HAL
open science

Procédé d'assemblage de l'alumine avec l'alliage Titane-Zirconium-Molybdène : mode d'élaboration caractérisation et modélisation numérique de la jonction

Réda Berkouch

▶ **To cite this version:**

Réda Berkouch. Procédé d'assemblage de l'alumine avec l'alliage Titane-Zirconium-Molybdène : mode d'élaboration caractérisation et modélisation numérique de la jonction. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0115 . tel-02506433

HAL Id: tel-02506433

https://theses.hal.science/tel-02506433v1

Submitted on 12 Mar 2020

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.

Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)

Institut de Recherche sur les Céramiques

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Réda Berkouch

Le 20 décembre 2019

Procédé d'assemblage de l'alumine avec l'alliage Titane-Zirconium-Molybdène : mode d'élaboration caractérisation et modélisation numérique de la jonction

Thèse dirigée par Pr. Joseph Absi, Pr. Pierre Lefort et co-encadrée par M. Stéphane Valette

JURY :

Rapporteurs
M. Fabrice BERNARD, Maître de conférences HDR à l'INSA de Rennes
M. Jean-Luc GROUSSEAU, Professeur à l'université de la Rochelle

Examinateurs
M. Joseph ABSI, Professeur à l'université de Limoges
M. Gilles BONNET, Professeur à l'université de la Rochelle
M. Pierre LEFORT, Professeur à l'université de Limoges
M. Stéphane VALETTE, Maître de conférences HDR à l'université de Limoges

A mes parents, à mes frères et sœurs.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Il n'est richesse que de science et santé.
Proverbe français

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Remerciements

Ce doctorat s'est déroulé à l'axe 2 de l'institut de recherche sur les céramiques (IrCer) de l'université de Limoges. Je remercie son directeur de laboratoire Philipe Thomas et sa directrice d'axe Corinne Champeaux pour m'y avoir accueillie et permis d'y réaliser ce travail.

Je tiens à remercier Pr. Lefort, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodiguée.

Je remercie Pr Absi, qui m'a également encadré, accompagné et suivi tout au long de cette thèse. C'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire.

J'adresse tous mes remerciements à mon troisième encadrant Monsieur Valette, Maitre de conférences (HDR) à l'université de Limoges, qui m'a non seulement initié à la Recherche scientifique lorsque j'étais de ses élèves, mais il m'a aussi prodigué de nombreux conseils et astuces pour mener à bien ce troisième cycle universitaire dont cette thèse est l'accomplissement.

Je tiens aussi à remercier mon directeur pédagogique Pr. Tristant et aussi M. Le Niniven, qui m'ont accueilli, initié et accompagné tout au long de ma charge d'enseignement à L'école nationale supérieur d'ingénieurs de Limoges.

Merci aussi à Monsieur Tehrani avec qui j'ai beaucoup appris grâce à nos nombreux échanges autour de la simulation numérique et de la mécanique.

J'exprime ma gratitude à mes collègues de bureau Victor Badéa, Sandrine Luckas, Fabrice Mavier, Hanna Myaliska pour tous ces bons moments passés au bureau RB 069 que nous partagions et dont je garde très bon souvenir.

Je remercie aussi Nicolas Lory, Sébastien Faure et Jacques Charbonnel pour leur support à l'atelier mécanique, leur gentillesse et leur disponibilité.

J'adresse aussi mes remerciements à Pierre Carles, Patrice Deport, Yann Launey et Eloise Hyvernaud du pôle microscopie, à Richard Mayet du pôle DRX, à Marion Vandenhende du pôle traitement thermique et à Marina Soustre du pôle réactivité, qui ont répondu avec calme et patience aux questions quotidiennes dont je les accablais.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Un grand merci aussi à tous les membres du conseil de l’école doctoral SIMME et du conseil d’administration de l’université de Limoges dont j’ai pu faire partie.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »
disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des matières

Introduction 17
Chapitre I. Bibliographie 20
I.1. Les caractéristiques communes aux techniques d'assemblage par diffusion 20
I.2. Le brasage 22
I.2.1. Définition du brasage 22
I.2.2. Les spécificités de la brasure céramique – métal 23
I.2.3. Avantages et inconvénients des liaisons céramique – métal obtenues par brasage 24
I.3. La thermocompression 26
I.3.1. Description sommaire du procédé 26
I.3.2. Les jonctions céramique-métal par thermocompression 28
I.3.3. Comparaison entre la thermocompression et le brasage pour les jonctions céramique-métal 29
I.4. Les problématiques fondamentales soulevées par les jonctions céramique-métal 30
I.4.1. Aspects thermodynamiques de la jonction céramique – métal 30
I.4.2. La réaction directe entre céramiques et métaux 30
I.4.3. Les énergies de surface 32
I.4.4. Le cas particulier de la jonction cristallographique 33
I.4.5. Réactivité et cinétique dans les jonctions céramique – métal 34
I.5. La qualification des assemblages céramique – métal 35
I.5.1. La résistance à la corrosion 36
I.5.2. Etanchéité 37
I.5.3. Tests mécaniques 38
Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales et numériques 41
II.1. Conditions du choix des matériaux 41
II.2. Choix du métal / alliage 42
II.2.1. Les candidats possibles 43
II.2.2. Le choix de l'alliage TZM 46
II.2.2.1. Caractéristiques de l'alliage TZM utilisé 48
II.3. Choix de la céramique 51
II.3.1. Le choix de l'alumine 51
II.3.2. Caractéristiques de l'alumine utilisée 52
II.4. Le choix du procédé 56
II.4.1. Matériels utilisés pour la réalisation des assemblages et leur caractérisation 57
II.4.1.1. Four à thermocompression 57
II.4.1.2. Four d'oxydation 59
II.4.1.3. Diffraction des rayons X 59
II.4.1.4. Microscopie optique 59
II.4.1.5. Microscopie électronique à balayage 59
II.4.1.6. Microscopie électronique en transmission 59
II.4.2. Résistance à la rupture des assemblages 59
II.4.3. Simulation numérique 60
Chapitre III. Réalisation et caractérisation physico-chimique des assemblages TZM / alumine 62
III.1. Essais de jonction directe TZM / alumine 62

Licence CC BY-NC-ND 3.0

III.2. Réalisation de jonctions avec interphase 63
III.2.1. Essais de préoxydation de l'alliage TZM en four.....63
III.2.2. Thermocompression de l'assemblage TZM / alumine obtenu après préoxydation 68
III.2.2.1. Obtention des assemblages par thermocompression.....68
III.2.2.2. Observation de l'assemblage obtenu 69
III.2.2.3. Analyse des phases pénétrantes dans l'alliage TZM.....72
III.2.2.3. Analyse des phases pénétrantes dans l'alumine.....75
III.2.2.5. Analyse de l'interphase présente à l'interface TZM / alumine.....76
III.3. Mécanisme réactionnel conduisant à l'assemblage entre l'alliage TZM et l'alumine par le procédé de préoxydation suivi de thermocompression.....78
III.3.1. La première étape du procédé.....78
III.3.2. La seconde étape du procédé 79
III.4. Origine physico-chimique de la solidité de la jonction.....82
Chapitre IV. Etudes numériques des contraintes résiduelles 85
IV.1. Introduction.....85
IV.2. Etude thermique de la phase de refroidissement par voie numérique : aspects macroscopiques.....86
IV.2.1. Résultats.....89
IV.3. Etude des contraintes résiduelles générées au niveau de l'interface TZM / alumine par voie numérique à l'échelle macroscopique en 2 dimensions axisymétrique 90
IV.3.1. Résultats.....95
IV.3.1.2. Contraintes normales horizontales.....95
IV.3.1.3. Contraintes normales verticales.....97
IV.3.1.4. Contraintes en cisaillement.....99
IV.4. Etude des contraintes résiduelles générées au niveau de l'interface TZM / alumine par voie numérique à l'échelle microscopique en 2 dimensions 100
IV.4.1. Résultats à la fin du refroidissement à 25 °C.....105
IV.4.1.1. Modèle 1 : interfaces libres 105
IV.4.1.1.1. Contraintes normales horizontales 105
IV.4.1.1.2. Contraintes normales verticales 107
IV.4.1.1.3. Contraintes normales en cisaillement.....109
IV.4.1.2. Modèle 2 : interfaces liées intégralement.....111
IV.4.1.2.1. Contraintes normales horizontales 111
IV.4.1.2.2. Contraintes normales verticales 113
IV.4.1.2.3. Contraintes en cisaillement 115
IV.4.1.3. Modèle 3 : interfaces liées partiellement.....117
IV.4.1.3.1. Contraintes normales horizontales 117
IV.4.1.3.2. Contraintes normales verticales 119
IV.4.1.3.3. Contraintes normales en cisaillement.....121
IV.5. Discussion des résultats de l'étude numérique 123
Chapitre V. Caractérisation mécanique et mesure d'adhérence 128
V.1. Mesure de l'adhérence avec les tests de traction ASTM C633-13 128
V.2. Modification du test de traction ASTM C633-13 130
V.2.1. Résultat des essais avec le test de traction ASTM C633-13 modifié 132
V.3. Caractérisation des interfaces après rupture 134

Licence CC BY-NC-ND 3.0

V.4. Etude des contraintes interfaciales et en tête de fissure à l'échelle macroscopique par voie numérique 136
V.5. Etude numérique des mécanismes de fissuration à l'échelle microscopique 140
V.5.1. Cas d'une interface libre (modèle 1, accrochage uniquement mécanique).....142
V.5.2. Cas d'une interface intégralement lié (liaison chimique prépondérante).....144
V.5.3. Cas d'une interface partiellement liée (modèle 3 : jonction mécanique avec contribution chimique localisée).....146
V.5.4. Comparaison des trois modèles.....148
V.6. Conclusion.....149
Conclusion 153
Références bibliographiques 156
Annexe.....162

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des illustrations

Figure 1 - Représentation schématique de la jonction par diffusion de deux métaux : a) avant et b) après diffusion 21

Figure 2 - Les phases potentiellement présentes dans la zone interfaciale entre une céramique et un métal joint par brasage réalisé à l'aide du procédé moly-manganèse 25

Figure 3 - Eléments principaux constitutifs d'un matériel de thermocompression 27

Figure 4 - Schéma de principe d'une jonction mécanique type tenon-mortaise 28

Figure 5 - Schéma des forces s'exerçant au point triple solide / liquide / gaz dans le cas d'une goutte posée sur un solide [53] 32

Figure 6 - Les phases présentes à l'interface d'une jonction acier – alumine 34

Figure 7 - Photographie MEB d'une vue en coupe d'un assemblage Cu-Sn avec profil de diffusion [62] 35

Figure 8 - *Principe du montage utilisé pour tester au vide des assemblages céramique – métal (représentation en coupe)* 37

Figure 9 – a) Schéma de principe du test ASTM C633-13 et b) son adaptation pour des revêtements fortement adhérents (b)[77] 38

Figure 10 - Diagramme de phases du système Mo – O d'après [97] 46

Figure 11 - Observation d'un échantillon de TZM en microscopie en transmission un échantillon de TZM : a) aspect général b) détail d'un grain c) zone analysée en EDS avec d) le spectre correspondant et e) le cliché SAED de cette zone 49

Figure 12 - Diffractogramme X de l'alliage TZM dans une zone faisant apparaître les pics du zirconium. 50

Figure 13 Analyse dilatométrique de l'alliage TZM 50

Figure 14 - Diffractogramme X de l'alumine utilisée 53

Figure 15 - a) Photographie MEB d'un disque d'alumine après polissage et b) analyse EDS 54

Figure 16 - Micrographie en transmission a) d'un échantillon d'alumine avec b) focus sur une zone intergranulaire et c) observation d'un grain micronique d'alumine permettant d) l'analyse EDS de la zone intergranulaire 55

Figure 17 - Analyse dilatométrique de l'alumine 56

Figure 18 - Photographie du four utilisé pour la thermocompression 58

Figure 19 - a) schéma de l'emplacement des éléments dans la chambre et b) vue intérieure de la chambre 58

Figure 20 - a) Schéma de la disposition des échantillons dans le four de préoxydation et b) cycle thermique retenu 64

Figure 21 - Photographie de l'assemblage TZM / alumine obtenu avant thermocompression a) avec ses whiskers en sortie du four de préoxydation et b) de face 65

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure 22 - Observation MEB en coupe de l'assemblage TZM / alumine après l'étape de préoxydation et avant la thermocompression (l'alumine est en bas) 66

Figure 23 - Assemblage TZM / alumine après oxydation et avant thermocompression : a) Photographie MEB de la zone interfaciale et b) analyse EDS sur la ligne de profil 66

Figure 24 - Assemblage TZM / alumine après oxydation et avant thermocompression : diffraction des rayons X a) du TZM brut de départ, b) de l'interface côté TZM après rupture, c) de l'interface côté alumine après rupture et d) de l'alumine brute de départ 68

Figure 25 - Cycle thermique de thermocompression des assemblages TZM préoxydé / alumine 69

Figure 26 - Micrographies MEB de l'assemblage TZM / alumine après thermocompression : a) et b), vues générales, c et d), détail.....70

Figure 27 - Micrographies MEB de l'assemblage TZM / alumine après thermocompression montrant a) une zone avec interphase connectée aux pénétrantes de l'alumine, avec b) une vue de détail, et c) une zone d'interphase non connectée 71

Figure 28 - a) Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une phase pénétrante dans l'alliage TZM et b) analyse EDS du pointé de la Fig. 28a 72

Figure 29 - Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une phase pénétrante dans l'alliage TZM et b) analyse EDS du pointé de la Fig. 29a.....72

Figure 30 - Photographie MET de phases pénétrantes dans l'alliage TZM, b) analyse EDS et c) cliché de diffraction de la mayénite $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 73

Figure 31 - a) Micrographie MET de la Fig 30 détaillée en b) montrant une pénétration dans l'alliage TZM, avec c) l'analyse EDS d'une inclusion à l'intérieur de la phase pénétrante 74

Figure 32 - a) Micrographie MET d'une zone de cristaux à l'intérieur de la phase pénétrante de l'alliage TZM, où l'analyse SAED identifie du corindon 75

Figure 33 - Micrographie MEB de la phase pénétrante dans l'alumine et b) analyse EDS du pointé de la Fig.a.....76

Figure 34 - a)Micrographie MEB de l'interphase rémanente par places entre l'alliage TZM et la céramique avec b) son analyse EDS 77

Figure 35 - Diffractogrammes des interfaces de la jonction après rupture de l'assemblage : (a) côté TZM et (b) côté alumine 78

Figure 36 - Observation en coupe d'une plaque d'alliage TZM partiellement oxydée d'après [117].....81

Figure 37 - Représentation en 2 dimensions d'une vue en coupe d'une pastille de TZM sur une pastille d'alumine dans une matrice en graphite entre deux pistons en graphite (manque sur le schéma la largeur de la matrice 87

Figure 38 - Gestion des interfaces.....88

Figure 39 - Schéma représentatif du maillage à 628 000 éléments de type DC2D4 (a 4-node linear heat transfer quadrilateral).....88

Figure 40 - Schéma représentatif du chargement thermique imposé.....89

Figure 41 - Cartographie des températures au temps initial et au temps final.....89

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure 42 - Température en fonction du temps au point 1 et au point 2 90

Figure 43 - Schéma représentatif du dimensionnement pour le calcul numérique en 2D axisymétrique 91

Figure 44 - Conditions de température fonction du temps retenues pour la simulation 92

Figure 45 - Schéma représentatif de l'encastrement du bord inférieur gauche 92

Figure 46 - Interface gérée par la fonction "TIE" 94

Figure 47 - Schéma représentatif du maillage utilisé 94

Figure 48 - Schéma des contraintes pour un élément de volume infinitésimal 95

Figure 49 - Cartographie des contraintes normales horizontales résiduelles à 25°C 96

Figure 50 - Contraintes normales horizontales en fonctions de la coordonnée nodale verticale le long de l'axe d'axisymétrie 97

Figure 51 - Cartographie des contraintes normales verticales à 25°C 98

Figure 52 - Contraintes normales verticales en fonctions de la coordonnée verticale le long de l'axe d'asymétrie 99

Figure 53 - Cartographie des contraintes en cisaillement à 25 °C 100

Figure 54 - Température imposée au système en fonction du temps et b) dimensionnement de l'alliage TZM et de l'alumine tel que retenu pour la modélisation 102

Figure 55 - a) Photographie MEB de l'interface étudiée et b) interface d'étude numérisée .103

Figure 56 - a) Maillage général et b) agrandissement de la zone près de l'interface.....105

Figure 57 - a) Cartographie des contraintes σ_{XX} au niveau de l'interface TZM / alumine, b), agrandissement sur un tenon d'alliage TZM c), agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine 106

Figure 58 - Modèle 1 a) Cartographie des contraintes σ_{XX} et b) valeur de la contrainte en fonction de la distance le long de l'interface TZM / alumine 107

Figure 59 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine 108

Figure 60 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} au niveau de l'interface TZM / alumine et b) évolution des contraintes σ_{YY} en fonction de la distance le long de l'interface109

Figure 61 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface TZM / alumine, b), agrandissement sur un tenon d'alliage TZM, c), agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine.110

Figure 62 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface TZM / alumine et b), contrainte en fonction de la distance le long de l'interface .111

Figure 63 - Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM/Alumine a), agrandissement sur un tenon de TZM b), agrandissement sur une zone sans tenons c), agrandissement sur un tenon d'alumine) 112

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure 64 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes σ_{XX} et b) niveau des contraintes en fonction de la distance le long de l'interface TZM/ alumine 113

Figure 65 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d) agrandissement sur un tenon d'alumine 114

Figure 66 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} et b) niveau des contraintes en fonction de la distance le long de l'interface TZM/ alumine 115

Figure 67 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM / alumine, b), agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine 116

Figure 68 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement et b) valeur des contraintes en fonction de la distance le long de l'interface TZM / alumine 117

Figure 69 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement sur un tenon de l'alliage TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et 118

Figure 70 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes σ XX et b) valeurs des contraintes le long de l'interface TZM / alumine 119

Figure 71 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement d'un tenon d'alliage TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d) agrandissement sur un tenon d'alumine 120

Figure 72 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes normales verticales et b) expression des contraintes en fonction le long de l'interface TZM / alumine 121

Figure 73 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM/ alumine, b) agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement d'une zone sans tenons et d) agrandissement sur un tenon d'alumine 122

Figure 74 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement et b) expression des contraintes le long de l'interface TZM / alumine 123

Figure 75 - Photographie d'un assemblage TZM / alumine collé à ses plots de traction 129

Figure 76 - Photographie d'un assemblage TZM / alumine collé à ses plots de tractions après test de traction et rupture dans la colle 129

Figure 77 - Schéma comparatif des équipages avec les tests ASTM C633-13 et ASTM C633-13 modifié.....131

Figure 78 - Contrainte en fonction de la force au cours du test en traction ASTM 633-13 modifié dans le cas où $S_a = 3\ S_b$.....132

Figure 79 - Force à rupture des assemblages en fonction de l'aire de contact TZM / alumine 133

Figure 80 - Photographie des assemblages TZM / alumine après rupture, pour un diamètre du défaut de 15 mm : a) en vue de haut et b) en perspective 134

Figure 81 - a) Photographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface du côté de l'alumine, avec b) et c), le détail montrant la présence de grains dispersés de l'alliage TZM 135

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure 82 - a) Photographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface du côté du TZM, avec b) le détail d'un morceau d'alumine resté attaché à l'alliage et c) une zone de l'alliage TZM nu.....135

Figure 83 - Schéma représentatif des données macroscopiques de l'assemblage TZM / alumine utilisées pour la simulation numérique de la rupture.....136

Figure 84 - Schéma de la gestion de l'interface TZM/Alumine a), et du chargement b) 137

Figure 85 - Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de la force à la rupture des assemblages en fonction de l'aire de contact entre l'alliage TZM et l'alumine.....140

Figure 86 – Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4.....142

Figure 87 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4 dans le cas d'une interface libre.....142

Figure 88 Modèle 1 : cartographie des contraintes normales verticales au niveau de l'interface TZM / alumine à a) t_0, b) t_1, c) t_2, d) t_3 et e) t_4. Les cartouches latéraux donnent l'intensité des contraintes en MPa 143

Figure 89 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4 dans le cas d'une interface intégralement liée...144

Figure 90 Modèle 2 : cartographie des contraintes normales verticales vers l'interface TZM / alumine à a) t_0, b) t_1, c) t_2, d) t_3 et e) t_4. Les cartouches latéraux donnent l'intensité des contraintes en MPa 145

Figure 91 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4 dans le cas d'une interface partiellement liée....146

Figure 92 Modèle 3 : cartographie des contraintes normales verticales vers l'interface TZM / alumine à a) t_0, b) t_1, c) t_2, d) t_3 et e) t_4. Les cartouches latéraux donnent l'intensité des contraintes en MPa 147

Figure 93 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour les modèles1, 2 et 3.....148

Figure 94 - Image au MET du système alumine / wüstite / acier C35 vu en coupe 163

Figure 95 - Zone d'étude en 2D : a) zone quelconque dans l'échantillon sans pré-fissure et b) zone avec pré-fissure (à gauche) c'est-à-dire recouverte de peinture d'argent.....165

Figure 96 - Maillage utilisé pour les modèles en 2D 166

Figure 97 - Maillage pour le calcul du contour intégral autour de la tête de fissure.....167

Figure 98 - Chargement et conditions aux limites pour les modèles en 2D.....168

Figure 99 - Déplacement en fonction de la contrainte normale maximale avec et sans défaut introduit 169

Figure 100 - Cartographie des contraintes normales pour une contrainte normale maximale de 83 MPa dans les zones sans défaut ajouté 171

Figure 101 - Cartographie des contraintes normales pour une contrainte normale maximale de 82 MPa à l'extrémité de la zone recouverte de peinture d'argent.....172

Figure 102 - Représentation du vecteur directeur d'une microfissure intergranulaire.....173

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure 103 - Les 4 cas de figures possible de microfissures.....174

Figure 104 - Schéma d'une configuration de microfissure avec un vecteur directeur de composante horizontal positive 180

Figure 105 - Schéma d'une configuration de microfissure avec un vecteur directeur de composante horizontal négative 180

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Table des tableaux

Tableau 1- Température de fusion de différents alliages usuels 43

Tableau 2 - Température de fusion des métaux purs les moins fusibles avec leurs prix constatés dans le catalogue du fournisseur Goodfellow Inc. en 2019.....44

Tableau 3 - Propriétés mécaniques et thermiques du niobium, du tantale, du molybdène et du tungstène 44

Tableau 4 - Résistance à l'oxydation dans l'air du niobium, du tantale, du molybdène et du tungstène 45

Tableau 5 - Propriétés mécaniques et thermiques du TZM [99].....48

Tableau 6 - Composition chimique de l'alliage TZM utilisé (données du fournisseur) 48

Tableau 7 - Propriétés mécaniques et thermiques de l'alumine [100–102]. 52

Tableau 8 - Propriétés physiques et thermiques des matériaux et gaz porteurs 87

Tableau 9 - Tableau des propriétés thermiques.....93

Tableau 10 - Tableau des propriétés mécaniques prises en compte dans la simulation.....93

Tableau 11 Interfaces pour les 3 modèles étudiés.....104

Tableau 12 - Disques d'alumine et de l'alliage TZM avec différents alésages avant assemblage.....132

Tableau 13 - Cartographie des contraintes normales à la surface et leurs valeurs en fonction de la distance à la tête de fissure pour des diamètres de défauts de 16 et 15 mm 138

Tableau 14 - Cartographie des contraintes normales à la surface et leurs valeurs en fonction de la distance à la tête de fissure pour des diamètres de défauts de 14 et 12 mm 139

Tableau 15 - Propriétés matériaux des 3 couches.....169

Tableau 16 - Facteurs d'intensité de contrainte et taux de restitution d'énergie des 4 cas de figures 176

Tableau 17 - Cartographie des contraintes normales verticales à différents temps dans une zone sans macro fissure.....177

Tableau 18 - Cartographie des contraintes normales à différents temps en limite d'une zone avec macro fissure 178

Tableau 19 - Propagation des fissures selon l'orientation des grains de wüstite.....181

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Introduction

L'assemblage de matériaux en vue d'usages spécifiques est une technique très ancienne. Le développement des assemblages de céramiques avec des métaux est plus récent, avec de nombreuses applications en particulier dans le domaine électrique [1], l'électronique [2], le biomédical [3], l'aérospatial et le militaire [4,5].

Dans de nombreux cas, on se limite à l'obtention de revêtements. En effet, comme les céramiques sont en général bien plus résistantes à l'usure et à la corrosion que les métaux, un simple recouvrement de la partie métallique par une couche céramique (qui peut être très fine) est très souvent suffisant pour assurer une protection efficace et durable. Encore faut-il que le revêtement céramique soit suffisamment bien accroché à son substrat métallique pour éviter des décollements qui ruineraient la pièce revêtue. Pour cela, des techniques « rustiques » sont souvent utilisées dans l'industrie, comme le sablage des pièces métalliques avant leur revêtement par des techniques très diversifiées comme la PVD, la CVD ou les plasmas thermiques.

Plus récemment, des travaux ont porté sur un procédé original qui consiste à préoxyder légèrement les surfaces métalliques avant leur revêtement par voie plasma [6–8]. On a montré qu'il existait, dans plusieurs assemblages ainsi réalisés, une continuité physico-chimique allant du cœur du substrat métallique jusqu'à la surface du revêtement, avec, pour conséquence une très forte adhérence de l'un sur l'autre.

Lorsqu'il s'agit d'assembler des pièces massives, la façon la plus rapide et la moins onéreuse industriellement est de procéder à un simple accrochage mécanique par des méthodes éprouvées comme le sertissage, le frettage ou le vissage. C'est par exemple le cas des nouveaux freins automobiles où le disque céramique est ainsi relié mécaniquement à la partie en fonte du disque, proche de l'axe de rotation [9].

Par contre, dès qu'il s'agit de pièces spéciales pour des usages spécifiques nécessitant des caractéristiques particulières, comme l'étanchéité des assemblages de pièces massives, la jonction devient beaucoup plus difficile à réaliser. L'idée première est d'utiliser des colles organiques, mais celles-ci n'autorisent l'usage qu'à des températures peu élevées et où la pression partielle relativement élevée des Composés Organiques Volatils (COV) n'est pas rédhibitoire.

Il est plus séduisant d'essayer de souder les deux pièces pour réaliser une jonction par diffusion (« diffusion bonding ») qui garantit à la fois la solidité et l'étanchéité de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

l’assemblage. Le problème est que les calculs thermodynamiques montrent que les céramiques ne peuvent réagir qu’avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux qui n’ont aucune utilité en tant que matériaux. Ce constat a conduit à mettre au point des techniques complexes de brasage mettant en jeu de multiples couches introduites successivement. Ce sont essentiellement les procédés moly-manganèse qui permettent d’obtenir des assemblages très solides entre céramiques et métaux, résistant à des températures sensiblement plus élevées que les colles organiques, avec des adhérences pouvant avoisiner 100 MPa. Ces techniques présentent cependant plusieurs inconvénients, notamment du fait que les pièces ne peuvent pas être utilisées à température au-dessus de 400 °C environ [10], que les techniques sont à adapter à chaque couple de matériaux, et que la production n’est pas facile à industrialiser.

C’est dans ce contexte qu’on s’est proposé d’examiner la faisabilité de l’assemblage de pièces massives céramiques et métalliques en mettant à profit l’expérience acquise au laboratoire sur le procédé de préoxydation du substrat métallique, qui a fait ses preuves dans le cas des revêtements plasmas sur aciers et sur le nickel.

On trouvera ainsi, dans le chapitre 1 le positionnement bibliographique de cette étude, qui reprend et développe les principaux éléments exposés dans cette introduction, puis, dans le chapitre 2 les raisons qui ont poussé à s'intéresser à l’assemblage TZM / alumine et à choisir le procédé de thermocompression.

Au chapitre 3 est présenté le mode d’élaboration, et les chapitres suivants sont consacrés à la caractérisation physico-chimique des assemblages obtenus, en faisant une place toute particulière à la simulation numérique des contraintes, aussi bien celles qui subsistent dans l’assemblage après son obtention, que dans celles qui apparaissent en son sein lorsqu’il est soumis à des efforts de traction.

Enfin, il a semblé intéressant de reporter en annexe les éléments essentiels d’une étude numérique de l’assemblage acier C35 / alumine, qui a servi à qualifier la méthode de simulation employée dans ce travail et qui démontre la puissance de cette méthode.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 1

Bibliographie

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Ce travail vise à obtenir des liaisons céramique-métal mettant en œuvre un procédé de diffusion. Ce choix est justifié par le fait que cette méthode donne – de loin – les jonctions les plus solides. On a donc focalisé la partie bibliographique sur ce type de procédé.

Il existe deux méthodes principales d'assemblage par diffusion (diffusion bonding) qui sont présentées ci-après : le brasage et la thermocompression [11–13]. Ces procédés ne sont pas spécifiques aux jonctions céramique-métal, à l'origine le brasage ayant été développé plutôt pour les métaux, et la thermocompression, procédé plus récent, plutôt utilisée pour assembler des céramiques. Il faut aussi distinguer la thermocompression directe et celle impliquant une interphase ajoutée.

La mise en œuvre de ces procédés ouvre sur toute une série de problématiques assez fondamentales, comme la thermodynamique, le mouillage et la réactivité du solide avec ses aspects cinétiques. Elles sont abordées dans ce chapitre, mais seulement de façon très résumée. Enfin, la caractérisation des jonctions est essentielle pour qualifier des assemblages, et de nombreux travaux y ont été consacrés : cette thématique est abordée en dernière partie de ce premier chapitre.

I.1. Les caractéristiques communes aux techniques d'assemblage par diffusion

Le premier point commun à toutes les techniques d'assemblage par diffusion est l'utilisation des températures élevées. Elles sont nécessaires pour qu'il se produise des migrations à l'échelle atomique, qui entraînent la formation de nouvelles phases si les matériaux à assembler ont des compositions différentes.

L'idée directrice des assemblages par diffusion est de faire en sorte que l'on observe le moins possible de différences physico-chimiques entre les phases présentes au niveau de la jonction, c'est-à-dire dans la zone de séparation entre les deux matériaux à assembler (zone interfaciale). Les phénomènes diffusionnels ont en effet pour conséquence de produire dans cette zone une sorte de mélange des atomes constituant les deux matériaux, sous l'effet de forces motrices définies par la thermodynamique. Ainsi, si les solides, initialement situés de part et d'autre d'une simple surface de séparation (la surface de contact des deux matériaux), sont différents, ils forment de nouvelles phases dans la zone interfaciale sous l'effet des

Licence CC BY-NC-ND 3.0

processus diffusionnels. Si les deux matériaux sont identiques cela aboutit à la disparition pure et simple de la surface de séparation, à la réserve expérimentale près que les impuretés, souvent présentes en surface des matériaux, y demeurent fréquemment et révèlent par leur présence la trace de l'ancienne surface de séparation.

Dans tous les cas, ce qui n'était au départ qu'une simple interface entre deux matériaux devient un espace en 3D avec des glissements de compositions et de propriétés si les matériaux sont différents, remplaçant le saut brutal qui existait avant la diffusion.

La Fig. 1 schématise ceci dans le cas de deux métaux (A et B) initialement séparés (Fig. 1a) puis joints par un espace de diffusion (Fig. 1b) qui contient l'alliage AB et où les concentrations de chacun des deux éléments varient continûment.

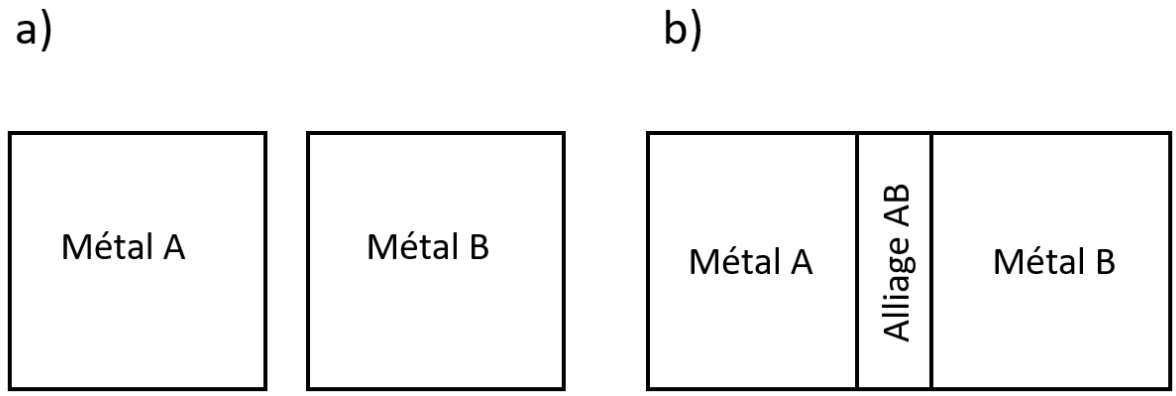


Figure 1 - Représentation schématique de la jonction par diffusion de deux métaux : a) avant et b) après diffusion

L'établissement d'une jonction par diffusion implique de chauffer les matériaux au-dessus de leur température de Tammann [14]. Cette température qualifiée parfois de « technologique » est celle à partir de laquelle la mobilité atomique est suffisante pour leur permettre des déplacements dépassant les simples vibrations. On admet qu'elle est voisine de 0,5 à 0,6 fois la température de fusion T_f du matériau considéré [14]. Introduite initialement par des mécaniciens pour justifier des phénomènes comme le fluage [15], elle se révèle très utile pour la compréhension des jonctions par diffusion.

Lorsqu'on refroidit l'assemblage, après établissement de la jonction, et si les propriétés des deux matériaux sont sensiblement différentes, en particulier leurs coefficients de dilatation, des contraintes mécaniques apparaissent dans la zone de séparation des deux pièces [16]. L'un des intérêts majeurs de la jonction par diffusion, avec formation

Licence CC BY-NC-ND 3.0

d'un espace de diffusion suffisamment large, réside dans le fait que les contraintes d'origine thermique s'exercent non plus sur une surface mais dans un volume, où les compositions sont variables [17]. En effet, les gradients de composition comme ceux illustrés à la Fig.1b correspondent aussi à des gradients de propriétés physico-chimiques, et c'est leur présence qui justifie la solidité mécanique des jonctions [18].

Un autre intérêt majeur des jonctions par diffusion est qu'elles garantissent aussi l'étanchéité des jonctions aux fluides (gaz et liquides) ce qui constitue d'ailleurs leur application historique, qui date d'il y a près de deux siècles [19].

I.2. Le brasage

Bien que le brasage ne soit pas la méthode qui a été retenue dans le cadre de ce travail, elle est cependant présentée ici dans ses grandes lignes, car c'est – de très loin – le procédé le plus utilisé. Après une brève description de cette technique et une évocation de ses variantes, on indique quelles sont ses limites.

I.2.1. Définition du brasage

Le brasage consiste à faire fondre un métal d'apport qui se glisse par capillarité entre deux pièces à assembler, lesquelles deviennent solidaires après refroidissement. On met parfois en avant des différences avec le soudage :

- le brasage (brazing) utiliserait un métal d'apport (brasure) de nature différente de celle des matériaux à assembler alors qu'il serait identique dans le cas du soudage (welding) ;
- ou encore le soudage impliquerait la fusion locale des pièces à joindre, contrairement au brasage. C'est le cas pour la soudure dite « autogène » [19].

Pourtant, la pratique fait qu'il y a une confusion presque totale entre les 4 termes de brasure, soudure, brasage et soudage qui sont employés les uns pour les autres pour désigner soit l'opération d'assemblage elle-même, soit le métal d'apport. On peut signaler en revanche que, concernant le verre, les termes de soudure et de soudage sont seuls employés.

Une question souvent évoquée à propos du brasage est celle de la fusion locale (ou non) des pièces au niveau de la zone interfaciale. Pour y répondre, il suffit considérer ce qu'est une liaison par diffusion : la fusion n'est pas impérative, mais on doit se situer

Licence CC BY-NC-ND 3.0

au-dessus de la température de Tammann pendant une durée suffisante pour que l'espace de diffusion ait le temps de s'élargir, comme vu précédemment.

On distingue également le brasage dit « tendre » (où le métal d'apporta une température de fusion inférieure à 450 °C environ) et le brasage dit « fort » où la température de fusion du métal d'apport est plus élevée (> 450°C) [11]. Cette considération est majeure, car la température de fusion du métal d'apport définit sa température de Tammann et donc les conditions d'usage de l'assemblage au plan mécanique. Ainsi une brasure à l'étain, dont la température de fusion est de 232 °C, soit une température de Tammann de l'ordre de 300 K (environ 30 °C) ne présente qu'une très médiocre résistance mécanique, même à l'ambiante. Les brasures à l'argent (température de Tammann d'environ 750 °C) ou au cuivre (température de Tammann voisine de 800 °C) sont bien plus résistantes.

I.2.2. Les spécificités de la brasure céramique – métal

Dans les jonctions céramique – métal, les choses se compliquent par rapport aux jonctions de deux métaux :

- d'abord parce que les métaux d'apport doivent mouiller la céramique pour assurer la jonction, et que ceci est souvent difficile à obtenir [20] ;
- ensuite parce que les coefficients de dilatation thermique sont souvent très différents quand on passe de la céramique au métal et, comme la jonction se fait à des températures de plusieurs centaines de degrés, au moment du refroidissement, la céramique est mise en tension et le métal en compression. La conséquence est un cisaillement dans la zone interfaciale, pouvant se traduire par une rupture mécanique [21], les céramiques étant des matériaux fragiles [22]. Cette question de l'adaptation des coefficients de dilatation est abordée de façon récurrente dans toute la suite de ce travail ;
- et enfin parce qu'il ne peut pas y avoir (thermodynamiquement parlant, voir plus loin, § I.4.2) de réaction entre la céramique et le métal (ou l'alliage) qui constitue la brasure [23,24], hormis avec les métaux les moins électronégatifs qui n'ont pas d'application dans les domaines des matériaux (sodium, calcium…)

Il ne peut donc pas y avoir de jonction directe par diffusion, du type de celle décrite au § précédent, entre un métal et une céramique et il a donc fallu adapter le brasage à

Licence CC BY-NC-ND 3.0

cette spécificité pour parvenir joindre des métaux et des céramiques dans des assemblages par diffusion.

Le procédé le plus utilisé est celui appelé « moly-manganèse ». C'est une méthode ancienne, développée pour la première fois par Pulfrish, Magner et Vatter et protégée par de très nombreux brevets, les premiers datant de 1937 [25]. Il s'agit en fait d'une famille de procédés caractérisés par une succession de traitements destinés à éviter le saut brutal de propriétés entre la céramique et le métal. Le schéma de principe pour l'obtention de la liaison est le suivant : 1 - couverte de la pièce céramique par un revêtement d'oxyde ou par une barbotine métallique, 2 - frittage et éventuellement réduction de ce revêtement pour obtenir la métallisation de surface de la céramique, puis 3 - brasage classique pour obtenir la jonction avec la pièce métallique.

I.2.3. Avantages et inconvénients des liaisons céramique – métal obtenues par brasage

Le principal avantage de ce type de liaison est la solidité de l'assemblage obtenu, dont la contrainte à la rupture fréquemment 100 MPa [26].
Un second avantage est que la mise en œuvre de ce type de jonctions ne nécessite pas de matériel lourd, contrairement à la thermocompression (cf. infra).
Le dernier avantage est qu'on peut assembler ainsi des pièces dont les formes peuvent ne pas être simples [20].
En revanche, tous les problèmes que pose la jonction céramique-métal par brasage résident dans la succession des interfaces potentielles qu'on y trouve et qui sont illustrées à la Fig. 2 par la représentation schématique d'une coupe de la zone interfaciale telle qu'elle apparaît dans un brasage de type moly-manganèse.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

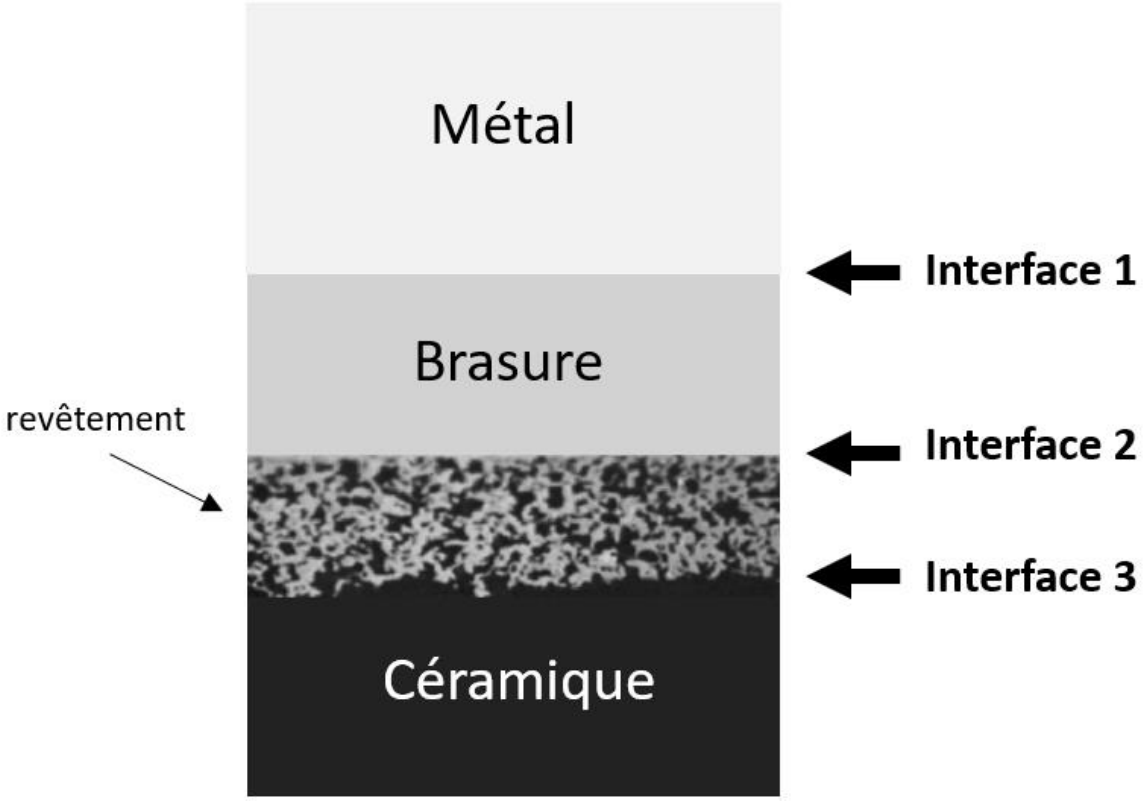


Figure 2 - Les phases potentiellement présentes dans la zone interfaciale entre une céramique et un métal joint par brasage réalisé à l'aide du procédé moly-manganèse

Si la jonction par diffusion est obtenue, chacune des 3 interfaces représentées dans le schéma de la Fig. 2 est en fait un espace de diffusion, au sens défini plus haut (Fig. 1b). Ceci ne pose pas de gros problème pour l'interface 1 (métal / brasure) mais la jonction peut être compliquée à l'interface 2 (brasure / revêtement) et à l'interface 3 (revêtement / céramique). En effet, le revêtement étant un mélange de phases type céramique et type métallique, seule l'une de ces deux phases est réellement jointe par diffusion à ces interfaces (la phase métallique à l'interface 2 et la phase céramique à l'interface 3), ce qui n'est pas favorable mécaniquement.

Ensuite, le métal et la phase type céramique du revêtement n'étant pas liés et possédant des coefficients de dilatation possiblement très différents, si les pièces sont soumises à des cyclages thermiques, des tensions mécaniques apparaissent au sein même du revêtement, ce qui peut y entraîner des microfissurations génératrices de décollements.

Enfin des problèmes de mouillage existent très fréquemment entre la brasure et le revêtement, dès lors qu'on veut réaliser un brasage fort [27]. En effet, la viscosité forte des brasures à haute température de fusion n'est pas favorable au mouillage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

En résumé, pour assembler des céramiques à des métaux, le brasage est une technique qui peut donner d'excellents résultats en termes de solidité, pas très difficile à mettre en œuvre, mais qui nécessite beaucoup de savoir-faire et une mise au point pour chaque couple de matériaux. Il s'agit d'une technique qui relève plus de l'artisanat que de l'industrie, l'automatisation n'étant pas souvent possible [28]. Enfin, elle est difficile à mettre au point sur des assemblages soumis à des contraintes mécaniques à température élevée (> 500 °C [29]).

I.3. La thermocompression

La thermocompression dite aussi parfois soudage par diffusion à l'état solide est un procédé d'assemblage entre solides pour lequel les pièces sont simultanément maintenues en contact sous un effort donné et portées à une température élevée pendant un temps contrôlé. L'appareillage nécessaire est relativement peu courant, aussi bien en laboratoire que dans l'industrie. Il a été conçu, à l'origine, pour le frittage de céramiques ou de poudres métalliques à très hautes températures de fusion pour lesquelles on veut éviter la présence de phases secondaires aux joints de grains ; il est d'ailleurs toujours principalement utilisé pour ce type d'applications. Qu'il s'agisse de céramiques ou de métaux, ce matériel très coûteux tant en investissement qu'en fonctionnement n'est employé industriellement que pour de petites séries et pour des pièces à usages très particuliers, requérant des propriétés très particulières. L'utilisation des fours de frittage sous charge pour réaliser des jonctions céramique-métal dans l'industrie est relativement récent (une trentaine d'années environ [30]).

I.3.1. Description sommaire du procédé

A la différence du brasage, la thermocompression nécessite ainsi l'usage du matériel spécifique représenté schématiquement à la Fig. 3.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

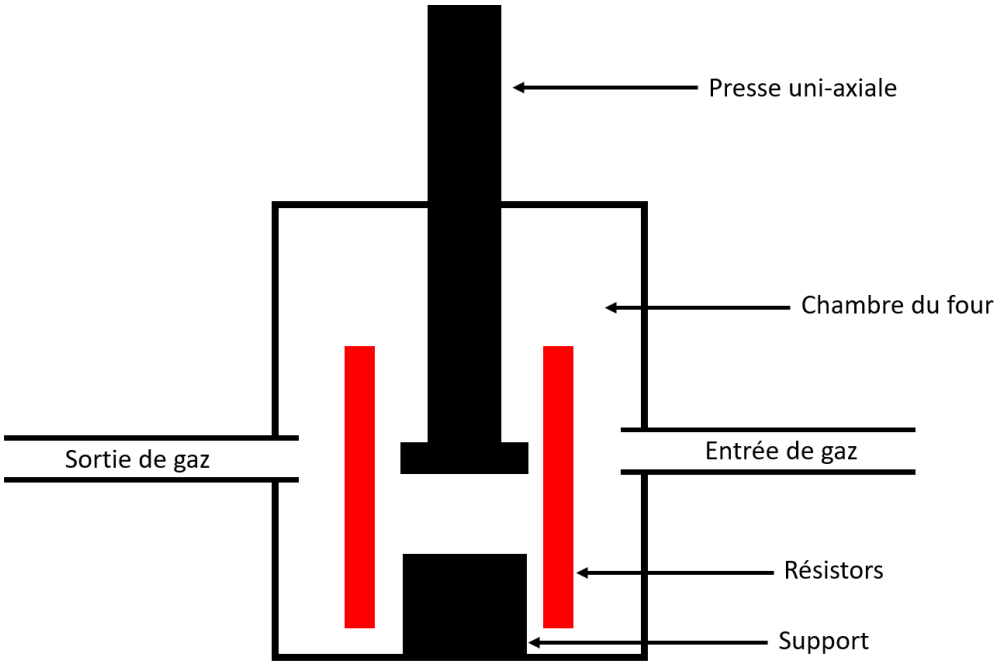


Figure 3 - Eléments principaux constitutifs d'un matériel de thermocompression

Le dispositif comprend à la fois un système hydraulique d'exercice de la pression qui peut être à simple ou à double effet et un four qui peut être à résistor ou à induction. Les pièces à assembler sont placées dans des moules, souvent en graphite, ce qui impose de travailler sous gaz protecteur dans une enceinte hermétique, généralement avec balayage d'azote ou d'argon.

La température et la pression de contact appliquée sont définies de sorte que :

- la température pour l'assemblage par diffusion se situe nécessairement au-dessus de la température de Tammann [17] la plus faible des deux matériaux (entre 0,5 et 0,6 fois la température de fusion T_f).
- La contrainte se situe à une valeur comprise entre 0,2 et 0,9 fois la contrainte d'écoulement la plus faible des deux matériaux à la température d'assemblage [31]).

Il existe deux sortes de jonctions par thermocompression : celles avec une interphase ajoutée [32] et celles sans interphase [33]. L'interphase est une pièce solide placée entre les deux matériaux à assembler et qui, réagissant de part et d'autre assure la jonction : en ce cas, on est très proche des techniques de brasage, l'interface jouant le même rôle que de la brasure. Sans interphase ajoutée, soit la jonction se fait par le jeu des phases secondaires des deux matériaux qui réagissent entre elles, soit il s'agit

Licence CC BY-NC-ND 3.0

d'une simple liaison mécanique de type tenon-mortaise, le matériau le plus tendre enveloppant alors les aspérités du matériau le plus dur comme représenté à la Fig. 4.

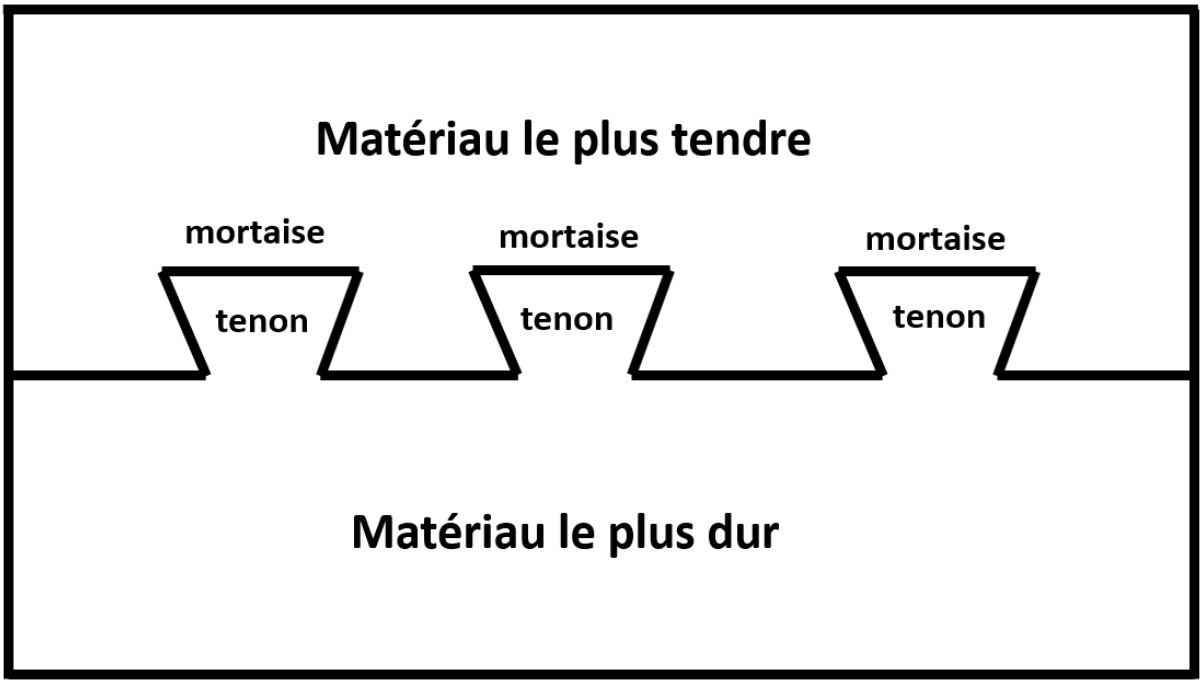


Figure 4 - Schéma de principe d'une jonction mécanique type tenon-mortaise

Il existe aussi quelques cas peu fréquents, qui impliquent essentiellement des métaux nobles, où les deux matériaux à assembler ne peuvent pas réagir entre eux, ne possèdent pas de phases secondaires capables d'interagir, et ne donnent pas de liaison mécanique. On admet en ce cas qu'il y a formation de liaisons locales de type Van der Waals entre les deux matériaux assemblés [34], semblables à celles qui se forment par suite de l'étalement d'un verre fondu et mouillant sur un métal poli miroir [35].

I.3.2. Les jonctions céramique-métal par thermocompression

Lorsqu'on tente de joindre une céramique avec un métal par thermocompression, il est clair que les considérations thermodynamiques évoquées précédemment et développées au § I.4.2 ci-après font que la diffusion ne peut pas davantage se produire directement par cette méthode que par le brasage. Donc, soit la diffusion se produit au niveau des phases secondaires des deux matériaux [36], soit elle nécessite l'ajout d'une troisième phase (interphase) entre les deux solides à assembler [37].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Cependant, dans quelques cas, des jonctions sont obtenues par thermocompression en l'absence de toute réaction chimique : elles sont attribuées à des forces de Van der Waals (cf. infra § I.4.1), par exemple dans les assemblages avec une interphase d'or [38], pour de rares applications, compte tenu de la faible tenue mécanique de ce type d'assemblages [39].

Comme pour la jonction par brasage, dans la thermocompression il y a donc généralement apparition de phases localisées dans la zone de l'interface des deux pièces de l'assemblage, quelles résultent d'une réaction in situ ou bien d'un apport d'interphase, ces phases intermédiaires pouvant être de type eutectique et donc présenter de relativement basses températures de fusion [40].

La thermocompression est utilisée pour faire des assemblages extrêmement divers, allant des métaux nobles (or, platine) [41][42] aux métaux lourds (molybdène, zirconium, thallium) [43][44][45][46] en passant par la plupart des métaux courants (aluminium, nickel, fer, cuivre, plomb) [46]. La céramique est très souvent l'alumine ou la zircone.

Dans certaines applications la thermocompression est la seule méthode qui soit viable notamment lorsque les matériaux à assembler ont une température de fusion inférieure à celle des interphases [47].

I.3.3. Comparaison entre la thermocompression et le brasage pour les jonctions céramique-métal

Dans tous les cas, la thermocompression n'impliquant généralement pas de phase liquide, les processus de diffusion se produisent entre phases solides sur des durées souvent très longues (fréquemment plusieurs heures [48]), donc beaucoup plus longue que le brasage. Par contre la jonction se fait en une seule étape, au lieu des multiples étapes successives nécessaires notamment dans le brasage utilisant les procédés moly-manganèse et on peut opérer à une température largement inférieure à la température de fusion (le métal et la céramique restent à l'état solide tout le temps de l'opération de thermocompression).

Comme pour le brasage, les assemblages par thermocompression se font généralement pièce par pièce, mais la différence est qu'un matériel particulièrement coûteux est nécessaire. De plus l'opération se fait sous gaz protecteur, ce qui rend ce

Licence CC BY-NC-ND 3.0

procédé très onéreux : il n'est utilisé que lorsqu'on veut obtenir des pièces spéciales, mais, lorsqu'il est au point, les qualités des assemblages sont remarquables [49].

Quant aux pièces produites, on retrouve évidemment les problèmes déjà listés pour le brasage fort lié notamment à la différence des coefficients de dilatation des pièces à assembler, mais l'avantage décisif de la thermocompression sur le brasage provient des caractéristiques de la zone interfaciale : en thermocompression, cette zone peut posséder une température de Tammann bien supérieure à celles obtenues par brasage, puisque aucune phase fusible n'est nécessaire. Il est donc possible d'avoir des températures d'usage bien plus élevées avec des assemblages obtenus par thermocompression en comparaison avec ceux fabriqués par brasage.

I.4. Les problématiques fondamentales soulevées par les jonctions céramique-métal

La compréhension des mécanismes associés au brasage ou à la thermocompression, dans leurs applications aux jonctions céramiques – métal nécessite une bonne connaissance de plusieurs champs disciplinaires : la thermodynamique et ses développements dans le domaine du mouillage, la réactivité du solide avec ses aspects cinétiques, et la mécanique.

I.4.1. Aspects thermodynamiques de la jonction céramique – métal

La thermodynamique intervient à deux niveaux dans les jonctions céramique-métal :

- Pour déterminer la possibilité (ou non) qu'une jonction par diffusion intervienne directement entre les deux matériaux, c'est-à-dire s'ils peuvent réagir entre eux ;
- Dans le calcul des énergies de surface autorisant (ou non) l'établissement de liaisons de type Van der Waals capables de fixer directement un solide sur l'autre.

I.4.2. La réaction directe entre céramiques et métaux

Les jonctions par diffusion entre céramiques et métaux impliquent que certains atomes constitutifs de l'un des deux matériaux puissent migrer dans le réseau cristallin de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

l'autre pour former un troisième solide dans la zone interfaciale. Cela peut être schématisé par l'équation (1) :

$$\text{céramique} + \text{métal} \rightarrow \text{phase mixte} \quad (1)$$

La possibilité de telles réactions peut être déterminée *a priori* par le calcul de la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ en utilisant les tables thermodynamiques [50]. Ainsi, si l'on souhaitait joindre du cérium à de la zircone, la réaction (1) serait théoriquement possible par exemple en suivant l'équation (2) :

$$ZrO_2 + Ce \rightarrow CeZrO_2 \quad (2)$$

qui correspond à une enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ de –1000 $kJ.mol^{-1}$ à 500 K. Pour aller plus loin dans cet exemple, tous les métaux dont l'électronégativité est inférieure à celle du zirconium sont susceptibles de réagir avec la zircone, et ouvrent donc le champ à une jonction par diffusion.

Le problème est que les atomes métalliques des céramiques (Zr dans l'exemple précédent) sont toujours moins électronégatifs que les métaux « utiles ». Ici le cérium n'a pas d'application pratique car il s'oxyde très rapidement à l'air libre. Il en serait de même pour tous les autres métaux peu électronégatifs comme le calcium, le sodium etc. qui seraient effectivement susceptibles de former des jonctions par diffusion, mais qui n'ont pas d'application pratique.

A l'inverse, et pour prendre l'exemple des deux matériaux objets de ce travail, le molybdène et l'alumine, il n'existe pas d'oxyde mixte pouvant se former par réaction directe entre eux, le molybdate d'aluminium, de formule chimique $Al_2(MoO_4)_3$résultant de la réaction entre oxydes (3) et non de la réaction entre le métal et l'oxyde, selon :

$$Al_2O_3 + 3\ MoO_3 \rightarrow Al_2(MoO_4)_3 \quad (3)$$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.4.3. Les énergies de surface

L'énergie de surface correspond à l'excès d'énergie libre liée à une discontinuité de la structure massive d'une phase condensée [51]. Cette grandeur permet de comprendre la possibilité d'une liaison entre une céramique et métal en l'absence de réaction et de diffusion des atomes. Elle n'est abordée ici que de façon très rapide, ce travail étant consacré à la mise en œuvre d'une technologie de jonction par diffusion. La notion de mouillabilité présente cependant de l'intérêt dans les cas où intervient une interphase fusible, y compris dans la thermocompression.

Ainsi, en l'absence de réaction au niveau des assemblages, les forces de liaison présentes à l'interface sont décrites par la relation de Dupré qui, dans le cas du mouillage d'une céramique par un métal s'écrit :

$$E_a = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_i \tag{4}$$

où E_a est l'énergie d'adhésion, γ_m l'énergie de surface du métal, γ_c l'énergie de surface de la céramique et γ_i l'énergie d'interface entre le métal et la céramique [52].

Dans le cas des interfaces solide-liquide, le schéma de Young-Dupré repris à la Fig. 5 permet de représenter l'équilibre des forces s'exerçant sur une goutte de liquide en équilibre sur une surface solide.

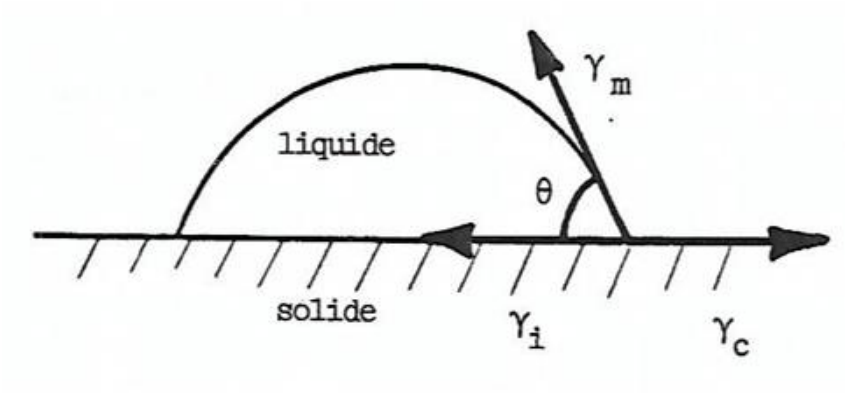


Figure 5 - Schéma des forces s'exerçant au point triple solide / liquide / gaz dans le cas d'une goutte posée sur un solide [53]

La projection sur l'axe horizontal conduit, à la relation :

$$\gamma_c - \gamma_i = \gamma_m \cos\theta \tag{5}$$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

et, grâce à l'équation (4) on aboutit à la relation :

$$E_a = \gamma_m(1 + \cos\theta) \tag{6}$$

Ce calcul contient par ailleurs, classiquement, une curiosité, à savoir ce qui se passe suivant l'axe vertical ($\gamma_m \sin\theta = ?$) .

L'angle limite de mouillage correspond à θ = 90°. Si θ < 90° il y a mouillage. Souvent dans le cas de métaux non réactifs vis-à-vis d'une céramique l'angle de mouillage est supérieur à 90° ce qui signifie donc une absence de mouillabilité et une jonction extrêmement fragile, lorsqu'elle existe.

Cette question du mouillage est essentielle dans la conception des procédés de brasage, mais, comme déjà mentionné, elle peut se poser aussi pour la thermocompression avec interphase fusible [54].

Les énergies de surface qui déterminent ainsi le mouillage dans le cas des relations solide / liquide trouvent leur origine dans des liaisons type Van der Waals s'établissant entre atomes voisins et de natures différentes [55]. Contrairement aux autres liaisons chimiques (covalentes, ioniques ou métalliques) les liaisons de Van der Waals ne mettent pas en jeu des échanges d'électrons, mais de simples forces de type électrostatique. Ce sont ces mêmes forces qui justifient l'adhésion entre phases solides en l'absence de réaction chimique dans les assemblages céramique-métal. La condition pour l'établissement de ces liaisons est que les phases concernées soient en contact intime, ce qui est aisé dans le cas des relations solide-liquides mais qui est bien moins facile lorsqu'il s'agit d'assemblages entre solides. En ce cas, soit on utilise une interface fusible (pour certaines jonctions par brasage par exemple), soit il faut opérer par thermocompression, mais alors l'établissement de la jonction peut ne pas être due aux énergies de surface, mais plutôt à des réactions entre phases secondaires des deux matériaux de l'assemblage [37] ainsi que précisé précédemment au § I.3.1.

I.4.4. Le cas particulier de la jonction cristallographique

Il a été signalé le cas de jonctions très solides entre des aciers et des revêtements d'alumine [56–58]. En ce cas, le substrat métallique est préoxydé en surface sous CO_2, formant ainsi les oxydes $Fe_{1-x}O$ et Fe_3O_4 puis l'alumine est déposée par voie plasma thermique. Les particules fondues d'alumine cristallisent alors en d'alumine γ de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

structure cristallographique spinelle identique à l'oxyde Fe_3O_4 dans une hétéroépitaxie homoaxiale sans qu'il n'y ait de réaction chimique ou de diffusion entre les deux oxydes Fe_3O_4 et Al_2O_3. Le schéma de la Fig. 6 illustre la succession des phases présentes dans la zone interfaciale, où l'on ne trouve aucun saut brutal des caractéristiques physico-chimiques des différentes phases présentes.

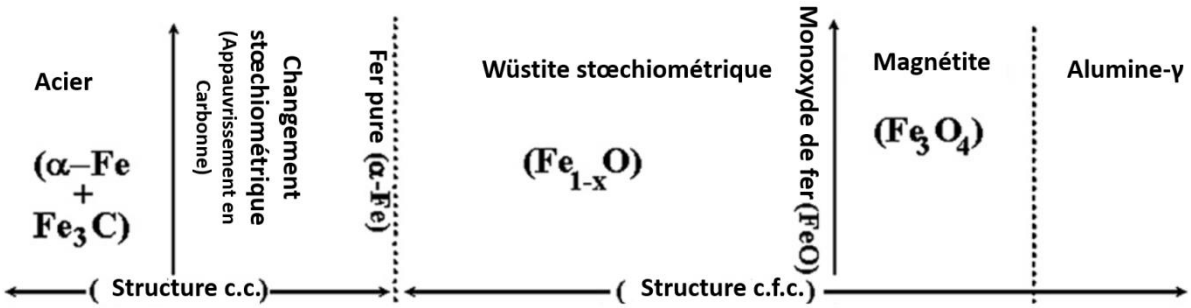


Figure 6 - Les phases présentes à l'interface d'une jonction acier – alumine (jonction cristallographique) [56]

La solidité de la liaison est due à la continuité des structures cristallographiques qui passent progressivement du cubique centré de l'acier au spinelle de l'alumine γ par épitaxies et glissements structuraux successifs.

I.4.5. Réactivité et cinétique dans les jonctions céramique – métal

Les réactions mettant en jeu des étapes diffusionnelles se retrouvent très fréquemment aussi bien dans les procédés de brasage que dans la thermocompression. Elles constituent même l'étape essentielle de ces procédés.

La diffusion au sens de Fick [59] et ses adaptations aux différentes situations expérimentales [60] est un phénomène qui évolue toujours avec le temps, l'espace de diffusion s'élargissant dans la durée. En cinétique homogène ou hétérogène, il existe des méthodes bien adaptées (dosages, thermogravimétrie, …) pour suivre ces évolutions. Il n'est est pas de même lorsqu'il s'agit de suivre les diffusions en fonction du temps au cours de la réalisation des assemblages entre deux solides.

Pourtant, la grandeur « temps » est essentielle, puisqu'il faut que l'espace de diffusion soit suffisamment large pour assurer la continuité physico-chimique aux interfaces sans saut brutal des caractéristiques ou des propriétés des deux matériaux. Les premières études de ce type faisaient appel, il y a quelques décennies à de très

Licence CC BY-NC-ND 3.0

délicates observations en microscopie optique [61]difficiles à réaliser. Elles ont été supplantées depuis longtemps par des études de profils de diffusion par microsonde, où sont suivies les évolutions des teneurs des différents atomes dans la zone interfaciale, comme illustré à la Fig. 7 [62].

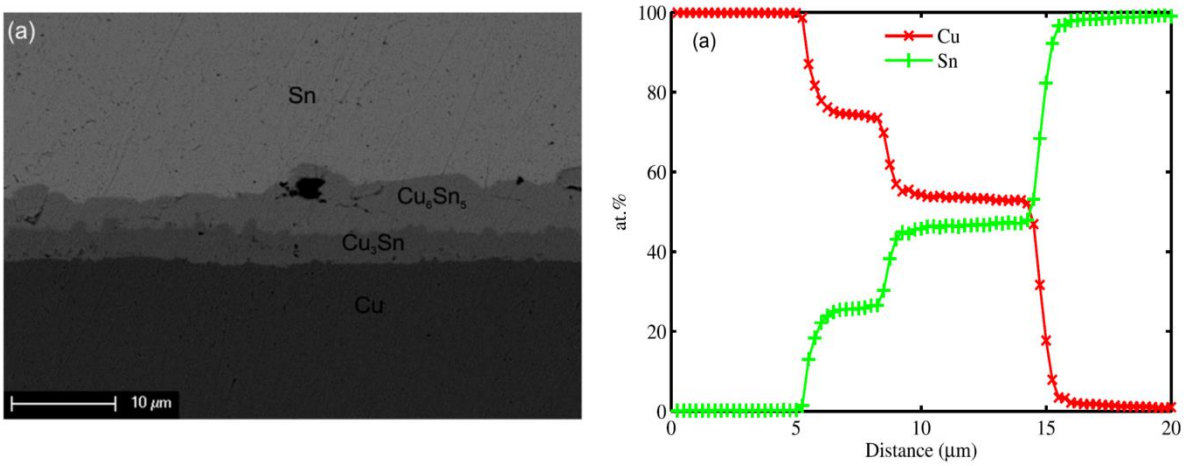


Figure 7 - Photographie MEB d'une vue en coupe d'un assemblage Cu-Sn avec profil de diffusion [62]

De façon connexe, la cinétique hétérogène est parfois aussi impliquée dans la réalisation de jonctions céramique – métal, comme dans les travaux déjà cités portant sur la jonction acier – alumine [56–58] où la solidité de l'assemblage nécessitait une préoxydation de l'acier : l'étude de la formation de la couche de wüstite qui devait être faite sous CO_2 en raison de l'instabilité de la wüstite dans l'air, a nécessité une étude approfondie de la réactivité de l'acier afin d'optimiser la formation de l'interphase des oxydes entre l'acier et l'alumine [63].

I.5. La qualification des assemblages céramique – métal

Les assemblages céramique – métal, et tout particulièrement ceux fabriqués par la technique coûteuse de la thermocompression, sont toujours destinés à des usages dans des conditions sévères d'environnement (gaz chauds par exemple), avec des sollicitations mécaniques et parfois en situation de cyclage thermique ou de chocs thermiques. Leur qualification implique donc des tests industriels spécifiques, dont trois seulement sont évoqués ici, la résistance à la corrosion, l'étanchéité et la solidité mécanique à froid, sachant qu'il en existe de nombreux autres, en particulier la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

résistance à l'abrasion, la tenue mécanique en cyclage ou à chaud, la résistance aux chocs, …

I.5.1. La résistance à la corrosion

Vis-à-vis de la corrosion, la partie faible des assemblages céramique – métal est en général la pièce métallique ou bien l'interphase ajoutée, lorsque c'est un métal ou un alliage. En effet, la corrosion peut prendre deux formes, celle d'une attaque électrochimique en milieu aqueux ou celle d'une dégradation par des gaz chauds : dans les deux cas les céramiques sont généralement bien plus résistantes que les métaux [64]. Il faut cependant que la céramique soit adaptée à son environnement, gazeux en particulier. Par exemple l'alumine n'est soumise à aucune oxydation dans l'air ou l'oxygène alors que le nitrure d'aluminium s'y oxyde à partir de 1100 °C environ [65].

La corrosion aqueuse des métaux et alliages est bien connue depuis longtemps [66–70], et lorsqu'un assemblage doit être réalisé, il est évidemment préférable de choisir un métal ou un alliage susceptible de bien y résister, si ce critère est important pour l'application prévue : les métaux nobles ne sont pas soumis à la corrosion aqueuse, et il en va de même pour les métaux et alliages qui sont sujets à la passivation [71,72]. Les utilisations peuvent requérir une résistance en milieu salin et on sait que la présence de chlorures accélère fortement la corrosion aqueuse, mais, là aussi, de nombreuses études ont été faites et les sources bibliographiques sont très étoffées [73].

En ce qui concerne la corrosion sèche des métaux, alliages ou céramiques dans l'air, là encore la Littérature est abondante, et il est facile de connaître les limites d'utilisation de ces matériaux à température élevée. En revanche, des études cinétiques peuvent être nécessaires lorsque l'atmosphère de travail est inhabituelle (sous CO_2 par exemple [74] ou complexe, comme pour des pièces de réacteurs d'avion, de propulseurs de lanceurs ou d'échangeurs thermiques des unités de valorisation des ordures ménagères (UVOM). Les tests peuvent être faits in situ [58] ou alors il faut reconstituer ces atmosphères au laboratoire pour des études thermogravimétriques qui ne sont en général simples ni à réaliser ni à interpréter [75].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.5.2. Etanchéité

Fréquemment, les assemblages doivent être étanches, ce critère étant important pour deux raisons principales : soit l'assemblage doit tenir au vide, parfois poussé (c'est le cas des tubes à RX [76], soit il s'agit d'éviter que la corrosion se produise dans la zone de la jonction, ce qui, par effet de coin, pourrait entraîner des décollements. Des dispositifs spécifiques doivent être conçus pour effectuer ce genre de tests.
La Fig. 8 illustre de façon schématique un montage utilisé pour tester au vide un assemblage céramique-métal.

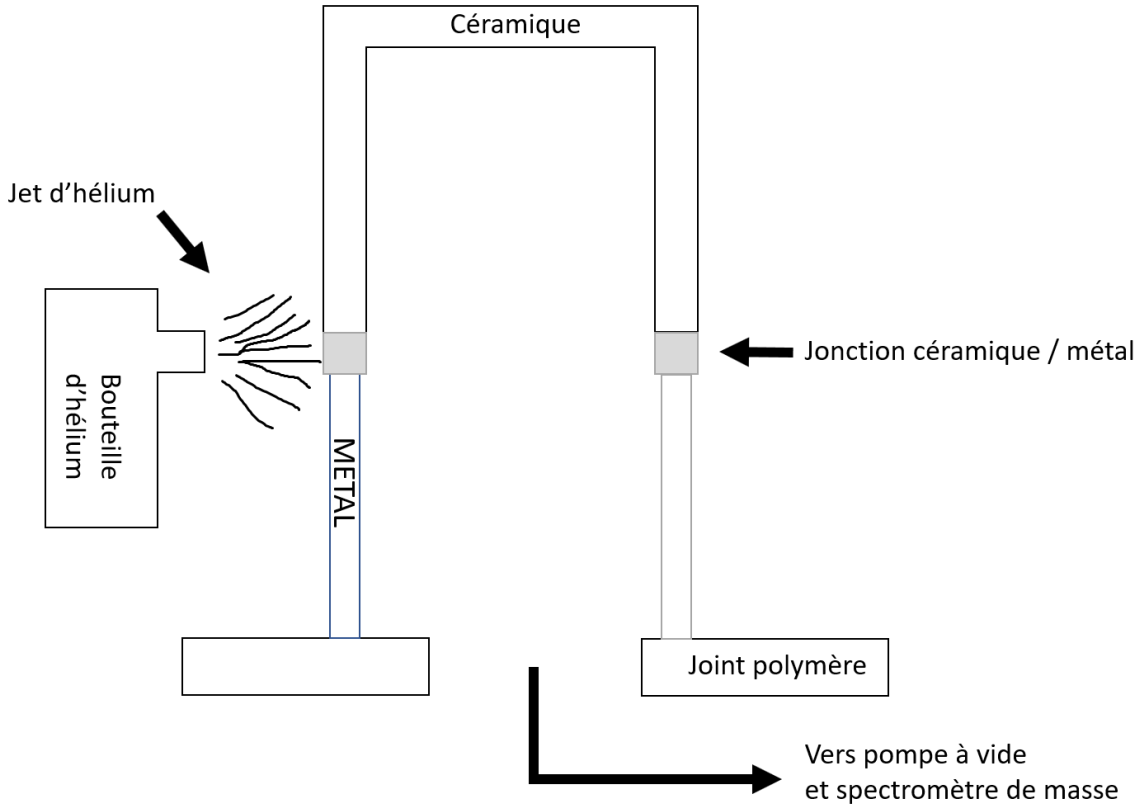


Figure 8 - *Principe du montage utilisé pour tester au vide des assemblages céramique – métal (représentation en coupe)*

Dans l'exemple de la Fig. 8, la céramique a la forme d'un récipient cylindrique à fond plat et le métal est un simple tube. Un jet d'hélium est envoyé au niveau de la jonction et, si elle n'est pas parfaitement étanche, le spectromètre de masse situé en aval détecte la présence de cet élément. Ce genre de test qui peut détecter des teneurs très faibles en hélium de l'ordre de 10^{-12} (10^{-6} ppm) permet de qualifier les jonctions céramique – métal au niveau de l'étanchéité.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

I.5.3. Tests mécaniques

La solidité est évidemment la qualité essentielle des assemblages céramique – métal. Aussi, pour mesurer l'adhérence des assemblages, de multiples tests différents ont été conçus [77], très fréquemment en vue de leur application aux mesures de l'adhésion des revêtements.

On trouve ainsi le test de la broche [78], celui de l'indentation interfaciale [79,80], le test d'adhérence par cisaillement [81], ou par arrachement [82], en flexion trois ou quatre points [83]et le test de la double éprouvette en porte-à-faux (DCB) [84].

Le test d'adhérence par traction normalisé ASTM C633 [77], simple et fiable est la méthode la plus courante. La Fig. 9a présente le montage utilisé pour mesurer l'adhérence sur l'exemple d'un dépôt.

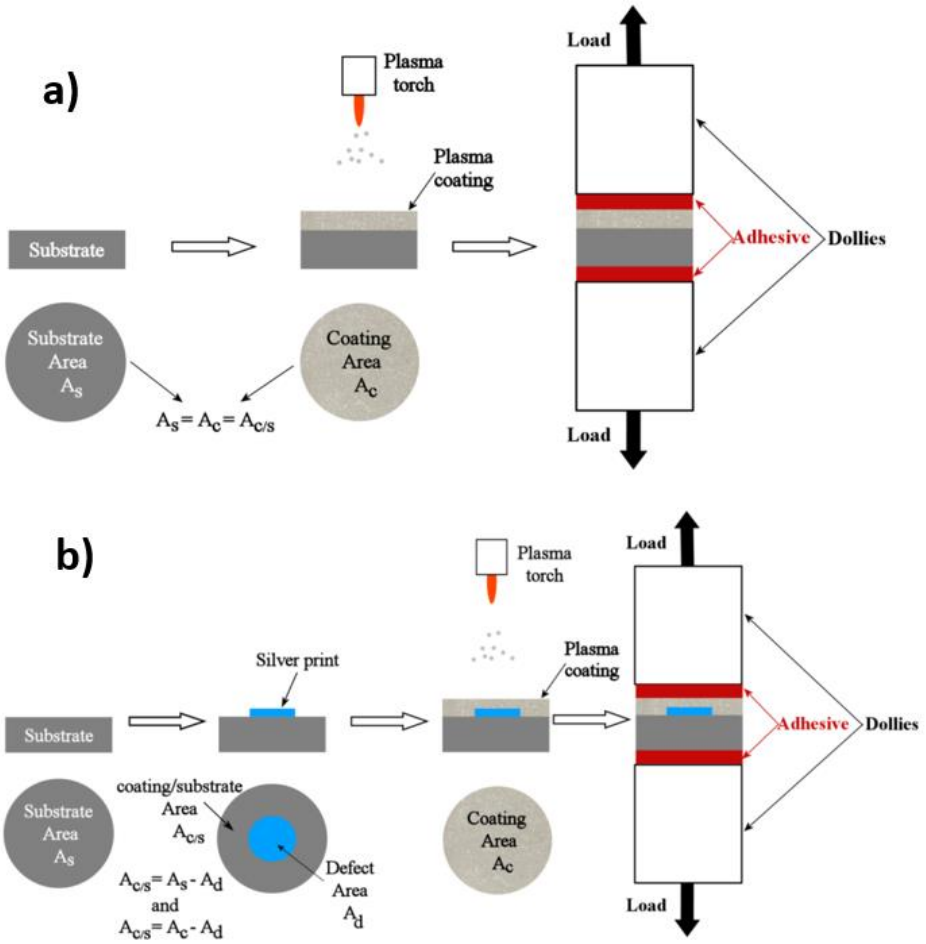


Figure 9 – a) Schéma de principe du test ASTM C633-13 et b) son adaptation pour des revêtements fortement adhérents (b)[77]

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans ce test, on revêt par de la colle les parties externes des deux pièces assemblées (la céramique d'un côté, le métal de l'autre) et on y fixe ainsi les plots d'une machine de traction. L'adhérence est calculée en rapportant la force exercée à la rupture de l'assemblage à la surface de l'interface des pièces assemblées. Le problème est que, lorsque la liaison entre les deux pièces est très forte, l'assemblage ne se rompt pas, mais c'est la colle qui casse. Il a donc été proposé une méthode facile à mettre en œuvre sur des revêtements, au moment de leur élaboration. Elle consiste à réduire la surface de l'interface céramique métal, tout simplement en posant de la peinture d'argent sur la partie métallique avant son revêtement en sorte de diminuer la surface de contact des deux pièces assemblées (là où il y a de la peinture, les deux pièces ne sont pas jointes). La Fig. 9b illustre schématiquement cette modification du test ASTM C633-13 qui a permis d'obtenir des mesures dans le cas de revêtements très adhérents (plus de 50 MPa) comme ceux d'alumine sur l'acier C35 [77].

Il est clair que la réalisation des mesures de l'adhérence de pièces très solidement assemblées n'est pas simple au plan expérimental. C'est pourquoi des essais de modélisation par calcul numérique de l'adhérence ont été entrepris [7] avec des résultats très encourageants, en cours de publication [85].

La modélisation utilise le logiciel ABAQUS de simulation par éléments finis. La modélisation de l'assemblage acier C35 / alumine a ainsi donné lieu à la première utilisation de ce logiciel pour les assemblages céramiques / métal qui a ouvert la voie aux simulations présentées ici aux chapitres 4 et 5.

S'agissant d'un travail qui ne concerne pas spécifiquement l'assemblage TZM / alumine, mais qui méritait cependant d'être présenté pour illustrer la puissance de cet outil de calcul numérique, il a été reporté en Annexe.

Il en ressort que cette méthode de simulation numérique appliquée aux jonctions céramique / métal sera certainement appelée à un développement important pour la qualification mécanique de ce type d'assemblages.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans ce travail, il s'agissait de réaliser un assemblage susceptible d'être employé dans des conditions difficiles, et en premier lieu à une température élevée. Ceci additionné au critère d'une bonne solidité conduit d'emblée à retenir un procédé de jonction par diffusion et des matériaux à haute température de fusion (voir ci-après § II.1). Les choix des matériaux et de la technique d'assemblage sont donc évoqués en premier dans ce chapitre, dont la suite présente le matériel utilisé pour réaliser les assemblages et les techniques d'analyse utilisées.

II.1. Conditions du choix des matériaux

Comme décrit au chapitre précédent, les matériaux doivent répondre à plusieurs critères.

D'abord, leur température de Tammann doit être la plus élevée possible pour permettre une utilisation à haute température. On a vu en effet que les propriétés mécaniques se dégradent lorsqu'on se situe, en usage, au-dessus de la température de Tammann. Si on considère les matériaux de l'assemblage, la céramique et le métal, auxquels il faut rajouter la ou les interphases dans le cas d'une jonction par brasage, la température maximale d'utilisation de l'assemblage est égale à la température de Tammann de celui des matériaux qui est la plus faible. En d'autres termes, les deux matériaux à assembler et les éventuelles phases d'apport doivent donc avoir des températures de Tammann supérieures à celle d'utilisation de l'assemblage. Pour commencer, on a donc tout intérêt à retenir une céramique et un métal à températures de fusion (donc de Tammann) élevées, dans la mesure où d'autres contraintes industrielles n'imposent pas leur choix. Ensuite, la problématique se complique très fortement pour ce qui est de l'interphase, et ceci pour deux raisons :

- La première est que le choix de la ou des interphases est dicté, en bonne partie, par le choix des matériaux à assembler : dans une liaison par diffusion la raison d'être des matériaux d'apport est de réagir des deux côtés, aussi bien avec le métal qu'avec la céramique. En pratique, le choix des matériaux d'apport est donc assez limité ;

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- La seconde est que, au cours de leurs réactions avec le métal d'une part et avec la céramique d'autre part, les interphases produisent des phases nouvelles, avec apparition probable d'eutectiques plus ou moins profonds. Ceux-ci, à cause de leur température de ramollissement généralement bien inférieure à celles de la céramique et du métal, constituent le plus souvent le maillon faible de l'assemblage.

Après la température de fusion, le coefficient de dilatation thermique de la céramique et du métal est le second critère de sélection des partenaires de l'assemblage.

Eu égard au fait que les jonctions par diffusion requièrent un traitement thermique à température élevée (supérieure à la température de Tammann la plus élevée des deux matériaux), on a relevé, dans la partie bibliographique, que la différence des coefficients de dilatation entre la céramique et le métal engendrait des contraintes thermiques résiduelles lors du refroidissement après l'assemblage susceptibles d'entraîner la rupture des jonctions : il faut donc, d'entrée, éviter un couple de matériaux trop dissemblables à cet égard, même s'il peut être envisagé d'ajouter des interfaces faisant tampon (« buffer »).

Enfin un dernier critère à considérer est la température de recristallisation de la partie métallique, car celle-ci engendre des pertes au niveau des propriétés mécaniques : la température de recristallisation doit être supérieure à la température d'usage. On peut noter d'ailleurs que, pour un métal pur, la température de recristallisation correspond à peu près à la température de Tammann, puisque le grossissement des grains implique les mobilités atomiques qui définissent justement la température de Tammann [86]. Classiquement, on augmente la température de recristallisation des métaux en leur ajoutant des phases secondaires à haute température de fusion (souvent des céramiques) qui se placent aux points triples des joints de grains et gênent leur mobilité, donc leur grossissement [87].

II.2. Choix du métal / alliage

Il s'agit, dans un premier temps d'examiner les métaux ou alliages susceptibles de répondre aux conditions qui viennent d'être énoncées, et parmi ceux-ci de dégager celui à choisir pour l'étude de l'assemblage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.2.1. Les candidats possibles

Plusieurs types d'alliages métalliques sont proposés sur le marché et répondant au critère d'une température de fusion élevée tout en restant dans des prix compatibles avec de nombreuses applications industrielles. On recense ainsi les aciers inoxydables comme l'Invar®, le Kovar® (Dilver P1) ou des alliages à base de nickel ou à base de titane. Cependant, aucun de ces métaux ne peut être utilisé pour des applications à plus de 1000 °C. En effet, selon la définition de la température de Tammann, pour que les matériaux puissent être utilisés à 1000 °C, on peut considérer qu'il faut que la température de fusion du métal soit supérieure ou égale à 2300 °C environ. Or, les températures de fusion des métaux cités précédemment sont loin d'atteindre de telles valeurs, comme le montrent les exemples choisis dans le Tableau 1 qui correspondent tous à des températures de Tammann de l'ordre de 600 °C.

Tableau 1- Température de fusion de différents alliages usuels

	Acier inoxydable chromino-formeur (K41X)	**Acier inoxydable alumino-formeur (FeCrAl)**	**Alliage base de titane (Ti/6Al/4V)**	**Alliage base nickel (60Ni-19Cr-4Mo-3Ti-1.3Al)**	***Invar®***	***Kovar®***
T_{fusion} (°C)	**1505**	**1500**	**1506**	**1330**	**1427**	**1450**

Les métaux ayant une température de fusion supérieure à 2300 °C sont répertoriés dans le Tableau 2 avec l'ordre de grandeur de leur prix au kilogramme constaté chez un fournisseur habituel des laboratoires.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 2 - Température de fusion des métaux purs les moins fusibles avec leurs prix constatés dans le catalogue du fournisseur Goodfellow Inc. en 2019

Métal	***T_{fusion} (°C)***	***Ordre de grandeur du prix constaté (€ / kg)***
Ir	*2410*	*43400*
Nb	*2468*	*38*
Mo	*2617*	*24*
Ta	*2996*	*190*
Os	*3045*	*11700*
Re	*3180*	*2300*
W	*3410*	*26*

Parmi les éléments du Tableau 2, le niobium, le tantale, le molybdène et le tungstène sont les plus intéressants, essentiellement pour des questions de coût et d'approvisionnement. Les propriétés thermomécaniques essentielles de ces métaux sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 3 - Propriétés mécaniques et thermiques du niobium, du tantale, du molybdène et du tungstène

Métal	**Nb**	**Ta**	**Mo**	**W**
Température de fusion (°C)	2468	2996	2620	3410
Densité (g/cm^3)	8,57	16,6	10,2	19,3
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})	7.2	6.5	4.9	4.3
Module d'élasticité (GPa)	105	186	329	406

Concernant les propriétés mécaniques, on peut aussi noter que le niobium et le tantale ont une forte ductilité alors que le molybdène et le tungstène ont une excellente résistance au fluage.

Enfin, compte tenu de l'application envisagée des assemblages à étudier, et notamment de leur utilisation à température élevée sous atmosphère oxydante, il convient de considérer les conditions de leur oxydation dans l'air. Elles sont rapportées au Tableau 4.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 4 - Résistance à l'oxydation dans l'air du niobium, du tantale, du molybdène et du tungstène

Métal	**Nb**	**Ta**	**Mo**	**W**
Température d'oxydation dans l'air (°C)	500 [88]	500 [89]	400 [90]	500 [91]

Les données du Tableau 4 montrent que ces métaux possèdent tous une très médiocre résistance à l'oxydation dans l'air, ce qui est d'ailleurs le cas de tous les métaux, à l'exception des métaux nobles comme l'or [92], ces derniers ayant été écartés d'entrée pour leur mauvaise tenue mécanique en température.

Seuls les alliages alumino-formeurs ou chromino-formeurs pourraient présenter des résistances à l'oxydation très sensiblement meilleures, permettant pour certains d'entre eux une utilisation à des températures supérieures à 1000 °C [93–95]. Malheureusement, il a été vu précédemment (cf. le Tableau 4 ci-dessus) qu'ils devaient être éliminés en raison de leurs propriétés mécaniques insuffisantes en température.

Ce dernier argument permet aussi d'écarter l'idée de protéger les métaux du Tableau 4 par d'autres métaux ou alliages résistant mieux à l'oxydation, car, dans la chaîne des phases présentes dans la zone de jonction, ce serait cet alliage protecteur qui serait le maillon faible en termes de température de Tammann.

Il est donc clair qu'il n'existe aucun métal ou alliage, d'usage courant ou non, qui réponde aux exigences attendues d'un assemblage céramique-métal et qui soit capable de résister au-dessus de 1000 °C en atmosphère oxydante avec une bonne tenue mécanique.

Cependant, pour certaines applications, notamment militaires, la résistance à l'oxydation dans l'air peut ne pas être exigée sur de longues durées pourvu que l'assemblage résiste mécaniquement à des températures élevées. Il existe sans doute aussi d'autres applications à hautes températures pour lesquelles une tenue mécanique moindre pourrait peut-être s'envisager.

Quoi qu'il en soit, le choix a été fait de retenir un métal ou un alliage dont l'oxydabilité par corrosion sèche dans l'air serait un critère seulement secondaire, pourvu cependant que la température de début d'oxydation soit supérieure à 400 °C.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Sur cette base, il reste deux métaux candidats, le molybdène et le tungstène.

II.2.2. Le choix de l'alliage TZM

Le choix final a été fait après examen des coefficients de dilatation, question développée au chapitre I. Il y a été vu que, dans un assemblage céramique-métal, les coefficients de dilatation des deux matériaux devaient être les plus proches possibles pour éviter un cisaillement de la zone interfaciale avec ou sans interphase.

Vu que les coefficients de dilatation des céramiques se situent généralement dans la plage 5 – 10 x 10^{-6} K^{-1} on voit que celui du molybdène est compatible avec celui de nombreuses céramiques.

Le problème principal du molybdène est celui de son oxydabilité, car il forme, par réaction avec l'oxygène, le trioxyde MoO_3, oxyde à basse température de fusion (795 °C [96]), et qui n'est pas protecteur [90]. De plus, cet oxyde n'est pas stable à température élevée, où il se transforme en dioxyde MoO_2 comme le montre le diagramme de phases Mo – O reproduit à la Fig. 10.

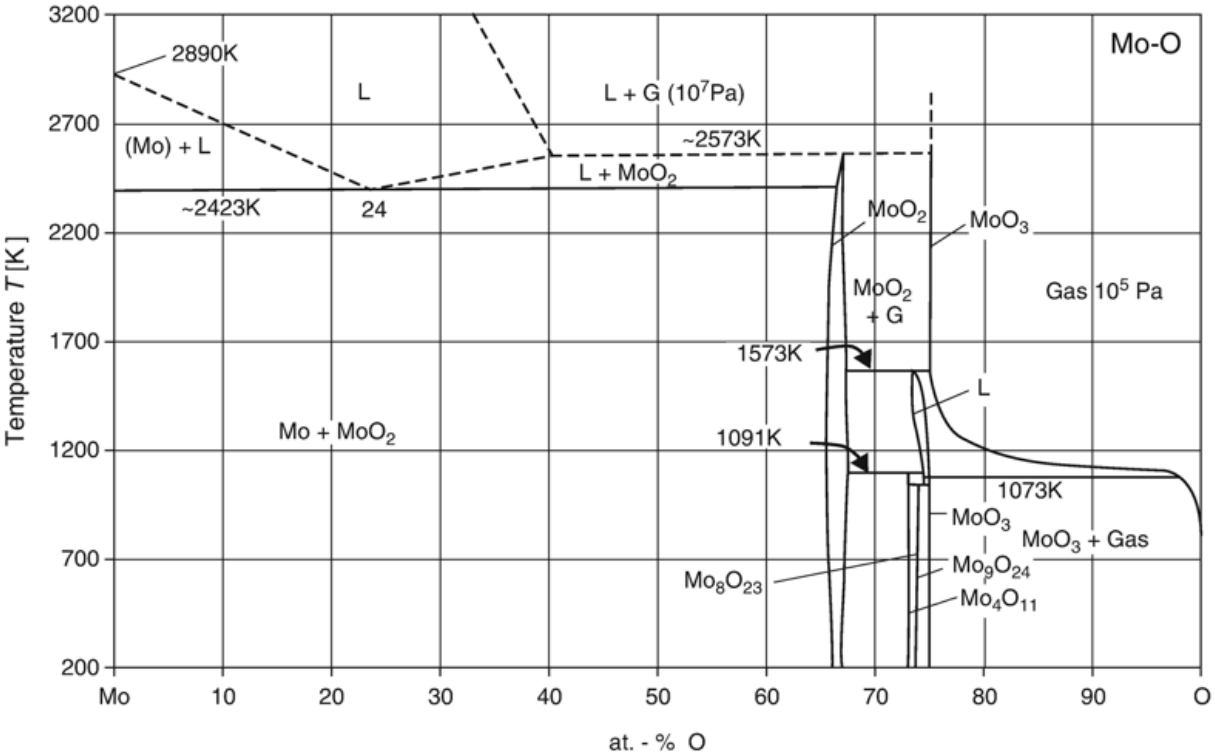


Figure 10 - Diagramme de phases du système Mo – O d'après [97]

Ce diagramme, qui est le seul disponible, n'est pas clair sur la température de fusion du dioxyde MoO_2 qui semble être de 2573 K (2300 °C) alors qu'elle est en fait de 1100 °C[97].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

L'oxydabilité du molybdène limite évidemment l'usage de ce métal qui ne peut être utilisé que sous atmosphère protectrice, ou alors pour des temps très courts dans l'air.

Se pose aussi la question de savoir si utiliser du molybdène pur ou bien un alliage. En effet, plusieurs alliages de molybdène sont commercialisés :

- Ceux qui contiennent les éléments Zr, Hf ou Ti : ils forment une solution solide qui augmente la température de recristallisation et améliore la résistance à la traction ;
- Les alliages à phases dispersées : le molybdène dit HT (haute température) dopé de silicate de potassium (150 ppm de K, 300 ppm de Si, ou, 200 ppm de K, 300 ppm de Si et 100 ppm de Al) est un matériau ductile à froid, résistant au fluage et ayant une très haute température de recristallisation (environ 1700 °C) ;
- Les alliages contenant avec des ajouts de traces de carbure comme l'alliage TZM (environ 0,5 % massiques de titane et de zirconium sous forme de carbures) ; ces phases secondaires qui se placent aux joints de grains limitent leur croissance, comme il a été indiqué au § précédent. Ainsi, la température recristallisation du TZM atteint 1400 °C [87], et il a aussi une meilleure résistance mécanique et une moindre déformation à chaud, pour des propriétés physico-chimiques très voisines de celles du molybdène pur.

Au final, l'alliage TZM a été retenu de préférence au molybdène pur en considérant son usage de courte durée, mais à des températures pouvant excéder 1000 °C sachant qu'on vise cette température pour l'utilisation de son assemblage avec une céramique. En effet, c'est un alliage courant et son absence de recristallisation à 1000 °C est un paramètre qui peut devenir important, joint à sa meilleure résistance au fluage comparée à celle du molybdène. De plus, son coefficient dilatation (5 à 6 x 10^{-6} K^{-1}[98]) est bien adapté à l'assemblage céramique-métal, proche de celui de nombreuses céramiques.

Le Tableau 5 présente quelques caractéristiques mécaniques et thermiques de cet alliage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 5 - Propriétés mécaniques et thermiques du TZM [99]

Propriétés	Conditions	TZM
Coefficient de dilatation (K^{-1})	20°C 20 à 1000°C	$5,3\ 10^{-6}$ $5,8\ 10^{-6}$
Capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	20°C 1000 °C 2000 °C	250 310 440
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	20 °C 1000 °C	126 98
Résistance à la traction (MPa)		1000
Module d'Young (MPa)	20 °C 1000 °C	320 270
Température de fusion T_f (°C)		2610

II.2.2.1. Caractéristiques de l'alliage TZM utilisé

L'alliage utilisé a été fourni par Goodfellow Inc. (Royaume Uni) sous forme de barreaux de 10 mm de diamètre et 1m de longueur.

Les échantillons utilisés pour les assemblages sont obtenus par tronçonnage des barreaux à la scie lente diamantée en sorte d'obtenir de petites pastilles de 3 mm d'épaisseur, qui sont ensuite polies à la polisseuse automatique jusqu'au papier SiC de grade 4000 afin d'obtenir un poli miroir. Elles sont ensuite lavées à l'éthanol et séchées.

Le Tableau 6 présente la composition de l'alliage telle que donnée par le fournisseur.

Tableau 6 - Composition chimique de l'alliage TZM utilisé (données du fournisseur)

Elément	Mo	Ti	Zr	C	W	Fe
% at	99.3	0.5	0.07	0.05	0.02	0.005

Cette composition est conforme à la composition type de ce type d'alliage, présentée plus haut.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Une analyse fine de microscopie en transmission reproduite à la Fig. 11 montre une taille des grains de l'ordre de 0,1 µm sur les Fig. 11a et 11b). La composition donnée par EDS sur les grains identifie le seul élément molybdène (Fig. 11c et 11d) de structure c.c. (Fig. 11e).

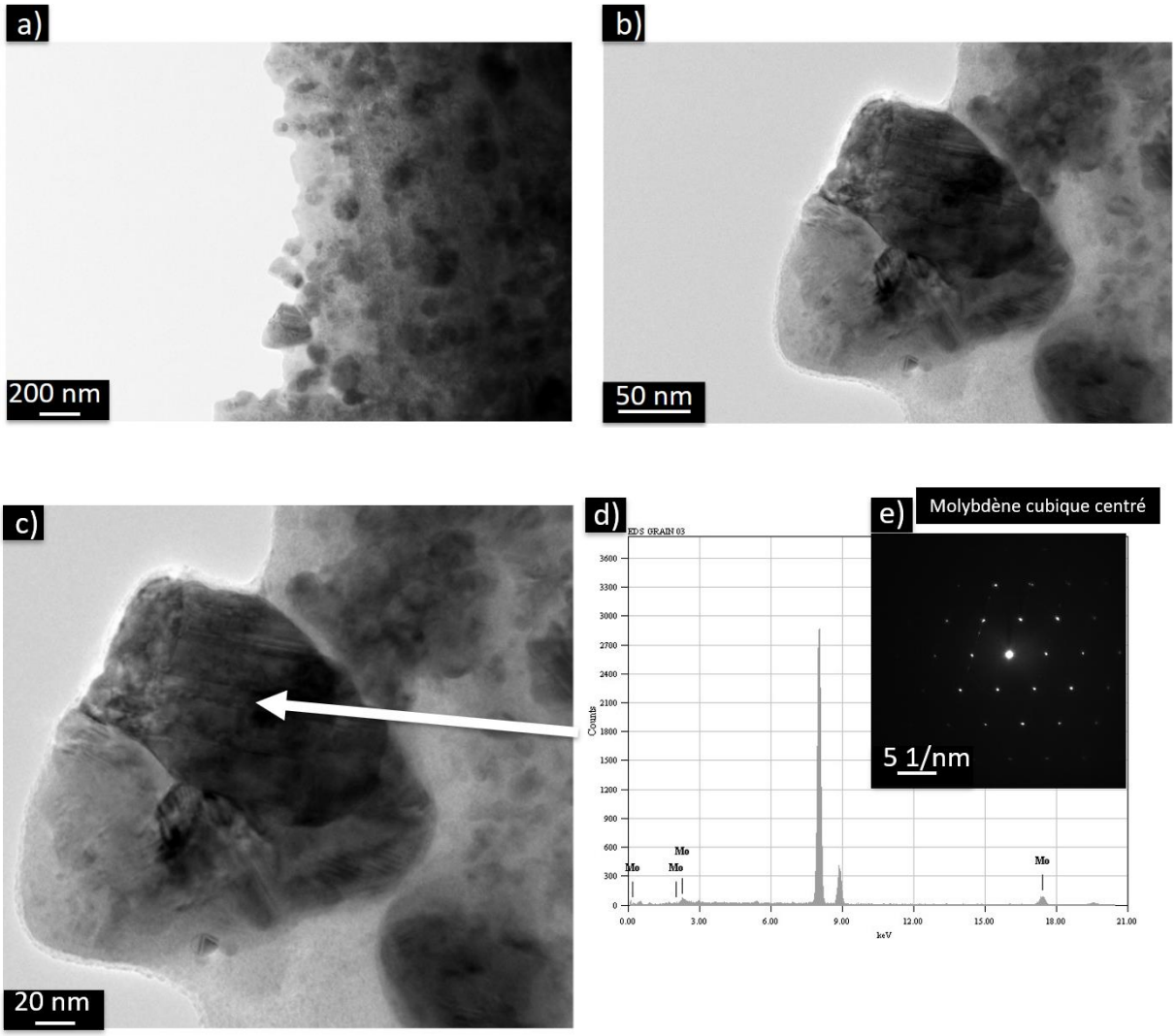


Figure 11 - Observation d'un échantillon de TZM en microscopie en transmission un échantillon de TZM : a) aspect général b) détail d'un grain c) zone analysée en EDS avec d) le spectre correspondant et e) le cliché SAED de cette zone.

Les éléments d'addition (Ti et Zr) n'ont pas été localisés, alors même qu'ils apparaissent sur certains clichés de diffraction des RX comme celui de la Fig.12 (indexation par la fiche JCPDS 04-001-7243), où la phase majoritaire est celle du molybdène c.c. correspondant à la fiche JCPDS 00-042-1120.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

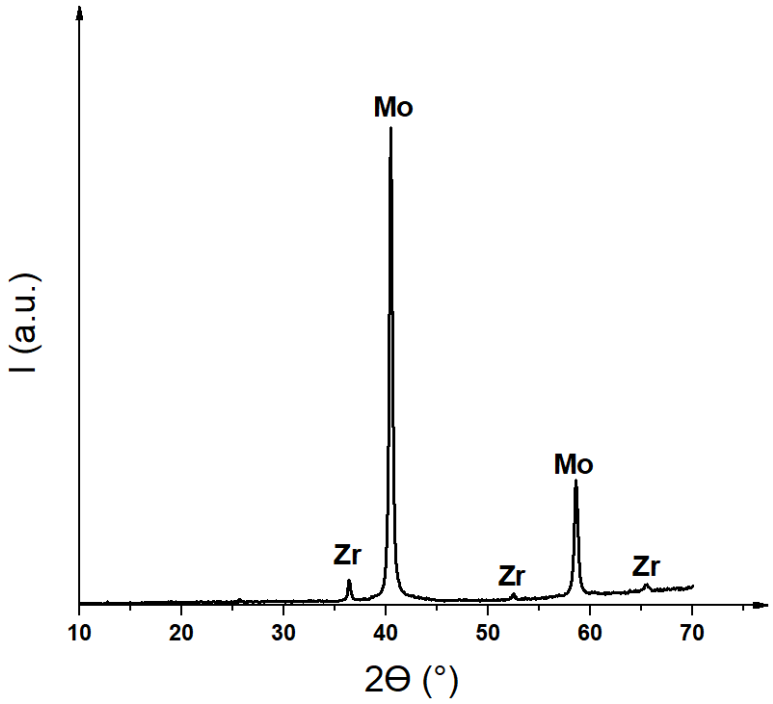


Figure 12 - Diffractogramme X de l'alliage TZM dans une zone faisant apparaître les pics du zirconium.

L'analyse dilatométrique de l'alliage en montée de température entre 200 et 1700 °C d'une barrette d'alliage TZM longue de 4 mm est rapportée à la Fig. 13. Elle montre que la dilatation est sensiblement linéaire entre 300 et 1600 °C, le coefficient de dilatation ressortant à 7,6 x 10^{-6} K^{-1} en moyenne, en conformité avec les données bibliographiques.

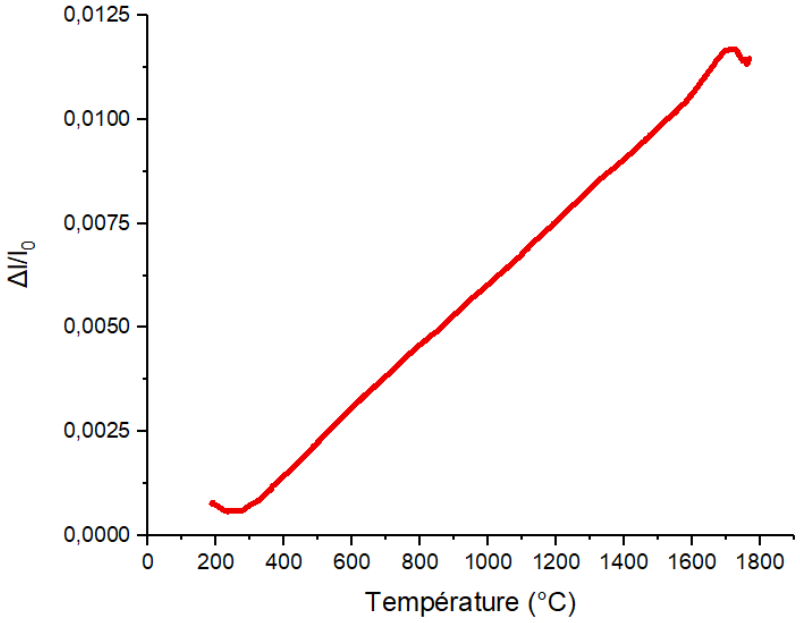


Figure 13 Analyse dilatométrique de l'alliage TZM

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.3. Choix de la céramique

Pour les céramiques, la température de Tammann permet également de faire une première sélection parmi les matériaux adaptés à une utilisation à 1000 °C environ. Les candidates sont nombreuses et le choix est bien plus large que celui des métaux, car beaucoup de céramiques ont des températures de fusion supérieures à 2000 °C, soit une température de Tammann adéquate. La question du coût et de la disponibilité et de l'oxydabilité deviennent alors importantes dans le choix.

II.3.1. Le choix de l'alumine

En fonction des critères ci-dessus, notre choix s'est porté sur une céramique de type oxyde, non susceptible de présenter une réactivité avec l'air à température élevée, d'autant plus qu'on a vu que, pour ce qui est de la partie métallique, cet aspect-là posait problème.

Sur les critères du coût et de la disponibilité, le choix s'est porté sur l'alumine qui a une température de fusion de 2072 °C autorisant une utilisation jusqu'aux alentours de 1100 °C en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

On peut noter que la zircone pouvait aussi être envisagée comme céramique de type oxyde, mais il fallait alors s'orienter vers une zircone stabilisée à cause de la transformation allotropique tétragonale / monoclinique qui intervient vers 1000 – 1200 °C.

Les principales caractéristiques mécaniques et thermiques de l'alumine sont reportées au Tableau 7.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 7 - Propriétés mécaniques et thermiques de l'alumine [100–102].

Propriétés	Alumine
Coefficient de dilatation (K^{-1})	5.10^{-6}
Capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	750 000
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	40 (à 20 °C), 18 (à 300 °C), 4 (à 1200 °C)
Résistance à la traction (MPa)	250
Module d'Young (MPa)	400 000

L'alumine présente un grand nombre de formes polymorphes, mais l'alumine usuelle est essentiellement constituée de la variété α, de structure orthorhombique (corindon). Les pièces d'alumine massives sont obtenues par frittage de poudres fines. Celles-ci sont issues de méthodes d'élaboration dérivées du procédé Bayer [103] et peuvent atteindre des puretés de l'ordre de 0,01 % (alumines ultra-pures [104]).

L'un des gros problèmes avec l'alumine est que sa densification complète est impossible en l'absence d'ajouts de frittage [105]. Les principaux ajouts sont des oxydes comme MgO, CaO, Y_2O_3, La_2O_3,… qui forment des phases fusibles aux joints de grains et permettent la densification. Leur teneur est souvent élevée (plusieurs pourcents [106]) et, outre la perte de pureté que leur présence entraîne, la les eutectiques qui apparaissent entre les grains diminuent les propriétés mécaniques à chaud de l'alumine, parfois drastiquement.

La densification est en relation directe avec la teneur en dopants, ce qui fait que les alumines les plus denses sont souvent les moins pures. Le frittage peut aussi s'accompagner d'un grossissement des grains qui doit être évité sous peine de perdre en tenue mécanique des pièces.

II.3.2. Caractéristiques de l'alumine utilisée

L'alumine utilisée a été fournie par Goodfellow Inc. (UK) sous forme de barreaux de 1 m de longueur et de même diamètre que ceux de l'alliage TZM (10 mm). Sa pureté affichée était de plus de 99 %. Les barreaux étaient découpés à la scie lente et les disques ainsi obtenus, généralement de 3 mm d'épaisseur ont été polis de la même

Licence CC BY-NC-ND 3.0

façon que ceux de TZM, au papier SiC jusqu'à 4000 mesh, conduisant à une rugosité R_a d'environ 0,06 µm.

L'analyse aux RX reproduite à la Fig. 14 identifie les seules raies de l'alumine α de la fiche JCPDS n° 00-046-1212, ce qui prouve que les dopants étaient en faible quantité.

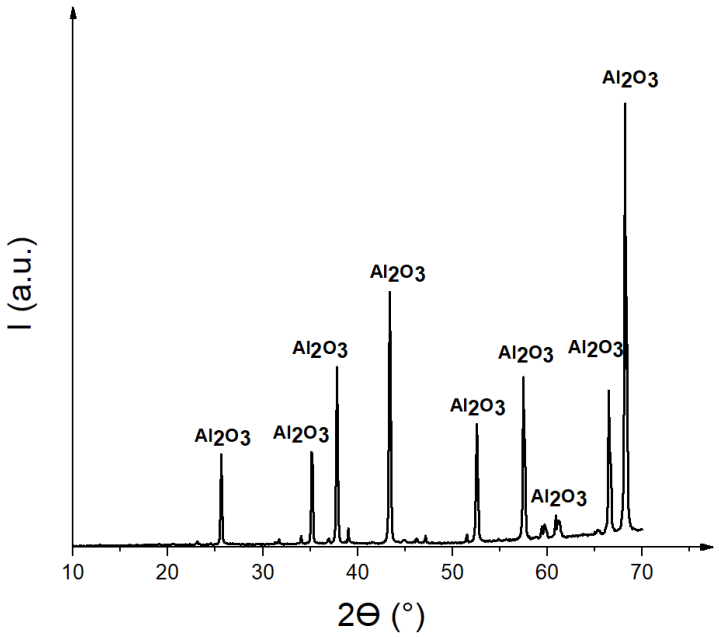


Figure 14 - Diffractogramme X de l'alumine utilisée

La micrographie MEB de la Fig. 15a montre que la microstructure de l'alumine est constituée de grains dont la taille moyenne est d'environ 2 à 5 µm, associés à de petits grains submicroniques. Les manques observés peuvent soit provenir de grains arrachés au moment du polissage, soit de la porosité.

L'analyse EDS correspondante (Fig. 15b) identifie des éléments mineurs appartenant très vraisemblablement aux dopants, qui pouvaient donc être essentiellement de la magnésie, de la silice et des oxydes de calcium et de silicium.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

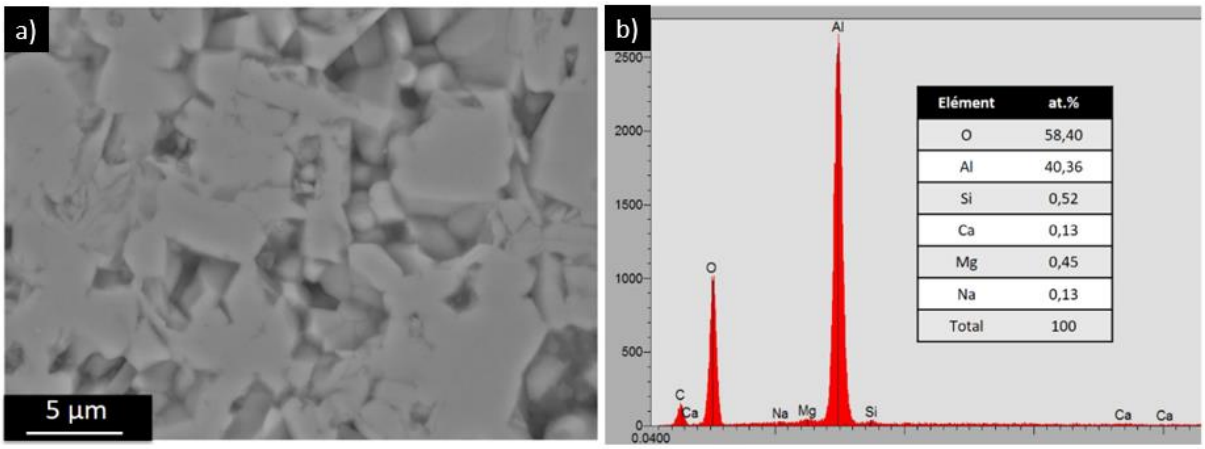


Figure 15 - a) Photographie MEB d'un disque d'alumine après polissage et b) analyse EDS

La micrographie en microscopie en transmission de la Fig. 16a dans laquelle se repèrent plusieurs grains microniques permet d'accéder à une zone où se situe la phase intergranulaire (Fig. 16b) qui apparaît comme homogène, avec une largeur atteignant 0,3 µm environ. Son analyse EDS, obtenue sur un autre échantillon (Fig. 16c) identifie les éléments calcium et silicium, en accord avec l'analyse du fournisseur, ainsi que du chlore (cf. Fig. 16d). A noter que le chrome et le cuivre dont les pics sont bien visibles sur la Fig. 16d proviennent de l'amincisseur et non de l'échantillon.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

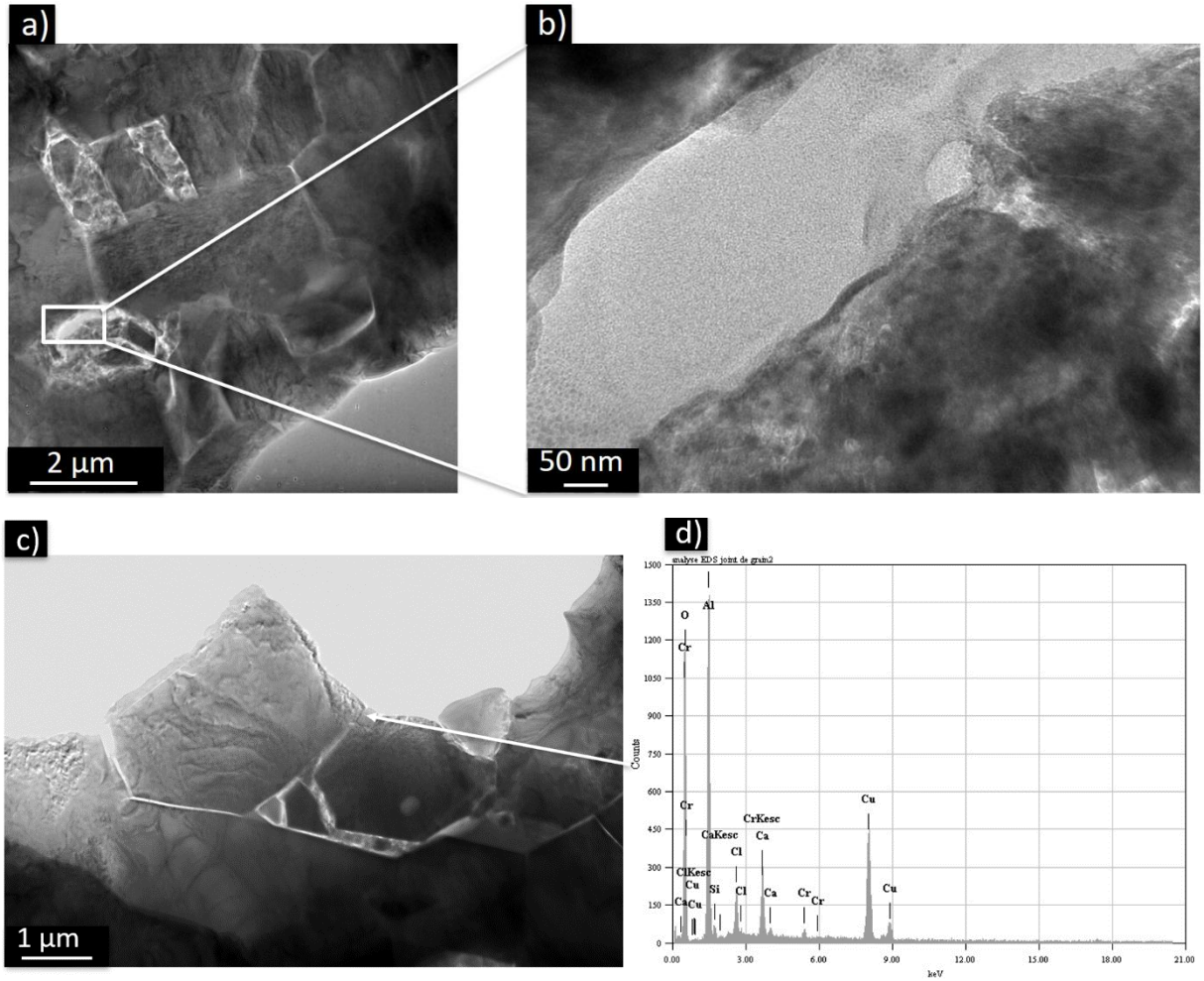


Figure 16 - Micrographie en transmission a) d'un échantillon d'alumine avec b) focus sur une zone intergranulaire et c) observation d'un grain micronique d'alumine permettant d) l'analyse EDS de la zone intergranulaire

L'analyse dilatométrique d'une barette d'alumine de 3.5 mm de longueur, faite entre 200 et 1750 °C et présentée sur la Fig. 17 montre que le coefficient de dilatation de l'alumine augmente légèrement avec la température, passant de 8.1 x 10^{-6} K^{-1} à 8,6 x 10^{-6} K^{-1}.

Comparé à celui déterminé précédemment pour l'alliage TZM, le coefficient de dilatation de l'alumine est donc assez sensiblement supérieur aux températures les plus élevées, mais les deux coefficients sont proches aux plus basses températures. Ceci est un point intéressant car les différences de coefficients de dilatation des pièces assemblées induisent des contraintes de cisaillement principalement aux températures les plus basses car, aux températures les plus fortes où les matériaux présentent encore une certaine plasticité, les contraintes peuvent être relaxées au moins partiellement par déformation plastique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

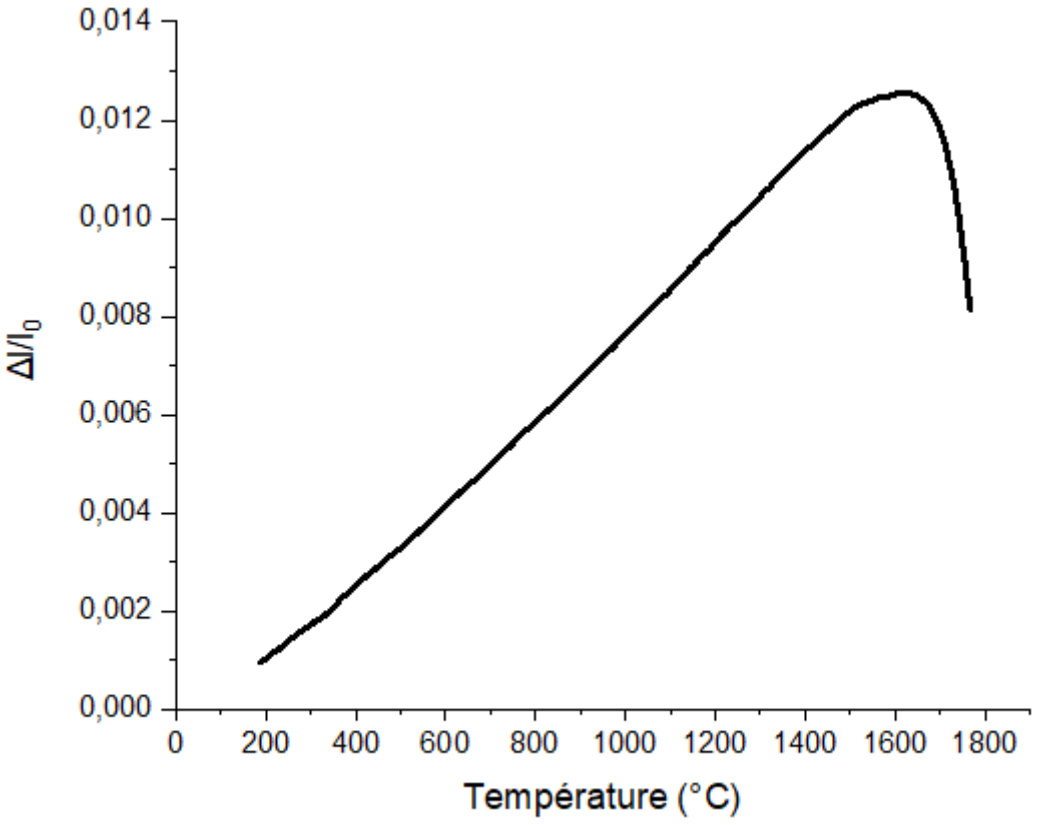


Figure 17 - Analyse dilatométrique de l'alumine

On peut enfin noter que l'alumine subit une importante déformation plastique sensible dès 1500 °C environ, par fluage de la barrette testée. Ce phénomène est attribué classiquement au ramollissement des phases secondaires de l'alumine [107].

II.4. Le choix du procédé

En fonction de ce qui précède, il ressort donc que le choix de l'assemblage étudié implique l'alumine et l'alliage TZM.

Pour joindre ces matériaux, le procédé par brasage peut être envisagé, et même la jonction verre, mais il faudrait pouvoir choisir, comme interphases, des matériaux à haute température de fusion (de l'ordre de 2000 °C, toujours pour la même raison liée à la température de Tammann). Aucun procédé industriel de brasage n'est mis en œuvre actuellement avec des interfaces aussi réfractaires. Il en ressort que, indépendamment même de l'assemblage des deux matériaux considérés qui n'a jamais été réalisé, une recherche approfondie des interphases possibles devrait être entreprise. En première approche, il a donc été décidé de ne pas tenter d'utiliser le

Licence CC BY-NC-ND 3.0

procédé de brasage, quoique potentiellement porteur, mais dont la mise au point ne pourrait que se faire en deux temps, d'abord celui d'une recherche sur les interphases candidates, et ensuite celui sur la mise au point de la jonction alumine / TZM.

De même, le soudage par diffusion en utilisant un procédé de type SPS [108] pourrait être envisagé, mais il s'agit là d'une méthode non conventionnelle qui a déjà été testée, notamment pour co-fritter des céramiques et des métaux, mais sans aboutir encore à des résultats concluants [109]. De plus, si le comportement de l'alumine sous SPS a été fréquemment étudié [110–112] celui de l'alliage TZM ne l'a que peu été [113]. Il semble donc prématuré de lancer une étude sur l'assemblage alumine / TZM par SPS en l'état actuel des connaissances.

Dans ces conditions, on a choisi d'étudier l'assemblage par thermocompression en utilisant un four de compaction à chaud (HP), ce qui est un procédé industrialisable, même s'il a été vu, dans le chapitre bibliographique que la mise en œuvre de ce procédé pour de grandes séries était difficile à envisager. Les applications pour des usages à haute température étant limitées par l'oxydabilité de l'alliage, elles sont donc peu nombreuses et visent des productions à l'unité, compatibles avec l'usage de la thermocompression.

II.4.1. Matériels utilisés pour la réalisation des assemblages et leur caractérisation

II.4.1.1. Four à thermocompression

Les assemblages par thermocompression ont été réalisés à l'aide d'un four à résistor en graphite muni d'une presse uniaxiale fabriqué par LPA (France). Il est présenté aux Fig. 18 et 19.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

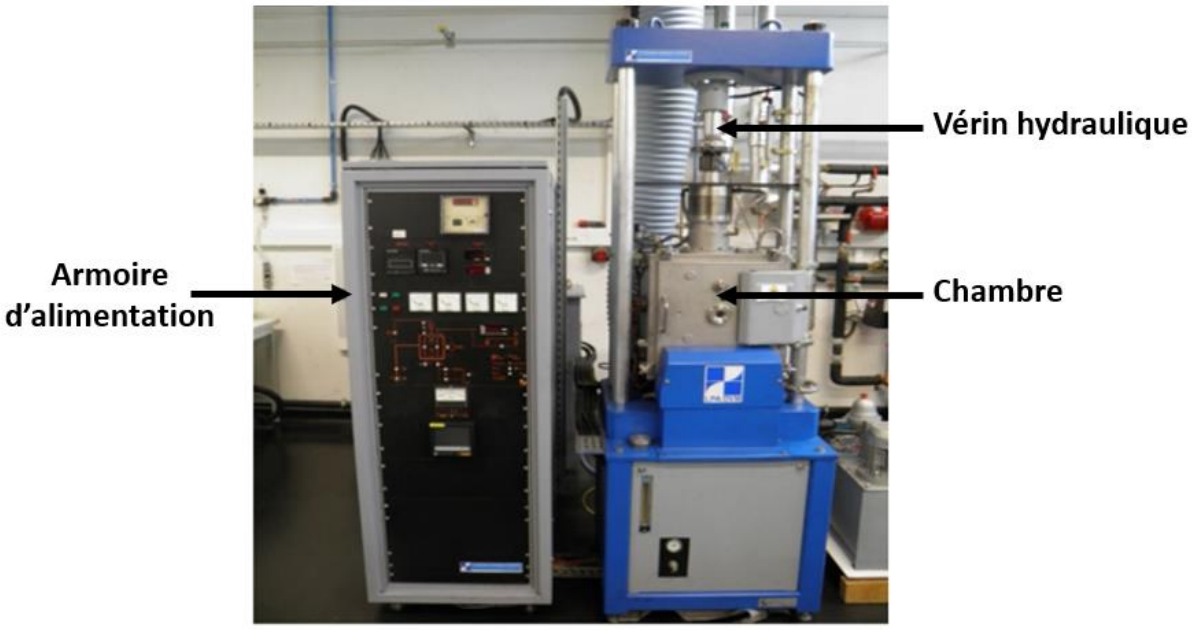


Figure 18 - Photographie du four utilisé pour la thermocompression

La température maximale de travail est de 1850 °C et il peut travailler sous vide ou sous argon ce qui permet d'éviter dans les deux cas l'oxydation des matériaux lors de l'assemblage. La pression peut être ajustée entre 14 et 120 MPa.

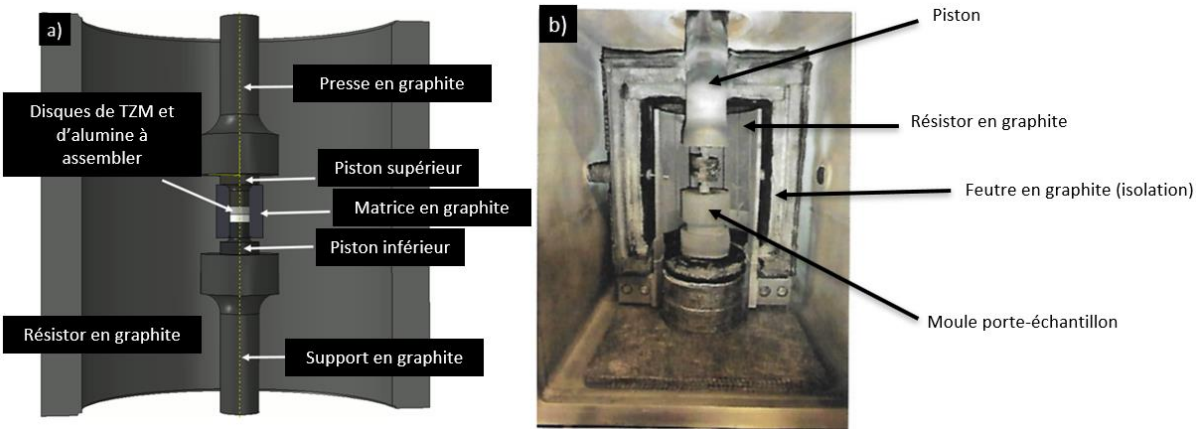


Figure 19 - a) schéma de l'emplacement des éléments dans la chambre et b) vue intérieure de la chambre

Les disques à assembler sont placés dans un moule en graphite dont les parois sont revêtues de papyex® (graphite flexible fourni par MERSEN, France) qui empêche la diffusion du graphite du moule vers les éléments de l'assemblage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

II.4.1.2. Four d'oxydation

Une oxydation superficielle de l'alliage TZM a été utilisée dans le procédé d'assemblage. Cette étape a été réalisée dans un four à moufle à résistor de $MoSi_2$ travaillant dans l'air.

II.4.1.3. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est de marque Bruker (D8 ADVANCE) avec anticathode de cuivre (longueur d'onde du rayonnement $\lambda_{Cu}K_{\alpha 1}$ = 0,15406 nm). Un monochromateur élimine la raie K_β du cuivre et la fluorescence éventuelle de l'échantillon. Les diffractogrammes ont été acquis sur la plage angulaire [30°, 80°] (en 2 θ) avec un pas de 0,015° et une durée de 0,3 s par pas ; leur exploitation a été faite avec la base de fiches JCPDS via le logiciel DIFFRAC+.

II.4.1.4. Microscopie optique

Pour les observations optiques, un microscope NIKON ECLIPSE LV100 a été utilisé avec des grossissements allant de 50 à 1000 La caméra associée (NIKON Digital Sight) était reliée à une unité de contrôle NIKON DS-U2 et à un ordinateur, avec le logiciel de traitement d'images NIKON NIS-Elements BR 3.0 qui permet de régler les paramètres d'acquisition de la micrographie et d'exporter les images.

II.4.1.5. Microscopie électronique à balayage

Un microscope JEOL IT300, équipé d'un dispositif EDS avec un détecteur silicium-lithium a été utilisé pour la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse, ce dispositif autorisant la détection des éléments plus lourds que le carbone.

II.4.1.6. Microscopie électronique en transmission

L'observation par microscopie électronique en transmission (MET) a nécessité une étape de préparation des échantillons par amincissement ionique avant usage du microscope JEOL JEM-2100F équipé d'une sonde EDS. La tension d'accélération était de 200 kV.

II.4.2. Résistance à la rupture des assemblages

Les assemblages réalisés ont été soumis à des tests de résistance à la rupture en traction. Pour cela, on a utilisé le protocole ASTM Standard C633-13 établi essentiellement pour mesurer l'adhérence de revêtements céramiques, et qui est d'un

Licence CC BY-NC-ND 3.0

usage courant à l'IRCER. Il consiste à coller les deux parties assemblées (le côté céramique et le côté métallique) sur les plots d'une machine de traction, et à déterminer pour quelle valeur de la force de traction se produit la rupture.

La machine de traction utilisée était de la marque ADAMEL-LHOMARGY 26 et le collage sur était fait avec une colle HTK Ultra Bond 100.

Pour améliorer l'adhérence de la colle sur les plots et sur les faces des échantillons du côté du TZM uniquement, on procède à un sablage sous 7 bars au corindon brun F20 suivi d'un dégraissage à l'acétone dans un bain d'ultrasons pendant 5 minutes. Les faces des échantillons du côté de l'alumines sont quant à elle polies manuellement avec un papier SiC à gros grains P50.

II.4.3. Simulation numérique

La solidité des assemblages a fait l'objet de calculs numériques en utilisant la méthode des éléments finis grâce au logiciel ABAQUS 6.13 software, outil de calcul largement utilisé industriellement pour diverses applications. Dans l'usage qui en a été fait pour ce travail, un maillage des matériaux a été établi, avec une attention particulière à la zone interfaciale, et l'outil a été employé dans sa fonction de résolution approchée d'équations aux dérivées partielles pour décrire la situation des contraintes au sein de l'assemblage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre3

Réalisation et caractérisation physico-chimique des assemblages TZM / alumine

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre III. Réalisation et caractérisation physico-chimique des assemblages TZM / alumine

L'étude thermodynamique des procédés d'assemblage céramique-métal a montré l'impossibilité des réactions directes entre ces deux types de matériaux, à partir du calcul de la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$. Ceci est évidemment vrai en particulier pour la liaison TZM / alumine, et il n'existe donc pas d'oxyde mixte stable pouvant être obtenu par une réaction directe du type

$$x/2\ Al_2O_3 + y\ Mo \rightarrow Al_xMo_yO_{3x/2} \quad (7)$$

qui nécessiterait une réduction de l'aluminium par le molybdène. Le seul examen des électronégativités de ces deux métaux (respectivement 1,61 et 2,16 dans l'échelle de Pauling) suffit d'ailleurs à montrer l'impossibilité des transferts électroniques correspondants.

Néanmoins, dans des cas semblables, il a été observé que des jonctions directes qui étaient dues aux phases secondaires des joints de grains des deux matériaux, lesquelles, en réagissant entre elles, pouvaient former des eutectiques capables d'assurer, au refroidissement, la solidité de l'assemblage céramique-métal [114].

Dans ces conditions des essais de jonction directe TZM / alumine par thermocompression ont tout de même été tentés, avant d'envisager d'autres possibilités de réalisation de ces assemblages.

III.1. Essais de jonction directe TZM / alumine

Les disques d'alumine et de l'alliage TZM de 10 mm de diamètre, préparés comme indiqué au chapitre II, ont été placés dans un moule de graphite au sein du four de thermocompression décrit au § II.4.1.1. Les paramètres expérimentaux étaient les suivants :

- Température : 1620 °C et 1700°C
- Pression : 43 MPa, 53 MPa, 63 MPa, 73 MPa
- Durée : 2h, 4h, 6h
- Flux gazeux : Argon à 1.9 L/min

Malgré ces conditions sévères, il n'a pas été possible de réaliser de jonctions entre l'alliage TZM et l'alumine.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Si l'on se réfère à l'analyse dilatométrique de la Fig. 17 qui montre que l'alumine est sujette à un important fluage aux températures employées, il est certain que les phases secondaires identifiées, utilisées pour le frittage de l'alumine, se trouvent soit à l'état liquide, soit présentent une viscosité suffisante pour migrer sous l'effet de la pression, surtout compte tenu de la longue durée du traitement.

En revanche, il est probable qu'il n'y a pas, ou quasiment pas de telles phases dans l'alliage TZM vu que sa caractérisation, présentée au chapitre précédent, n'en a pas mis en évidence.

Dans ces conditions, il est donc logique qu'aucune réaction ne se soit produite au cours de la thermocompression entre phases secondaires des matériaux puisque l'un d'eux n'en possède pas, et qu'en conséquence aucune jonction n'ait pu être établie.

Il a donc été décidé d'utiliser un autre protocole expérimental mettant en œuvre une interphase entre l'alumine et l'alliage TZM.

III.2. Réalisation de jonctions avec interphase

Il existe plusieurs possibilités de jonctions par thermocompression avec interphase ajoutées qui ont été évoquées dans la partie bibliographique. Depuis plusieurs années, au laboratoire ont été utilisées des méthodes mettant en œuvre la préoxydation du métal [6–8]. Ces méthodes visent essentiellement à obtenir des jonctions entre un substrat métallique et un revêtement d'alumine déposé par voie de plasma thermique : il était donc intéressant de voir si elles ne permettaient pas également d'obtenir des jonctions céramiques-métal solides entre des pièces massives, via la thermocompression. En effet, les excellents résultats obtenus dans l'adhésion des revêtements d'alumine sur des substrats d'acier C35, 304L ou nickel étaient porteurs d'espoirs pour des jonctions par thermocompression.

Sur la base de cette idée, il s'est donc agi de préoxyder l'alliage TZM dans le but de former à sa surface une couche d'oxyde susceptible de réagir avec l'alumine pour assurer la jonction des deux matériaux.

III.2.1. Essais de préoxydation de l'alliage TZM en four

Dans la perspective éventuelle d'une utilisation industrielle du procédé de jonction, il fallait simplifier chacune des étapes, et en particulier la première d'entre elles, c'est-à-

Licence CC BY-NC-ND 3.0

dire la préoxydation de l'alliage. C'est la raison pour laquelle le choix s'est orienté vers le traitement dans un four à moufle simple, travaillant sous air ; il a été décrit sommairement au chapitre précédent.

La bibliographie indiquant que le molybdène, constituant essentiel de l'alliage TZM, s'oxyde quantitativement dans l'air à partir de 600 °C pour donner l'oxyde MoO_3[96] et la température de fusion de cet oxyde étant de 795 °C, il a été décidé de procéder à toute une série de tests à des températures allant de 400 à 900 °C, et pour des durées variant de 5 à 60 min.

En vue de vérifier simultanément une éventuelle réactivité entre le trioxyde de molybdène et l'alumine, on a choisi de placer les disques de TZM sur des disques d'alumine, comme schématisé à la Fig. 20a.

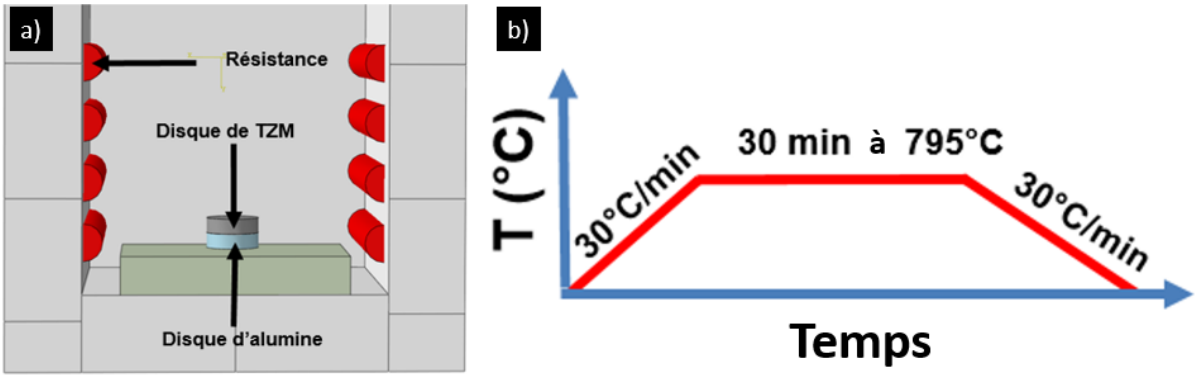


Figure 20 - a) Schéma de la disposition des échantillons dans le four de préoxydation et b) cycle thermique retenu

Plus de 80 essais ont ainsi été effectués. Pour des températures trop basses ou des durées trop courtes, la quantité d'oxyde formée était trop faible ou le temps de réaction insuffisant pour assurer une réaction entre l'oxyde MoO_3 formé et l'alumine. Au-dessus de 795 °C, la fusion de MoO_3 entraînait une oxydation catastrophique et très rapide de l'alliage TZM.

Sur la base de ces essais, les conditions retenues pour le cycle thermique, présentées à la Fig. 20b ont été les suivantes :

- temps de séjour : 30 min
- température : 795 °C
- vitesse de chauffe : 30 °C.min^{-1}
- vitesse de refroidissement : 30 °C.min^{-1}.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le refroidissement a été choisi comme plutôt lent afin de relaxer, au moins partiellement, les éventuelles contraintes de cisaillement interfaciales (cf. Fig. 21b)

Après ce traitement et donc avant même le pressage à chaud, les assemblages étaient déjà réalisés mais leur adhérence était très médiocre et ils pouvaient être cassés manuellement. La Fig. 21a montre l'aspect général de l'assemblage, avec, en particulier les whiskers qui entourent la partie métallique, témoignage de la présence d'une phase gazeuse, très probablement due à la valeur élevée de la pression de vapeur saturante au-dessus du trioxyde de molybdène, à 795 °C.

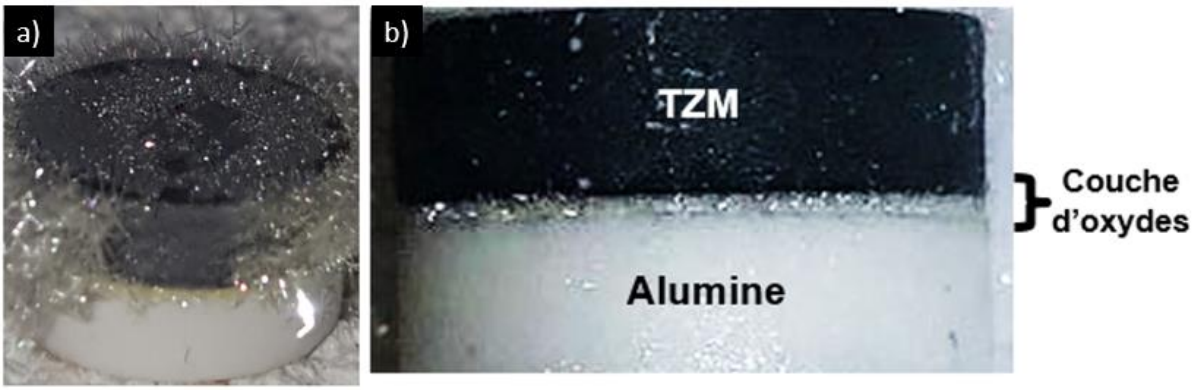


Figure 21 - Photographie de l'assemblage TZM / alumine obtenu avant thermocompression a) avec ses whiskers en sortie du four de préoxydation et b) de face

Après nettoyage des whiskers, le TZM apparaît de couleur gris sombre et terne (à comparer au gris brillant de l'alliage avant sa préoxydation) et une zone interfaciale constituée de gros cristaux brillants, visibles à l'œil nu existe entre l'alliage et l'alumine (cf. Fig. 21b).

Les échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine protectrice, puis coupés avec une scie à fil diamanté. L'observation en coupe transversale au MEB de l'assemblage donnée sur la Fig. 22 montre que l'interphase formée par préoxydation de l'alliage TZM est épaisse uniformément d'environ 180 µm.

Il apparaît aussi que les surfaces des deux matériaux, initialement très lisses à l'issue de leur polissage, présentent maintenant un aspect irrégulier et dentelé : ceci est logique concernant l'alliage TZM qui a été attaqué au cours de l'oxydation, mais c'est plus surprenant du côté de l'alumine, ce qui prouve qu'elle aussi a été attaquée. L'attaque de l'alumine ne peut être que le résultat d'une réaction avec l'oxyde formé sur le molybdène, puisqu'évidemment pas due à une réaction avec l'air. A noter enfin

Licence CC BY-NC-ND 3.0

que l'alliage TZM ne présente aucune porosité au-dessous de la zone oxydée, ce qui se produit lors de l'oxydation des alliages contenant des éléments d'oxydabilité différente [8] .

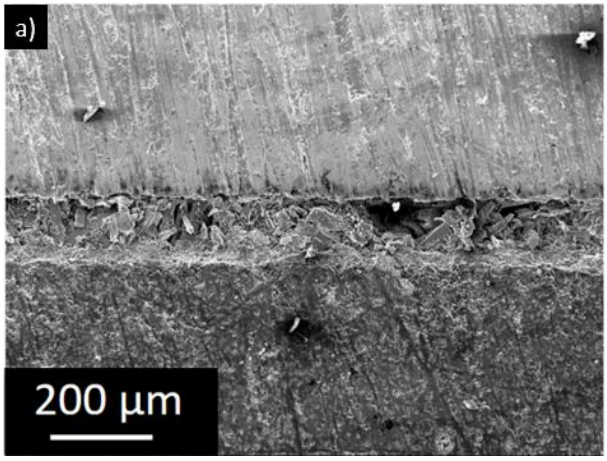


Figure 22 - Observation MEB en coupe de l'assemblage TZM / alumine après l'étape de préoxydation et avant la thermocompression (l'alumine est en bas)

L'analyse détaillée par EDS de la zone interfaciale est donnée à la Fig. 23a avec le profil de diffusion (Fig. 23b) des éléments oxygène, molybdène et aluminium.

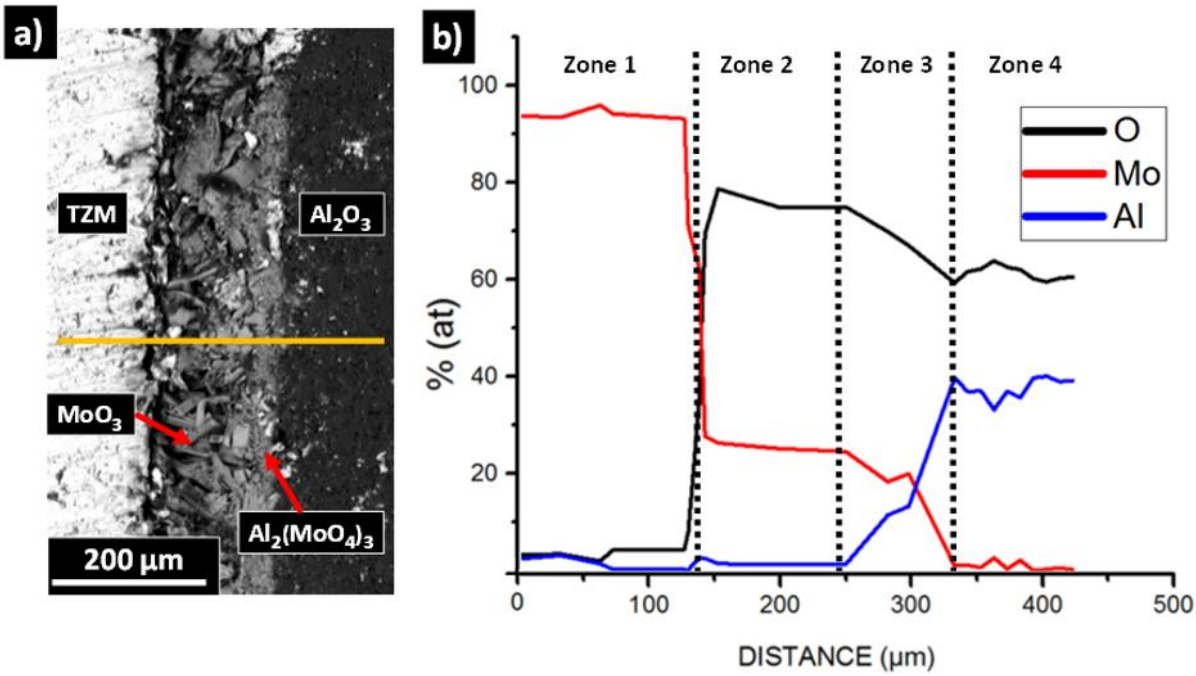


Figure 23 - Assemblage TZM / alumine après oxydation et avant thermocompression : a) Photographie MEB de la zone interfaciale et b) analyse EDS sur la ligne de profil

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Quatre zones distinctes sont visibles, de gauche à droite :

- le TZM non oxydé (Zone 1);

- une couche d'oxyde cristallisée d'une épaisseur d'environ de 120 µm (Zone 2), identifiée par analyse EDS comme étant constitué de trioxyde de molybdène MoO_3 (les teneurs atomiques en molybdène et en oxygène, respectivement de 25% et 75% confirment la composition) ;

- une troisième zone (Zone 3), également composée d'une couche d'oxyde, mais plus dense que la précédente et d'environ 80 µm d'épaisseur. Cette zone contient les éléments molybdène, oxygène et aluminium, avec des glissements de composition : le molybdène est le principal composant métallique à gauche et l'aluminium à droite. La composition moyenne est d'environ 17% de molybdène, 71% d'oxygène et 12% d'aluminium correspondant au molybdate d'aluminium $Al_2(MoO_4)_3$[115]. Cette zone résulte de la réaction entre l'alumine et le trioxyde de molybdène, et répond donc à l'équation :

$$3\ MoO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Al_2(MoO_4)_3 \qquad (8)$$

- la zone la plus à droite (Zone 4) étant constituée d'alumine non affectée par le traitement.

Ensuite, les assemblages ont été cassés afin d'analyser les surfaces correspondant à la zone de jonction. Les analyses par diffraction des rayons X des surfaces correspondantes sont reportées sur la Fig. 24 (Fig. 24b : côté TZM et Fig. 24c : côté alumine), comparés aux clichés X des matériaux de départ (Fig. 24a : TZM et Fig. 24d : alumine). Ces analyses ont confirmé la présence de la phase MoO_3 des deux côtés de la jonction. Des traces d'$Al_2(MoO_4)_3$ sont également visibles, mais seulement du côté de l'alumine, ce qui signifie que la rupture s'est produite à l'intérieur de l'oxyde MoO_3.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

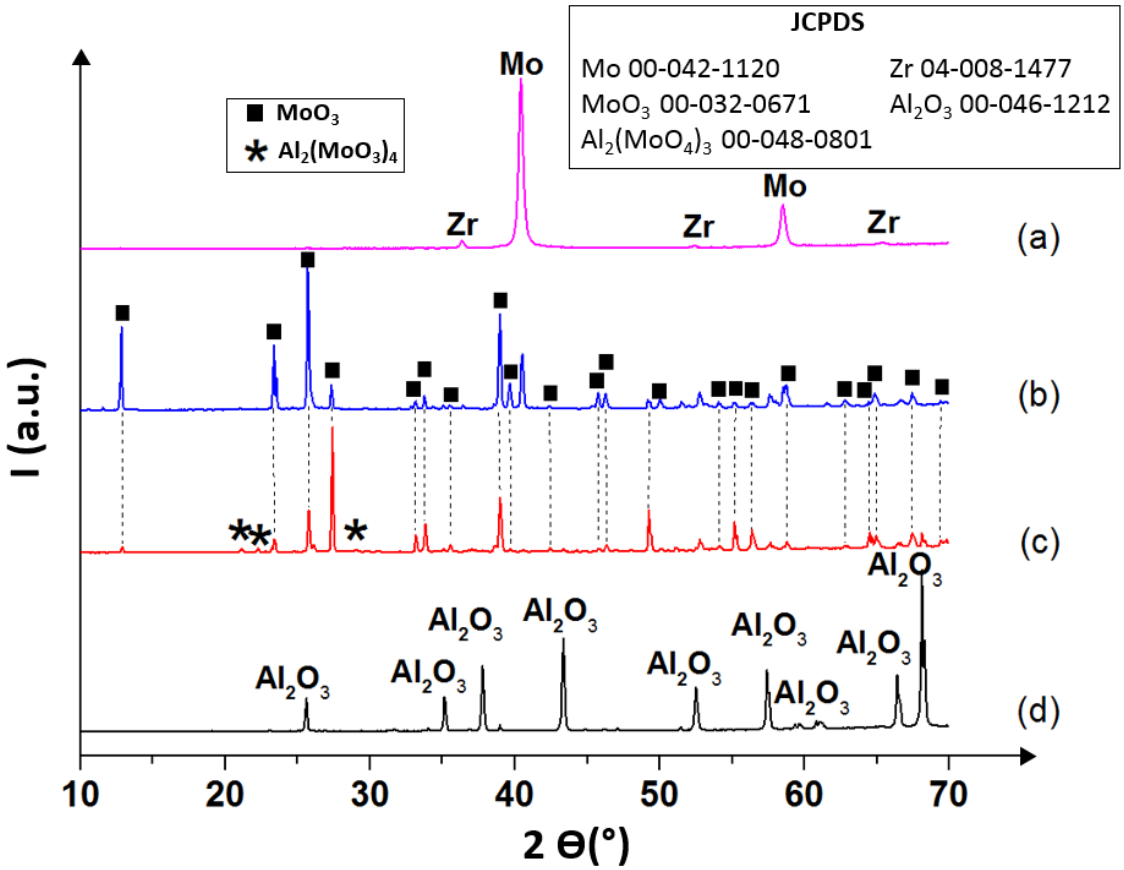


Figure 24 - Assemblage TZM / alumine après oxydation et avant thermocompression : diffraction des rayons X a) du TZM brut de départ, b) de l'interface côté TZM après rupture, c) de l'interface côté alumine après rupture et d) de l'alumine brute de départ

III.2.2. Thermocompression de l'assemblage TZM / alumine obtenu après préoxydation

Après l'étape de préoxydation, vu le manque de solidité de l'assemblage obtenu, les pièces assemblées ont été thermocompressées dans le four LPA en vue d'améliorer leur tenue mécanique, en mettant à profit l'interphase constituée du mélange d'oxydes qui vient d'être analysée.

III.2.2.1. Obtention des assemblages par thermocompression

Les assemblages fragiles issus de l'étape de préoxydation ont été placés dans une matrice en graphite dont les bords internes sont protégés par des feuilles de papyex® comme indiqué dans le chapitre II. Les échantillons ont ensuite été pressés à chaud sous 63 MPa à 1700 °C sous flux d'argon de 1,9 L min^{-1}. Le cycle thermique, présenté à la Fig. 34 comportait une élévation de température de 15 °C min^{-1} suivie d'une durée de séjour de 3 h ; ensuite, la pression a été relâchée et l'alimentation du four arrêté,

Licence CC BY-NC-ND 3.0

ce qui conduit à un refroidissement des échantillons à la température ambiante en 110 min soit environ 15 °C min^{-1}.

La température de palier été choisie car elle correspond au ramollissement de la phase secondaire de l'alumine (cf. Fig. 25) et se situe au-dessus de la température de Tammann du TZM (de l'ordre de 1600 °C), pour une durée suffisamment longue pour permettre la diffusion des espèces. La pression est imposée à froid, et maintenue durant la montée en température, puis elle est relâchée en fin de palier. Cette pression est particulièrement élevée, mais le vérin avec son dispositif de pilotage par un capteur de force ne permet pas de travailler à des valeurs plus faibles, compte tenu de la faible surface des pièces à assembler. Au chapitre V est expliqué comment le dispositif de pilotage a dû être modifié pour permettre la détermination de l'adhérence de l'assemblage en imposant des valeurs plus faibles de la force pressante.

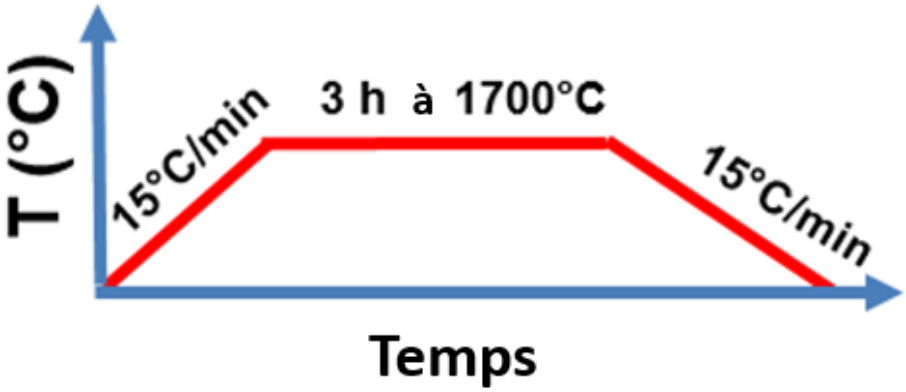


Figure 25 - Cycle thermique de thermocompression des assemblages TZM préoxydé / alumine

III.2.2.2. Observation de l'assemblage obtenu

Après l'étape de thermocompression, les deux pièces sont très solidement fixées l'une à l'autre. Pour les séparer, afin d'analyser les interfaces dans la zone séparative, il a fallu utiliser un marteau et un tournevis placé au niveau la jonction.

La Fig. 26 présente des micrographies MEB d'une coupe de l'assemblage prises dans la zone de l'interface entre les deux matériaux. Dans la vue générale de la Fig. 26a on remarque que l'alumine est traversée par de fines zones plus claires et que cette phase claire parsème également l'alumine dans la zone proche du contact avec l'alliage TZM (Fig. 26b). On voit également sur la Fig. 26b que l'alliage TZM contient lui aussi des inclusions dans la zone interfaciale, mais plus foncées que celles de l'alumine, ce qui signifie que la composition de ces phases incluses n'est pas la même (les

Licence CC BY-NC-ND 3.0

micrographies sont obtenues en mode électrons rétrodiffusés, où les phases apparaissent d'autant plus claires qu'elles contiennent davantage d'éléments lourds). Une autre différence est que la zone proche de l'interface contenant des inclusions au sein de l'alliage TZM, épaisse de 300 microns environ, est moins étendue que celle de l'alumine qui dépasse 500 µm.

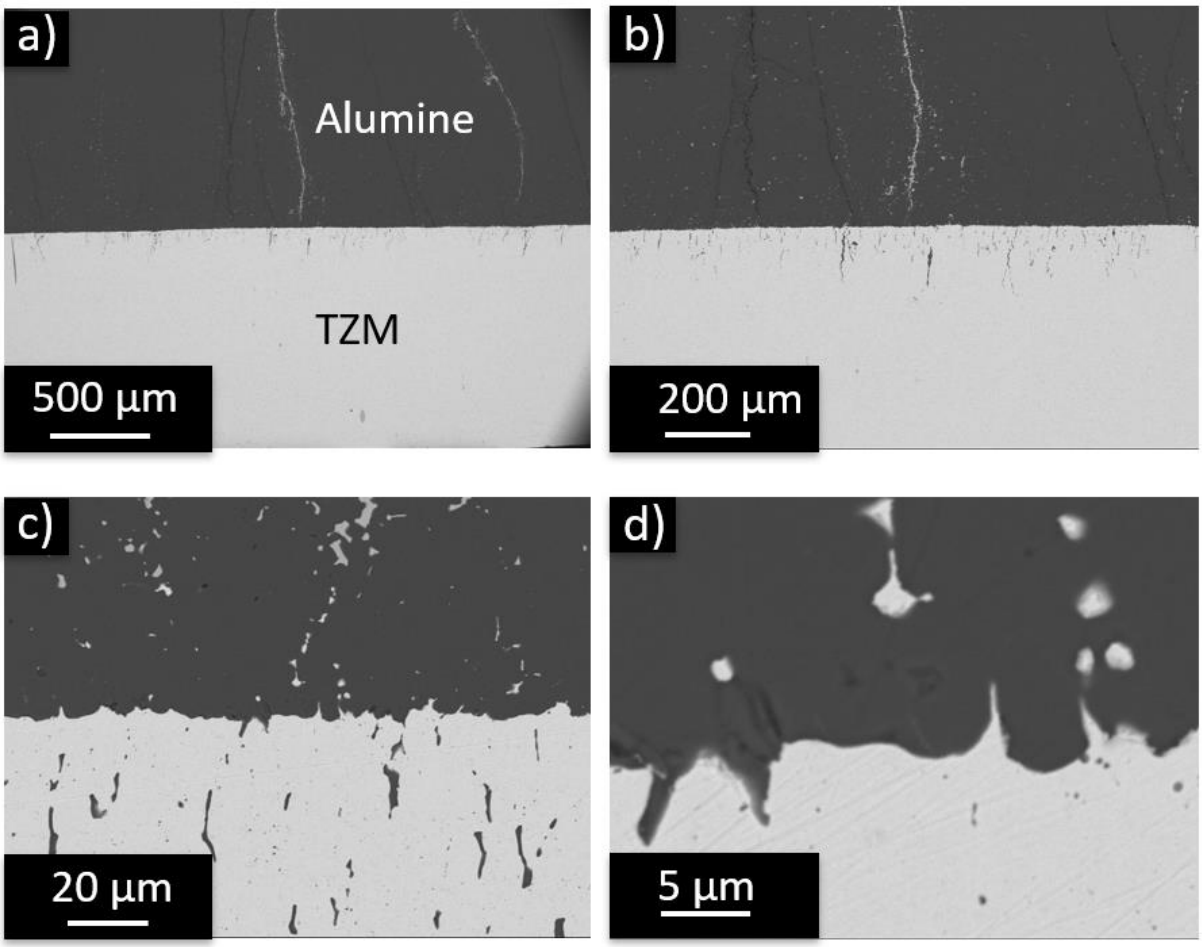


Figure 26 - Micrographies MEB de l'assemblage TZM / alumine après thermocompression : a) et b), vues générales, c et d), détail

On note enfin sur les micrographies de détail des Fig. 26c et d que l'interphase formée à l'issue de la préoxydation et contenant les oxydes semble avoir disparu et que les irrégularités des surfaces de l'alumine et de l'alliage TZM, initialement séparées par l'interphase sont maintenant jointives et se sont adaptées l'une à l'autre : l'interpénétration des deux matériaux forme toute une série de jonctions locales type tenon-mortaise sans qu'aucune fissure ou microfissure ne soit visible dans l'un ou l'autre des matériaux. Naturellement, ceci constitue d'excellentes conditions pour l'établissement d'une jonction mécanique très solide.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

L'examen complet de la zone interfaciale montre qu'en fait il subsiste, par place, des zones contenant une interphase entre l'alumine et l'alliage TZM. La Fig. 27a et la vue de détail de la Fig. 27b montrent que cette interphase est parfois connectée aux inclusions qui traversent l'alumine, mais ce n'est pas toujours le cas, comme illustré à la Fig. 27c.

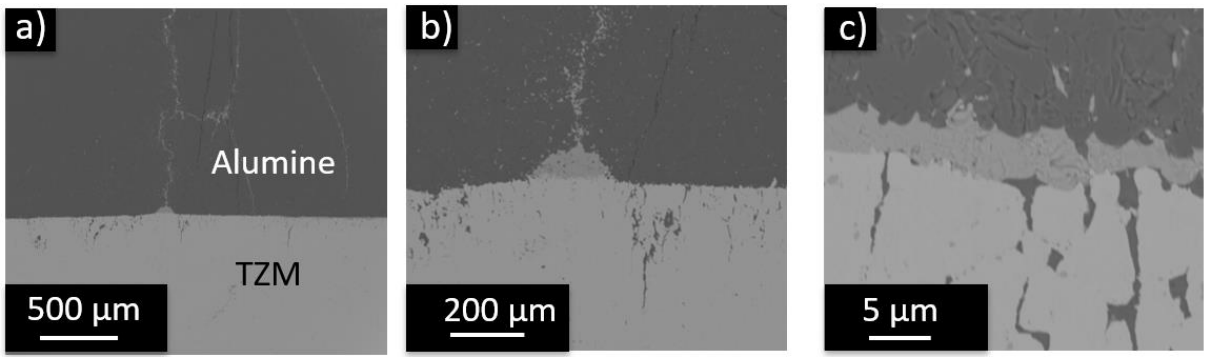


Figure 27 - Micrographies MEB de l'assemblage TZM / alumine après thermocompression montrant a) une zone avec interphase connectée aux pénétrantes de l'alumine, avec b) une vue de détail, et c) une zone d'interphase non connectée

Ces observations permettent de formuler une première proposition de mécanisme expliquant ce qui se passe durant la thermocompression :

1°) lors de l'application à froid de la charge, ce qui correspond à une pression de 63 MPa le mince disque d'alumine, matériau fragile, est cassé. Il est possible que l'alliage TZM, très peu ductile à froid, subisse lui aussi une microfissuration superficielle ;

2°) lors de la montée en température, l'interphase devient liquide à partir de 795 °C pour ce qui est de MoO_3 et, de toute façon, bien avant la température de palier pour les autres oxydes composant l'interphase ;

3°) sous l'effet de la pression, cette phase liquide est chassée d'une part vers les bords de l'assemblage car retrouvé dans le papyex et d'autre part dans les fissures de l'alumine, peut-être aussi dans d'éventuelles microfissures de l'alliage TZM ;

4°) l'alumine et le TZM se retrouvent alors en contact direct, sauf dans les zones où le contact n'est pas parfait, auquel cas il y subsiste des traces de l'interphase ;

5°) sachant qu'à 1700 °C on est assez proche de la température de fusion de l'alumine, celle-ci est donc très ductile. Là où le contact est direct entre l'alumine et l'alliage TZM qui est beaucoup plus dur qu'elle à la température considérée, elle s'adapte à la forme tourmentée de la surface de l'alliage générant ainsi la morphologie à tenons et mortaises de l'interface.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Ce mécanisme qui justifie l'ensemble des observations microscopiques demande à être étayé par l'analyse des phases secondaires rémanentes dans l'assemblage, ce qui fait l'objet des trois sous-paragraphes suivants.

III.2.2.3. Analyse des phases pénétrantes dans l'alliage TZM

Les nombreuses pénétrations sombres identifiées à l'intérieur de l'alliage TZM, jusqu'à environ 300 µm de l'interface et observées notamment sur la Fig.28 ont été analysées par EDS. La Fig. 28a illustre l'une de ces zones de pénétrations et localise le point analysé en EDS dans la Fig. 28b. Les éléments présents sont rapportés dans l'encadré de la Fig. 28b. Il s'agit, pour les principaux, de l'oxygène, de l'aluminium, du silicium, du sodium et du calcium, qui proviennent donc nécessairement de la phase secondaire de l'alumine.

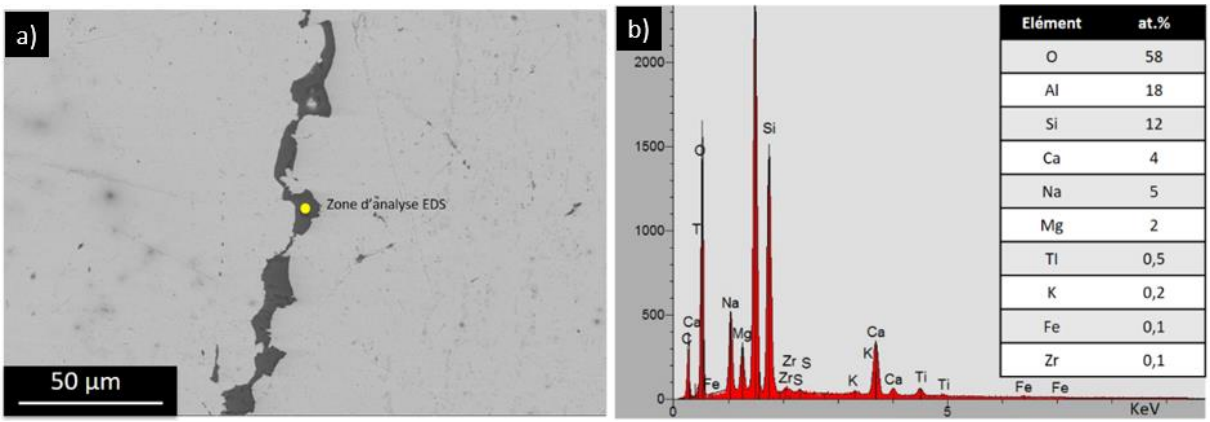


Figure 28 - a) Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une phase pénétrante dans l'alliage TZM et b) analyse EDS du pointé de la Fig. 28a

Une autre zone, présentée à la Fig. 29a présente des résultats voisins en microanalyse EDS (cf. Fig. 29b), la phase identifiée ayant une composition proche de Al_2SiO_3.

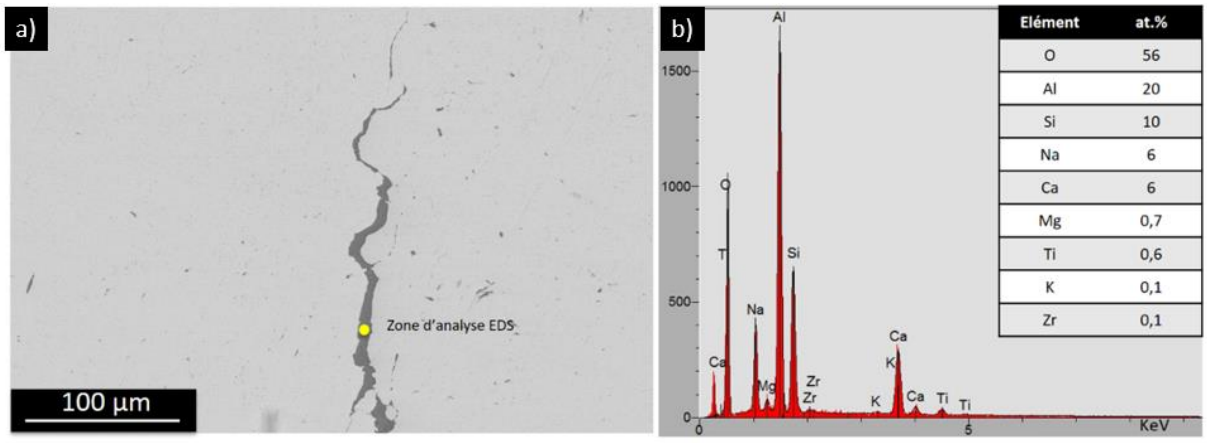


Figure 29 - Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une phase pénétrante dans l'alliage TZM et b) analyse EDS du pointé de la Fig. 29a

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Une analyse plus fine par MET d'une autre zone de la phase pénétrante dans l'alliage TZM est présentée à la Fig. 30, avec la micrographie de la Fig. 30a et la microanalyse de la Fig. 30b où sont repérés les mêmes éléments que précédemment (la présence de chrome et de cuivre est un artefact résultant de l'amincissement des échantillons), mais en teneur différente, ce qui prouve que la phase pénétrante est de composition localement variable.

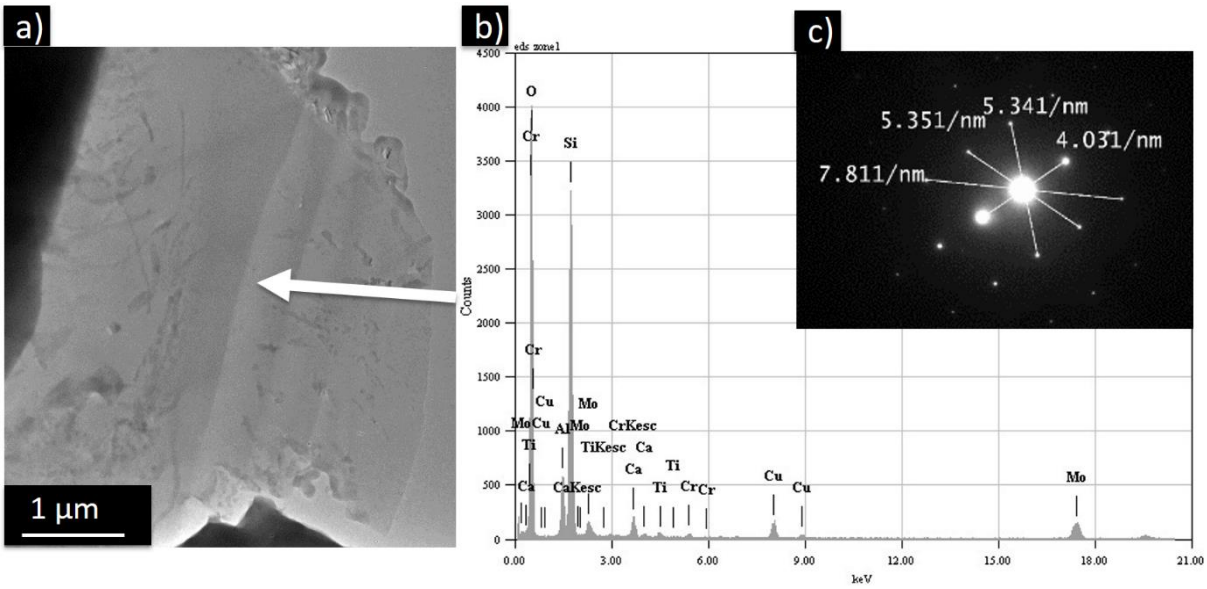


Figure 30 - Photographie MET de phases pénétrantes dans l'alliage TZM, b) analyse EDS et c) cliché de diffraction de la mayénite $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

En particulier le cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire, l'encart de la Fig. 30c permet d'identifier, dans la zone analysée, une phase beaucoup plus riche en calcium que les précédentes, la mayénite $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

La même zone observée à la Fig. 30a est reprise à la Fig. 31a pour y observer des chapelets de précipités inclus dans la phase pénétrante, visibles dans la Fig. 31b.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

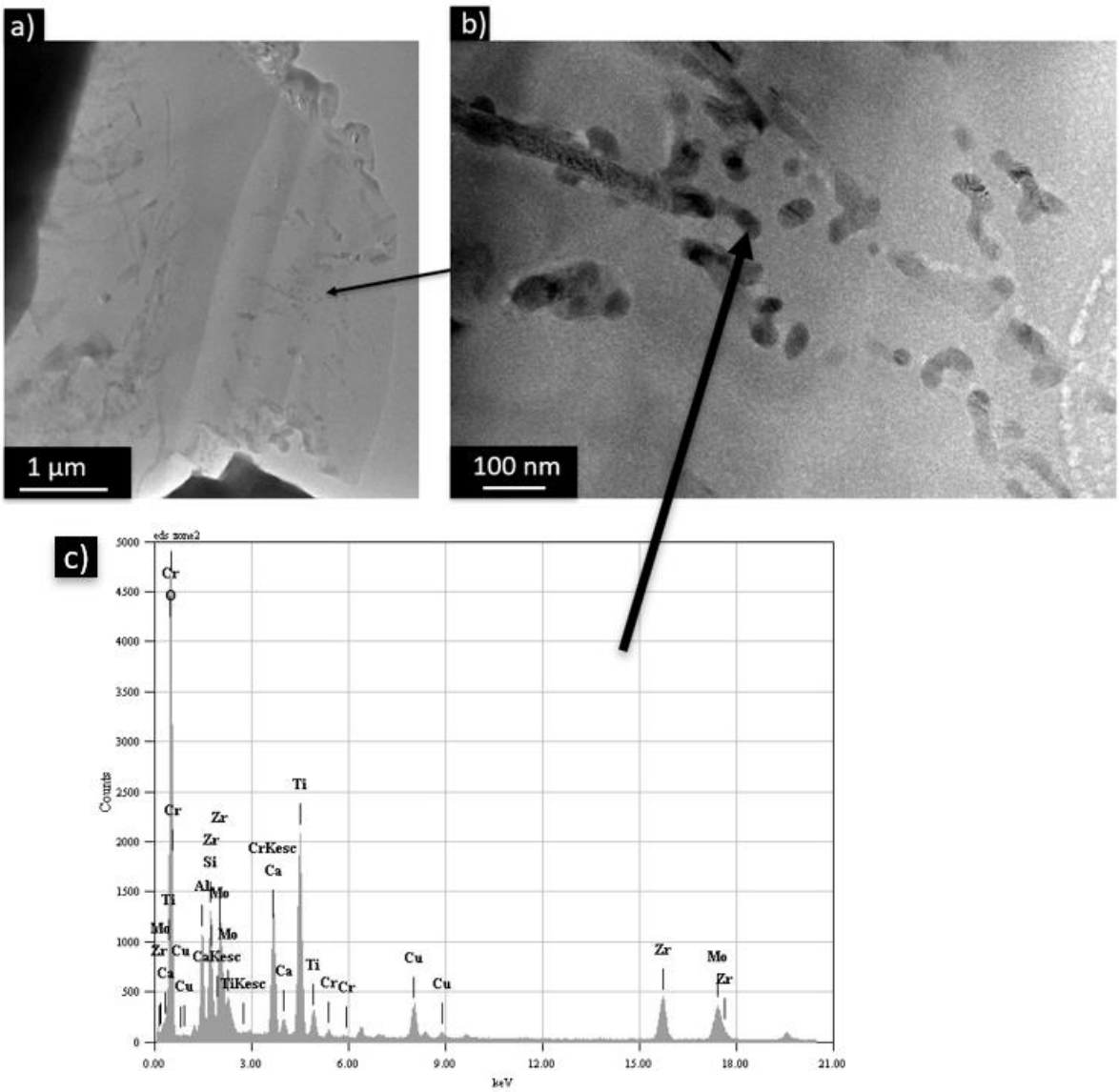


Figure 31 - a) Micrographie MET de la Fig 30 détaillée en b) montrant une pénétration dans l'alliage TZM, avec c) l'analyse EDS d'une inclusion à l'intérieur de la phase pénétrante

L'analyse EDS de l'une des inclusions, rapportée à la Fig. 31c, y repère une quantité importante de zirconium et de titane, c'est-à-dire des phases secondaires de l'alliage TZM (carbures de titane et de zirconium, cf. § II.2.2.1) dont le rôle est de bloquer les joints de grains, qui ont donc été entraînées au cours de l'insertion de la phase pénétrante à l'intérieur de l'alliage.

Enfin, la Fig. 32a montre que certains grains nanométriques bien cristallisés de la phase pénétrante de l'alliage TZM contiennent de l'alumine, ce qu'illustre le cliché de diffaction des électrons en sélection d'aire de la Fig. 32b.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

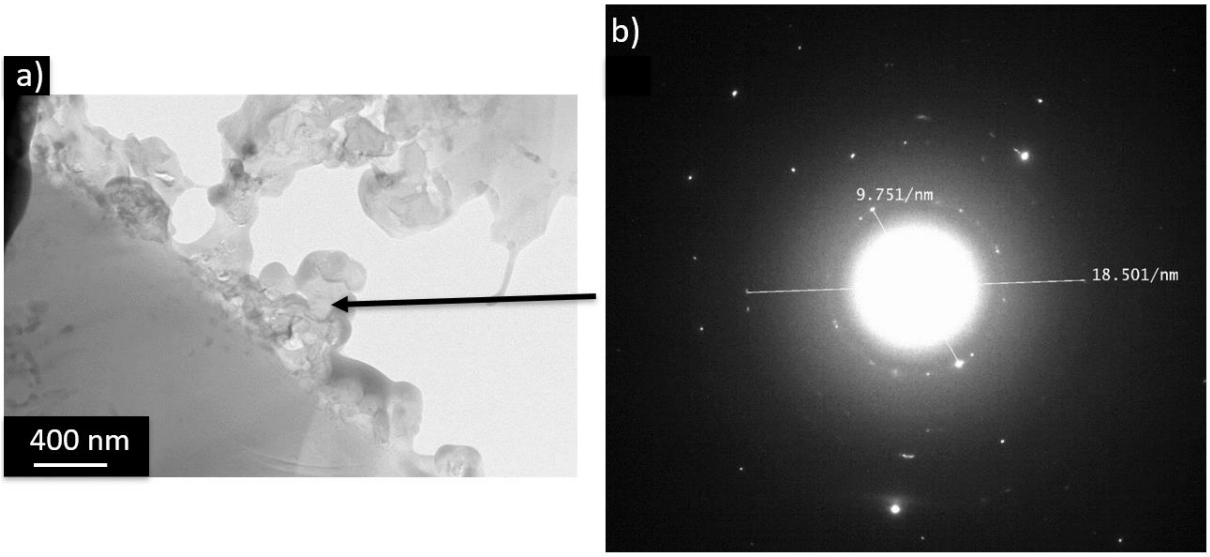


Figure 32 - a) Micrographie MET d'une zone de cristaux à l'intérieur de la phase pénétrante de l'alliage TZM, où l'analyse SAED identifie du corindon

Là encore, il s'agit donc d'un constituant de la partie céramique de l'assemblage qui a été entraîné au cours de la migration de la phase pénétrante de l'alliage.

III.2.2.3. Analyse des phases pénétrantes dans l'alumine

À l'intérieur de l'alumine plusieurs lignes claires traversent le disque d'alumine (cf. Fig. 26a et b) qui ont été identifiées au § III.2.2.2 comme étant constituées de fissures remplies, comme l'alliage TZM, d'une phase pénétrante. Ces lignes observées au MEB à fort grossissement à la Fig. 33a et analysées en EDS à la Fig. 33b contiennent principalement les éléments molybdène et oxygène dans des proportions qui

Licence CC BY-NC-ND 3.0

correspondent à la composition du dioxyde de molybdène MoO_2 (cf. l'encart de la Fig.33b).

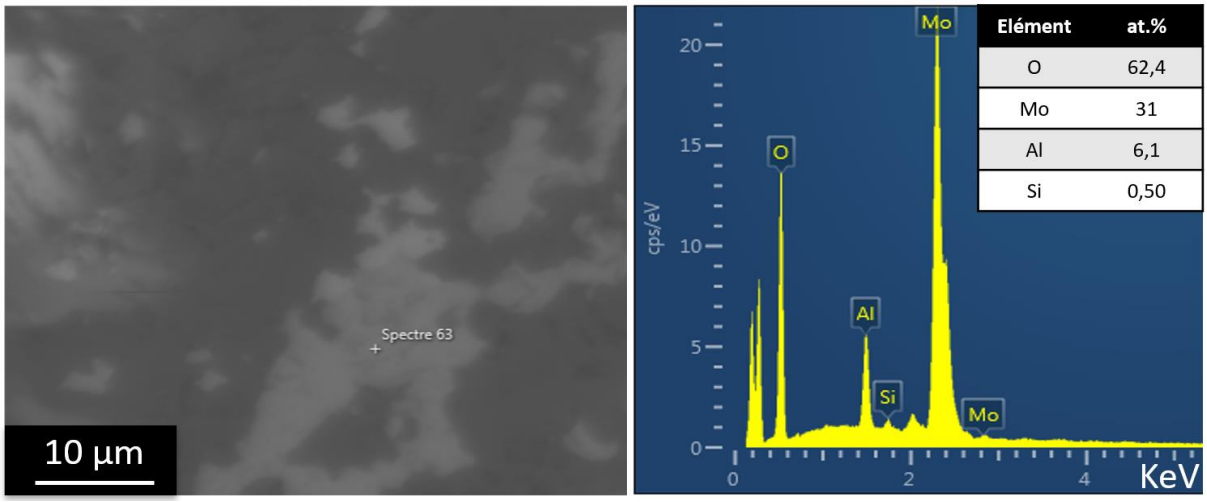


Figure 33 - Micrographie MEB de la phase pénétrante dans l'alumine et b) analyse EDS du pointé de la Fig.a

Cet oxyde provient nécessairement de l'interphase initiale, ce qui confirme qu'elle a effectivement migré dans les fissures de l'alumine sous l'effet conjoint de la pression et de la température durant la thermocompression.

MoO_2 est l'oxyde de molybdène stable à haute température comme le montre le diagramme de phases Mo – O reproduit à la Fig. 10. Il provient de la décomposition de l'oxyde MoO_3 selon la réaction [116].

$$2\ MoO_3 \rightarrow 2\ MoO_2 + O_2 \qquad (9)$$

Compte tenu de sa température de fusion (1100 °C [97]) MoO_2 est liquide à la température de la thermocompression et peut donc migrer sans difficulté dans les fissures de l'alumine.

III.2.2.5. Analyse de l'interphase présente à l'interface TZM / alumine

Il s'agit ici de caractériser l'interphase repérée dans l'assemblage, par endroits, à l'interface entre l'alliage et la céramique, observée par exemple à la Fig. 34. La Fig. 34a présente une zone contenant cette interphase assortie de sa microanalyse EDS (Fig. 34b). L'encart de cette Figure donne une composition assez proche de celle du

Licence CC BY-NC-ND 3.0

dioxyde de molybdène, l'écart pouvant être attribué à la présence voisine de l'alliage TZM.

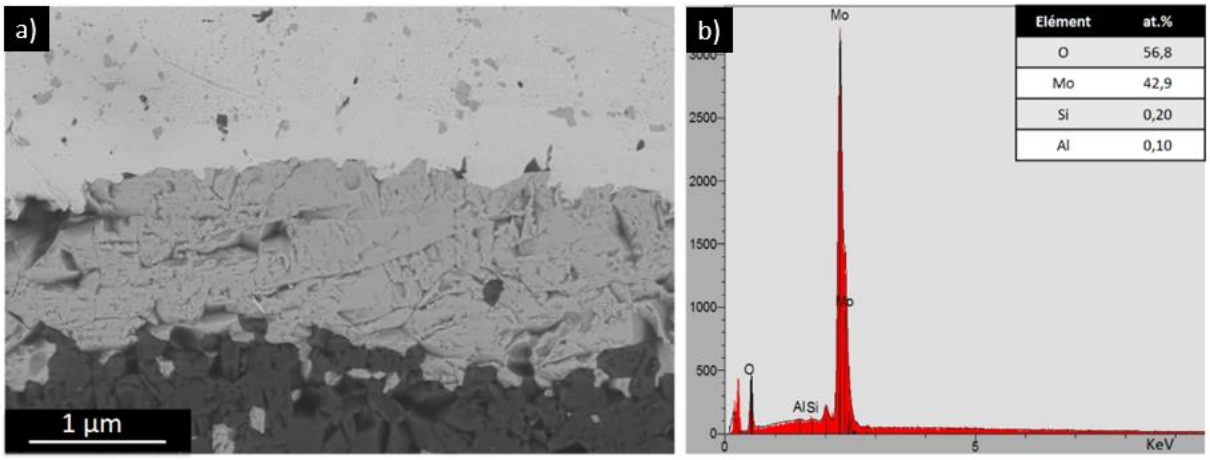


Figure 34 - a)Micrographie MEB de l'interphase rémanente par places entre l'alliage TZM et la céramique avec b) son analyse EDS

Les diffractogrammes X des deux côtés de l'interface constituant la jonction entre l'alliage TZM et l'alumine après rupture de l'assemblage, sont présentés sur la Figure 35. Ils confirment la présence de traces de l'oxyde MoO_2 du côté du TZM, accompagnées de quelques traces de l'oxyde mixte $CaMo_6O_9$, tandis que l'oxyde MoO_3 et le molybdate d'aluminium, initialement identifiés dans les diffractogrammes de la Figure 24, ont complètement disparu après la thermocompression. Des pics caractéristiques de l'alumine sont également visibles du côté de l'alliage TZM tandis qu'on retrouve des pics du molybdène côté alumine, ce qui signifie que la rupture s'est produite en cassant les jonctions tenon-mortaises, vues notamment à aux Fig. 26c et d. Cela démontre aussi que l'adhérence de la jonction est comparable à la cohésion des deux matériaux.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

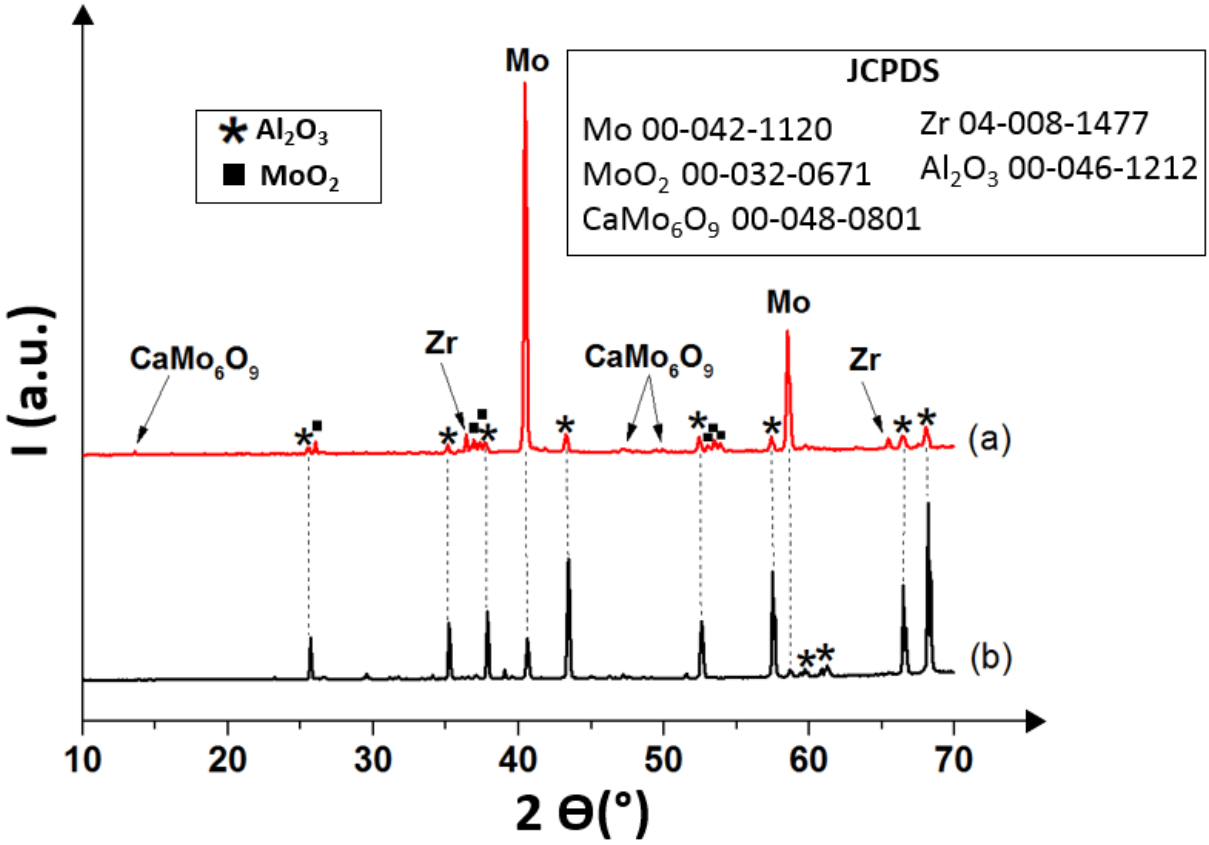


Figure 35 - Diffractogrammes des interfaces de la jonction après rupture de l'assemblage : (a) côté TZM et (b) côté alumine

III.3. Mécanisme réactionnel conduisant à l'assemblage entre l'alliage TZM et l'alumine par le procédé de préoxydation suivi de thermocompression

Le procédé d'assemblage par préoxydation suivi de thermocompression, dont chacune des étapes a été étudiée successivement, suit un mécanisme réactionnel qui peut être explicité pour chacune de ses deux étapes constitutives, compte tenu des éléments d'analyse présentés précédemment.

III.3.1. La première étape du procédé

La première étape du procédé (oxydation du molybdène dans l'air à 795 ° C et réaction avec l'alumine) est relativement complexe mais le mécanisme de réaction peut être bien expliqué :

- Le molybdène commence à s'oxyder à partir d'environ 400 °C [14, 15], lorsque les autres composants du TZM réagissent à des températures plus élevées. A 795 ° C, le seul oxyde obtenu est MoO_3;
- La température de fusion de MoO_3 est de 795 °C, ce qui signifie qu'il est à l'état liquide ou presque, et qu'il peut facilement réagir avec l'alumine, donnant

Licence CC BY-NC-ND 3.0

l'oxyde mixte identifié $Al_2(MoO_4)_3$. En fait, dans la « zone 3 » de la Figure 23, on peut trouver MoO_3 (côté gauche) et Al_2O_3 (côté droit), et le décalage de composition régulier montre que cette zone correspond au diagramme de phase MoO_3 / Al_2O_3 ;

- L'assemblage constitué est fragile et, lors de la rupture, celle-ci se produit à l'intérieur de la couche de MoO_3, ce qui est vérifié par les diagrammes de diffraction des rayons X de la Figure 24 : MoO_3 est la phase majeure des deux côtés des pièces après rupture. Ainsi, le trioxyde de molybdène apparaît comme le maillon faible de la chaîne TZM / MoO_3 / $Al_xMo_yO_z$ / Al_2O_3 qui compose la zone interfaciale, $Al_xMo_yO_z$ représentant les différentes compositions des phases dans la « zone3 » de la Figure 23.

III.3.2. La seconde étape du procédé

La seconde étape du procédé, la thermocompression, met en évidence un premier élément marquant qui est la quasi-disparition de la couche intermédiaire d'oxydes. Ceci est évidemment la conséquence de l'effet conjugué de la température et de pression. En effet, pendant le chauffage tous les oxydes deviennent liquides : sous l'effet de la forte pression imposée ils s'en vont principalement sur les bords de l'assemblage où ils finissent par se retrouver sur la feuille de papyex®. Au final, la couche intermédiaire d'oxydes, initialement épaisse d'environ 200 µm se retrouve réduite à quelques poches d'une épaisseur d'à peine 10 µm, et mais elle subsiste aussi à l'intérieur même des deux matériaux assemblés, ce qui demande explication.

D'abord, sa composition a changé, en particulier dans la zone interfaciale et dans l'alumine :

- après l'étape d'oxydation, elle était composée de MoO_3 et d'oxydes mixtes $Al_xMo_yO_z$ tandis qu'après la thermocompression, elle contient presque uniquement de l'oxyde MoO_2. L'explication la plus probable est que les oxydes de la couche intermédiaire ne sont pas stables à haute température, avec la probable démixtion des oxydes mixtes et la conversion de MoO_3 en MoO_2, seul oxyde de molybdène stable à température élevée ;
- elle contient également des traces de $CaMo_6O_9$ dans la zone interfaciale. Or la seule source de calcium possible dans l'assemblage est constituée par les additifs de frittage présents dans l'alumine. Par conséquent, il faut en conclure

Licence CC BY-NC-ND 3.0

que ces additifs, plus ou moins fondus à 1700 °C, sont chassés des joints de grains de l'alumine sous l'effet de la pression et qu'ils réagissent avec les poches subsistantes de dioxyde MoO_2 pour donner les traces d'oxydes mixtes complexes, identifiés comme $CaMo_6O_9$, mais peut-être aussi d'autres non identifiés, comme possiblement des silicates ;

- enfin elle se retrouve aussi profondément dans le disque d'alumine. Vu que MoO_2 fond à environ 1100 °C, cet oxyde est liquide à la température de pressage à chaud et comme le disque d'alumine, qui n'a que 3 mm d'épaisseur, est certainement fissuré et microfissuré sous l'effet de pression appliquée à froid, on comprend et que MoO_2 fondu pénètre dans les fissures de l'alumine.

Maintenant, concernant les oxydes retrouvés à l'intérieur de l'alliage TZM, sur une profondeur de l'ordre de 300 microns, leur présence et leur composition sont surprenantes pour les raisons suivantes :

- la présence d'oxydes dans l'alliage TZM n'a pas été observée à l'issue de l'étape de préoxydation ;
- les études spécifiques portant sur l'oxydation du TZM n'ont jamais rien montré de tel. A titre d'exemple, la Fig. 36 issue d'une publication [117] présente la coupe d'une plaquette d'alliage TZM oxydé dans l'air à 800 °C pendant 10 min, laquelle ne montre aucune oxydation interne aux joints de grains, mais seulement l'interface alliage / oxyde, irrégulière et semblable à celle observée dans ce travail, ainsi qu'une couche duplexe d'oxydes (le dioxyde MoO_2 en fine couche surmonté du trioxyde MoO_3) ;

Licence CC BY-NC-ND 3.0

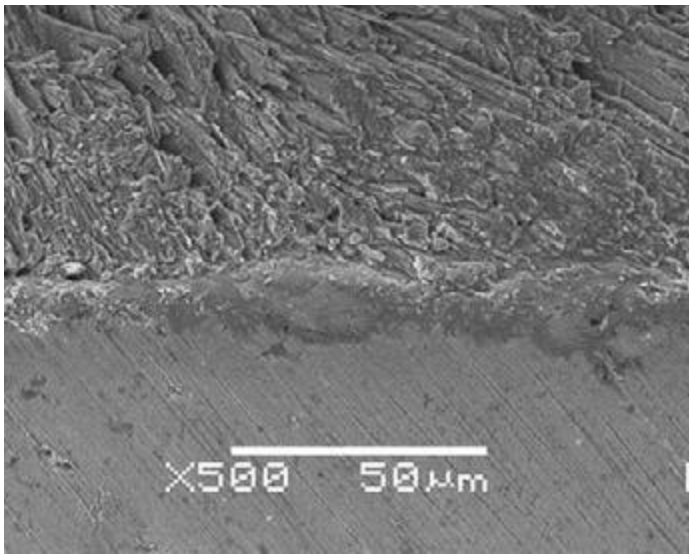


Figure 36 - Observation en coupe d'une plaque d'alliage TZM partiellement oxydée d'après [117]

- et enfin les oxydes identifiés à l'intérieur de l'alliage sont l'oxyde mixte Al_2SiO_3, la mayénite $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ et même de l'alumine c'est-à-dire des composés qui ne peuvent provenir que du disque d'alumine.

Il est donc certain que c'est la pression imposée aux pièces qui chasse la phase secondaire de l'alumine, laquelle part en particulier dans l'alliage TZM, mais on ne peut que se demander comment elle parvient à y pénétrer.

En fait, vu qu'il n'y a pas d'oxydation préalable aux joints de grains, il ne peut s'agir que d'une pénétration dans des microfissures de l'alliage, consécutives à l'exercice de la pression. Si ces microfissures s'étaient produites dès l'application de la charge, elles n'auraient pas dû être remplies par les phases secondaires de l'alumine, mais bien plutôt par les oxydes de l'interphase qui fondent les premiers au cours de la montée en température, à commencer par MoO_3 et $Al_2(MoO_4)_3$, vers 800 °C. Il faut donc en déduire que la fissuration de l'alliage TZM intervient plus tardivement, quand les oxydes initialement présents à l'interface ont déjà été éliminés.

Au cours de sa progression dans les microfissures de l'alliage, la phase secondaire de l'alumine entraîne aussi les grains de carbure de titane et de zirconium, localisés entre les grains de molybdène et qu'on a retrouvés lors de l'analyse par MET de la Figure 31.

L'ensemble des éléments d'analyse valide donc le mécanisme suggéré à la fin du § III.3.2 ci-dessus, à savoir :

- la fracturation initiale des disques d'alumine lors de l'application à froid de la pression ;

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- la fusion des oxydes de l'interphase au cours de la montée en température et leur élimination vers les bords et dans les fissures de l'alumine, avec changement de leur composition, MoO_3 devenant MoO_2, lequel subsiste par poches entre la céramique et l'alliage ;
- la mise en contact directe de l'alumine et de l'alliage TZM avec formation, grâce aux aspérités, d'un dispositif d'accrochage intime des deux matériaux par de multiples tenons et mortaises dont la taille est de l'ordre taille quelques microns, au niveau de leur surface de séparation comme vu aux Fig. 26c et d ;
- la pénétration de la phase secondaire de l'alumine dans l'alliage TZM.

III.4. Origine physico-chimique de la solidité de la jonction

Le procédé utilisé donne des jonctions solides dont la caractérisation mécanique fait l'objet des chapitres suivants. Cette solidité s'explique par au moins deux contributions majeures et complexes :

- une contribution purement mécanique : les surfaces des deux matériaux, initialement très lisses suite à leur polissage, deviennent irrégulières du fait de la réaction de l'oxygène avec l'alliage lors de la peroxydation (face TZM) et de la formation de molybdate d'aluminium qui attaque l'alumine (côté alumine). Après l'étape de thermocompression, la couche intermédiaire d'oxyde a disparu complètement dans la majeure partie de l'interface TZM / alumine, si bien que la céramique et l'alliage phases sont en contact direct, mais imbriquées, comme il vient d'être dit, et cette caractéristique favorise l'accrochage mécanique des deux matériaux ;
- une contribution chimique: pendant l'étape de thermocompression plusieurs phases oxydes (MoO_2 et les phases secondaires de l'alumine) pénètrent dans l'alumine et dans l'alliage TZM constituant ainsi des sortes de barreaux de fixations comme dans les assemblages W / AlN [118].

On aussi peut noter que, dans les assemblages avec interphase, celle-ci est généralement considérée comme la zone la plus fragile dans les jonctions céramique-métal et que, pour cette raison, il est préférable que cette couche soit mince [119]. Par conséquent, l'élimination quasi complète de l'oxyde de la zone interfaciale est un autre point favorable qui explique la force de la liaison.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La question de la nécessité des deux étapes du procédé peut légitimement se poser puisque l'interphase créée par la première étape (préoxydation) est éliminée par la seconde (thermocompression). En fait, le rôle de la préoxydation est essentiellement de rendre irrégulières les surfaces initialement polies des deux matériaux. Sans cette étape, il n'y aurait pas de formation du système de tenons-mortaises responsable de l'accrochage mécanique des deux pièces.

Maintenant, la durée de préoxydation est-elle optimale ? Devrait-elle être plus longue ou plus courte pour obtenir plus ou moins d'aspérités ? Ceci n'a pas été testé et devrait faire l'objet d'une recherche industrielle si ce procédé est développé.

Précisément, du point de vue industriel, l'intérêt certain du procédé initié dans ce travail est de donner une jonction céramique / métal très solide, dans des conditions relativement simples, c'est-à-dire sans les multiples étapes des procédés de brasage actifs, mais il est clair que des études empiriques complémentaires sont nécessaires pour optimiser ce procédé.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 4

Etude numérique des contraintes résiduelles

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre IV. Etudes numériques des contraintes résiduelles

IV.1. Introduction

On a vu dans le chapitre bibliographique que l'analyse des contraintes résiduelles des jonctions céramique / métal était un problème technologique majeur, notamment en raison de la différence des coefficients dilatation thermique entre les métaux et les céramiques lesquels génèrent des contraintes au niveau de l'interface lors des changements de température.

Des contraintes sont aussi engendrées dans le volume des deux matériaux, celles-ci dépendent bien sûr de la différence des coefficients de dilatation mais aussi de facteurs géométriques ainsi que de grandeurs et caractéristiques mécaniques (module d'élasticité, coefficient poisson, limite d'élasticité, contrainte à la rupture, …).

En ce qui concerne l'évaluation de la distribution des contraintes au niveau des jonctions céramique / métal, de nombreuses études basées sur des techniques expérimentales y ont été consacrés au cours de ces dernières années. Des techniques de diffraction, telles que la diffraction neutronique ou la diffraction des rayons X ont été développées afin d'étudier la distribution des contraintes résiduelles dans les joints brasés. C'est le cas pour les joints zircone / fer, les joints en alumine / acier inoxydable, ou encore les joints vanadium / alumine [120–123]. D'autres méthodes indirectes assez précises existent, notamment la méthode de fracture par indentation de Vickers (VIF) et les techniques par élimination de couches, ont également été rapportées dans la littérature. Hattali et al. [124] a adopté la méthode VIF pour mesurer la distribution des contraintes résiduelles après liaison à l'état solide des joints Al_2O_3- HAYNES® 214TM. La méthode VIF a confirmé que des changements dans la nature de l'alumine à proximité immédiate de l'interface se produisent pendant les processus de liaison. Cheng et Finnie ont proposé une solution analytique pour examiner la précision de la technique par élimination de couches [124]. Parallèlement, divers modèles analytiques et numériques ont été développés pour comprendre et optimiser l'état de contrainte résiduelle dans les joints brasés [125–130]. Gong a développé un modèle utilisant la méthode des éléments finis pour simuler la contrainte résiduelle de feuillets en acier inoxydable brasés appliqués aux turbines [128]. Kim a également adopté l'analyse par éléments finis pour examiner les variations de la distribution des contraintes résiduelles pour les jonctions Si_3N_4 / acier inoxydable avec différentes couches intermédiaires [130]. Chen a mis au point une analyse tridimensionnelle par éléments

Licence CC BY-NC-ND 3.0

finis pour déterminer les contraintes résiduelles d'une structure à trois couches en acier inoxydable brasé avec du nickel [129].

Dans ce chapitre, notre démarche a été de chercher à évaluer les contraintes résiduelles par voie numérique via la méthode des éléments finis dans le cas de l'assemblage étudié, entre l'alliage TZM et l'alumine, à commencer par la modélisation des contraintes créées lors de l'élaboration de l'assemblage et pendant la phase de refroidissement en utilisant le logiciel ABAQUS.

IV.2. Etude thermique de la phase de refroidissement par voie numérique : aspects macroscopiques

Avant d'évaluer par voie numérique l'état des contraintes au niveau de l'interface TZM/alumine il convient de s'assurer que le refroidissement du système comprenant les matrices, les pistons et l'assemblage TZM/alumine se fait indépendamment du niveau d'adhérence de la jonction céramique/métal. Pour ce faire un modèle thermique avec des flux par convection et conduction est étudié.

La géométrie du modèle est en 2 dimensions, celle-ci consiste pour l'alliage TZM et l'alumine en deux rectangles superposés de 3 mm largeur sur 10 mm de longueur, l'alliage étant positionné sur l'alumine. Les pistons inférieur et supérieur de la matrice en graphite sont positionnés de part et d'autre du système TZM / alumine et sont modélisés par deux géométries rectangulaires de 10 mm de largeur pour 17 mm de longueur. Enfin la matrice en graphite entourant le système « piston/TZM/ alumine/piston » est modélisée par deux rectangles de 30 mm de longueur pour 20 mm de largeur de part et d'autre du système comme présenté sur la Fig. 37.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

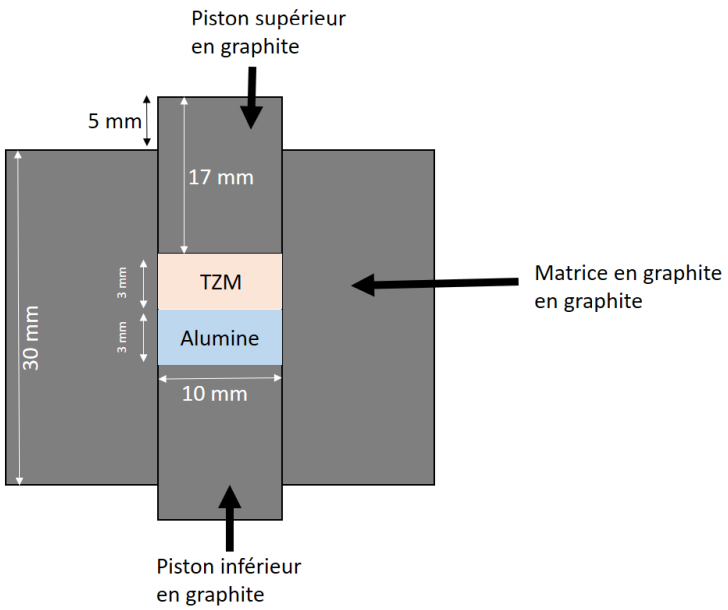


Figure 37 - Représentation en 2 dimensions d'une vue en coupe d'une pastille de TZM sur une pastille d'alumine dans une matrice en graphite entre deux pistons en graphite (manque sur le schéma la largeur de la matrice

Cette étude par voie numérique de la phase de refroidissement nécessite l'emploi des propriétés suivantes : la densité, la conductivité thermique et la capacité calorifique. Celles-ci sont nécessaires pour le calcul des flux par conduction et leurs valeurs respectives sont présentées dans le Tableau 6. L'argon étant le gaz balayant la chambre du four pour assurer la neutralité de l'atmosphère, le calcul du flux par convection nécessite, en plus, de connaître son coefficient de convection thermique de ce gaz, qui est également donné au Tableau 8.

Tableau 8 - Propriétés physiques et thermiques des matériaux et gaz porteurs

Propriété	TZM	Graphite	Alumine	Argon
Densité	10,220	2,225	3,900	-
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	126	240	30	-
Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	305	712	875	-
Coefficient de convection thermique ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	-	-	-	46

La gestion des interfaces est assurée par la mise en contact des interfaces entre solides avec une fonction de liaison, permettant les transferts thermiques par conduction, ce sont les interfaces rouges dans le schéma ci-dessous de la Fig.38. Les interfaces solide/gaz sont gérées de sorte à prendre en compte l'échange thermique par convection avec l'argon, ce sont les interfaces en bleu de la Fig. 38.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

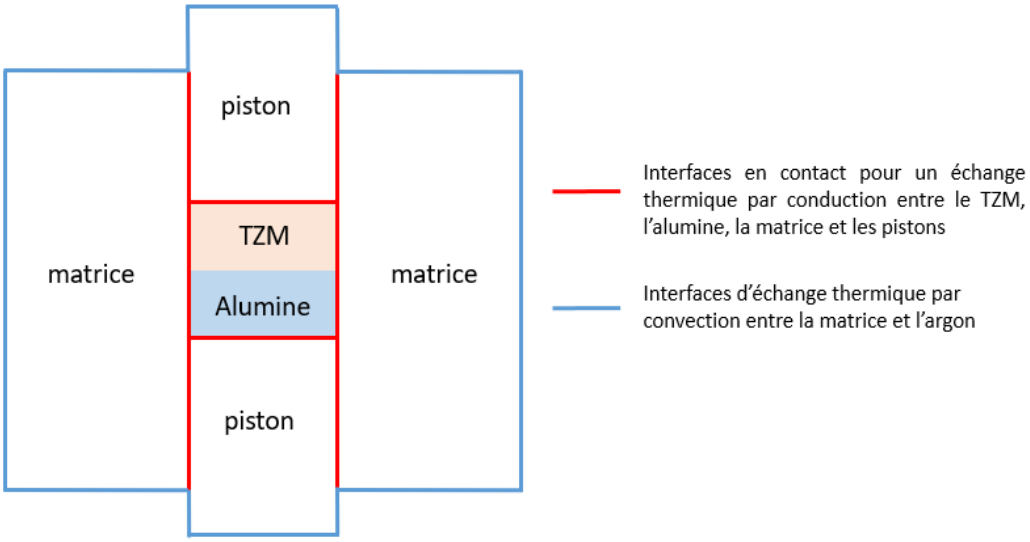


Figure 38 - Gestion des interfaces

Le maillage a été généré par un mailleur automatique. Celui-ci comporte 628 000 éléments de type DC2D4. Il s'agit d'éléments quadrilatéraux à 4 nœuds en mode transfert thermique linéaire (cf. Fig. 39).

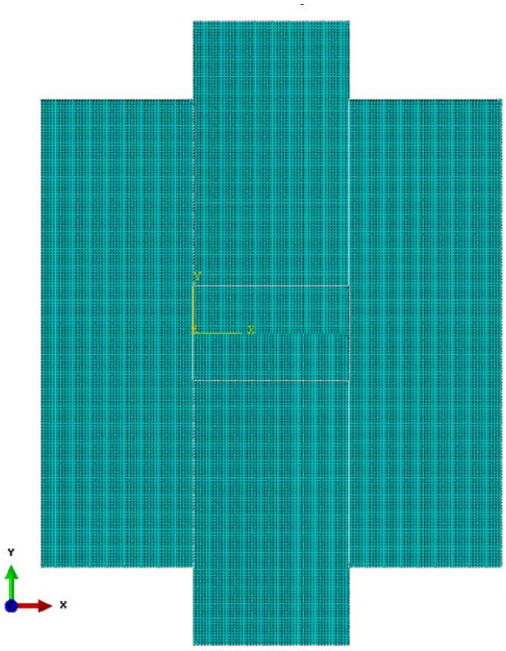


Figure 39 - Schéma représentatif du maillage à 628 000 éléments de type DC2D4 (a 4-node linear heat transfer quadrilateral)

Pour la modélisation de la phase de refroidissement du cycle thermique du protocole expérimental exposé dans le Chapitre 3, la température initiale au temps t = 0s correspond donc à la température de palier, soit 1700°C (cf Fig. 40). C'est le flux d'argon qui refroidit le système par convection jusqu'à la température finale de 125°C à partir de laquelle le flux d'argon est coupé expérimentalement.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

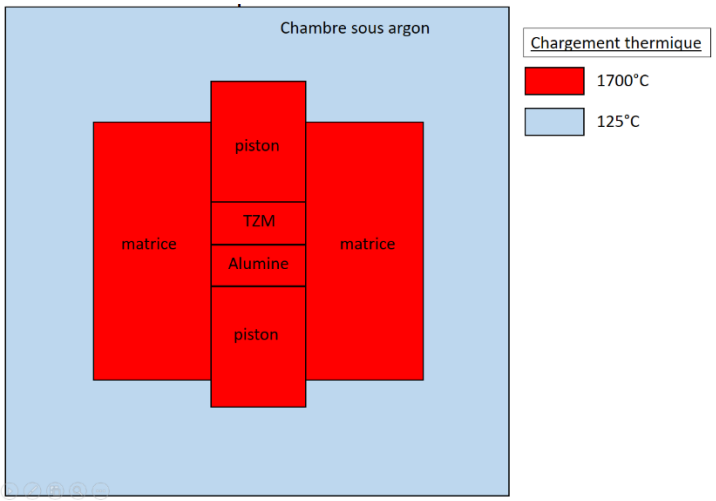


Figure 40 - Schéma représentatif du chargement thermique imposé

IV.2.1. Résultats

Au temps initial la température est logiquement répartie de façon homogène dans le système à 1700°C, et les calculs montrent que cette homogénéité est conservée après refroidissement à 125°C et cela malgré des caractéristiques différentes pour l'alliage TZM et pour l'alumine comme représenté sur la Fig. 41.

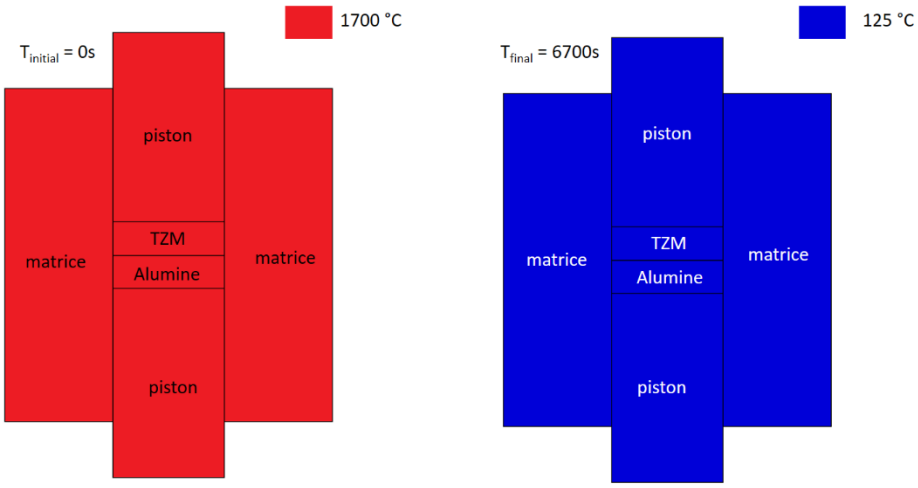


Figure 41 - Cartographie des températures au temps initial et au temps final

Une étude plus fine dont rend compte la Fig. 42, avec le tracé de la température en fonction du temps pour un nœud au niveau du point 1 marqué sur la Fig. 42 dans l'alliage TZM et pour le nœud du point 2 dans l'alumine (cf. Fig.42) montre une juxtaposition parfaite des deux courbes, ce qui confirme l'homogénéité du refroidissement bien que, pour les calculs, l'interface TZM / alumine soit non liée. Cette homogénéité du refroidissement est importante pour les calculs suivants portant sur

Licence CC BY-NC-ND 3.0

les contraintes résiduelles dues à la différence de coefficient de dilatation thermiques entre le TZM et l'alumine dans les cas d'interfaces non liées, intégralement liées et enfin partiellement liées. Les zones interfaciales partiellement liées correspondent aux zones interfaciales les plus sollicitées mécaniquement dans le cas avec liaison intégrale. Ce sont les zones en contact les plus intimes.

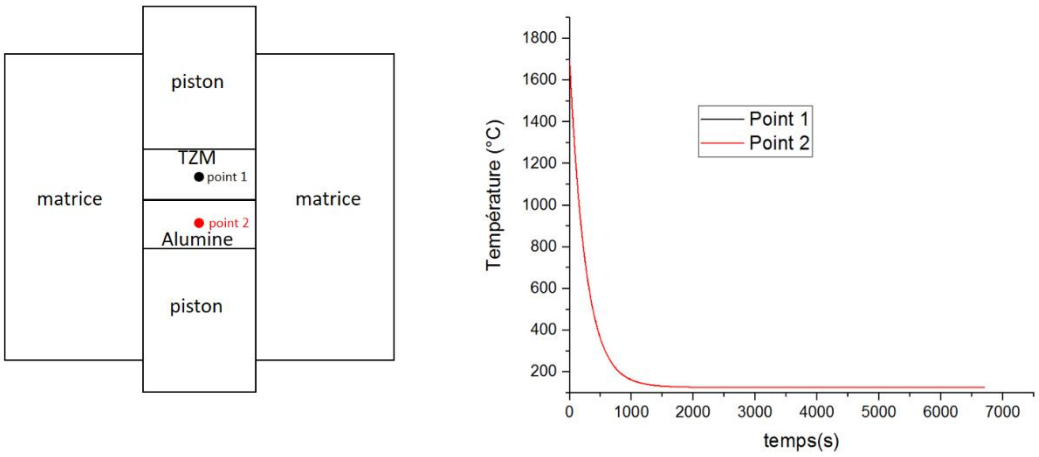


Figure 42 - Température en fonction du temps au point 1 et au point 2

IV.3. Etude des contraintes résiduelles générées au niveau de l'interface TZM / alumine par voie numérique à l'échelle macroscopique en 2 dimensions axisymétrique

L'étude des contraintes interfaciales à l'échelle macroscopique est réalisée à l'aide d'un modèle en 2 dimensions axisymétrique. Les premières jonctions TZM/alumine réalisées expérimentalement ont été faites avec des échantillons cylindriques de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur compte tenu de la taille de la matrice et des pistons. En ce sens l'échantillon de TZM est modélisé avec une géométrie rectangulaire de 3 mm d'épaisseur pour 5 mm de longueur. L'échantillon d'alumine placé sous le TZM est également modélisé par une géométrie rectangulaire de 3 mm de largeur pour 5 mm de longueur. L'axe d'axisymétrie est placé à gauche du système TZM / alumine dans la représentation de la Fig.43.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

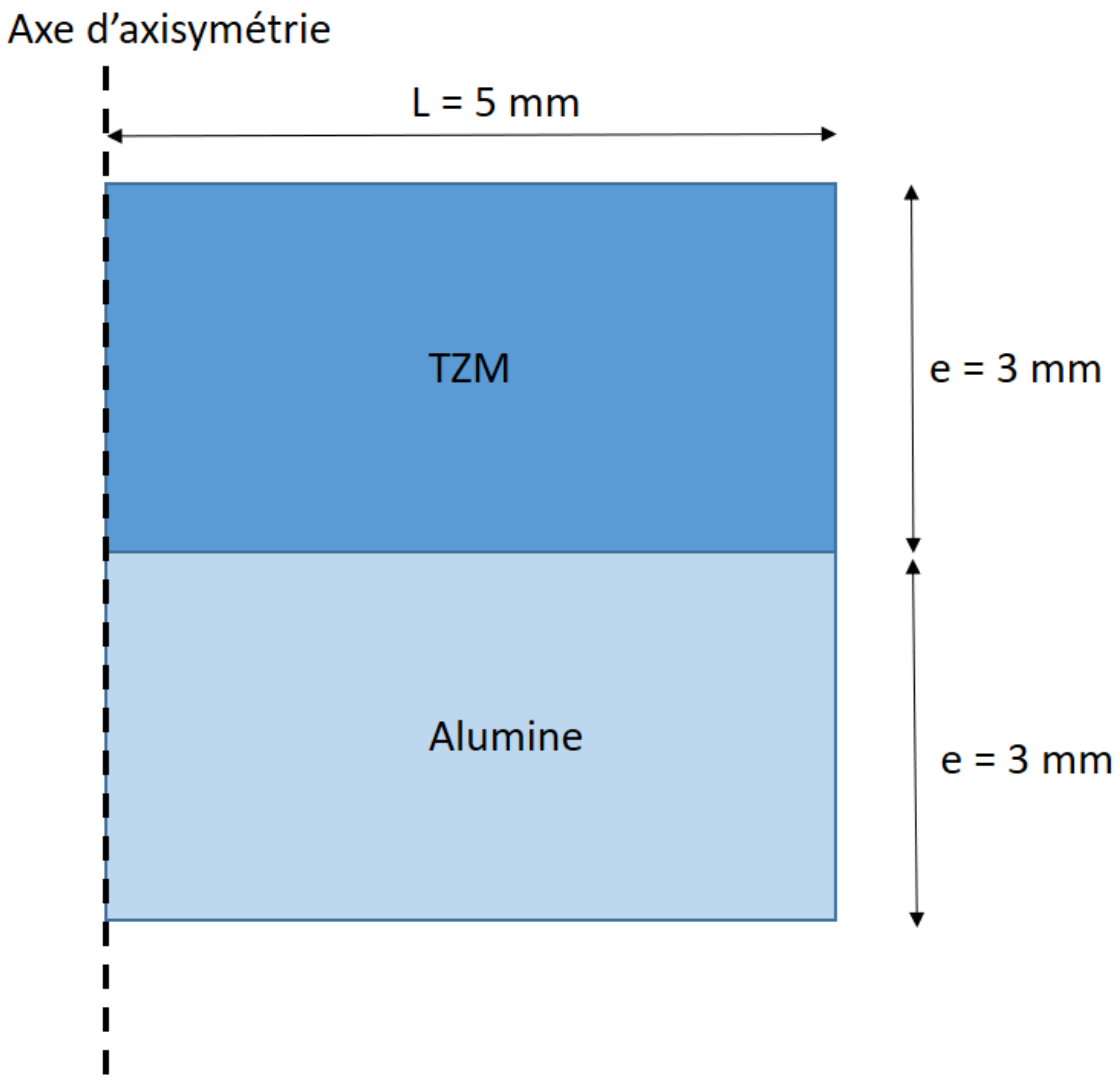


Figure 43 - Schéma représentatif du dimensionnement pour le calcul numérique en 2D axisymétrique

La simulation suit la phase de refroidissement du cycle thermique du protocole expérimental. Au temps initial à t = 0s la température du système TZM/ alumine est répartie de façon homogène à 1700°C sur tout l'échantillon. Un refroidissement homogène est imposé à une vitesse de 15°C/min jusqu'à la température ambiante soit 25°C, soit pour une durée de 6 700 s, comme indiqué sur la Fig.44.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

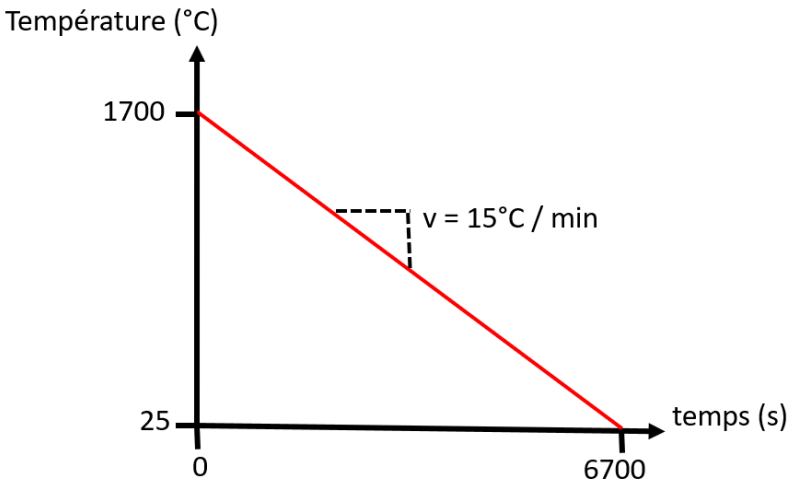


Figure 44 - Conditions de température fonction du temps retenues pour la simulation

Au démarrage du calcul, l'échantillon est situé dans sa matrice dans la zone chaude du four et sont autorisés les déplacements verticaux et horizontaux, résultant de la contraction des pièces en cours de refroidissement. Seul le nœud du coin en bas à gauche de l'alumine placé sur l'axe d'axisymétrie est encastré, c'est-à-dire fixe (cf. Fig.45).

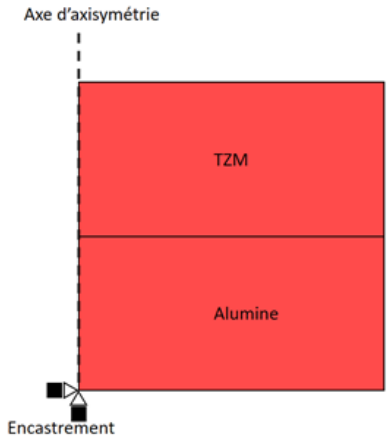


Figure 45 - Schéma représentatif de l'encastrement du bord inférieur gauche

Le modèle précédent incluant les flux par convection confirme un refroidissement homogène entre le TZM et l'alumine. Par soucis de simplification le modèle entier et chargé thermiquement de sortes à refroidir le système linéairement en toute homogénéité. Dans ce modèle le seul mode de transfert thermique possible entre l'alliage TZM et l'alumine est la conduction, ce qui fait que les seules grandeurs physiques nécessaires pour les calculs sont les capacités calorifiques, les conductivités thermiques et les coefficients de dilatation thermiques de l'alliage TZM

Licence CC BY-NC-ND 3.0

et de l'alumine (supposés constants dans tout le domaine de températures considéré). Les valeurs retenues sont fournies au Tableau 9.

Tableau 9 - Tableau des propriétés thermiques

Propriété	TZM	Alumine
Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	305	875
Conductivité ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	126	30
Coefficients de dilatation thermique ($10^{-6}.K^{-1}$)	7,6	8,3

Pour la partie mécanique et plus précisément pour le calcul des contraintes engendrées lors du refroidissement en statique linéaire dans le domaine élastique, seuls les modules de Young en fonction de la température et les coefficients de Poisson sont implémentés, avec les valeurs fournies au Tableau 10.

Tableau 10 - Tableau des propriétés mécaniques prises en compte dans la simulation

Propriété	TZM	Alumine
Module de Young (MPa)	284 (25°C) 275 (125°C) 255 (325°C) 246 (425°) 236 (525°C) 226 (625°C) 216 (725°C) 196 (925 °C) 165 (1225 °C) 155 (1325 °C) 124 (1625 °C) 112 (1725 °C) 101 (1825 °C) 57 (2225 °C) 46 (2325 °C)	410 (25°C) 395 (500°C) 353 (800°C) 344 (1000°C) 334 (1200°C) 225 (1400°C) 177 (1500°C)
Coefficient de poisson	0,30	0,27

L'interface TZM / alumine est gérée par la fonction « TIE », cette dernière lie les surfaces de l'alliage TZM et de l'alumine en contact avec une parfaite transmission des déplacements et des contraintes (cf. Fig.46).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

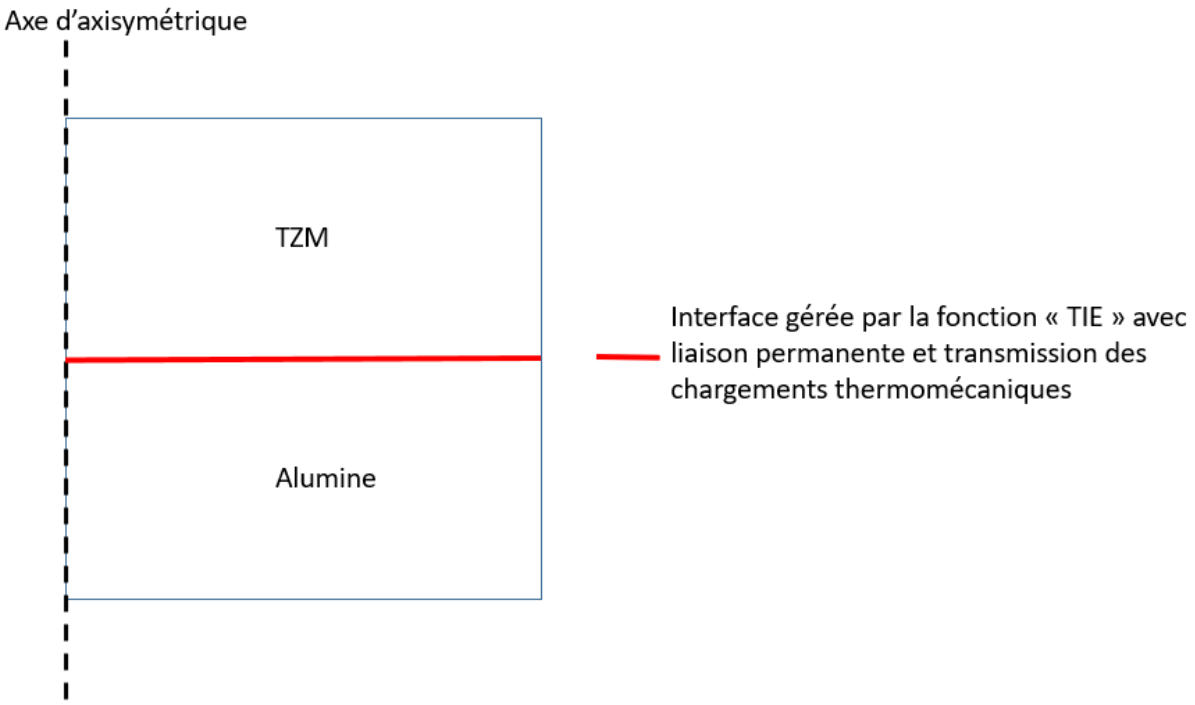


Figure 46 - Interface gérée par la fonction "TIE"

Après études de convergences, et afin de conserver des durées de calcul raisonnables (<25 min) le maillage retenu est constitué de 300 000 éléments de type CAX4T « 4-node axisymmetric thermally coupled quadrilateral, bilinear displacement and temperature » (cf Fig.47).

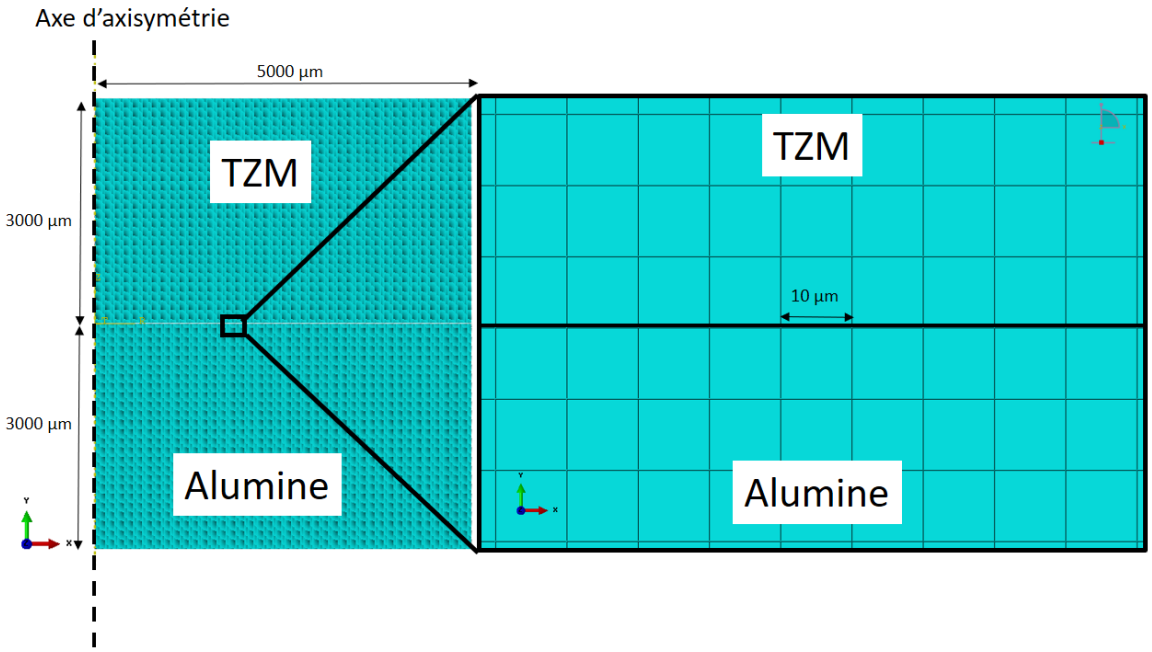


Figure 47 - Schéma représentatif du maillage utilisé

Licence CC BY-NC-ND 3.0

IV.3.1. Résultats

Le logiciel ABAQUS permet la décomposition des contraintes dans leurs trois composantes : les contraintes normales horizontales (σ_{xx}), les contraintes normales verticales (σ_{yy}) et les contraintes de cisaillement (τ_{xy}), ces trois composantes étant illustrées par le schéma de la Fig. 48. Elles sont étudiées successivement. Comme nous travaillons dans un système isotrope et homogène nous avons $\tau_{xy} = \tau_{yx}$.

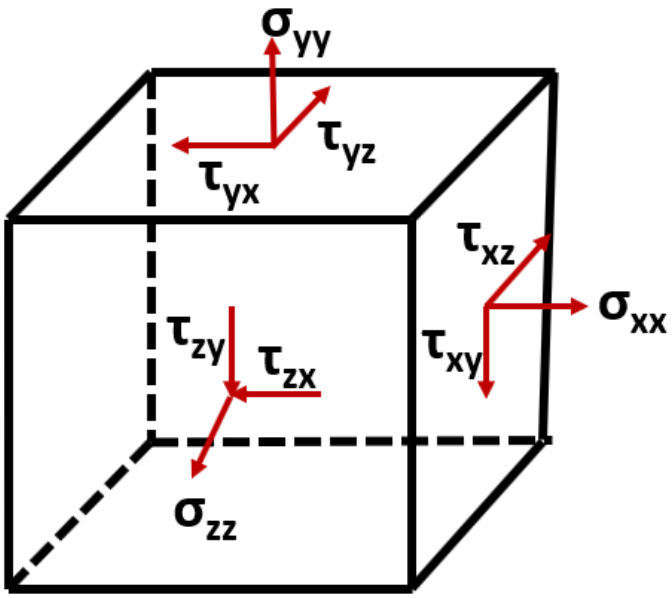


Figure 48 - Schéma des contraintes pour un élément de volume infinitésimal

IV.3.1.2. Contraintes normales horizontales

La cartographie des contraintes normales horizontales est donnée à la Fig. 49, avec des nuances de bleu pour les zones en compression, et des nuances de rouge pour les zones en traction. Les contraintesprésentent un maximum à 29 MPa en traction et -27 MPa en compression. Près de l'interface TZM / alumine l'alliage TZM est en compression avec des valeurs allant de -20 à -27 MPa. Dans le corps de l'alliage TZM, les contraintes décrivent un gradient croissant en allant vers le bord supérieur, jusqu'à des valeurs positives soit une traction de 0 à 8 MPa. Près de l'interface TZM / alumine, l'alumine présente des contraintes en traction allant de 22 à 29 MPa. L'alumine présente

Licence CC BY-NC-ND 3.0

également une répartition des contraintes avec un gradient en partant de l'interface en direction du bord inférieur où les contraintes sont comprises entre 0 et 8 MPa.

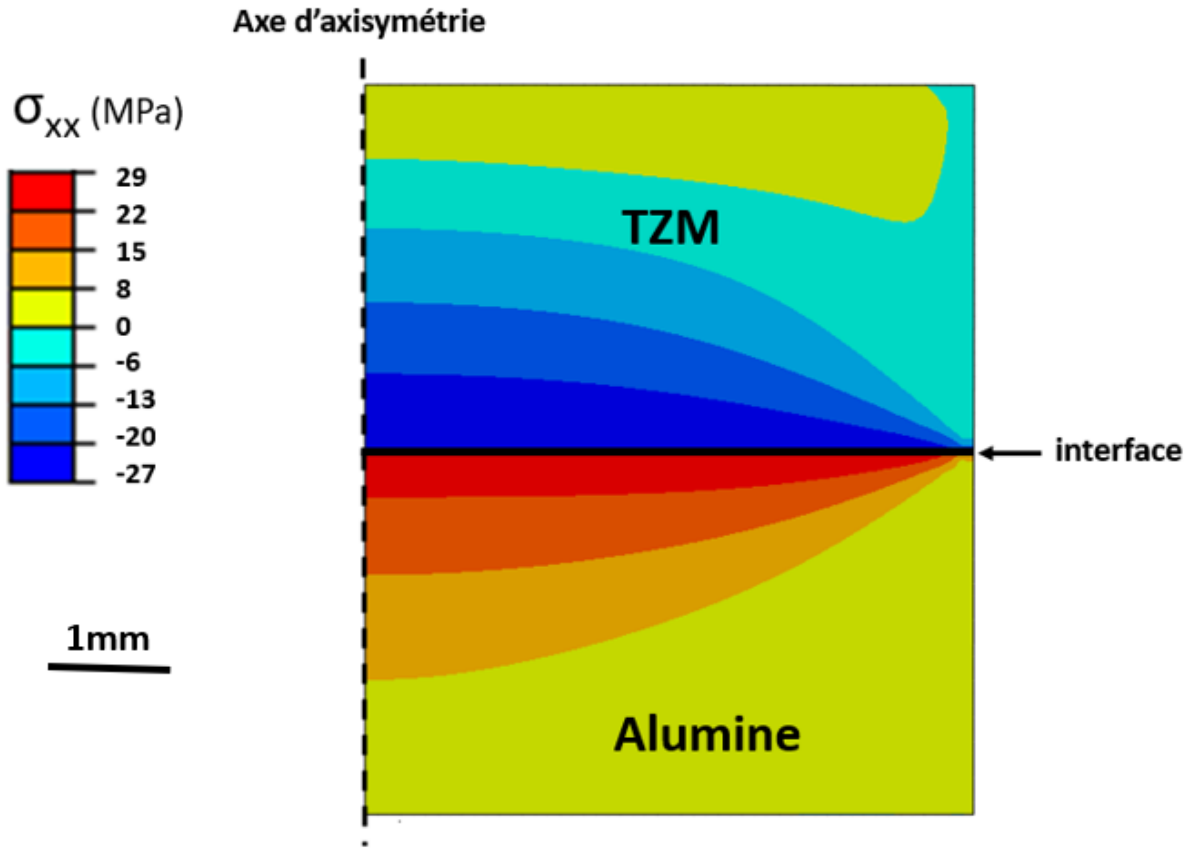


Figure 49 - Cartographie des contraintes normales horizontales résiduelles à 25°C

Le graphique de la Fig. 50 exprimant les contraintes normales horizontales en fonction de la coordonnée verticale au niveau de l'axe d'axisymétrie en partant du bord supérieur présente les mêmes résultats sous une forme différente.

Dans l'alliage TZM, de 0 µm (bord supérieur du TZM) à environ 750 µm les contraintes sont positives donc l'alliage est en traction de 0 à 8 MPa, tandis que de 750 microns à 3000 microns (interface TZM / alumine), l'alliage est en compression et les contraintes diminuent quasi linéairement jusqu'à - 26 MPa.

Du côté de l'alumine, à 3000 microns (interface TZM /alumine) les contraintes sont de 25 MPa. Le « gap » de contraintes est donc de 51 MPa au niveau de l'interface puis, de 3000 à 6000 µm, les contraintes diminuent graduellement jusqu'à 8 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

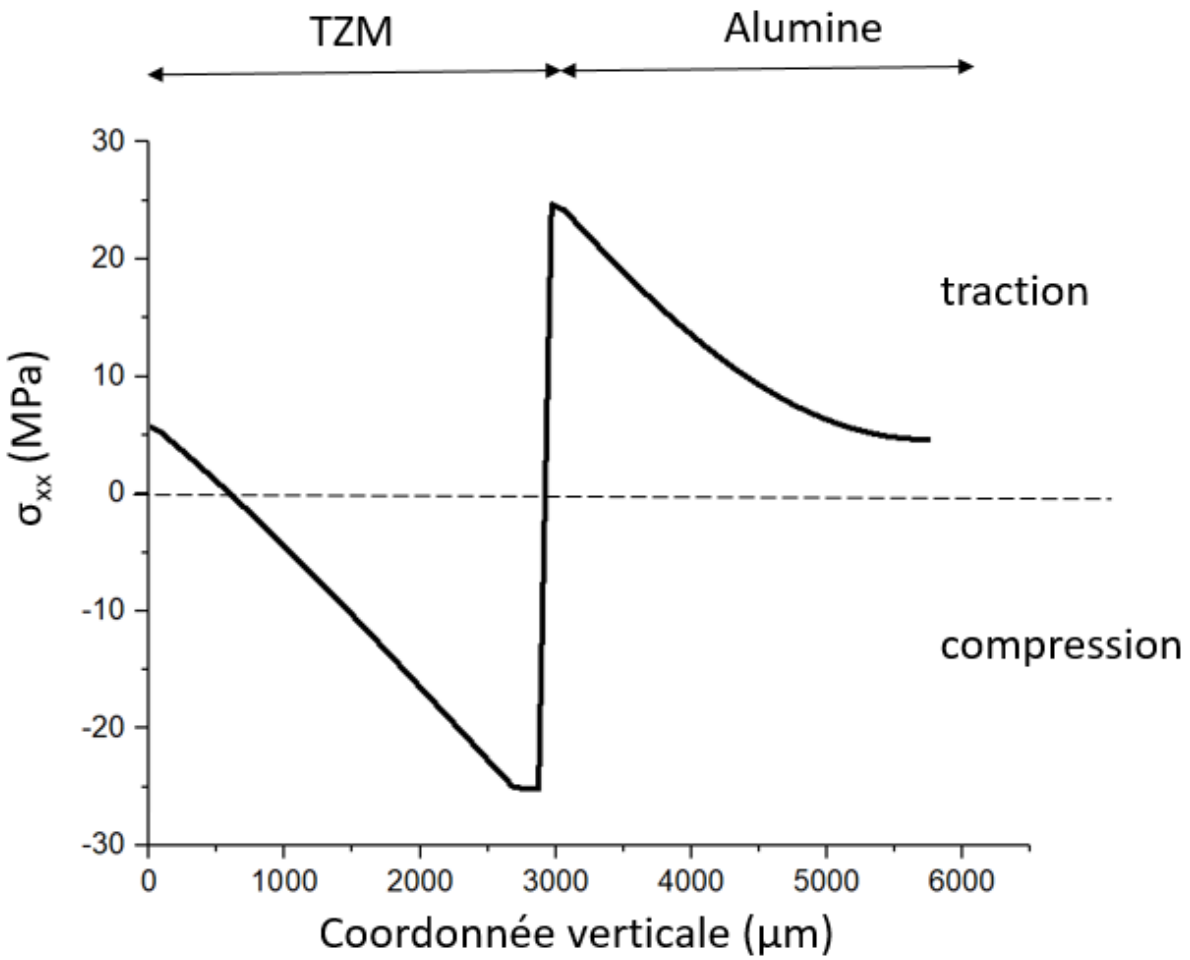


Figure 50 - Contraintes normales horizontales en fonctions de la coordonnée nodale verticale le long de l'axe d'axisymétrie

IV.3.1.3. Contraintes normales verticales

Concernant les contraintes normales verticales, au niveau de l'interface TZM / alumine, nous pouvons constater sur la Fig. 51 un gradient décroissant allant de l'axe d'axisymétrie au bord externe avec des valeurs allant de 12 MPa à - 25 MPa. La partie la plus externe de l'interface est en compression. Le bord inférieur de l'alumine est en traction d'une part avec une valeur maximale à 19 MPa et en compression d'autre part à - 25 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

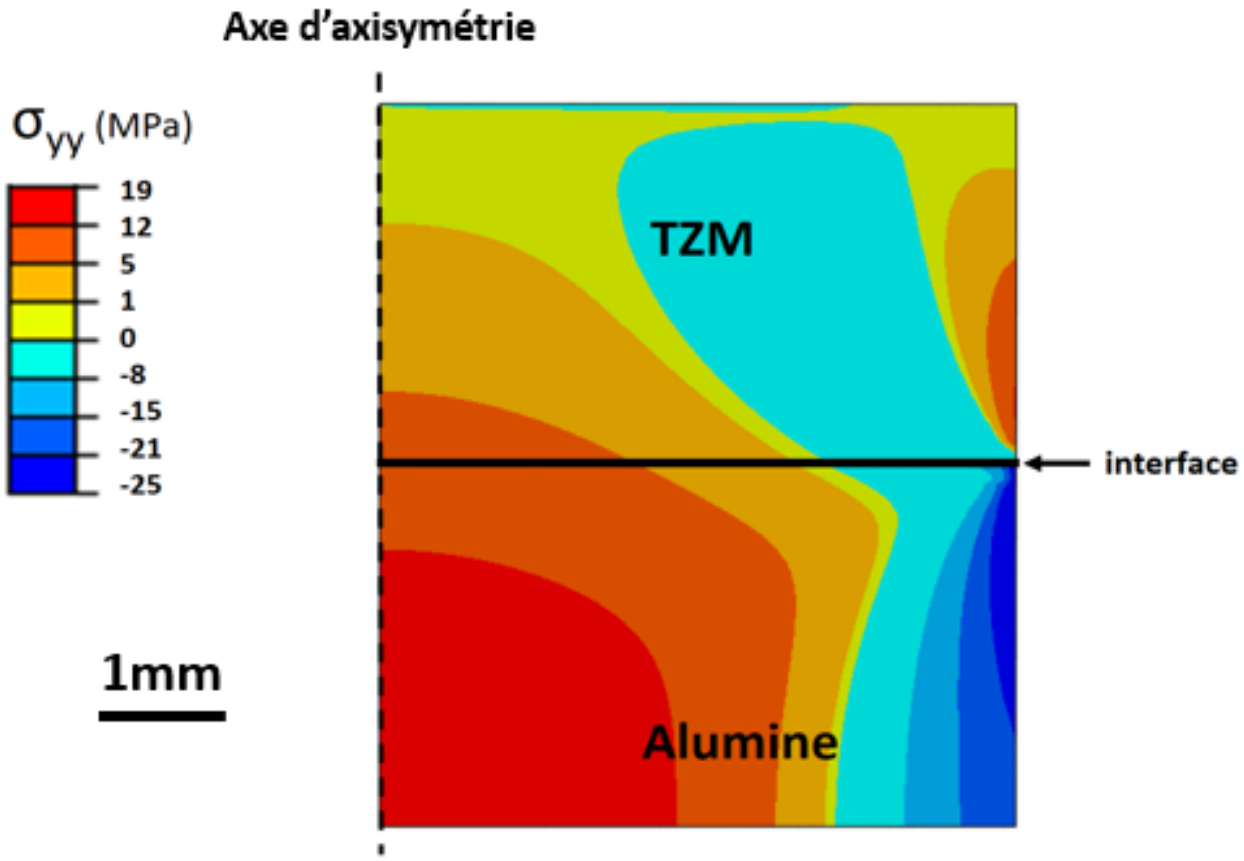


Figure 51 - Cartographie des contraintes normales verticales à 25°C

Le graphique de la Fig. 52 exprime la valeur de la contrainte normale verticale en fonction de la coordonnée nodale verticale le long de l'axe d'axisymétrie, avec comme point de départ le bord supérieur de l'alliage TZM (coordonnée verticale = 0 µm) et pour point final le bord inférieur de l'alumine (coordonnée verticale = 6000 µm). Celui-ci permet de constater que tout le long de l'axe d'axisymétrie les contraintes normales verticales correspondent à une traction avec pour l'alliage TZM un gradient allant de 0 à 8 MPa, et, dans l'alumine avec des valeurs de 8 MPa à l'interface jusqu'à 19 MPa au bord inférieur.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

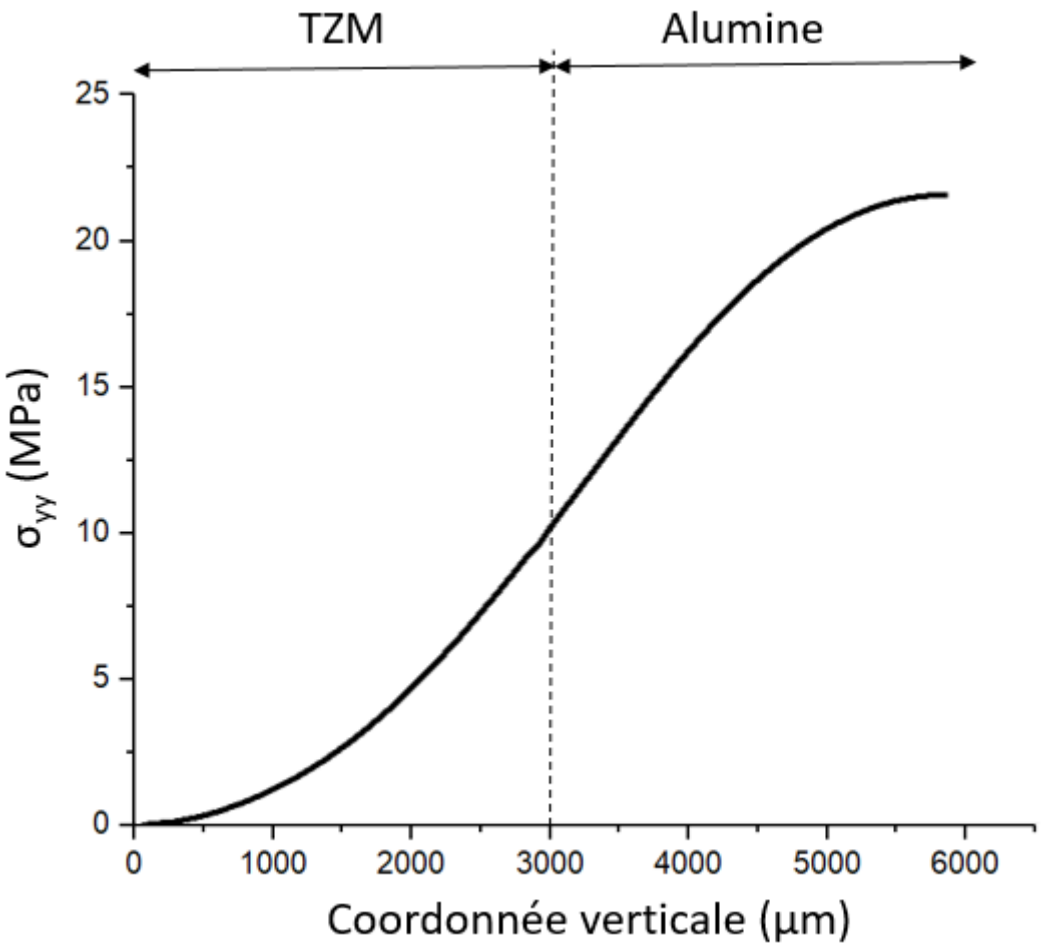


Figure 52 - Contraintes normales verticales en fonctions de la coordonnée verticale le long de l'axe d'asymétrie

IV.3.1.4. Contraintes en cisaillement

La différence des coefficients de dilatation thermique influe également sur les contraintes résiduelles en cisaillement. Nous pouvons observer sur la Fig. 53 un gradient de contraintes en cisaillement allant de - 5.7 MPa à 19 MPa. La partie de gauche de l'interface comporte des valeurs négatives tandis que la partie droite comporte des valeurs positives. Nous observons une dissymétrie verticale en opposition à une symétrie horizontale que nous constatons par rapport à l'axe formé par l'interface TZM / alumine.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

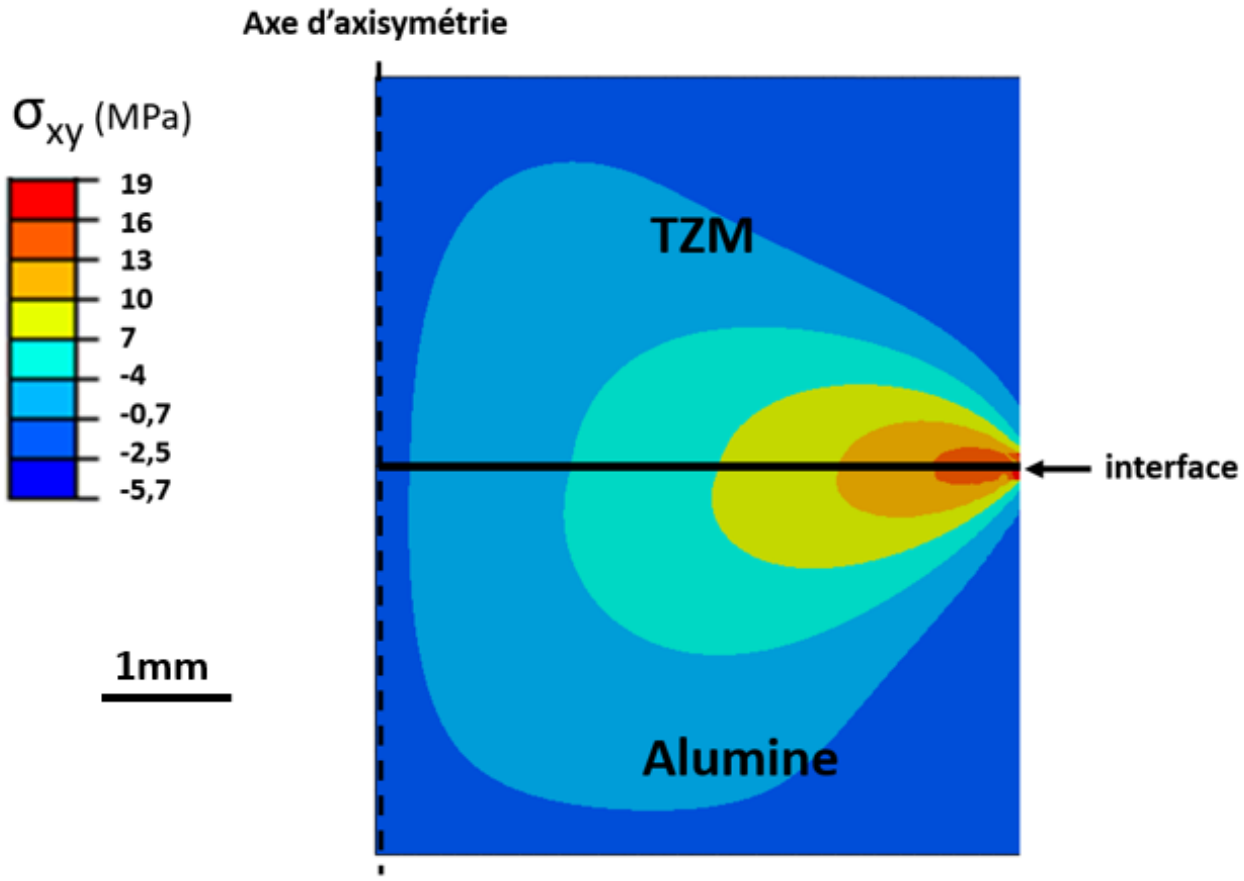


Figure 53 - Cartographie des contraintes en cisaillement à 25 °C

IV.4. Etude des contraintes résiduelles générées au niveau de l'interface TZM / alumine par voie numérique à l'échelle microscopique en 2 dimensions

Jusqu'ici nous avons étudié l'influence des contraintes dues à la différence des coefficients de dilatation thermique à l'échelle macroscopique avec une interface céramique/métal supposée parfaitement plane. Ceci ne décrit pas de façon précise ce qui a été observé expérimentalement, puisque, après le traitement de thermocompression, les surfaces de l'alliage TZM et de l'alumine, en contact, s'accommodent et forment une interface comportant des protubérances et des systèmes de tenons / mortaises.

Ainsi cette partie traite non plus d'une étude des contraintes générées à l'échelle macroscopique mais à l'échelle microscopique, prenant en compte les irrégularités de l'interface séparant l'alliage TZM de l'alumine. Pour une étude comparative trois modèles sont proposés :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- un modèle avec une jonction interfaciale TZM / alumine assurée uniquement par des tenons/mortaises : c'est l'hypothèse où l'assemblage n'est tenu que de façon mécanique. Ce modèle est nommé « modèle 1 » par la suite.
- un modèle avec l'interface TZM / alumine complètement liée par la fonction « TIE » et avec présence de tenons/mortaises : ici, la contribution « chimique » à la liaison est généralisée sur toute l'interface. Il est appelé « modèle 2 ».
- un dernier modèle avec une interface TZM / alumine partiellement liée par la fonction « TIE » et avec présence de tenons - mortaises : dans ce cas cela signifie que la solidité de l'assemblage est due à la fois à une contribution mécanique et, seulement par places, à une liaison de type « chimique » : c'est le « modèle 3 ». Les zones interfaciales partiellement liées correspondent aux zones interfaciales les plus sollicitées mécaniquement dans le cas avec liaison intégrale. Ce sont les zones en contact les plus intimes.

Les 3 modèles étudiés sont donc géométriquement identiques à l'exception de la gestion de l'interface.

Comme précédemment la modélisation du refroidissement débute à 1700°C (temps initial = 0 s) pour se terminer à 25°C (Fig. 54a). Le refroidissement dure en tout 6700s pour une vitesse de 15°C / min. Pour modéliser l'interface à l'échelle microscopique, et donc la microstructure interfaciale, tout en gardant un maillage fin au niveau de l'interface et compte tenu de la puissance de calcul limitée qui requiert des temps très longs,seule une tranche de l'échantillon en 2D est modélisée. La tranche est de 700µm de largeur. Le TZM et placé sur l'alumine, tous deux font 3mm d'épaisseur comme représenté à la Fig. 54b.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

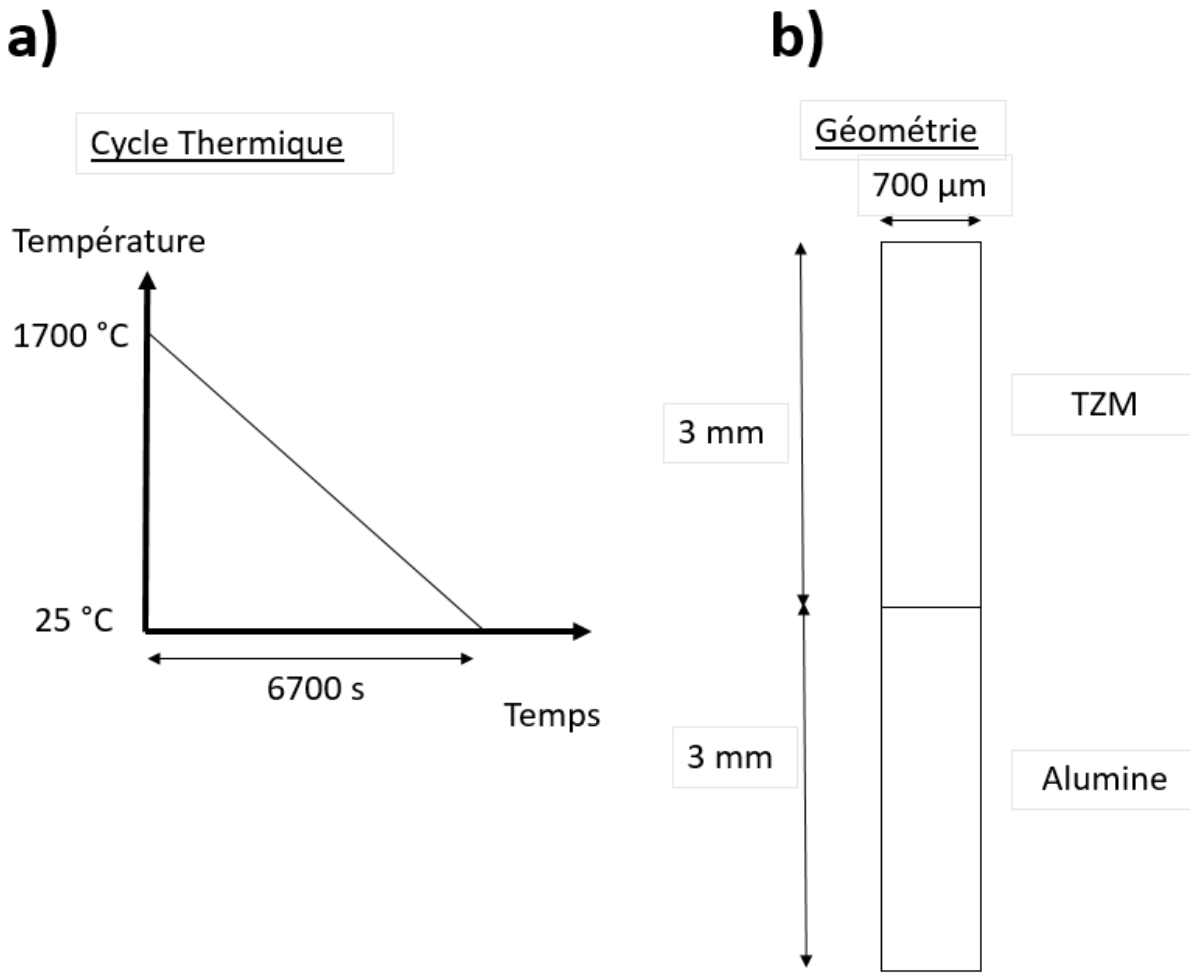


Figure 54 - Température imposée au système en fonction du temps et b) dimensionnement de l'alliage TZM et de l'alumine tel que retenu pour la modélisation

L'interface TZM/ alumine étudiée est modélisée à partir du cliché d'un assemblage pris au microscope électronique à balayage sur une longueur de 700µm (cf. Fig. 55a). Ainsi, la modélisation de la fig. 55b rend compte de façon réaliste de la morphologie de l'interface TZM / alumine avec, notamment, la série de tenons / mortaises caractéristique de l'assemblage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

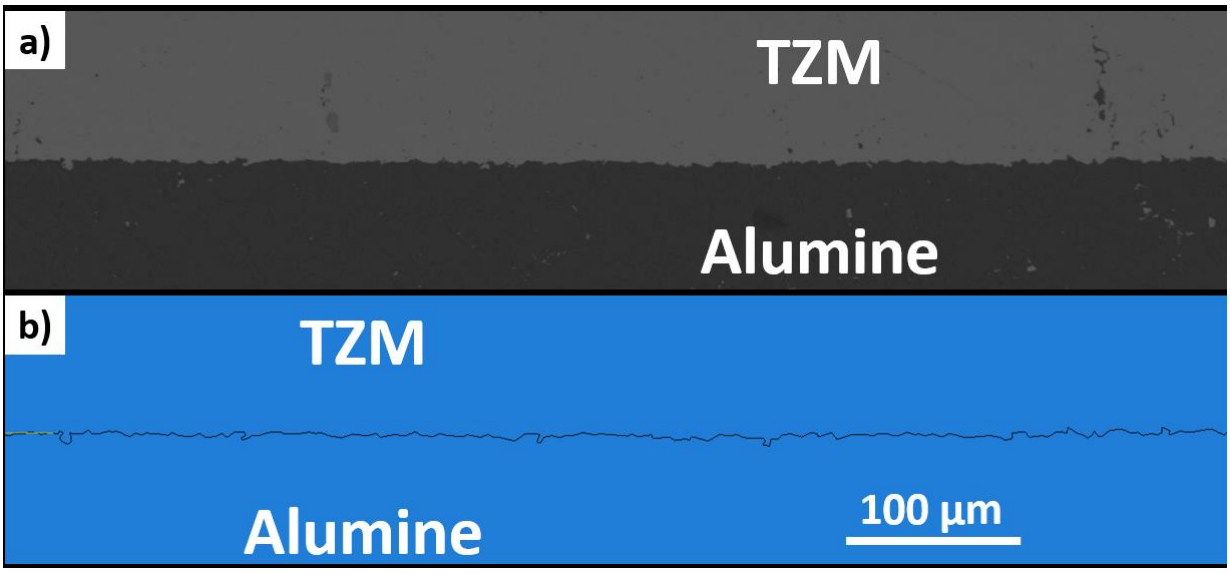


Figure 55 - a) Photographie MEB de l'interface étudiée et b) interface d'étude numérisée

A partir de cette morphologie restituée, admise comme représentative de l'échantillon tout entier, il devient possible d'examiner :

- les contraintes dans leur globalité (quel matériau est en traction ou en compression, globalement, à la fin du refroidissement) en considérant que la zone de 700 µm constitue un échantillon complet ;
- la décomposition des contraintes dans leurs trois composantes en tout point de l'assemblage : les contraintes normales horizontales (σ_{XX}), les contraintes normales verticales (σ_{YY}) et les contraintes de cisaillement (τ_{XY}) ;
- l'état des contraintes au niveau des tenons d'alliage TZM aussi bien qu'au niveau des tenons d'alumine.

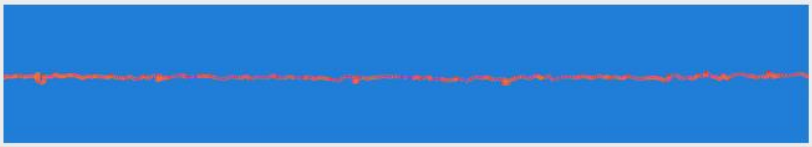
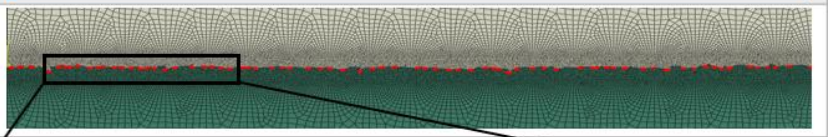
La numérisation de l'interface a été effectuée avec le logiciel Plot Digitzer, qui permet d'attribuer des coordonnées spatiales à des points de l'interface puis de les implémenter dans la construction des géométries dans le logiciel de calcul numérique ABAQUS 6.13 software.

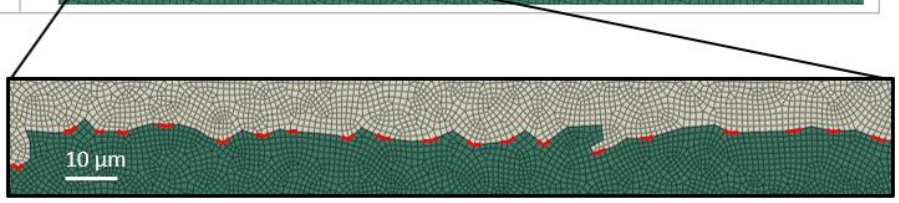
Les caractéristiques thermiques et mécaniques utilisées sont exactement les mêmes que dans l'étude à l'échelle macroscopique (cf. les Tableaux 9 et 10).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

On rappelle dans le Tableau 11 que, dans le modèle 1 les interfaces sont en contact mais ne sont pas liées, c'est uniquement la géométrie qui permet la jonction, dans le modèle 2 les interfaces sont liées intégralement et, dans le modèle 3 les interfaces sont liées seulement partiellement.

Tableau 11 Interfaces pour les 3 modèles étudiés

Modèle 1	**Interfaces libre sans liaison par la fonction « Tie »**	
Modèle 2	**Interfaces liées intégralement par la fonction « Tie »**	
Modèle 3	**Interfaces liées partiellement par la fonction « Tie »**	



Pour une étude comparative des modèles 1,2 et 3 le même maillage est utilisé. Il s'agit d'un maillage à 516620 éléments de typeCPE4T « 4-node plane strain thermally coupled quadrilateral, bilinear displacement and temperature » avec un affinement au niveau de l'interface. La Fig. 56a présente le résultat obtenu, avec un agrandissement représentant le maillage près de l'interface (Fig. 56b). .

Licence CC BY-NC-ND 3.0

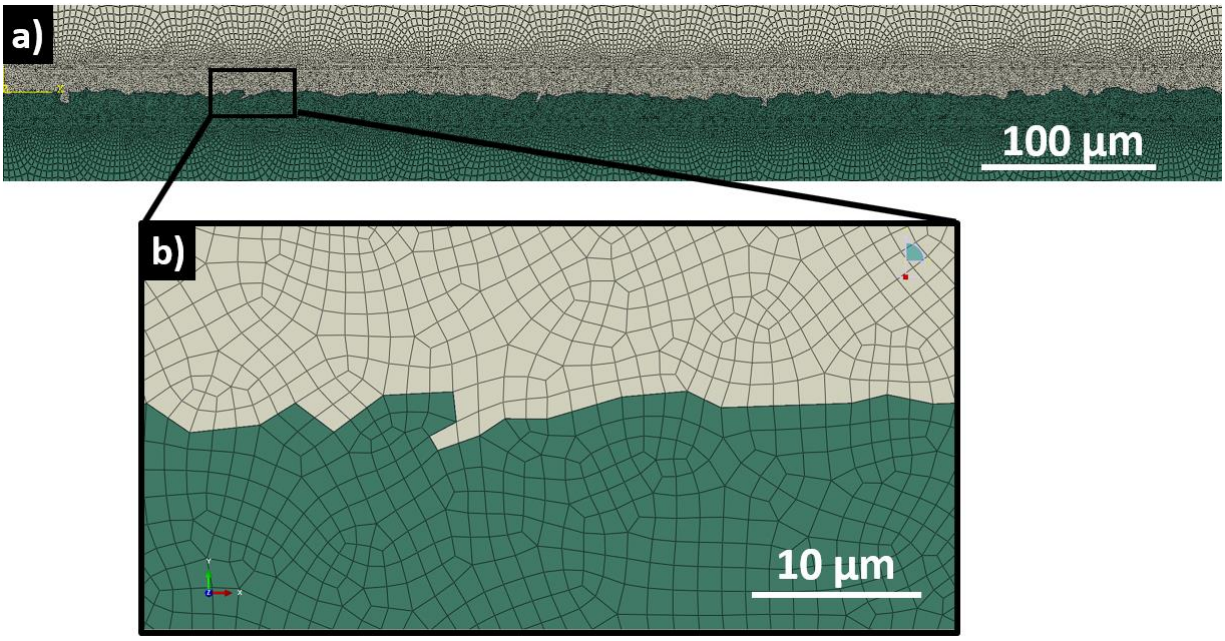


Figure 56 - a) Maillage général et b) agrandissement de la zone près de l'interface

IV.4.1. Résultats à la fin du refroidissement à 25 °C

On examine successivement les résultats de la simulation numérique dans le cas des trois modèles étudiés.

IV.4.1.1. Modèle 1 : interfaces libres

Les calculs présentés sont ceux des contraintes normales horizontales, puis verticales, et enfin en cisaillement.

IV.4.1.1.1. Contraintes normales horizontales

Dans la cartographie des contraintes normales horizontales (σ_{XX}) de la Fig. 57a, nous pouvons observer qu'au niveau de l'interface, l'alliage TZM est globalement en compression excepté au niveau des bords et l'alumine est globalement en traction. Si nous nous intéressons à des zones ciblées plus en détail nous pouvons constater dans le cas d'un tenon de l'alliage TZM dans une mortaise d'alumine à gauche de l'axe central que le tenon de l'alliage TZM est comprimé par l'alumine (cf. Fig. 57b).Dans le cas d'une zone interfaciale sans système de tenons/mortaises (cf. Fig. 57c) l'alliage TZM est toujours en compression et l'alumine est toujours en traction et enfin dans le cas d'un tenon d'alumine cette fois-ci dans une mortaise de TZM (cf. Fig. 57d), le tenon d'alumine est également en compression.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

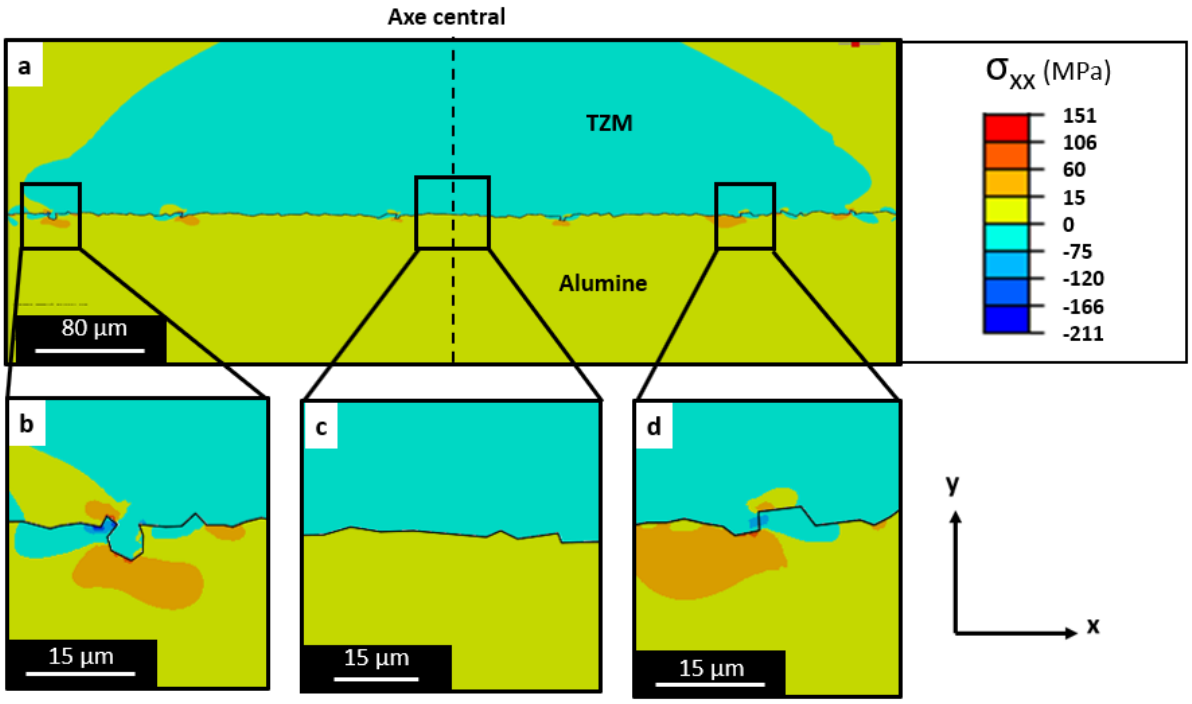


Figure 57 - a) Cartographie des contraintes σ_{XX} au niveau de l'interface TZM / alumine, b), agrandissement sur un tenon d'alliage TZM c), agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine

On suit maintenant à la Fig. 58a l'évolution de la contrainte normale horizontale σ_{XX} en fonction de la coordonnée nodale horizontale le long de l'interface. En partant du bord de gauche, on constate que dans les zones sans tenons / mortaises les contraintes sont globalement comprises entre 15 et -15 MPa. Au niveau des tenons / mortaises on observe sur la Fig. 58b, qui donne les valeurs des contraintes σ_{XX} au niveau de l'interface, des pics où les contraintes en compression sont concentrées ponctuellement et atteignent des valeurs jusqu'à - 211 MPa et des pics de contraintes en traction également concentrées ponctuellement allant jusqu'à 151 MPa. Si, sur une coordonnée horizontale, l'alumine présente un pic de compression l'alliage TZM en vis-à-vis présente quant à lui un pic de traction et vice versa. On constate également que certains pics sont situés côte-à-côte pour l'alliage TZM et pour l'alumine formant ainsi la jonction où l'alumine comprime le TZM.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

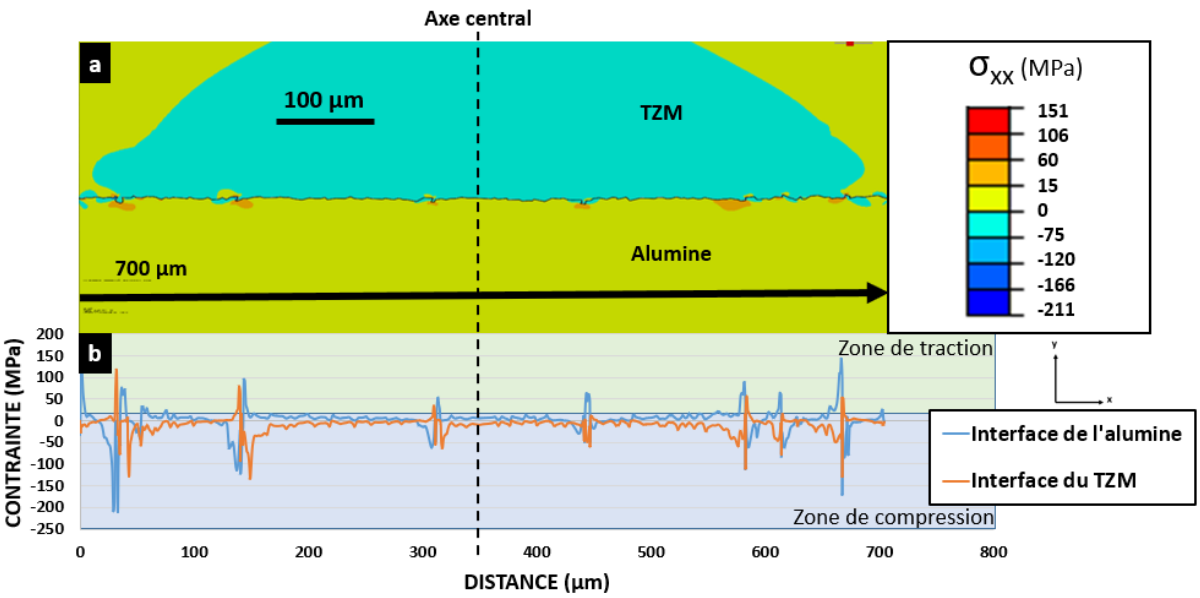


Figure 58 - Modèle 1 a) Cartographie des contraintes σ_{XX} et b) valeur de la contrainte en fonction de la distance le long de l'interface TZM / alumine

IV.4.1.1.2. Contraintes normales verticales

La cartographie des contraintes normales verticales σ_{YY} de la Fig. 59a présente globalement pour l'alumine et l'alliage TZM des valeurs très faibles, proches de 0 MPa, excepté au niveau des tenons / mortaises ou des valeurs plus importantes sont présentes avec un maximum en traction à 150 MPa et un minimum en compression à - 135 MPa. Ces valeurs maximales sont réparties localement au niveau des tenons comprimés en contraintes normales horizontales. Dans le cas d'un tenon de l'alliage TZM dans une mortaise d'alumine située à gauche de l'axe central (cf. Fig. 59b) l'interface gauche du tenon est en traction alors que l'interface droite est en compression. Dans une zone sans tenon / mortaise (cf. Fig. 59c) les contraintes normales verticales sont quasi nulles. Enfin dans le cas d'un tenon d'alumine dans une mortaise de TZM à droite de l'axe centrale nous constatons que l'interface gauche du tenon est en traction alors que l'interface gauche est en compression, mais avec des valeurs relativement faibles allant de - 43 à - 28 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

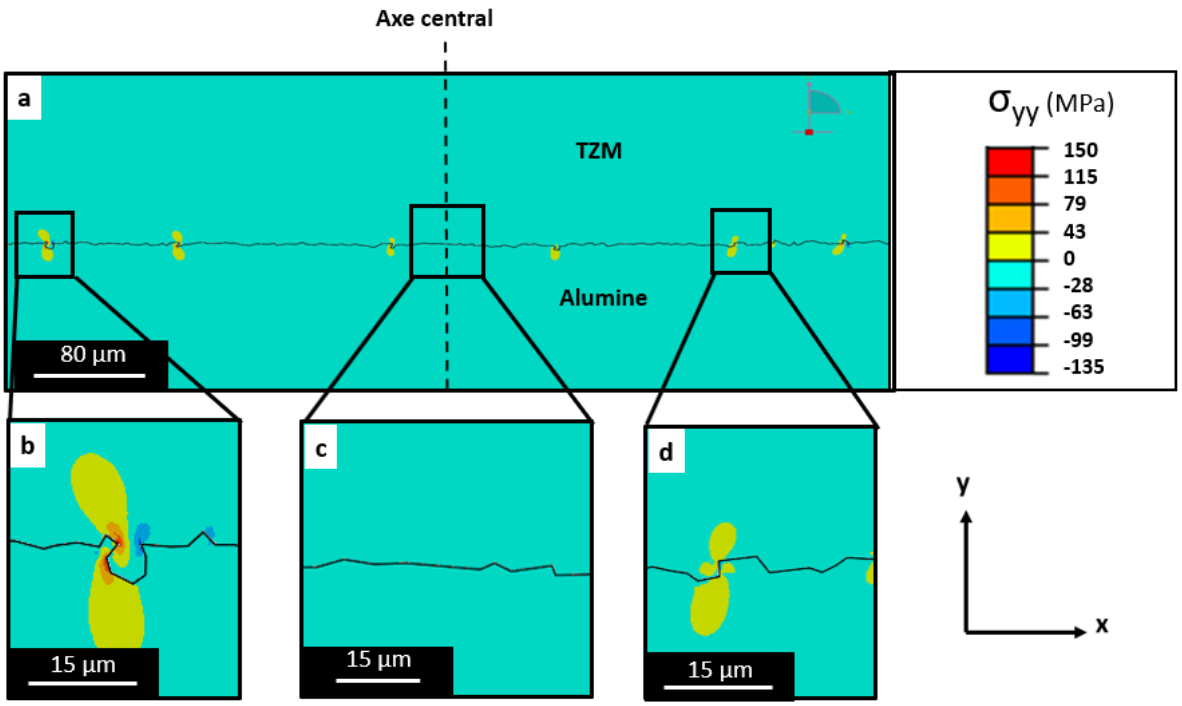


Figure 59 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine

Ces observations sont confirmées à la Fig.60 par le tracé des contraintes normales verticales en fonction de la coordonnée horizontale où l'on voit que les zones de travail correspondent aux zones des tenons / mortaises avec des pics de compression et de traction en vis-à-vis. Les zones sans tenons / mortaise demeurent quant à elles avec des valeurs de contraintes normales verticales quasi-nulles.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

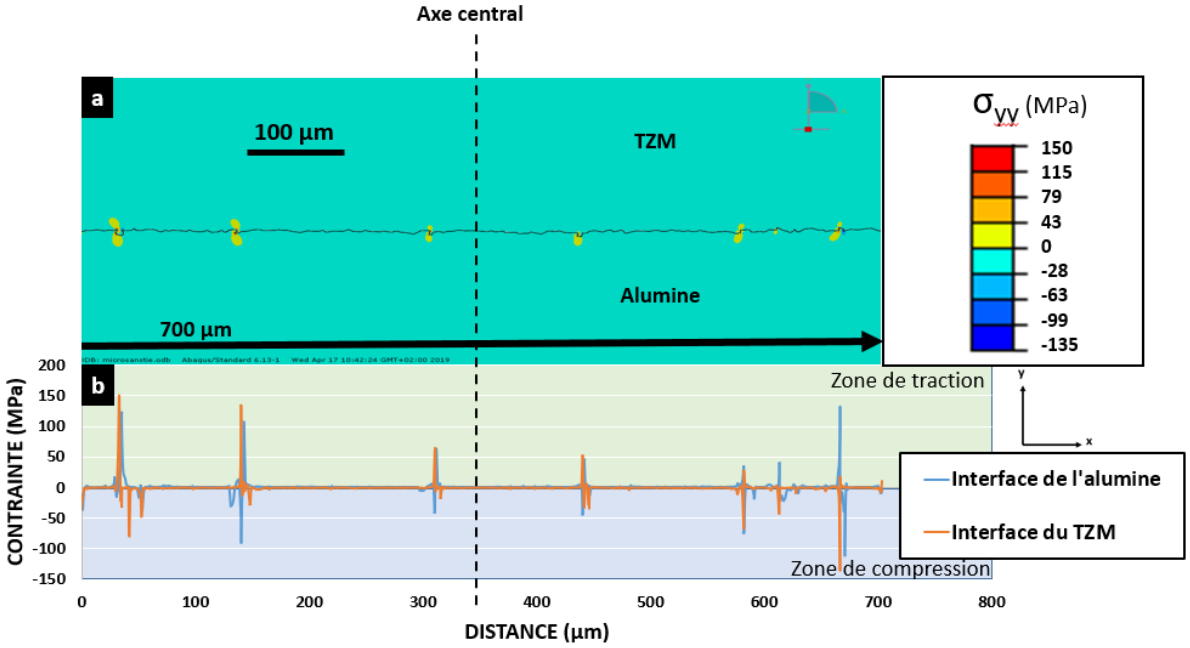


Figure 60 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} au niveau de l'interface TZM / alumine et b) évolution des contraintes σ_{YY} en fonction de la distance le long de l'interface

IV.4.1.1.3. Contraintes normales en cisaillement

Une dissymétrie de la répartition des contraintes tangentielles τ_{XY} par rapport à l'axe central très marquée est observable sur la Fig. 61. La partie gauche comporte globalement des valeurs négatives et la partie droite des valeurs positives.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

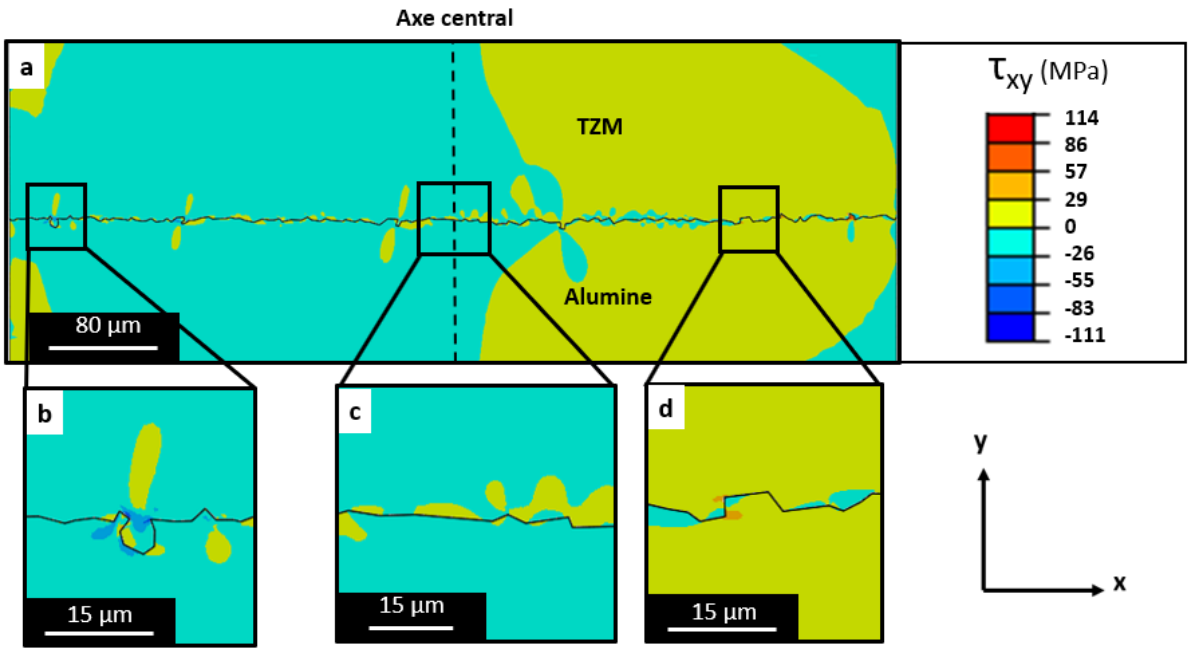


Figure 61 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface TZM / alumine, b), agrandissement sur un tenon d'alliage TZM, c), agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine

L'expression des contraintes en cisaillement en fonction de la coordonnée horizontale en partant du bord gauche (cf. Fig. 62) rend compte de valeurs faibles voir quasi nulles dans les zones sans tenons/mortaises et de pics allant de 114 MPa au maximum et à - 111 MPa au minimum au niveau justement des zones de jonctions constituées par les tenons / mortaises.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

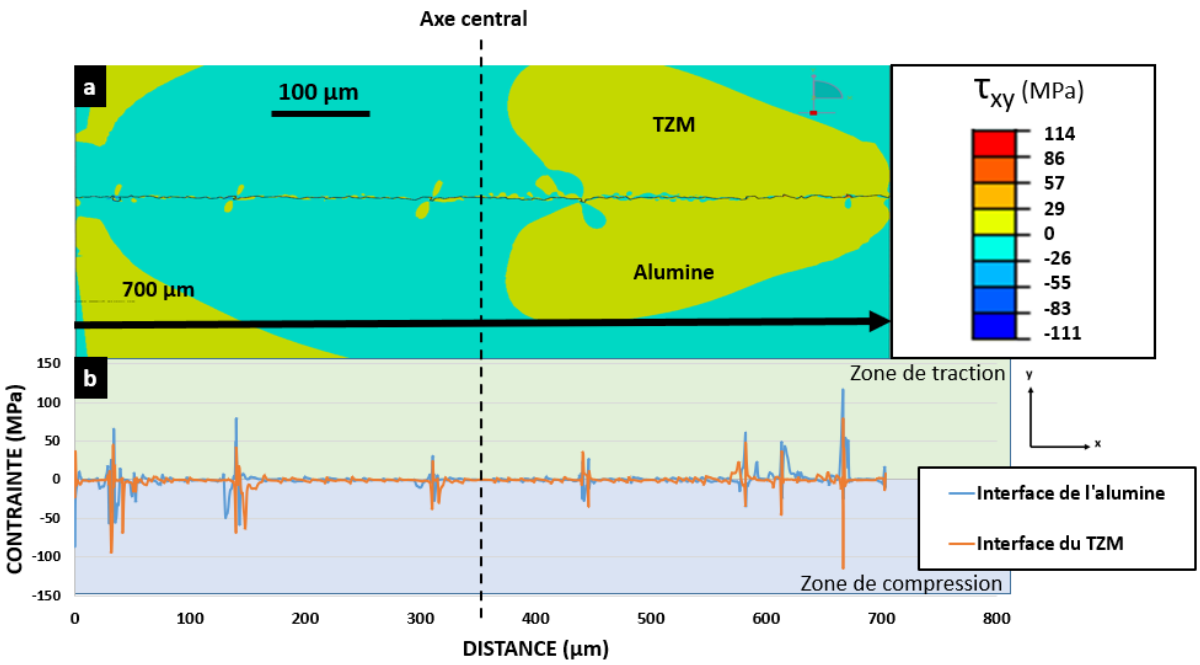


Figure 62 - Modèle 1 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface TZM / alumine et b), contrainte en fonction de la distance le long de l'interface

IV.4.1.2. Modèle 2 : interfaces liées intégralement

IV.4.1.2.1. Contraintes normales horizontales

La Fig. 63a présente la cartographie des contraintes normales horizontales. Par rapport au modèle précédent où les interfaces de la jonction ne sont pas liées, ici l'interface du côté de l'alliage TZM est aussi en quasi-totalité en compression et, du côté de l'alumine, l'interface est en quasi-totalité en traction mais pour des valeurs bien supérieures à celles de la Fig. 57. Un gradient croissant des contraintes en compression est observable du côté de l'alliage TZM en partant de l'interface vers le bord supérieur. Une observation analogue peut être faite du côté de l'alumine, avec cette fois-ci un gradient décroissant des contraintes horizontales en traction en partant de l'interface au bord inférieur.

L'analyse d'un tenon de l'alliage TZM dans une mortaise d'alumine (cf. figure 63b) montre un pic de contraintes normales horizontales à 42 MPa au niveau de la concavité de l'alumine avec un tenon d'alliage TZM en compression.

Dans la zone interfaciale sans tenons / mortaises (cf. figure 63c), l'alumine est en traction et le TZM en compression. Par contre la compression est plus marquée au

Licence CC BY-NC-ND 3.0

niveau des concavités de TZM et inversement la traction est moins marquée dans les convexités de l'alumine.

Enfin l'étude d'un tenon d'alumine dans une mortaise de TZM montre un pic de compression au niveau du TZM à - 27 MPa et aussi des niveaux de traction moins élevés dans l'alumine en vis-à-vis.

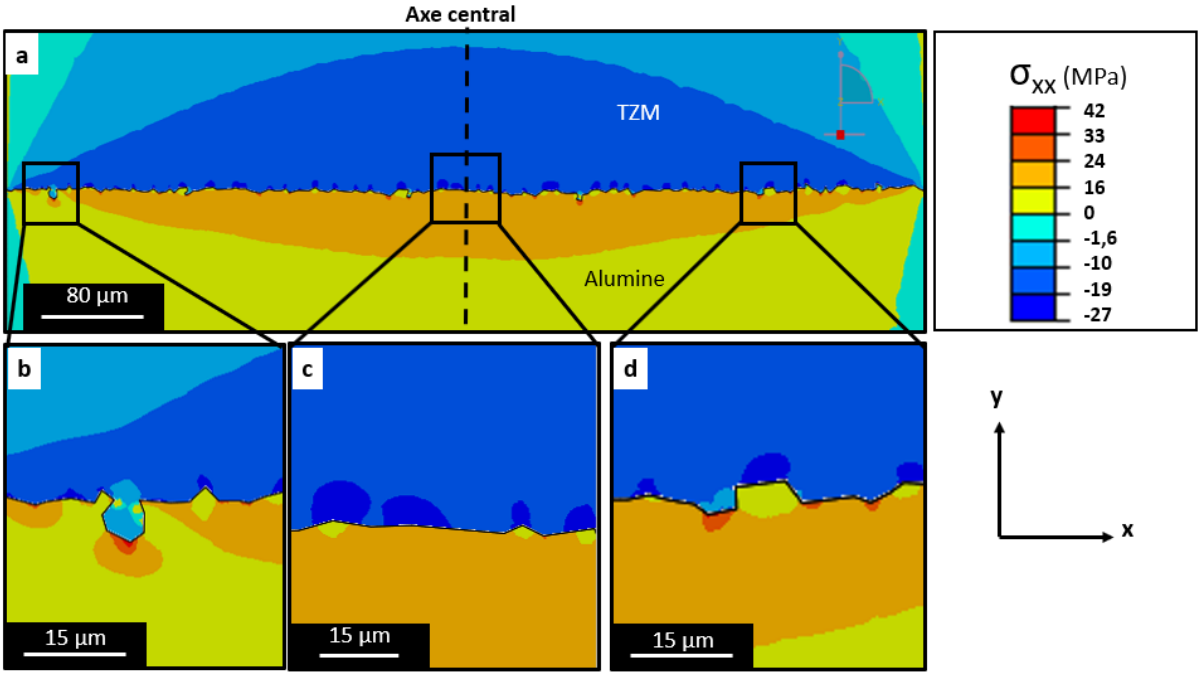


Figure 63 - Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM/Alumine a), agrandissement sur un tenon de TZM b), agrandissement sur une zone sans tenons c), agrandissement sur un tenon d'alumine)

La figure 64 exprime la valeur de la contrainte normale horizontale en fonction de la coordonnée horizontale le long de l'interface du côté de l'alliage TZM et du côté de l'alumine. Cette étude confirme l'observation précédente selon laquelle au niveau de l'interface le côté de l'alumine est en quasi-totalité en traction avec une valeur maximale de 42 MPa au niveau d'une concavité et le côté du TZM est en quasi-totalité en compression avec un pic à - 27 MPa au niveau d'une concavité de TZM. Cela rend bien compte qu'au niveau du TZM les concavités concentrent les contraintes normales horizontales en compression alors que les convexités les dissipent. L'observation analogue au niveau de l'alumine montre que les concavités concentrent les contraintes normales horizontales en traction alors que les convexités dans l'alumine au niveau de l'interface les dissipent.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

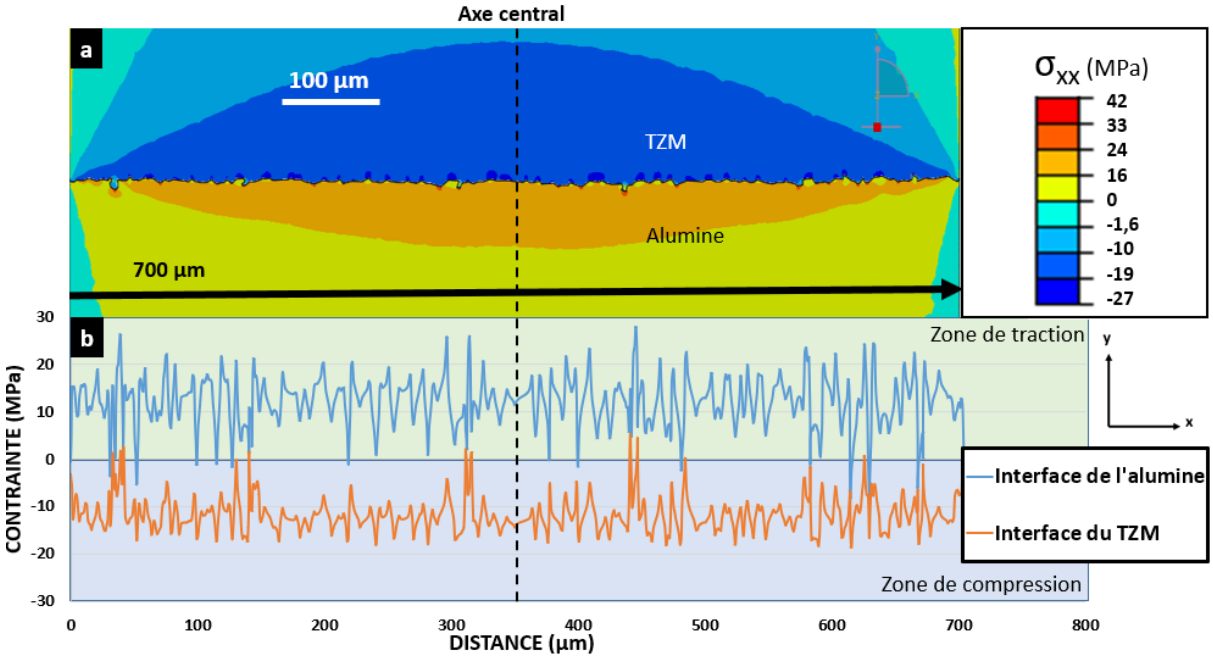


Figure 64 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes σ_{XX} et b) niveau des contraintes en fonction de la distance le long de l'interface TZM/ alumine

IV.4.1.2.2. Contraintes normales verticales

La cartographie des contraintes normales verticales de la Fig. 65a montre pour l'alliage TZM et l'alumine des contraintes en compression et des contraintes en traction. Au niveau de l'interface TZM / alumine nous constatons des contraintes dues aux effets de bords car en effet pour laisser la différence de coefficients de dilatation s'exprimer les déplacements des bords sont libres. En raison de ces effets, le TZM est en traction sur les bords proches de l'interface et l'alumine est en compression Aussi nous pouvons constater une continuité en valeur absolue des contraintes en traction et compression malgré l'interface, cela montre une bonne transmissibilité des contraintes entre l'alumine et le TZM. Enfin nous remarquons que les contraintes normales verticales interfaciales se concentrent au niveau des convexités de l'alumine et se dissipent au niveau des concavités de celle-ci. La zone du TZM juste au-dessus de l'interface est en compression avec des valeurs comprises entre 0 et 12 MPa tandis que la zone dans l'alumine juste sous l'interface est en traction avec des valeurs comprises entre 0 et 10 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

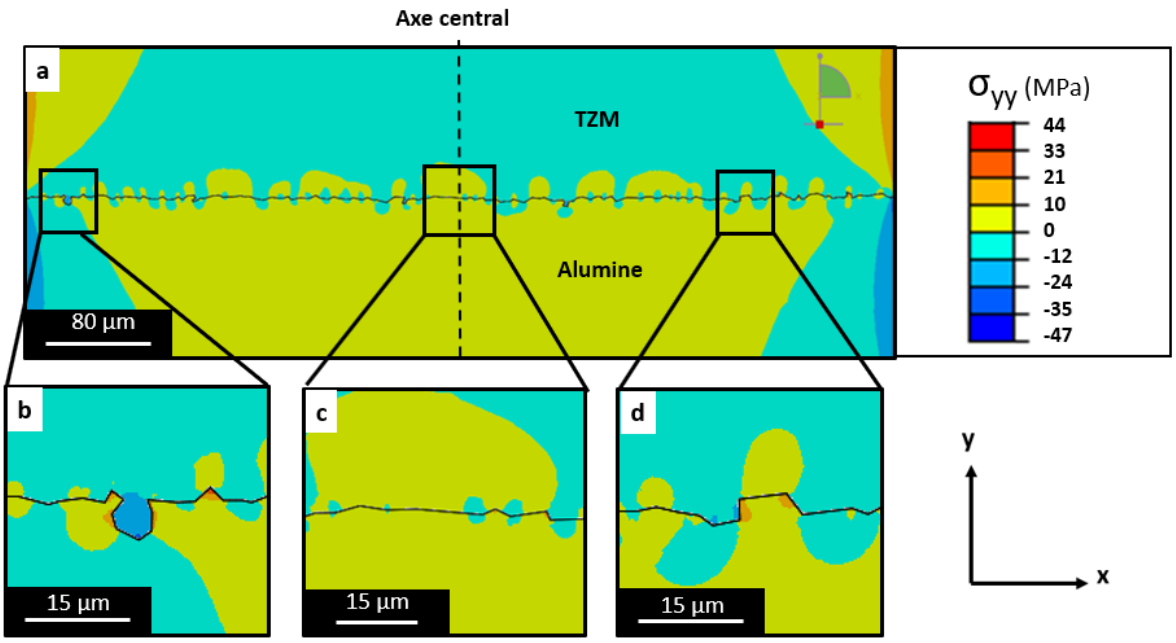


Figure 65 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d) agrandissement sur un tenon d'alumine

L'observation plus précise d'un tenon de l'alliage TZM dans une mortaise d'alumine (cf. Fig. 65b) montre un tenon en compression entre - 12 et - 24 MPa. Ce tenon est comprimé de part et d'autre par l'alumine qui présente en réaction des contraintes en traction entre 10 et 21 MPa.

La Fig. 65c montre une zone interfaciale sans tenons / mortaises, avec des contraintes en traction se propageant au niveau de l'interface par les convexités de l'alumine tandis que les concavités de l'alumine sont en compression.

Dans le cas d'un tenon d'alumine dans une mortaise de TZM (cf. Fig. 65d) le tenon est en traction et transmet des contraintes en traction à la zone de TZM juste au-dessus.

L'expression des contraintes normales verticales en fonction de la coordonnée horizontale de la Fig. 66 montre une parfaite superposition des niveaux des contraintes pour le TZM et l'alumine. En effet la liaison étant complète la transmission des contraintes est conservée. Ce graphique confirme les observations précédentes, les pics de tractions se situent au niveau des convexités de l'alumine et, plus ces convexités sont marquées pour former des tenons, plus le pic de contrainte en traction est élevé. Réciproquement les pics de compression se situent au niveau des

Licence CC BY-NC-ND 3.0

concavités de l'alumine et, plus ces concavités sont marquées pour former des tenons de TZM plus le pic de contraintes en compression est marqué.

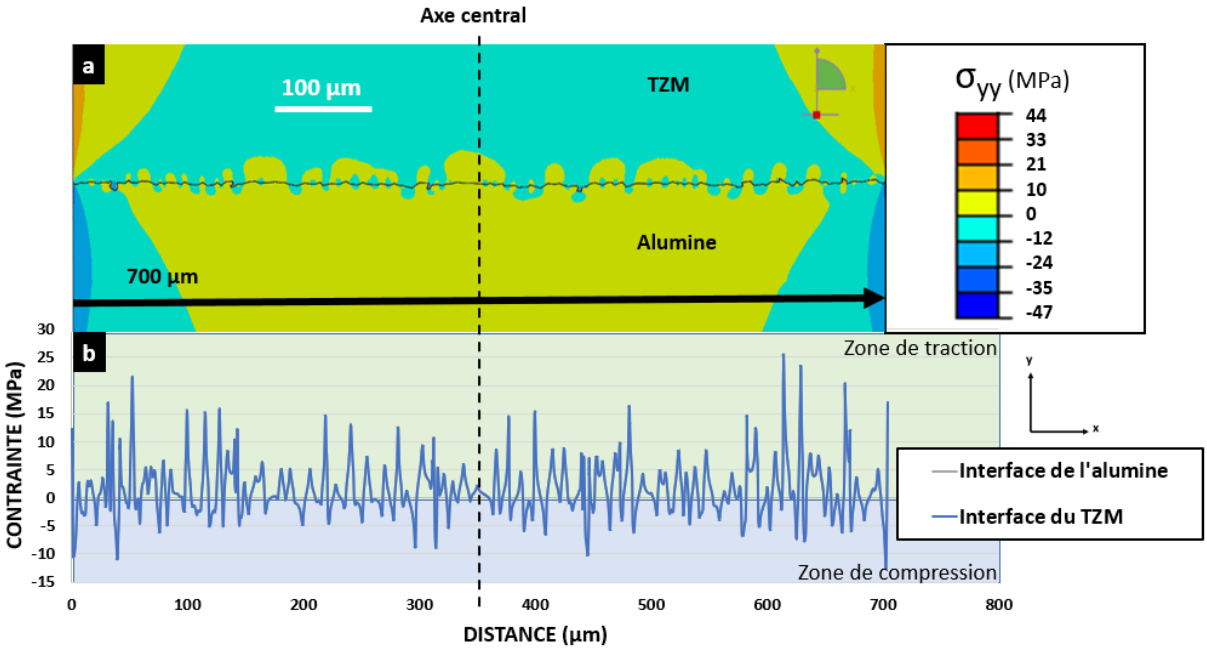


Figure 66 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} et b) niveau des contraintes en fonction de la distance le long de l'interface TZM/ alumine

IV.4.1.2.3. Contraintes en cisaillement

La cartographie des contraintes en cisaillement dans le cas d'une interface TZM / alumine liée intégralement présente à la Fig. 67a une forte asymétrie par rapport à l'axe central. La partie de gauche présente des contraintes négatives alors que la partie de droite présente des valeurs positives. Cela est dû à la morphologie de l'interface qui est asymétrique également de part et d'autre de l'axe central.

Si l'on s'intéresse de plus près au tenon de TZM dans une mortaise d'alumine présenté dans la figure 67b nous constatons que celui-ci est comprimé par les contraintes en cisaillement. La zone interfaciale sans tenons/mortaise présentée à la figure 67c rend bien compte de l'asymétrie au niveau de l'axe centrale avec de part et d'autre des contraintes en traction et des contraintes en compressions. Enfin le tenon d'alumine dans la mortaise de TZM présenté à la figure 67d est en traction.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

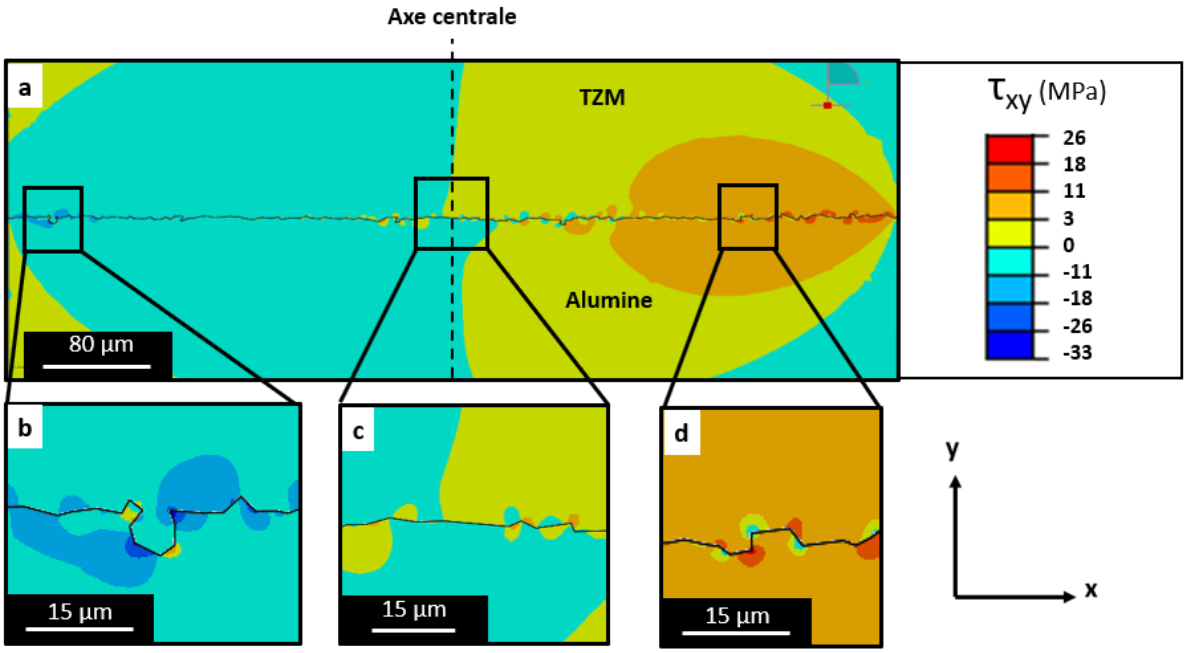


Figure 67 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM / alumine, b), agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d), agrandissement sur un tenon d'alumine

L'expression de la contrainte en cisaillement en fonction de la coordonnée horizontale (cf. figure 68) présente des valeurs négatives croissantes pour l'alliage TZM et l'alumine de 0 à 350 µm avec un minimum à - 35 MPa et des valeurs positives croissantes de 350 à 700 µm avec un maximum à 26 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

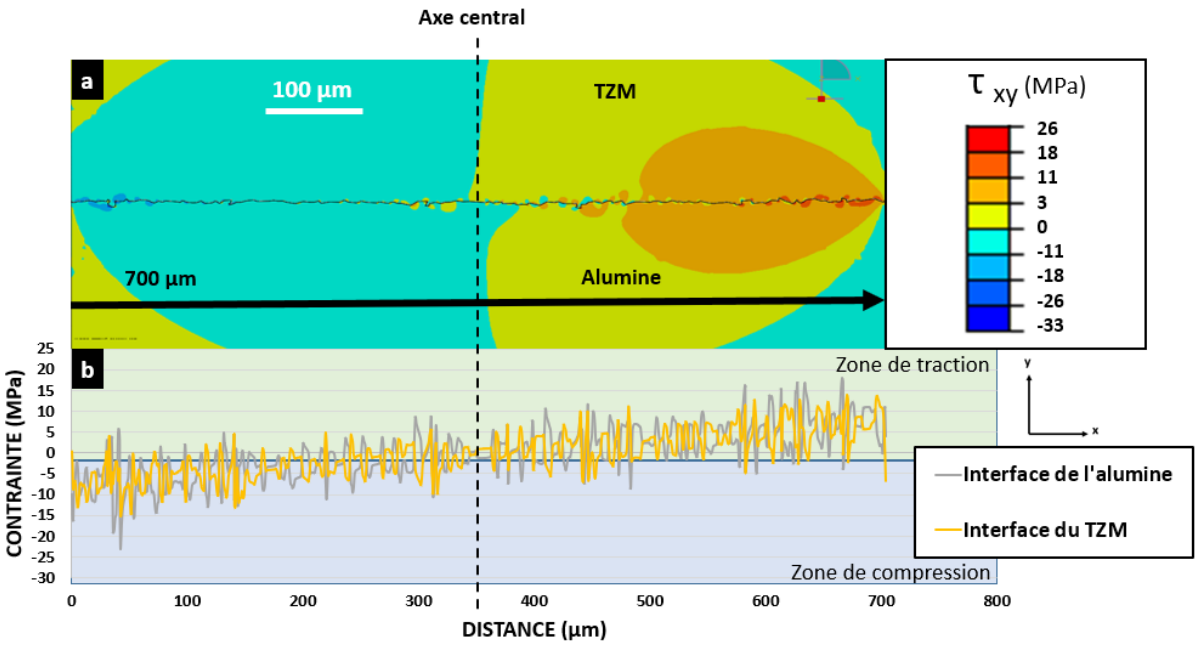


Figure 68 - Modèle 2 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement et b) valeur des contraintes en fonction de la distance le long de l'interface TZM / alumine

IV.4.1.3. Modèle 3 : interfaces liées partiellement

IV.4.1.3.1. Contraintes normales horizontales

La cartographie des contraintes normales horizontales dans le cas d'une interface TZM / alumine partiellement liée (cf. Fig. 69a) présente l'alliage TZM globalement en compression avec des valeurs comprises entre 0 et -16 MPa et l'alumine en traction avec des valeurs comprises entre 0 et 15 MPa. Dans le cas du tenon d'alliage TZM dans une mortaise d'alumine présenté à la Fig. 69b le tenon est en compression et la mortaise en traction avec des valeurs comprises entre 31 et 48 MPa. Dans le cas d'une zone interfaciale sans tenons / mortaises (cf. Fig. 69c) l'alliage TZM est complètement en compression et l'alumine complètement en traction. Enfin dans le cas d'un tenon d'alumine dans une mortaise d'alliage TZM (cf. Fig. 69d) le tenon est en compression dans l'alliage TZM en compression.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

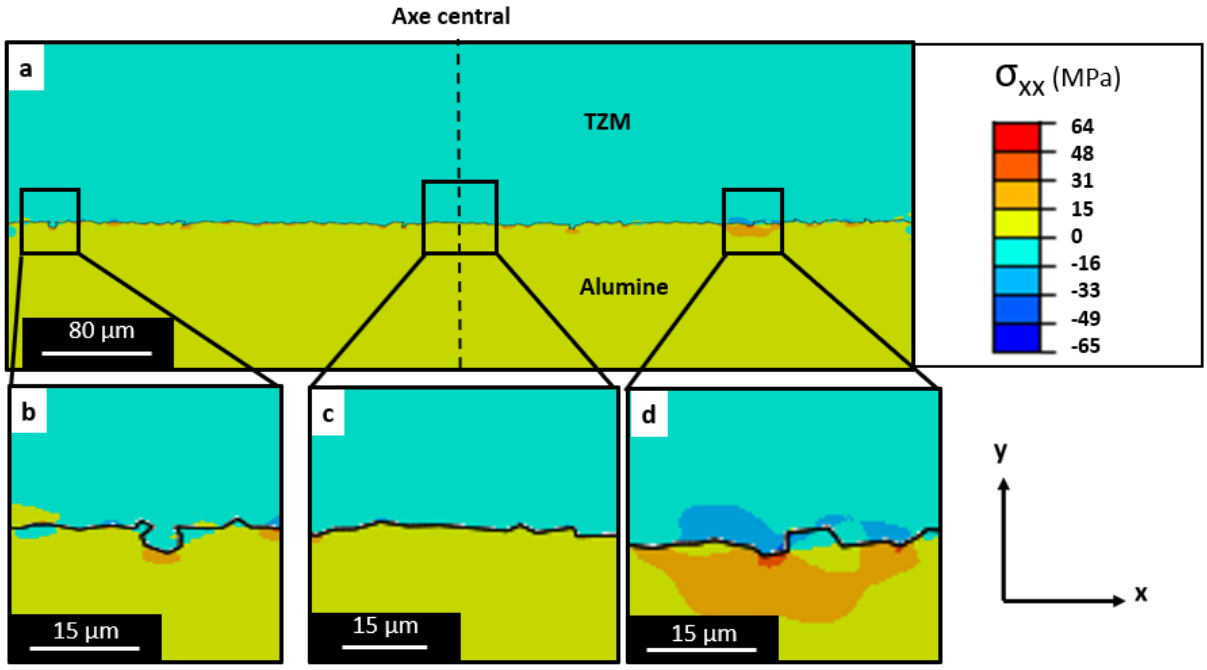


Figure 69 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement sur un tenon de l'alliage TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d) agrandissement d'un tenon d'alumine

L'expression de la valeur de la contrainte normale horizontale en fonction de la coordonnée horizontale donnée à la Fig. 70 présente majoritairement des contraintes en traction pour l'alumine et des contraintes en compression pour l'alliage TZM. Les pics de compression dans l'alliage TZM vont jusqu'à - 65 MPa et les pics de traction dans l'alumine jusqu'à 64 MPa. Il est également intéressant de remarquer des pics de compression dans l'alumine à côté de pics de compression dans l'alliage TZM au niveau des tenons / mortaises et des zones interfaciales liées, ce qui pourrait contribuer à la solidité de la jonction.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

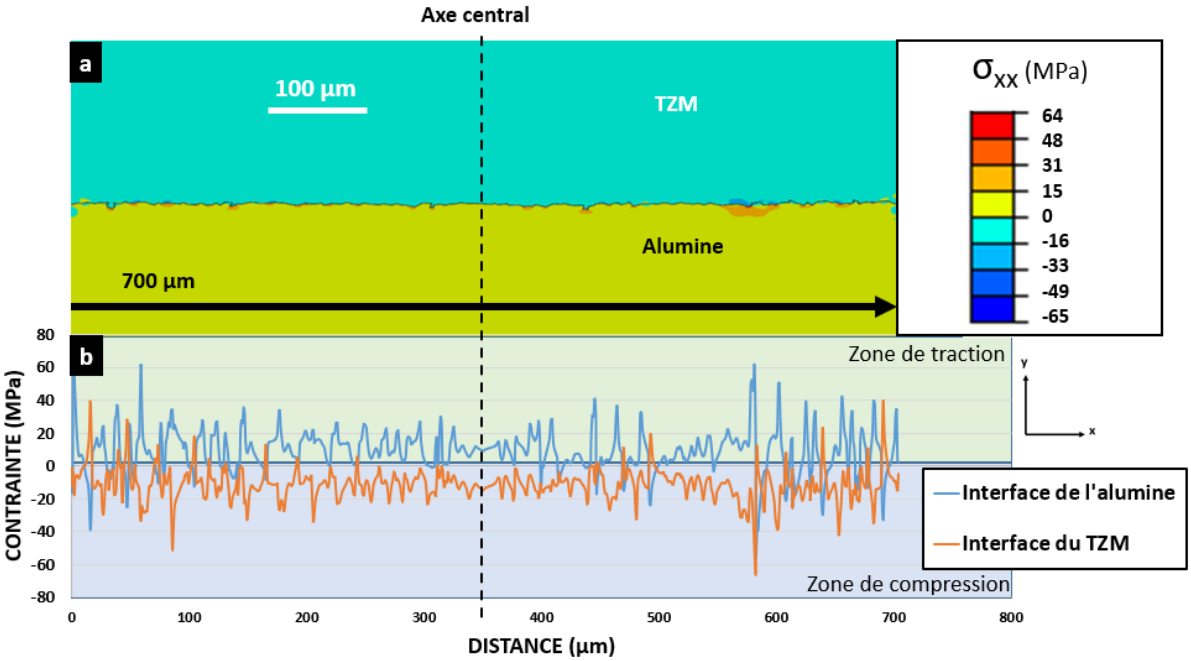


Figure 70 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes σ XX et b) valeurs des contraintes le long de l'interface TZM / alumine

IV.4.1.3.2. Contraintes normales verticales

La cartographie des contraintes normales verticales σ_{YY} présentée à la Fig. 71a montre une continuité des contraintes en compression et en traction de part et d'autre de l'interface, comme observé avec les autres modèles. L'alliage TZM est globalement en compression avec des valeurs comprises entre 0 et -14 MPa et l'alumine globalement en traction avec des valeurs comprises entre 0 et 11 MPa. Toutefois il faut noter des effets de bords non négligeables entraînant des contraintes en traction sur les flancs du TZM et des contraintes en compression sur les flancs de l'alumine. Dans le cas d'un tenon d'alliage TZM dans une mortaise d'alumine la Fig 71b montre un tenon en compression dans l'alumine avec la présence de contraintes de traction au niveau de la mortaise. Les zones liées par la fonction « TIE » sont en traction, et entre ces zones les contraintes sont en compression. Au niveau de la zone interfaciale sans tenons / mortaises mais avec des liaisons (cf. Fig.71c) on observe des contraintes en traction au niveau des zones de jonctions. Entre ces zones de jonctions les contraintes sont en compression. Enfin dans le cas d'un tenon d'alumine dans une mortaise d'alliage TZM, comme représenté à la Fig. 71d, le même comportement est observé avec des zones liées en traction séparées par des zones où les contraintes sont en compression.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

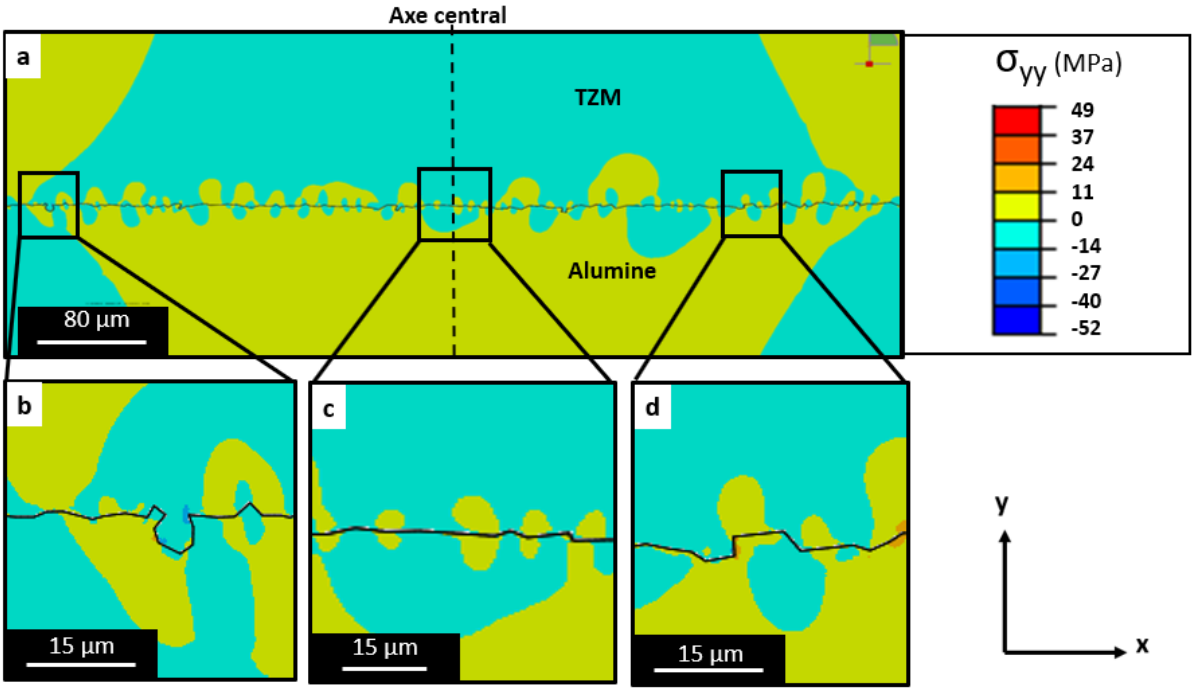


Figure 71 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes σ_{YY} au niveau de l'interface TZM / alumine, b) agrandissement d'un tenon d'alliage TZM, c) agrandissement sur une zone sans tenons et d) agrandissement sur un tenon d'alumine

L'expression des contraintes normales verticales en fonction de la cordonnée horizontale présentée à la Fig. 72 montre des pics de compression dans l'alliage TZM allant jusqu'à - 52 MPa et des pics de traction dans l'alumine jusqu'à 49 MPa. On remarque aussi une parfaite juxtaposition des courbes au niveau des zones interfaciales liées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

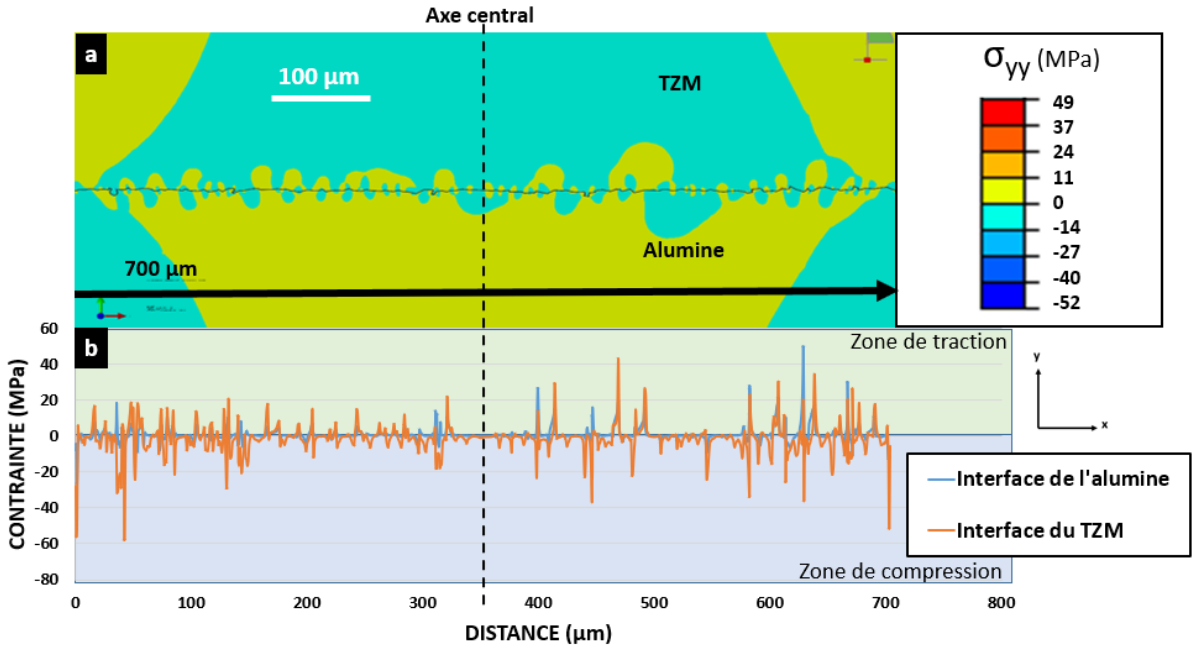


Figure 72 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes normales verticales et b) expression des contraintes en fonction le long de l'interface TZM / alumine

IV.4.1.3.3. Contraintes normales en cisaillement

La cartographie des contraintes en cisaillement de la Fig. 73a montre un déséquilibre marqué par rapport à l'axe central. La zone interfaciale à gauche de l'axe central présente majoritairement des contraintes négatives comprises entre 0 et -10 MPa tandis que celle de droite présente majoritairement des contraintes positives comprises entre 0 et 8 MPa.

L'examen d'un tenon d'alliage TZM dans une mortaise d'alumine présenté à la Fig. 73b montre un tenon en compression au niveau des interfaces liées, dans une zone de contraintes de cisaillement négatives.

L'interface sans tenons / mortaises au niveau de l'axe centrale de la Fig. 73c montre la zone de pivot entre les contraintes en cisaillement négatives et positives.

Enfin le tenon d'alumine dans la mortaise d'alliage TZM présenté à la Fig. 73d est en traction dans une zone de contraintes en cisaillement positives.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

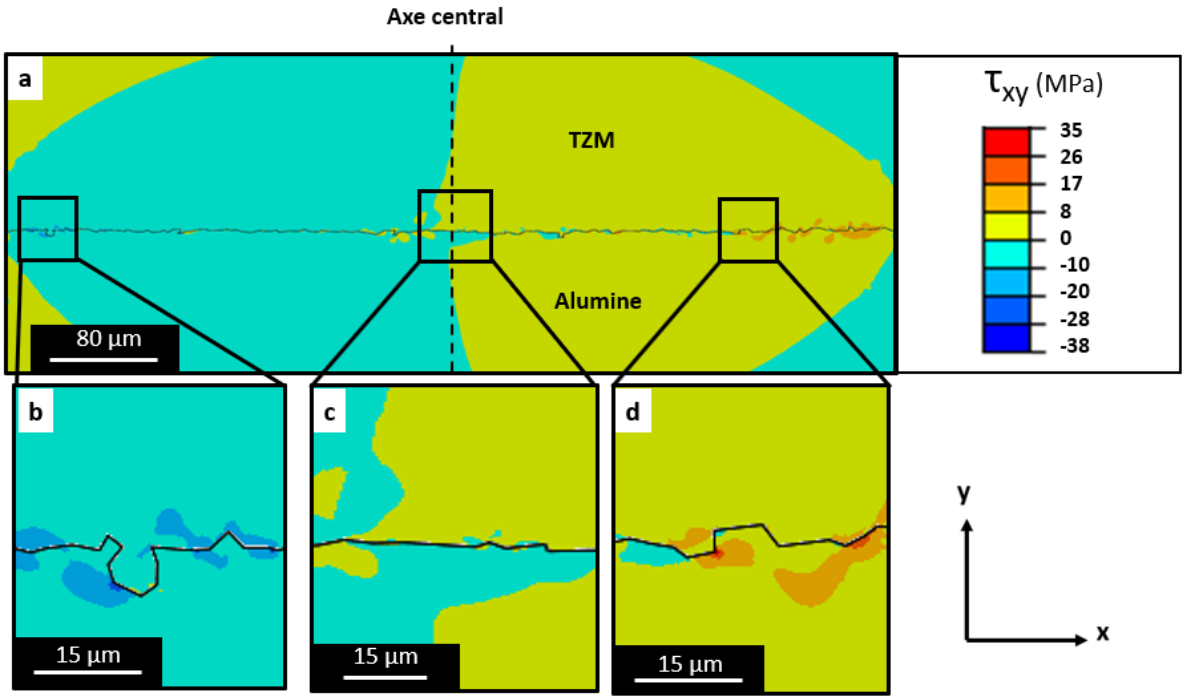


Figure 73 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes au niveau de l'interface TZM/ alumine, b) agrandissement sur un tenon de TZM, c) agrandissement d'une zone sans tenons et d) agrandissement sur un tenon d'alumine

L'expression de l'amplitude de la contrainte en cisaillement en fonction de la coordonnée horizontale le long de l'interface est présentée à la Fig. 74. De 0 à 350 µm les contraintes sont négatives avec des pics de compression pour l'alliage TZM et l'alumine comportant un minimum à - 38 MPa. Ces pics de compression correspondent à des zones interfaciales liées. De 305 à 700 µm les contraintes sont positives et nous observons des pics de traction pour l'alumine et l'alliage TZM avec un maximum à 35 MPa. Ces pics correspondent également à des zones interfaciales liées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

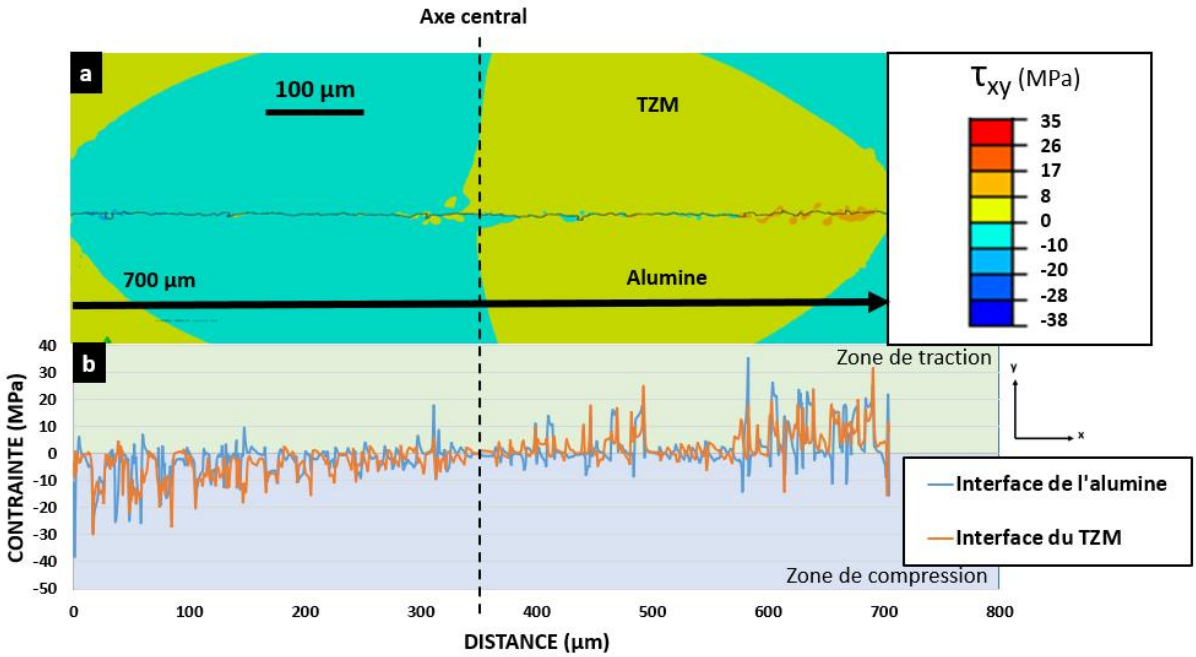


Figure 74 - Modèle 3 : a) Cartographie des contraintes de cisaillement et b) expression des contraintes le long de l'interface TZM / alumine

IV.5. Discussion des résultats de l'étude numérique

L'étude numérique a montré tout d'abord que l'alliage TZM et l'alumine refroidissent par conduction avec les surfaces en contact avec la matrice en carbone. Celle-ci refroidit quant à elle par convection grâce au flux contrôlé d'argon. Ce résultat autorise donc à comparer valablement les contraintes résiduelles formées au sein de l'assemblage au cours de son refroidissement, puisqu'il n'y a pas d'effet thermique spécifique dû à la matrice.

Des calculs, il ressort d'abord qu'au cours du refroidissement de 1700°C (température du plateau du cycle thermique d'assemblage) à 25°C (température ambiante) les contraintes s'exprimant le plus sont les contraintes normales horizontales avec, au niveau de l'interface, la céramique en traction jusqu'à 25 MPa et l'alliage en compression jusqu'à - 26 MPa. Cela fait un gap de contrainte 51 MPa. Ces valeurs de contraintes interfaciales apparaissent d'autant plus élevées que les coefficients de dilatation thermique des matériaux composant l'assemblage et utilisées pour les calculs ($7{,}6.10^{-6}$ K^{-1} pour l'alliage TZM et $8{,}3.10^{-6}$ K^{-1} pour l'alumine) ne présentent qu'un écart minime de seulement $0{,}7.10^{-6}$ K^{-1}. Toutefois, ces valeurs de contraintes aussi élevées qu'elles soient, demeurent très en dessous de la résistance à la traction de l'alumine (250 MPa [131]) et de l'alliage TZM (1030 MPa [132,133]) et, évidemment,

Licence CC BY-NC-ND 3.0

bien en dessous de leur résistance à la compression de l'alumine (2945 MPa [131] et de la limite d'élasticité du TZM (485 MPa) [132,133].

L'essentiel des enseignements à tirer des simulations numériques faites suivant les trois modèles retenus sont les suivants :

(i) Dans le modèle 1 avec interface TZM/ alumine non liée, les contraintes normales horizontales sont concentrées au niveau des systèmes de tenons/mortaises avec des niveaux très élevés (jusqu'à 150 MPa), avec des tenons en compression (-75 MPa). Les zones non liées (mécaniquement) sont par contre très peu contraintes. Ce modèle, qui est celui où la solidité de l'assemblage est purement mécanique, est aussi celui où le niveau des contraintes est le plus élevé.

(ii) Dans le modèle 2 avec interface TZM/alumine intégralement liée, contrairement au modèle précédent, il n'y a pas de singularité mécanique au niveau des tenons et mortaises dont le rôle devient mineur dans la tenue de l'assemblage : c'est la contribution chimique, que modélise la fonction « TIE », qui « fait tout ». L'alumine est entièrement en traction et l'alliage TZM en compression. Les zones où les contraintes de traction sont les plus élevées se situent au niveau des convexités de l'alumine et inversement les zones de compression les plus élevées sont au niveau des convexités du TZM. Les contraintes sont bien réparties au niveau de l'interface avec des maxima moins élevés que pour le modèle précédent (42 MPa en traction et - 27 MPa en compression).

(iii) Dans le modèle 3 avec interface TZM/alumine partiellement liée, les contraintes sont reparties au niveau des zones de liaison qui sont moins étendues que dans le modèle précédent. Ici, l'assemblage tient à la fois par les systèmes de tenons / mortaises, mais aussi par les liaisons chimiques. Les niveaux de contraintes sont intermédiaires entre les deux cas précédents (jusqu'à 64 MPa au maximum). On y retrouve des tenons et mortaises respectivement en compression et en traction mais soumis à des niveaux de contraintes moins élevés (au maximum 33 MPa) qu'en absence de liaison chimique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

L'étude de ces trois modèles met en évidence que l'étendue de la surface de la liaison joue un rôle majeur sur le niveau des contraintes, notamment au niveau de l'interface TZM / alumine, plus elle est importante :

(1) Plus l'amplitude des contraintes est faible ;
(2) Plus les contraintes sont uniformément réparties autour de l'interface ;
(3) Moins les systèmes tenons / mortaises sont en compression / traction mutuelle et moins ils sont utiles pour assurer la jonction.

Les enseignements tirés de cette étude numérique vont bien au-delà du système étudié. En effet, si l'on incluait, dans le calcul, des coefficients de dilatation nettement plus différents entre les parties céramique et métallique que ne le sont ceux de l'alumine et de l'alliage TZM, alors le niveau des contraintes au refroidissement augmenterait considérablement. La conséquence est que les pics de contraintes observés dépasseraient dans certains cas la résistance à la rupture des matériaux partenaires de l'assemblage, et au point d'entraîner leur rupture, et probablement celle de l'assemblage.

Il en ressort qu'un système idéal comporterait donc une surface de liaison (i.e. une contribution « chimique » à la jonction) aussi importante que possible pour diminuer les maximas et minimas des contraintes générées et aussi répartir les contraintes de manière homogène autour de l'interface. On éviterait ainsi les pics de contraintes dont certains pourraient atteindre la contrainte à rupture de la céramique dans les systèmes de tenons/mortaises lors du retour à l'ambiante dans le procédé d'assemblage.

Enfin, la question à laquelle il serait très intéressant de répondre serait de savoir quel est le bon modèle pour rendre compte de l'assemblage TZM / alumine étudié. Cette réponse serait évidemment essentielle pour optimiser la préoxydation de l'alliage : si une faible rugosité était suffisante, la préoxydation pourrait être limitée à peu de choses. En toute rigueur, seule une étude spécifique de la solidité de la jonction en fonction de la rugosité de l'interface permettrait d'apporter une réponse définitive.

Cependant, si l'on observe :

1°) qu'il n'y a quasiment plus d'interphase entre l'alliage TZM et l'alumine après l'étape de thermocompression,

2°) qu'en l'absence d'interphase, il n'y a pas de jonction donc qu'il n'existe pas de liaison chimique entre l'alliage et la céramique,

Licence CC BY-NC-ND 3.0

il apparaît donc très hautement probable que c’est le modèle 1 qui est le plus adapté pour décrire la situation de l’assemblage TZM / alumine.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 5

Caractérisation mécanique et mesure d’adhérence

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre V. Caractérisation mécanique et mesure d'adhérence

Ce chapitre présente essentiellement les résultats des mesures d'adhésion. La méthode utilisée est celle du test ASTM C633-13, présenté sommairement au Chapitre 1. Il s'agit d'un test très utilisé au Laboratoire, principalement pour quantifier l'adhésion de revêtements, mais il est également applicable aux pièces massives. Cette caractérisation mécanique est déterminante car, pour un très grand nombre d'applications, la force de la liaison entre la céramique et le métal est le paramètre clé qui qualifie les assemblages : il faut que les jonctions tiennent lorsqu'elles sont soumises aux sollicitations d'usage.

V.1. Mesure de l'adhérence avec les tests de traction ASTM C633-13

Pour les mesures d'adhérence on a préparé, selon la méthode de préoxydation suivie de thermocompression développée précédemment, des assemblages TZM / alumine de diamètre supérieur à ceux utilisés pour la caractérisation physico-chimique (20 mm au lieu de 10 mm) et l'épaisseur des disques est de 10 mm pour le TZM et 20 mm pour l'alumine. Suivant la méthode du test ASTM C633-13 l'assemblage est collé sur ses deux faces aux plots de traction insérés ensuite dans la machine de traction dans les conditions résumées au Chapitre II (§ II.3.7), la vitesse de traction étant de 0,5 mm / min. Après collage, l'équipage présente l'aspect de l'illustration de la Fig. 74.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

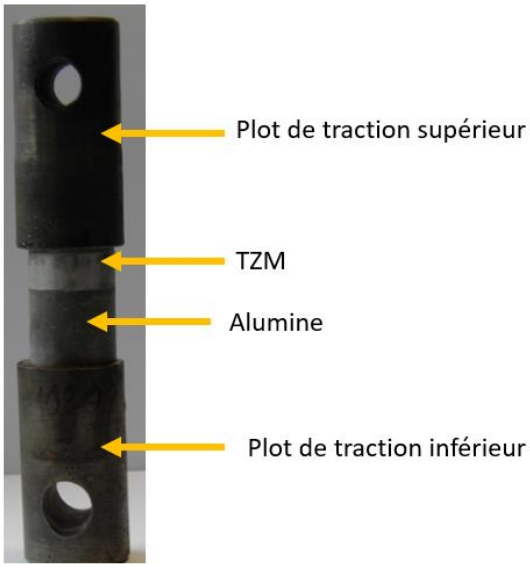


Figure 75 - Photographie d'un assemblage TZM / alumine collé à ses plots de traction

Après test de traction tous ces essais se sont soldés par une rupture dans la colle à l'interface alumine / plot de traction, visible sur la photographie de la Fig. 75. Le décollement se produit pour une contrainte à rupture imposée de 45 MPa environ correspondant à la contrainte à rupture de la colle.

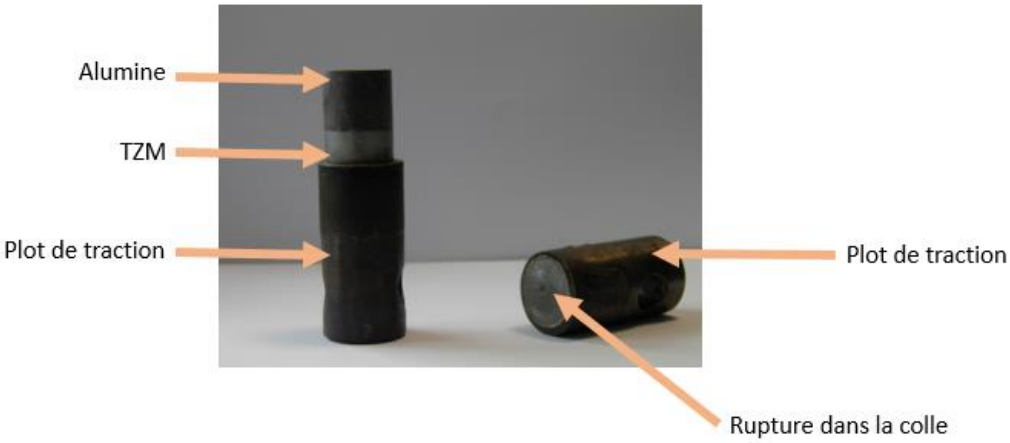


Figure 76 - Photographie d'un assemblage TZM / alumine collé à ses plots de tractions après test de traction et rupture dans la colle

Dans ces conditions, il a été décidé de modifier les pièces soumises aux essais de traction, d'une façon comparable à ce qu'avait fait Raphaëlle Bernardie dans sa thèse [134].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

V.2. Modification du test de traction ASTM C633-13

Pour le test ASTM C633-13 modifié, les dimensions des disques est inchangé par rapport aux essais précédents (20 mm de diamètre avec une épaisseur de 10 mm pour le TZM et 20 mm pour l'alumine). La modification avait pour objectif de diminuer la surface de la jonction entre la céramique et le métal de sorte que, lors des essais d'assemblage, pour la même force de traction, la contrainte soit plus forte au niveau de la jonction qu'au niveau du collage avec les plots.

Ce principe a été mis en œuvre par Raphaëlle Bernardie dans sa thèse [134] : il s'agissait de mesurer l'adhérence de revêtements d'alumine sur du nickel, et, ayant rencontré le même problème de rupture dans la colle pendant les tests de traction, elle avait limité la surface de contact entre le revêtement et le substrat métallique en interposant entre les deux matériaux une fine couche de peinture d'argent. Malheureusement, cette méthode n'est pas applicable ici, car, compte tenu de la température de fusion de l'argent qui n'est que de 961 °C, l'argent fondrait au moment de la thermocompression et disparaîtrait par éjection latérale vers les bords de la matrice.

On a donc procédé autrement pour réduire la surface de la jonction en pratiquant, par usinage, un alésage de 3 mm de profondeur dans le disque de TZM avant la préoxydation, tout le reste du procédé d'assemblage demeurant identique, à l'exception de la pression imposée lors de la thermocompression. La Fig. 76 schématise la modification apportée au test, qui concerne donc la seule surface S_b de la jonction, les surfaces S_a et S_c restant inchangées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

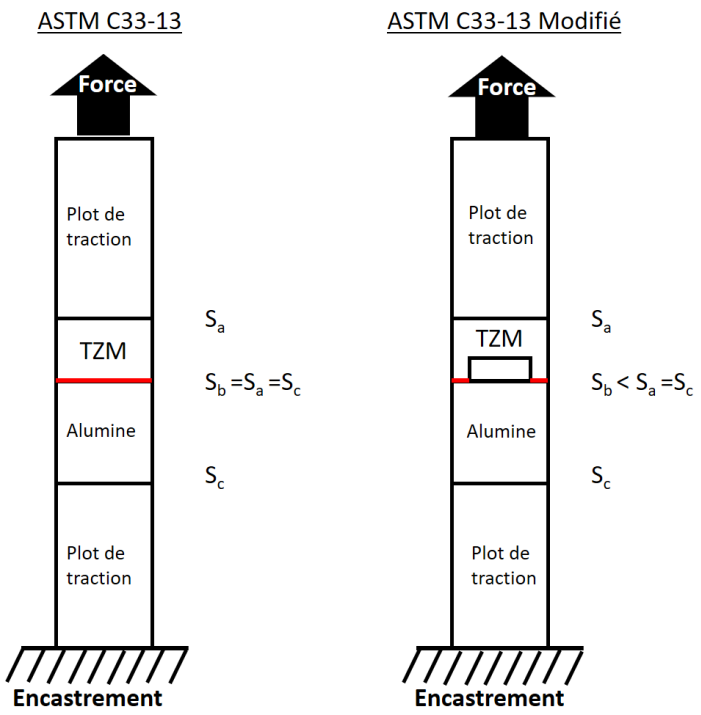


Figure 77 - Schéma comparatif des équipages avec les tests ASTM C633-13 et ASTM C633-13 modifié

Ainsi on conserve $S_a = S_c = 314$ mm², mais par contre S_b est diminué de sorte que $S_b < S_a = S_c$. Il en résulte alors que pour un même chargement vertical en traction la contrainte apparente au niveau de S_b atteint des valeurs bien supérieures aux contraintes apparentes aux niveaux de S_a et S_c. La valeur d'adhérence maximale mesurable n'est alors plus de 45 MPa, valeur correspondant à contrainte à rupture au niveau de la colle, mais bien plus élevée, comme l'illustre la Fig. 77 dans le cas où Sa = 3 Sb.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

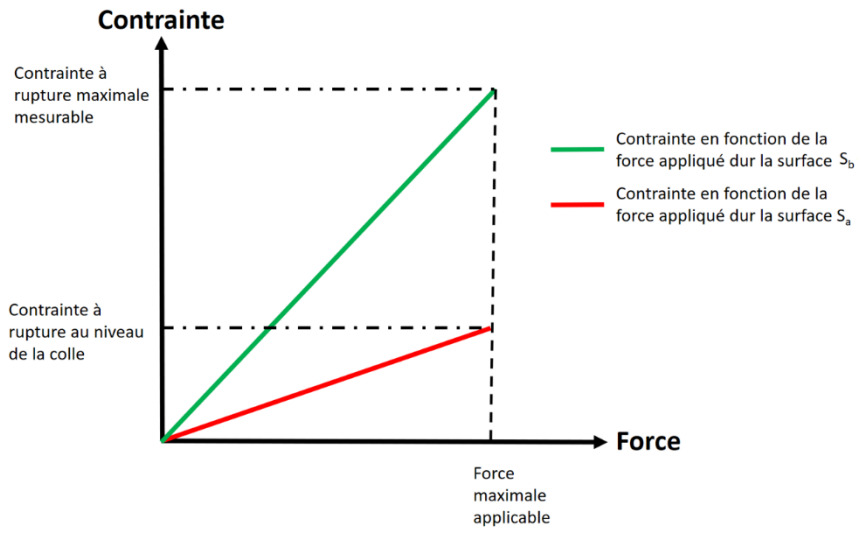


Figure 78 - Contrainte en fonction de la force au cours du test en traction ASTM 633-13 modifié dans le cas où $S_a = 3\ S_b$

V.2.1. Résultat des essais avec le test de traction ASTM C633-13 modifié

Pour tous les échantillons, le diamètre externe reste de 20 mm, mais des 4 séries de 5 disques de l'alliage TZM sont préparées avec des alésages appelés « défauts », de diamètres 16, 15, 14 et 12 mm, photographiés au Tableau 12.

Tableau 12 - Disques d'alumine et de l'alliage TZM avec différents alésages avant assemblage

Diamètre du défaut (mm)	16	15	14	12
Surface de contact entre le TZM et l'alumine (mm²)	113	137	160	201
TZM				
Alumine				

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Pour les assemblages avec des défauts de diamètres 14 et 12 mm, les essais de tractions conduisent encore des ruptures dans la colle au niveau de l'interface échantillon / plot de traction à 45 MPa. Par contre, pour les échantillons avec des défauts de 15 et 16 mm la rupture se produit au niveau de la jonction céramique / métal. La représentation de la force de traction exercée à la rupture en fonction de la surface de la jonction, donnée à la Fig. 78 avec les barres d'incertitude sur chaque mesure, permet le calcul de la contrainte à rupture de 94 ± 6 MPa, valeur qui correspond à l'adhérence de l'assemblage, ce qui permet de qualifier l'assemblage comme étant très solide [54]. La comparaison avec d'autres assemblages comme cuivre / alumine dont l'adhérence est de 50 MPa [135] ou acier inoxydable / alumine (42 MPa) [136], montre que l'assemblage de l'alliage TZM avec l'alumine par le procédé de préoxydation de l'alliage suivi d'une thermocompression donne donc de très bons résultats.

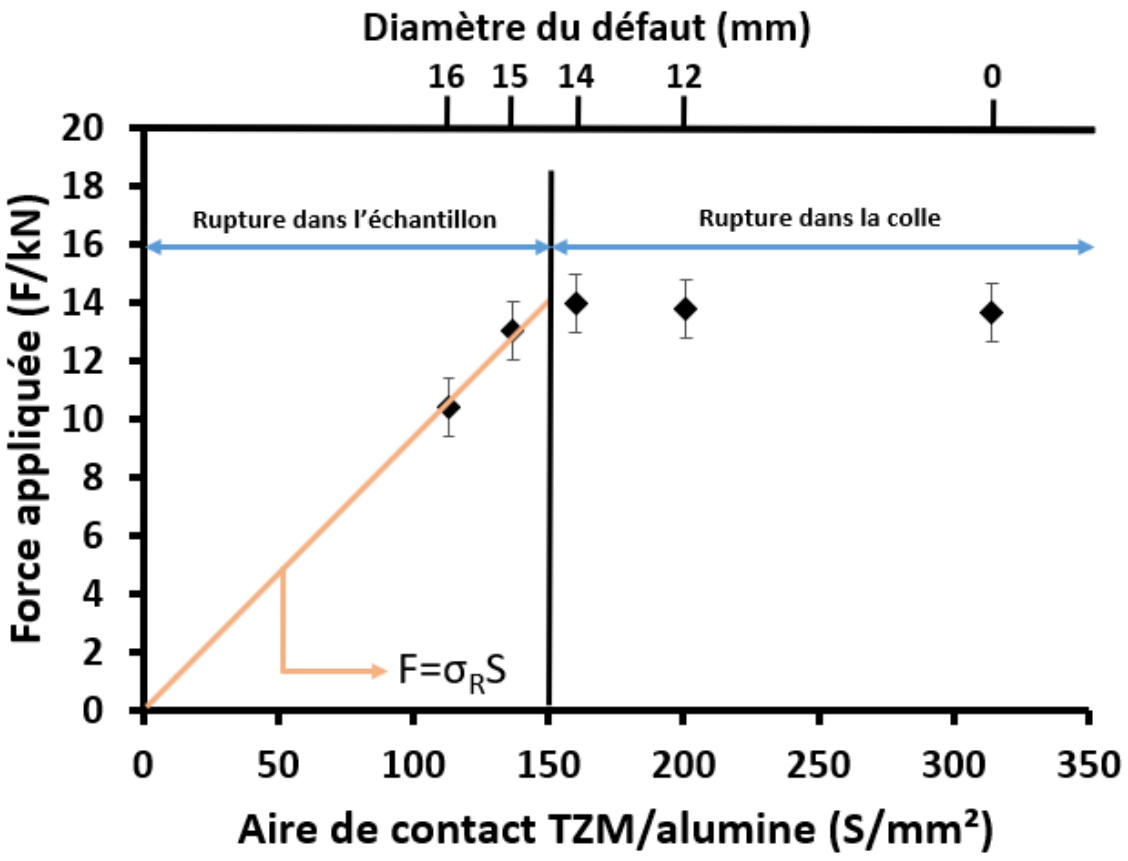


Figure 79 - Force à rupture des assemblages en fonction de l'aire de contact TZM / alumine

Licence CC BY-NC-ND 3.0

V.3. Caractérisation des interfaces après rupture

L'examen des surfaces des pièces cassées après les essais de traction montre que les ruptures se produisent à l'interface TZM / alumine du côté de l'alumine et, par endroits, au niveau des bords, à l'intérieur même de l'alumine. Ces observations sont illustrées à l'échelle macroscopique par les photographies de la Fig. 79, faites sur un assemblage avec un défaut de 15 mm de diamètre, où l'on peut voir un morceau d'alumine est resté lié au TZM, et donc que la rupture s'est produite dans l'alumine à cet endroit-là. On voit aussi que l'alumine a subi un important fluage puisqu'elle a pénétré d'environ 2 mm dans l'alésage de l'alliage TZM. Cela témoigne de l'importance de l'adhérence céramique métal.

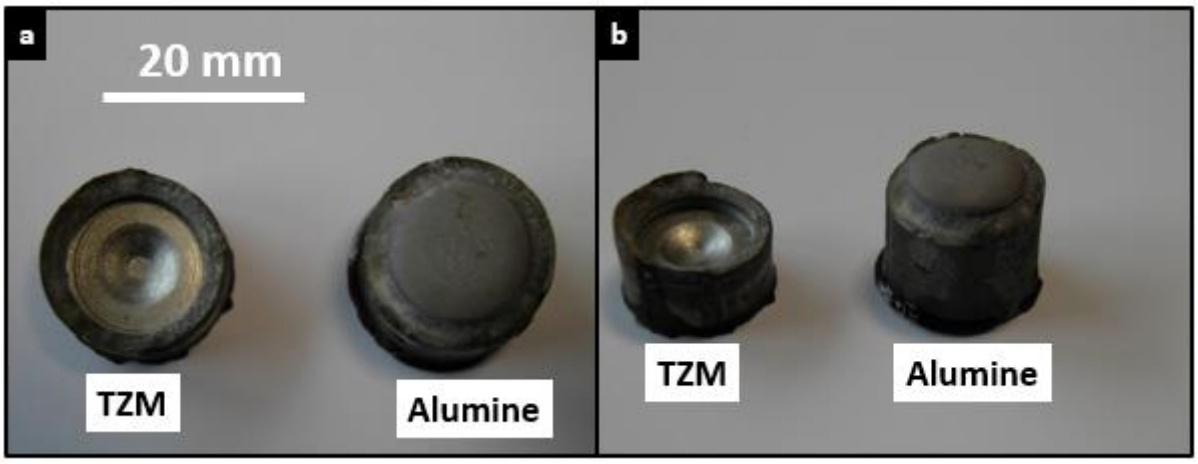


Figure 80 - Photographie des assemblages TZM / alumine après rupture, pour un diamètre du défaut de 15 mm : a) en vue de haut et b) en perspective

Au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, les observations de la surface de l'alumine après rupture, au niveau de l'interface avec l'alliage TZM, révèlent, à la Fig. 80a la présence de quelques zones claires correspondant à des reliquats de TZM dont la taille va de 1 à 20 µm de longueur.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

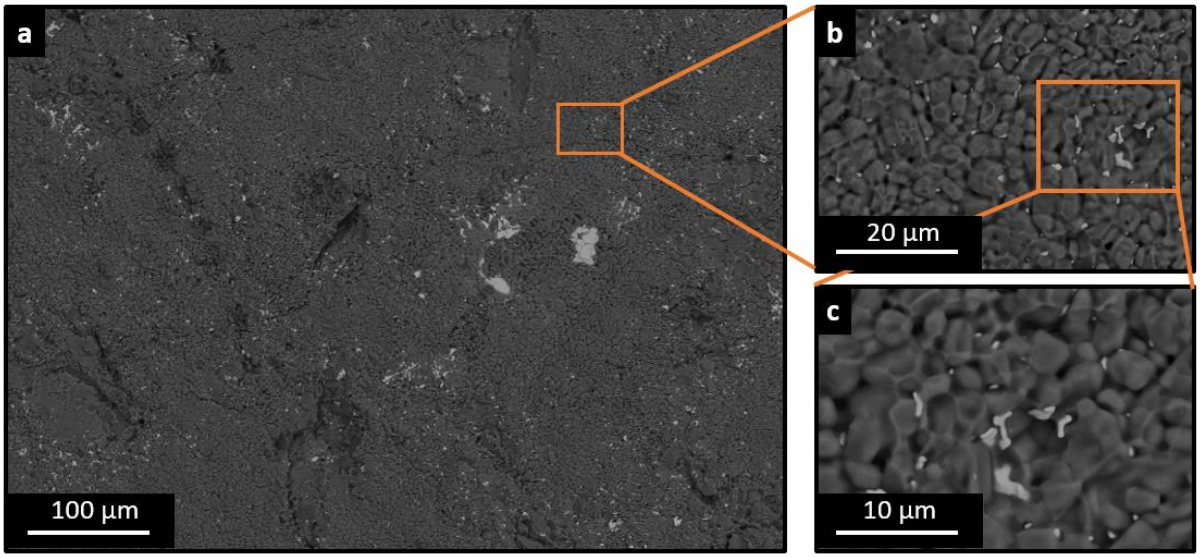


Figure 81 - a) Photographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface du côté de l'alumine, avec b) et c), le détail montrant la présence de grains dispersés de l'alliage TZM

A plus fort grossissement, on remarque que la surface de l'alumine est en réalité complètement parsemée de petits grains de l'alliage TZM, inclus entre les grains de l'alumine, ce qui prouve que les ruptures se sont également produites au niveau des tenons de l'alliage. Ces zones correspondent à celles de plus fortes contraintes identifiées par la simulation numérique (cf. par exemple la Fig. 80b et d).

Du côté de l'alliage TZM on observe à la Fig. 81a des reliquats d'alumine allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. La Fig. 81b montre que ce sont des morceaux entiers d'alumine frittée qui restent accrochés à la surface de l'alliage, dont les grains polygonaux sont visibles sur la Fig. 81c.

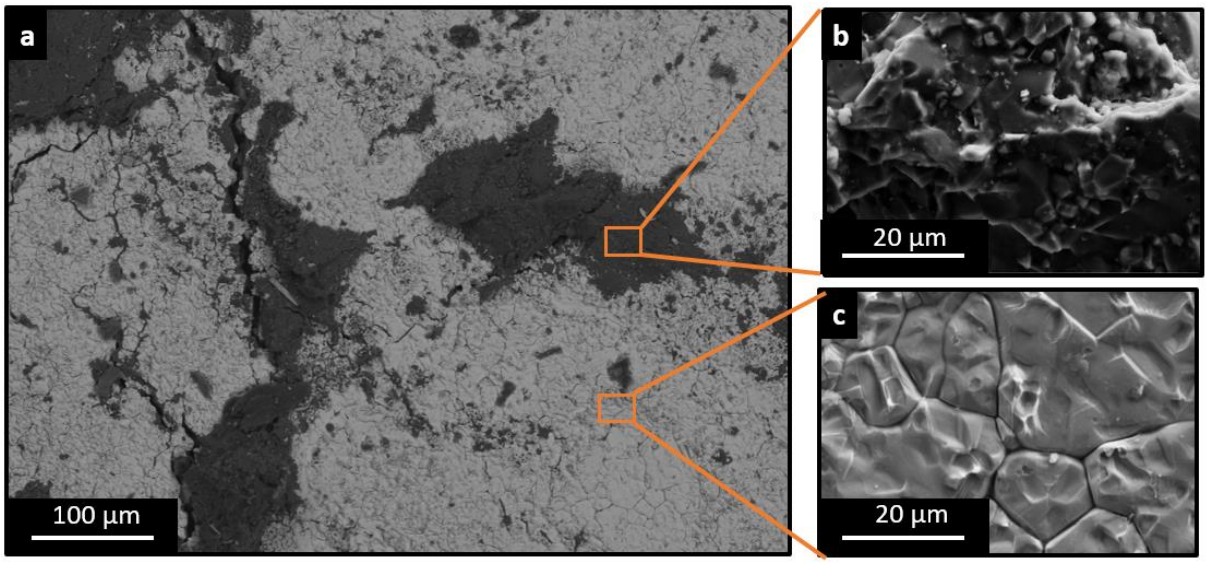
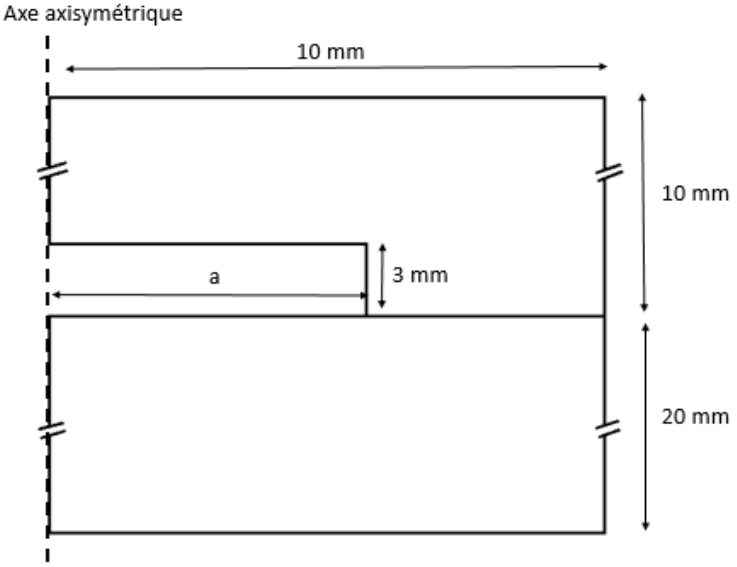


Figure 82 - a) Photographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface du côté du TZM, avec b) le détail d'un morceau d'alumine resté attaché à l'alliage et c) une zone de l'alliage TZM nu.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

V.4. Etude des contraintes interfaciales et en tête de fissure à l'échelle macroscopique par voie numérique

L'évolution des contraintes en tête de fissure, au cours des essais de traction, en fonction de la taille du défaut initial a été calculée par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel ABAQUS pour cinq tailles de défaut, soit des rayons de 0 (absence de défaut), 6,7, 8, et 9 mm, avec les paramètres donnés par le schéma de la Fig.82.



Id Spécimen	Paramètre a (mm)
1	16
2	15
3	14
4	12
5	0

Figure 83 - Schéma représentatif des données macroscopiques de l'assemblage TZM / alumine utilisées pour la simulation numérique de la rupture

Pour les raisons de longueur de calcul explicités au chapitre 4 (§ 3), l'assemblage a de nouveau été modélisé en prenant un axe axisymétrique. Les deux matériaux de l'assemblage sont modélisés comme liés grâce à la fonction « Tie » du logiciel, dans les zones représentées à la Fig. 83a. L'encastrement se fait du côté de l'alumine et la traction du côté de l'alliage TZM (cf. Fig. 83b).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

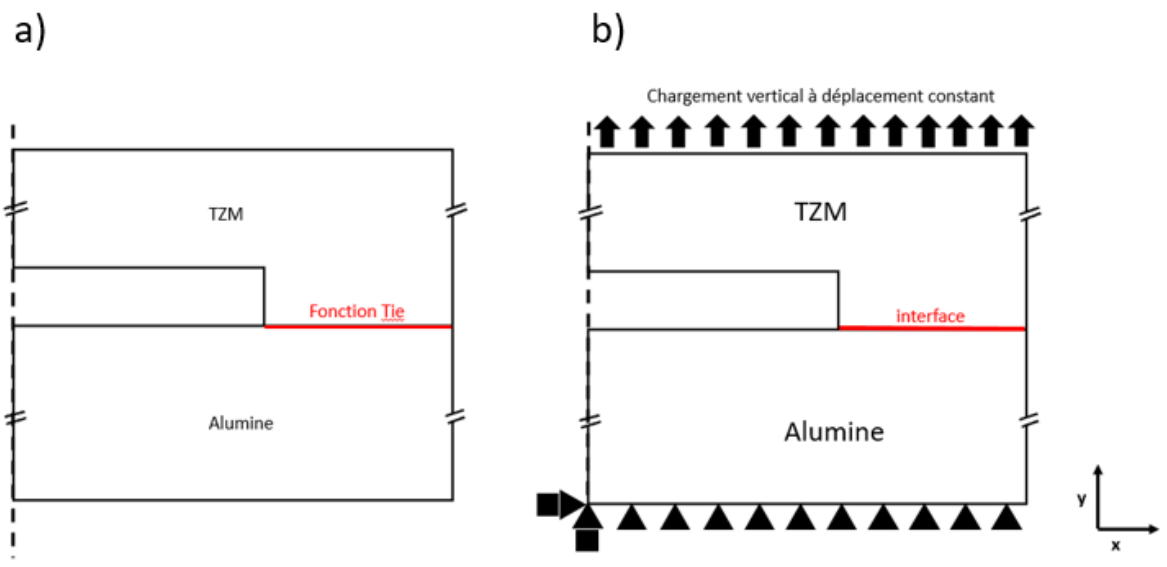
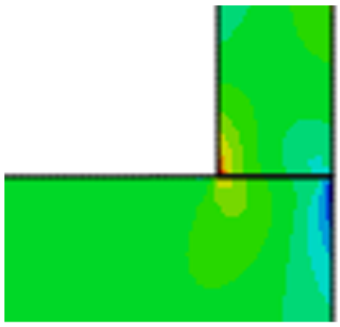
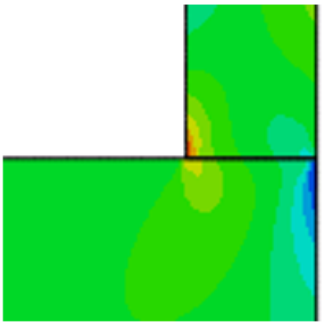
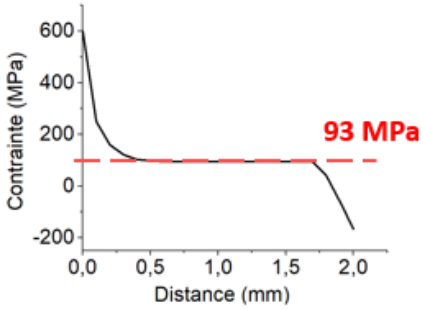
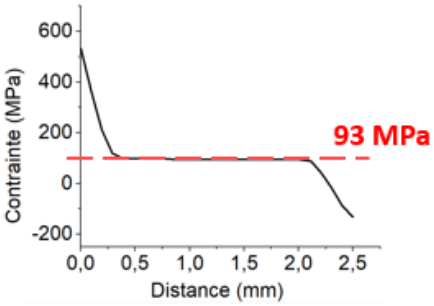


Figure 84 - Schéma de la gestion de l'interface TZM/Alumine a), et du chargement b)

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 13 sous forme de valeurs des contraintes en fonction de la distance *a* entre la limite du défaut et le bord externe de l'échantillon (cf. figure 82). Ils sont exprimés en contrainte normale à la surface.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 13 - Cartographie des contraintes normales à la surface et leurs valeurs en fonction de la distance à la tête de fissure pour des diamètres de défauts de 16 et 15 mm

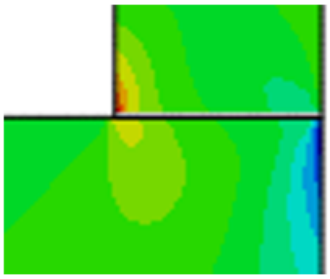
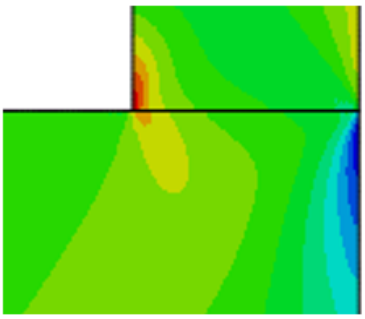
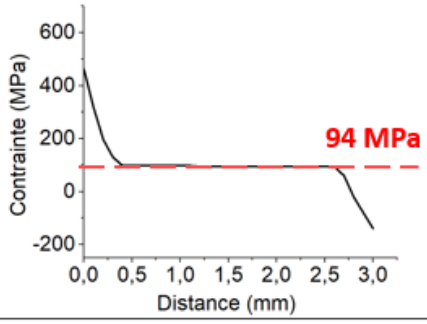
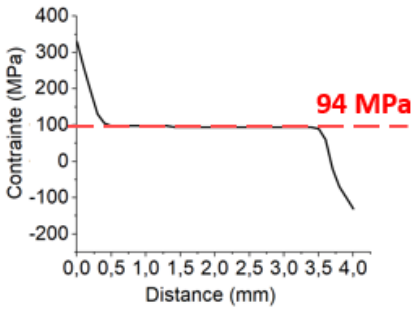
Diamètre du défaut (mm)	16	15
Cartographie des contraintes		
Contrainte en fonction de la distance à la tête de fissure		

On constate que pour toutes les tailles du défaut, la contrainte normale à la surface atteinte au niveau de la tête de fissure est toujours très élevée, supérieure à 500 MPa. A partir de là, la valeur de la contrainte est limitée par l'adhérence de la jonction TZM / alumine, et elle se stabilise à une asymptote qui correspond à la valeur atteinte au moment du décollement de la jonction, laquelle représente l'adhérence de la jonction TZM / alumine.

Le Tableau 14 présente des résultats similaires pour des diamètres de défaut de 14 et 12 mm, avec cependant des valeurs de contraintes en tête de fissure sensiblement plus faibles.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 14 - Cartographie des contraintes normales à la surface et leurs valeurs en fonction de la distance à la tête de fissure pour des diamètres de défauts de 14 et 12 mm

Diamètre du défaut (mm)	14	12
Cartographie des contraintes		
Contrainte en fonction de la distance à la tête de fissure		

La valeur limite de 94 MPa est également retrouvée dans le calcul fait en l'absence de défaut. On constate donc que les valeurs de l'adhérence ainsi calculées, quel que soit le diamètre du défaut, et même lorsqu'il n'y en a pas, se situent dans la fourchette 93 – 94 MPa, valeurs concordantes avec la valeur expérimentale de 94 ± 6 MPa.

La valeur ainsi calculée de l'adhérence pour chaque rayon de défaut, permet de positionner les valeurs calculées des charges à la rupture dans la figure 101 qui représente la charge à la rupture en fonction en fonction de l'aire de contact TZM / alumine.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

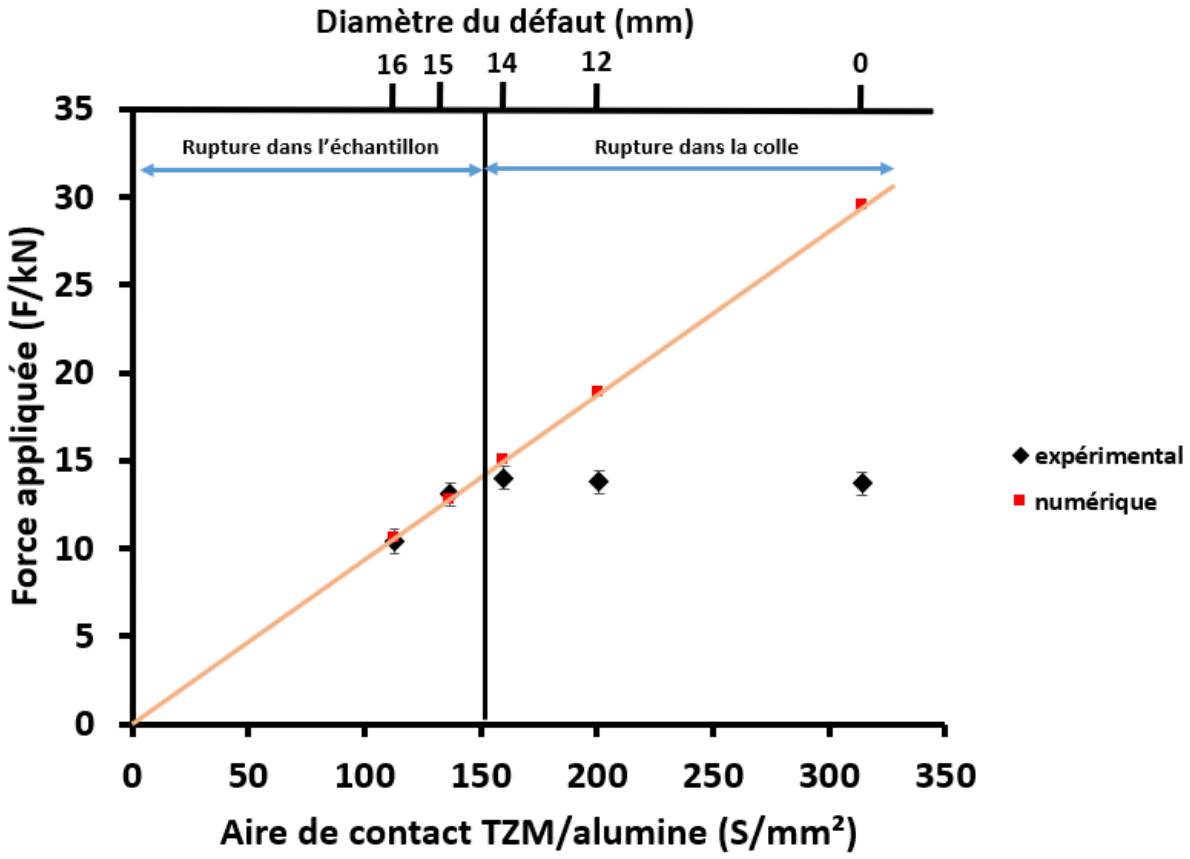


Figure 85 - Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de la force à la rupture des assemblages en fonction de l'aire de contact entre l'alliage TZM et l'alumine

Pour les cas où l'aire de contact est trop élevée pour permettre les mesures expérimentales en raison des ruptures dans la colle, le calcul numérique fournit ainsi une information sur la valeur de la charge nécessaire à la rupture. En comparant les valeurs calculées et expérimentales telles que présentées à la Fig. 93, la Fig. 101 montre qu'il y a une bonne cohérence des résultats.

V.5. Etude numérique des mécanismes de fissuration à l'échelle microscopique

Pour cette nouvelle étude numérique, on retient à nouveau les trois modèles présentés au chapitre 4 § 4 à savoir le modèle 1 (la jonction interfaciale TZM / alumine est seulement mécanique, assurée uniquement par des tenons / mortaises) le modèle 2 où la liaison chimique est prépondérante et le modèle 3 où il y a par places une liaison de type chimique à côté de la liaison mécanique, les paramètres des modèles (la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

géométrie, les propriétés matériaux, le maillage et les zones interfaciales, liées ou non) étant inchangés.

Pour modéliser des essais de traction, le bord inférieur de l'alumine est contraint par un déplacement vertical interdit (encastrement), les bords latéraux sont libres et le bord supérieur de l'alliage TZM est soumis à un déplacement vertical à une vitesse constante de 0,5 mm/min, conformément à l'expérimentation.

Les zones interfaciales liées dans les modèles 2 et 3 peuvent se désolidariser au niveau des nœuds en commun lorsque que le critère de fracture à 94 MPa est atteint grâce à la « subroutine DEBOND » du logiciel ABAQUS.

Pour toutes les paires de surfaces, l'interpénétration des nœuds du maillage le long des surfaces de contact est interdite. Les paires de surfaces en contacts ne sont plus liés mais gérés par un contact « surface to surface » avec la mise en œuvre du sous-programme DEBOND. Ce sous-programme ouvre les nœuds situés à l'interface des deux parties lorsque le critère de fracture est atteint. Tant que le critère de rupture n'est pas atteint, l'interaction de contact joue le rôle de « lien » avec la transmission parfaite des contraintes et des déformations mécaniques. Le critère de contrainte critique est défini comme une fonction (f) définie comme suit :

$$f = \sqrt{\frac{\sigma_n}{\sigma_f}} \tag{10}$$

où σ_n est la composante normale de la contrainte transmise à travers l'interface et σ_f est la contrainte de rupture normale. Les nœuds en pointe de la fissure s'ouvrent lorsque le critère de fracture, f, atteint la valeur 1,0 avec une tolérance donnée $f_{tol} = 0{,}1$, soit

$$1 - f_{tol} \leq f \leq 1 + f_{tol} \tag{11}$$

L'option « DEBOND » permet alors de propager une fissure préexistante le long d'un chemin prédéterminé possible défini par l'utilisateur.

Pour chaque modèles les cartographies des contraintes normales sont étudiés pour 4 avancements successifs correspondant à un des temps $t_0<t_1<t_2<t_3<t_4$ situés dans le graphique exprimant la force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction du déplacement vertical de ce même bord (cf. Fig. 85).

Le temps t_0 correspond à une force et un déplacement nul, t_1 à l'instant où la force est maximale (il s'agit du temps où le critère de fracture est atteint pour les modèles 2 et 3 comportant la sous-routine « DEBOND »), t_2 et t_3 sont des instants successifs au

Licence CC BY-NC-ND 3.0

cours de la fissuration et enfin t_4 lorsque les assemblages sont totalement désolidarisés.

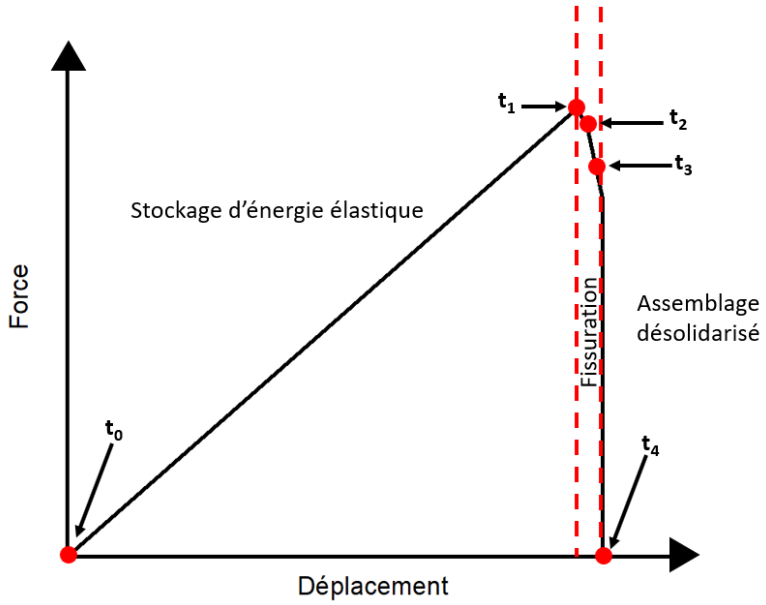


Figure 86 – Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4

V.5.1. Cas d'une interface libre (modèle 1, accrochage uniquement mécanique)

Les forces et déplacements atteints pour les différents temps t_i dans le cas d'une interface libre sont exprimés à la figure 86.

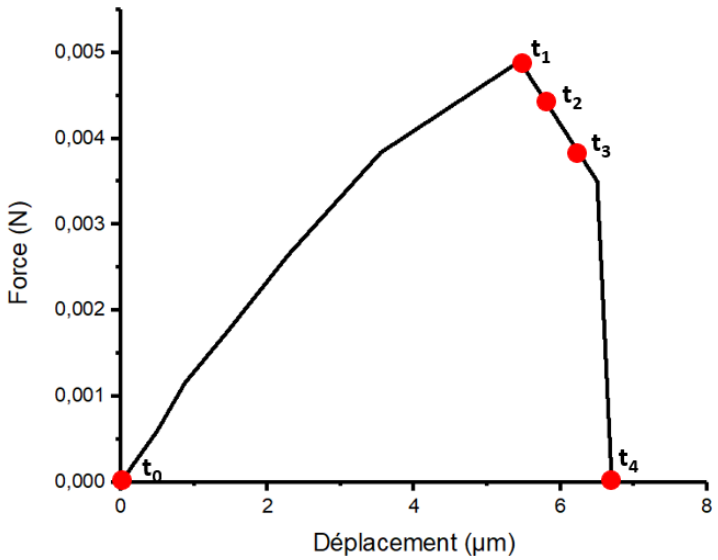


Figure 87 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4 dans le cas d'une interface libre

La Fig. 87 présente la cartographie des contraintes normales verticales dans le cas d'une interface libre.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

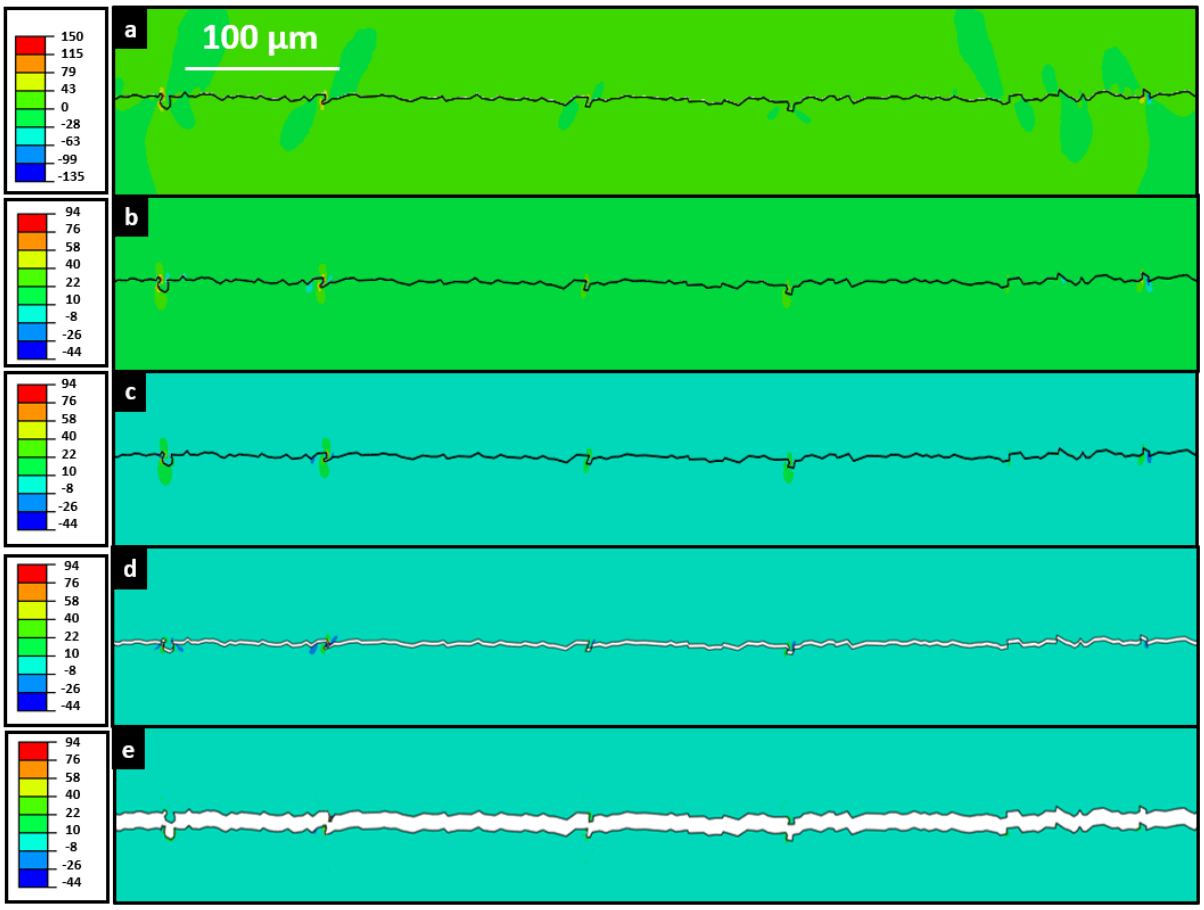


Figure 88 Modèle 1 : cartographie des contraintes normales verticales au niveau de l'interface TZM / alumine à a) t_0, b) t_1, c) t_2, d) t_3 et e) t_4. Les cartouches latéraux donnent l'intensité des contraintes en MPa

Au temps initial t_0 l'alliage TZM et l'alumine sont liés. Les niveaux de contraintes correspondent exactement à celui présenté au chapitre 4 en raison du refroidissement. Le niveau de contraintes global est relativement faible entre 0 et 43 MPa mais particulièrement élevé au niveau des tenons/mortaises où les contraintes en traction atteignent ponctuellement des valeurs entre 115 et 150 MPa et les contraintes en compression de - 99 à -135 MPa. On peut aussi remarquer que les concavités de l'alumine entraînent des zones de compression dans l'alliage TZM et inversement les concavités de l'alliage génèrent des zones de compression dans l'alumine avec des valeurs comprises entre 0 et - 28 MPa.

Au temps t_1 le déplacement vertical suit son cours et la répartition des contraintes initiale demeure et nous observons une relaxation par déformation élastique avec des maximas en traction compris entre 58 et 76 MPa et des minimas en compression compris entre -8 et - 26 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Au temps t_2 le même comportement est observable et s'amplifie avec des maximas compris entre 28 et 42 MPa et des minimas compris entre -6 et -14 MPa. Au temps t_3 la jonction ne tient que par l'extrémité de quelques tenons. Enfin au temps t_4 l'alliage TZM et l'alumine sont séparés et les contraintes sont faibles et réparties de façon homogène entre - 8 et 10 MPa.

V.5.2. Cas d'une interface intégralement lié (liaison chimique prépondérante)

Les forces et déplacements atteints pour les différents temps t_i dans le cas d'une interface intégralement liée sont exprimés à la figure 88.

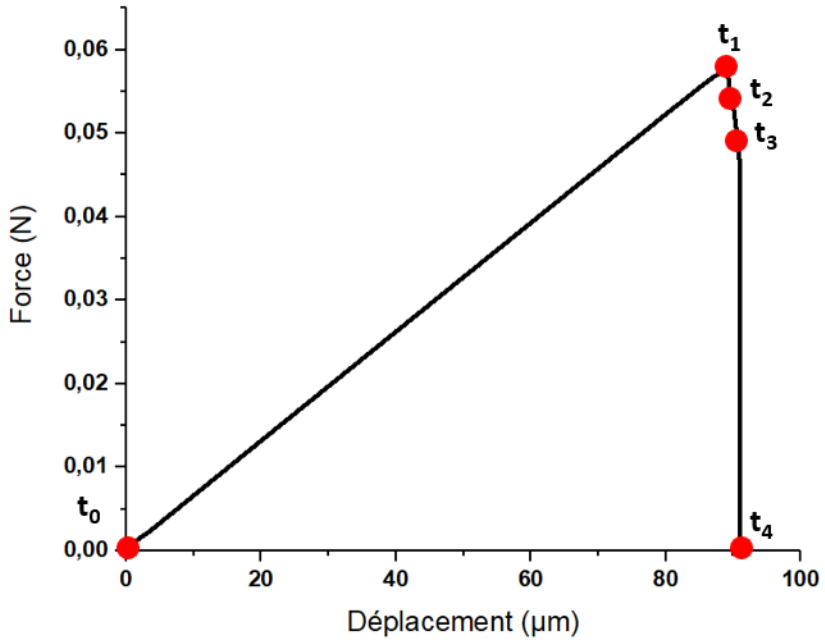


Figure 89 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4 dans le cas d'une interface intégralement liée

La cartographie des contraintes normales verticales à différents temps t est présentée à la Fig. 89.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

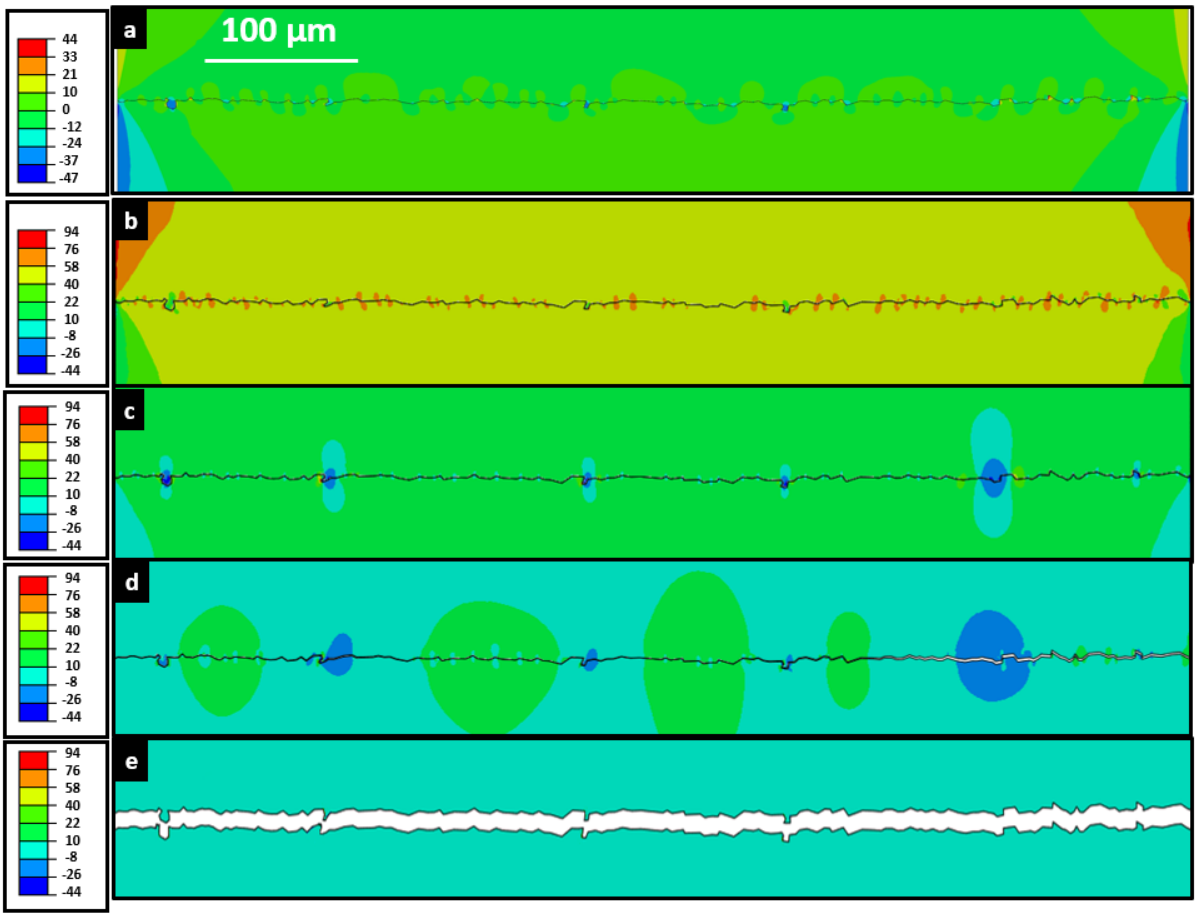


Figure 90 Modèle 2 : cartographie des contraintes normales verticales vers l'interface TZM / alumine à a) t_0, b) t_1, c) t_2, d) t_3 et e) t_4. Les cartouches latéraux donnent l'intensité des contraintes en MPa

Au temps initial t_0 le la cartographie des contraintes normales verticales est identiques à celle présenté précédemment : seules sont présentes les contraintes résiduelles formées lors du refroidissement. A ce stade, la contrainte maximale est de 25 MPa soit évidemment inférieure au critère de fracture de 94 MPa puisque l'assemblage tient.

A partir du temps t_1 l'assemblage présente presque partout des contraintes en traction. Les maximas de 94 MPa correspondant au critère de fracture sont situés au niveau des pics d'alumine en contact avec l'alliage TZM. Les tenons d'alumine dans les mortaises de TZM présentent des niveaux allant de 40 à 58 MPa tandis que les tenons d'alliage TZM dans les mortaises d'alumine ont des niveaux plus faibles compris entre 22 et 40 MPa. A noter aussi l'existence de contraintes sur chaque versant en raison des effets de bord. Le niveau de contraintes autour de l'interface est globalement plutôt homogène entre 40 et 58 MPa.

A t_2 des fissures de 2 à 4 microns ont déjà entamé leur propagation en partant des maximas présentés à t_1 et elles provoquent la compression des tenons de TZM dans

Licence CC BY-NC-ND 3.0

les mortaises d'alumine avec des niveaux allant de - 8 à - 44 MPa. La propagation des fissures relaxe le niveau de contrainte autour de l'interface qui est maintenant globalement plus faible, entre 10 et 22 MPa.

A t_3 les fissures continuent leur propagation et coalescent pour former des fissures plus grandes de plusieurs dizaines de microns et se dirigent vers les tenons de TZM dans les mortaises d'alumine. Ceux-ci sont soumis à des niveaux de compression encore plus élevés qu'au temps t_2, mais globalement le niveau de contrainte autour de l'interface à encore diminué et se situe maintenant entre - 8 et 10 MPa. Une fois que les fissures se sont propagées sur toute la longueur de l'interface, la jonction ne tient plus que grâce à la forme géométrique des tenons et mortaises qui finissent par se déformer élastiquement.

A t_4 la jonction est intégralement désolidarisée.

V.5.3. Cas d'une interface partiellement liée (modèle 3 : jonction mécanique avec contribution chimique localisée)

Les forces et déplacements atteints pour les différents temps t_i dans le cas d'une interface partiellement liée sont exprimés à la figure 91.

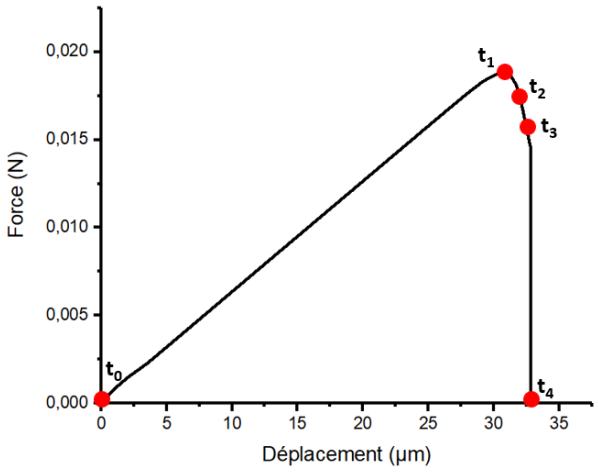


Figure 91 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour t0<t1<t2<t3<t4 dans le cas d'une interface partiellement liée

La cartographie des contraintes normales verticales à différents temps t dans le cas d'une interface partiellement liée est présentée à la Fig.91.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

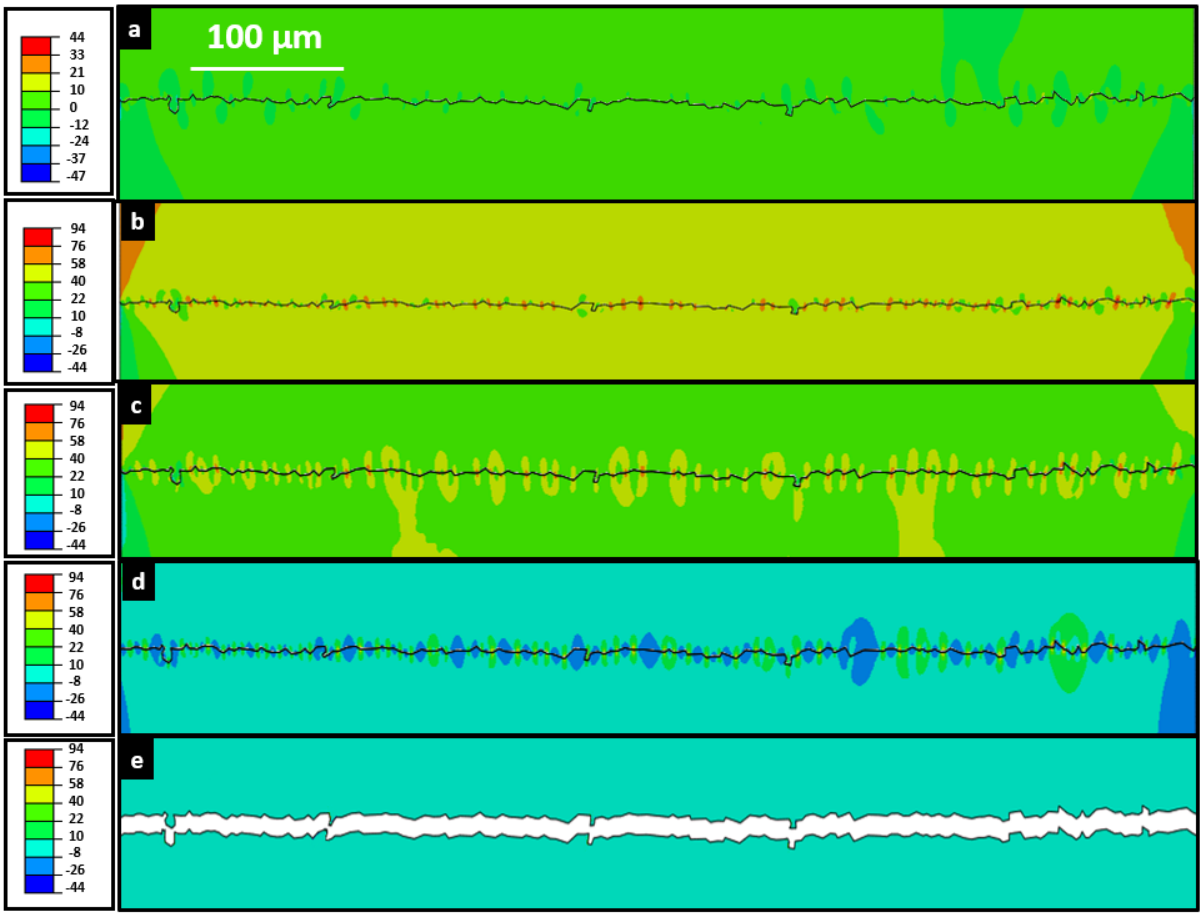


Figure 92 Modèle 3 : cartographie des contraintes normales verticales vers l'interface TZM / alumine à a) t_0, b) t_1, c) t_2, d) t_3 et e) t_4. Les cartouches latéraux donnent l'intensité des contraintes en MPa

Comme précédemment à t_0 la cartographie des contraintes normales verticales est identique à celle présenté dans les deux modèles précédents, et la contrainte maximale, de 45 MPa, est toujours inférieure au critère de fracture de 94 MPa.

A t_1 on observe des concentrations de contraintes normales verticales au niveau des zones interfaciales liées jusqu'à la valeur critique de 94 MPa correspondant au critère de fracture.

A t_2 des fissures de quelques dizaines de microns ont déjà entamé leur propagation en partant des zones interfaciales liées, les tenons de l'alliage TZM dans les mortaises d'alumine sont moins contraint en traction avec des niveaux allant de 10 à 22 MPa. La propagation des fissure relaxe le niveau de contrainte autour de l'interface qui est maintenant globalement plutôt réparti entre 22et 58 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

A t_3 les microfissures continuent de coalescer pour former des fissures plus grandes. Les contraintes se concentrent au niveau des têtes de fissures. Les tenons mortaise sont en compression.

A t_4 les tenons / mortaises n'assurent plus la liaison : la jonction est complètement ouverte.

V.5.4. Comparaison des trois modèles

Le tracé de la force de traction sur la surface du bord supérieur du TZM en fonction du niveau de déplacement vertical de ce même bord pour les 3 modèles (cf. Fig. 92) permet les observations suivantes :

L'assemblage qui emmagasine le plus d'énergie sous forme élastique est celui avec l'interface liée intégralement, suivi par celui liée partiellement, puis par le modèle avec accrochage mécanique uniquement.

La jonction est complètement rompue dans le cas du modèle 1 pour un déplacement vertical maximal de 6.7 µm, de 91 µm pour le modèle 2 et 33 µm pour le modèle 3.

Les forces maximales calculées au cours de l'essai en traction sont de 4,90 mN pour le modèle 1 pour un déplacement vertical de 5,5 µm, 57.4 mN pour le modèle 2 avec un déplacement vertical de 89 µm et enfin 18.9 mN pour le modèle 3 avec un déplacement de 31 µm. Si l'on rapporte ces forces sur la surface du bord supérieur du TZM qui est de 700 mm², cela révèle des contraintes à rupture apparente pour les modèles 1, 2 et 3 qui sont respectivement de 7 MPa, 82 MPa et 27 MPa.

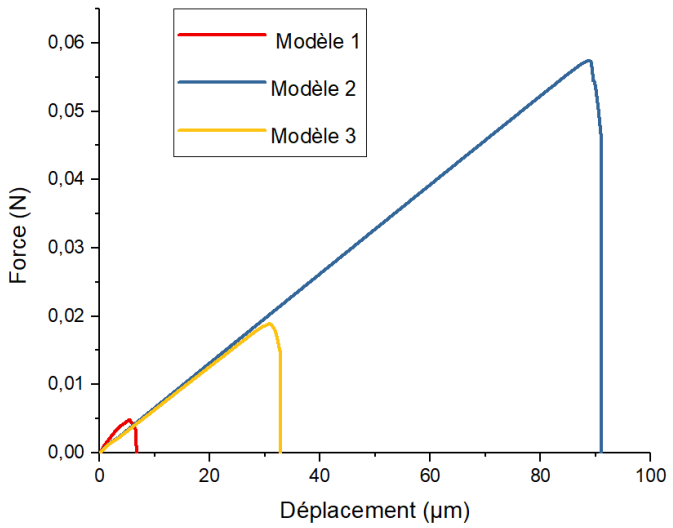


Figure 93 - Force au niveau de la surface du bord supérieur du TZM en fonction de son déplacement vertical pour les modèles1, 2 et 3

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Il apparait clairement que l'assemblage le plus solide est celui avec l'interface intégralement liée et de loin. Toutefois il faut noter que ces contraintes à ruptures apparente sont inférieures à la mesure expérimentale de 93 MPa. Une explication possible est la sous-estimation par ces modèles de la contribution mécanique des systèmes de tenon/mortaise du fait de la modélisation en 2 dimensions.

Ceci révèle une faiblesse de la modélisation numérique en 2D telle qu'utilisée dans ce travail. Cet effet est d'autant plus marqué que le nombre de tenon/mortaise est important.

Une autre explication possible est le choix du critère de fracture pour une rupture à l'échelle microscopique de 94 MPa identique à la mesure expérimentale. Alors que la mesure expérimentale exprime une contrainte à rupture apparente à l'échelle macroscopique, à l'échelle microscopique le critère de fracture doit certainement être plus élevé pour compenser les défauts (fissures) et les phénomènes de concentration de contrainte en raison de la morphologie de l'interface. Enfin le modèle 1 ne semble pas très réaliste car expérimentalement nous observons des reliquats de TZM et d'alumine dues à des ruptures par cohésion, or dans la modélisation les contraintes à rupture du TZM et de l'alumine ne sont jamais atteints. Une modélisation en 3D d'une interface TZM/alumine avec accrochage mécanique uniquement serait beaucoup plus pertinente pour l'étude de la contribution mécanique des tenons et mortaises, toutefois cela engendrera le souci de la capacité de calcul qui va de pair.

V.6. Conclusion

Nous avons mesuré dans un premier temps la valeur de l'adhérence de l'assemblage TZM/alumine à l'aide du Test de traction ASTM C633-13. L'assemblage TZM/alumine élaboré selon la méthodologie présentée au chapitre III est collée de part et d'autre aux plots de tractions en acier C38 avec de la colle ultrabond HTK 100. Toutes les mesures sont catégoriques et révèlent une rupture par cohésion dans la colle. La contrainte à rupture mesurée correspond donc bien à celle de la colle utilisée soit 45 MPa. Cette méthodologie ne permet pas la mesure de l'adhérence de l'assemblage

Licence CC BY-NC-ND 3.0

TZM/alumine. Toutefois ce test permet déjà de montrer que l'assemblage a une adhérence supérieure à 45 MPa.

Pour pallier cette impossibilité de mesure de l'adhérence avec le test ASTM 633-13 en raison d'une adhérence de la jonction bien supérieure à celle de la colle utilisée pour fixer l'échantillon aux plots de fixations, le test ASTM 633-13 a été modifié. La surface d'adhérence de l'assemblage TZM/alumine a été diminuée par usinage du TZM pour former un trou central de plusieurs millimètres de diamètre alors que la surface liant l'échantillon aux plots de traction est entièrement conservée. Comme le niveau de contrainte croît de manière inversement proportionnelle à la surface, pour une même force appliquée plus la surface est faible et plus le niveau de contrainte sera élevé. Le but du test ASTM 633-13 modifié n'est donc pas de modifier la nature des interfaces élaborées permettant la jonction mais simplement de diminuer la surface formant la jonction TZM/alumine et de conserver l'intégralité des surfaces en contact avec la colle de sorte qu'à une force appliquée donnée la contrainte au niveau de l'interface croît plus vite qu'au niveau des surfaces en jonction avec la colle. Le but étant que la contrainte à la rupture au niveau de la jonction TZM/alumine soit atteinte avant que le niveau de contrainte au niveau d'une surface collée aux plots de traction via la colle HTK ultrabond 100 atteigne la valeur d'adhérence de 45 MPa. Ce test a donc été effectué avec des diamètres de trou d'usinage du TZM de 16, 15, 14, 12mm. Pour les diamètres 16 et 15 mm la rupture se produit au niveau de la jonction TZM/alumine et la valeur d'adhérence mesurée est de 94 ± 6 MPa. Une analyse microstructurale et physico-chimique a permis de constater que pour tous les échantillons il a été possible d'observer des ruptures par adhésion avec les surfaces d'alumine et de TZM mais aussi des ruptures par cohésion dans l'alumine avec donc de l'alumine solidement fixé au TZM au sein du même échantillon.

Une étude numérique réalisée en 2D axisymétrique permet de calculer la force appliquée pour un niveau de contrainte de 94 MPa au niveau de l'interface pour des surfaces de TZM usinés avec des trous de diamètre 14, 12 et 0 mm. Nous observons une évolution linéaire avec les mesures expérimentales.

Enfin l'étude a été complétée par la simulation numérique de propagations de fissures lors de test en traction avec le sous-programme « DEBOND ». Ainsi 3 cas aux géométries identiques avec le bord supérieur du TZM soumis à un déplacement

Licence CC BY-NC-ND 3.0

vertical constant de 0,5 µ/s et le bord inférieur de l'alumine contraint avec un déplacement vertical interdit ont pu être étudiés :

(1) Les interfaces sont libres et la jonction n'est assurée que par les systèmes de tenons/mortaise. Au temps initial seules sont présentes les contraintes résiduelles dues à la différence de coefficient de dilation thermique. Plus le bord supérieur se déplace verticalement, plus les contraintes se concentrent au niveau des tenons/mortaises qui finissent par se déformer élastiquement jusqu'à la séparation totale du TZM et de l'alumine.

(2) Les interfaces sont intégralement liées, la jonction est assurée par les systèmes de tenons/mortaises mais aussi par l'intégralité des nœuds du TZM et de l'alumine formant l'interface. Ceux-ci sont juxtaposés et liés et s'ouvrent lorsque le critère de fracture de 94 MPa est atteint. Là aussi au temps initial les seules contraintes présentent sont celles dues à la différence de coefficient de dilatation thermique. Au fur et à mesure que le déplacement vertical augmente les contraintes se concentrent aux niveaux des pics d'alumine jusqu'à atteindre le critère de fracture et entrainent l'initiation de fissures interfaciales. L'ouverture de ses fissures entraîne la compression des systèmes de tenon/mortaise. Les fissures interfaciales coalescent et se propagent jusqu'à ce que la jonction ne soit tenue plus que par les tenons/mortaises. Ceux-ci se déforment élastiquement jusqu'à séparation complète. Les systèmes de tenons/mortaise forment des barrières à la propagation des fissures interfaciales.

(3) Les interfaces sont partiellement liées, nous observons le même mécanisme que pour le cas d'une interface intégralement liée sauf que les zones de concentrations de contraintes initiales ne sont pas les pics d'alumines dans le TZM mais les zones de jonctions avec des nœuds du TZM et des nœuds de l'alumine liés jusqu'à la contrainte à rupture de 94 MPa.

C'est le modèle intégralement lié qui affiche la meilleure adhérence avec 82 MPa, suivi par le modèle partiellement lié avec 27 MPa puis par le modèle aux interfaces libres avec 7 MPa. Une sous-estimation de la contribution mécanique des tenons/mortaise par la simulation est mis en évidence car expérimentalement la contrainte à rupture mesurée est de 93 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Conclusion

L'étude des assemblages céramique /métal présente toujours de très nombreuses directions de recherches aussi bien en ce qui concerne leur élaboration que leur caractérisation : c'est effectivement le cas des assemblages TZM / alumine.

Le procédé d'élaboration qui a été choisi ici, la thermocompression, n'est pas le plus simple en termes de mise en œuvre industrielle, mais il s'impose en regard du brasage puisque l'on veut obtenir des liaisons qui résistent à des environnements sévères, à température élevée notamment. De façon plus générale, il est toujours ennuyeux de mettre en œuvre une interphase ajoutée entre les deux matériaux à assembler, comme c'est le cas avec le brasage, car celle-ci constitue systématiquement le point faible de la liaison.

Dans ce travail, en utilisant un procédé original impliquant la préoxydation de l'alliage TZM suivi de la thermocompression avec l'alumine, on introduit pourtant bien une sorte d'interphase entre la céramique et le métal. En effet, la couche d'oxydes formée après l'étape de préoxydation constitue, de fait, une interphase ajoutée, contenant un mélange complexe d'oxydes (MoO_3, $Al_2(MoO_4)_3$, …). En revanche, la thermocompression qui constitue la seconde étape du procédé a pour effet d'éliminer quasi-complètement cette interphase, qui fond à 795 °C pour MoO_3 et même peut-être à plus basse température pour les oxydes mixtes.

Ainsi, dans l'assemblage final tel qu'il a été élaboré, l'alumine et l'alliage TZM se retrouvent en contact direct, ce qui constitue des conditions très favorables pour un usage à température élevée. Sa limite d'utilisation à chaud n'a pas été testée, mais il est probable qu'elle est voisine de la température de Tammann la plus faible des deux matériaux, à savoir l'alumine, soit aux alentours de 1000 °C. Ceci serait tout à fait remarquable, mais malheureusement, pour un usage dans l'air, l'oxydation de l'alliage TZM à partir de 500 °C environ constitue un handicap majeur, sauf dans le cas de certaines applications de courtes durées, auquel cas la dégradation du matériau peut ne pas avoir le temps de prendre des proportions catastrophiques.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

En tout cas, la caractérisation de l'assemblage a montré que l'adhérence des deux matériaux dans les assemblages ainsi obtenus était excellente, puisqu'elle atteint 94 ± 6 MPa, l'obtention de cette mesure ayant d'ailleurs nécessité une adaptation du test ASTM C633-13.

La recherche des raisons de cette excellente adhérence a été faite sur la base d'une analyse physicochimique des interfaces et par simulation numérique. A ce égard le logiciel ABAQUS s'est révélé être un outil particulièrement puissant.

L'analyse des interfaces a montré une interpénétration des deux matériaux le long d'une interface très tourmentée, avec une succession ininterrompue de tenons et de mortaises. A elles seules, ces imbrications peuvent expliquer la solidité des assemblages, mais il a été observé aussi des pénétrations de résidus des oxydes interfaciaux, qui peuvent contribuer à la tenue de l'ensemble. Concernant la relation entre l'alumine et l'alliage TZM, aucune phase mixte n'a été identifiée, ce qui aurait d'ailleurs été surprenant puisqu'aucune réaction n'est thermodynamiquement possible entre ces matériaux. Dans le même esprit, les essais de jonction sans préoxydation ont également montré qu'aucun assemblage n'est possible directement, sans que ceci n'exclue complètement que des relations de type Van der Waals puissent s'établir entre la céramique et le métal (leur influence ne pourrait, de toute façon, pas être très importante).

Il ressort donc que la préoxydation joue un rôle essentiel dans le processus de jonction, car c'est elle qui, en attaquant la surface de l'alliage le rend rugueux, et l'oxyde formé attaquant à son tour l'alumine rend également sa surface irrégulière. Lorsque les oxydes sont chassés par la thermocompression, les deux surfaces irrégulières se font face directement et s'interpénètrent, d'où la solidité de la jonction.

En complément de ces observations la simulation numérique a permis d'accéder aux contraintes résiduelles contenues dans l'assemblage à température ambiante. Leur origine se situe dans la différence des coefficients de dilatation des deux matériaux, celui de l'alumine étant légèrement plus élevé que celui de l'alliage TZM. Bien que cette différence soit seulement de $0{,}7.10^{-6}$ K^{-1}, les calculs montrent que, après le refroidissement à l'ambiante qui suit la thermocompression, les contraintes résiduelles

Licence CC BY-NC-ND 3.0

placent la céramique en traction jusqu'à 25 MPa, et l'alliage en compression jusqu'à -26 MPa. Ces niveaux sont relativement élevés, même s'ils demeurent très inférieurs aux limites mécaniques des matériaux. On confirme ainsi et surtout on quantifie combien la proximité des coefficients de dilatation des matériaux à assembler est une donnée essentielle pour la tenue des assemblages.

La simulation a ensuite été orientée vers le comportement à la rupture de l'assemblage, ce qui a permis d'obtenir des cartographies des contraintes dans les assemblages soumis à des efforts de traction. Par contre, bien que les simulations aient été faites en utilisant trois modèles incluant une contribution mécanique (les tenons / mortaises) et une éventuelle contribution « chimique », il n'a pas été possible de trancher sur une éventuelle implication de forces de Van der Waals dans la jonction des deux matériaux.

Ce travail et le procédé mis en œuvre ont donc permis d'obtenir des assemblages très solides. Cependant aucune optimisation n'a été tentée ni sur l'étape de préoxydation, ni sur la thermocompression. Il n'est en effet pas certain que les paramètres de chacune de ces deux étapes soient les plus pertinents. Par exemple, est-il nécessaire de procéder à une préoxydation aussi poussée, ou bien des durées plus courtes ne seraient-elles pas suffisantes ? Ou encore des pressions, températures et durées aussi élevées sont-elles nécessaires pour la thermocompression ? La réponse à ces questions présentant un intérêt essentiellement industriel, il ne peut être envisagé d'approfondissement à ce niveau que dans le cadre d'une recherche développement finalisée.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Références bibliographiques

[1] Q.-M. Wang, Q. Zhang, B. Xu, R. Liu, L.E. Cross, Journal of Applied Physics 86 (1999) 3352–3360.

[2] J.H. Yoo, J.I. Hong, W. Cao, Sensors and Actuators A: Physical 79 (2000) 8–12.

[3] J. Rieu, P. Gœuriot, Clinical Materials 12 (1993) 211–217.

[4] M. Singh, R. Asthana, International Journal of Applied Ceramic Technology 6 (2009) 113–133.

[5] F. Monteverde, L. Scatteia, Journal of the American Ceramic Society 90 (2007) 1130–1138.

[6] S. Valette, Influence de La Préoxydation d'un Acier Sur l'adhérence de Son Revêtement En Alumine Déposé Par Voie Plasma Thermique, thesis, Limoges, 2004.

[7] R. Bernardie, Oxydation Du Nickel Dans Le Dioxyde de Carbone et Son Revêtement Par l'alumine Sous Plasma Thermique, thesis, Limoges, 2016.

[8] F. Goutier, Revêtement Plasma de l'acier 304L Par l'alumine Pour Usage En Milieux Gazeux Agressifs, thesis, Limoges, 2009.

[9] M.F.A. Bakar, M.R. Mansor, M.Z. Akop, M.A.M. Rosli, M.A. Salim, Journal of Engineering and Technology (JET) 2 (2011) 106-116–116.

[10] S.H. Yang, S. Kang, Journal of Materials Research 15 (2000) 2238–2243.

[11] O.M. Akselsen, Journal of Material Science 27 (1992) 1989–2000.

[12] M.M. Schwartz, Brazing, 2nd Edition, ASM International, 2003.

[13] N.F. Kazakov, Diffusion Bonding of Materials, Elsevier, 2013.

[14] Y. Bienvenu, Ref : TIP153WEB - "Travail des matériaux - Assemblage" (2010).

[15] F. Saint-antonin, Ref : TIP551WEB - "Étude et propriétés des métaux" (1995).

[16] B.J. Dalgleish, M.C. Lu, A.G. Evans, Acta Metallurgica 36 (1988) 2029–2035.

[17] O.M. Akselsen, Journal of Material Science 27 (1992) 569–579.

[18] K. Burger, W. Mader, M. Rühle, Ultramicroscopy 22 (1987) 1–13.

[19] M. R, La Bibliothèque Centrale 9 (2017) 5090.

[20] M.G. Nicholas, D.A. Mortimer, Materials Science and Technology 1 (1985) 657–665.

[21] A. Levy, Journal of the American Ceramic Society 74 (1991) 2141–2147.

[22] J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson, Mechanical Properties of Ceramics, John Wiley & Sons, 2009.

[23] H.J. De Bruin, A.F. Moodie, C.E. Warble, Journal of Material Science 7 (1972) 909–918.

[24] R.E. Loehman, Interfacial Reactions in Ceramic-Metal Systems, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA), 1988.

[25] H. Pulfrich, R. Magner, Review Article (1937).

[26] R.M. Crispin, M. Nicholas, J Mater Sci 11 (1976) 17–21.

[27] T. Okamoto, ISIJ International 30 (1990) 1033–1040.

[28] R. JIANG, Superhard Material Engineering 1 (2006).

[29] J.T. Klomp, G. de With, Materials and Manufacturing Processes 8 (1993) 129–157.

[30] K. Bhanumurthy, G.B. Kale, Journal of Material Science Lett 12 (1993) 1879–1881.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[31] S. Chen, F. Ke, M. Zhou, Y. Bai, Acta Materialia 55 (2007) 3169–3175.

[32] S. Kundu, M. Ghosh, A. Laik, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, S. Chatterjee, Materials Science and Engineering: A 407 (2005) 154–160.

[33] C.S. Tan, D.F. Lim, S.G. Singh, S.K. Goulet, M. Bergkvist, Applied Physics Letters 95 (2009) 192108.

[34] E. Yablonovitch, T. Sands, D.M. Hwang, I. Schnitzer, T.J. Gmitter, S.K. Shastry, D.S. Hill, J.C.C. Fan, Applied Physics Letters 59 (1991) 3159–3161.

[35] R.B. Adams, J.A. Pask, Journal of the American Ceramic Society 44 (1961) 430–433.

[36] P. Lefort, R. Queriaud, Journal of the European Ceramic Society 13 (1994) 329–333.

[37] K.P. Trumble, M. Rühle, Acta Metallurgica et Materialia 39 (1991) 1915–1924.

[38] J. Xiong, Q. Xie, J. Li, F. Zhang, W. Huang, Journal of Material Engineering and Performance 21 (2012) 33–37.

[39] E. Philofsky, Solid-State Electronics 13 (1970) 1391–1394.

[40] W.M. Elthalabawy, T.I. Khan, International Journal of Advanced Manufactured Technology 55 (2011) 235–241.

[41] F.P. Bailey, W.E. Borbidge, in: J. Pask, A. Evans (Eds.), Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic — Metal Systems, Springer US, Boston, MA, 1981, pp. 525–533.

[42] R.V. Allen, W.E. Borbidge, Journal of Material Science 18 (1983) 2835–2843.

[43] S. Morozumi, M. Kikuchi, T. Nishino, Journal of Material Science 16 (1981) 2137–2144.

[44] G. Heidt, G. Heimke, Journal of Material Science 10 (1975) 887–895.

[45] G. Elssner, W. Diem, J.S. Wallace, in: J. Pask, A. Evans (Eds.), Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic — Metal Systems, Springer US, Boston, MA, 1981, pp. 629–639.

[46] M.G. Nicholas, D.A. Mortimer, Materials Science and Technology 1 (1985) 657–665.

[47] G. Lascar, Welding International 6 (1992) 194–211.

[48] A.E. Martinelli, R.A.L. Drew, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 2173–2181.

[49] G. Mahendran, V. Balasubramanian, T. Senthilvelan, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 20 (2010) 997–1005.

[50] T. Allison, JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13 (1996).

[51] R.M. Pilliar, J. Nutting, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 16 (1967) 181–188.

[52] M. Humenik, W.D. Kingery, Journal of the American Ceramic Society 37 (1954) 18–23.

[53] N. Eustathopoulos, Acta Materialia 46 (1998) 2319–2327.

[54] G. Elssner, G. Petzow, ISIJ International 30 (1990) 1011–1032.

[55] D.M. Lipkin, J.N. Israelachvili, D.R. Clarke, Philosophical Magazine A 76 (1997) 715–728.

[56] S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort, Solid State Ionics 178 (2007) 429–437.

[57] S. Valette, A. Denoirjean, P. Lefort, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2603–2611.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[58] F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, P. Lefort, Surface and Coatings Technology 205 (2011) 4425–4432.

[59] D.A. Fick, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 10 (1855) 30–39.

[60] R. Stahl, M. Loncin, Journal of Food Processing and Preservation 3 (1979) 213–223.

[61] J.-P. Bars, E. Etchessahar, J. Debuigne, Journal of the Less Common Metals 52 (1977) 51–76.

[62] Y. Yuan, Y. Guan, D. Li, N. Moelans, Journal of Alloys and Compounds 661 (2016) 282–293.

[63] S. Valette, A. Denoirjean, D. Tétard, P. Lefort, Journal of Alloys and Compounds 413 (2006) 222–231.

[64] B. Rahmati, A.A.D. Sarhan, W.J. Basirun, W.A.B.W. Abas, Journal of Alloys and Compounds 676 (2016) 369–376.

[65] A. Bellosi, E. Landi, A. Tampieri, Journal of Materials Research 8 (1993) 565–572.

[66] M. Fahlman, S. Jasty, A.J. Epstein, Synthetic Metals 85 (1997) 1323–1326.

[67] N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway, C.D. Rudd, Corrosion Science 49 (2007) 3669–3695.

[68] Suzumura Keita, Nakamura Shun-ichi, Journal of Materials in Civil Engineering 16 (2004) 1–7.

[69] G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, Corrosion Science 32 (1991) 1283–1294.

[70] J.N. Enevoldsen, C.M. Hansson, B.B. Hope, Cement and Concrete Research 24 (1994) 1373–1382.

[71] N.D. Tomashov, G.P. Chernova, Yu.S. Ruscol, G.A. Ayuyan, Electrochimica Acta 19 (1974) 159–172.

[72] R.C. Newman, Corrosion Science 25 (1985) 331–339.

[73] M. Duprat, N. Bui, F. Dabosi, Journal of Applied Electrochemistry 8 (1978) 455–465.

[74] S. Menecier, S. Valette, P. Denoirjean, P. Lefort, Journal of Thermal Analysis Calorimetry 107 (2012) 607–616.

[75] W.H.J. Vernon, Transactions of the Faraday Society 27 (1931) 255–277.

[76] A. Zanchetta, P. Lefort, E. Gabbay, Journal of the European Ceramic Society 15 (1995) 233–238.

[77] R. Bernardie, R. Berkouch, S. Valette, J. Absi, P. Lefort, Journal of Mechanical Science and Technology 31 (2017) 3241–3247.

[78] A. Kishi, S. Kuroda, T. Inoue, T. Fukushima, H. Yumoto, Journal of Thermal Spray Technology 17 (2008) 228–233.

[79] J. Lesage, D. Chicot, Thin Solid Films 415 (2002) 143–150.

[80] C.K. Lin, C.C. Berndt, Journal of Thermal Spray Technology 3 (1994) 75–104.

[81] S.Q. Guo, D.R. Mumm, A.M. Karlsson, Y. Kagawa, Scripta Materialia 53 (2005) 1043–1048.

[82] M. Sexsmith, T. Troczynski, Journal of Thermal Spray Technology 3 (1994) 404–411.

[83] C.K. Lin, C.C. Berndt, Journal of Thermal Spray Technology 3 (1994) 75–104.

[84] Z. Chen, K. Zhou, X. Lu, Y.C. Lam, Acta Mechanica 225 (2014) 431–452.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[85] R. Berkouch, S. Valette, J. Absi, P. Lefort, Welding Research, 98 (2019) 181-186.

[86] R. Kaibyshev, A. Belyakov, T. Sakai, M. Tikhonova, P. Dolzhenko, Materials Performance and Characterization 8 (2019).

[87] T. Mrotzek, A. Hoffmann, U. Martin, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 24 (2006) 298–305.

[88] P. Kofstad, H. Kjollesdal, Transactions of the Matallurgical Society of AIME Vol: 221 (1961).

[89] V.B. Voitovich, V.A. Lavrenko, V.M. Adejev, E.I. Golovko, Oxidation of Metals 43 (1995) 509–526.

[90] E.S. Jones, Capt.J.F. Mosher, R. Speiser, J.W. Spretnak, CORROSION 14 (1958) 20–26.

[91] W.W. Webb, J.T. Norton, C. Wagner, Journal of The Electrochemical Society 103 (1956) 107–111.

[92] P. LEFORT, S. VALETTE, Ref : TIP053WEB - “Physique Chimie” (2009).

[93] H.E. Evans, A.T. Donaldson, T.C. Gilmour, Oxidation of Metals 52 (1999) 379–402.

[94] L. Hanyi, W. Fuhui, X. Bangjie, Z. Lixin, Oxidation of Metals 38 (1992) 299–307.

[95] C.J. Wang, J.W. Lee, T.H. Twu, Surface and Coatings Technology 163–164 (2003) 37–43.

[96] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart, Journal of the Electrochemical Society 110 (1963) 952–959.

[97] L. Brewer, Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys (1980).

[98] J.L. Henry, G.G. Thompson, American Ceramic Society Bulletin 55 (1976) 281–285.

[99] C.B. MONNIER, Ref : TIP551WEB - “Étude et propriétés des métaux” (1998).

[100] H. Abdizadeh, Elaboration et Caractérisation de Composites Duplex “Composites Laminaires Tri-Couches à Base d’alumine,” thesis, Lyon, INSA, 1997.

[101] G. Molnár, Étude Du Rôle Des Défauts Ponctuels Dans La Thermoluminescence de Monocristaux d’alumine A : Effets Des Traitements Thermiques, thesis, Nice, 2000.

[102] N. Roussel, Optimisation Du Dopage d’alumines Nanométriques et Frittage Par SPS : Application Aux Céramiques Transparentes, thesis, Toulouse 3, 2013.

[103] A.R. Hind, S.K. Bhargava, S.C. Grocott, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 146 (1999) 359–374.

[104] S. Ostap, Canadian Metallurgical Quarterly 25 (1986) 101–106.

[105] H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara, Ceramics International 24 (1998) 81–90.

[106] W.C. Johnson, D.F. Stein, Journal of the American Ceramic Society 58 (1975) 485–489.

[107] R.A. Page, J. Lankford, K.S. Chan, K. Hardman-Rhyne, S. Spooner, Journal of the American Ceramic Society 70 (1987) 137–145.

[108] M. Tokita, Materials Science Forum (1999).

[109] J.-S. Kim, Y.-S. Kwon, O.I. Lomovsky, M.A. Korchagin, V.I. Mali, D.V. Dudina, Materials Letters 60 (2006) 3723–3726.

[110] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Scripta Materialia 57 (2007) 607–610.

[111] M. Demuynck, J.-P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, F. Cambier, Journal of the European Ceramic Society 32 (2012) 1957–1964.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[112] S. Grasso, H. Yoshida, H. Porwal, Y. Sakka, M. Reece, Ceramics International 39 (2013) 3243–3248.

[113] C.B. Danisman, B. Yavas, O. Yucel, F. Sahin, G. Goller, Journal of Alloys and Compounds 685 (2016) 860–868.

[114] P. Lefort, R. Queriaud, Journal of the European Ceramic Society 13 (1994) 329–333.

[115] A.A. Ibrahim, G.A. El-Shobaky, Thermochimica Acta 147 (1989) 175–188.

[116] J. Dang, G.-H. Zhang, K.-C. Chou, High Temperature Materials and Processes 33 (2013) 305–312.

[117] F. Yang, K.-S. Wang, P. Hu, H.-C. He, X.-Q. Kang, H. Wang, R.-Z. Liu, A.A. Volinsky, Journal of Alloys and Compounds 593 (2014) 196–201.

[118] R. Quériaud, P. Lefort, M. Billy, Journal of the European Ceramic Society 8 (1991) 319–325.

[119] R. Bernardie, S. Valette, J. Absi, P. Lefort, Surface and Coatings Technology 276 (2015) 677–685.

[120] A. Kar, M. Ghosh, A.K. Ray, A.K. Ray, Materials Science and Engineering: A 498 (2008) 283–288.

[121] Y. Nemoto, K. Ueda, M. Satou, A. Hasegawa, K. Abe, Journal of Nuclear Materials 258–263 (1998) 1517–1522.

[122] W. Jiang, W. Chen, W. Woo, S.-T. Tu, X.-C. Zhang, V. Em, Materials & Design 147 (2018) 65–79.

[123] X.-L. Wang, C.R. Hubbard, S. Spooner, S.A. David, B.H. Rabin, R.L. Williamson, Materials Science and Engineering: A 211 (1996) 45–53.

[124] W. Cheng, I. Finnie, Experimental Mechanics 26 (1986) 150–153.

[125] K. Nagatsuka, Y. Sechi, N. Ma, K. Nakata, Science and Technology of Welding and Joining 19 (2014) 682–688.

[126] R.L. Williamson, B.H. Rabin, G.E. Byerly, Composites Engineering 5 (1995) 851–863.

[127] Z. Zhong, Z. Zhou, C. Ge, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 2662–2670.

[128] J. Gong, W. Jiang, Q. Fan, H. Chen, S.T. Tu, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 1635–1643.

[129] H. Chen, J.-M. Gong, S.-T. Tu, L.-Y. Geng, J. Pressure Vessel Technol 130 (2008).

[130] T.-W. Kim, H.-S. Chang, S.-W. Park, Journal of Materials Science Letters 20 (2001) 973–976.

[131] J.F. Shackelford, Y.-H. Han, S. Kim, S.-H. Kwon, CRC Materials Science and Engineering Handbook, CRC press, 2016.

[132] J.R. Davis, ASM Specialty Handbook: Tool Materials, ASM International, 1995.

[133] W.H. Cubberly, Tool and Manufacturing Engineers Handbook Desk Edition, Society of Manufacturing Engineers, 1989.

[134] R. Bernardie, "Oxydation Du Nickel Dans Le Dioxyde de Carbone et Son Revêtement Par l'alumine Sous Plasma Thermique", thesis, Limoges, 2016.

[135] M. Courbière, D. Juve, D. Treheux, C. Beraud, C. Esnouf, G. Fantozzi, BOOKS (1987).

[136] M.G. Nicholas, R.M. Crispin, Journal of Material Science 17 (1982) 3347–3360.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[137] M. Ranjbar-Far, J. Absi, G. Mariaux, D.S. Smith, Materials & Design 32 (2011) 4961–4969.

[138] M. Ranjbar-Far, J. Absi, G. Mariaux, S. Shahidi, Journal of Thermal Spray Technology 19 (2010) 1054–1061.

[139] M. Ranjbar-Far, J. Absi, G. Mariaux, F. Dubois, Materials & Design 31 (2010) 772–781.

[140] J. Rice, P. Paris, J. Merkle, in: Progress in Flaw Growth and Fracture Toughness Testing, ASTM International, 1973.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe

Annexe 1. Etude numérique du mécanisme de fissuration au cours du test ASTM C-633-13 modifié dans le cas du système Alumine/Wüstite/Acier 163
Annexe 1.1. Conditions générales de la simulation 164
Annexe 1.2. Gestion des interfaces 165
Annexe 1.3. Conditions aux limites et chargement 167
Annexe 1.4. Propriétés des matériaux introduites dans la simulation 169
Annexe 1.5. Résultats : simulation de la fissuration 170
Annexe 1.5.1. Evaluation de la propension d'une microfissure à se propager 172
Annexe 1.6. Propagation de fissure au cours du test en traction ASTM 633-13 176
Annexe 1.6.1. Cas du Modèle (a) : hors zone revêtue de peinture d'argent 176
Annexe 1.6.2. Cas du Modèle (b) : zone avec défaut d'argent 178
Annexe 1.7. Discussion 179
Annexe 1.8. Conclusion 182

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe 1. Etude numérique du mécanisme de fissuration au cours du test ASTM C-633-13 modifié dans le cas du système Alumine/Wüstite/Acier

Le système étudié (alumine / wüstite / acier C35) concerne un revêtement d'alumine sur un substrat préoxydé d'acier C35. C'est donc un assemblage céramique / métal très proche du système alumine / TZM préoxydé qui fait l'objet du présent travail. C'est l'étude de ce système qui a permis d'ajuster le logiciel ABAQUS à l'étude des assemblages, et c'est la raison pour laquelle il est apparu utile de le présenter ici en annexe, même s'il ne concerne pas l'assemblage TZM / alumine. Il a fait l'objet d'une première publication dans le Journal of Mechanical Science and Technology [77] qui a servi de base à l'étude de la fissuration contenue dans la présente annexe. Le procédé comprend une préoxydation de l'acier C35 dans le dioxyde de carbone, formant une couche de wüstite ($Fe_{1-x}O$) suivi d'un dépôt plasma d'alumine [119].

L'étude numérique s'est fondée sur l'image de microscopie électronique en transmission reproduite à la Fig. 93.

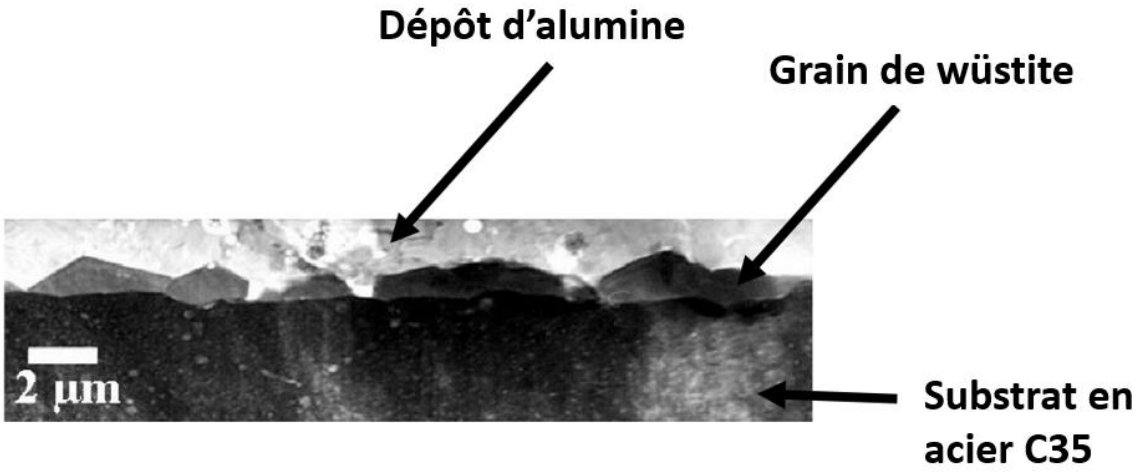


Figure 94 - Image au MET du système alumine / wüstite / acier C35 vu en coupe

Le test de traction utilisé est celui présenté au chapitre 1 et notamment à la Fig. 9 (test ASTM C633-13). Le défaut introduit est l'impression de peinture d'argent schématisée à la Fig. 9b.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe 1.1. Conditions générales de la simulation

La propagation de la fissure aux interfaces et l'intensité des contraintes dans la zone de jonction du système à trois couches a été suivie par des calculs en FEM (Finite Element Method). L'assemblage de la céramique et du métal est simulé à la température ambiante (25 ° C). L'analyse numérique à l'aide du logiciel commercial ABAQUS a été effectuée en supposant une géométrie bidimensionnelle (2D). La distribution des contraintes est ensuite décrite par les contraintes normales verticales σ_{yy} et les contraintes tangentielles σ_{xy}. Le facteur d'intensité de contraintes a été calculé et utilisé pour interpréter la direction de propagation.

Deux zones représentatives du système multicouche sont modélisées suivant une direction radiale. L'un est choisi arbitrairement dans la direction radiale d'un échantillon loin de l'endroit d'application du défaut macroscopique introduit (cas a) et l'autre comprend l'extrémité de ce défaut constitué par l'impression d'argent (cas b) qui est représenté à la Fig. 94b. Les zones modélisées comprennent les trois couches suivantes :

1- Le revêtement d'alumine d'une profondeur de 300 µm ;

2- Le substrat C35 en acier au carbone avec une profondeur de 5 mm ;

3- La couche de grains de wüstite d'épaisseur inférieure ou égale à 2 µm.

Dans la Fig. 94 qui schématise ce système, la forme des grains de wüstite est calquée sur l'observation TEM de la Fig 93. Celle-ci consiste en une bipyramide avec un point plus aigu au niveau de l'interface dépôt d'alumine / wüstite, ce qui permet de représenter une rugosité de 0,5 µm à cette interface et de 0,25 µm à l'interface wüstite / substrat. Le modèle de la Fig. 94a est la représentation de l'assemblage dans le cas de l'essai de traction classique ASTM C633-13 et ne contient pas de macro-fissure. Cette fissure est prise en compte dans le modèle de la Fig. 94b avec l'introduction d'une partie du dépôt d'argent. Dans les deux cas les interfaces wüstite / wüstite ne sont pas liées entre elles et agissent comme plusieurs pré-fissurations réparties dans l'échantillon.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

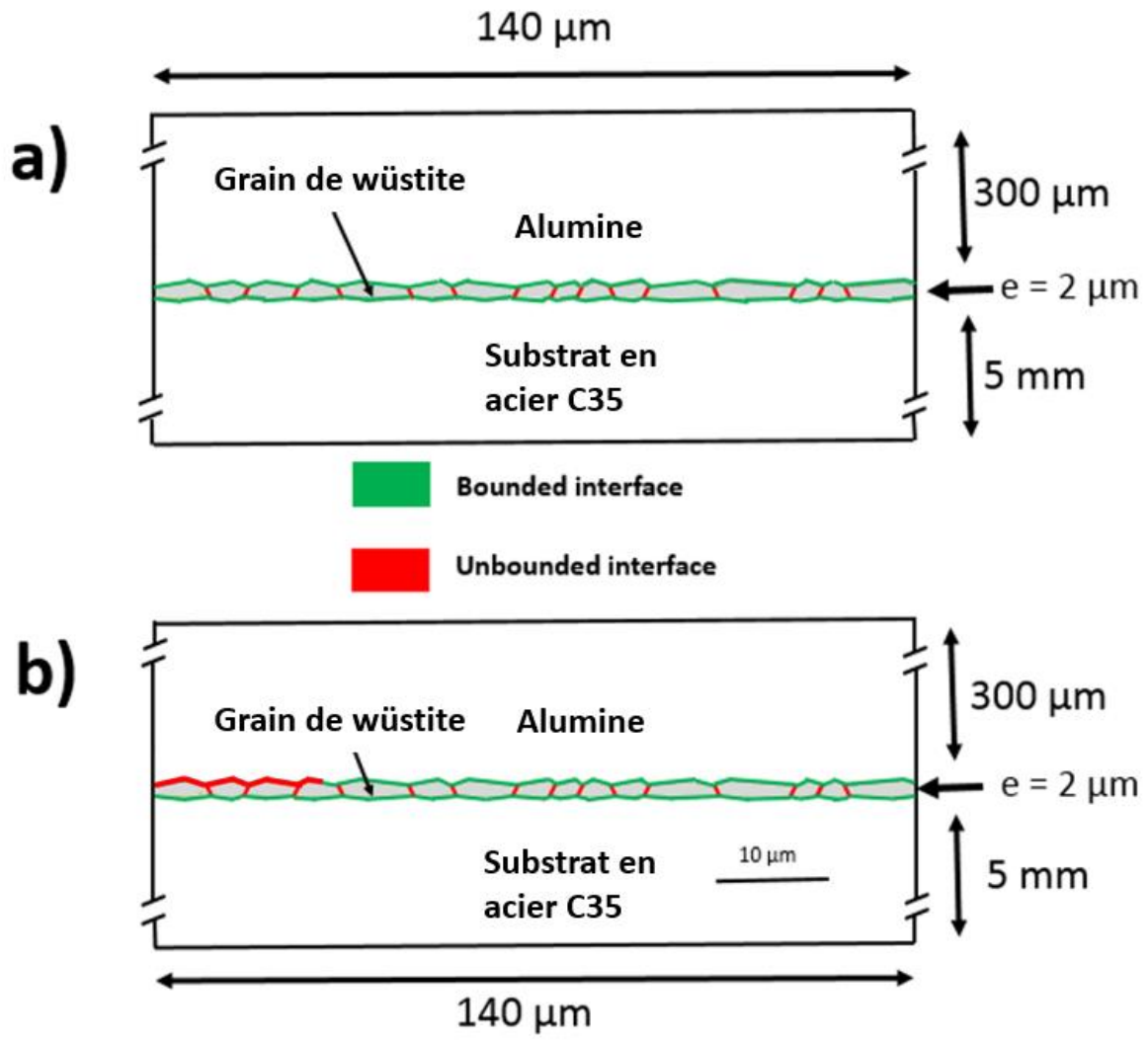


Figure 95 - Zone d'étude en 2D : a) zone quelconque dans l'échantillon sans pré-fissure et b) zone avec pré-fissure (à gauche) c'est-à-dire recouverte de peinture d'argent

Annexe 1.2. Gestion des interfaces

Le maillage et les conditions sont identiques à celles présentées au Chapitre 5 § 5. La densité du maillage présenté à la Fig. 95 est élevée dans la zone d'intérêt, c'est-à-dire au niveau des grains de wüstite. Une étude de convergence montre une taille d'élément optimale de 0,2 µm pour ces grains. Ensuite, le maillage est progressivement relâché vers les bords supérieur et inférieur où les contraintes sont homogènes et sans variations sur de grandes zones.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

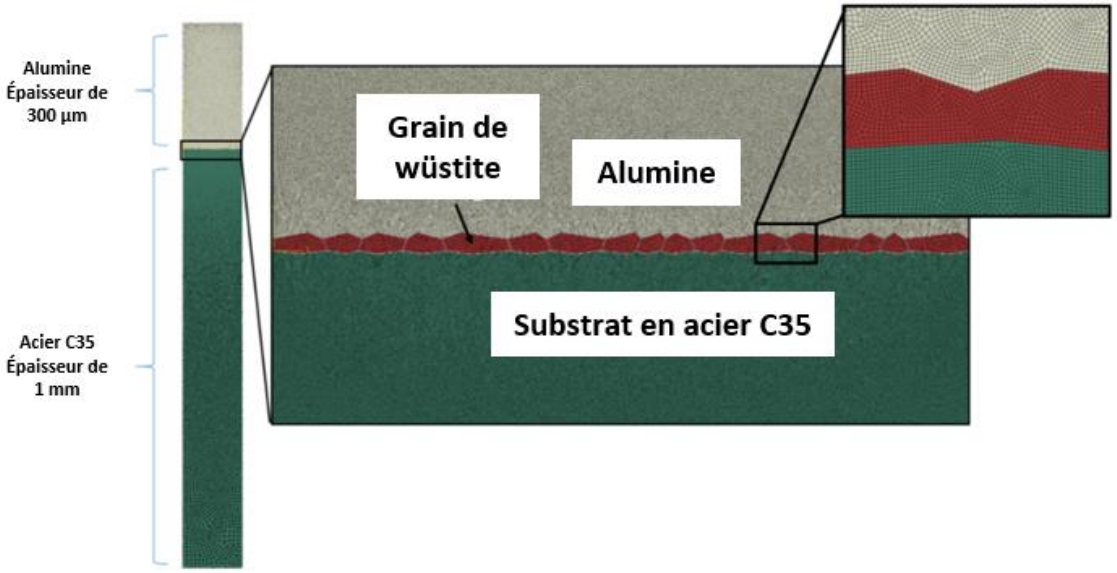


Figure 96 - Maillage utilisé pour les modèles en 2D

L'étude des pointes de fissures interfaciales comprend le calcul des taux de restitution d'énergie et des facteurs d'intensité de contrainte associés. Ils sont calculés en utilisant la méthode dite « du contour intégral ». La modélisation la distribution des contraintes au bout de la fissure se fait par analyse des petites déformations : dans une zone à élasticité linéaire, la déformation est inversement proportionnelle à la racine carrée de la distance au fond de fissure. Une zone circulaire autour du front de fissure permet de mailler de manière curviligne la zone avec des éléments de type quadrilatère quadratique définissant ainsi les contours à intégrés pour les calculs. Ce maillage est représenté à la Fig. 96.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

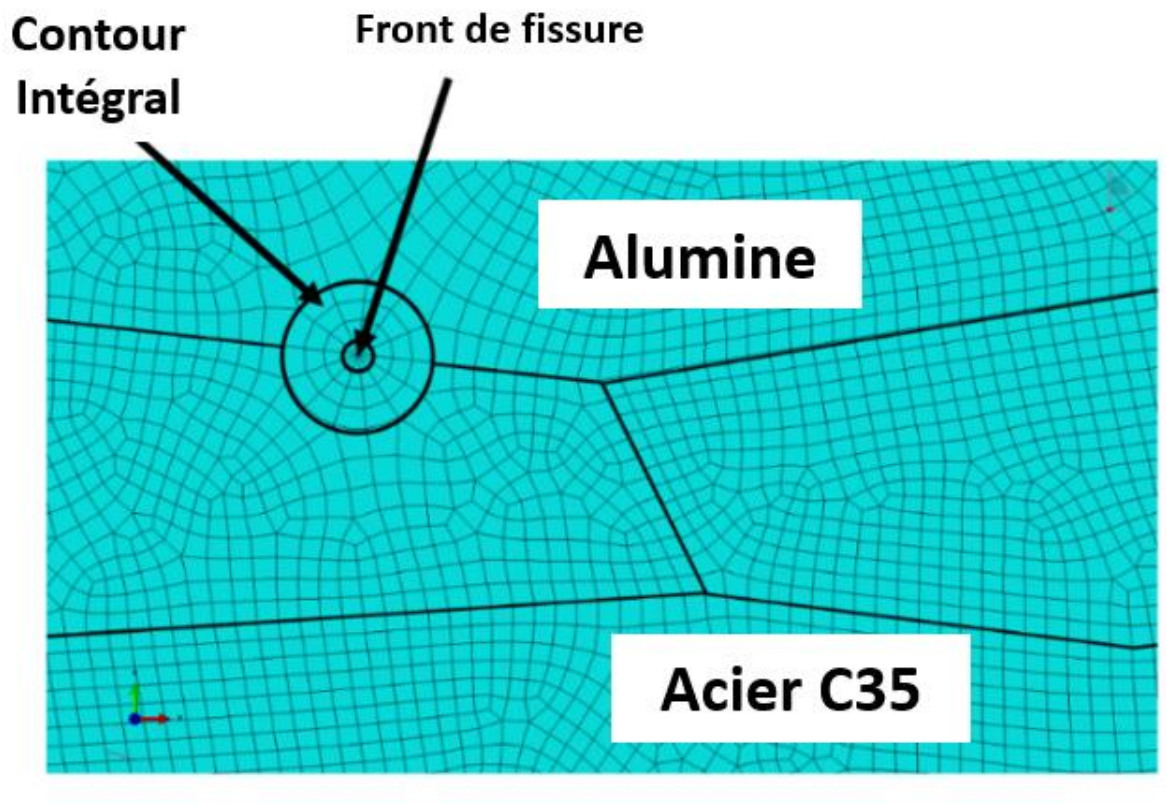


Figure 97 - Maillage pour le calcul du contour intégral autour de la tête de fissure

Annexe 1.3. Conditions aux limites et chargement

Afin d'étudier une zone représentative du corps de l'échantillon et d'éviter les effets de bord lors d'un test de traction, les conditions aux limites suivantes sont imposées aux modèles numériques (cf. Fig. 97) :

(i) Le bord inférieur a zéro degré de liberté dans la direction verticale tandis que le bord supérieur est chargé avec un déplacement vertical constant.

(ii) Le bord gauche a un degré de liberté nul dans la direction horizontale alors que le bord opposé est affecté par la fonction de couplage selon la direction horizontale. Cela signifie qu'au niveau de cette arête, les nœuds peuvent se déplacer librement dans le sens vertical mais ensemble dans le sens horizontal [137–139].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

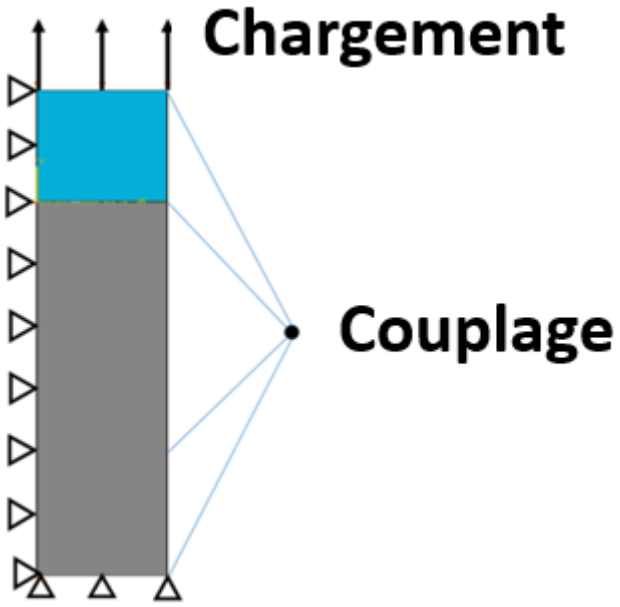


Figure 98 - Chargement et conditions aux limites pour les modèles en 2D

En cohérence avec la partie expérimentale, les charges appliquées dans les conditions aux limites correspondent au déplacement nécessaire imposé au sommet de la couche d'alumine pour atteindre une contrainte maximale normale de 82 MPa correspondant à la valeur d'adhérence expérimentale [119]. La contrainte étant le produit du module de Young par la déformation, nous avons pu calculer que dans le cas sans macro-fissure (modèle a), le déplacement nécessaire pour atteindre la valeur de 82 MPa est de 0,083 µm (cf. Fig 98). La Fig 98 montre aussi que dans le cas du modèle contenant l'extrémité de la macro-fissure (modèle b), le déplacement n’est plus que de 0,027 µm (fig 98).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

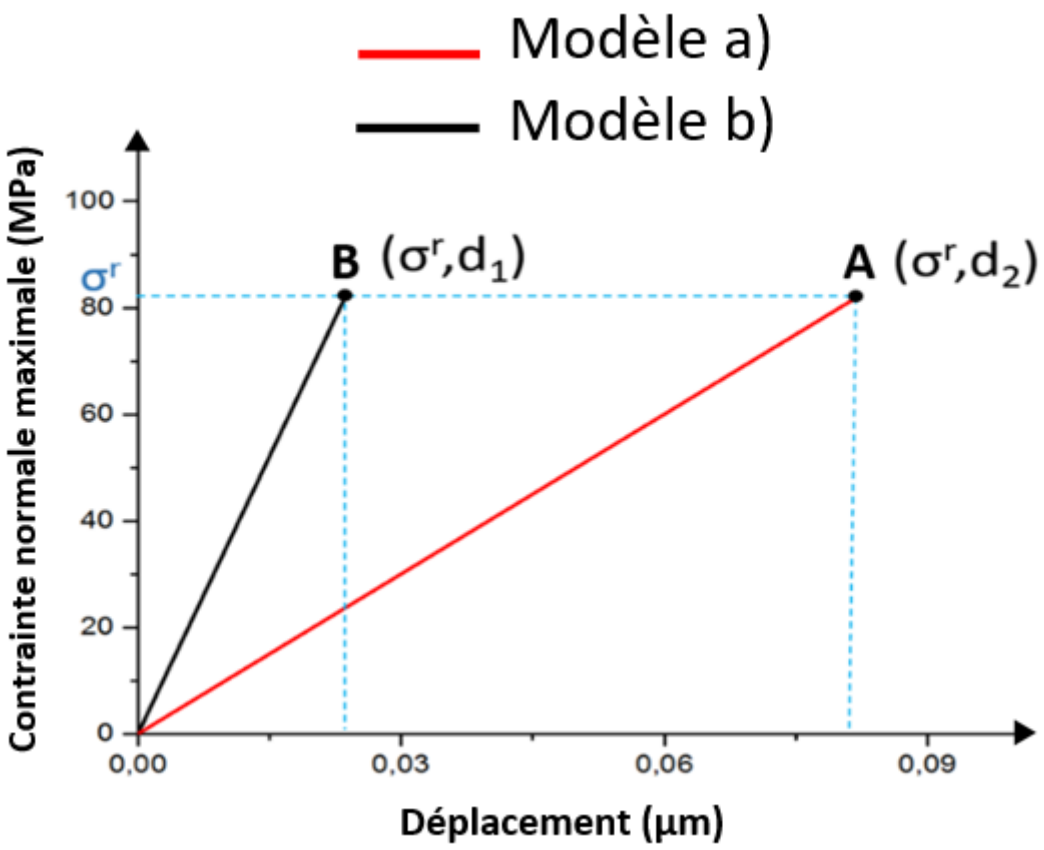


Figure 99 - Déplacement en fonction de la contrainte normale maximale avec et sans défaut introduit

Annexe 1.4. Propriétés des matériaux introduites dans la simulation

La petite déformation (inférieure à 1 µm) utilisée dans les modèles numériques laisse supposer que les matériaux sont dans leur domaine élastique. Le module de Young et le coefficient de Poisson pour chaque matériau à la température ambiante sont requis dans les calculs. Les propriétés mécaniques correspondantes chaque matériau sont indiquées dans le Tableau 15.

Tableau 15 - Propriétés matériaux des 3 couches

Matériau	Module de Young (MPa)	Coefficient de Poisson
Alumine	400	0.27
Acier C35	210	0.3
Wüstite	130	0.33

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe 1.5. Résultats : simulation de la fissuration

L'établissement de la cartographie des contraintes permet identifier les zones les plus contraintes donnant lieu à une éventuelle zone de fissuration. Dans le cas d'un essai classique de traction ASTM C633-13 (modèle (a)), la Fig. 99 montre que la concentration de contraintes se produit principalement aux extrémités des microfissures situées entre les grains de wüstite, à la fois à l'interface avec la couche d'alumine et à l'interface avec le substrat. À 0,083 µm de déplacement vertical du bord supérieur, les intensités les plus élevées des contraintes normales sont atteints dans ces régions, comme le montre le zoom de la Fig. 99. On peut observer une distribution des contraintes dissymétriques due à la différence des caractéristiques mécaniques des couches en présence et au fait que, dans la couche d'alumine, une zone de relaxation progressive engendre un niveau de contrainte inférieur à celui observé dans la couche de wüstite. De plus, les zones situées entre deux fronts de fissures de microfissures intergranulaires sont les moins contraintes car non liées. En dehors des zones autour des fissures, la répartition des contraintes est assez homogène comprise entre 25 et 39 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

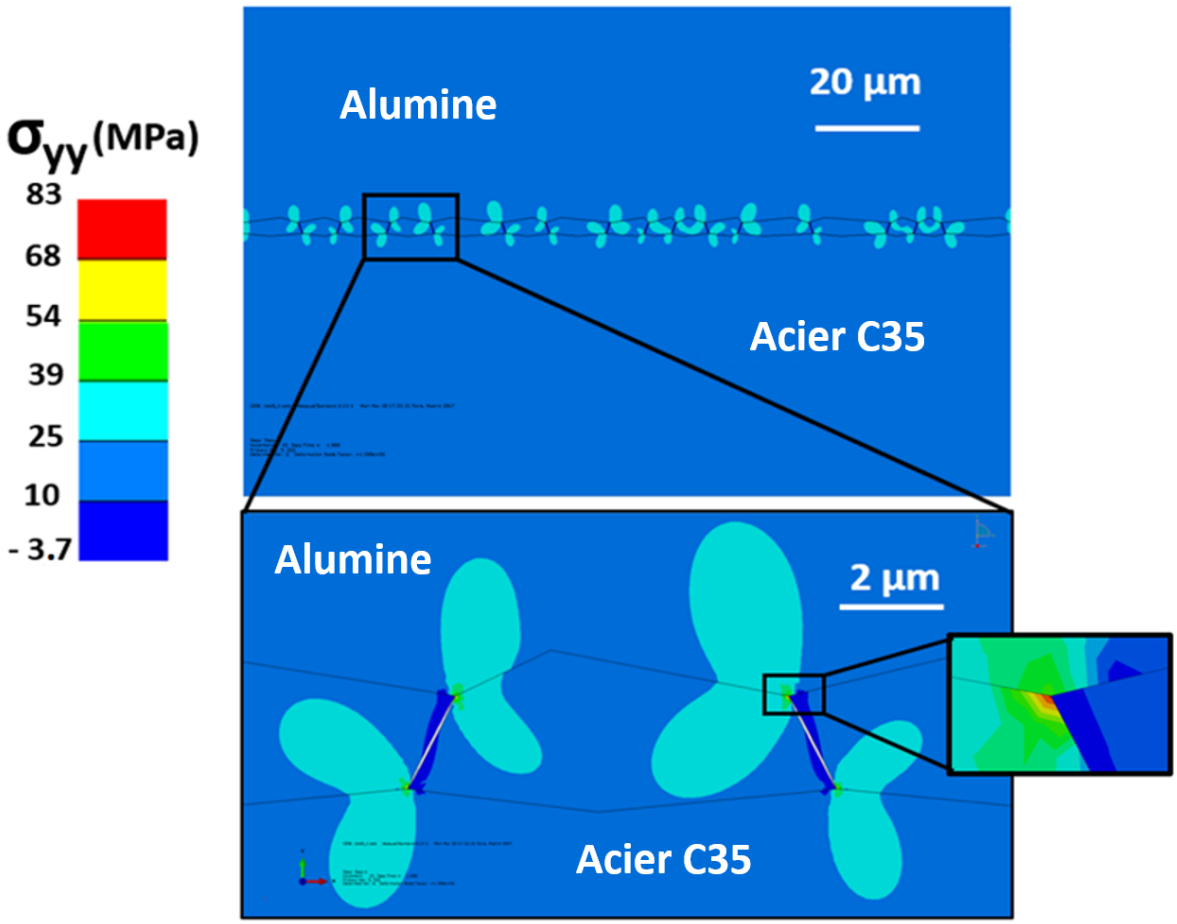


Figure 100 - Cartographie des contraintes normales pour une contrainte normale maximale de 83 MPa dans les zones sans défaut ajouté

A la Fig. 100, la simulation du modèle (b) comprenant l'extrémité de la macro-fissure constituée par la peinture d'argent, indique que le phénomène de concentration de contraintes se produit principalement à l'extrémité de la macro-fissure où la valeur de contrainte normale maximale atteinte est de 82 MPa. Il est également possible d'observer un phénomène de concentration de contraintes aux extrémités de microfissures comme dans le cas précédent. Loin des zones de fissuration, la répartition des contraintes est également assez homogène avec des valeurs faibles comprises entre - 8,6 MPa et 6,3 MPa.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

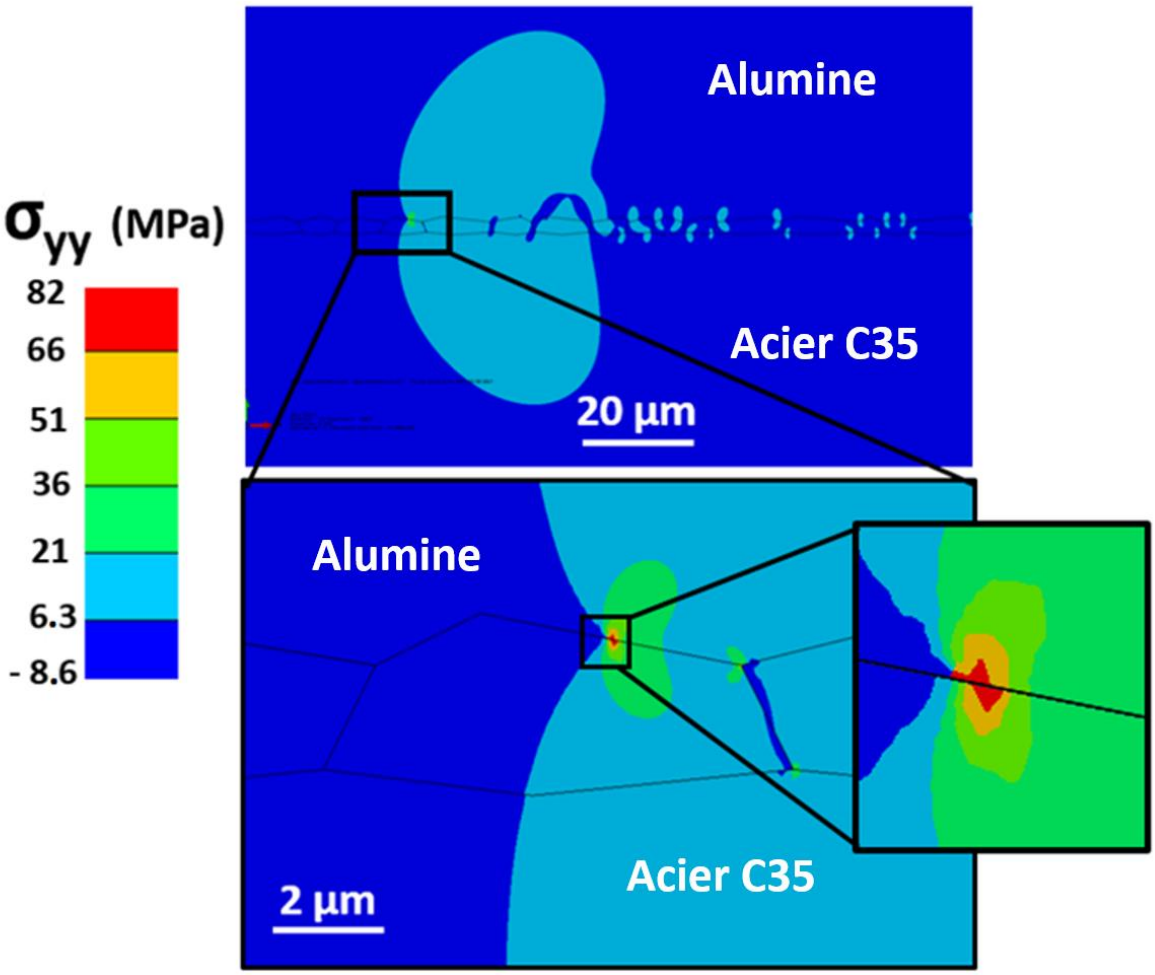


Figure 101 - Cartographie des contraintes normales pour une contrainte normale maximale de 82 MPa à l'extrémité de la zone recouverte de peinture d'argent

Annexe 1.5.1. Evaluation de la propension d'une microfissure à se propager

Avant de faire l'étude cinétique de la propagation des fronts de fissure, il faut d'abord définir les critères pour évaluer la propension d'une fissure à se propager à une interface plutôt qu'à une autre ou à l'intérieur de la couche de wüstite. Des recherches sur les paramètres influençant directement les contraintes, à savoir (i) les facteurs de forme et (ii) le mode de chargement sont nécessaires. Une méthode appropriée pour estimer le rôle de ces deux paramètres est l'évaluation des facteurs d'intensité de contrainte [140]. Dans le cas d'une fissure interfaciale, même si le mode de chargement est unidirectionnel, le mode de fracture est toujours mixte en raison de la différence des paramètres des matériaux. Le facteur d'intensité de contrainte calculé est un nombre complexe combinant K_1 (le facteur d'intensité de contrainte en mode I) et K_2 (le facteur d'intensité de contrainte en mode II).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

En l'absence de défaut ajouté, les interfaces entre les grains de wüstite agissent comme des microfissures avec 2 pointes de fissure par microfissure. Un sur le point triple à la jonction de deux grains de wüstite et de la couche de dépôt en alumine et l'autre sur le point triple à la jonction de deux grains de wüstite et du substrat en acier. Afin de simplifier la description, le vecteur $\overrightarrow{d_0}$ est introduit, et représenté à la Fig. 101. Celui-ci correspond à un vecteur directeur d'une microfissure intergranulaire.

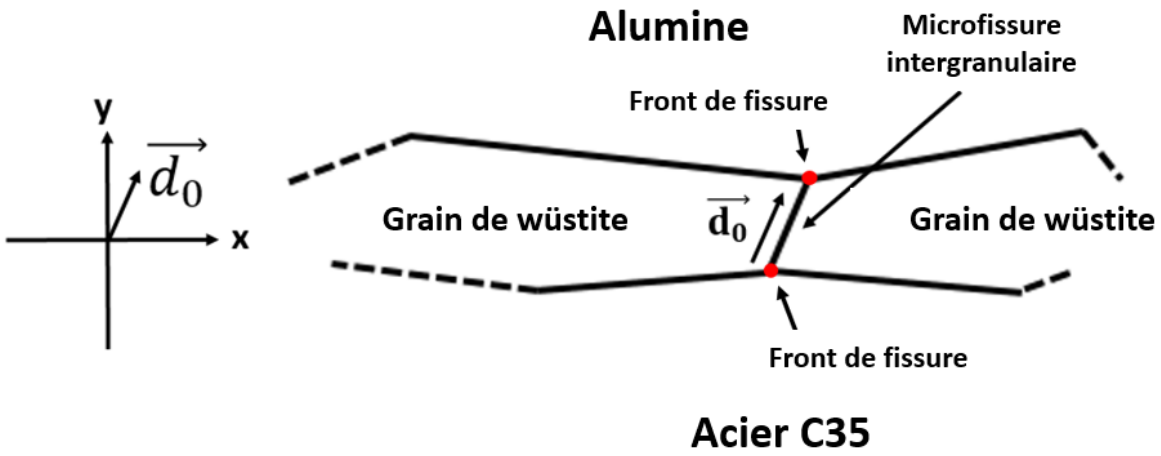


Figure 102 - Représentation du vecteur directeur d'une microfissure intergranulaire

Le vecteur directeur $\overrightarrow{d_0}$ de la microfissure est toujours défini avec une composante verticale positive vers le haut et, en fonction de l'orientation de la microfissure intergranulaire, la composante horizontale peut être positive ou négative.

Une microfissure prise au hasard est utilisée pour le calcul parmi les 15 microfissures inclinées présentes dans le modèle. Sa longueur est égale à 2,3 µm pour correspondre exactement à la longueur des interfaces intergranulaires. Pour une étude comparative, la microfissure est ensuite allongée d'une longueur de 2 µm selon tous les cas possibles. Quatre cas doivent être examinés, deux par interface. Ces quatre situations sont illustrées à la Fig. 102. Le cas 1 et le cas 2 correspondent à un type de fissure au niveau de l'interface dépôt d'alumine / wüstite, et les cas 3 et 4 à un type de fissure au niveau de l'interface wüstite / substrat. La longueur totale de la microfissure est chaque fois égale à 4,3 µm.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

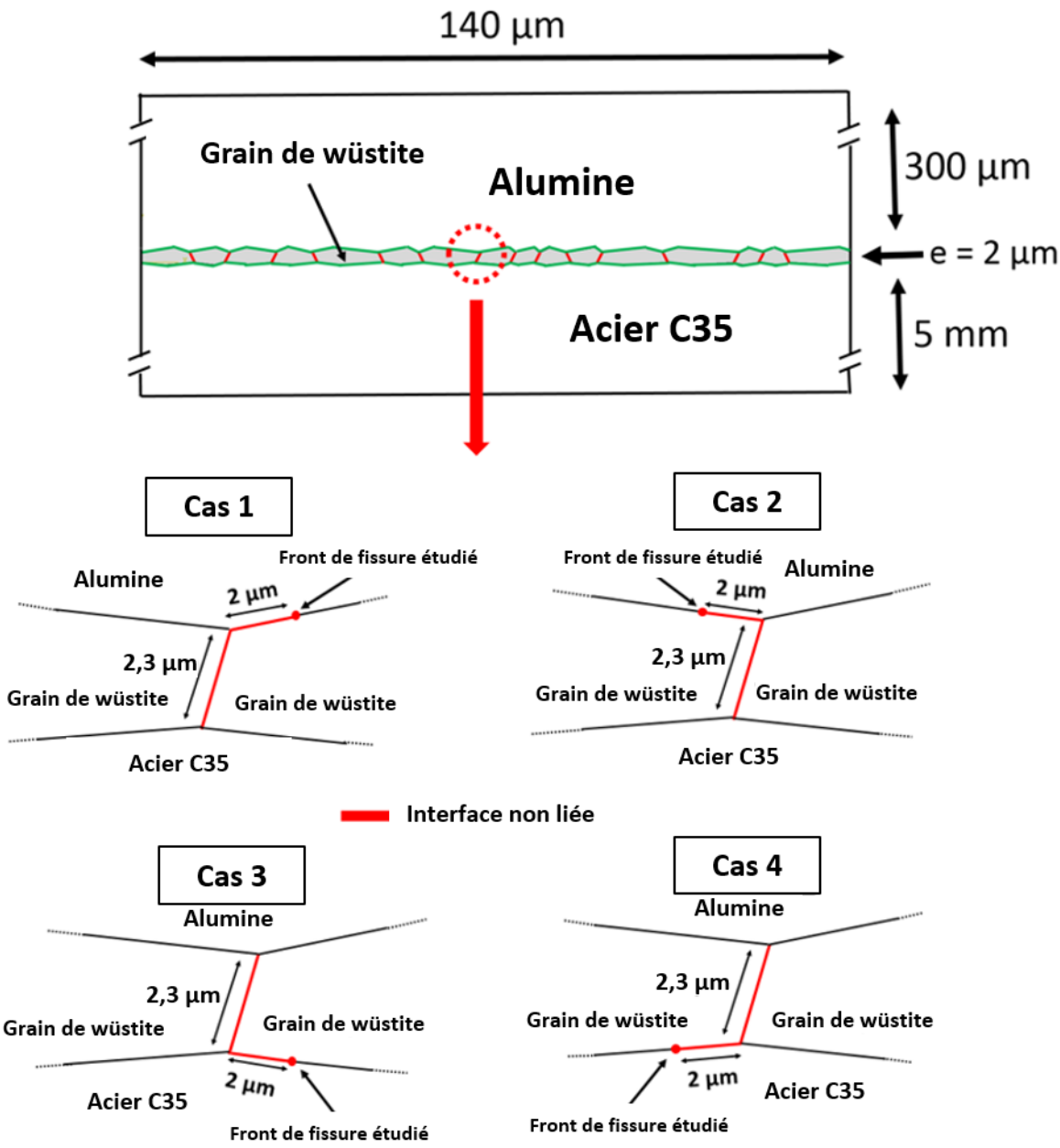


Figure 103 - Les 4 cas de figures possible de microfissures

Les facteurs d'intensité de contrainte sont ensuite calculés sur le fond de fissure de l'interface en question lorsque la contrainte normale au fond de fissure atteint la valeur de 82 MPa en test de traction.

Pour une fissure interfaciale entre deux matériaux isotropes dissemblables, KI et KII ne sont pas les facteurs d'intensité de contrainte en modes I (contrainte de traction normale au plan de fissure) et II (contrainte de cisaillement agissant parallèlement au plan de la fissure et perpendiculaire au front de fissure) purs. Ce sont simplement les parties réelles et imaginaires d'un facteur complexe d'intensité de contrainte, dont la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

signification physique peut être comprise à partir des expressions des contraintes au niveau de l'interface selon l'équation (12) [140] :

$$(\sigma_{yy} + i\sigma_{xy})_{\theta=0} = \frac{(K_I + iK_{II})r^{i\varepsilon}}{\sqrt{2\pi r}} \quad (12)$$

où *r* et *θ* sont les coordonnées polaires du point en front de fissure. ε est la constante du bimatériau avec

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} ln \frac{1-\beta}{1+\beta} \quad (13)$$

β étant défini par

$$\beta = \frac{G_1(k_2-1)-G_2(k_1-1)}{G_1(k_2+1)+G_2(k_1+1)} \quad (14)$$

où G_1 et G_2 sont les modules de cisaillement et $k_1$et k_2 les modules de Young des deux matériaux considérés (wüstite et alumine ou bien wüstite et acier) .

La phase angulaire d'un facteur d'intensité des contraintes complexes est définie par Rice comme :

$$\psi_r = tan^{-1}\left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{yy}}\right)_{r=\hat{r}} \quad (15)$$

la longueur de référence $\hat{r}$ étant la distance au front de fissure.

Pour les 4 cas de la Fig. 104, d'après les équations (15) et (12) la phase angulaire est calculée et est comprise entre 1 ° et 3 °; cela correspond à une contribution des contraintes tangentielles comprise entre 0,5% et 3,4% de la contrainte totale. En conséquence, la contribution du mode de fracture II est insignifiante et doit être négligée. On en déduit que le mode de fracture principal est le mode I.

A partir de là les calculs donnent les résultats résumés au Tableau 2. Pour les micro-fissures dont le vecteur directeur a une composante horizontale positive :

- Au niveau de l'interface dépôt d'alumine / wüstite, K_I correspond à 1,27 MPa.m$^{1/2}$ à droite et à 1,18 MPa.m$^{1/2}$ à gauche (tableau 16). Il y a donc une plus grande propension à concentrer les contraintes vers la droite.
- À l'interface wüstite / substrat K_I est de 1,08 MPa.m$^{1/2}$ à droite et de 1,11 MPa.m$^{1/2}$ à gauche (tableau 16). Il y a donc une plus grande propension à concentrer les contraintes vers la gauche.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 16 - Facteurs d'intensité de contrainte et taux de restitution d'énergie des 4 cas de figures

Cas d'étude	**K_I (MPa.m$^{1/2}$)**	**K_{II} (MPa.m$^{1/2}$)**
n°1	1,27	0,08
n°2	1,11	0,05
n°3	1,08	0,03
n°4	1,18	0,03

Sur la base de ces résultats numériques et des emplacements connus à partir desquels les fissures doivent être générées en raison de la concentration de contraintes, une étude cinétique comparative entre les modèles (a) et (b) est réalisée.

Annexe 1.6. Propagation de fissure au cours du test en traction ASTM 633-13

Les Tableaux 17 et 18 présentent les contraintes normales à différents moments du calcul t1 < t2 < t3 < t4 correspondant à des durées croissantes. Les cartographies présentées sont agrandies sur la zone d'intérêt, à savoir les zones interfaciales incluant les grains de wüstite. Deux types de fissures sont considérés :

- les microfissures entre les grains de wüstite, présentes dans les deux modèles (a) et (b).
- la macro-fissure en raison de la surface non liée due à l'impression argentique présente uniquement dans le modèle (b).

Ces deux types de fissures préexistantes sont modélisés par des surfaces protagonistes non liées. Toutes les autres interfaces où les fissures sont susceptibles de se propager sont gérées par le sous-programme "Debond" décrit précédemment. Les nœuds du maillage relient les surfaces du protagoniste. Lorsque le critère de fracture, c'est-à-dire une contrainte normale de 82 MPa, est atteint au niveau du nœud en question, le nœud est divisé et l'interface s'ouvre.

Annexe 1.6.1. Cas du Modèle (a) : hors zone revêtue de peinture d'argent

Aucune fissure ne se propage jusqu'à ce que le déplacement atteigne 0,083 µm et, pour les déplacements inférieurs à cette valeur, l'instant t_1 du Tableau 17 donne à titre

Licence CC BY-NC-ND 3.0

d’exemple l'état des contraintes normales verticales, ces contraintes augmentant avec le déplacement.

Tableau 17 - Cartographie des contraintes normales verticales à différents temps dans une zone sans macro fissure

Temps	Contrainte normale (MPa)	Cartographie des contraintes
t_1	28 13 -5.0	
t_2	45 24 10 -4.0	
t_3	82 62 43 21 10 -2.0	
t_4	82 62 42 21 9.0 -1.0	

Au-delà de 0,083 µm, la contrainte maximale au sommet des microfissures intergranulaires dépasse 82 MPa, ce qui constitue le critère de rupture. Le niveau de contrainte normale verticale minimale est obtenu aux interfaces non liées entre les grains wüstite. Hormis les zones de fissures et les microfissures, la répartition des contraintes normales est plutôt homogène sur de grandes surfaces, comprises entre 13 MPa et 28 MPa.

À l'instant t_2, les microfissures interfaciales commencent à se propager aux interfaces dépôt d’alumine / wüstite et wüstite / substrat. L'orientation des interfaces wüstite / wüstite influence la direction de propagation des fissures. Les contraintes normales maximales ne sont plus exercées sur les vallées formées sur les grains de wüstite

Licence CC BY-NC-ND 3.0

mais correspondent à l'évolution des fissures entre les vallées et les sommets des grains de wüstite.

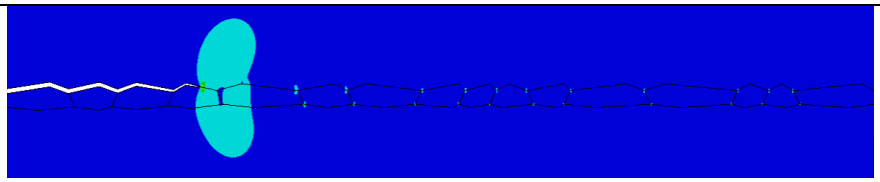
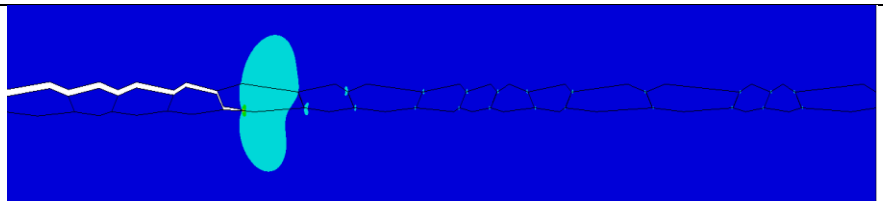
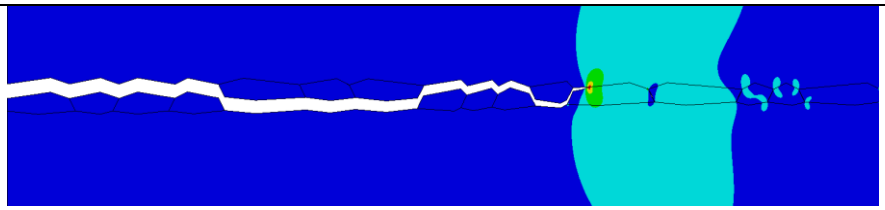
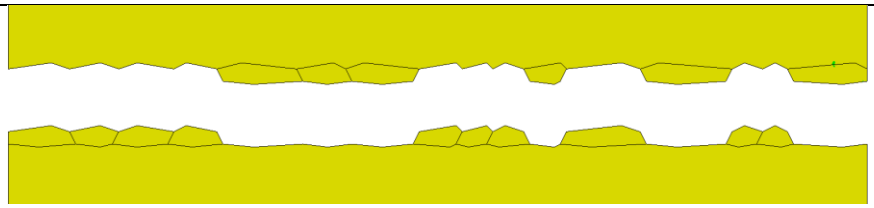
À l'instant t_3, les microfissures continuent de se propager à travers les pics situés le long des interfaces et convergent dans les vallées pour former des fissures plus grandes.

À l'instant t_4, les microfissures continuent leur propagation et convergent pour former des fissures encore plus grandes.

Annexe 1.6.2. Cas du Modèle (b) : zone avec défaut d'argent

Le Tableau 18 rend compte de l'évolution des fissures dans un domaine situé en limite de celui recouvert de peinture d'argent, et il dresse l'état des contraintes normales verticales dans cette zone.

Tableau 18 - Cartographie des contraintes normales à différents temps en limite d'une zone avec macro fissure

Temps	Contrainte normale (MPa)	Cartographie des contraintes
t_1	29 12 -6.0	
t_2	28 10 -7.2	
t_3	76 58 40 22 3.9 -14	
t_4	0.9 0.1	

Licence CC BY-NC-ND 3.0

À l'instant t_1, malgré la présence de microfissures intergranulaires entre les grains de wüstite, le phénomène de concentration de contraintes se produit à l'extrémité de la macro-fissure avec une forme caractéristique de fève. La contrainte à la pointe de la fissure atteint la contrainte critique de 82 MPa lorsque le déplacement imposé atteint la valeur de 0,027 µm. A ce stade, les contraintes conduisent à l'ouverture du nœud à l'interface, les contraintes sont relâchées et concentrées vers le nœud suivant, lequel constitue le nouveau fond de fissure jusqu'à ce que la contrainte critique soit atteinte et que le nœud s'ouvre et ainsi de suite.
A l'instant t_2, la fissure s'est étendue à l'interface wüstite / substrat. La contrainte, en aval et loin de la fissure, est répartie avec homogénéité avec des valeurs faibles (jusqu'à 10 MPa seulement).
A l'instant t_3, la même fissure s'est propagée d'une interface à une autre à travers la surface intergranulaire.
À l'instant t_4, l'ensemble est complètement détaché et les contraintes sont relâchées. Il apparaît que certains grains restent collés à la couche de dépôts tandis que d'autres au substrat.

Annexe 1.7. Discussion

Les calculs numériques sont en excellent accord avec les observations expérimentales qui ont montré qu'après test de traction, la rupture a lieu à plusieurs interfaces, certains grains de wüstite adhérant du côté de l'alumine et d'autres du côté du substrat en acier. La simulation met en évidence le rôle des microfissures présentes entre les grains de wüstite, (ii) la différence de caractéristiques mécaniques des trois couches en présence et (iii) le rôle joué par la forme des grains de wüstite.

Les microfissures préexistantes dans la couche de wüstite, conséquence du processus de préoxydation sous CO_2, influencent la répartition des contraintes. Le modèles (a) (et également le modèle(b)) a montré que la direction des microfissures influe sur les phénomènes de concentration de contraintes et détermine l'interface où la fissure a tendance à se propager.

i) Pour une orientation intergranulaire choisie de manière à ce que la composante horizontale de son vecteur directeur orienté vers le haut

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(orientation positive) il existe 4 possibilités de propagation des fissures comme illustré par les 4 vecteurs $\vec{h}$ de la Fig. 103. Le calcul des facteurs d'intensité de contraintes correspondants montre que les contraintes les plus fortes correspondent aux vecteurs 1 et 3, donc que les fissures interfaciales se propagent de préférence en suivant les directions $\overrightarrow{h_1}$ et $\overrightarrow{h_3}$.

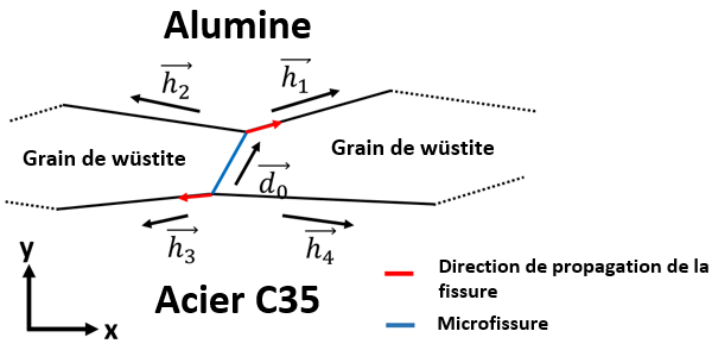


Figure 104 - Schéma d'une configuration de microfissure avec un vecteur directeur de composante horizontal positive

ii) Le raisonnement similaire existe pour un vecteur directeur dont la composante horizontale est négative, les fissures interfaciales se propagent de préférence suivant $\overrightarrow{h_2}$ et $\overrightarrow{h_4}$ (cf. Fig.104).

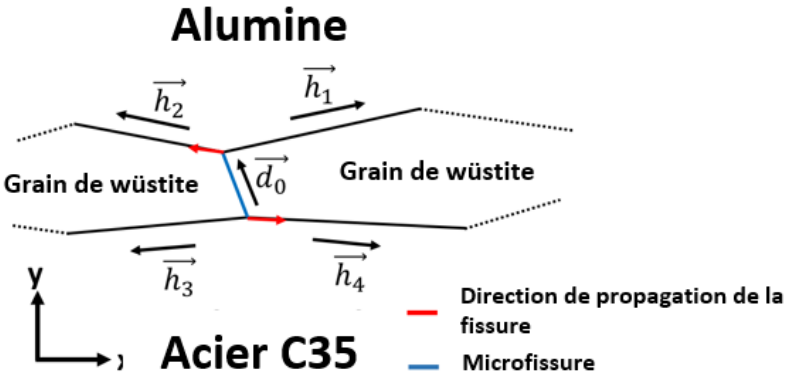


Figure 105 - Schéma d'une configuration de microfissure avec un vecteur directeur de composante horizontal négative

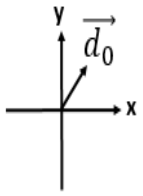
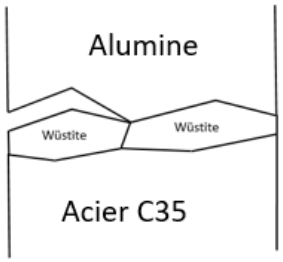
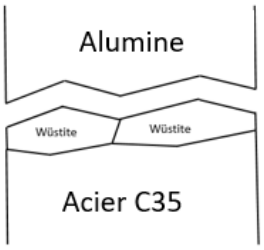
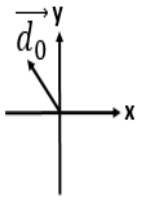
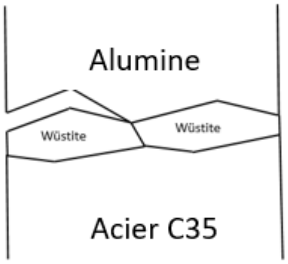
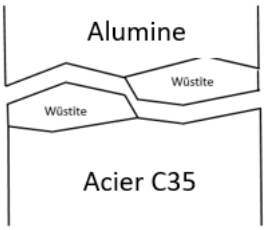
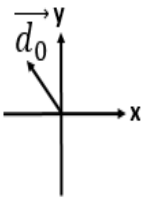
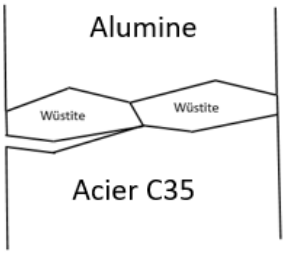
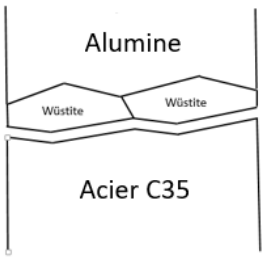
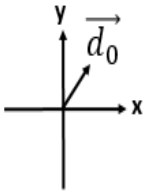
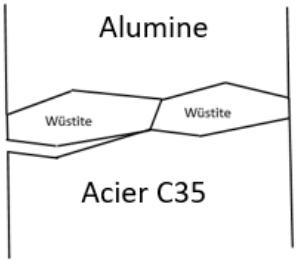
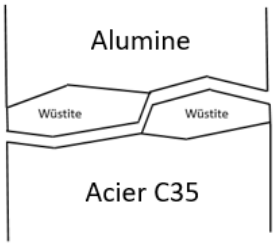
Ainsi, lorsque la fissure qui se propage au niveau de l'interface dépôt d'alumine / couche de wüstite rencontre une microfissure intergranulaire, il existe deux possibilités illustrées au Tableau 19a et b :

1) Si le vecteur directeur $\overrightarrow{d_0}$ de la microfissure a une composante horizontale positive, la fissure continue sa propagation à la même interface (Tableau 5a) ;

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2) Si le vecteur directeur $\overrightarrow{d_0}$ de la microfissure a une composante horizontale négative, la fissure change d'interface et poursuit sa propagation à l'interface wüstite / substrat du grain suivant comme représenté au Tableau 5b.

Tableau 19 - Propagation des fissures selon l'orientation des grains de wüstite

Etude de cas	**Vecteur directeur de la microfissure**	**Etat initial de la fissure**	**Comportement de propagation**	**Observation sur la propagation de la microfissure**
a				Propagation dans la même interface
b				Changement d'interface
c				Propagation dans la même interface
d				Changement d'interface

Lorsque la fissure se propage à l'interface wüstite/substrat et rencontre une microfissure intergranulaire, il existe deux possibilités reprises au Tableau 19c et d :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

1) Si le vecteur directeur $\overrightarrow{d_0}$ de la microfissure a une composante horizontale négative, la fissure continue sa propagation à la même interface (Tableau 19c) ;
2) Si le vecteur directeur $\overrightarrow{d_0}$ de la microfissure a une composante horizontale positive, la fissure change d'interface et poursuit sa propagation à l'interface dépôt d'alumine / wüstite du grain suivant (Tableau 19d).

Il ressort donc du calcul numérique que l'élément clé qui justifie le choix de l'interface de propagation des fissures, lorsque l'assemblage est placé sous tension, c'est la morphologie des grains de wüstite. L'observation expérimentale qui constatait la présence de grains de wüstite accrochés soit côté céramique, soit côté métal n'avait pas permis d'expliquer ce point. En effet, sachant que l'une des deux jonctions wüstite / alumine et wüstite / acier était nécessairement plus solide que l'autre, il semblait logique que la rupture se produisît uniformément du côté de la liaison la plus faible. La simulation a ainsi permis d'éclairer ce point.

Annexe 1.8. Conclusion

Cette étude a servi, en premier lieu, à tester le logiciel ABAQUS. La puissance de cet outil a été clairement mise en évidence, et c'est à partir de ces résultats qu'ont pu être développés les éléments constitutifs des chapitres 4 et 5 de ce travail, consacré à un autre type d'assemblage.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Procédé d'assemblage de l'alumine avec l'alliage Titane-Zirconium-Molybdène : mode d'élaboration, caractérisation et modélisation numérique de la jonction

Cette thèse se propose d'examiner la faisabilité de l'assemblage de pièces massives céramiques et métalliques en mettant à profit l'expérience acquise au laboratoire sur le procédé de préoxydation du substrat métallique, qui a fait ses preuves dans le cas des revêtements plasmas sur aciers et sur le nickel. On trouvera ainsi le positionnement bibliographique de cette étude, puis les raisons qui ont poussé à s'intéresser à l'assemblage TZM / alumine et à choisir le procédé de thermocompression.
Ensuite sont présenté le mode d'élaboration, et tout une partie consacrée à la caractérisation physico-chimique des assemblages obtenus, en faisant une place toute particulière à la simulation numérique des contraintes, aussi bien celles qui subsistent dans l'assemblage après son obtention, que dans celles qui apparaissent en son sein lorsqu'il est soumis à des efforts de traction.
Enfin, il a semblé intéressant de reporter en annexe les éléments essentiels d'une étude numérique de l'assemblage acier C35 / alumine, qui a servi à qualifier la méthode de simulation employée dans ce travail et qui démontre la puissance de cette méthode.

Mots-clés : TZM, Alumine, oxydation, thermocompression, dilatation thermique, test de traction

Joining Process of alumina to the titanium-zirconium-molybdenum alloy: method of elaboration, characterization and numerical modeling of the junction

This thesis aims to examine the feasibility to join massive ceramic and metal parts by the use of the experience acquired in the laboratory on the preoxidation process of the metal substrate, which has been successful in the case of plasma coatings on steels and nickel. We will find the bibliographic positioning of this study, then the reasons that led to interest in the assembly TZM / alumina and to choose the process of thermocompression.
Then, the elaboration method is presented, and followed by a whole part devoted to the physicochemical characterization of the assemblies obtained, giving a particular place to the numerical simulation of the constraints, for those remaining in the assembly after its elaboration, and those appearing within when subjected to tensile stresses.
Finally, it seemed interesting to append to the appendix the essential elements of a numerical study of the C35 / alumina steel assembly, which served to qualify the simulation method used in this work and which demonstrates the power of this method.

Keywords : TZM, Alumina, oxidation, thermocompression, thermal expansion, tensile test