient quasi linéairement en fonction de la composition du mélange initial, tandis que la conductivité thermique est peu modifiée et que la résistance à la flexion (100 à 200 MPa) passe par un minimum pour des mélanges équimolaires.

L'intérêt de tels matériaux provient de leur bonne résistance à l'oxydation par rapport à AlN pur.

Des essais de compression à chaud dans le système $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ont été effectués sous notre direction, dans le cadre d'un stage, par F. DELVOYE, élève de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (Limoges). Afin de comparer les résultats avec ceux obtenus pour les mélanges alumine-nitrure de bore, les compressions à chaud des mélanges d'alumine GUILINI et de nitrure d'aluminium STARCK, de 10 en 10 % molaire, ont été faites à 1850°C sous $P = 32,5$ MPa pendant 30 minutes, sous balayage d'azote.

4-2 - Etude cristallographique

Après décapage, les échantillons frittés sont analysés par diffraction X. Sur la figure 17, nous avons indiqué l'intensité relative des pics principaux des différentes phases obtenues en fonction de la composition initiale (pour $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ $d_{113} = 2,08$ Å, pour AlN $d_{100} = 2,695$ Å, pour l'oxynitrure γ $d_{311} = 2,39$ Å; pour les polytypes $d_{101} = 2,65$ Å). La compression à chaud provoquant une orientation des grains et une variation des intensités relatives par rapport à un produit non comprimé, nous avons pu prendre la raie principale de l'oxynitrure γ $d_{311} = 2,39$ Å,

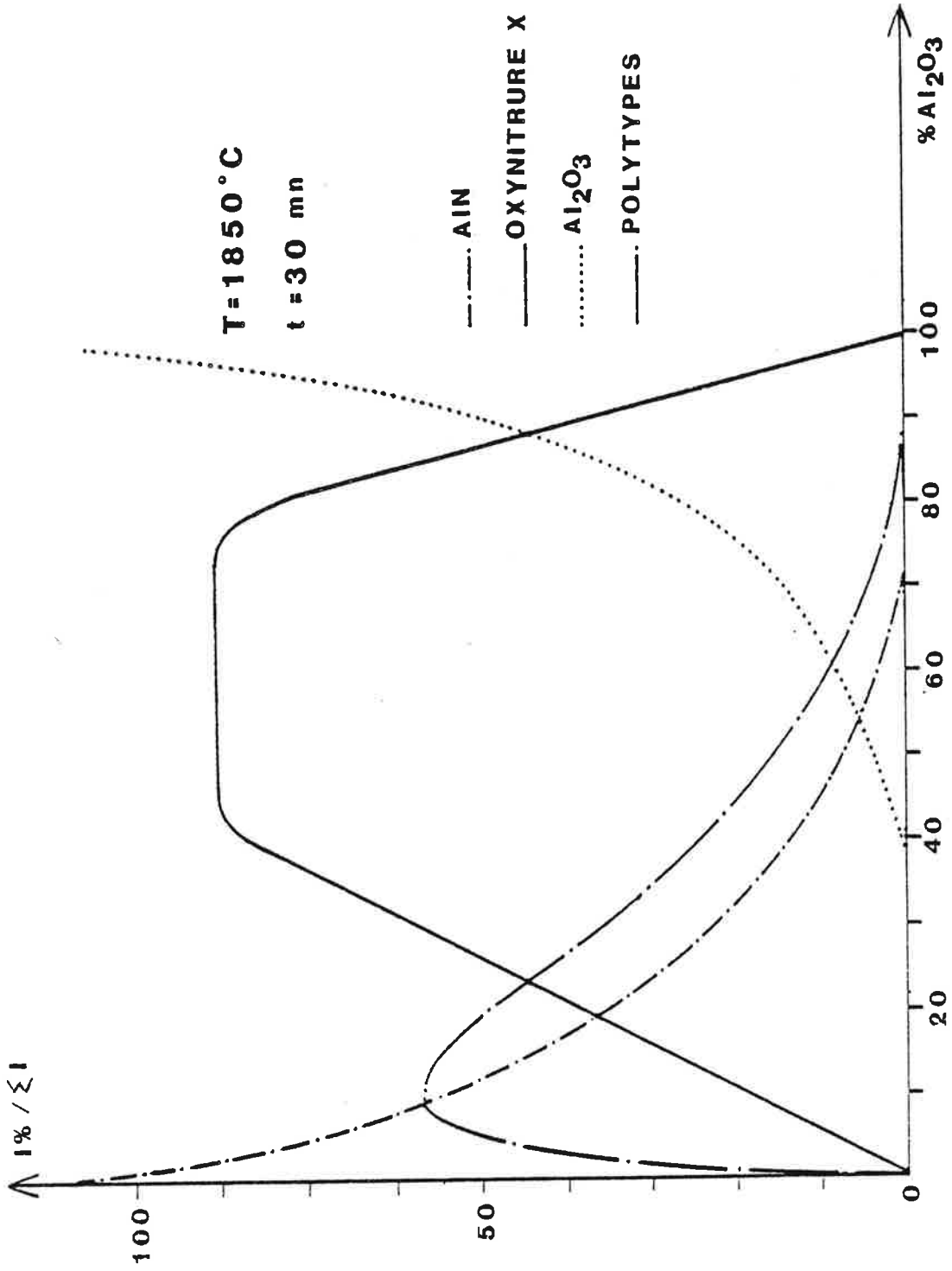


FIGURE 17 - Intensités relatives des pics principaux des phases obtenues par compression à chaud de mélanges AlN- α Al₂O₃ (en moles)

Le pic de l'alumine qui est très proche $d_{110} = 2,38 \text{ \AA}$ ayant une faible intensité, environ 2 % de la raie principale de celle-ci. Il faut toutefois noter que cette courbe ne nous donne que l'évolution des différentes phases suivant la composition initiale, et non des renseignements précis sur la proportion relative de ces phases.

- les polytypes de AlN, 21R ($\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$) et 27R ($\text{Al}_9\text{O}_3\text{N}_7$) existent à 1850°C entre les compositions 10 et 80 % molaire de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Ils sont difficilement différenciables, c'est pourquoi nous avons représenté une raie commune à ces deux produits. L'autre polytype 12H ($\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$), existant dans le diagramme ($t > 2050^\circ\text{C}$) n'est pas synthétisé à 1850°C.

- l'oxynitride spinelle γ existe à cette température pour toutes les compositions initiales ; cette phase est pratiquement la seule entre 60 et 70 % molaire d'alumine, ce qui confirme les travaux de Mc CAULEY [27] et SAKAI [33]. Le paramètre de la maille spinelle est de l'ordre de 7,95 Å quelque soit la composition du mélange initial.

- l'oxynitride quadratique δ n'a pas été fabriqué à 1850°C, dans la zone riche en alumine, mais une phase vitreuse est décelable pour le mélange $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 90-AlN 10 % molaire, ce qui confirme la formation d'une phase liquide pour cette composition.

- l'alumine a totalement disparu après frittage si sa teneur dans le mélange est inférieure à 50 % ; de même AlN disparaît si la composition de départ en contient moins de 60 %.

Les phases obtenues à 1850°C correspondent à celles du diagramme de Mc CAULEY. A la suite de cette série à 1850°C, nous avons étudié des compositions stoechiométriques proposées pour l'oxynitride spinelle γ .

Nous avons étudié les compositions 66,6 mol.% d' Al_2O_3 (soit 1 AlN-2 Al_2O_3) proposée par SAKAI [33] comme composition de l'oxynitride pur obtenu par compression à chaud, et 64,3 mol.% d' Al_2O_3 (soit 5 AlN-9 Al_2O_3) proposée par Mc CAULEY [35] en frittage naturel.

Ces deux compositions ont été frittées à 1800°C, pendant 30 minutes, sous une pression $P = 32,5 \text{ MPa}$, sous N_2 . Nous obtenons les résultats suivants :

- pour la composition 66,6 mol.% d' Al_2O_3 , la phase oxynitride γ est prépondérante, seule subsiste l'alumine en très faible quantité.

- pour la composition 64,3 mol.% d' Al_2O_3 , la phase oxynitride γ est prépondérante, mais l'alumine et l' AlN existent en faible quantité. La réaction n'est donc pas complète. Aussi nous avons augmenté la température et la durée de palier pour cette composition :

$$T_{\text{pal}} = 1850^\circ\text{C} ; t_{\text{pal}} = 3\text{h} \text{ (2h sous 8 MPa, 1h sous 32,5 MPa)}.$$

L'échantillon obtenu est pratiquement de l'oxynitride γ pur : il subsiste en très faible quantité de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ et de l' AlN . Il semble que la composition $5\text{AlN}.9\text{Al}_2\text{O}_3$ soit celle que l'on puisse obtenir la plus pure en compression à chaud. Mais cette méthode n'est pas la plus adéquate pour obtenir l'oxynitride densifié pur. En effet, la synthèse de la maille spinelle s'accompagne d'une augmentation de volume par rapport au mélange initial, car la masse volumique du spinelle ($\rho = 3,69 \text{ g/cm}^3$ pour $a = 7,95 \text{ \AA}$ et la composition $5\text{AlN}.9\text{Al}_2\text{O}_3$) est inférieure à celle du mélange correspondant ($\rho = 3,728 \text{ g/cm}^3$, avec $\rho_{\text{AlN}} = 3,261 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,987 \text{ g/cm}^3$). La pression contrarie donc la synthèse de cette phase, ce qui justifie le programme de pression employé (2h sous 8 MPa, 1h sous 32,5 MPa).

4-3 - Masses volumiques

La masse volumique apparente des produits frittés est déterminée à partir de la poussée exercée dans l'eau (cf. chap. I, § 1-4).

Les valeurs pour chaque échantillon sont reportées à la figure 18. La masse volumique des échantillons augmente pratiquement de façon linéaire avec la teneur en Al_2O_3 .

Dans la zone où la phase oxynitride γ est prépondérante (60 à 70 mol.% d' Al_2O_3) la densité de l'échantillon est inférieure à la densité théorique du mélange, ceci est en accord avec la littérature [34] et, avec la remarque du paragraphe précédent.

Pour les essais à 1800°C et une durée de palier de 30 mn, les masses volumiques sont :

pour 66,6 mol.% d' Al_2O_3	$\rho = 3,67 \text{ g cm}^{-3}$
64,3 mol.% d' Al_2O_3	$\rho = 3,69 \text{ g cm}^{-3}$

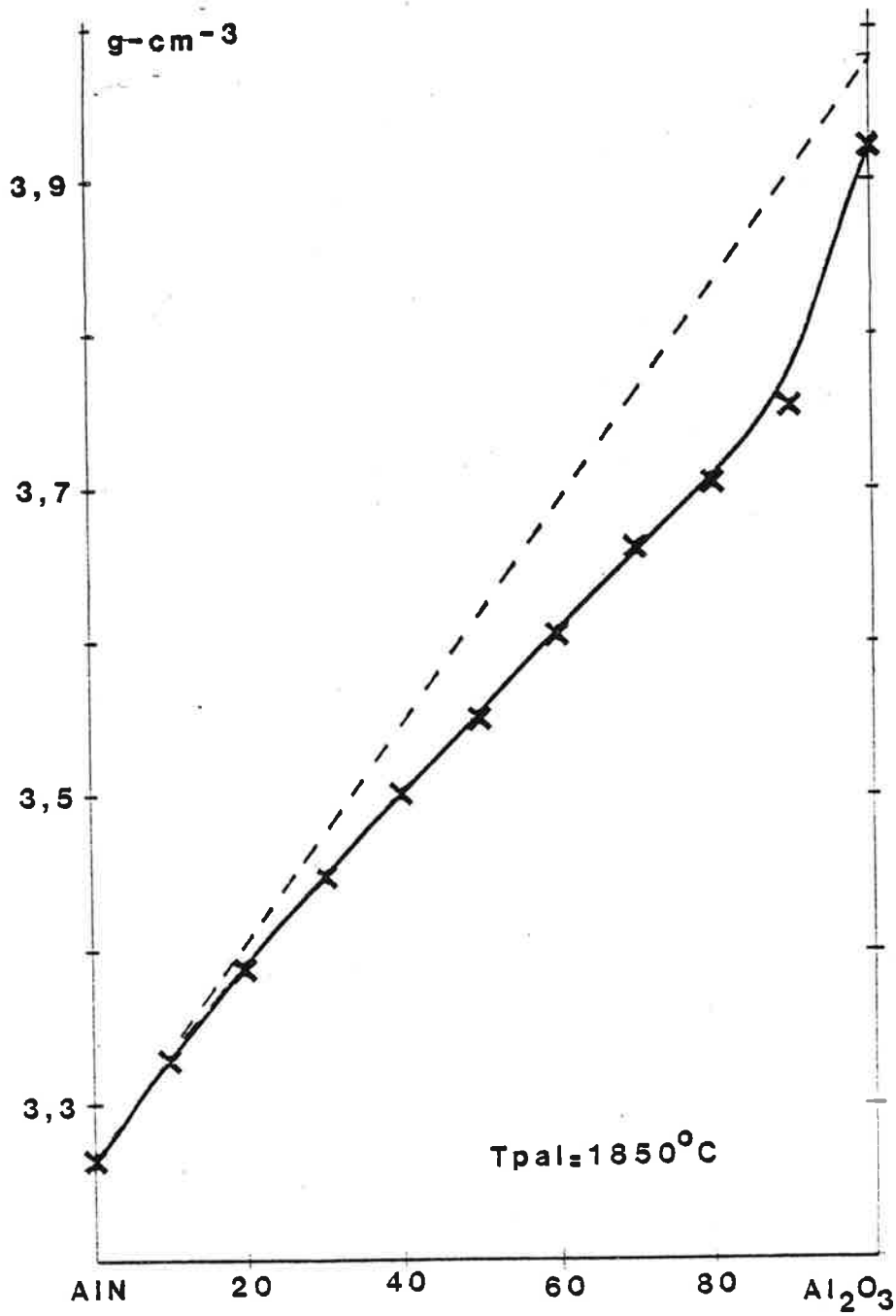


FIGURE 18 - Masses volumiques des mélanges $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

Si l'on augmente la température et la durée de palier ($T_{\text{pal}} = 1850^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{pal}} = 3\text{h}$).
pour 64,3 mol.% d' Al_2O_3 $\rho = 3,65 \text{ g.cm}^{-3}$

D'autre part, la mesure des masses volumiques nous permet d'affirmer que nous avons atteint pratiquement la densité théorique pour les produits purs :

$$\begin{array}{ll} d_{\text{th}} (\text{AlN}) = 3,26, & d_{\text{obtenue}} = 3,26, \text{ soit } 100 \% \text{ de la densité} \\ & \text{théorique} \\ d_{\text{th}} (\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,98 & d_{\text{obtenue}} = 3,92, \text{ soit } 98,5 \% \text{ de la densité} \\ & \text{théorique} \end{array}$$

La bonne densification d'AlN est due aux impuretés d'oxygène de la poudre de départ.

4-4 - Microdureté Vickers

Pour caractériser la dureté pratique des pièces frittées (de diamètre 12 mm environ après décapage) (cf. chap. I, § 3-1) nous mesurons leur microdureté Vickers sous charge de 1 kgf. Dix mesures sont faites par échantillon étudié et les valeurs moyennes obtenues s'alignent sur une courbe monotone et croissante avec la teneur en alumine (fig. 19).

Ces résultats de microdureté sont pratiquement identiques à ceux obtenus par WRUSS [34], nous obtenons toutefois une dureté plus importante pour les faibles pourcentages en alumine (100 à 200 kgf/mm² en plus). Mc CAULEY donne 1850 Knoop (100 g) [35b].

4-5 - Modules élastiques

Les modules élastiques de l'oxynitride mesurés sont ceux du mélange $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 64,3 - AlN 35,7 % molaire fritté à 1850°C pendant 1h sous une pression de 8 MPa, puis 30 minutes sous $P = 30 \text{ MPa}$, sous balayage d'azote.

Ces essais ont été effectués à l'E.N.S.C.I. à Limoges sous la direction du Professeur Ph. BOCH. Les mesures ont été faites par méthode d'échos ultra-sonores, en travaillant à des fréquences comprises entre 6 et 15 MHz. La vitesse des ondes longitudinales est $V_L = 1100 \pm 50 \text{ m/s}$, celle des ondes transversales $V_T = 5860 \pm 30 \text{ m/s}$. Les valeurs des modules d'Young, de cisaillement et

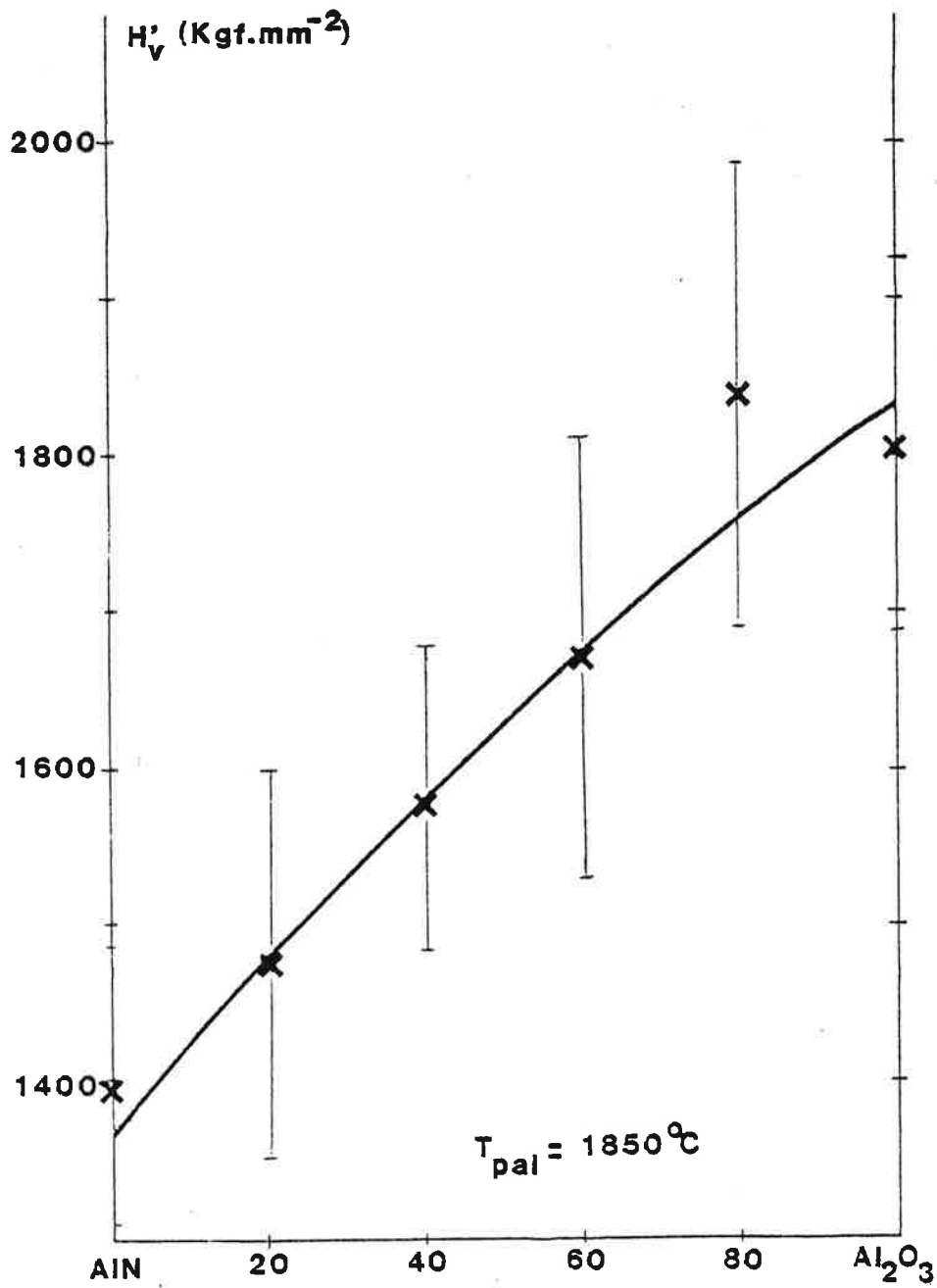


FIGURE 19 - Microduretés Vickers de mélanges $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (charge = 1 kgp)

du coefficient de Poisson, calculés selon ces essais, sont :

$$E \approx 330 \text{ GPa}$$

$$G \approx 127 \text{ GPa}$$

$$\nu \approx 0,3$$

Ces modules peuvent être comparés à ceux obtenus pour le nitrure d'aluminium pur comprimé à chaud [36] : $E = 315 \text{ GPa}$, $G = 126,5 \text{ GPa}$, $\nu = 0,245$. Ces résultats montrent que du point de vue des modules élastiques, l'oxynitrure d'aluminium γ (AlON) est comparable avec le nitrure d'aluminium.

4-6 - Conclusions

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les phases obtenues par compression à chaud de mélanges d'alumine α et de nitrure d'aluminium AlN .

Pour des mélanges initiaux riches en AlN , nous avons constaté la présence de deux phases polytypes d' AlN 21R et 27R, difficilement discernables.

Pour des compositions initiales comprises entre 60 et 70 mol.% d' Al_2O_3 , la phase oxynitrure γ est prépondérante. Nous avons donc étudié particulièrement cette zone du diagramme $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ afin d'obtenir un échantillon monophasé d'oxynitrure γ . Nous avons fait varier la température et la durée du palier de frittage car ce sont des facteurs importants pour la réaction. Ainsi pour une composition initiale contenant 64,3 % molaire d'alumine, à la température de 1850°C et un palier de 3 heures, nous obtenons un échantillon pratiquement monophasé d'oxynitrure γ (traces d'alumine et de nitrure d'aluminium).

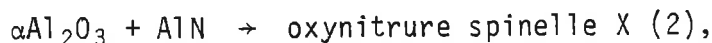
Cet oxynitrure peut être obtenu par compression à chaud avec une bonne densité ($> 99\%$), et ses modules élastiques sont comparables avec ceux du nitrure d'aluminium.

Dans la dernière partie de ce chapitre, consacré à l'étude des réactions entre l'alumine et le nitrure de bore, nous allons comparer l'oxynitrure spinelle obtenu à partir d' AlN (γ), à celui que nous avons obtenu au départ de $\text{BN}(X)$ par l'intermédiaire d'une réaction formant du nitrure d'aluminium.

5 - COMPARAISON DES OXYNITRURES D'ALUMINIUM FORMES AU DEPART DE BN(X) et de AlN(γ)

5-1 - Introduction

Dans l'étude concernant la réactivité de l'alumine sur le nitrure de bore, nous avons mis en évidence la formation d'oxynitrure d'aluminium spinelle analogue à celui formé par réaction du nitrure d'aluminium sur l'alumine. En considérant les deux réactions :



il semblerait que les oxynitrures X formés à partir de BN, et γ formés à partir de AlN, soient identiques. En effet, dans le cas du nitrure de bore, la réaction (1) fournit du nitrure d'aluminium qui réagit ensuite avec l'alumine, la réaction suivante étant une réaction du système AlN- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Néanmoins, nous pouvons nous demander si les deux oxynitrures ont les mêmes compositions limites, car :

1) le nitrure d'aluminium, formé par la réaction (1), est plus réactif qu'une poudre commerciale, car il est synthétisé in situ à haute température ($t > 1700^\circ\text{C}$) ; ce produit peut peut-être entraîner la formation d'un oxynitrure plus riche en azote que dans le cas d'une synthèse à partir d'un nitrure d'aluminium commercial.

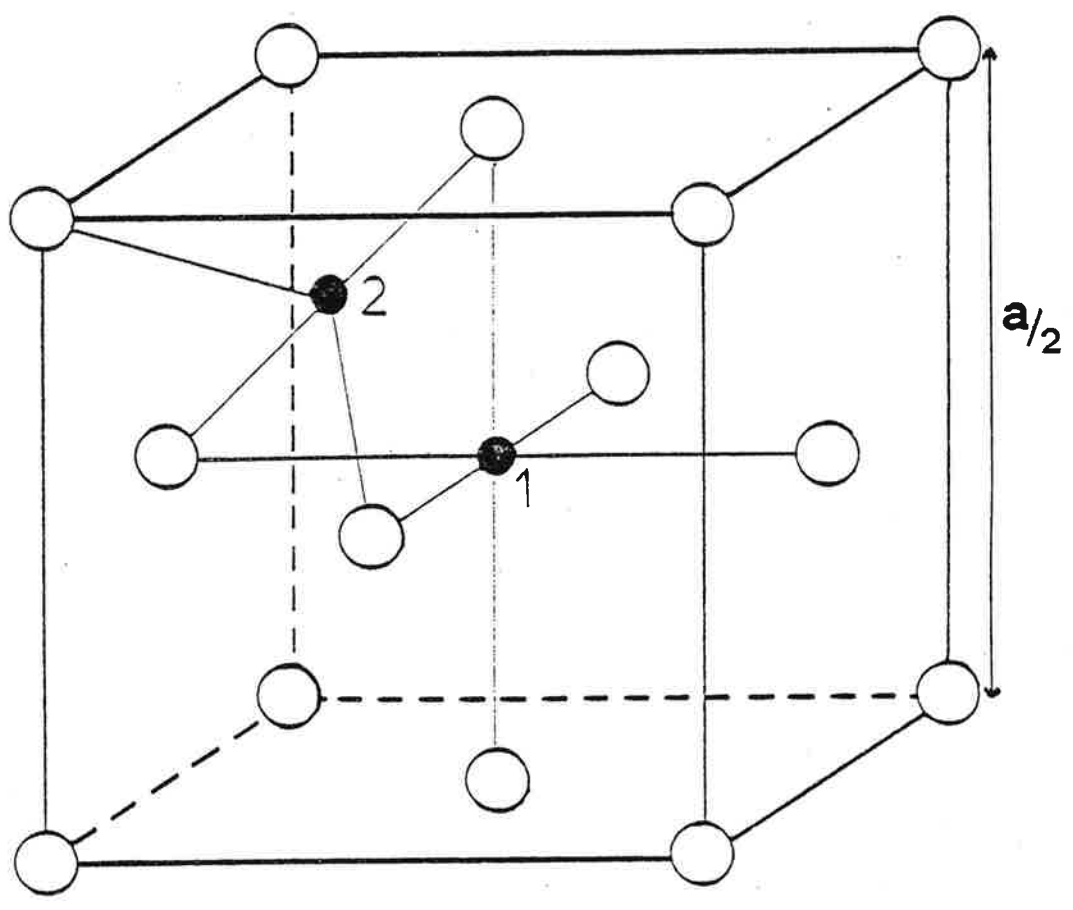
2) le nitrure de bore, présent au moment de la synthèse de l'oxynitrure (réaction (2)), peut participer à l'élaboration d'une solution solide avec cet oxynitrure, qui contiendrait alors du bore en insertion ou en substitution de l'aluminium.

5-1-1 - Structure de l'oxynitrure spinelle γ

La figure 20 schématise une pseudomaille spinelle, c'est-à-dire 1/8 de la maille spinelle proprement dite et permet de définir la position des sites tétra et octaédriques de cette structure.

L'oxynitrure spinelle γ a une structure dérivée de celle de l'alumine γ dans laquelle une partie des atomes d'oxygène du réseau cubique faces centrées est remplacée par des atomes d'azote (x). Cette substitution implique :

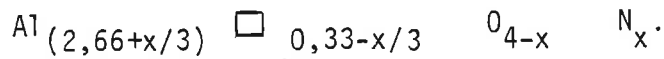
- une augmentation de la taille de la maille cubique, en fonction de cette substitution, car le rayon de l'ion azote ($r_{\text{N}^{3-}} = 1,71 \text{ \AA}$) est supérieur à celui de l'oxygène ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$).



- Réseau c.f.c OXYGENE ou AZOTE
- 1 Site octaédrique ALUMINIUM
- 2 Site tétraédrique

FIGURE 20 - Pseudomaille spinelle

- une insertion d'atomes d'aluminium $\frac{x}{3}$ dans les sites tétraédriques et octaédriques de la structure, compensant l'excès de charges négatives dû à cette substitution x sachant qu'on écrit l'alumine $Al_{2,66}O_{3,33}$. Il en ressort que la formule de l'oxynitride spinelle γ peut alors s'écrire :



L'oxynitride spinelle γ saturé en azote, correspondant à la formule limite Al_3O_3N (50 % molaire d'AlN) n'a pas été synthétisé. Dans cet oxynitride, l'aluminium occuperait la totalité des 16 sites octaédriques possibles par maille spinelle (sur les 32 sites octaédriques de cette maille), et des 8 sites tétraédriques (sur les 64 sites tétraédriques).

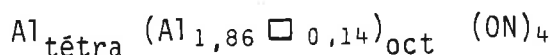
5-1-2 - Domaine d'existence et paramètres de maille de l'oxynitride spinelle γ

Le degré de substitution de l'oxynitride γ varie suivant les conditions de synthèse (composition des mélanges initiaux, température). Le tableau 12 regroupe les données de la littérature.

Auteurs	Ref	T°C	Formules limites	paramètres limites	teneur en AlN % molaire
LEJUS	25	1700	$Al_{2,75}O_{3,76}N_{0,24}$ à $Al_{2,85}O_{3,44}N_{0,56}$	7,927 à 7,95	16 à 33
KIEFFER	34	1800 à 1900		7,935 à 7,955	
Mc CAULEY	27	1700	$Al_{2,81}O_{3,56}N_{0,44}$ à $Al_{2,91}O_{3,27}N_{0,73}$		27 à 40
Mc CAULEY	35	1975	$Al_{2,83}O_{3,50}N_{0,50}$ à $Al_{2,89}O_{3,33}N_{0,67}$	7,938 à 7,951	30 à 37,5
SAKAI	33	>1700		7,923 à 7,955	
VILLECHENOUX	39 40	1800 à 1970	$Al_{2,80}O_{3,58}N_{0,42}$ à $Al_{2,90}O_{3,30}N_{0,70}$		26 à 39

TABLEAU 12 - Domaine d'existence et paramètres de maille de l'oxynitride spinelle γ

Dans les oxynitrides synthétisés à partir de mélanges $AlN-\alpha Al_2O_3$, les ions aluminium occupent à la fois des sites octaédriques et tétraédriques de la structure. Néanmoins, l'aluminium a tendance à occuper la totalité des sites tétraédriques, avant les sites octaédriques, dans les oxynitrides riches en azote, conservant ainsi la coordinance 4 qu'ils possèdent dans la structure würtzite d' AlN . VILLECHENOUX [39-40] a réalisé un affinement en diffraction neutronique de la structure d'un spinelle de formule : $Al_{2,86} O_{3,43} N_{0,57}$ synthétisé par frittage naturel [38], riche en azote, de paramètre $a = 7,955 \text{ \AA}$. Cette étude montre que l'aluminium occupe entièrement les sites tétraédriques disponibles dans la maille, soit :



5-1-3 - Possibilité d'insertion de bore dans la maille spinelle

Dans quelques composés du bore, comme les boranes (B_2H_6) ou certains borates (borax $Na_2 B_4O_7$) le bore a une configuration tétraédrique (hybridation sp^3) [41-42]. Il est donc possible que cet atome s'insère dans les sites tétraédriques de la structure spinelle. La distance séparant le bore et l'oxygène (on calcule $d = 1,72 \text{ \AA}$ pour $a = 7,95 \text{ \AA}$) est compatible avec les rayons ioniques des espèces ($r_{B^{3+}} = 0,25 \text{ \AA}$, $r_{N^{3-}} = 1,71 \text{ \AA}$, $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) si l'on fait l'hypothèse d'une structure à caractère ionique marqué.

Etant donné les possibilités d'obtenir par réaction αAl_2O_3-BN un oxynitride contenant davantage d'azote et/ou de bore, nous avons essayé de déterminer la composition des oxynitrides spinelles ainsi fabriqués, en les dosant par voie chimique.

5-2 - Purification et dosage de l'oxynitride spinelle X

Afin d'effectuer des dosages de l'oxynitride spinelle X obtenu à partir de mélanges d'alumine et de nitrure de bore, il faut tout d'abord le séparer des autres phases existant après frittage (cf. chap. III, § 2-1, fig. 9). Nous avons choisi un mélange pour lequel toute l'alumine a disparu, celle-ci n'étant pas éliminable par voie chimique : le mélange initial αAl_2O_3 30-BN 70 % contient, après traitement thermique à $1900^\circ C$ de l'oxynitride spinelle X, du nitrure d'aluminium et du nitrure de bore.

5-2-1 - Purification du mélange obtenu après frittage : $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{30-BN70}$

Le nitrure d'aluminium a été éliminé par ébullition dans de la soude normale pendant 3 heures. La poudre, rincée à l'eau distillée et à l'alcool méthylique, est séchée sous vide. Elle contient alors de l'oxynitrure X et du nitrure de bore. Celui-ci étant difficilement attaquable (la lessive de soude ne permet d'en éliminer qu'une faible partie), nous avons séparé les deux phases par décantation dans un liquide ayant une densité intermédiaire. Dans le tétra-bromoéthane ($d = 2,96$) le nitrure de bore flotte ($d = 2,27$), tandis que l'oxynitrure, plus lourd ($d \approx 3,69$) décante et peut ainsi être recueilli. Malheureusement, la séparation n'est pas totale, l'oxynitrure n'est donc pas entièrement purifié. Une analyse aux rayons X, à vitesse lente ($0,12^\circ/\text{mn}$) montre qu'il contient encore du nitrure de bore, mais aussi un dôme en début de spectre correspondant à une phase vitreuse. Ces impuretés rendent impossible le dosage précis de la phase spinelle. Néanmoins, il est souhaitable d'avoir une connaissance approchée de la composition du mélange X + BN ; nous avons donc, dans un premier temps, déterminé approximativement le taux de BN restant dans l'oxynitrure X.

5-2-2 - Dosage de BN dans l'oxynitrure X

Pour doser le nitrure de bore restant dans le spinelle X, nous avons utilisé une méthode radiocristallographique (cf. chap. I, § 1-3-3). Les structures cristallographiques des oxynitrides X et γ étant très voisines, on peut considérer que pour une même quantité de BN, mélangée avec soit du X, soit du γ , les rapports d'intensités des pics principaux (de BN et de l'oxynitrure) seront identiques. Nous avons donc tracé une courbe d'étalonnage, représentant le rapport des intensités des pics principaux de BN ($d_{002} = 3,33 \text{ \AA}$) et de γ ($d_{311} = 2,39 \text{ \AA}$), en fonction du rapport des masses de BN et de γ , dans des mélanges fabriqués à partir de γ . Chaque point est le rapport obtenu en effectuant cinq clichés X d'un même mélange. La forte texturation de BN (cf. chap. I, § 1-2) entraîne que cette courbe n'est pas une droite, mais une parabole d'équation $y = 6 \times 10^{1,423}$ (fig. 21).

Cette courbe d'étalonnage nous permet de situer le taux de nitrure de bore dans le mélange entre 17,8 et 19,3 % en poids, ceci sans tenir compte de la phase vitreuse dont on ne peut pas déterminer la quantité.

5-2-3 - Dosages du bore et de l'aluminium dans l'oxynitrure X

Malgré les incertitudes notées plus haut, nous avons cherché à savoir s'il existe une grande différence dans ces mélanges, entre le bore total et le

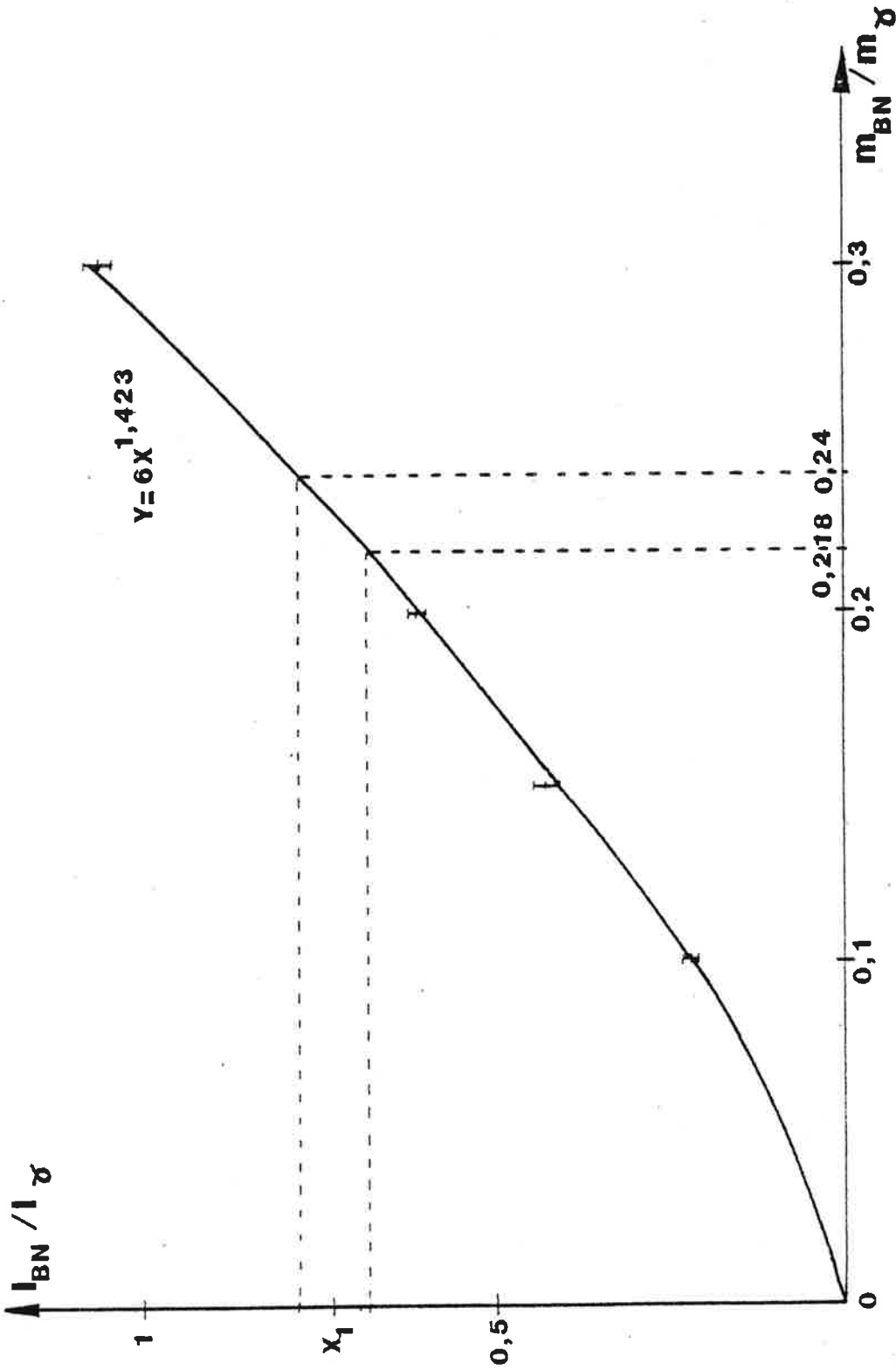


FIGURE 21 - Dosage de BN par diffraction X

bore dû au nitrure de bore résiduel, dont nous avons calculé la quantité au paragraphe précédent, soit 7 à 8 % de bore en considérant que le nitrure de bore contient 43 % de bore. Un dosage du bore total (cf. chap. I, § 1-1-1) dans ce mélange donne des valeurs comprises entre 9,0 et 9,1 % en poids. La différence est très faible et, étant donnée l'erreur faite sur le dosage de BN, nous ne pouvons assurément pas l'assimiler à une quantité de bore insérée dans le spinelle.

L'aluminium a été dosé dans le même mélange après oxydation totale ($T > 1400^{\circ}\text{C}$) et pesée de l'alumine formée (cf. chap. I, § 1-1-3). En tenant compte de la quantité de nitrure de bore du mélange, le taux d'aluminium dans le spinelle serait compris entre 49,9 et 50,8 % en poids. Ces valeurs sont trop faibles pour évaluer le degré de substitution du spinelle calculé à partir des règles d'électroneutralité. L'erreur sur ce dosage provient de l'erreur d'évaluation de la quantité de nitrure de bore dans le mélange, ainsi que celle de la phase amorphe.

Les dosages chimiques ne permettent donc pas de différencier les oxynitrides χ et γ , et ne semblent pas appuyer l'hypothèse de la présence de bore dans la structure spinelle. Nous avons donc essayé de comparer ces oxynitrides par des méthodes physiques.

5-3 - Paramètres de maille des oxynitrides χ

A partir des clichés de diffraction X des mélanges frittés à 1900°C , nous avons calculé les paramètres de la maille spinelle de l'oxynitride χ synthétisé (tableau 13).

Composition du mélange initial % molaire 1900°C 2h30	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_330$ BN70	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_340$ BN60	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_350$ BN50	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_360$ BN40	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_370$ BN30	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_380$ BN20
paramètre de maille du spinelle χ (Å)	7,951	7,952	7,942	7,933	7,937	7,938

TABLEAU 13 - Paramètres de maille du spinelle χ en fonction des compositions initiales des mélanges BN- Al_2O_3

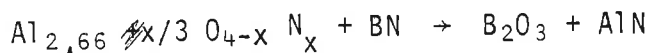
Les valeurs trouvées correspondent à celles données par les différents auteurs (cf. Chap. III, § 5-1-2). L'augmentation de la teneur en BN fait croître la substitution en azote, donc le paramètre de maille. La substitution de l'oxygène par l'azote n'est donc pas plus importante dans les oxynitrures obtenues à partir de BN que dans ceux obtenus à partir de AlN.

5-4 - Analyse par spectroscopie Infra-Rouge (fig. 22)

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge du spinelle X partiellement purifié ne permet pas de noter de différence avec un oxynitrure γ . Dans la zone où le spinelle absorbe (entre 1000 et 500 cm^{-1}), le spectre X est une superposition de celui d'un oxynitrure γ et d'une raie d'absorption du nitrure de bore (825 cm^{-1}). Aucune raie nouvelle, due à d'autres liaisons que celles existant dans un spinelle γ n'apparaît.

5-5 - Thermolyse des oxynitrures γ et X

L'oxynitrure γ ne se décompose pas à haute température et se sublime totalement sous vide à 1950°C. Par contre l'oxynitrure X, contenant du nitrure de bore en impureté, se décompose à 1930°C en nitrure d'aluminium, et polytypes d'AlN. Cette décomposition est en fait due à la présence de BN qui réagit avec l'oxynitrure, selon une réaction du type :



contradiction

Le nitrure d'aluminium réagit avec l'oxynitrure restant pour former les polytypes. Nous avons établi cette conclusion soit en portant à cette même température un mélange d'oxynitrure d'aluminium γ et de nitrure de bore, soit en effectuant le frittage d'un mélange alumine + BN à plus haute température (1930°C) pour lequel nous avons simultanément présents du BN résiduel et de l'oxynitrure spinelle nouvellement formé. Ces deux exemples nous conduisent aux résultats signalés précédemment. Des mélanges d'un oxynitrure d'aluminium, se situant dans le milieu du domaine d'homogénéité de cette phase, et de nitrure de bore, ont été frittés à différentes températures supérieures à 1750°C pendant 11h, pour essayer de former une solution solide entre γ et BN. Même à cette température, le nitrure de bore décompose l'oxynitrure. Il est donc peu probable que le nitrure de bore s'insère dans la structure spinelle.

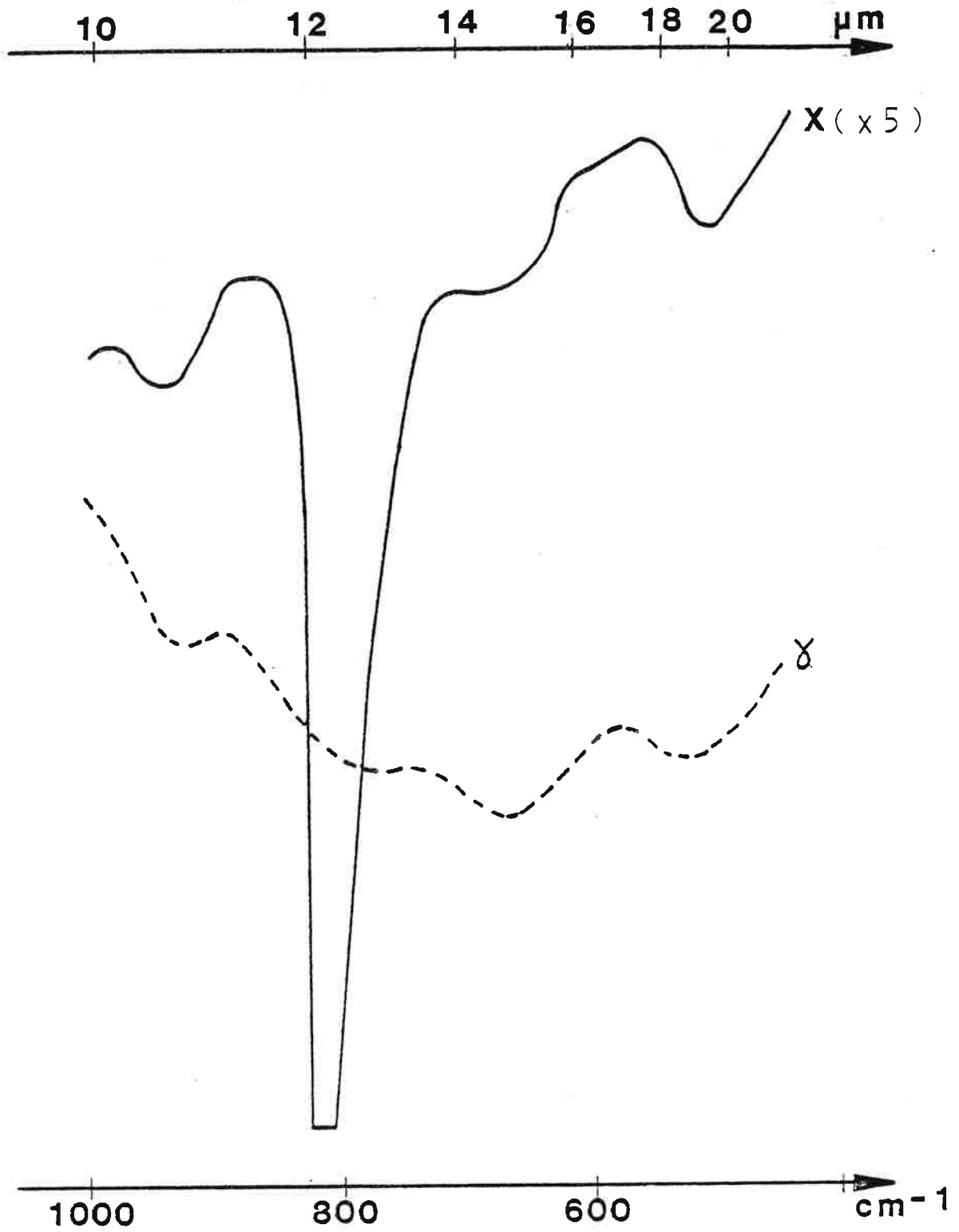


FIGURE 22 - Spectres Infra-Rouge des oxynitrides X et γ

5-6 - Conclusions

L'oxynitride spinelle X ne pouvant pas être isolé des autres phases formées après frittage de mélanges d'alumine et de nitrure de bore, il ne nous a pas été possible de déterminer, par dosages chimiques, leur composition. De plus, les paramètres de maille de cet oxynitride ne diffèrent pas de ceux de l'oxynitride γ , obtenu à partir d'AlN. La spectroscopie Infra-Rouge, le comportement en thermolyse ne permettent pas non plus de déceler des différences. Il est donc très probable que ces deux types d'oxynitrides sont identiques. Dans la réaction entre l'alumine et le nitrure de bore, la première étape ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{BN} \rightarrow 2\text{AlN} + \text{B}_2\text{O}_3$) permet de synthétiser du nitrure d'aluminium, celui-ci réagissant ensuite avec l'alumine pour former le spinelle γ existant dans le système AlN- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Cette étude des réactions entre le nitrure de bore et l'alumine ouvre en fait la voie à la fabrication de matériaux composites à matrice d'alumine contenant une seconde phase telle le nitrure de bore ou l'oxynitride d'aluminium γ .

CHAPITRE IV

PROPRIETES MECANQUES DE CERAMIQUES COMPOSITES

A MATRICE D'ALUMINE

CHAPITRE IV
PROPRIETES MECANIKES DE CERAMIQUES COMPOSITES
A MATRICE D'ALUMINE

1 - INTRODUCTION

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons appliqué la connaissance des réactions dans les systèmes $AlN-\alpha Al_2O_3$ et $BN-\alpha Al_2O_3$ à la synthèse de matériaux composites à matrice d'alumine. Les propriétés mécaniques (résistance à la rupture, ténacité, résistance aux chocs thermiques) de trois exemples de composites seront étudiées.

Il a été montré [19-21] que le nitrure de bore améliore la résistance aux chocs thermiques de l'alumine. En effet, le coefficient de dilatation du nitrure de bore ($\alpha_{//} = 7,51 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 0,77 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [24] selon les directions parallèle ou perpendiculaire aux plans d'hexagones, est anisotrope et inférieur à celui de l'alumine ($\alpha = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [34]). Ce fait implique la création de microfissures autour des grains de BN, au cours du refroidissement de ces composites de leur température de frittage (1700 à 1900°C) à la température ambiante. Ce réseau de microfissures permet le blocage, par absorption d'énergie, de la propagation des fissures amorcées par la contrainte (mécanique ou thermique), et assure ainsi un renforcement de la matrice d'alumine, et en particulier une bonne résistance aux chocs thermiques.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que dans certaines conditions, il est possible que l'alumine réagisse avec BN pour donner l'oxynitrure d'aluminium γ (cf. chap. III-3). Etant donné que les auteurs synthétisant les composites αAl_2O_3 -BN donnent peu ou pas d'informations sur les phases présentes dans ces matériaux, il est intéressant de savoir quel rôle peut jouer la présence de cet oxynitrure γ sur leurs propriétés mécaniques.

Le chapitre précédent nous a permis de définir les conditions dans lesquelles l'alumine et le nitrure de bore réagissaient ou ne réagissaient pas ; il est donc important de comparer entre eux des composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ dans lesquels ces deux phases n'ont pas réagi entre elles, et des composites où une troisième phase, l'oxynitrure d'aluminium γ coexiste avec les précédentes.

D'autre part, afin d'essayer de définir le rôle joué par l'oxynitrure dans une matrice d'alumine, nous avons comparé les deux types de matériaux précédents à un composite alumine-oxynitrure γ synthétisé à partir de nitrure d'aluminium et d'alumine par frittage-réaction.

Avant de donner les résultats des propriétés mécaniques, nous allons préciser les conditions de fabrication de ces trois céramiques polyphasées.

2 - CONDITIONS DE FABRICATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX TESTES

2-1 - Composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ (tableau 13)

D'après LEWIS et BECHER [21], une matrice d'alumine contenant 30 % en volume de phase dispersée de nitrure de bore offre une bonne résistance aux chocs thermiques et une résistance à la rupture moyenne ($\sigma_f \approx 160$ MPa // à l'axe de pressage). Cette composition, correspondant à un mélange équimolaire des deux produits, a donc été comprimée à chaud. La température de synthèse, fixée à 1700°C , a été choisie assez élevée pour obtenir un solide dense (93,7 % de la densité théorique du mélange), mais suffisamment basse pour qu'aucune réaction n'ait lieu entre l'alumine et le nitrure de bore. De plus, la pression (8 MPa pendant la montée en température et 40 MPa pendant le palier) est appliquée pendant toute la manipulation, ce qui élimine aussi toute possibilité de réaction (cf. Chap. III-3).

2-2 - Composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ - Oxynitrure γ (tableau 13)

Pour ce deuxième type de composite, nous avons opéré de façon à ce que l'alumine et le nitrure de bore forment l'oxynitrure d'aluminium γ . D'après l'étude de l'influence des facteurs intervenant lors de la compression à chaud des mélanges $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes :

- le mélange est le même que précédemment. Il correspond à un maximum de réactivité (cf. Chap. III-3-2).

- la pression n'est pas appliquée pendant la montée en température et une heure de palier, afin de permettre la réaction entre les phases initiales (cf. Chap.III-3-1) ; le matériau est ensuite densifié sous 40 MPa pendant 20 minutes.

- afin d'obtenir des échantillons homogènes, la température choisie (1800°C) est inférieure à celle de la formation d'une phase liquide entre le nitrure d'aluminium, produit intermédiaire de réaction, et l'alumine (cf. chap. III-3-3).

2-3 - Composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oxynitrure γ (tableau 13)

Afin de comparer ce type de composite aux précédents, nous avons comprimé à chaud un mélange alumine (90 % molaire) nitrure d'aluminium (10 % molaire) de façon à obtenir un matériau contenant environ 30 % en volume de phase oxynitrure d'aluminium γ après frittage réactif. La température choisie est 1800°C afin d'éviter la formation d'une phase liquide (cf. diagramme $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, chap. III, fig. 10).

Une analyse aux rayons X des échantillons met en évidence des traces de nitrure d'aluminium résiduel. Le paramètre de la maille du spinelle γ , calculé d'après ces clichés, est de 7,935 Å ; d'après les valeurs de la littérature (cf. Chap. III-5-1-2, tableau 12), l'oxynitrure formé est pauvre en azote, ce qui est en accord avec le diagramme de phases $\text{AlN}-\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

N°	Composition du mélange initial (% molaire)	T (°C)	Temps de pal. Pression	Phases après frittage	Masse vol. (g.cm ⁻³)	Densité %
1	Al ₂ O ₃ 50- BN 50	1700	20 mn sous 40 MPa	Al ₂ O ₃ - BN	3,42	93,7
2	Al ₂ O ₃ 50- BN 50	1800	1h P=0 20mn P=40MPa	Al ₂ O ₃ -BN Oxynitrure	3,34	91,6
3	Al ₂ O ₃ 90- AlN 10	1800	30 mn P=40MPa	Al ₂ O ₃ Oxynitrure traces d'AlN	3,89	98,6

TABLEAU 13 : Conditions de synthèse et caractérisation des matériaux composites à matrice d'alumine.

3 - PROPRIETES MECANIQUES

3-1 - Résistance à la rupture, ténacité, et chocs thermiques

Les essais de flexion trois points ont été effectués sur des barrettes de dimensions 17 x 3 x 4 mm³(cf. Chap. I, § 3-2). Ces barrettes ont été taillées dans des cylindres (Ø 20 mm) obtenus par compression à chaud, à raison de six barrettes par échantillon. Les barrettes sont taillées de telle sorte que pour les essais mécaniques, la force appliquée soit parallèle à la direction de pressage lors de la compression à chaud. La zone d'homogénéité en température du four de la presse à chaud ne permet pas de fabriquer des échantillons suffisamment longs pour pouvoir les tester perpendiculairement à l'axe de pressage.

Les mesures de résistance à la rupture et de ténacité ont été effectuées à température ambiante, 1200°C et 1400°C. Le tableau 14 présente les résultats obtenus pour les trois composites.

N°	Composite	T ambiante		1200°C		1400°C	
		σ_f (MPa)	K_{1c} (MPa. \sqrt{m})	σ_f (MPa)	K_{1c} (MPa. \sqrt{m})	σ_f (MPa)	K_{1c} (MPa. \sqrt{m})
1	Al ₂ O ₃ -BN	134	3,21	49			
2	Al ₂ O ₃ -BN-ON	120	2,60				
3	Al ₂ O ₃ -ON	367	3,74	374	2,75	338	4,32
réf 43	Al ₂ O ₃	* 380	* 3 à 4	* 270	** 2,8	* 175	** 2,0

TABLEAU 14 : Résistance à la rupture en flexion, facteur limite d'intensité de contrainte des différents composites étudiés.

* α Al₂O₃ : > 99,8 % de pureté, pressée à chaud d > 98 %

** α Al₂O₃, d > 96 %, frittée naturellement.

Les résultats concernant les chocs thermiques figurent au tableau 15.

$\Delta T(^{\circ}C)$		300	500	700
σ_f (MPa)	1 αAl_2O_3 -BN	—	119	108
	2 αAl_2O_3 -ON-BN	75	66	—
	3 αAl_2O_3 -ON	118	76	—

TABEAU 15 - Résistance aux chocs thermiques des différents composites étudiés.

3-2 - Interprétation

3-2-1 - Composites αAl_2O_3 -BN et αAl_2O_3 -BN - oxynitride γ

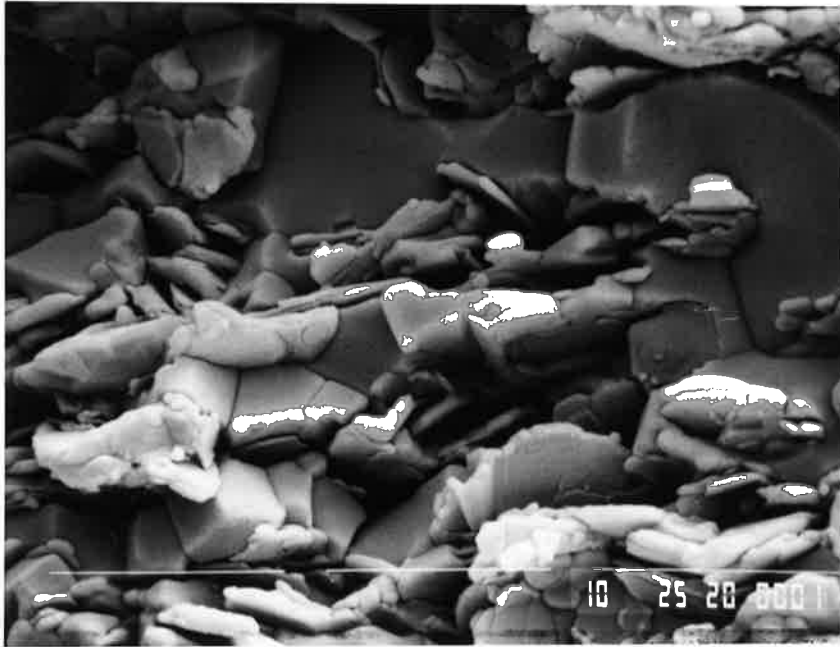
a) résistance à la flexion

Les valeurs de la résistance à la flexion, obtenues pour les composites alumine-nitride de bore sont comparables à celles de BECHER [21].

L'observation des faciès de rupture (fig. 23a) au microscope électronique à balayage (MEB) montre que ces matériaux sont denses (densification : 93,7 %, cf. tableau 13), la porosité étant en grande partie intragranulaire. De plus, ces échantillons sont peu homogènes : des zones riches en alumine laissent apparaître une coalescence de grains importante (10 μm), alors que dans des zones homogènes, les grains sont de l'ordre de 5 μm . L'absence de clivage semble indiquer que la rupture est plutôt intergranulaire.

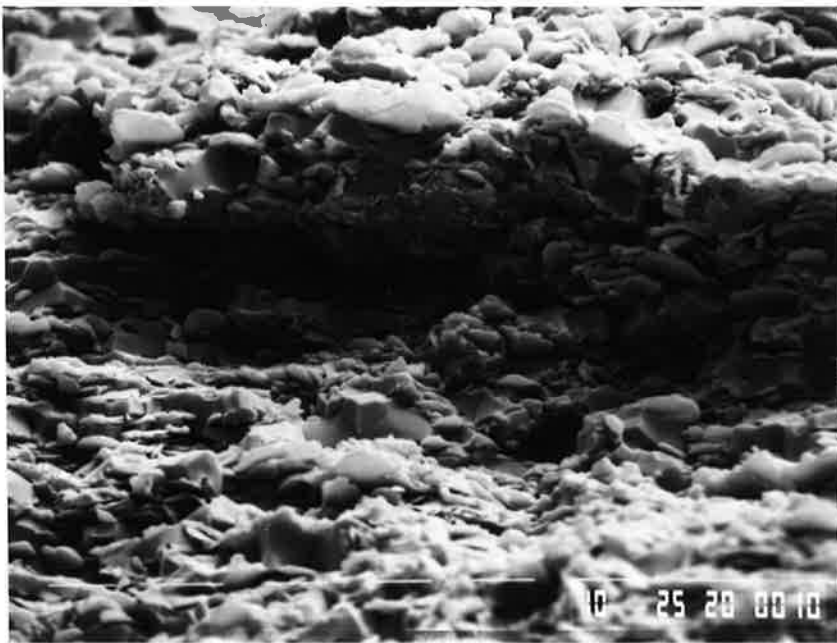
Les enregistrements de la déformation des barrettes en fonction de la charge montrent à la température de 1200 $^{\circ}C$, l'existence d'un domaine non linéaire peu étendu, que l'on peut attribuer à la présence de B_2O_3 en surface des grains de BN. De plus, ces enregistrements mettent en évidence une rupture contrôlée, que l'on peut attribuer à une fissuration secondaire (fig. 23b) engendrée par des décollements intergranulaires.

La présence d'une phase oxynitride d'aluminium γ n'apporte pas de consolidation du matériau. Ceci peut s'expliquer par le déroulement de la réaction αAl_2O_3 -BN (cf. Chap. III, § 2), dont la première étape induit un dégagement



10 μm

a) rupture à l'ambiante



10 μm

b) rupture à 1200°C sous azote

FIGURE 23 : Observations au MEB des composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$

d'anhydride borique créant une porosité dans le matériau (tableau 13), que nous observons au MEB. Cette réaction limite le grossissement des grains d'alumine, le matériau est ainsi plus homogène (fig. 24a). La phase oxynitride se présente vraisemblablement sous la forme de nodules arrondis de l'ordre du micron, que l'on trouve aux joints de grains (fig. 24b).

L'observation de marches de clivage, par endroits, traduit une rupture mixte (inter et transgranulaire).

b) ténacité

Le facteur critique d'intensité de contrainte (K_{IC}), mesuré à température ambiante pour le composite $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN}$ est comparable à celui de l'alumine (cf. tableau 14). La synthèse d'oxynitride γ dans ces composites fait chuter légèrement le K_{IC} , probablement à cause de la porosité créée lors de la réaction.

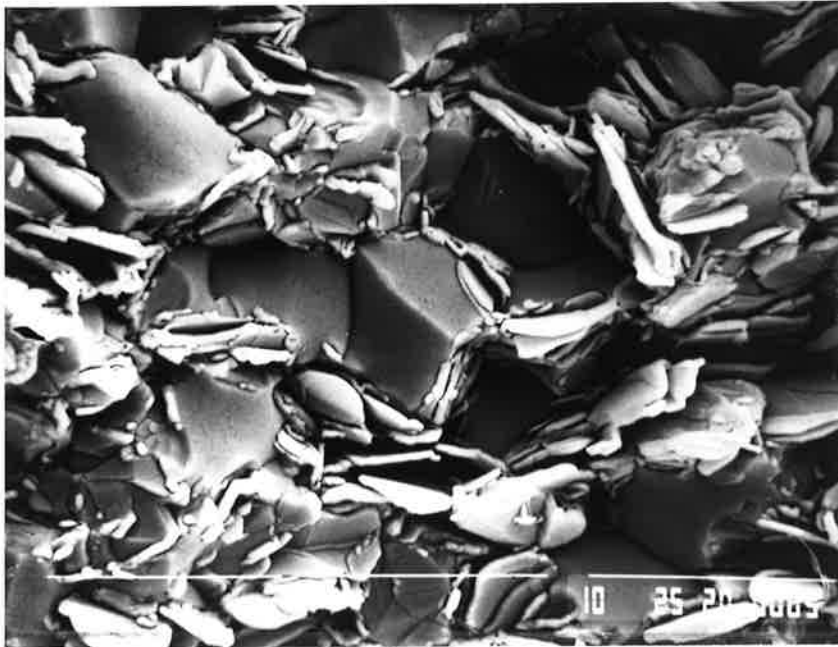
c) choc thermique

La littérature nous indique l'effet favorable d'une dispersion de nitrure de bore sur la résistance aux chocs thermiques d'une alumine pure [21]. Compte tenu du nombre trop restreint d'essais, nous nous contenterons seulement de comparer nos résultats à ceux de BECHER. Pour le lot n° 1 (alumine-nitrure de bore), ΔT_C est supérieur à 700°C , ce qui confirme les travaux de cet auteur. Par contre, pour le lot n° 2 ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BN-ON } \gamma$) il semblerait, malgré une porosité plus importante par rapport au lot n° 1, que le matériau ait des caractéristiques analogues à celles de l'alumine ($\Delta T_C < 300^\circ\text{C}$). Rien ne nous permet toutefois de relier ces résultats à la présence d'oxynitride d'aluminium γ aux joints de grains.

3-2-2 - Composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Oxynitride d'aluminium } \gamma$: l'ALUMINALON *

a) résistance à la flexion

A la température ambiante, les valeurs de σ_f (tableau 14) des composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Oxynitride } \gamma$ sont comparables à celles d'une bonne alumine. Le fait que ces valeurs se maintiennent à haute température (1400°C) est particulièrement remarquable. De plus, les courbes représentant la déformation des barrettes en fonction de la charge appliquée montrent que les échantillons n'ont aucune plasticité macroscopique, et cela quelque soit la température envisagée. Ceci indique l'absence d'une phase secondaire à bas point de ramollissement que l'on trouve dans presque toutes les céramiques techniques et qui produit une chute marquée de la résistance à la flexion σ_f au delà de $1000/1200^\circ\text{C}$. Nous pouvons donc penser que cette céramique aura une bonne résistance au fluage.



a)

10 µm



b)

10 µm

FIGURE 24 - Observations au MEB de composites $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -BN-Oxynitruure d'aluminium γ (rupture à l'ambiante).

La rupture est plutôt intragranulaire à 25°C, car la plupart des grains d'alumine sont clivés (fig. 25a). Par contre, à 1200 et 1400°C, les grains, plus arrondis et partiellement déchaussés, apparaissent en relief (fig. 25b), ce qui tend à prouver que la rupture est alors intergranulaire.

En dépit de la différence favorable entre le coefficient de dilatation de l'oxynitride d'aluminium γ ($7,59 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [31]) et celui de l'alumine ($8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [34]), nous n'avons pas remarqué d'augmentation sensible de K_{IC} des composites alumine-oxynitride d'aluminium γ par rapport à l'alumine pure et à température ambiante. Ceci peut être dû au fait que l'oxynitride, qui apparaît sous forme de petits nodules arrondis, est mal dispersé dans l'alumine, et ne joue donc pas le rôle d'un véritable dispersoïde pouvant créer une microfissuration au cours du refroidissement après frittage. Cette mauvaise dispersion peut résulter d'un mélangeage insuffisant des poudres de synthèse et de l'inhomogénéité éventuelle due au frittage-réaction.

b) ténacité

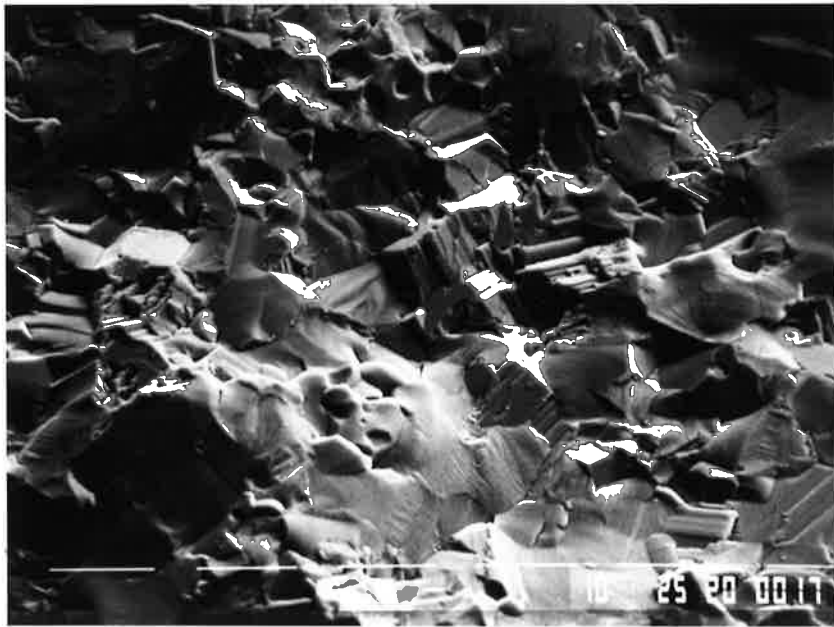
Les valeurs de K_{IC} diminuent légèrement à 1200°C, en relation avec la diminution de l'énergie de liaison atomique suivant la température. Entre 1200 et 1400°C, le K_{IC} augmente de façon notable ; la présence aux joints de grains de bourrelets peut être responsable d'une microplasticité provoquant cette augmentation (fig. 25b).

c) choc thermique

Dans l'état actuel de la conception des composites alumine-oxynitride d'aluminium, ces derniers sont quasiment analogues à l'alumine quant à leur résistance aux chocs thermiques ($\Delta T_c < 300^\circ\text{C}$). Ce matériau est dense (98,6 %), contient des grains fins (inférieur à 5 μm), et sa résistance à la rupture σ_f est assez élevée ; ces facteurs sont peu favorables à une bonne résistance aux chocs thermiques. D'après HASSELMAN, un solide présentant des petits défauts résiste mal à la propagation des fissures, car ces défauts s'accroissent très rapidement sous l'effet de la contrainte thermique. Il semblerait que l'on puisse rattacher cette interprétation à ce type de composite.

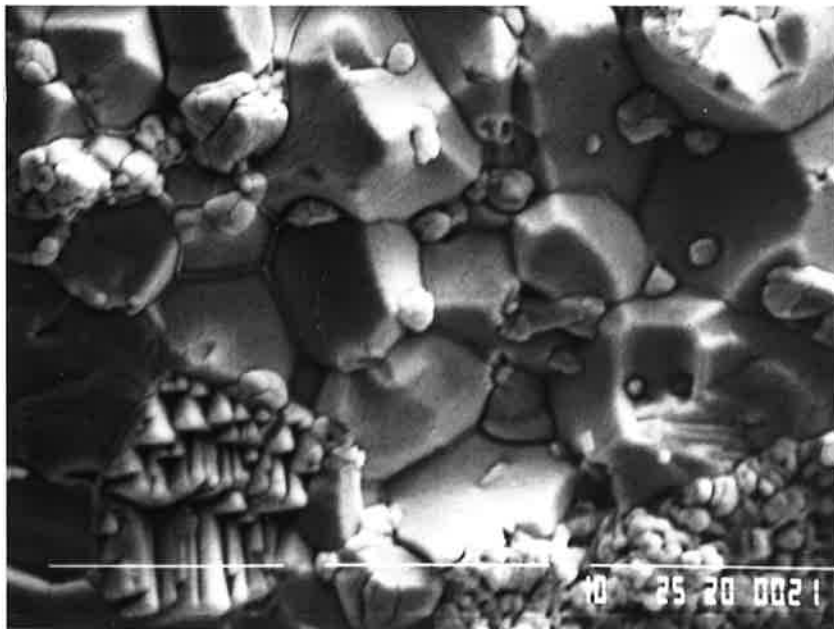
d) résistance à l'oxydation

Afin de tester ce matériau dans des conditions éventuelles d'emploi, des échantillons ont été maintenus sous air à 1100°C pendant trois heures, puis cassés en flexion trois points dans ces mêmes conditions. Les valeurs de la résistance à la rupture σ_f sont identiques à celles obtenues sous atmosphère



10 μm

a) rupture à l'ambiante



10 μm

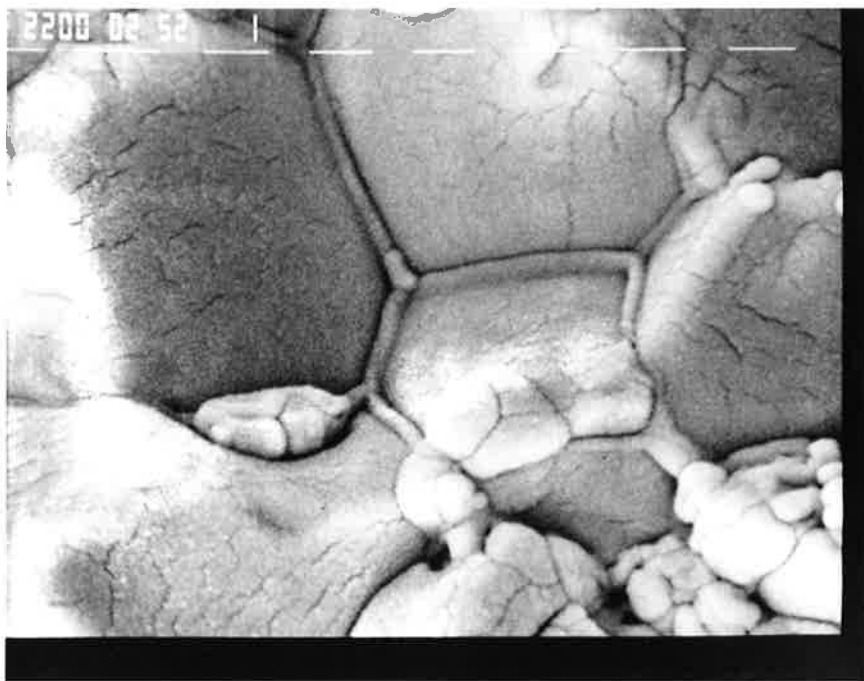
b) rupture à 1400°C sous azote

FIGURE 25 - Observations au MEB des composites ALUMINALON.

contrôlée d'azote. D'autre part, après 18 heures à 1050°C sous air, le produit ne s'oxyde pas. Ce même échantillon, porté ensuite 23 heures à 1200°C est légèrement oxydé ; le coefficient d'avancement de l'oxydation, par rapport à l'oxy-nitruure total présent, n'est que de 0,04.

L'ALUMINALON* est donc un composite nouveau et intéressant, qui a fait l'objet d'un brevet.

De toute évidence, ce matériau résistant bien à l'oxydation, et ayant un comportement mécanique excellent dans le domaine 1200-1400°C, est une céramique technique susceptible de présenter des applications intéressantes à haute température.



L3 1600

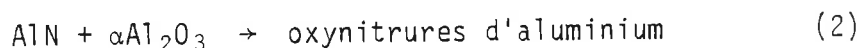
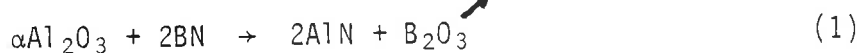
*"ALUMINALON" : marque déposée de la céramique faisant l'objet d'un brevet d'invention.

CONCLUSIONS

Cette étude a porté sur le frittage du nitrure de bore hexagonal BN. Nous avons montré, dans un premier temps, qu'à partir de poudres pures et bien cristallisées, le frittage est médiocre, la compression à chaud conduisant à des densités de l'ordre de 70 % de la densité théorique. L'ajout d'anhydride borique B_2O_3 , oxyde fusible, permet d'augmenter ces densités de quelques pourcents mais nous savons que ce type d'ajout conduit à des pertes de résistance mécanique à haute température. C'est pourquoi, dans le but de synthétiser des matériaux susceptibles de conduire à des applications technologiques, nous nous sommes orientés vers l'étude de la compression à chaud de mélanges de BN avec d'autres céramiques se frittant bien. Le nitrure d'aluminium AlN et le diborure de titane TiB_2 apportent une densification notable, une bonne cohésion et tenue mécanique au nitrure de bore ; nous remarquons qu'il n'existe aucune interaction dans les systèmes AlN-BN et TiB_2 -BN.

Or, il nous a semblé probable qu'un frittage-réaction entre BN et un autre produit pourrait créer au niveau des joints de grains une troisième phase permettant une consolidation du matériau, induisant ainsi de bonnes propriétés mécaniques.

Nous avons choisi l'alumine, et nous avons consacré une partie importante de notre étude à la réaction alumine-BN, car, jusqu'à présent aucun travail n'avait été fait sur ce sujet. Cette étude nous permet d'affirmer, en résumé, que l'alumine réagit sur le nitrure de bore, à partir de $1700^\circ C$, suivant les réactions :



La première étape permet de synthétiser du nitrure d'aluminium, qui est ensuite consommé par l'alumine restante pour former les phases du système AlN- αAl_2O_3 . Cette deuxième étape conduit principalement à la formation d'un oxynitride d'aluminium spinelle γ (AlON) de stoechiométrie variable. La réaction entre l'alumine et le nitrure de bore est plus importante en frittage naturel

qu'en compression à chaud, la pression appliquée défavorisant la première étape en contrariant le dégagement gazeux de B_2O_3 . Nous n'avons pas décelé de différence physico-chimique entre l'oxynitride spinelle γ fabriqué à partir de BN, selon ces deux réactions, et celui que l'on peut synthétiser à partir d'un mélange de poudres de nitrure d'aluminium et d'alumine.

Nous avons appliqué la connaissance de ces réactions à la synthèse, par compression à chaud, suivant des programmes de manipulation appropriés, de céramiques composites à matrice d'alumine contenant du nitrure de bore et/ou cet oxynitride d'aluminium γ .

D'après les essais mécaniques effectués sur ces composites, la présence d'une dispersion de nitrure de bore dans l'alumine améliore sa tenue aux chocs thermiques. La présence d'oxynitride γ dans ces matériaux n'apporte aucune amélioration de la résistance à la flexion. Par contre, les composites alumine-oxynitride dits : "ALUMINALON" synthétisés par frittage-réaction de mélanges de nitrure d'aluminium et d'alumine ont une bonne résistance à la flexion à température ambiante, qui se maintient remarquablement même à $1400^\circ C$, contrairement à l'alumine.

Le facteur critique d'intensité de contrainte de ce matériau est comparable à celui de l'alumine à température ambiante, et se maintient également à haute température ($1400^\circ C$). Nous pensons qu'il serait souhaitable d'orienter les recherches vers l'amélioration de sa ténacité, en créant une véritable dispersion d'oxynitride dans la matrice d'alumine.

Néanmoins, ce matériau est original par sa bonne résistance à la flexion à haute température. Il présente par ailleurs une bonne résistance à l'oxydation, ce qui lui ouvre des perspectives d'applications industrielles (filières, revêtements et moteurs thermiques ...) pour lesquelles il entrerait en concurrence avec d'autres céramiques thermomécaniques (Si_3N_4 , Sialons, SiC).

BIBLIOGRAPHIE

- |1| BLUMENTHAL H. : Anal. Chem. 23 (1951) 992-4.
- |2| JOUENNE C.A. : Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux, Ed. Septima, Paris 1975, 377.
- |3| GUINOT J. ; AUDIER M. ; COULON M. ; BONNETAIN L. : Carbon, à paraître.
- |4| GRILLET Y., ROUQUEROL J.: Colloid Interface Sci., 77 |2| (1980) 580-2.
- |5| THOMAS J., WESTON N.E., O'CONNOR T.E. : J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4619-22.
- |6| a) BOUCHACOURT M. : Thèse d'Etat, Grenoble-Saint-Etienne (1982).
b) BOUCHACOURT M., THEVENOT F., J. Less common Met. 82 (1981) 219-226.
- |7| INGLES T.A., POPPER P. : Special Ceramics. Heywood and Co Ltd London (1960) 144-167.
- |8| SCHWETZ K.A., LIPP A. : Ber. Deut. Keram. Ges. 56 (1979) 1-4 et 5-10.
- |9| SCHWETZ K.A. : Nitrogen Ceramics, ed. Riley (1977) 317-322.
- |10| O'CONNOR T.E. : J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1753-4.
- |11| TAYLOR K.M. : Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 2506-9.
- |12| KUZNETSOVA I.G., POLUBOYARINOV D.N. : Ogneupory3(1967) 49-54, traduit dans Refractories 190-5.
- |13| REPENKO K.N., GETMAN I.A. : Ogneupory2 (1971) 37-43, traduit dans Refractories 110-119.
- |14| WEYAND J.D., GARMICHAEL D.C., CHARD W.C., OWNBY P.D. : U.S.A. ECOM Purchase order n° 41-7341-1001- 11/9/68.
- |15| GRESKOVICH C., ROSOLOWSKI J.H. : J. Am. Ceram. Soc. 59 |7-8| (1976) 336-43.
- |16| PASTOR H., THEVENOT F. : Informations Chimie 178 (1978) 151-173.
- |17| BORON and REFRACTORY BORIDES, VI Matkovitch éditeur, Springer Berlin (1977) 656P
- |18| BRODHAG C., BOUCHACOURT M., THEVENOT F. : Silicates Industriels |4-5| (1981) 91-101.
- |19| FASSELL W.N. : U.S. 3 811 900, 21 Mai 1974.
- |20| RICE R.W., Mc CONOUGH W.J., FREIMAN S.W., MELCHOLSKY J.J. : U.S. Pat. Appl. 122 944, 20 Juin 1980.

- |21| a) LEWIS D., BECHER P.F. : Ceram. Eng. Sci. Proc. 1 |7-8(B)| (1980) 634-43.
b) HASSELMAN D.P.H., BECHER P.F. et MAZDIYASNI K.S., Z. Werkstofftech. 11 (1980) 82-92.
- |22| a) BUCKLEY J.D. : Ceram. Bull. 48 |7| (1969) 711-15.
b) THONSTAD J. : Electrochem. Technol. 6 (1968) 346-9.
- |23| STULL D.R., PROPHET H. : Janaf Thermochemical Tables NSRD-NBS37 (1971).
- |24| Gmelin Handbuch : Borverbindungen, Band 13, Teil 1 Springer, Berlin (1974).
- |25| LEJUS A.M. : Thèse dans Rev. int. Hautes Temper. et Réfract. 1 (1964) 53-95.
- |26| GAUCKLER L.J., HUSEBY J. : J. Amer. Ceram. Soc., 58 (1975) 346-47.
- |27| a) Mc CAULEY J.W., CORBIN N.D. : "Nato" advanced ceramics meeting. University of Sussex. United Kingdom 27 July. 7 August 1981.
b) LEVIN E.M., ROBBINS C.R., Mc MURDIE H.F. : Phase Diagram for Ceramists. Am. Ceram. Soc. Ing. (1961) Columbus Ohio.
- |28| SCHWETZ K.A., KNOCH H., LIPP A. : "Nato" advanced ceramics meeting. University of Sussex. United Kingdom 27 July-7 August 1981.
- |29| LECOMPTE J.P., JARRIGE J., MEXMAIN J. : J. Mater. Sci. 16 (1981) 3093-3098.
- |30| SAKAI T. : J. Am. Ceram. Soc. 61 |9-10| (1978) 460-461.
- |31| SAKAI T. et WATANABE A. : Am. Ceram. Soc. Bull. 59 |8| (1980) 853.
- |32| SAKAI T. : J. Am. Ceram. Soc., 64 |3| (1981) 135-137.
- |33| SAKAI T. : Yogyo Kyokai Shi, 86 |3| (1978) 125-30.
- |34| KIEFFER R., WRUSS W., WILLER B. : Rev. Int. Htes Temp. et Réfract. 13 (1976) 97-107.
- |35| a) Mc CAULEY J.W., CORBIN N.D. : J. Am. Ceram. Soc. 62 |9,10| (1979) 476-79.
b) Mc CAULEY J.W., CORBIN N.D. : Report 1979, AMMRC-TR-79-24 ; order n° AD-A071801.
- |36| GLANDUS J.C. : Thèse d'état, Limoges (1981).
- |37| Mc CAULEY J.W. : J. Am. Ceram. Soc. 61 |7-8| (1978) 372-3.
- |38| GOURSAT P., GOEURIOT P. et BILLY M. : Material Chemistry 2 (1976) 131-149.
- |39| GOURSAT P., BILLY M., GOEURIOT P., LABBE J.C., VILLECHENOUX J.M., ROULT G., BARDOLLE J. : Material Chemistry 6 (1981) 81-94.
- |40| VILLECHENOUX J.M : Thèse de spécialité, Limoges (1981).
- |41| GREENWOOD N.N. : The chemistry of boron, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry Volume 8, Oxford (1973).
- |42| MUETTERTIES E.L. : The chemistry of Boron and its compounds - Wiley - New-York (1967).
- |43| Engineering property data on selected ceramics. Vol. 3, Single Oxides, July 1981, Battelle Columbus - U.S.A.

ANNEXE

	A10N	A10N	Alumine AD-99
Composition	$Al_{23}O_{27}N_5$	$Al_{23}O_{27}N_5$	Al_2O_3
Taille de grains μm	25	100	25
Masse volumique $g.cm^{-3}$	3,639	3,648	3,798
Résistance à la flexion MPa	25°C 1000°C 1200°C	306 267 190	256 — —
Module élastique MPa	$3,3 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$
Coefficient de Poisson ν	0,249	0,263	0,238
ΔT_c °C	175	—	210
Coefficient de dilatation thermique (entre 25°C et 200°C) °C ⁻¹	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$

PRINCIPALES PROPRIETES THERMO-MECANQUES DE L'OXYNITRURE D'ALUMINIUM γ^*

* d'après les travaux de Mc CAULEY. (25th Annual International Technical Symposium, 24-28 August 1981, San Diego, California).

