REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université FERHAT ABBAS- SETIF 1

THESE

Institut d'optique et de mécanique de précision

Pour obtenir le diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Présenté par : **BELGHALEM HADJ**

THEME

Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile : cas d'une céramique type alumine

Soutenue le **: 01/10 / 2014** ***devant le*** **Jury :**

Président :	**N. BOUAOUADJA**	**Professeur**	**Université F.A. Sétif 1**
Rapporteur	**M. HAMIDOUCHE**	**Professeur**	**Université F.A. Sétif 1**
Co- Rapporteur	**G. FANTOZZI**	**Professeur émérite**	**INSA Lyon**
Examinateur	**A. BOUZID**	**Professeur**	**Université Bordj Bou Arreridj**
Examinateur	**P. RAYNAUD**	**DR (HDR)**	**INSA Lyon**
Invité	**M. KOLLI**	**MCA**	**Université F.A. Sétif 1**

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Céramiques au laboratoire MATEIS (INSA Lyon) pendant le stage de 18 mois de longue durée.

Au cours de ces travaux, j'ai été encadré par Pr. M. HAMIDOUCHE (Directeur de thèse), G. FANTOZZI (Co-encadreurs) et L. GREMILLARD, Je les adresse mes respectueux remerciements pour leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs conseils et à cette occasion je salue leurs qualités humaines et d'avoir accepté d'encadrer ce travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe du laboratoire des matériaux non métalliques. A monsieur le Professeur BOUAOUADJA qui accepter mon intégration dans son laboratoire et notamment mon encadreur Pr. M. HAMIDOUCHE qui m'a donné l'opportunité de découvrir le domaine de matériaux, un grand merci pour lui pour sa gentillesse, son professionnalisme, son soutien pendant la réalisation de cette thèse. A cette occasion je salue sa qualité humaine.

Je remercie Mr. N. BOUAOUADJA qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'exprime mes profonds remerciements aussi à Mr. A. BOUZID à l'université de Bordj Bou Arreridj, et Mr. M. KOLLI à l'université Farhat abbess Sétif1et Mr. P. RAYNAUD à INSA de Lyon en acceptant de juger ce travail et d'être rapporteurs et membres du jury.

J'adresse mes remerciements également à l'ensemble de l'équipe du laboratoire de MATEIS, notamment le Pr. J. CHEVALIER.

J'exprime mes profonds remerciements à V. GARNIER, SANDRINE et notamment à Monsieur P. RAYNAUD pour son aide scientifique, morale et pour les échanges fructueux concernant le choc thermique.

J'exprime mes profonds remerciements à Jean DENAPE pour son aide et son accueil au sein de son laboratoire à l'école nationale d'ingénieurs de Tarbes.

Je m'adresse aussi mes remerciements à P. Aurélien et L. Lucile pour leurs collaborations, également à Guillaume pour sa gentillesse, sa qualité humaine et son aide pour les expériences SPS.

Je n’oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire de MATEIS (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires), qui m’ont soutenu et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe et qui ont partagé ces 18 mois

Je ne saurais oublier ici tous les techniciens de l’atelier de mécanique (Kader, Frederic et Ilyes) pour leur aide.

Je m'adresse à mes collègues de l’université de Tébessa en particulier notre professeur A. Gahmosse pour ces conseils fructueux concernant la recherche scientifique.

A mes trois fleurs Insaf, Manar, Isra (appelée piment rouge), Ikram (appelée Baraa) qui sont fières de moi et aussi à mon petit bijou Dhya Noureddine espérant qu’ils suivent mon chemin.

A ma femme pour sa patience, son soutien et son courage de prendre la responsabilité de la famille lors du stage à L’INSA.

Enfin, j’exprime à toute ma famille, mes frères Salah, Hakim, Azziz, Zerari et toutes mes sœurs ainsi que leurs enfants qui m’ont toujours encouragé et soutenu. Et je n’oublie pas tous mes amis qui m’ont apporté leur sympathie. Omar, Hakim, Lyes, Abdelazziz, Chawki, Noureddine, Adbelwahab, Hamouda. Farid, Brahim, Ryadh, Faycal, Samir, Lazhar.

Je dédié ce travail à

ma mère

et à la mémoire de mon père

qui m'ont donné le charme de la

vie

« Y'a ceux qui disent et ceux qui font ! »

-TABLE DES MATIERES-

Introduction générale.....01

Partie I: Etude Bibliographique

Chap. 1. Le choc thermique.....04

1. 1 Transfert thermique.....05

1.2 Choc thermique.....06

1.3. Résistance aux chocs thermiques 07

1.3.1. Approche thermoélastique 08

1.3.1.1. Les paramètres du choc thermique 10

1.3.1.1.1. Choc thermique dur 11

1.3.1.1.2. choc thermique doux 11

1.3.2. Approche énergétique 13

- *Bilan thermique* 14

- *Comparaison entre les deux approches*.....18

1.3.3 Approche Locale.....19

1.4. Comportement thermomécanique 20

1.4.1. Comportement Mécanique 20

1.4.1.1. Module de Young 20

1.4.1.2. Contrainte à la rupture 21

1.4.2. Comportements thermiques 22

1.4.2.1. Conductivité thermique 22

1.4.2.2. Dilatation thermique 23

1.5. Les facteurs influençant la résistance aux chocs thermiques.....23

1.5.1. Effet de la taille de grains 24

1.5.2. Dimensions de l'éprouvette 26

1.5.3. Porosité 27

Conclusion 29

Chap. 2. L'alumine micro & nanostructurée ……...…...30

2. Généralités ……..……...…….....31

2.1. Céramique de type oxyde : l'alumine …….....…..31

2.2. Propriétés …….....31

2.3. Applications ……..…….…….....32

2.4. Méthodes d'élaboration de l'alumine ……...……...……...…33

2.4.1. Traitement des poudres céramiques …….....…35

2.4.2. mise en forme ……..……...…..36

2.4.2.1. voie sèche ……...……..….....36

- La compaction …….....38

2.4.2.2. voie humide ……..……...…....…..*40*

- Le pH du mélange……..……..……40

2.4.3. Traitement thermique ……..…….....41

2.4.3.1 Déliantage ……..……....….43

2.4.3.2 Frittage ……..…..43

2.4.3.2.1 Frittage conventionnel et non conventionnel…….……...45

2.4.3.2.2 Frittage Flash ……..……..….....48

- La Technique SPS ……..……....……..…....49

Conclusion ……...….....54

Partie II: Expérimentale

Chap.3. Elaboration ……. ……..…….55

3.1. ***Préparation***……...56

3.1.1 Alumine (Al_2O_3) …….....56

3.1.2. Coulage en barbotine ……..…….56

3.1.3. Essai de séchage ……..…61

3.2. ***Conditions d'élaboration*** ……..…..……63

3.2.1. Déliantage …….....63

3.2.2. Frittage…….....64

3.2.2.1. Frittage naturel ……..….....64

3.2.2.2. Frittage Flash « Spark Plasma Sintering (SPS) »..……..…….67

Conclusion……..…..…….69

Chap.4. Caractérisation des échantillons……...……...70

4.1. **Microstructure et densité (MEB)**……..……...….. 70

4.1.1 Microstructure ……..71

4.1.2. Mesure de la densité ……79

4.2. **Essais mécaniques**……81

4.2.1. Module de Young ……...……..…81

4.2.2. La ténacité K1c……..…...…83

4.2.3. Evolution de la contrainte à la rupture ……88

Conclusion…….....……..... 91

Chap.5. Comportement au choc thermique…….....92

5.1. **Dispositif expérimental** ……....…….…….....93

5.2. **Description de l'appareillage** ……..93

5.2.1. Partie mécanique ……...……...94

5.2.2. Partie informatique ……95

5.3. **Méthodes de détection de fissures** ……..…..96

5.4. **Préparation des échantillons** ……..97

5.5. **Caractérisation de la dégradation** ……..…..…...…..98

5.5.1 Ecart critique de température……..……...….98

- *Emission acoustique* ……..…99

5.5.2. Discussion des résultats de la température critique mesurée et calculée.....101

5.2.2.1 Effet de la taille de grain……..……..…..101

5.2.2.2 Effet de la contrainte de la rupture……..……....103

5.2.2.3 Effet de la porosité……..……..…….105

5.2.2.4 Etude du premier paramètre du choc thermique R1……...106

5.2.2.5 Relation avec la ténacité……...107

- *Relation avec la ténacité*……..…..107

Conclusion…….....109

Conclusion Générale et Perspectives……..…...…..110

Références Bibliographiques……..…..112

NOMENCLATURE

Symbole	Signification	Unités
β	nombre de Biot	-
K	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
S	surface de corps	m^2
h	coefficient d'échange superficiel de chaleur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
σ	contrainte thermique	Pa
E	module d'Young	Pa
α	coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
ν	coefficient de Poisson	-
Ψ	coefficient de réduction de contrainte	-
ΔT_c	température critique	°C
R	premier paramètre du choc thermique	K
l	dimension caractéristique	m
R'	deuxième paramètre du choc thermique	Wm^{-1}
γ_s	énergie de surface	$J.m^{-2}$
a_c	taille d'un défaut critique	m
χ	compressibilité	
R''''	quatrième paramètre du choc thermique	m
R'''	troisième paramètre du choc thermique	Pa^{-1}
C_p	capacité calorifique à pression constante	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
t	temps	s
ρ	densité de matériau	g/cm^3
V	vitesse de porteur thermique	
V_{fp}	fraction de volume de porosité	-
b	constante	-
m	masse	g
d_h	densité hydrostatique	g/cm3
L , l	distance entre appuis int. et ext.	mm
B,H	largeur, épaisseur de l'échantillon	mm
P_{max}	charge maximale	N
Y	coefficient de forme	-
K1c	coefficient d'intensité de contrainte critique en mode 1	$MPa.m^{1/2}$
C	longueur de la fissure à partir du centre de l'empreinte	m
a	profondeur de l'indentation	m
σ_R	contrainte de rupture	Mpa

Introduction Générale

Dans les dernières décennies, l'utilisation des céramiques techniques a été remarquable. Elles possèdent par rapport aux métaux et alliages des avantages incontestables grâce à leurs caractéristiques. Plusieurs auteurs ont cherché à définir ce qu'était la céramique, deux définitions possibles ont surgi :

- D'après KINGERY (1960) : c'est l'art de la science de fabriquer et d'utiliser des produits composés essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques.

- D'après la British ceramic society (1979) : c'est un matériau solide, de synthèse, qui n'est ni métal ni un produit organique, et qui fait appel souvent à des traitements thermiques pour l'élaboration.

L'étude des céramiques donne un développement de nouveaux matériaux fiables très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Comprendre les mécanismes qui contrôlent aussi bien l'élaboration d'une céramique que son comportement sous sollicitation est une nécessité pour mieux maitriser et optimiser les propriétés des pièces finis. Actuellement les céramiques jouent un rôle très important à cause de leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, thermiques et thermomécaniques.

Parmi ces différents types de céramiques, les céramiques thermomécaniques sont en train de prendre une place grandissante à cause de leur potentiel d'utilisation à des températures supérieures à celle des matériaux courants.

De nombreux efforts ont été déployés par plusieurs chercheurs pour améliorer telle ou telle de ces caractéristiques en fonction d'une application déterminée, par exemple l'amélioration du rendement des machines thermiques en augmentant les températures de fonctionnement ; il fallait donc, des matériaux réfractaires supportant des températures supérieures.

Certaines céramiques peuvent présenter ces propriétés mais elles sont réputées être fragiles, non ductiles, très sensibles aux défauts de petite taille. Globalement, les caractéristiques mécaniques des céramiques peuvent être améliorées par une meilleure maîtrise du procédé d'élaboration, la résistance mécanique étant augmentée par la diminution de la taille du défaut critique.

Actuellement, les études concernant les céramiques sont très développées au niveau mondial, l'évolution des poudres nanométriques joue un rôle dans de nombreux secteurs de recherche notamment l'ingénierie des matériaux qui a besoin d'améliorer les caractéristiques mécaniques.

Dans le présent travail, la technique de trempe à l'air a été utilisée pour évaluer les comportements de chocs thermiques de l'alumine élaborée par la voie humide (frittage naturel) et la voie sèche frittage flash -Spark Plasma Sintering- (SPS) sous différentes conditions.

La finalité de l'étude est de comprendre l'influence de la porosité et de la taille de grains sur la résistance au choc thermique des alumines micro et nano-structurés et de comparer les résultats (propriètés mécaniques) trouvés avec les deux procédés d'élaboration (voies sèche et humide), également les deux techniques de frittage (naturel et SPS) et l' analyse des microstructures des différents échantillons à travers l'étude de l'effet de la taille de grains.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. **L**e premier présente une étude bibliographique détaillée sur les différentes approches thermoélastique et énergétique qui traitent le choc thermique et les facteurs influençant la résistance aux chocs thermiques des alumines nano-structurées.

Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différentes méthodes (voies humide et sèche) d'élaboration des céramiques ainsi que les étapes de préparation (dispersion des poudres, mise en forme et frittage) de l'alumine. L'intérêt et la description des différentes techniques expérimentales communément utilisées dans notre travail seront détaillés dans le deuxième chapitre. Soulignons en particulier la technique de frittage SPS

Le troisième chapitre traite la partie expérimentale, nous présenterons une méthode d'élaboration des grands échantillons (prismatiques et disques) par les deux voies en se basant sur la phase de séchage et nous proposons par la suite un cycle de séchage pour les grandes dimensions. Des échantillons de différentes porosités ont été également élaborés.

Le quatrième chapitre traite des essais mécaniques. Les faciès de rupture, les microstructures des échantillons (frittage naturel et SPS) ont été examinés au MEB et analysés. Une discussion des résultats obtenus des caractéristiques (ténacité, module de Young, porosité et évolution de la contrainte à la rupture) a été également faite.

Le cinquième chapitre est destiné au choc thermique. Nous présentons le dispositif de l'essai de choc thermique, On a déterminé la température critique des échantillons indentés au milieu de la face polie, en se basant sur l'émission acoustique. Une analyse des caractéristiques des matériaux en fonction de la température critique mesurée et calculée à l'aide de la ténacité a été réalisée.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives qui tiennent compte les résultats obtenus.

CHAPITRE 1

Choc Thermique

Résumé :

Dans ce chapitre on a essayé d'évoquer la résistance aux chocs thermiques à travers l'analyse de différentes approches fondamentales gouvernant ce phénomène. L'approche thermoélastique abordée par KINGERY qui **suppose** que le solide est non pré-fissuré. L'analyse énergétique qui est abordée par HASSELMAN qui suppose que le matériau est déjà fissuré et l'approche locale qui se base sur la solution de l'équation de la diffusion de la chaleur et qui considère que le phénomène est transitoire. Vu la dépendance des propriétés thermoélastiques avec la température, le recours aux outils informatiques est inévitable. Les facteurs influençant la résistance aux chocs thermiques (effet de la taille de grains, porosités, dimension de l'éprouvette) ont été également présentés.

1.1 Transfert thermique

Le transfert thermique intervient naturellement entre deux systèmes dés qu'existe entre eux une différence de température. On peut distinguer 3 modes de transfert de chaleur différents : la conduction, la convection et le rayonnement.

Le rayonnement correspond à un transfert d'énergie par émission ou par absorption de radiation électromagnétique, il se produit en l'absence de support de matière, la relation de base (1.1) de transfert est donnée par la loi de STEFAN-BOLTZMANN

$$M^{\circ} = \sigma T^4 \tag{1.1}$$

Où M° est la puissance du rayonnement thermique, σ la constante de Boltzmann

La convection apparaît dans qu'un fluide, liquide ou gaz en particulier dans les échanges thermiques entre paroi et un fluide en mouvement. La relation donnant la densité de flux est donnée par :

$$\psi = h(T_1 - T_2) \tag{1.2}$$

Où h coefficient de convection, T_1 : température de paroi, T_2 : température de fluide

On peut distinguer deux formes de convection : convection libre qualifiée de convection naturelle et convection forcée c-à-dire que le fluide est mis en mouvement par une pompe (moyen de refroidissement), par exemple refroidissement d'une plaque par une soufflerie. La conduction thermique est un mode de transfert thermique provoqué par une différence de température entre deux milieux en contact ou deux régions d'un même milieu et se réalisant sans déplacement de matière. Dans les solides, la conduction thermique est assurée par les électrons libres comme dans les matériaux métalliques et par les vibrations du réseau comme dans les matériaux céramiques. Le cas le plus prépondérant des trois modes cités c'est la conduction. Dans les cas général l'équation de la chaleur dans le cas transitoire (3D) est donné par :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(K_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) = \rho(T) C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$K(T)\frac{\partial T}{\partial n} = h(T_a - T_s) \tag{1.3}$$

h est le coefficient de convection, K la conductivité thermique, ρ la densité du matériau C_p la capacité calorifique à pression constante, T_a la température ambiante, T_s la température de la surface et n la normale de la surface.

Donc, d'après les trois modes de transfert, une variation rapide de température entraînant des modifications importantes dans le gradient thermique est le choc thermique.

1.2 Choc thermique

Un choc thermique est dû aux contraintes thermiques qui interviennent lorsque le matériau est soumis à des différences de température (température initiale T_i, température finale T_f) entre la surface de la pièce et l'intérieur. Il existe deux types de choc : choc descendant et ascendant :

- Le choc est dit descendant si $T_i > T_f$ (choc par refroidissement, c'est à dire que la surface de la pièce est mise en tension, tandis que le cœur dont la température est inférieure à celle de la surface refroidie est mis en compression (exemple, trempe) ;
- Le chocs est dit ascendant si $T_f > T_i$ c'est l'inverse qui se produit.

Un choc thermique est qualifié de dur lorsqu'il est caractérisé par une valeur infinie du nombre de Biot, c -à- d que les échanges de chaleurs induits sont intenses, mais lorsque les échanges de chaleur sont lents, le choc est considéré comme mou. Donc, d'après la valeur du nombre de Biot, on peut juger la nature du choc thermique.

Nombre de Biot

Le coefficient sans dimension qui représente le rapport entre la résistance thermique interne d'un corps (conduction) à sa résistance thermique de surface (convection+ rayonnement) dans la propagation de la chaleur s'appelle nombre de Biot (β)

$$\beta = \frac{\frac{l}{KS}}{\frac{1}{hS}} = \frac{hl}{K} \tag{1.4}$$

S est la surface de corps, **l** la dimension caractéristique de l'échantillon, **K** la conductivité thermique du corps et **h** le coefficient de convection.

Ainsi, on peut définir le nombre de Biot comme le rapport de la résistance thermique en volume à la résistance thermique à l'interface.

$$\beta = \frac{R_v}{R_{\text{int } er}} = \frac{hl}{k} \tag{1.5}$$

Ce nombre représente le rapport de la vitesse de transfert de chaleur à la surface du solide avec celle dans le volume du solide. Au cours de cette sollicitation, des dilatations provoquent l'apparition de contraintes appelées contraintes thermiques, qui se produisent dans les cas suivants : la création d'une contrainte quand on empêche la libre dilatation de la barre (fixée à deux extrémités), soit la microstructure possède des grains d'orientation aléatoire, soit lorsque la structure est polyphasée (matériaux composites) soit lorsque la température varie brutalement et que le gradient de température n'est pas fonction linéaire du corps (une partie se dilate par contre l'autre se rétrécit) ou bien la combinaison de quelques causes.

1. 3 Résistance aux Chocs Thermiques

L'aptitude d'un matériau à subir un choc thermique sans endommagement est la résistance au choc thermique. Les matériaux céramiques sont plus sensibles aux contraintes de traction que de compression, donc, sont très sensibles aux chocs descendant qui sollicitent la surface (riche en défaut) en traction [PEI91].

L'étude des chocs thermiques par refroidissement (le plus critique pour les céramiques) a été abordée. Plusieurs études ont été décrites, pour prédire la résistance aux chocs thermiques des matériaux, trois approches analytiques ont été développées.

- L'approche thermoélastique qui est abordée par Kingery [KIN 55], qui considère que le choc thermique crée une fissuration du solide supposé non pré fissuré lorsque la contrainte thermique devient localement supérieure à la contrainte de rupture du matériau.

- L'approche Energétique qui est abordée par Hasselman [HAS 69], qui établit des critères de propagation de fissures dans un matériau déjà fissuré : l'endommagement résulte alors de l'évolution des défauts préexistants en fonction de la température imposée.

- L'approche locale qui se base sur la solution de l'équation de la diffusion de la chaleur

1 .3.1. Approche Thermoélastique

Cette analyse est abordée par Kingery [KIN 55], elle traite les contraintes apparaissant lors d'un choc thermique d'un matériau parfaitement fragile, isotrope, homogène, continu et le champ de contrainte est bi axial et uniforme. Supposons que le matériau adopte instantanément la température de refroidissement T_f, en tenant compte de la loi de Hooke la contrainte s'écrit :

$$\sigma_{th} = \frac{E\alpha\Delta T}{1-\upsilon} \tag{1.6}$$

Dans le cas général cette relation s'écrit :

$$\sigma_{th} = E\alpha\Delta T f(\nu) \tag{1.7}$$

E est le module d'Young du matériau, α le coefficient de dilatation linéaire, ν le coefficient de Poisson et $f(\nu)$ une fonction du coefficient de Poisson dépendant de la géométrie du solide

Lors d'un choc thermique, les échanges obéissent à des lois continues et les propriétés thermiques ont des valeurs finies. D'après Busawon [BUS87], pour qu'il y'ait une transition de température il faut que les échanges soient assez rapides.

Donc, les valeurs des contraintes calculées auparavant sont supérieures aux contraintes induites par le choc thermique réel. Mais la relation (1.6) est valable uniquement pour le cas idéal c'est à dire que le transfert ce fait dans un court laps de temps ce qui est impossible. Donc il nécessaire pour tenir compte de la rapidité des échanges de chaleur d'introduire un facteur de réduction de contrainte (ψ <1) qui dépend d'un paramètre (β ,t) et qui caractérise la sévérité du choc thermique.

$$\psi = f(\beta, t) \qquad 0 \le \psi \le 1 \tag{1.8}$$

β est le nombre de Biot

Après l'introduction du facteur ψ (nombre sans dimension qui dépend des conditions réelles du choc thermique), la relation (1.6) devient

$$\sigma_{th} = \psi(\beta, t)\frac{E\alpha\Delta T}{(1-\nu)} \tag{1.9}$$

Plusieurs auteurs ont trouvé l'expression du coefficient de réduction ψ pour plusieurs formes (plaques, cylindres….). Dans le cas d'une plaque Glandus [GlA81] propose l'expression de ψ suivante :

$$\psi^{-1} = 1.5 + \frac{3.25}{\beta} - 0.5\exp\left(\frac{-16}{\beta}\right) \tag{I.10}$$

La figure 1.1 représente l'évolution de ψ en fonction du temps pour différentes valeur de β pour un cylindre.

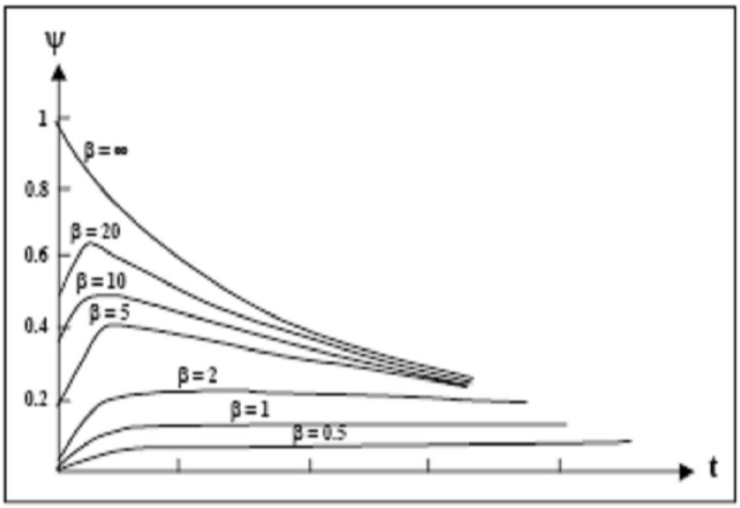


Figure 1.1 : Variation de ψ en fonction du temps et du nombre de Biot [GLA 81]

D'autres auteurs Buessem [BUE55] et Becher [BEC 80] proposent pour un cylindre respectivement les relations suivantes :

$$\psi^{-1} = 1.45 + \frac{4.95}{\beta} - 0.45\exp\left(\frac{-16}{\beta}\right)$$
$$\psi^{-1} = 1.5 + \frac{4.67}{\beta} - 0.5\exp\left(\frac{-51.1}{\beta}\right) \qquad (1.11)$$

Pour une sphère Evans **[EVA75]** propose

$$\psi = \frac{2\beta}{5(\beta+2)} \qquad 0{,}1 \le \beta \le 10$$
$$\psi = 1 - \sqrt{\frac{6}{\pi\beta}} \qquad \beta \ge 10 \qquad (1.12)$$

1.3.1.1. Les paramètre du choc thermique

Ces paramètres sont des indicateurs d'initiation de fissures de différents types de chocs, nous pouvons distinguer à travers le coefficient de réduction de contrainte deux grandes classes de chocs thermiques, choc thermique dur et choc thermique mou.

1.3.1.1.1. Choc thermique dur

Choc thermique dur (β grand, $\psi \approx 1$), c'est à dire un coefficient d'échange superficiel élevé ou un échantillon de taille importante et une faible conductivité thermique , la convection forcée (les jets d'air) ou la trempe à l'eau sont considérés comme des chocs durs.

Lorsque la contrainte thermique localement atteint celui de la contrainte à la rupture $\sigma_{th} = \sigma_R$ alors le matériau se fissure, l'écart de température est appelé écart critique ΔT_c . D'après (1.9)

$$\Delta T_c = \psi^{-1} \frac{(1-\nu)}{E\alpha} \sigma_R = \psi^{-1} R \tag{1.13}$$

Avec $$R = \frac{(1-\nu)}{E\alpha} \sigma_R \tag{1.14}$$

R est le premier paramètre du choc thermique.

Ce paramètre appelé paramètre de résistance à la fissuration par choc thermique, correspond à la variation de température que peut supporter le matériau sans dommage, c'est le cas du choc sévère.

D'après ce premier paramètre, un matériau résiste bien aux chocs thermiques sévères, si le coefficient de dilatation est faible, le module de Young est faible et une grande résistance à la rupture en tension de la surface.

1.3.1.1.2. Choc thermique doux

Un choc thermique mou (β petit), correspond à une valeur faible du coefficient de réduction de contrainte. Le choc thermique à l'air est généralement considéré comme mou.

Peigne [PEI91] mentionne que pour une plaque infinie ψ doit être proportionnel à β

$$\frac{1}{\psi} = \frac{3.5}{\beta} \tag{1.15}$$

En général $\psi^{-1} \approx \beta^{-1}$

D'où la variation de température critique $\Delta T_C = \psi^{-1} R = \frac{K}{hl} R$ (1.16)

avec $R' = KR$

R' est le deuxième paramètre du choc thermique, qui fait intervenir la conductivité thermique. Ce paramètre est indicateur d'initiation de fissure dans le cas du choc mou.

D'après (1.16) ΔT est considéré comme une fonction de l.h et la conductivité (K) qui dépend de la température, son évolution est illustrée (figure 1.2).

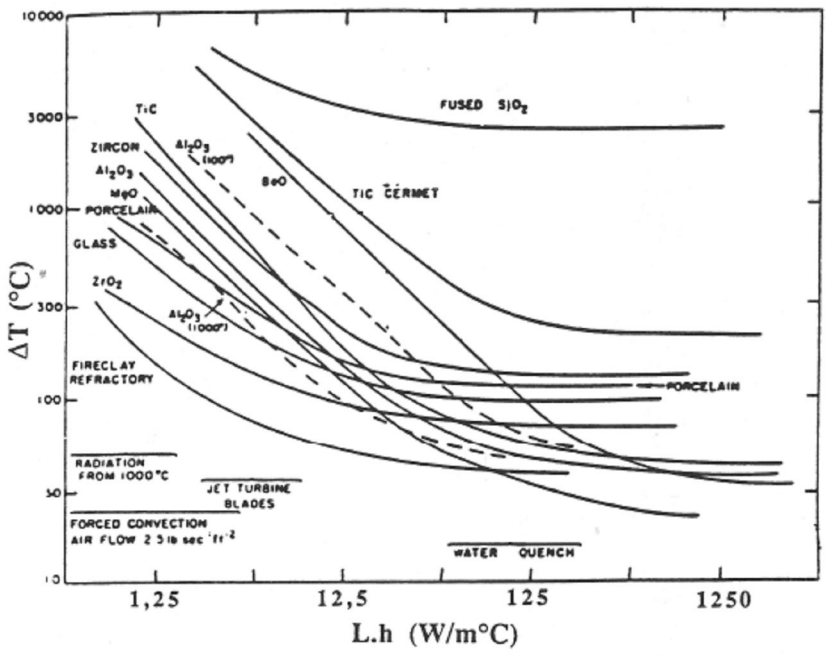


Figure 1.2 : Evolution de ΔT avec le produit l. h [KIN55]

La théorie thermoélastique traite des deux paramètres (R , R') et elle permet de hiérarchiser les matériaux en fonction de leur aptitude à s'opposer à ΔT_c la fissuration macroscopique mais ne permet pas de déterminer finement l'écart critique de température ΔT_c, puisque ψ dépend de (l) qui est mal défini, du coefficient de convection (h) qui est très délicat à mesurer et mal connu et de la conductivité thermique (K) qui est connue avec une bonne précision mais sa variation avec la température impose de choisir une température caractéristique du choc thermique, de plus les résistances R et R' ne décrivent pas efficacement la résistance d'un matériau au choc thermique.

La théorie de Kingery présente un défaut majeur : il on ne tient pas compte de la présence de défauts internes présents dans la plupart des matériaux et de leurs possibilités d'évolution sous l'effet du champ de contraintes thermiques.

Ce problème est remédié par Hasselman (1963-1969), qui propose un modèle simple basé sur l'approche énergétique dont les fissures ont tendance à évoluer vers la configuration qui minimise l'énergie totale du système.

1.3.2. Approche énergétique

La théorie énergétique de Hasselman [HAS69] considère que le matériau est préfissuré à cause de l'existence des défauts initiaux tels que les microfissures de Griffith. Elle s'intéresse à la stabilité de ces défauts en fonction de l'intensité de ΔT .

L'hypothèse de base est que la distance sur laquelle la fissure se propage est directement proportionnelle à l'énergie élastique emmagasinée dans le corps au moment du choc. Cette énergie est supposée se transformer totalement en énergie spécifique de surface γ.

Cette analyse se repose sur quelques hypothèses :

- les défauts sont supposés circulaires, de même tailles et uniformes en volume (densités volumique N) ,
- le matériau est parfaitement fragile,
- les contraintes mécaniques sont triaxiales (le cas le plus défavorable),
- la propagation est purement radiale,
- pas d'interaction entre les différents défauts.

Bilan Thermique

L'énergie totale [HAS69] se décompose en une énergie de déformation et une énergie de surface

$$w_t = w_{el}\,(\text{déformation élastique}) + \mathrm{w_s}\,(\textit{énergie}\,\text{de surface}) \qquad (1.17)$$

L'énergie de surface est donné par

$$\mathrm{W_s} = \quad 2\pi N a^2 \gamma \qquad (1.18)$$

avec : γ , a sont l'énergie superficielle et le rayon des fissures

Pour l'énergie élastique Glandus[GLA81] propose l'expression suivante

$$w_{el} = \frac{9\,E\,(\alpha\Delta T)^2}{2\chi} \qquad (1.19)$$

$$\chi = \frac{E}{3(1-2\upsilon)} \qquad (1.20)$$

χ : compressibilité du matériau

E : module de Young

υ : coefficient de Poisson

α : coefficient de dilatation thermique

ΔT: écart de température appliqué

Pour la compressibilité Salganik [SAL73] propose l'expression suivante :

$$\chi = \chi_0 \left[1 + \frac{16(1-\upsilon_0{}^2)Na^3}{9(1-2\upsilon_0)} \right] \qquad (1.21)$$

υ_0 et χ_0 sont respectivement le coefficient de Poisson et la compressibilité du matériau non fissuré

L'énergie totale s'écrit :

$$W_{tot} = \frac{3(\alpha\Delta T)^2 E_0}{2(1-2\upsilon_0)} \left[1 + \frac{16(1-\upsilon_0{}^2)Na^3}{9(1-2\upsilon_0)} \right]^{-1} + 2\pi\gamma Na^2 \qquad (1.22)$$

Si une augmentation du rayon (a) conduit à une diminution de l'énergie potentielle, alors il y aura une propagation de fissure. C'est-à-dire que la propagation des fissures (instabilité) se produit si la quantité $\frac{\partial W_t}{\partial a} \leq 0$. L'écart de température critique est déduit par la condition

$$\frac{\partial W_t}{\partial a} = 0 \qquad (1.23)$$

alors :

$$\Delta T_c = \frac{(1-2\upsilon_0)}{\alpha} \left[\frac{\pi\gamma}{2E(1-2\upsilon_0{}^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{16(1-\upsilon_0{}^2)Na^3}{9(1-2\upsilon_0)} \right] a^{-\frac{1}{2}} \qquad (1.24)$$

D'après la valeur de a on constate deux expressions de ΔT_c

- La fissure est dite de petite taille, si la quantité en fonction de a est négligeable devant 1 et dans ce cas ΔT_c ne dépend pas de la densité de défauts

$$\Delta T_c = \frac{(1-2\upsilon_0)}{\alpha}\left[\frac{\pi\gamma}{2E(1-2\upsilon_0{}^2)}\right]^{\frac{1}{2}} a^{-\frac{1}{2}} \qquad (1.25)$$

- La fissure est dite de grande taille dans le cas contraire c'est à dire que la quantité en fonction de a est supérieure à 1

$$\Delta T_c = \frac{16\,N}{9\,\alpha}\left[\frac{\pi\gamma(1-2\upsilon_0{}^2)}{2E}\right]^{\frac{1}{2}} a^{\frac{5}{2}} \qquad (1.26)$$

Quand la température atteint la température critique, les fissures de petites tailles se propagent de façon dynamique pour atteindre la valeur finale a_f de la droite, par contre les fissures de grandes tailles se propagent de façon quasi statique le long de la courbe en U.

La solution de cette équation pour différentes densités de fissures N est présentée dans la figure 1.3.

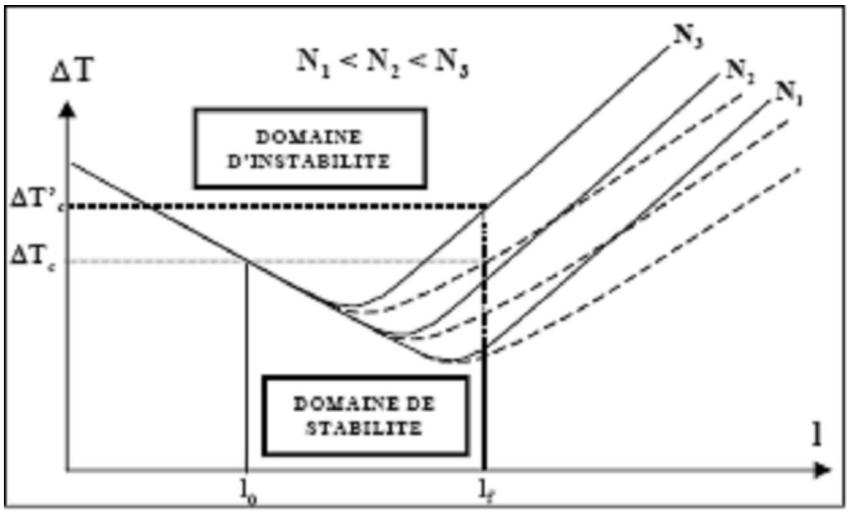


Figure 1.3 : Variation de la température critique ΔT_c en fonction de la longueur a [HAS 69]

Le calcul de la taille finale des fissures après choc thermique conduit à la définition de nombreux paramètres de résistance à l'endommagement, correspondant à des domaines

d'application différents. Il découle de l'écriture de la conservation de l'énergie totale entre l'état initial et final. $w_t(\mathrm{a_i}) = w_t(\mathrm{a_f})$

Cette égalité et l'équation (I.25) mènera à la longueur finale a_f

$$a_f = \left(\frac{3(1-2\upsilon_0)}{8(1-\upsilon_0{}^2)Na_i} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.27}$$

Si on tient compte de la relation de Griffith en état de déformation plane, a_f s'écrit :

$$a_f = \left(\frac{3\sigma_R^2(1-2\upsilon_0)}{4N\pi\gamma E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.28}$$

L'aire traversée par la fissure se propageant $S = \pi N a_f^2$ l'accroissement de surface de fissure est :

$$\Delta S = \frac{3\sigma_R^2(1-2\upsilon_0)}{4\gamma E_0} \tag{1.29}$$

avec a_i^2 : négligeable

ΔS : est, au coefficient de Poisson près, inversement proportionnel à

$$R'''' = \frac{\gamma E_0}{\sigma_R^2(1-2\upsilon_0)} \tag{1.30}$$

R'''' : appelé le quatrième paramètre de résistance aux chocs thermiques ou le paramètre de résistance à l'endommagement par choc thermique.

Le troisième paramètre est lié au quatrième par l'égalité

$$R''' = \frac{R''''}{\gamma} \tag{1.31}$$

Dans le cas de fissures de grande taille, la résistance à la fissuration par choc thermique est caractérisée par le paramètre Rst . Pour les chocs durs Rst s'écrit :

$$R_{st} = \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha^2 E_0}} \tag{1.32}$$

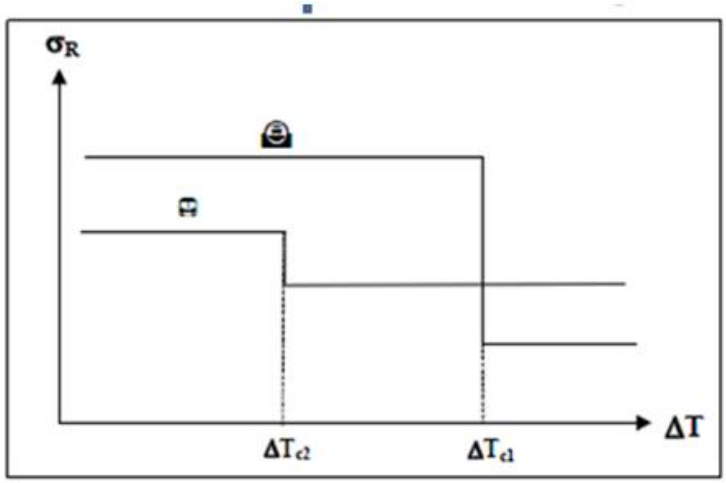
Un autre paramètre de stabilité R'_{st} est déduit du premier en tenant compte de la conductibilité K, et est applicable dans le cas du traitement thermique mou (trempe à l'air par convection naturelle).

$$R'_{st} = \sqrt{\frac{K^2 \gamma}{\alpha^2 E_0}} \tag{1.33}$$

Comparaison entre les deux approches énergétique et thermoélastique

Pour conclure, on peut dire pour avoir un matériau résistant idéalement aux chocs thermiques, il faut qu'il possède à la fois ΔT_c élevé (une bonne résistance à la fissuration) et $\Delta\sigma_R$ faible (endommagement). D'après (1.13) et (1.29) la température critique (ΔT_c) est inversement proportionnelle au quatrième paramètre R''''.

Donc, il est impossible d'avoir un matériau qui résiste à la fois à l'initiation des fissures et l'endommagement. Si on veut une résistance à l'initiation de fissure, le premier paramètre (R) et le deuxième (R') seront utilisés respectivement pour les chocs dur et doux. Mais, si le matériau est destiné à la résistance à l'augmentation de l'endommagement par choc thermique, le troisième paramètre R''' et le quatrième R '''', seront utilisés dans le cas des fissures courtes comme l'illustre la figure 1.4. Les paramètres de stabilité R_{st} et R'_{st} seront utilisés pour les fissures longues.



Deux configurations pour l'évolution de σ_R en fonction de ΔT : matériau résistant à l'amorçage d'une fissuration macroscopique, matériau résistant à l'endommagement

Figure 1.4: Evolution de la contrainte de rupture en fonction de ΔT [GLA84]

1.3.3 Approche Locale

Approche en termes de FIC (facteur d'intensité de contrainte) (Approche Locale - EVANS): une analyse à été développée par Evans et d'autres chercheurs Evans [EVA75] [EVA77] Schneider [SCH 91]$_a$ [SCH 91]$_b$. Cette analyse basée sur le facteur de d'intensité de contrainte (FIC), utilise les concepts fondamentaux de la thermoélasticité et la mécanique de la rupture. Elle permet de tenir compte du caractère transitoire du choc thermique en déterminant à chaque instant Saadaoui [SAA 03] :

- le profil de température ;
- le champ des contraintes qui en résulte ;
- le facteur d'intensité de contraintes (FIC) en fonction de la taille de fissures.

Lorsqu'un choc thermique dur est appliqué à une céramique, cette dernière souffre d'une diminution de résistance mécanique due aux dommages provoqués par le choc thermique et par la suite le processus de fissuration se déclenche.

Lorsqu' un échantillon est exposé subitement à un jet d'air (un milieu de trempe) des gradients de température apparaissent. La cinétique de l'évolution de ces gradients et le retour à l'équilibre vers une température uniforme sont régis par l'équation de la diffusion de la chaleur (1.31) [MIG94].

Cette approche se base sur la solution de l'équation de la chaleur (1.3) dans le cas transitoire (3D).

Malgré l'existence des méthodes analytiques de résolution, la solution réelle du problème transitoire est difficile à obtenir. La solution analytique de l'équation (1.3) est en général inaccessible. On est conduit à chercher une solution approchée par une méthode numérique.

Le phénomène transitoire est complexe, la résolution exige une méthode numérique par éléments finis qui est l'une des mieux adaptées aux problèmes thermoélastiques.

1.4 Comportement thermomécanique

1.4.1 Comportement mécanique

1.4.1.1 Module de Young

Le module de Young des céramiques est très élevé du fait des liaisons atomiques fortes. Pour la mesure de ce dernier, il existe plusieurs méthodes (statique et dynamique), la méthode dynamique qui sera utilisée par la suite est la méthode la plus précise, le module est mesuré par la mesure des fréquences de résonance à l'aide de l'appareil Grindo-Sonic.

La température diminue la rigidité des liaisons atomiques due à l'augmentation de la distance interatomique et l'agitation thermique.

La figure 1.5 représente la variation du module de Young en fonction de la température de quelques matériaux, et notamment de l'alumine. On observe une faible décroissance du module de Young au delà de 1000 °C.

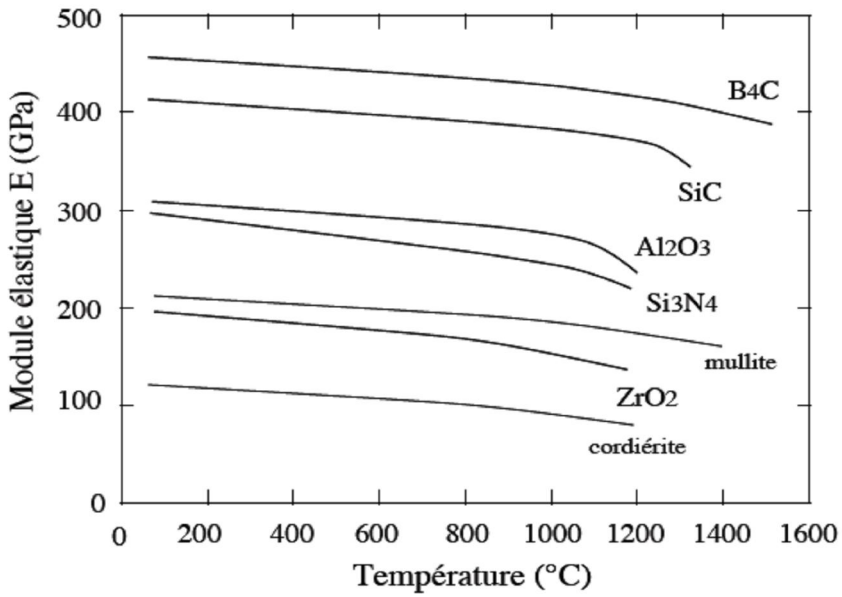


Figure 1.5 : Faible décroissance du module de Young avant 1000C° [DEN96]

1.4.1.2 Contrainte à la rupture

Pour la variation de la contrainte à la rupture en flexion Denape [DEN96] (figure 1.6), *l'alumine* est presque stable jusqu'à une température de T=800 °C, une *décroissance de cette dernière est remarquée dès 800 °C.*

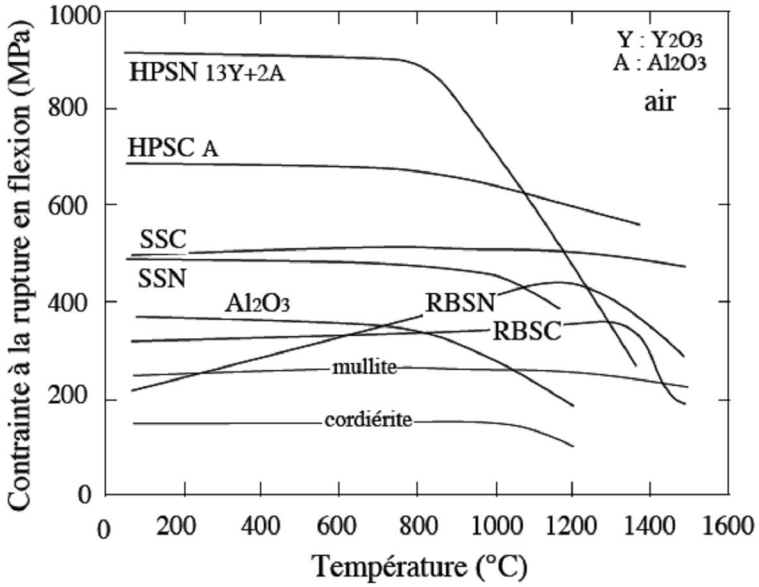


Figure 1.6 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction de la température de différentes céramiques

1.4.2 Comportements thermiques

Les variations des propriétés mécaniques avec la température limiteront l'utilisation des céramiques, soit directement pour ce qui est la conductivité thermique ou la dilatation thermique, soit indirectement comme la variation des paramètres de résistance mécanique avec la température.

Pour qu'un matériau résiste aux chocs thermiques, il faut qu'il possède :

- Une conductivité thermique K élevée (pour supporter les cycles thermiques) **;**
- Un coefficient de dilatation thermique α faible.

1.4.2.1 Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau K est sa propriété de transmettre un flux de chaleur par unité de surface $K \propto C.V.L$

C est la capacité calorifique, V la vitesse des porteurs thermiques (électrons ou phonons) et L le libre parcours moyen.

La figure 1.7, représente l'évolution de la conductivité thermique pour quelques matériaux en fonction de la température.

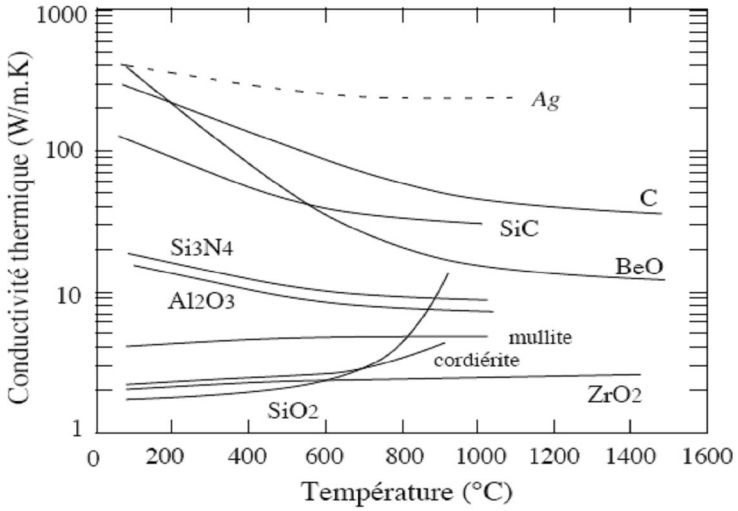


Figure 1.7 : Variation de la conductivité thermique K de différents matériaux en fonction de la température [DEN96]

1.4.2.2 Dilatation thermique

La dilatation thermique α [DEN96] d'un matériau est due à l'amplitude des variations atomiques de la structure qui augmente sous l'effet de la température. Ceci conduit à un allongement Δl des dimensions du matériau, ce coefficient est donné par : $\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}$

La figure 1.8, présente l'évolution de la déformation en fonction de la température. Cette dilatation thermique est plus faible pour les céramiques par rapport aux métaux,

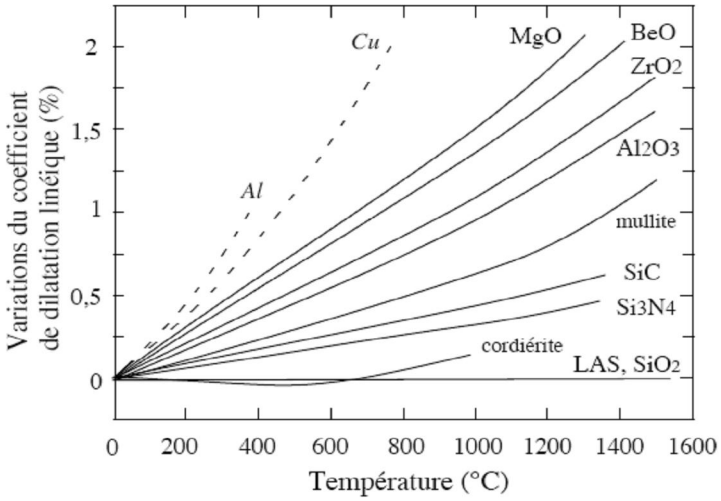


Figure 1.8 : Variation du coefficient de dilatation linéaire α de différents matériaux en fonction de la température

1.5 Les facteurs influençant la résistance aux chocs thermiques

Les facteurs qui influent sur la résistance aux chocs thermiques sont nombreux. On peut citer la taille des grains (fine ou grosse), le volume de l'éprouvette (dimensions géométriques) qui traduit l'influence du coefficient de convection (h) sur les surfaces d'échanges (proportionnel), et la porosité (la forme des pores (sphérique, ovale), le type (ouvert ou fermé), la taille des pores, la distribution de la porosité).

1.5.1 L'effet de la taille de grains

L'influence de la taille des grains sur la résistance aux contraintes thermiques des céramiques se manifeste de façon ambiguë**.** Pour étudier l'effet de taille de grains sur la résistance au choc thermique (calcul des champs de température, de contraintes et du facteur d'intensité de contraintes), il faut étudier l'effet des joints de grains. Donc il revient à faire varier le nombre de joints de grains pour un volume de matière donné : plus les grains sont gros, moins il y aura de joints de grains.

- une température de frittage élevée et / ou un temps de palier élevé favorise le grossissement des grains [CUL 57].

- la variation des dimensions de grains dans les échantillons frittés peut conduire à une modification des fissures et des pores.

- la formulation peut avoir une influence sur la taille des grains : une quantité élevée d'ajout organique dans la poudre laisse, après mise en forme et déliantage, plus de porosité dans le comprimé. Au cours du frittage cette porosité ne peut être comblée que par le grossissement des grains. Ainsi, à densité finale égale, un comprimé qui a été formulé avec beaucoup d'ajouts organiques aura des grains plus gros, comparé à un autre comprimé formulé avec moins d'ajout organique.

- La compression à grande vitesse (CGV) [SOU08] permet l'obtention de comprimés céramiques plus denses et avec une microstructure plus fine sous certaines conditions. La quantité d'ajout organique doit être élevée et les pièces fabriquées doivent être de

préférence volumineuses. Ces avantages sont surtout dus au fait qu'à pression de mise en forme équivalente à celle d'un pressage uniaxial conventionnel, les comprimés CGV crus (non frittés) sont plus denses que leur homologues conventionnels. Il y a donc moins de porosité à combler, donc les grains grossissent moins. Ce résultat est plus marqué lorsque la poudre a plus d'ajouts organiques ; nous pensons que l'échauffement de la poudre, dû aux effets de friction entre les grains au cours de la mise en forme, amoindrit les ajouts organiques ce qui favorise les phénomènes de réarrangements granulaires. D'après You [YOU05] la densification des matériaux est extrêmement importante pour le comportement au choc thermique et mécanique. L'augmentation de la densité améliore la résistance au choc thermique

- la taille des grains de poudre joue un rôle, plus une poudre est fine, plus il y a de points de contacts entre les grains dans un volume donné. La frittabilité est améliorée car il se forme plus de ponts de matière au cours du frittage. Mais si une poudre à petits grains et une poudre à gros grains subissent le même traitement de frittage, la poudre à petits grains frittera mieux et plus vite. La microstructure finale sera donc plus grossière quand la taille des grains augmente. Donc, pour conserver une microstructure fine avec une poudre à petits grains, il est préférable de diminuer la température de frittage et/ou le temps de palier par rapport à ce qui est fait avec une poudre plus grossière [CHA 90] [MUS82].

- Les grains fins peuvent également améliorer les propriétés mécaniques et la résistance au choc thermique [YOU05]. L'intérêt d'une microstructure fine est d'éviter l'initiation des fissures, dans le domaine des chocs thermiques peu sévères. Après un choc thermique la résistance passe d'une propagation dynamique (pour les petits grains, 10 μm) [Gup72], à un comportement quasi statique (pour les gros grains, 85 μm) figure 1.9.

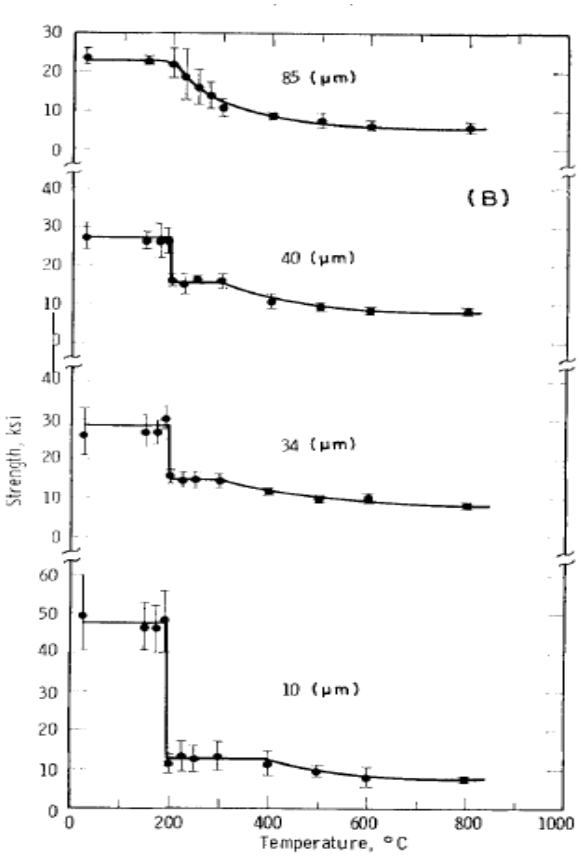


Figure 1.9 : Résistance à la rupture après choc thermique de barreau d'alumine de différentes tailles de grains [GUP 72]

1.5.2 Les dimensions de l'éprouvette

On a vu dans le chapitre 2 que la sévérité de choc thermique est caractérisée par le nombre de Biot (hl/k). Lorsque la dimension l de l'échantillon augmente, le nombre de Biot augmente ce qui va diminuer ΔT_c et engendrer une augmentation de la contrainte à la rupture σ_R. Plus la taille de l'échantillon est importante, plus la probabilité de trouver un défaut de taille critique augmente. Le coefficient de convection h est un paramètre extrinsèque qui dépend des dimensions de l'échantillon et de la température $[BEC80]_a$ ainsi que de l'état de surface. Donc, le recours aux méthodes numériques est indispensable.

1.5.3 La porosité

La porosité est un ensemble de lacunes dans un matériau qui pourrait contenir un fluide (liquide ou gaz). Elle est définie par le rapport du volume du vide et volume total de matériau. La porosité se forme pendant l'étape de frittage, elle est bénéfique pour l'endommagement mais est un facteur néfaste pour la résistance à la fissuration. Son effet sur la rupture des pièces sous chargements thermiques est manifesté aux plusieurs modes.

L'irrégularité de distribution de pores peut mener à un affaiblissement d'une section aléatoire du corps. Bien que la porosité affaiblisse la section et réduit sa force, elle a un effet avantageux sur la résistance à la contrainte thermique car l'évolution de fissures est ralentie (par contre l'augmentation des pores augmente R''''). Les données expérimentales [COB56] montrent que l'augmentation de porosité diminue R et R' (figure 1.10). La résistance à la contrainte thermique de céramiques R' est diminuée plus brusquement avec une modification de porosité, à cause de la diminution de la conductivité thermique [TIS03].

L'explication contradictoire du rôle de la porosité dans la rupture lors d'un choc thermique est due au fait qu'une modification de porosité dans un corps entraîne une modification simultanée de quelques autres paramètres structurels, dimension et configuration de grains, et la forme des pores. C'est pour cette raison que le recours à l'expérimentation reste inévitable.

Il est difficile d'évaluer l'effet seul de la porosité, car les changements dans les transformations et la composition produisent des changements dans la taille des cristaux, la taille des pores et la forme, en plus de la modification de la porosité [COB56]. Mais elle n'a pas d'effet lorsque la taille des pores est petite par rapport à la taille d'échantillon [ROY78].

Les caractéristiques mécaniques, telles que la contrainte à la rupture et le module de Young, dépendent fortement de la structure de pores. D'après des études de Asmani [ASM00] Puchegger [PUC06] la porosité influe sur le module de Young linéairement et légèrement sur le coefficient de Poisson (constant d'après plusieurs auteurs)

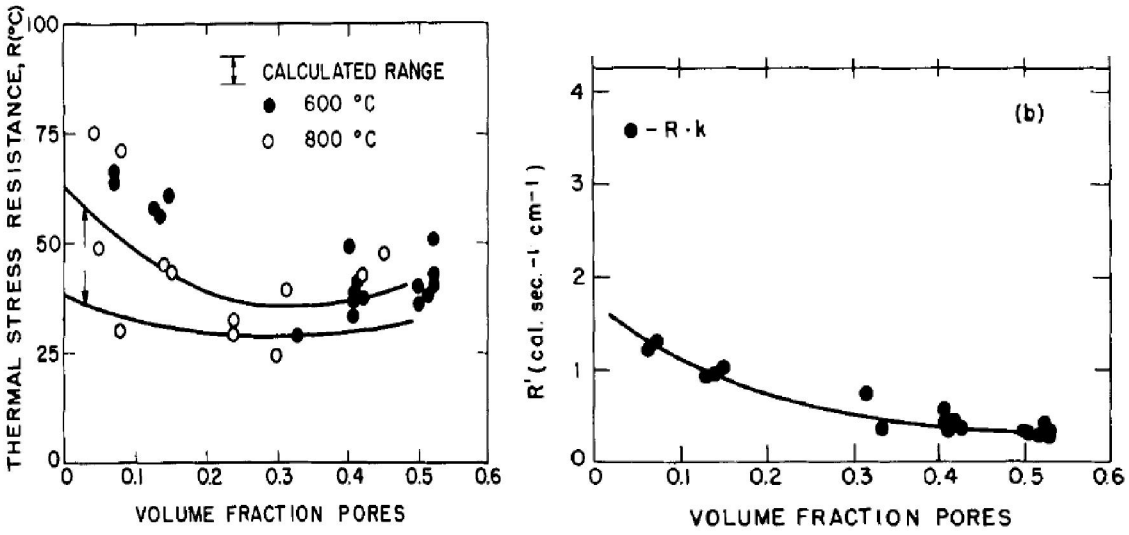


Figure 1.10 : L'effet de la porosité sur R et R' [COB56]

Généralement, la forme la plus utilisée pour décrire l'effet de porosité est donné par You [YOU05]:

$$X = X_O \exp(-b.V_{fp}) \tag{1.34}$$

X est la propriété mécanique, V_{fp} la fraction de volumique de porosité, b une constante empirique et X0 la propriété mécanique à porosité. nulle

On a dit précédemment que la porosité se forme pendant l'étape de frittage, elle est peut être réduite en mélangeant des poudres de différentes granulométries au moment du pressage, les petits grains vont se loger dans les espaces laissés par les plus gros, ce qui augmente le taux de compacité. Des empilements (bimodaux, trimodaux) peuvent ainsi atteindre des densités

relatives de l'ordre 85% à 93%. L'élimination de la porosité est due au rapprochement des centres des sphères après densification ce qui provoque une diminution du volume et aboutit à une augmentation de la densité accompagnée d'une forte diminution de la surface spécifique. Mais il reste une porosité intra granulaire qui résulte de la croissance anormale des grains qui très difficile à éliminer [BER93].

Conclusion

Le premier chapitre a permis d'acquérir les connaissances nécessaires à travers une étude bibliographique de quelques approches de base (énergétique, thermo-élastique et locale) qui traitent la résistance au choc thermique de l'alumine.

Pour conclure, on peut dire que pour avoir un matériau idéalement résistant aux chocs thermiques, il faut qu'il possède à la fois un ΔT_c élevé (une bonne résistance à la fissuration) et un $\Delta\sigma_R$ faible (endommagement). La température critique (ΔT_c) est inversement proportionnelle au quatrième paramètre du choc thermique R''''.

Donc, il est impossible d'avoir un matériau qui résiste à la fois à l'initiation des fissures et deuxième (R') seront utilisés respectivement pour les chocs dur et mou. Mais, si le matériau est destiné à la résistance à l'augmentation de l'endommagement par choc thermique, le troisième R''' et le quatrième paramètre R '''' seront utilisés dans le cas des fissures.



L'alumine micro et nanostructurée

Résumé :

Ce chapitre a pour objectif de donner une vue d'ensemble sur les différentes techniques d'élaboration de céramiques notamment l' alumine (Al_2O_3). Les différentes étapes (préparation des poudres, mise en forme, frittage et étape de contrôle), seront détaillées en précisant chaque fois leur principe de base. Pour la mise en forme nous nous pencherons sur la voie humide (coulage) et la voie sèche qui sont destinés respectivement au frittage naturel et au frittage SPS appelé ''Spark Plasma Sintering ''.

2. Généralités

2.1. Céramique de type oxyde : l'alumine

L'alumine ou oxyde d'aluminium Al_2O_3, est un matériau céramique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. Mais elle est présente dans d'innombrables roches (bayerite, corindon, diaspore, gibbsite). Généralement l'alumine est produite par extraction à partir de la bauxite, suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer.

L'alumine est le premier composé de base pour les céramiques techniques, car c'est un matériau d'excellence pour sa résistance, notamment à chaud (dans une atmosphère appropriée), à différentes sollicitations d'ordre mécanique. Son module d'élasticité est élevé, elle résiste à la plupart des agressions des actifs chimiques (inertie chimique), elle est très dure est la résilience (résistance au choc) est améliorée. Mais sa durée de vie peut être limitée par sa fragilité, cette fragilité étant intrinsèque. Elle résulte de la force des liaisons interatomiques qui limite la mobilité des dislocations.

Ainsi, l'alumine possède trois variétés allotropiques (forme cristalline) :

- α-Al_2O_3, la forme pure obtenue par calcination à température élevée (définit la structure corindon où les oxygènes forment un empilement hexagonal compact avec les ions aluminium logés dans le tiers des sites octaédriques).
- β-Al_2O_3, est le composé Na2O. Al_2O_3.
- γ-Al_2O_3, stable jusqu'à 1000 C et contient des traces d'eau ou d'ions hydroxyle.

2.2. Propriétés

Les principales propriétés de l'alumine α, données par la littérature sont rassemblées dans le tableau 2.1 ci-dessous

Numéro atomique effectif (Z_{eff})	10,2
Masse molaire (g/mol)	101,96
Densité (g/cm^3)	3,98
Nombre d'atomes par unité de volume	$2{,}35 \cdot 10$
Abondance isotopique naturelle (%)	$_8O^{16}$: 99,79 ; $_{13}Al^{27}$: 100
Spin nucléaire	O^{16} : 0 ; Al^{27} : 5/2
Energie de cohésion (eV)	160
Energie de seuil de déplacement (eV)	Al : 20 ± 5 ; O : 65 ± 15
Température de fusion (°C)	2050
Coefficient de dilatation à 25 °C (°C^{-1})	$5 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique (W/m°C)	40 (à 20 °C), 18 (à 300 °C), 4 (à 1200 °C)
Chaleur spécifique (J/kg °C)	750
Indice de réfraction (à 589,3 nm)	1,765
Puissance dispersive (nf-nc)	0,011 ; λ_f=486,1 nm ; λ_c=656,3 nm
Emissivité	< 0,02 à 880 °C ; λ=2,6 à 3,7 µm
Transmission	De 140 à 6000 nm (> 85% dans le visible)
Gap optique (eV)	~ 9,5
Constante diélectrique	~ 10
Tangente d'angle de perte (à 25 °C)	$< 10^{-3}$
Résistance diélectrique à 60 Hz	$4\text{-}5 \cdot 10^6$
Résistivité ($\Omega \cdot$cm)	10^{16} (à 25 °C), 10^{11} (à 300 °C)
Dureté Mohs	9
Dureté Knoop (kg.mm^2)	1600-2200
Module d'élasticité (GPa)	440
Module de rupture (MPa)	440
Module de compression (GPa)	390
Résistance à la compression à 25 °C (GPa)	2
Résistance à la traction à 25 °C (MPa)	190
Résistance à la flexion (MPa)	550-600
Ténacité (MPa.m$^{1/2}$)	3
Coefficient de poisson	0,30

Tableau 2.1 : Les principales propriétés de l'alumine Nicolas [NIC03]

2.3. Applications

Les domaines d'applications de l'alumine sont nombreux et variés [NIC03] [BIZ02]. Citons par exemple :

- L'optique : fenêtre (UV - IR), lentille, prisme, guide d'ondes, cristal de montres, banc laser…
- Les lasers : α-Al_2O_3: Cr et α- Al_2O_3: Ti

- L'électronique : isolant, substrat (semi-conducteur), porte-éléctrode…
- La mécanique : palier, pivot, roulement, buse, guide-fil, capteur de pression, abrasif, polisseur…
- Le génie des procédés : sonde et verrerie pour les milieux corrosifs, gaine de protection, hublot de visée, sonde de température, four (pièces réfractaires), substrat (catalyseurs)..
- La médecine : implant, outil chirurgical, les prothèses totales de hanche. …

2.4. Méthodes d'élaboration de l'alumine

La plupart des poudres sont soumises à une étape de broyage afin de casser les agglomérats. Les techniques de mise en forme qui sont utilisées dans la fabrication de céramique sont multiples. Les méthodes utilisées pour la mise en forme de céramiques massives sont le pressage à sec ou semi humide. Pour le pressage à sec les poudres sont atomisées en granules de 50 à 500 microns (pendant l'étape de préparation) pour faciliter le remplissage des matrices de pressage. Les méthodes de mise en forme par voie humide nécessitent une période de séchage avant l'étape de déliantage. Cette technique se termine par une étape finale appelée frittage. Toutes ces méthodes utilisant les matières premières nécessitent des additifs pour faciliter la mise en suspension, ou de liant et de lubrifiant destinés à faciliter le compactage, ces additifs doivent être éliminés avant l'étape de frittage lors d'une opération appelée déliantage.

L'élaboration de céramiques denses se fait par deux voies, soit la voie sèche ou par la voie humide. La technique d'élaboration peut être décomposée en trois principales étapes (figure 2.1) :

- Traitement des poudres
- Mise en forme
- Traitement thermique

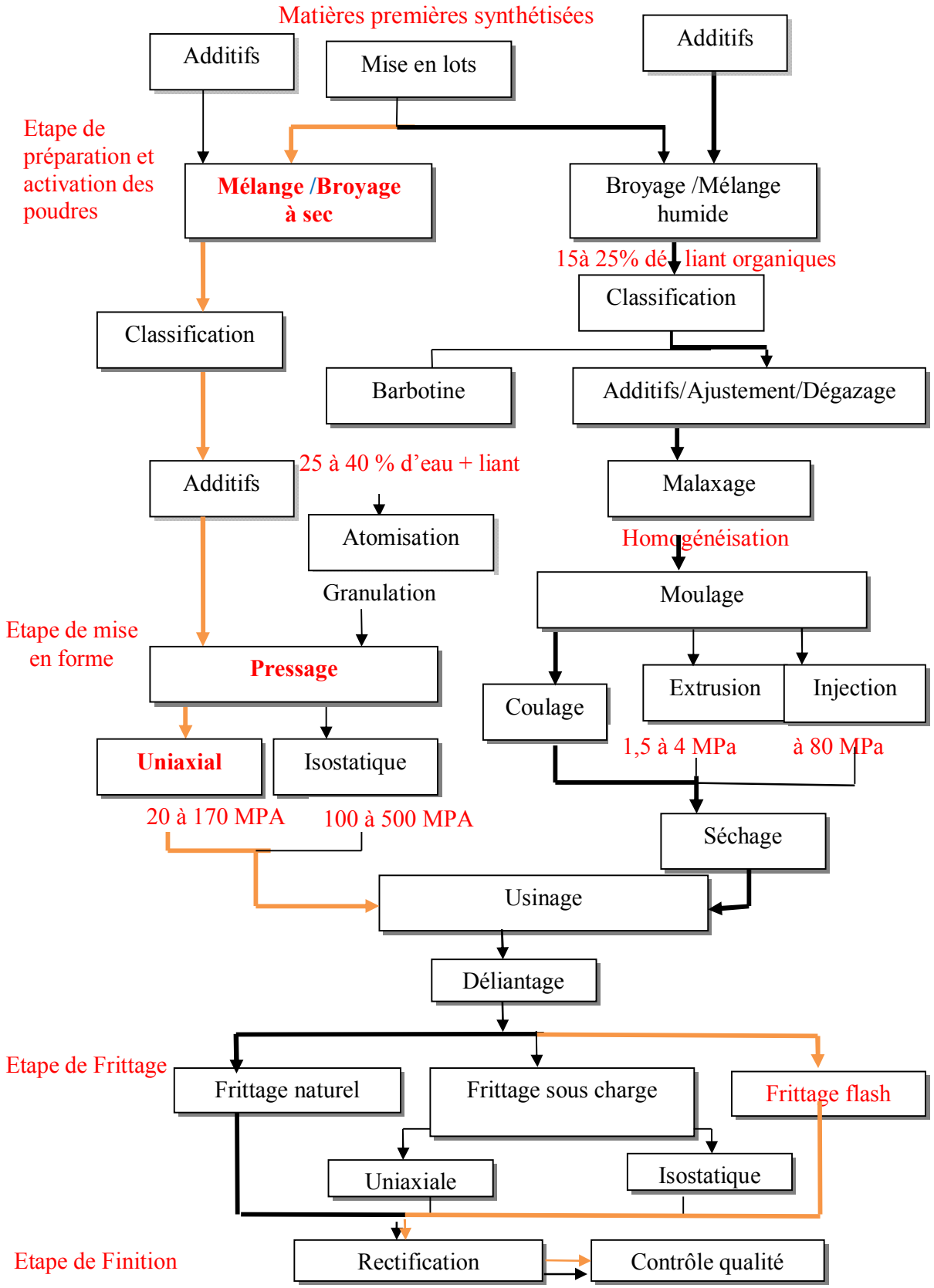


Figure 2.1 : Les étapes principales d'élaboration des céramiques [DEN96]

2.4.1. Traitement des poudres céramiques

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif du traitement est d'obtenir une poudre qui permette d'une part l'obtention d'une structure dense et homogène pendant la mise en forme (empilement, dispersion et rhéologie) et d'autre part qui assure une densification satisfaisante en frittage.

Le broyage et la classification sont deux méthodes couramment utilisées au cours de la transformation des minéraux en poudres. Pour les poudres céramiques de synthèse, la distribution en taille des particules obtenues en fin de réaction correspond rarement aux demandes.

Avant utilisation, les matières premières, minéraux naturels et poudres céramiques synthétiques, nécessitent souvent un broyage afin d'obtenir la distribution en tailles de particules désirée. Cette opération s'apparente au procédé traditionnel, elle consiste à fournir au milieu par agitation une énergie suffisante pour générer une bonne dispersion. Le principe est de conférer à la suspension des contraintes de cisaillement maximales obtenues par des contacts entre les médias de broyage. L'efficacité du broyage semble très liée à la viscosité et donc à l'état de dispersion de la barbotine, un broyage efficace nécessite une barbotine défloculée avec une viscosité faible.

La plupart du temps le broyage se fait par lot dans un broyeur. Il existe de nombreux types d'équipements disponibles [GIL09], mais ils diffèrent en fonction de la taille des particules désirée : des broyeurs (à boulets, billes ou galets) pour des tailles comprises entre 1 et 50 µm, et des broyeurs (vibrants, à impact fluide et attriteurs), pour avoir des particules de taille submicroniques, typiquement entre 0.1 et 1 µm de diamètre.

La technique de broyage la plus utilisée est l'attrition avec des billes d'acier ou d'alumine en milieu aqueux. La durée de cette opération peut varier de 3 à plus de 24 heures

suivant la quantité de poudre à broyée. Ce procédé permet d'obtenir des particules céramiques de taille inférieure à 1µm.

Un mélange de tailles peut être utilisé pour augmenter le nombre de cohésion en gardant quelques grosses billes pour produire d'importantes forces d'impact.

Un inconvénient majeur du broyage des poudres céramiques est la contamination des poudres broyées due à l'usure des corps broyants (billes, paliers). Le matériau utilisé dans la fabrication est donc choisi en fonction des poudres à broyer. Pour notre cas (poudre d'alumine) on a utilisé des billes en alumine de différents diamètres.

2.4.2. La mise en forme

La mise en forme est un thème essentiel dans la fabrication des céramiques (figure 2.1), les propriétés intrinsèques des céramiques, fragilité, dureté et très haut point de fusion, limite l'utilisation des méthodes classiques. Il existe deux concepts principaux de mise en forme de céramiques qui sont [HAU05]:

1 le pressage (d'une poudre sèche)

2 le coulage en barbotine.

2.4.2.1. La voie sèche

Le choix du procédé de la mise en forme [YAN09] [WES06] [LIN01] [SAL10] d'un corps cru de poudre dépend de plusieurs paramètres, la géométrie de la pièce, sa taille, et l'état de surface. La plupart des méthodes de mise en forme mettent en jeu des additifs (souvent organiques) pour faciliter la mise en suspension, ou de liants et lubrifiants pour le compactage.

Ces additifs organiques doivent être éliminés avant frittage, normalement par pyrolyse en chauffant à l'air, cette étape s'appelle déliantage. Les deux étapes, séchage et déliantage, peuvent provoquer des défauts si l'élimination de liquide ou les additifs est trop rapide [GIL09].

La mise en forme d'une poudre fine sèche est à éviter pour plusieurs raisons [ABD97]:

- Des particules fines agissent comme de la poussière qui a une influence néfaste sur le corps humain ;
- Problème des charges électrostatiques (explosion de la poussière) ;
- La fluidité des poudres fines est mauvaise à cause des forces d'adhésion entre les particules qui sont proportionnelles à l'inverse de la taille des particules ;
- Le remplissage est médiocre ;
- La poussière est susceptible de se loger entre matrice et piston et provoquer le grippage et le rayage du moule.

Par contre les poudres grossières sont caractérisées par une bonne fluidité, mais quelques difficultés minimisent la qualité du frittage exemple les agrégats qui sont responsables du ralentissement du frittage.

La poudre fine doit être granulée, mais il est nécessaire qu'elle soit aussi entièrement détruite lors de la compaction pour éviter tout défaut grossier. Donc la seule possibilité qui répond aux conditions nécessaires à une bonne mise en forme et un bon frittage est d'utiliser une poudre granulée.

La compaction :

La compaction est un procédé de mise en forme de poudre ou de matériau granulé enfermé dans un moule rigide ou souple. Les granules contiennent des liants et des plastifiants et généralement sont préparés par la technique d'atomisation.

L'atomisation (''spray drying'') transforme une suspension en matière pulvérulente par vaporisation du liquide dispersif dans un milieu chaud et séchant. La suspension est mélangée avec un flux de gaz à haute vitesse à travers un orifice, puis le mélange est dispersé en un grand nombre de gouttelettes. Ces gouttelettes sont mises au contact d'un gaz chaud (l'air) et prennent rapidement une forme sphérique en raison de leur tension superficielle. La taille des gouttelettes varie entre 25 et 250 μm selon le dispositif utilisé.

Le procédé de séchage par atomisation permet ainsi de préserver de manière homogène la répartition des différentes poudres dans les granules si on a un mélange de poudres**.** L'atomisation est également la méthode principale pour l'ajout des additifs comme un liant.

Les particules denses et quasi sphériques ou les granules de surface lisse et de taille supérieure à 20 microns ont de bonnes propriétés d'écoulement [AGN 92], ce qui est souhaitable pour cette technique. L'existence de 5% de particules inférieures à 20 microns peut perturber l'écoulement. La pression maximale utilisée à la compaction sèche est généralement entre 20 et 100 MPa. Il a été montré qu'une vitesse de chargement plus lente provoque un début de compaction plus rapide. Donc il faut augmenter la charge de compaction avec une vitesse raisonnable. La diminution de la charge doit se faire très lentement pour éviter toute fissuration qui peut être engendrée par des contraintes dues à la pression.

D'après Hue [HUE93], pour avoir une bonne compaction, il est nécessaire d'appliquer une charge minimale de 100 MPa dans le cas de la pression uniaxiale. Des charges supérieures améliorent encore la densité a cru.

Pour augmenter la compaction [SOU08] une nouvelle technique de mise en forme la compaction grande vitesse (CGV) a été utilisée, elle est similaire au pressage uniaxial mais elle consiste à accélérer d'une certaine hauteur un bélier pour un court laps de temps (temps inférieur à la milliseconde), les pièces (50 mm de diamètre) obtenues sont plus compactes et homogènes. Mais cette technique exige un liant pendant sa mise en forme pour éviter le détachement de matière. Une bonne organisation (une bonne compaction) est obtenue avec une quantité d'ajouts organiques importante. Par contre l'ajout d'une molécule de liant freine la compaction en pressage conventionnel.

La compaction isostatique dans une moules étanches est utilisée pour produire des formes en deux ou trois dimensions. Les produits épais peuvent être élaborés en utilisant une combinaison de la compaction dans une matrice métallique et de la pression isostatique.

La matrice est une enveloppe étanche et déformable (caoutchouc) comprimée uniformément par un fluide sous pression. Le pressage isostatique donne de meilleures distributions volumiques des densités (évite les hétérogénéités de compactage dues aux frottements de poudre sur les parois) que le pressage uniaxial. L'intérêt de cette opération est donc :

- d'avoir des éprouvettes en cru assez résistantes (augmentation de la résistance à cru) ;
- d'avoir une meilleure aptitude au frittage ;
- d'obtenir une grande densité frittée et une meilleure résistance mécanique.

La méthode de compactage Violaine [VIO04] utilisée pour former les corps crus d'alumine joue un rôle prépondérant sur leur densité, les corps verts coulés sont non seulement plus

denses mais possèdent aussi une structure d'empilement plus uniforme que celle de corps pressés, la présence d'agglomérats semble retarder leur compactage.

2.4.2.2. La voie humide

Les méthodes de mise en forme par la voie humide [YAN09] [BIM04] [SAR07] [CHE08] nécessitent une période de séchage du mélange obtenu par la poudre et un liquide (barbotine) avant l'étape de frittage.

Généralement, ces méthodes utilisent des additifs pour faciliter la mise en forme de la suspension ou des liants et de lubrifiant pour le démoulage. Ces additifs doivent être éliminés avant l'étape de frittage, afin d'obtenir des matériaux homogènes et plus denses

Parmi les procédés de mise en forme par voie liquide les plus utilisés on trouve le coulage en barbotine (coulage sur moule plâtre, coulage sur moule d'alumine poreux et coulage sous pression), le coulage en bande.

Pour assurer une bonne liaison, il est essentiel d'optimiser :

1. les propriétés rhéologiques du mélange avant la mise en forme et la dispersion des inclusions (le pH du mélange) ;
2. la température de frittage : des particules de faible taille favorisent l'activation des mécanismes responsables du frittage ;
3. la maîtrise de la porosité finale.

2.4.2.2.1. Le pH du mélange

- ***Le potentiel Zêta***

Le potentiel zêta d'une particule correspond à la charge globale que la particule acquiert dans un milieu particulier. Le niveau du potentiel zêta mesuré peut être utilisé pour

évaluer la stabilité à long terme du produit. L'un des plus importants paramètres qui détermine le potentiel zêta est le pH. Le potentiel est positif à pH faible, la suspension est alors considérée comme acide. Il est négatif à haut pH, la suspension est basique. Le point pour lequel la courbe du potentiel zêta passe par zéro est appelé le point isoélectrique (PNC).

Au point isoélectrique, la vitesse de répulsion Vr s'annule, il y a floculation. Inversement, plus le potentiel zêta sera élevé plus Vr sera fort et plus la suspension sera stable. La ligne de limitation entre suspensions stables et instables est généralement fixée à +30 mV ou -30 mV. Les particules avec des potentiels zêta supérieurs à +30 mV ou inférieurs à -30 mV sont normalement considérées comme stables.

Des études de la sédimentation [MIR11] ont été menées pour optimiser les conditions de la dispersion de suspensions. Pour l'alumine, le point isoélectrique est généralement estimé comme étant à pH 9 tableau 2.2. Récemment les études ont démontré avec des nanocristaux d'alumine que son point isoélectrique se situe aux alentours de pH 4-6 [JEA05].Pour la poudre BMA15 le point isoélectrique (IEP) a été trouvé à l'aide d'un Zêta mètre à pH_{ie}= 8,5.

Poudre	SiO_2	ZrO_2	TiO_2 rutile	TiO_2 anatase	Kaolin (bords des grains)	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO_2	MgO
pH	2-3	4-5	4-5	6-7	5-7	6-7	6-9	8,5-9,5	9	12-13

Tableau 2.2 : Valeurs typiques de points isoélectriques de poudres céramiques

2.4.3. Traitement thermique

Lorsque la poudre est compactée et portée à haute température (~ 2/3 de T_f) les phénomènes de diffusion sont favorisés et les particules se soudent entre elles, provoquant une densification de la poudre. La densification complète est rarement atteinte, des porosités résiduelles restent piégées au niveau des joints. La densification des matériaux est

extrêmement importante pour le comportement au choc thermique et résistance mécanique L'augmentation de la densité améliore la résistance au choc thermique [YOU05], mais limite sa résistance à la fissuration.

D'après Nicolas [NIC03] Descemond [DES91], la densification s'accomplit en trois stades (figure 2.2)

- Stade 1 – Stade initial : $0,5<\rho<0,65$

Au début de cette étape, la formation des ponts qui existent pendant la consolidation continue jusqu'à une densité de 0,65. Les grains se réarrangent pour former un empilement dense, mais cette réorganisation reste faible.

- Stade 2 - Stade intermédiaire : $0,65<\rho<0,9$

Cette étape, caractérisée par l'élimination de la porosité ouverte, s'accompagne d'une densification très importante

- Stade 3 – Stade final : $\rho > 0,9$

Cette dernière étape doit conduire à l'élimination de la porosité fermée pour atteindre une densité théorique. Cette densité est difficile à atteindre avec des méthodes conventionnelles, mais peut être obtenue par des procédés non- conventionnels que nous verrons par la suite.

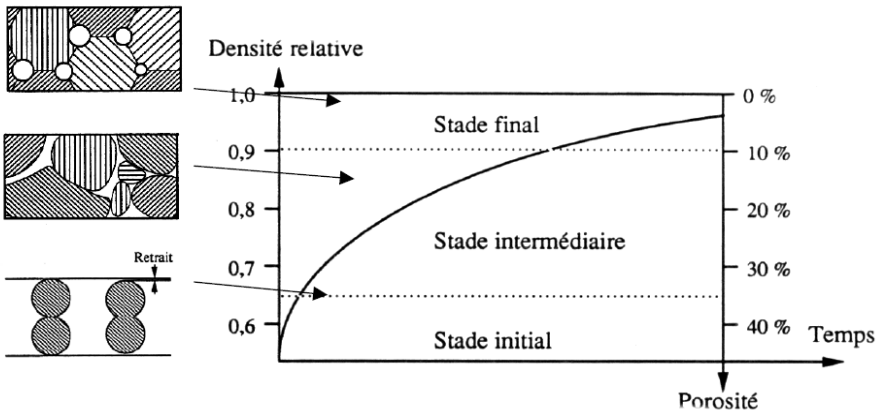


Figure 2.2 : Evolution de la porosité au cours du frittage [DES91

2.4.3.1 Délainage

L'étape de déliantage est très importante pour la densification des poudres, car leur mise en forme exige l'emploi d'additifs organiques (liant, plastifiant et lubrifiant) qui dégradent la qualité du produit. Donc il faut éliminer ces auxiliaires organiques et les agents porogènes avant le début du frittage des particules de poudre.

Bennissson [BEN85] Lange [LAN89] montrent que pour éviter la formation, le développement de défauts et minimiser les résidus carbonés qui ont une influence néfaste sur le processus de frittage et donc les propriétés des poudres, il faut les éliminer y compris les agents porogènes avant la fermeture des pores pour éviter l'emprisonnement de gaz.

Pour les pièces pressées isostatiquement, Wang [WAN92] montre qu'il est utile d'appliquer une température et un temps de calcination plus élevés par rapport à celles compactées en matrice.

D'après Elmorabit [ELM95] Agniel [AGN92] la décomposition thermique reste toujours la plus utilisée, le déliantage se fait dans les fours qui disposent d'un dispositif d'évacuation des gaz, pour éviter toute fissuration des échantillons lors du départ des additifs. La vitesse d'évaporation ou de décomposition des liants doit rester inférieure à la vitesse de diffusion des phases gazeuses, c'est la raison pour laquelle les vitesses de chauffage doivent être faibles [GIL09]. D'après Elmorabit [ELM95], le cycle de température est choisi comme suit : vitesse de monté 15° C /h, température 600° C (température max), durée du palier 2h, descente libre.

2.4.3.2 Le Frittage

D'après Cizeron [CIZ68] ‘‘ Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une

réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré ''

Donc, le frittage permet de transformer le comprimé de poudre (corps crus) en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. Des liaisons chimiques sont formées entre les particules, et les vides entre les particules sont plus ou moins comblés. En même temps il organise la microstructure (taille et forme des grains et taux de la porosité).

Ce procédé de base n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir les ponts qui soudent les particules entre elles. La diffusion atomique au sein des céramiques ne devient suffisamment rapide qu'aux températures supérieures à (0.6, 0.8) T_f (Température de fusion).

En effet, pendant le procédé de frittage, les dégagements gazeux peuvent bloquer le processus de frittage et induire des fissurations du matériau [ABD97]. Donc un système d'évacuation des gaz est nécessaire pour éviter ce phénomène. Donc, le frittage donne la possibilité de connaître les défauts introduits au cours des étapes précédentes (séchage, déliantage), avant de passer à l'étape de la caractérisation, ce qui est constaté pour quelques échantillons notamment ceux qui sont préparés par la voie humide.

Les paramètres importants qui contrôlent le processus de frittage sont [GIL09] :

La température et la vitesse de chauffage, temps de palier, la taille des particules des poudres, la composition des poudres et éventuellement la pression appliquée.

Généralement, on distingue trois types de frittage [SHA89]:

- **phase solide** :
    - les constituants restent à l'état solide tout au long du frittage ;
    - la densification passe par un changement de forme des grains ;

- le transport de matière se produit principalement par diffusion en phase solide et aux joints de grains.

- **phase liquide** :
  - formation d'un liquide visqueux qui remplit complètement les espaces poreux ;
  - la densification se produit principalement par mise en solution ;
  - la reprécipitation du solide, permettant un transport de matière rapide.

- **réactif** :
  - deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage ;
  - la densification se fait par reprécipitation du nouveau composé.

D'un point de vue technique, on distingue plusieurs procédés de frittage :

- Conventionnel Naturel ;
- Non-conventionnels HP, HIP, frittage flash Spark Plasma Sintering SPS).

2.4.3.2.1 Frittages conventionnel et non conventionnels, On distingue :

➢ **Frittage naturel**

Aucune contrainte externe n'est appliquée [ROY98].

- Avantage : simplicité du procédé.
- Inconvénient : nécessite des températures élevées qui peuvent entraîner une croissance granulaire importante pouvant à son tour empêcher l'élimination totale de la porosité.

➢ **Frittage sous charge**

Application d'une charge extérieure pendant le traitement thermique [MOS85] [ROU93].

- Avantage : l'obtention d'une densification tendant vers 100%,
- Inconvénient : exige un dispositif qui supporte les hautes températures de frittage ce qui en fait une technique coûteuse.

Il existe deux types de frittage sous charge :

a) **Pressage à chaud** (HP) : pressage uniaxial en matrice (figure 2.3a). Des densités élevées peuvent être atteintes à plus basses températures, ce qui, combiné avec la pression, prévient d'une croissance granulaire trop importante.

b) **Pressage isostatique à chaud** (HIP) : Des pressions de gaz élevées jusqu'à 200MPa (figure 2.3b) permettent d'éliminer rapidement à basses températures la porosité fermée d'échantillons pré-frittés.

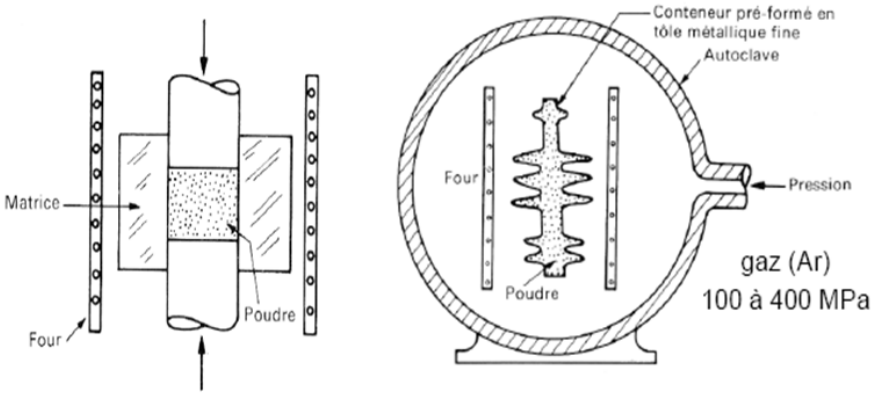


Figure 2.3 : Frittage sous charge figure, a) pressage uniaxial, b) pressage isostatique

En général, le frittage intervient en l'absence de pression extérieure appliquée pendant le traitement (frittage naturel). Les particules se soudent entre elles pour former un matériau poly- cristallin. Les petites particules frittent beaucoup plus vite que les grosses, car la vitesse de densification varie inversement avec la taille de particule. Les poudres à fritter sont généralement très fines (<1µm), et il n'est pas toujours nécessaire qu'elles contiennent les ajouts que réclame le frittage naturel (MgO pour le frittage de Al_2O_3). Le mécanisme de frittage nécessite une diffusion des particules vers les pores pour en causer la fermeture. Un développement progressif de la microstructure pendant le palier de frittage se déroule en trois étapes.

Au début du frittage de l'alumine (figure 2.4), un établissement de liens entre les particules de poudre (ponts, cous) se crée, qui se traduit par des porosités ouvertes et canaux communiquant entre eux, avec un faible retrait (2 à 3 %). A cause d'une importante densification par polygonisation des grains (apparition des joints de grain avec retrait important (10 et 15 %), les pores se ferment petit à petit, s'arrondissent et diminuent en taille, ce qui donne naissance à de petites cavités arrondies (porosité résiduelle). A la fin, la fermeture de la porosité apparait en raison de la coalescence et du grossissement des grains avec un faible retrait (1 à 2 %), mais avec une présence d'un taux de porosité résiduelle.

L'obtention d'un matériau parfaitement dense est la principale difficulté du frittage des céramiques, mais actuellement plusieurs méthodes sont disponibles pour remédier ce problème. En particulier, le frittage flash (SPS), permet une densification à 100%. Ceci est un des thèmes des paragraphes qui suivent.

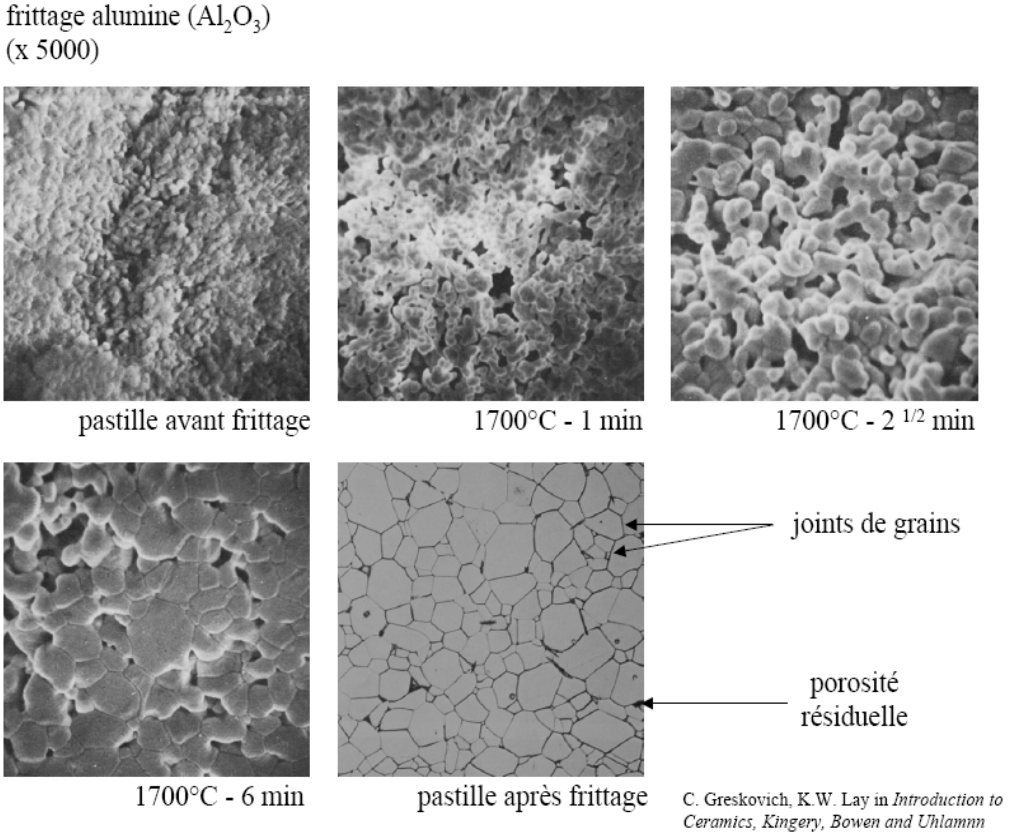


Figure 2.4 : Frittage de l'alumine Al2O3

2.4.3.2.2 Frittage Flash

Malgré la diversification des procédés conventionnels de frittage (pressage à chaud uniaxial, isostatique, micro-ondes…), la densification maximale est difficile à atteindre. Le problème majeur de cette phase est la porosité qui a une influence néfaste sur l'échantillon et le grossissement de la taille de grain. Pour remédier à l'insuffisance de ces méthodes, plusieurs techniques de frittage non conventionnelles ont été développées. Récemment une technique relativement nouvelle et plus performante et connue sous le nom frittage sous champ électrique, qui est définie sous de nombreuses variantes et sous des appellations différentes

- Spark Plasma Sintering (SPS);
- Pulsed Electric Current Sintering (PECS);
- Electric Pulse Assisted Consolidation Electroconsolidation (EPAC);
- Plasma-Assisted Sintering (PAS).

Dans la plupart des études trouvées dans la littérature, il est indiqué que quelle que soit la nature des matériaux, les méthodes de frittage sous champs électrique (SPS, PECS..), sont plus performantes que les méthodes conventionnelles de pressage à chaud. Les techniques dites de frittage flash (SPS, PECS) permettent l'obtention de propriétés exacerbées par rapport aux méthodes classiques [GIL09]. D'après la littérature, différents matériaux ont été compactés par SPS : Alumines [BYU09] [SAL10] [MIR10], composites [MOR09] [ENR05] ; AL2O3/SiC [ZHA93] [TEN07] [NII91] [CHO05] ; AL2O3/ZrO2/SiC [NII94]; AL2O3/ZrO2 [KIM01] etc…

La technique SPS

Le Spark Plasma Sintering, appelé SPS, est une nouvelle technique de frittage qui permet le frittage de poudres à une basse température avec un temps de maintien court [SHE02] [CHA06] [DIB08][DIB10]. Les opérations de frittage ont été effectuées sur une machine FCT HPD21 system GmbH disponible au laboratoire figure 2.5.

L'échantillon est mis dans une matrice en graphite (figure 2.6), une charge uniaxiale est appliquée par deux pistons en graphite. Ce processus n'est pas très différent du processus de pressage à chaud, mais au lieu d'utiliser une source de chauffage externe, un courant pulsé passe à travers deux électrodes et également à travers la matrice et partiellement l'échantillon. Cela implique que la matrice agit comme une source de chauffage, et que l'échantillon est chauffé de l'extérieur et de l'intérieur. On peut atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2200°C et des pressions pouvant aller jusqu'à 100 MPa. Un trou permet à un pyromètre de mesurer la température à la surface de l'échantillon, entouré par une feuille en graphite à l'intérieur de la matrice pour éviter tout contact entre l'échantillon et l'enceinte, et ainsi faciliter le démoulage. L'installation est munie d'un dilatomètre pour l'enregistrement du retrait et la vitesse de retrait.

Une simulation des distributions du courant et de température pour les matériaux conducteurs cuivre et non conducteur Alumine frittés par SPS a été proposé par Anselmi [ANS05]. Il a montré que le courant qui passe à travers les matériaux isolants est faible, c'est-à- dire que l'échantillon est chauffé par la chaleur dégagée par le moule par contre, les matériaux conducteurs sont chauffés par effet joule figure 2.7.



Figure 2.5 : Description du dispositif SPS

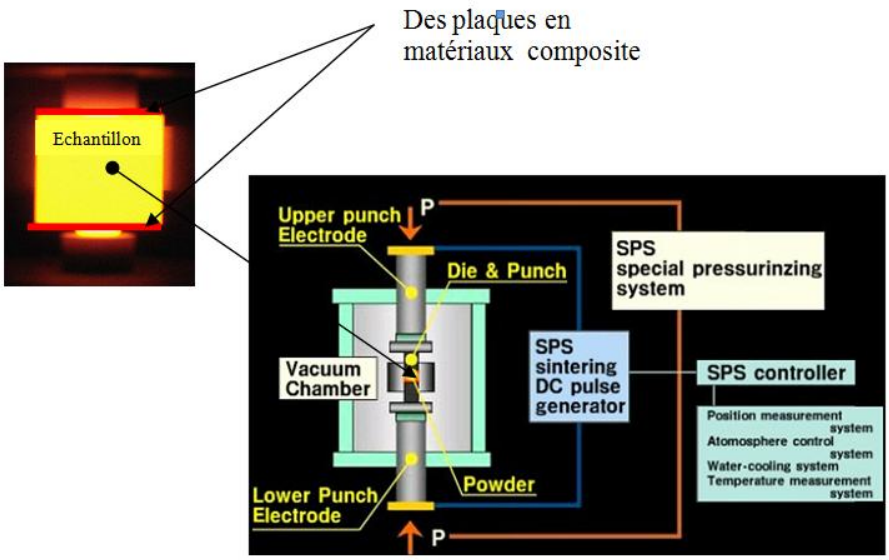


Figure 2.6 : schéma de principe du Spark Plasma Sintering

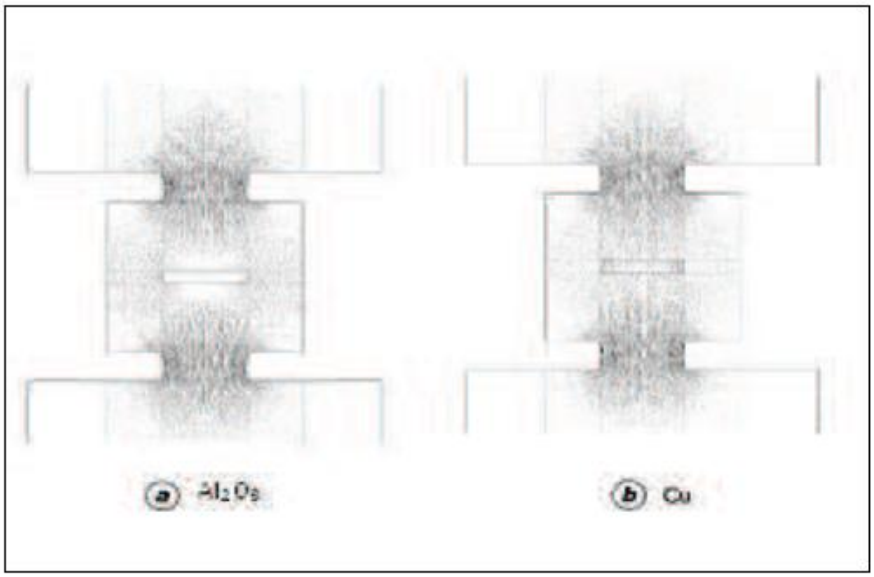


Figure 2.7 : La distribution des lignes de courants pour alumine et cuivre [ANS05]

Quatre facteurs qui contribuent au processus de densification rapide peuvent être distingués :

1. l'usage de chauffage rapide ;
2. transfert rapide de chaleur parce que le moule lui-même agit comme un élément chauffant ;
3. l'application d'une pression mécanique qui dépasse celle utilisée dans le processus de pressage à chaud conventionnel ;
4. l'utilisation du courant continu pulsé.

Les caractéristiques uniques du processus sont les possibilités de l'utilisation de rampes de chauffage très rapide et de très court temps de maintien pour obtenir des échantillons totalement denses réduisant considérablement le grossissement des grains. D'après Shen [SHE02] une alumine a été densifiée à plus de 99% en 3 min pour une

température de 1250°C, sous une pression de 50 MPa et sous une vitesse de montée de 190C°/min (figure 2.8).

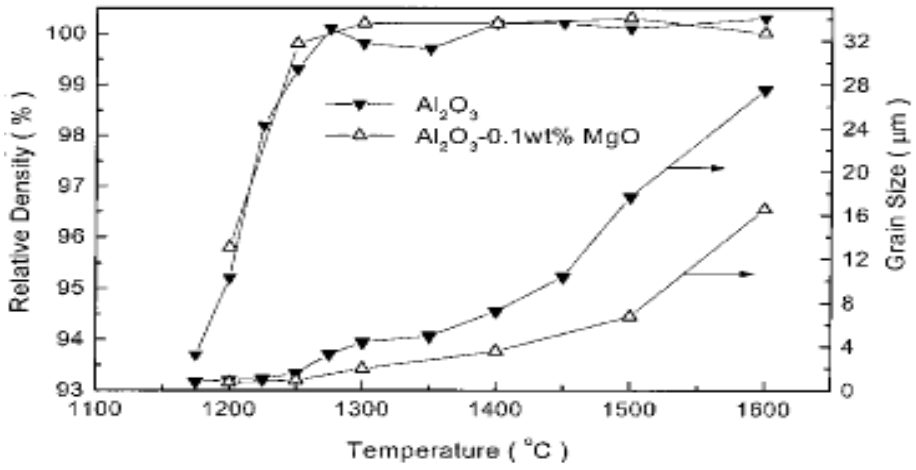


Figure 2.8 : Densité relative et taille de grains en fonction de la température de frittage [SHE02]

Pour la taille de grains, à température élevée, l'augmentation de la vitesse de chauffe diminue la taille de grains [SHE02] (figure 2.9). Par contre Zhou [ZHO04] Murayama [MUR00], trouvent que la taille de grains d'une alumine augmente avec la vitesse de chauffe. D'après [MUR00], cette augmentation est due à la concentration des défauts et la déformation rapide pendant la densification. En plus le courant électrique appliqué pour atteindre la vitesse de chauffe pourrait être l'origine de la déformation des défauts à la surface des particules. Mais Stanciu [STA01] ne voit pas d'effet de la vitesse de chauffe sur la taille de grain a basse température 1100°C.

En revanche la densité finale diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

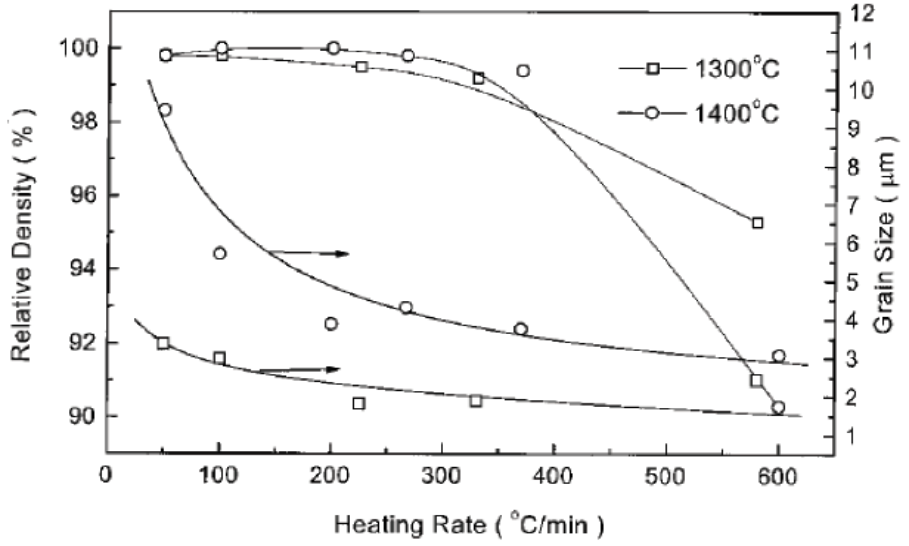


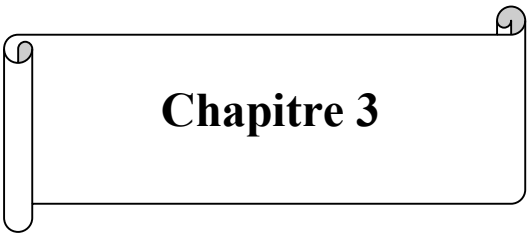
Figure 2.9 : Influence de la vitesse de chauffage sur la densification et la variation de la taille des grains [SHE02]

Dans l'expérience SPS une vitesse élevée de chauffage 200°C/min est utilisée, et le cycle de frittage complet prend moins de 20 minutes [SHE02]. Cela montre que la densification a lieu de manière significative beaucoup plus rapidement (8 fois) dans le SPS que dans le processus de HP. Cela donne aussi la possibilité de contrôler la taille de grains sans l'ajout de dopants, comme la magnésie, qui agit comme un inhibiteur de croissance de grain dans l'alumine en bloquant la migration de joints de grains [BEN90], ou bien le silicium qui gêne la croissance des grains d'alumine à des températures de 1400°C et 1450°C [KEB00].

L'intérêt de cette technique de frittage est en augmentation, et se manifeste par le fait que le nombre de publications traitant de ce sujet a augmenté de façon étonnante au cours des dernières années de 30 articles en 1994 à 450 articles en 2007 [GIL09].

Conclusion

A l'issue de cette étude, nous avons étudié les procédés d'élaboration de céramique par deux voies différentes (humide et sèche). Les différentes étapes d'élaboration sont indispensables pour aboutir à un corps dense et non fissuré, car une barbotine bien broyée, bien dégazée et qui subit un séchage certainement délicat donne un bon résultat au frittage. Deux techniques de frittage ont été présentées et retenues, une technique la plus communément utilisée dans le laboratoire (frittage naturel) et une technique récente (frittage FLASH ou SPS).



Partie II: Expérimentale

Résumé :

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des échantillons par différentes méthodes. Les deux voies, humide et sèche, sont destinées respectivement au frittage naturel et par SPS. La distribution granulométrique a été effectuée avec un granulométre laser (Mastersizer 2000). Une procédure a été mise au point pour le séchage des échantillons de grandes dimensions en contrôlant le pH au cours du temps. Une étude dilatométrique, pour déterminer la température de frittage naturel, a été réalisée. L'élaboration des échantillons par frittage Flash (SPS) a été effectuée en faisant varier les paramètres suivants : température, temps de palier et pression exercée. Les faciès de rupture des échantillons préparés soit par frittage naturel ou SPS ont été examinés aux MEB.

3.1. Préparation

3.1.1 Alumine (α-Al_2O_3)

L'alumine (Baikalox-BMA15, Baikowski, France), avec une pureté de 99.99 % ayant une taille moyenne de 150 nm, a été choisie pour étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la densification et la microstructure, ainsi que sur la résistance aux chocs thermiques. Les caractéristiques données par le fournisseur sont présentées dans le tableau 3.1.

	Caractéristiques fournies par Baikowski
Taille des particules (nm)	150
Surface spécifique BET (m^2/g)	13,9
D10	0,14
D50	0,17
D90	0,22
Impuretés (ppm)	
N*a*	8,6
K	32
Fe	4,4
Si	6,3
Ca	1,7

Tableau 3.1: Caractéristiques de la poudre BMA15

3.1.2. Coulage en barbotine

Une quantité de 50 g de poudre BMA15 est dispersée dans 50 g d'eau de façon à former une barbotine. La dispersion des céramiques de type oxyde dans l'eau a été choisie par plusieurs auteurs Pina [PIN99] Harris [HAR01]. Nous avons opté pour le coulage en barbotine afin d'avoir des échantillons hautement densifiés, comme l'ont déjà fait plusieurs auteurs [SEI97] [MA 02].

Pour ajuster le pH, des gouttes d'une solution diluée d'acide chlorhydrique (2 ml de HCl et 18 ml eau distillée) ont été ajoutées à la barbotine pour avoir une solution acide et atteindre ainsi un pH égal à 3. Cette barbotine est broyée en jarre pendant une durée de 24 heures, durée utilisée par plusieurs auteurs pour un taux de matière sèche 50% (TMS 50). Pour éviter la contamination de la poudre, les médias de broyage sont des billes en alumine de différents diamètres. Pendant le broyage, le pH augmente à cause de l'augmentation de la surface spécifique à cause de la diminution du diamètre des grains. Cette diminution se fait généralement aux premières heures de broyage (figure 3.1). L'efficacité du broyage est liée à la viscosité et donc à l'état de la dispersion de la barbotine.

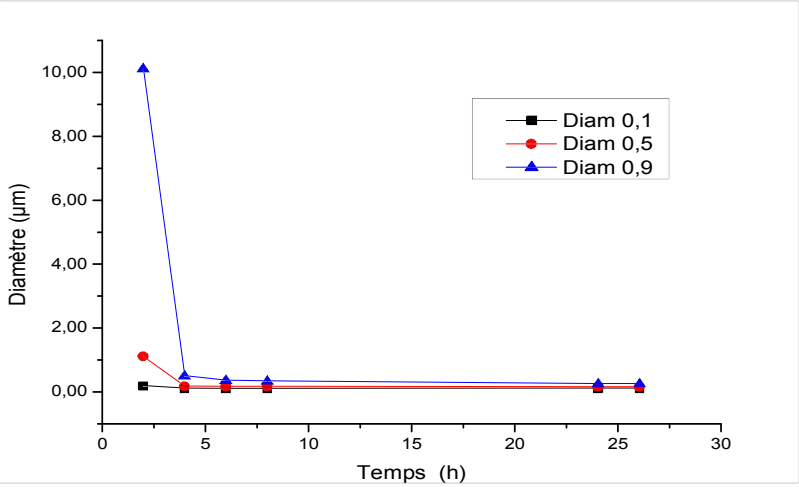


Figure 3.1 : Taille des particules en fonction du temps de broyage

Un broyage efficace se traduit par une barbotine défloculée avec une viscosité faible. Pour étudier l'évolution de la barbotine en fonction du temps, il est nécessaire de contrôler l'état de la dispersion et du pH toutes les 2 heures de broyage [SLI 92].

Il est constaté que le pH de la barbotine diminue au cours du broyage. Cette variation est en corrélation avec l'augmentation de la surface spécifique de la poudre au cours du broyage. Un réajustement du pH a été effectué par l'ajout de gouttes de solution diluée pour stabiliser le pH à 3.08. La valeur du pH après 8 heures de broyage était de 4.65. Un contrôle

de la distribution a été effectué avec un granulomètre laser Mastersizer 2000 (figure 3.2) toutes les 2 heures. Il utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser



Figure 3.2 : Schéma de l'unité optique d'un granulomètre laser

monochrome sur des particules préalablement mises en suspension. La désaglomération correspond à la rupture des liaisons entre les particules formant des agrégats ou des agglomérats [HOO96]. Le contrôle de la taille des grains se fait à différents instants, plusieurs mesures ont été effectuées. Les tailles des grains de la poudre Baiskovski sont : (d (0.10)= 140 nm, d (0.50)= 170 nm, d (0.90)= 220 nm). Il est constaté que la durée de broyage est fonction de la quantité de matière broyée. Nous avons remarqué que le taux de matière sèche de 50% est insuffisant. Par conséquent, nous avons opté pour un TMS de 60% (240g de poudre/ 160g d'eau). Nous avons remarqué que cette barbotine nécessite au moins 40 heures de broyage sous un pH qui ne dépasse pas 5 (figure 3.3).

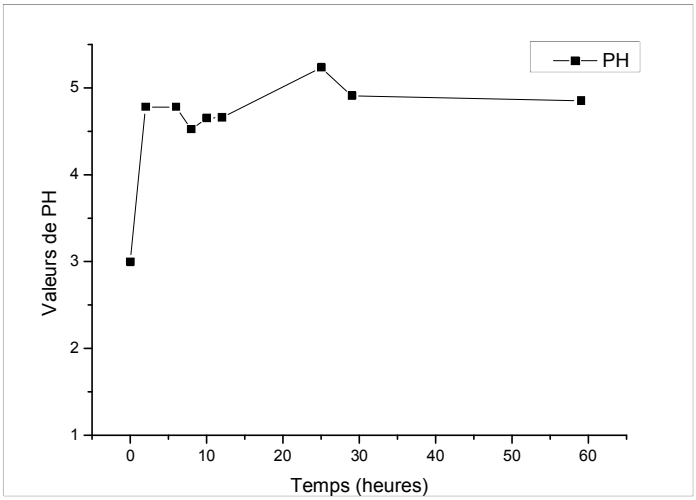


Figure 3.3 : Les valeurs de pH au cours de temps

La répartition granulométrique finale (figure 3.4) est de : d_{10} = 0.118 µm, d_{50} = 0.163 µm, d_{90} = 0.262 µm.

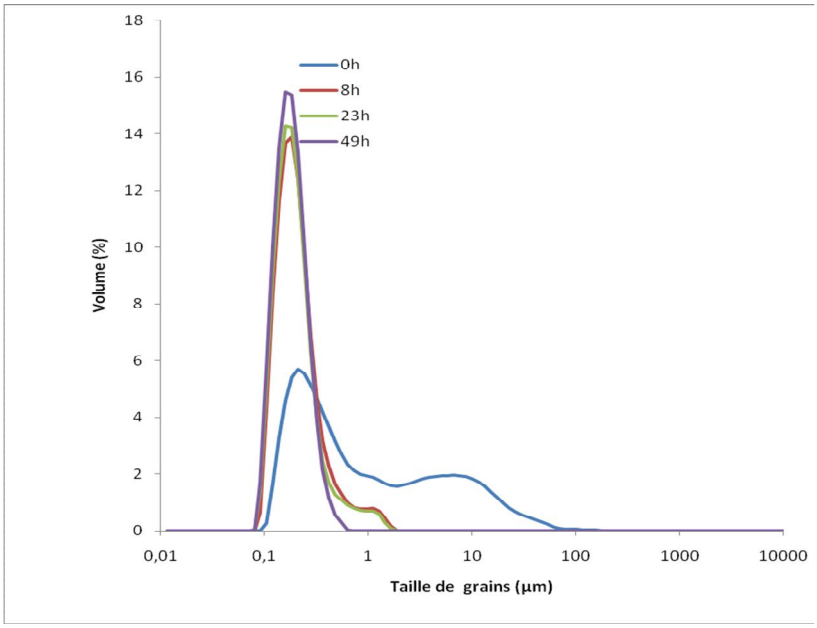


Figure 3.4 : Distribution granulométrique de l'alumine BMA15

Pour réduire les porosités des corps crus, la suspension obtenue après broyage a été dégazée à l'aide d'une pompe à vide pendant 3 à 5 mn pour enlever les bulles d'air. Ensuite La barbotine a été coulée dans des moules en PVC sous forme de barreaux, disques et plaques. Ces moules sont placés sur une plaque en plâtre (un usinage ultérieur est prévu à cause de la contamination). L'utilisation de tels moules a été évoquée par Shiau et al. [SHI98] pour prévenir toute forme de contamination pendant le coulage de leur barbotine d'alumine. Avant le coulage, les bords du moules sont recouverts d'une couche de graisse de silicone qui va permettre un démoulage rapide et sans contraintes, car les pressions sur les bords peuvent endommager l'échantillon. La barbotine perd une partie de son eau et ne peut plus s'écouler. Jusqu'à cette étape, le plus grand inconvénient du procédé concerne les fissures qui persistent au cours du séchage.

L'organigramme suivant résume les étapes suivies dans l'élaboration des échantillons.

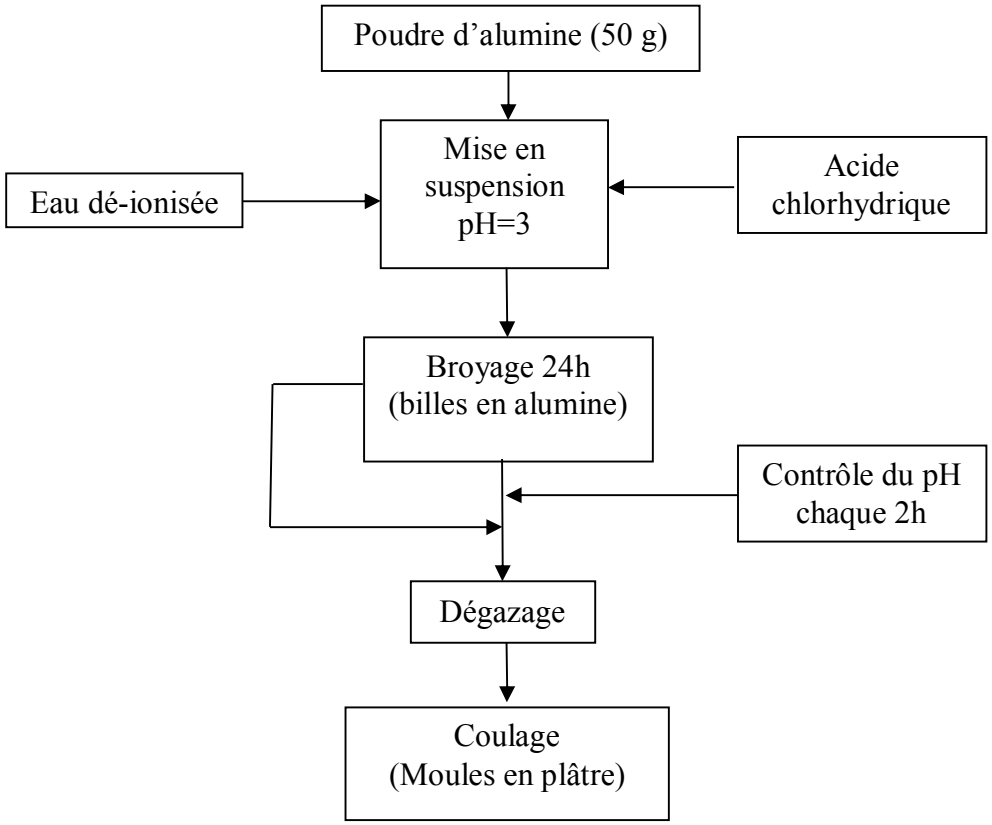


Figure 3.5 : Elaboration par coulage en barbotine

3.1.3. Essai de séchage

Dans le but de chercher les conditions de séchage optimisées et diminuer le problème de la fissuration des gros échantillons, (diamètre 50 mm) et prismatiques (45x50x20mm), (figure 3.6) qui se produit, un séchage progressif a été effectué.

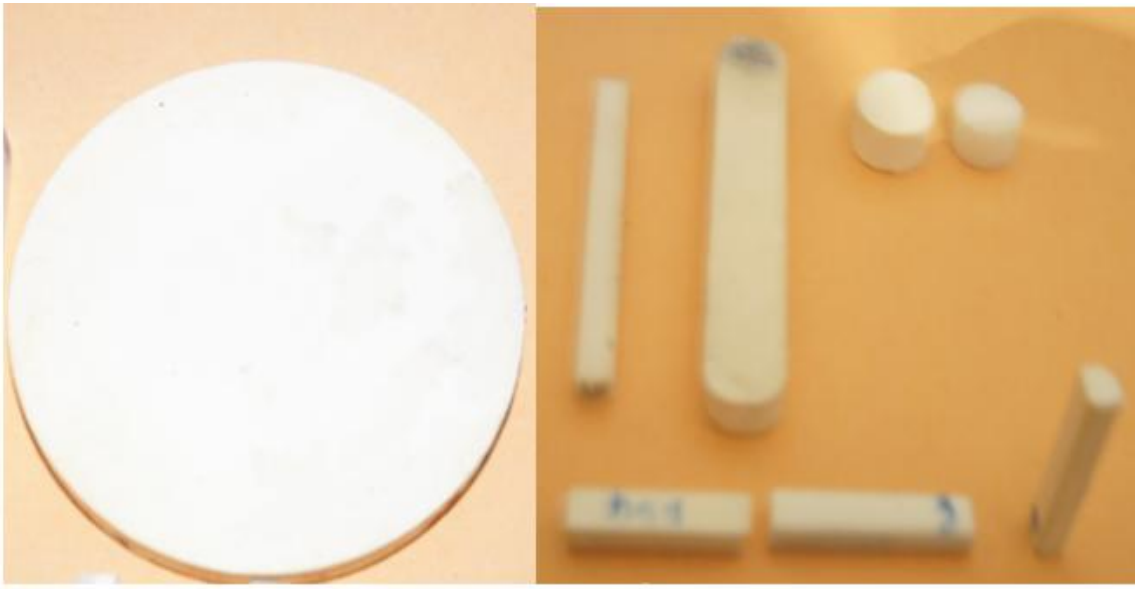


Figure 3.6 : Types d'échantillons élaborés

Les échantillons ont été séchés en plusieurs étapes, durant lesquelles l'humidité relative dans l'atmosphère décroît. Pour éliminer ou minimiser la fissuration, un séchage a été réalisé suivant le cycle décrit dans la figure 3.7. Le tableau 3.2 récapitule le déroulement de l'essai de l'optimisation du séchage.

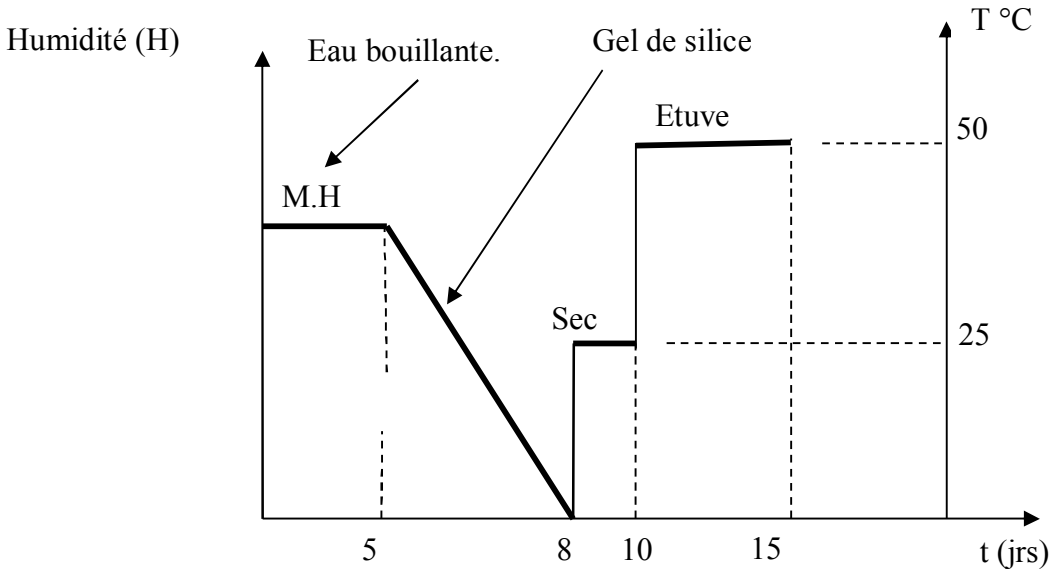


Figure 3.7: Cycle de séchage

Echan. / Procé.	1	2	3	4	5	Tempéra.
Milieu humide (Eau bouillante)	**3 jrs**	**3**	**3**	**3**	**3**	
milieu humide gel de silice	**4jrs**	**5**	**6**	**7**	**7**	
Milieu sec.	**Non**	**Non**	**Non**	**1**	**2**	25°C
Etuve	**5jrs**	**5**	**5**	**5**	**5**	50°C
Déliantage	13 Heures					
Frittage	13 - 18 Heures					
Nombre de jours	**12**	**13**	**14**	**16**	**17**	
Remarques	Non fissuré	Non fissuré	Non fissuré	Non fissuré	Non fissuré	Barres
	fissuré	fissuré	fissuré	Non fissuré	Non fissuré	plaques
	Fissuré .H	F.H	F. H	fissuré à l'étuve	Fissuré en SPS	Disques

Tableau 3.2 : Le déroulement de l'essai d'optimisation du séchage

Remarque

Des fissures, conduisant à la rupture, sont observées pendant l'étape finale d'élaboration par SPS (frittage des disques coulés et séchés) probablement en raison de la mauvaise planéité des surfaces des échantillons qui se brise au moment de l'application de la pression. Cette planéité est difficile à garantir. Il est possible aussi qu'une humidité résiduelle combinée à un chauffage rapide au début du cycle thermique (par SPS) engendre la fissuration des échantillons.

3.2. Conditions d'élaboration

3.2.1. Déliantage

L'objectif de l'étape de déliantage est d'éliminer par traitement thermique les ajouts organiques rajoutés lors de la mise en forme (graisse de silicone mise sur les parois du moule pour faciliter le démoulage) et d'éliminer une partie des espèces gazeuses résiduelles qui peuvent être néfastes au processus de frittage avant le début de cette opération de cuisson. Il est très important de maîtriser l'étape de séchage afin d'éviter la formation et le développement de défauts dans la structure, conduisant à une dégradation des propriétés finales de la céramique [BEN 85]. Le déliantage des échantillons a été réalisé dans un four spécifique équipé d'un dispositif d'évacuation des gaz. Pour éviter toute fissuration, des échantillons lors du déliantage, le cycle de la figure 3.7 a été utilisé. Il est défini par :

1. Une vitesse de montée en température très faible (1 °C/min) pour atteindre 600 °C, pour éviter la fissuration.
2. Un maintien de 1 heure à cette température (palier à 600 °C)
3. Le refroidissement à vitesse relativement lente (5 °C/min) jusqu'à la température ambiante (pour limiter l'apparition de contraintes résiduelles engendrées par des effets de gradients thermiques).

3.2.2. *Frittage*

Deux types de frittage ont été utilisés, naturel et flash (SPS).

3.2.2.1. *Frittage naturel*

La dilatométrie constitue l'un des moyens importants pour l'étude du frittage. Grâce à cette méthode, on mesure le retrait de l'échantillon au cours d'un chauffage à vitesse constante ou d'un palier isotherme. L'évolution du retrait et de la vitesse de retrait, permettent de calculer l'évolution de la densité et de la vitesse de densification au cours du frittage.

Dans le but d'optimiser la température de frittage, la densification a été étudiée par dilatométrie. Des échantillons ont été élaborés sous forme cylindrique par coulage (TMS 60 %) dans des moules cylindriques, les dimensions des échantillons sont 10 mm de diamètre et 7 mm de hauteur. Le cycle de la figure 3.8 comprend une rampe de montée à une température de 1500 °C avec des vitesses de chauffe différentes (100, 300 ,450 et 600 °C/h et une rampe de refroidissement de 300 °C/h).

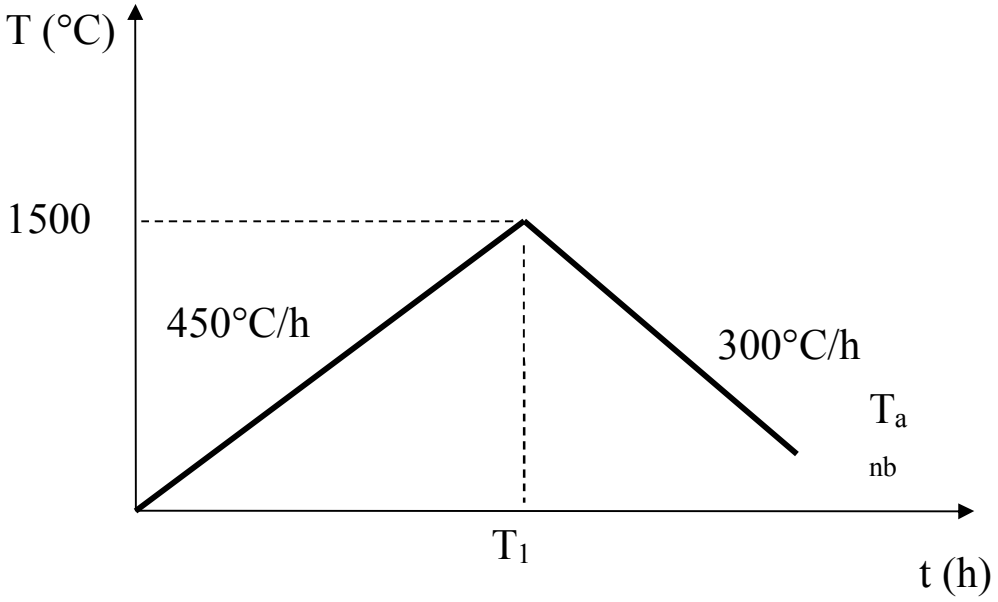


Figure 3.8 : Cycle de frittage en dilatomètre

Le dilatomètre utilisé est de type ATM92 constitué d'un four et un porte-échantillon en alumine et permet d'atteindre 1700 °C. La force appliquée sur l'échantillon est de l'ordre de 2000 μN pour le maintenir en contact avec l'échantillon. Un capteur de déplacement mesure les variations de longueur ΔL. Les essais sont réalisés sous air. Les courbes de retrait obtenues (figure 3.9) donnent des indications intéressantes sur le comportement de l'échantillon telles que la variation de sa longueur en fonction de la température ainsi que la température à laquelle le retrait commence. Les résultats, obtenus à différentes vitesses de chauffe, comportent trois domaines distincts :

1) Le premier domaine est relatif au réarrangement des grains et élimination des éléments absorbés par la poudre pendant l'élaboration. Il s'étale de l'ambiante jusqu'à la température de 1000 °C, aucun retrait notable n'a été observé.

2) Dans ce deuxième domaine, le retrait débute à partir de 1050 °C ou 1100 °C. Ce retrait est proportionnel à la température à cause du grossissement de grains et la coalescence des pores intergranulaires. Il se termine vers 1290 °C, température trouvée aussi par Guillaume **[GUI07]**.

3) Ce domaine qui va au-delà de 1300 °C est un palier (sans retrait) qui correspond à un grossissement des grains.

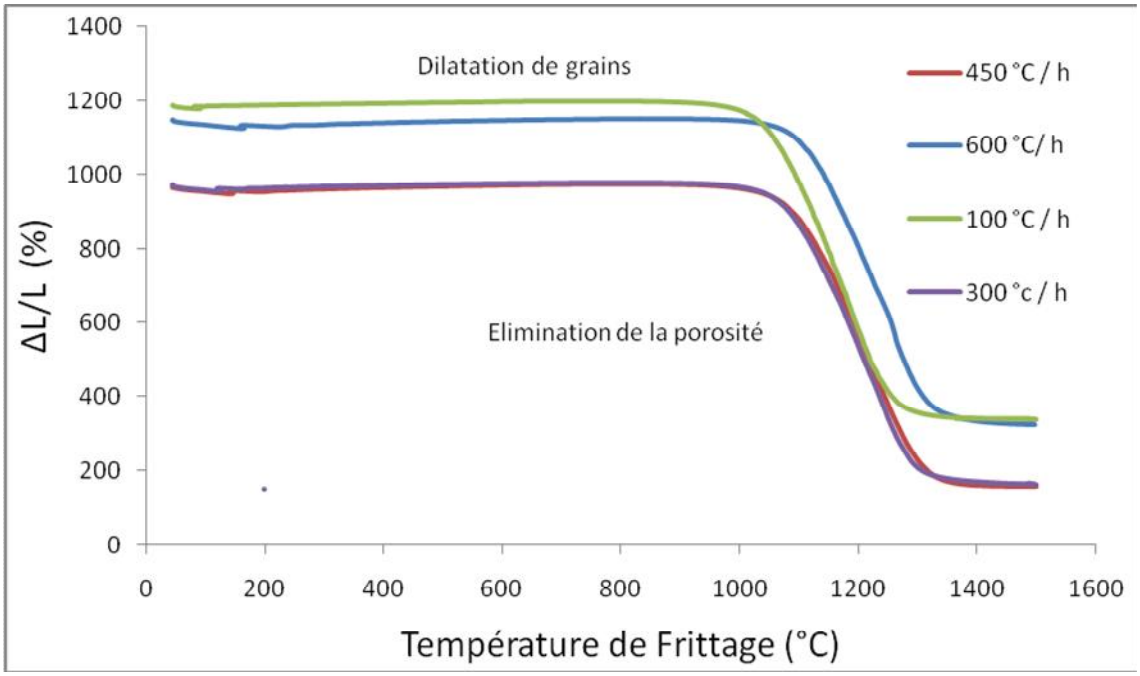


Figure 3.9 : Courbe de retrait linéaire en fonction de la température d'une alumine BMA 15

Le cycle du frittage naturel est similaire à celui du déliantage (figure 3.10) mais avec une température de palier plus élevée (supérieure à 1200 °C), Guillaume [GUI07] a utilisé le cycle suivant pour le frittage de l'alumine TMDAR (une poudre proche de la poudre BMA15 qui a une taille de particules de 150 nm).

1. Une montée en température de 1,6 °C/min jusqu'à atteindre la température de l'essai 1287 °C.
2. Ensuite, un maintien de 1h à la température 1287 °C pour une bonne homogénéité thermique.
3. Refroidissement naturel jusqu'à l'arrêt du four.

A partir de ce cycle typique, les conditions de frittage ont été optimisées selon l'essai dilatométrique afin de diminuer le temps de montée, la durée du maintien et la température de frittage.

Cette température varie de 1200 °C à 1500 °C avec un pas de 100 °C alors que le temps de maintien est de 1 h et 3 h.

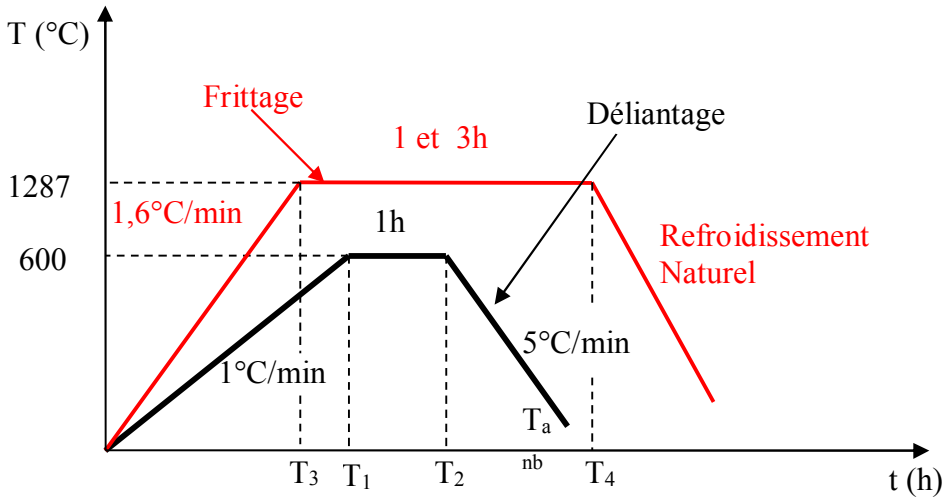


Figure 3.10 : Cycles de déliantage et de frittage

3.2.2.2. Frittage Flash « Spark Plasma Sintering (SPS) »

Le processus de frittage SPS améliore clairement la densification et permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire le temps disponible pour le grossissement des grains [TOK93]. Selon Byung [BYU09], durant la première partie du cycle de frittage, une densité de 100 % est obtenue avec une taille de 0.5 µm pour une alumine alpha (TMDAR est une alumine similaire à notre poudre, avec une taille de 150 nm). Les conditions de frittage étaient comme suit : T=1200 °C, vitesse de montée 150°C /min, temps de palier de 3 à 10 min et sous une pression de 80 MPa. Le taux de densification est probablement renforcé, non seulement par les décharges qui proviennent du champ électrique créé par les impulsions du courant mais aussi par la pression appliquée [DIB10] [DIB08]. Comme il a été indiqué au chapitre I, ce cycle est défini par une vitesse de montée, une température de palier, une pression mécanique et le courant continu pulsé.

Pour nos échantillons, le frittage par SPS a été réalisé sous vide avec un appareil de frittage de type FCT (Allemagne). Les poudres (45 g) de précurseurs ont été chargées dans une matrice cylindrique en graphite d'un diamètre intérieur de 50 mm. Les échantillons ont été chauffés en faisant passer un courant continu pulsé à travers deux électrodes (poinçon – matrice), par conséquent à travers l'échantillon sous pression (figure 3.11). Pour mieux comprendre l'effet du frittage par SPS, différents paramètres ont été modifiés. La température de frittage a été choisie entre 1150 et 1350 °C, avec un pas de 50°C. La température atteint 450°C au bout de 3 min, pour la voie sèche, la pression est appliquée. Pour la voie humide, la pression est appliquée au moment où la température atteint 800 °C. La pression est gardée constante (25 MPa ou 50 MPa) jusqu'à la fin du temps de maintien à la température de l'essai. Le choix de la température de 800°C est fait pour éviter le phénomène de fissuration. L'application de la contrainte lorsque la température est élevée permet de supprimer ou limiter cette fissuration. Le cycle est suivi par un refroidissement naturel.

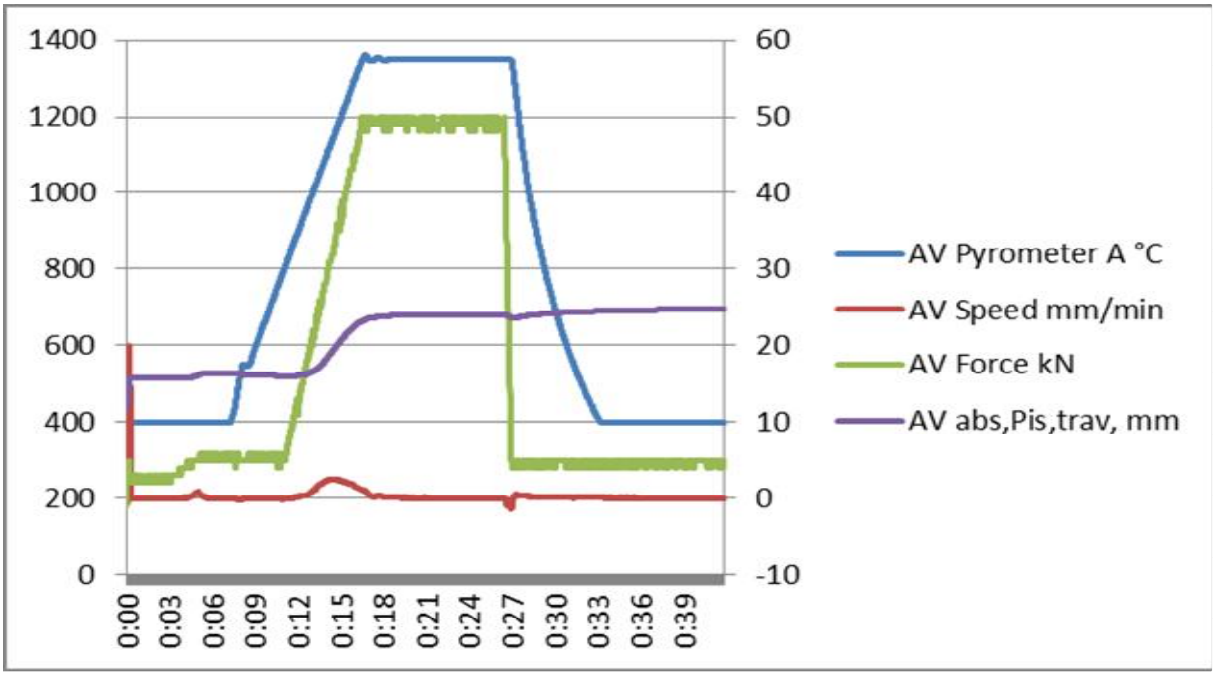


Figure 3.11 : Cycle de frittage SPS (voie sèche)

Conclusion

Il ressort de cette partie que l'élaboration des échantillons par deux différentes voies et la maitrise de toutes les étapes est indispensable. La voie sèche est retenue pour élaborer des échantillons par le frittage Flash (SPS). Pour la voie humide, l'étape de séchage de la barbotine est primordiale pour minimiser les défauts des échantillons crus de grandes dimensions (40x45x10 mm^3). Cette barbotine nécessite de prendre de nombreuses précautions telles que le contrôle du pH. Grace à la maitrise de cette étape par un séchage progressif, nous avons pu obtenir des échantillons non fissurés.

CHAPITRE 4

Caractérisation des échantillons

Résumé :

Ce chapitre a pour objectif principal l'analyse des résultats expérimentaux. Des faciès de rupture des échantillons, obtenus dans différentes conditions, ont été examinés au MEB. Les microstructures observées ont été analysées. De même, les différentes caractéristiques usuelles telles que la ténacité, le module élastique, la porosité et la contrainte à la rupture ont été déterminés. Les différents résultats ont été analysés et discutés.

4.1 . Microstructure et densité (MEB)

4.1.1. Microstructure

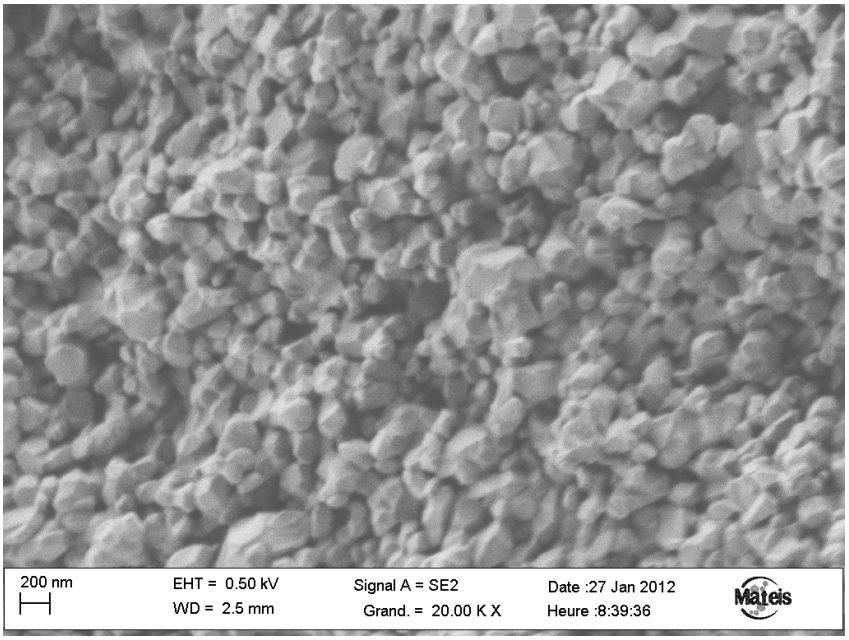
Les faciès de rupture des échantillons d'alumine préparés dans différentes conditions et par les deux méthodes (frittage naturel et par frittage flash (SPS)) ont été examinés au microscope électronique à balayage (MEB).

Dans le cas du frittage naturel, la température et le temps de maintien ont des effets très importants sur la microstructure et les propriétés des échantillons. En effet, les tailles de grains varient entre environ 0,3 μm et 2 μm pour les températures de frittage comprises entre 1200°C et 1500°C et des temps de palier de 1 à 3 h.

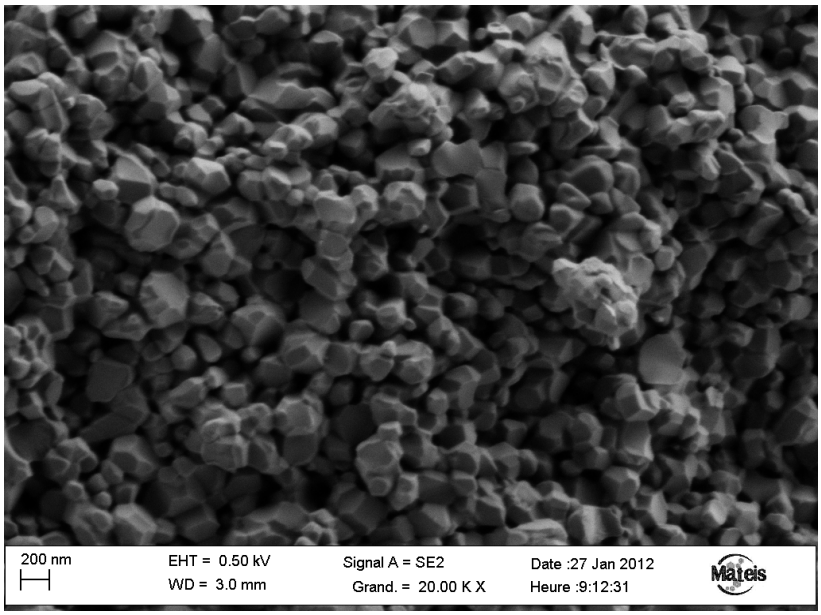
Les figures (4.1 a et b) montrent des structures homogènes et une distribution uniforme de la taille des grains. Les grains présentent une forme régulière. Nous estimons qu'aucune porosité intragranulaire n'est présente. Par contre, quelques pores intergranulaires au niveau des points triples peuvent être observés. Aux faibles températures de frittage (exp: 1200 °C), la taille des grains n'a pas grossi relativement à la taille moyenne des particules de la poudre initiale.

Nous notons même la présence de quelques grains qui sont restés à leurs tailles initiales (autour de 150 nm). Le grossissement des grains est plus important lorsque le frittage est effectué à 1500°C (figure 4.2) ou lorsqu'on triple le temps de maintien (de 1 h à 3 h). Il est connu que le frittage, consolidation de la structure sous l'effet de la température, a lieu par déplacement de matière (diffusion en surface, en volume en phase vapeur, aux joints de grains et par dislocations). Tous ces mécanismes sont activés thermiquement. Lors du frittage, il est important de trouver le compromis optimal entre la densification et la croissance des grains.

Il apparait nettement que l'effet de la température est très notable sur la croissance des grains (figures 4.3). L'effet du temps de palier est d'autant plus important que la température est élevée.

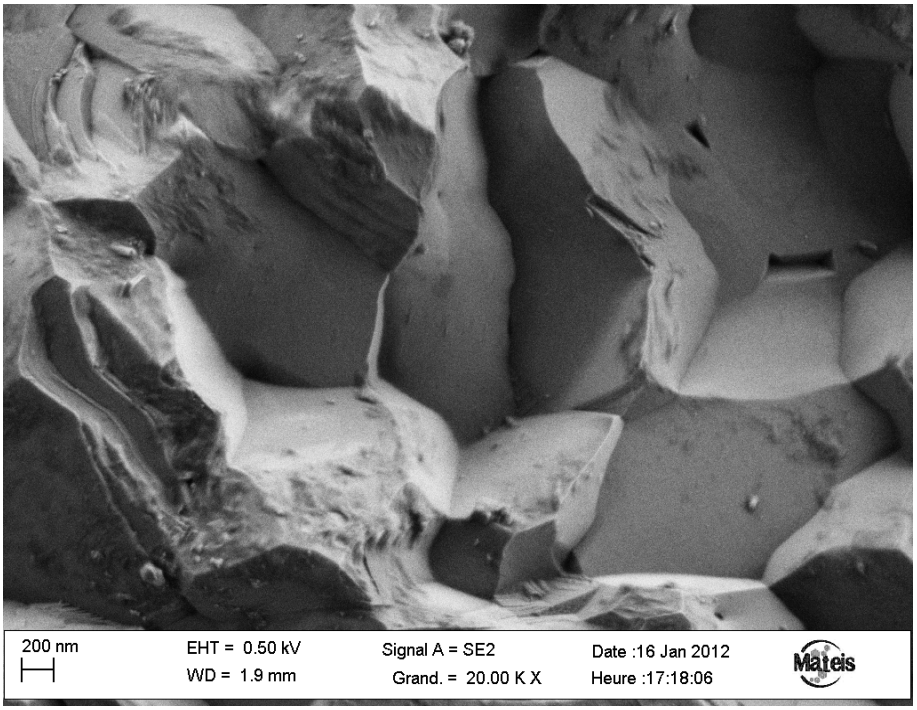


a) Temps de palier t = 1h, ϕ =320 nm

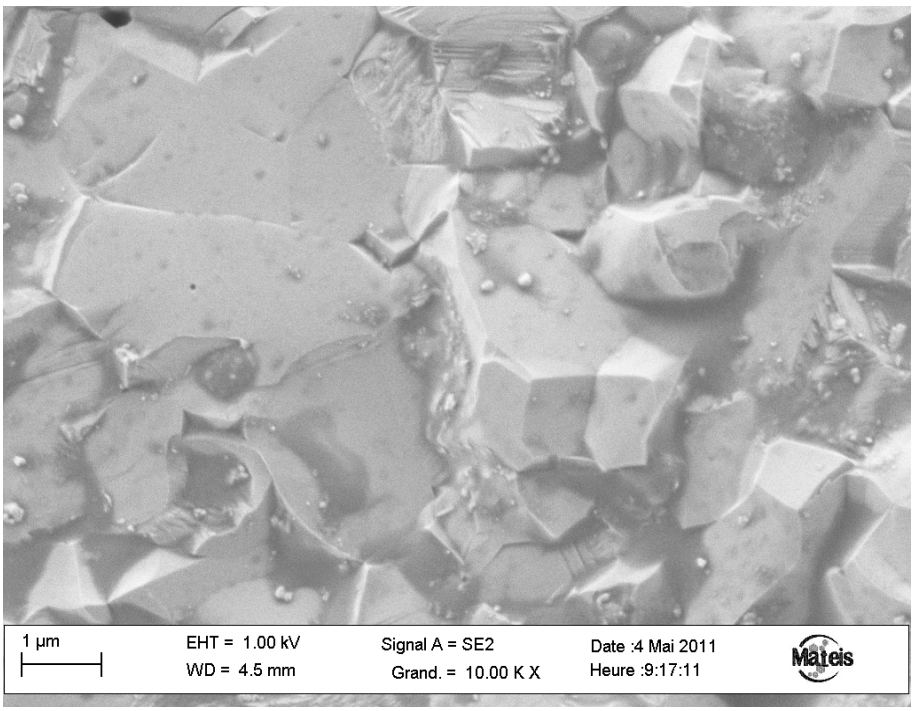


b) Temps de palier 3h, ϕ =346 nm

Figure 4.1 : Micrographies MEB de faciès (a et b) de l'alumine BMA15 par frittage naturel pour une température de frittage de 1200°C.



a) Temps de palier 1h, ϕ= 1430 nm



b) Temps de palier 3h, ϕ = 1872 nm

Figure 4.2 : Micrographies MEB de faciès (c et d) de la BMA15 par frittage naturel pour une température de 1500°C.

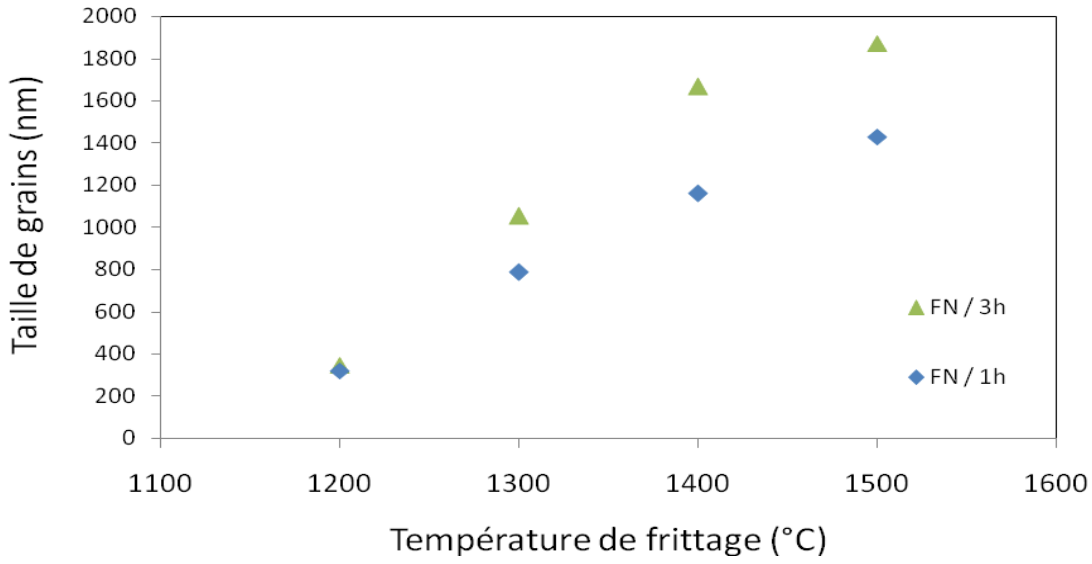
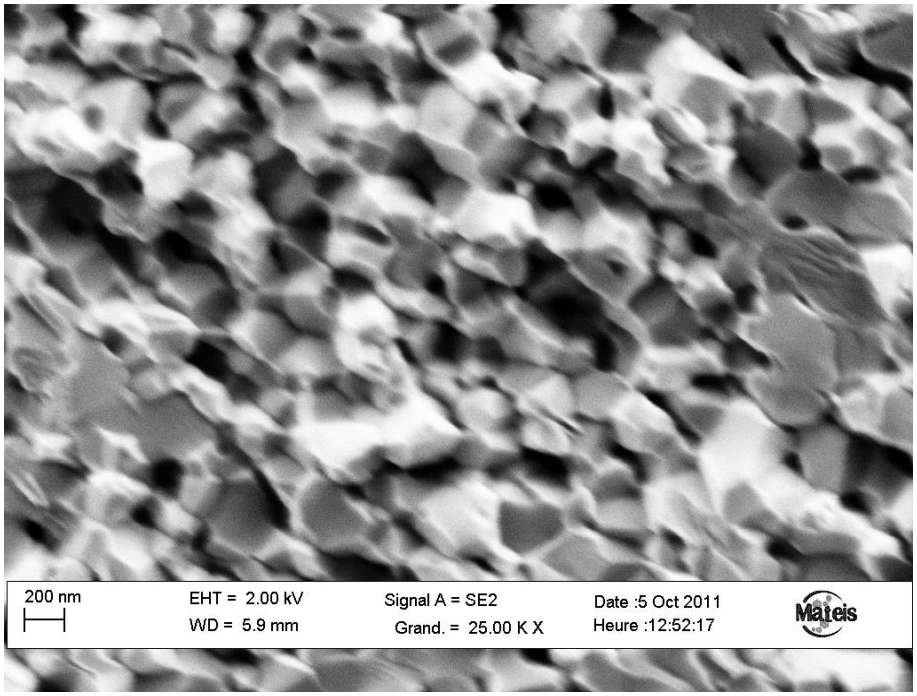


Figure 4.3 : Effet du temps de palier sur la taille de grain (frittage naturel)

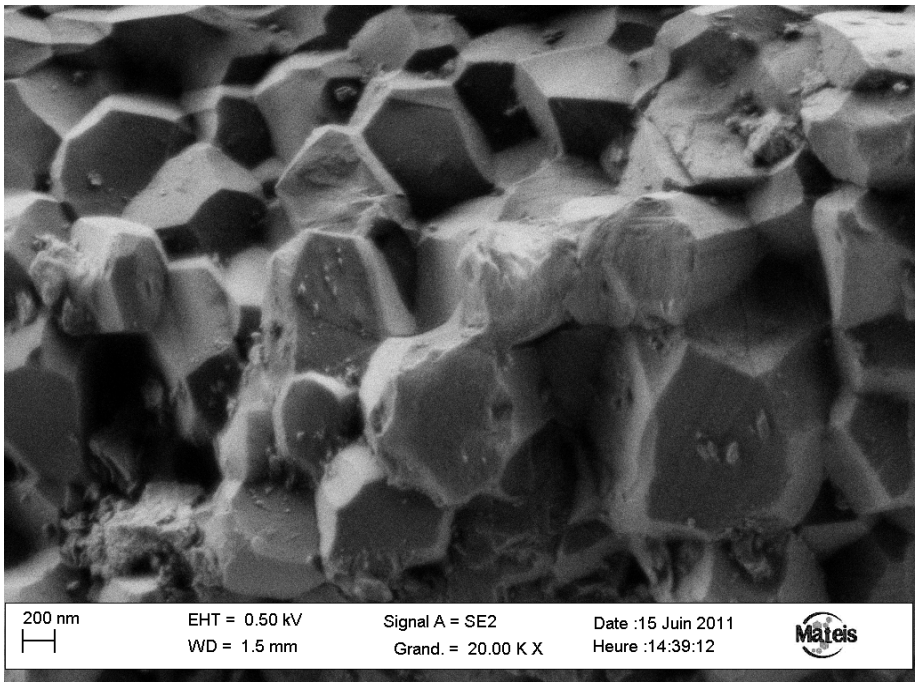
En revanche, dans le cas des échantillons préparés par SPS, la taille des grains dépend de 3 facteurs : température, pression et temps de maintien. Nous rappelons que nous avons fait varier la température entre 1150 et 1350 °C, la pression entre 25 et 50 MPa et le temps de palier entre 3 et 10 mn. Pour ces différentes conditions, la taille minimale des grains varie de 500 nm à la taille maximale de 2570 nm. Cette augmentation est clairement distinguée dans les micrographies des figures 4.4, 4.5.

Pour toutes les températures (1150°C à 1300°C), la microstructure la plus fine est obtenue avec la pression la plus faible (25 MPa) et le temps de maintien le plus court (3 min).

Une analyse de la taille des grains a été réalisée sur différentes microstructures (Figures 4.4 a et b), pour les conditions suivantes : température de frittage 1150 °C, pression de 25 MPa et deux temps de maintien (3 et 10 mn). L'allongement du temps de maintien à 10 mn a fait grossir les grains du double (de 500 nm à 1133 nm). La densification n'est pas totale, une porosité résiduelle est observée. Du fait que le frittage a lieu à basse température, cela retarde le phénomène de migration de joints des grains.



a) t =3mn, ϕ=500 nm

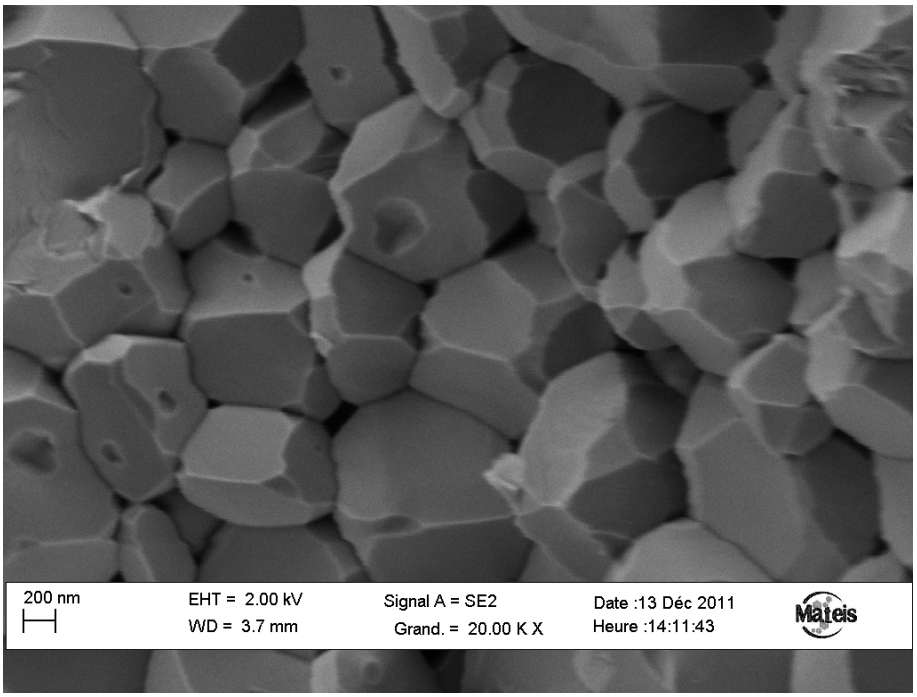


b) t =10mn, ϕ = 1133 nm

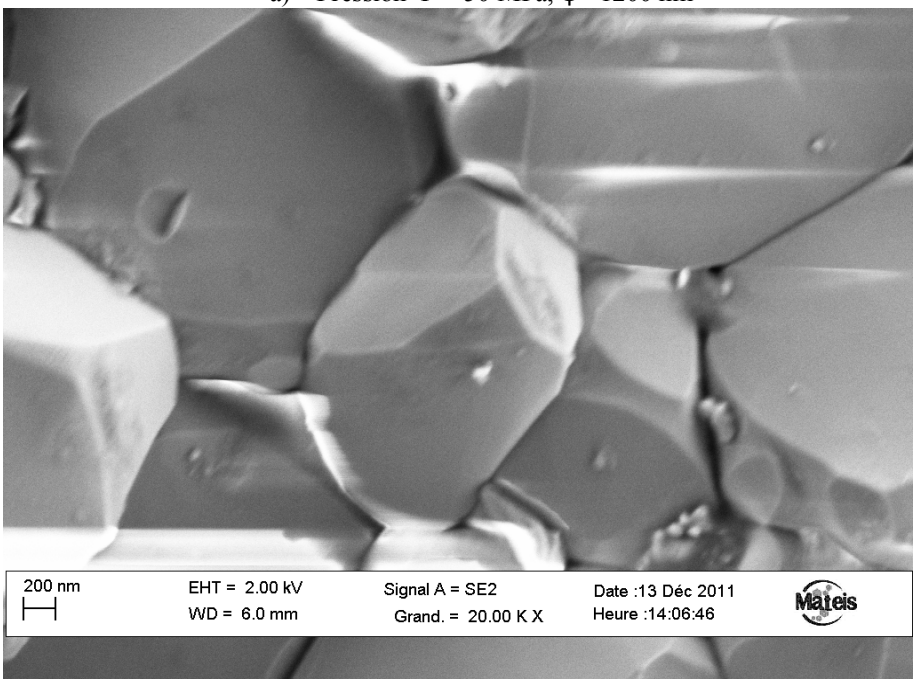
Figure 4.4 : Micrographies MEB des faciès (a et b) de l'alumine BMA15 frittée par SPS à une température de 1150 °C sous une pression de 25 MPa

D'après les figures 4.5 a, b et 4.6, la pression ne freine pas totalement la croissance des grains. En effet, en allongeant le temps de palier ou en augmentant la température, les grains

grossissent malgré l'application d'une pression plus importante, ce qui a été trouvé aussi par Chen [CHE02]. Le grossissement devient rapide en dessus d'une température critique, à partir de laquelle les mécanismes responsables du grossissement sont activés.



a) Pression P = 50 MPa, ϕ =1200 nm



b) Pression P = 25MPa, ϕ =2570 nm

Figure 4-5 : Micrographies MEB de faciès (a et b) de la BMA15 par SPS pour une température T = 1350°C et un temps de palier t= 3mn

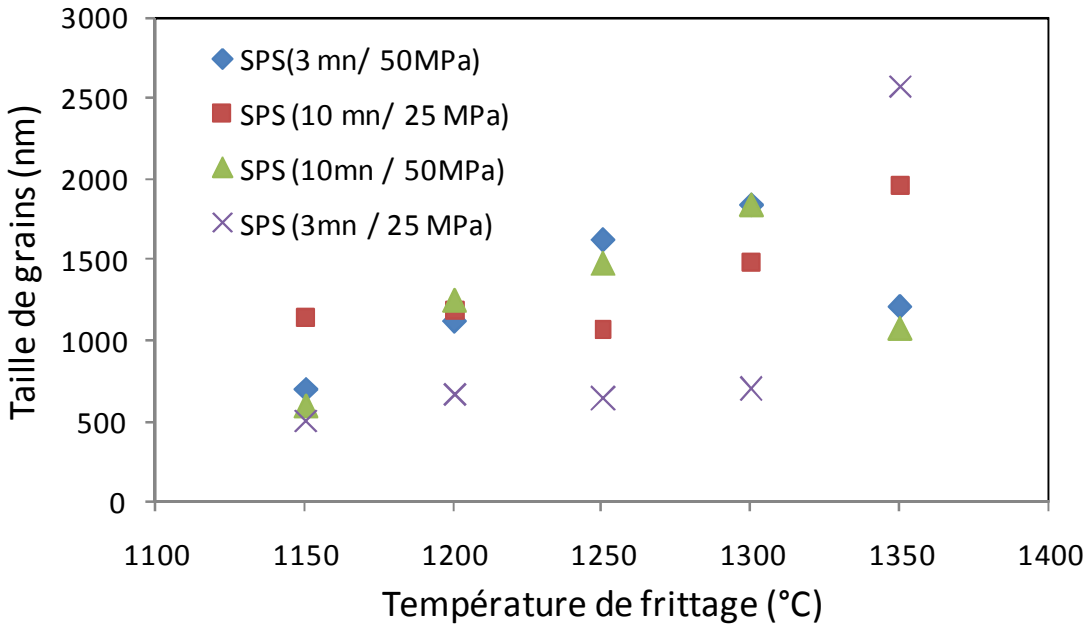
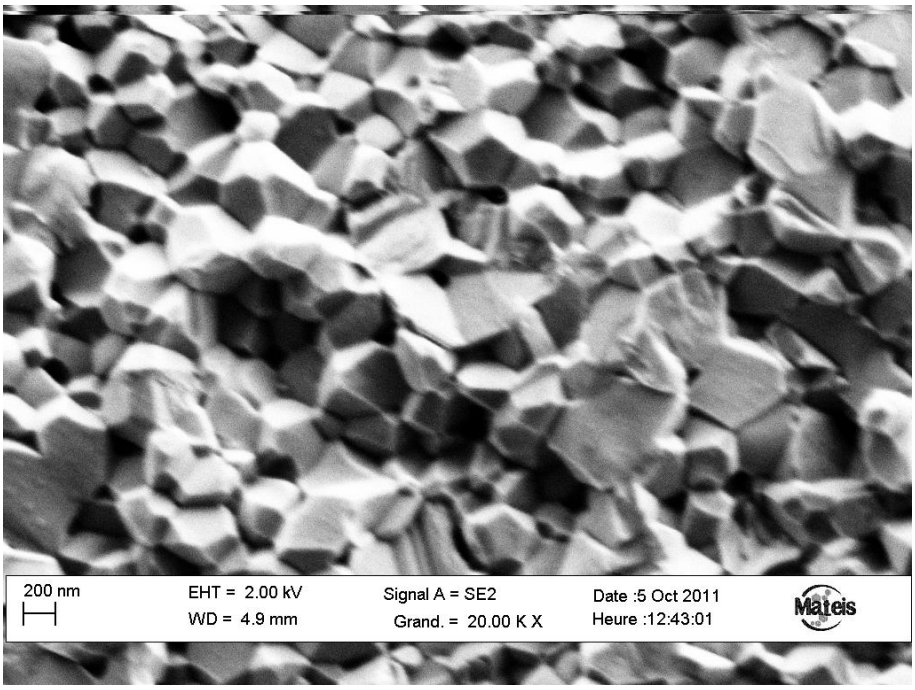


Figure 4.6 : Effet de la pression sur la taille de grain pour des échantillons frittés par SPS

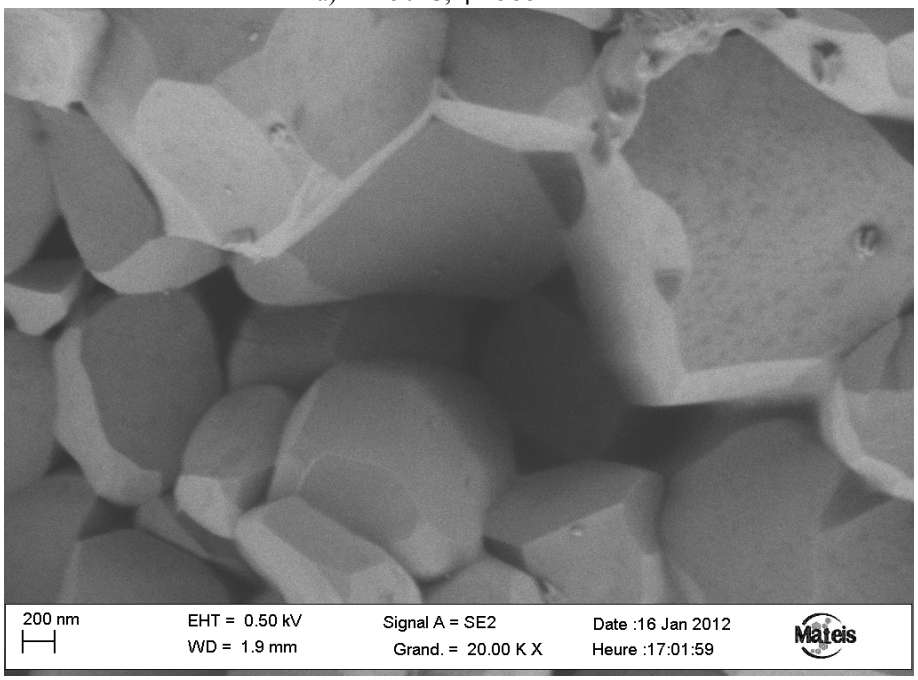
La figure 4.6, montre l'influence de la température de frittage sur le grossissement des grains. Pour un temps de maintien de 10 mn et une pression de 50 MPa, lorsque la température de frittage varie de 1150 °C à 1250 °C, la taille de grains varie de 588 nm à 1468 nm, c'est-à-dire avec un facteur de 2.5 fois, (figures 4.7a et b). Ce processus de grossissement des grains est causé par la diffusion activée thermiquement. Nous pensons que la diffusion intergranulaire et le processus de migration aux joints de grains peuvent êtres accentués par les décharges électriques.

En général, la température de frittage influe sur la taille des grains. Sur la figure 4.8, la taille des grains est tracée en fonction de la température de frittage, pour les échantillons frittés par les deux techniques naturelle et par SPS. Nous constatons une similitude entre les deux courbes, avec un décalage de la température. Les courbes montrent que la croissance des grains est plutôt limitée à basse température (<1200 °C). Pour des températures supérieures, l'augmentation de la taille des grains a lieu probablement par diffusion aux joints des grains, ar à haute température, la pression appliquée a pour influence d'activer les phénomènes de migration de joints de grains.

On observe une taille de grains plus importante pour le frittage SPS par rapport au frittage naturel.



a) 1150°C, ϕ =588 nm



b) 1250°C, ϕ =1468 nm

Figure 4.7 : Micrographies MEB de faciès (a et b) de la BMA15 par SPS pour une pression de 50 MPa et un temps de palier de t=10 mn

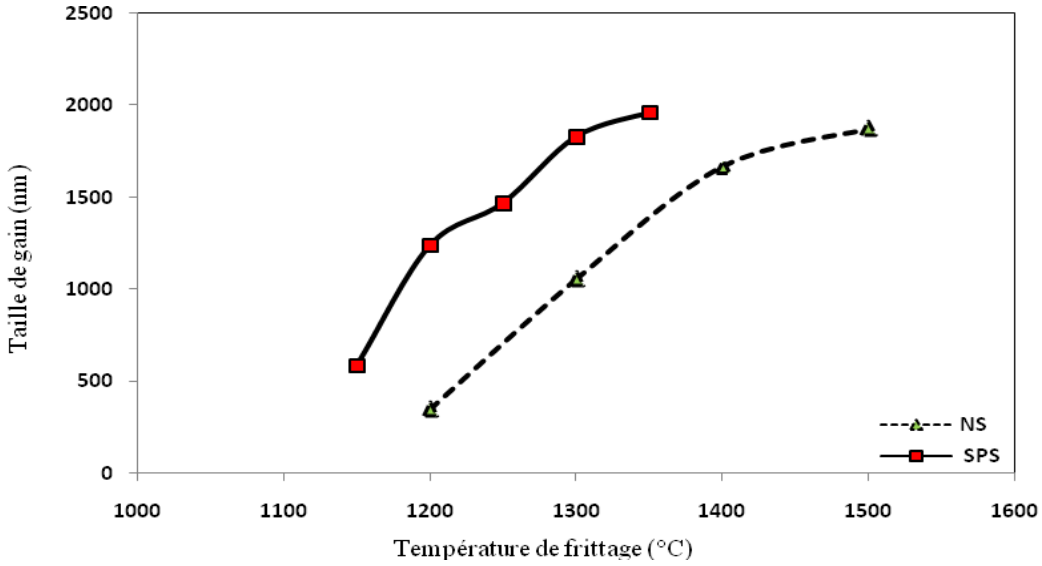


Figure 4.8 : Evolution de la taille de grain de l'échantillon préparé par frittage naturel(NS) et SPS.

4.1.2. Mesure de la densité

La densité apparente des échantillons frittés a été déterminée selon le principe d'Archimède par immersion dans l'eau distillée. Elle est calculée selon la formule de l'équation 4.1.

$$d_h = \frac{m}{(m_{ima} - m_{ime})} d_{eau} \qquad (4.1)$$

$\mathbf{d_h}$ est la densité hydrostatique, **m la** masse de l'échantillon non imprégné dans l'air, $\mathbf{m_{ima}}$ la masse de l'échantillon imprégné dans l'air, $\mathbf{m_{ime}}$ la masse de l'échantillon imprégné dans l'eau et $\mathbf{d_{eau}}$ la densité de l'eau distillée utilisée lors de la mesure.

Nous avons trouvé que la densification des échantillons obtenus par frittage naturel est plus importante que celle des échantillons obtenus par SPS (figure 4.9). Une densité de 99% est atteinte avec un temps de palier de 3 mn et une température de 1150°C, sous une pression de 50 MPa, lors du frittage par SPS. Une densification optimale est obtenue, pour les

échantillons frittés par SPS à 1150°C et à 1400 °C pour le frittage naturel. Au delà de ces températures, une diminution de la densité est observée du fait du grossissement des grains.

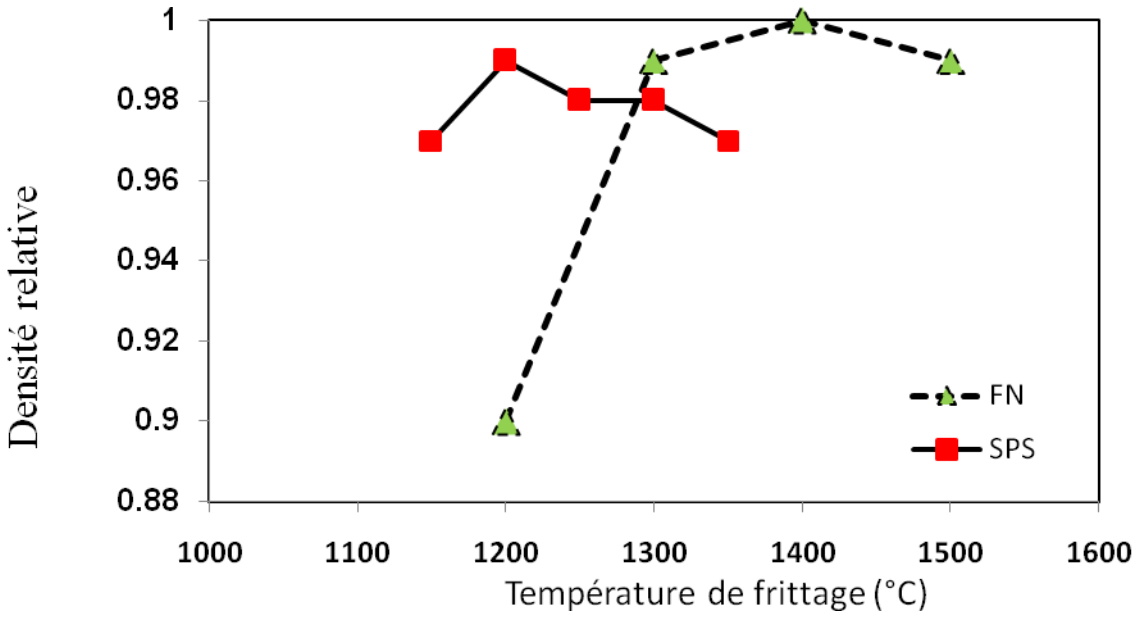


Figure 4.9: Variation de la densité relative en fonction de la température de frittage

La figure 4.10 montre l'évolution de la taille des grains en fonction de la densité. Pour les faibles tailles (500 nm), le frittage n'est pas complet (densité moindre). Pour les tailles moyennes la densification est optimale. Pour le frittage naturel, une densité de 100% a été obtenue pour une température de frittage de 1400 °C avec un temps de maintien de 3 heures.

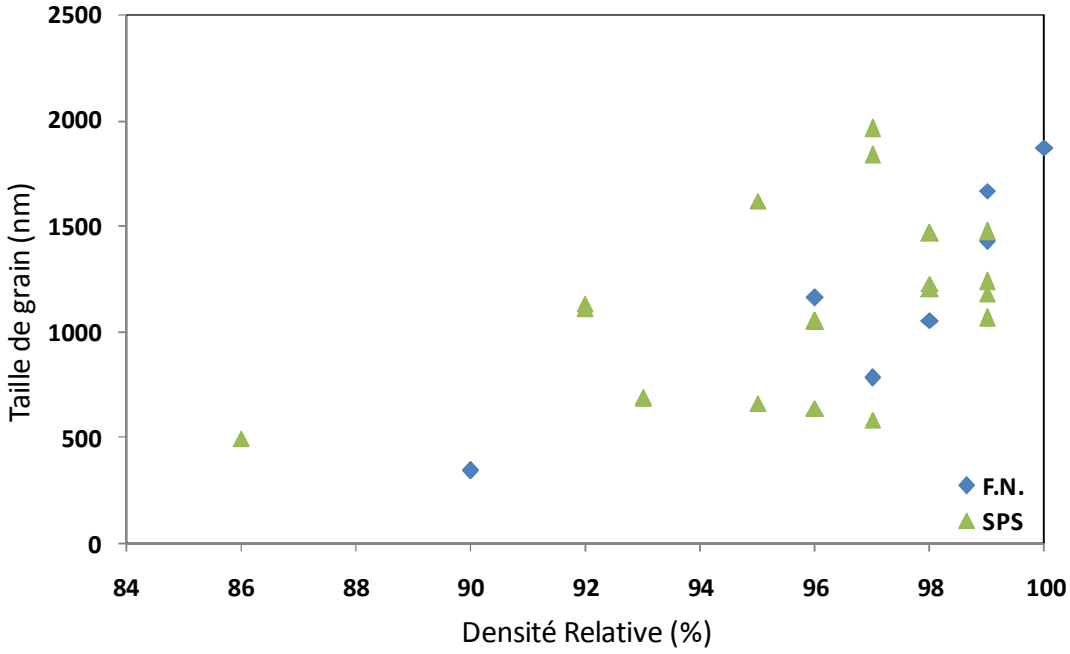


Figure 4.10 : Variation de la densité d'échantillons en fonction de la taille de grains obtenue par (SPS et Frittage Naturel)

4.2. Essais Mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des échantillons, frittés par les deux différentes méthodes, ont été évaluées. Les propriétés mesurées (dureté, modules élastiques, résistance à la flexion et ténacité) évoluent en fonction des conditions de frittage. Il a été montré que la porosité est à l'origine de la diminution des propriétés mécaniques telles que le module élastique, la résistance à la rupture, la dureté.

4.2.1. Mesure du Module d'Young

Le module d'élasticité traduit la rigidité du matériau, il est sensible à la microfissuration et à la porosité. Ce module a été mesuré par une méthode, dite dynamique, à l'aide d'un appareil de type Grindo-Sonic (figure 4.11) pour les deux séries d'échantillons (frittage naturel et SPS). La figure 4.12, montre clairement que la rigidité diminue lorsque la

porosité augmente. Les échantillons frittés par SPS ou frittage naturel présentent cependant un module d'élasticité du même ordre de grandeur. Quelque soit la méthode de frittage, nous avons trouvé que le module élastique augmente avec l'augmentation de la taille des grains (figure 4.13).

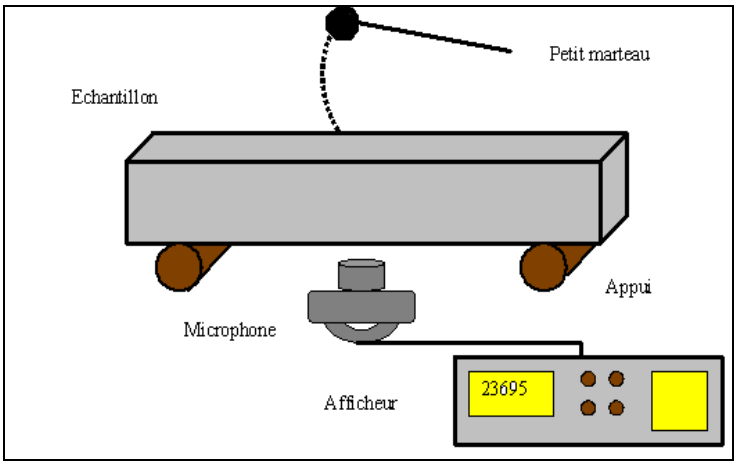


Figure 4.11: Mesure du module élastique dynamique

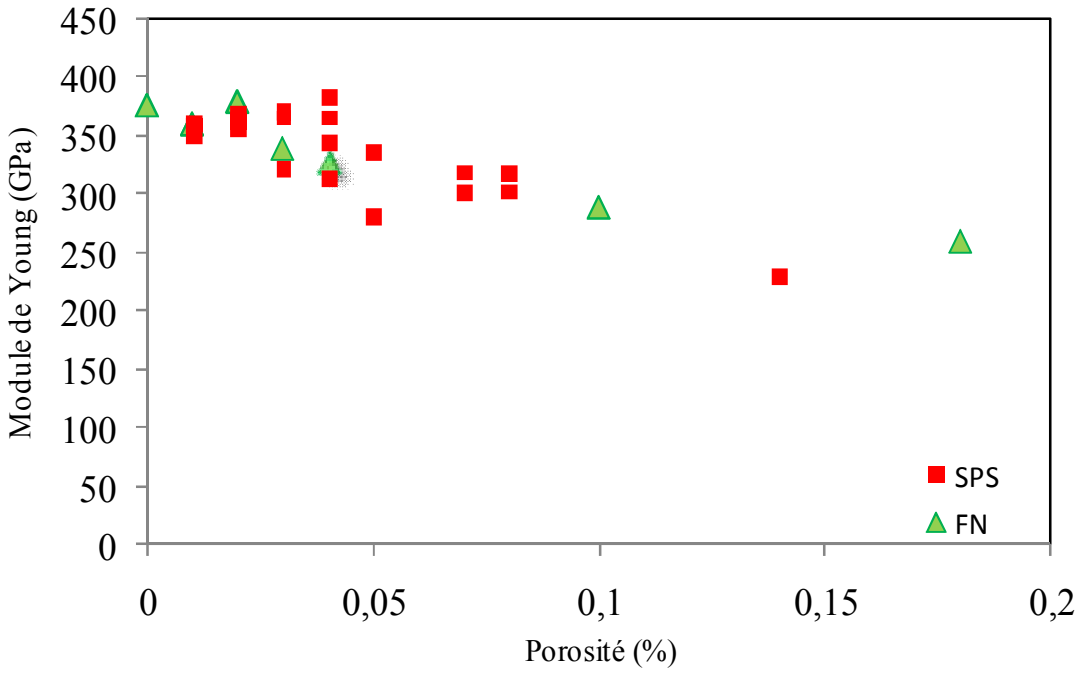


Figure 4.12 : Variation du module d'Young en fonction de la porosité d'échantillons obtenus par SPS et frittage naturel.

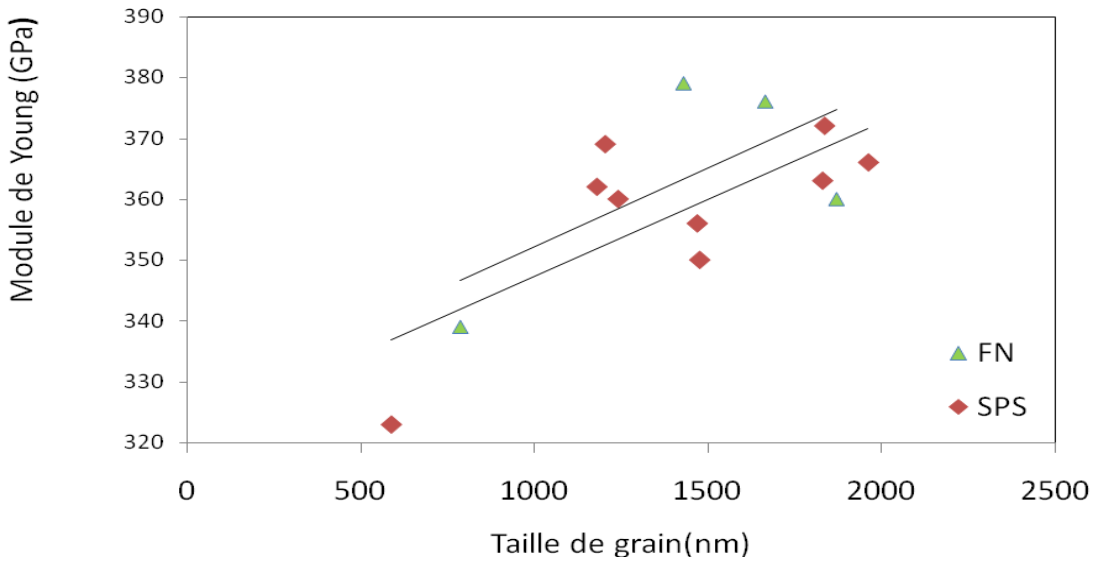


Figure 4.13: Variation du module d'Young en fonction de la taille de grains (SPS et frittage naturel).

4.2.2 La ténacité K_{1c}

La ténacité est une propriété intrinsèque du matériau. Elle caractérise l'aptitude du matériau à résister à la propagation brutale d'une fissure. Sa connaissance est indispensable pour éviter toute rupture brutale et pour la détermination de la contrainte admissible. L'accroissement local de la contrainte au voisinage d'un défaut est défini par le facteur d'intensité de contrainte K_I en mode I (le plus critique pour les céramique). D'après (4.2), K_{Ic} est déterminé à partir de la taille du défaut et de la contrainte appliquée σ_R. La rupture se produit lorsque le facteur d'intensité de contrainte atteint une valeur critique K_{Ic} (critère de Griffith):

$$K_{Ic} = \sigma_R \, Y \sqrt{\pi a_c} \qquad (4.2)$$

K_{Ic} est la ténacité, σ_R la contrainte à la rupture, a_c la longueur de la fissure et Y une constante géométrique, fonction des dimensions de l'échantillon (défaut de grande taille).

La valeur de cette constante $2/\sqrt{\pi}$ est choisie d'après Hugo [HUG 07].

Dans le cas des céramiques, la technique la plus utilisée pour évaluer la ténacité est la flexion de barreaux entaillés SENB (Single Edge Notched Beam) [NEW81].

La dureté et la ténacité ont été mesurées avec un pénétrateur pyramidal Vickers en diamant en appliquant une charge de 98 N (10 Kgf). La ténacité est calculée par la relation d'Anstis [ANS81] (4.3).

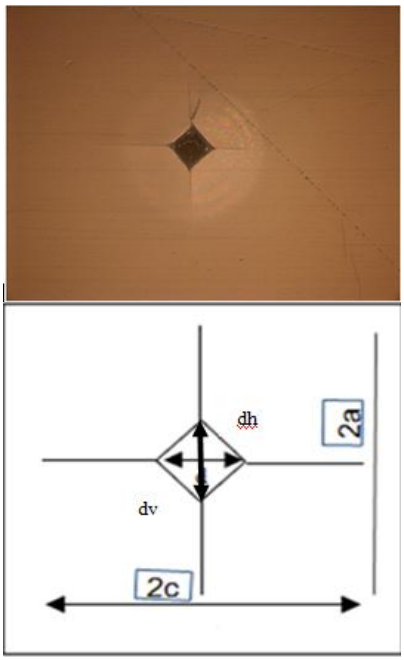
$$K_{1C} = 0{,}016.\left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{p}{C^{\frac{3}{2}}}\right) \qquad (4.3)$$

E est le module d'élasticité du matériau, p la charge d'indentation, C la longueur de la fissure mesurée à partir du centre de l'empreinte d'indentation et H la dureté.

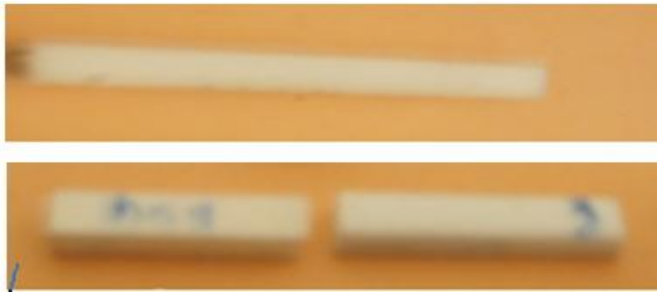
La dureté HV (Vickers) est calculée à partir de la formule (4.4), l'appareil utilisé est un indenteur «Vickers Tester FV-700» (voir figure 4.14 a), le temps de maintien de la charge (98 N) est 10 secondes.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.14 : a) l'appareil Vickers utilisé, b) microscopie d'une indentation, c) échantillon

Après la suppression de la charge, les fissures et les diagonales de l'empreinte ont été mesurées après deux heures pour éviter toute propagation possible après l'indentation.

$$H = 1{,}8544\frac{p}{d^2} \qquad (4.4)$$

d : Moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte (voir figure 4.14 b).

Pour le facteur d'intensité de contrainte critique K_{1c}, les fissures d'indentation bien définies ont été créées par un pénétrateur Vickers au milieu de la surface très soigneusement polie des échantillons (figure 4.14 c). Un recuit est nécessaire pour relaxer les contraintes résiduelles dues à l'usinage. Pour éviter toute modification de la structure, il faut que la température de maintien du recuit reste inférieure à celle du frittage de 100°C (T_f - 100°C) et que la vitesse de chauffe soit rapide (5°C/min) pour un palier de 30 mn. Ensuite, la fissure suivant la largeur de l'échantillon a été mesurée au microscope optique. Le facteur K_{1c} est déterminé par l'équation d'Anstis (4.3).

Le calcul du K1c à partir de la formule de Griffith (4.2), conduit à déterminer la constante Y. Cette constante est fonction des dimensions de l'échantillon (défaut de grande taille): $Y = f(\frac{a}{c})$, avec a: profondeur de l'indentation et c: la longueur de la fissure (figure 4.15). Ces dimensions (a, c), difficiles à obtenir, ont été mesurées par MEB.

L'abaque de la figure 4.16 donne la possibilité de déterminer la valeur du facteur Y. La valeur du rapport (a/c = 205/540 = 0,38) correspond approximativement à 1,15 dans l'abaque. Cette valeur ($2/\sqrt{\pi}$), proche de la valeur trouvée dans la littérature [HUG07], est utilisée dans le calcul du K1c.

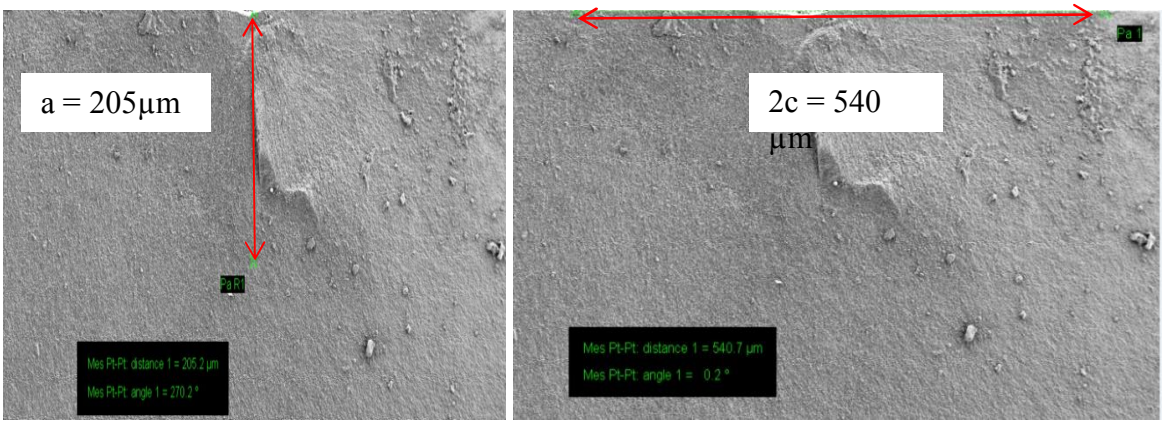


Figure 4.15 : valeurs des dimensions (a et c) obtenues par MEB

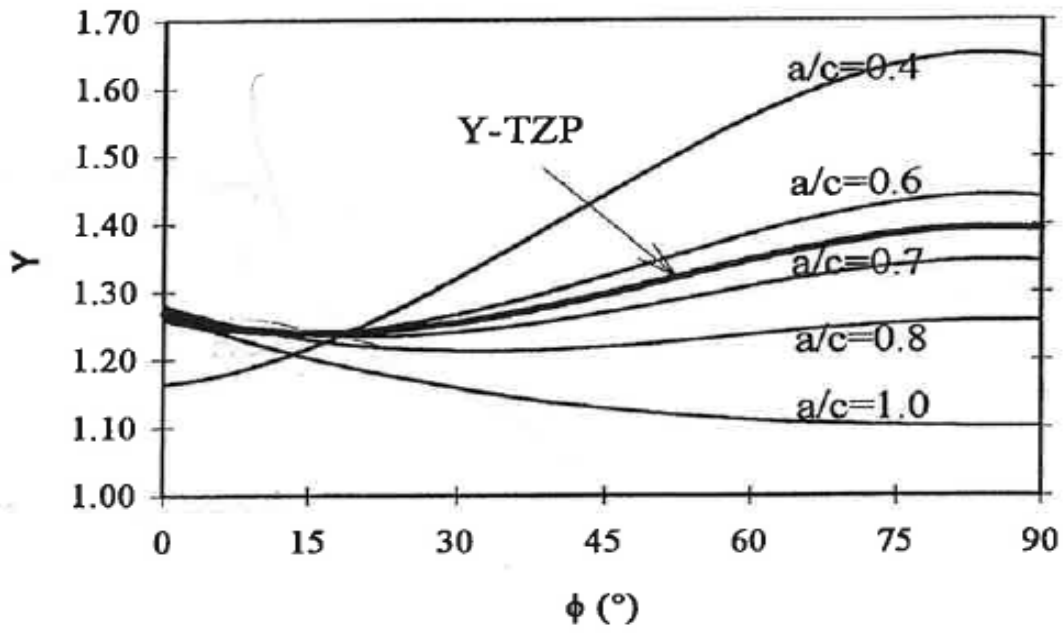


Figure 4.16 : *Evolution de γ avec l'angle ϕ [CHE96]*

La porosité est un facteur qui fragilise les échantillons frittés. La figure 4.17 montre l'évolution de la ténacité en fonction de la porosité, les échantillons les plus denses sont les

plus tenaces. La ténacité dépend du module d'Young et de la dureté (4.4) qui sont sensibles à la porosité.

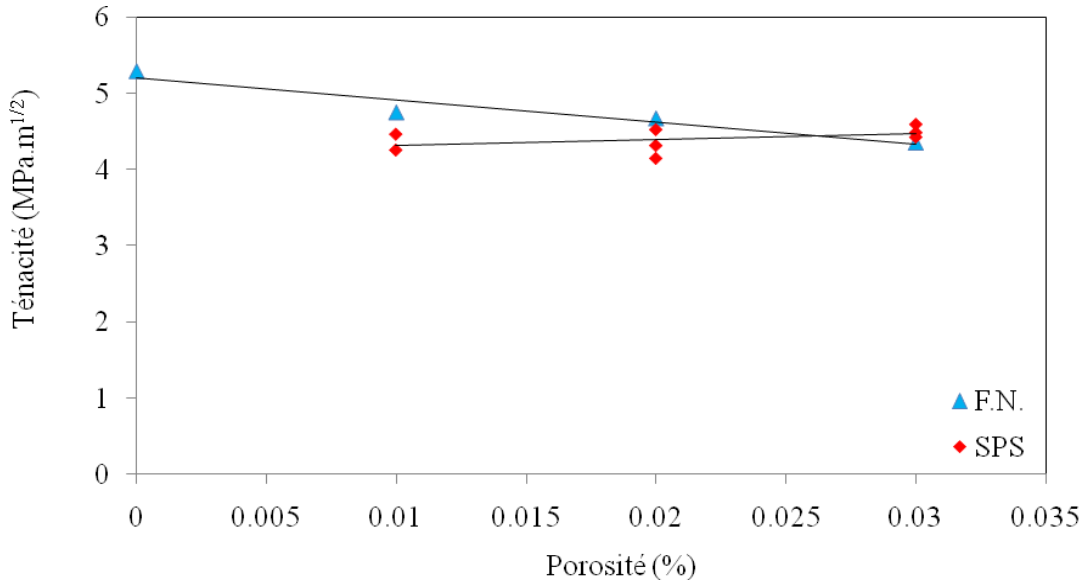


Figure 4.17 : Variation de la ténacité ($K_{1}c$) en fonction de la porosité de l'alumine frittée

La figure 4.18 montre clairement que la ténacité des échantillons frittés naturellement et par SPS est pratiquement quasi indépendante de la taille des grains. La ténacité dépend de la taille de grains d'une manière plus ou moins complexe. Une augmentation de la taille des grains peut provoquer une augmentation de la densité des microfissures qui va se traduire par une diminution de la ténacité. D'autre part, elle peut conduire à un phénomène de pontage qui va se manifester par une augmentation de ténacité. Ces deux phénomènes peuvent expliquer la différence de comportement de l'alumine suivant le type de frittage (SPS ou FN) (figure 4.18)

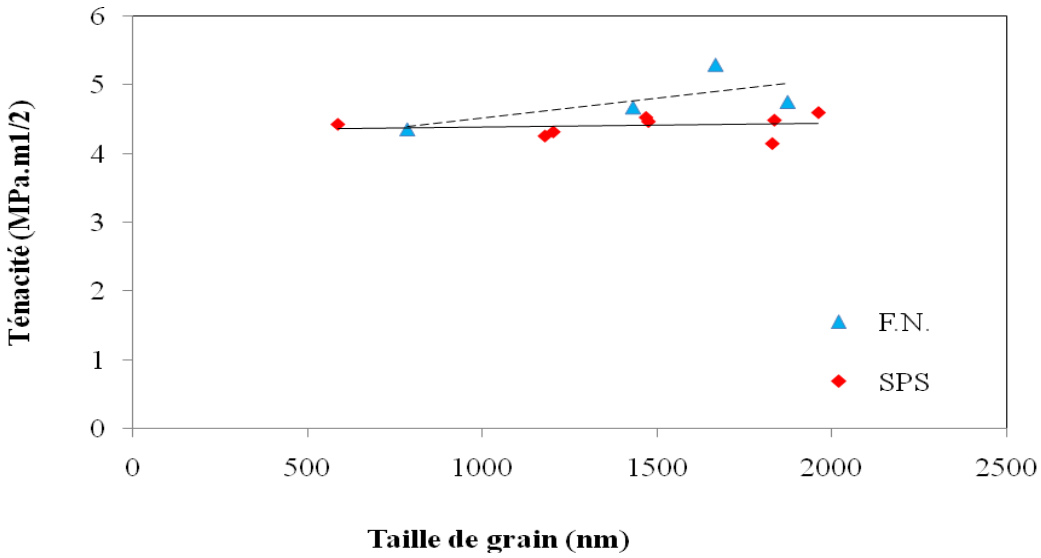


Figure 4.18 : Variation de la ténacité en fonction de la taille de grains de l'alumine frittée (SPS et frittage naturel).

Mussler et al. [MUS82] ont montré que pour une alumine frittée, la ténacité mesurée par la méthode (SENB) diminue quand la taille de grain augmente.

L'augmentation de la taille de grain augmente le nombre de microfissures, de sorte que l'énergie de rupture nécessaire augmente, mais l'accroissement du nombre de microfissures conduit à une coalescence de fissures qui se traduit par une diminution de la ténacité.

4.2.3 Evolution de la contrainte à la rupture

Plusieurs types d'essais mécaniques peuvent être envisagés pour déterminer la résistance à la rupture. Dans notre étude, la contrainte à la rupture a été déterminée à l'aide de l'essai de flexion 4 points (voir figure 4.19).

Cette méthode, simple à mettre en œuvre, consiste à appliquer une charge croissante jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Mais, cette technique exige cependant une préparation des échantillons sous forme des barrettes, de dimensions bien définies [SAA96], un bon

parallélisme des faces et un bon état de surface. Lors des essais, la vitesse de mise en charge a été fixée à 0,5 mm/min. La contrainte à la rupture σ_R correspond à la contrainte maximale dans l'éprouvette, elle est donnée par la formule (4.5) suivante :

$$\sigma_R = \frac{3P_{max}(L-l)}{2BH^2} \tag{4.5}$$

P_{max} est la charge appliquée, (L, l) sont les distances entre les appuis inférieurs et supérieurs respectivement, (B, H) sont la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

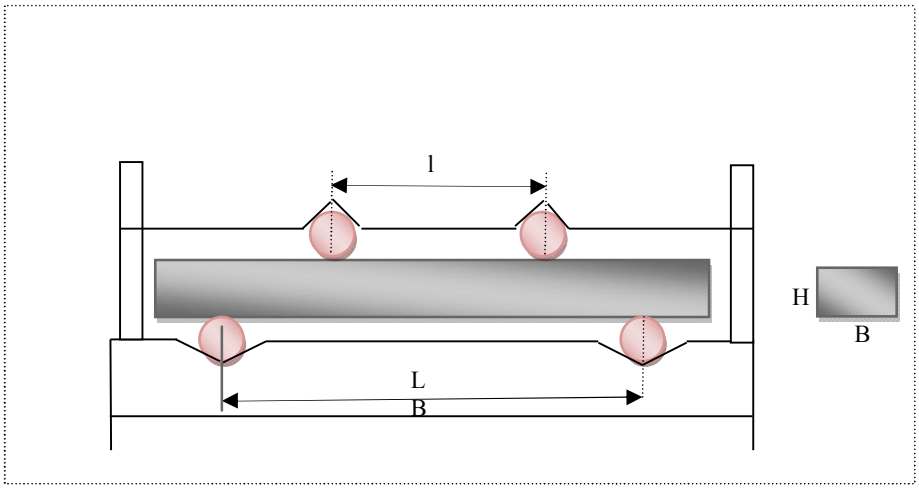


Figure 4.19 : Schéma d'une éprouvette de mesure de la contrainte à la rupture en flexion 4 points

La figure 4.20 montre l'évolution de la contrainte de rupture en fonction de la taille des grains. La taille la plus fine de la microstructure obtenue par SPS avec une pression de 25 MPa, un temps de maintien 3 min présente une densité moindre, ce qui conduit à une résistance à la rupture plus faible. Les échantillons les plus poreux présentent des contraintes à la rupture moindre. Une taille de grains plus importante améliore la résistance mécanique. Par contre, l'effet de la porosité est généralement plus prononcé que l'effet de la taille de grain.

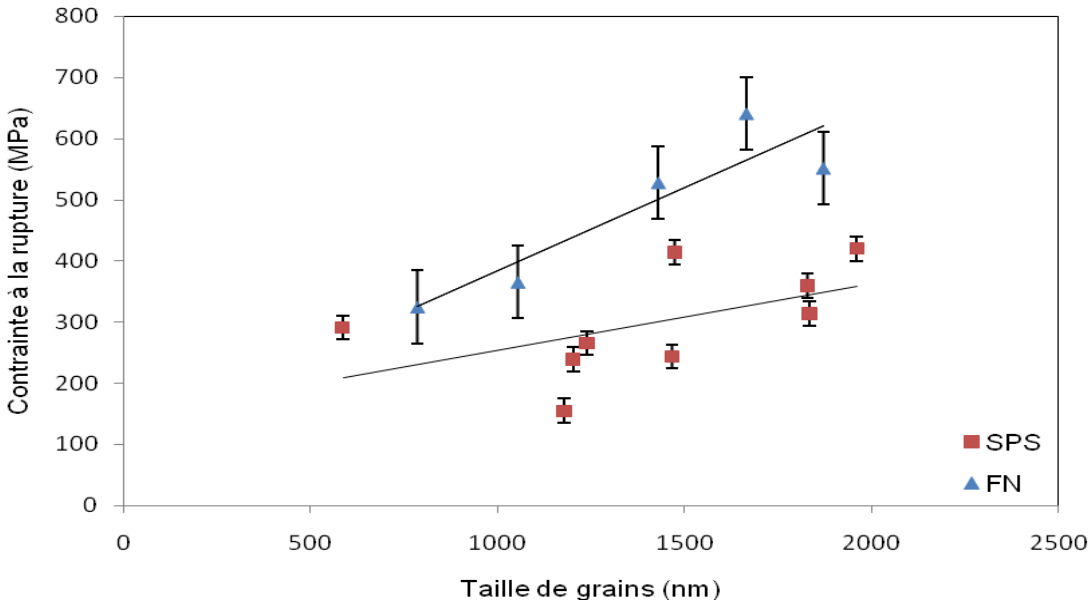


Figure 4.20 : Effet de la croissance de grains sur la résistance mécanique mesurée pour les deux types d'échantillons.

La figure 4.21 révèle que la grande valeur de la résistance à la rupture est obtenue pour les échantillons totalement denses obtenus par frittage naturel. Nous notons qu'une augmentation de la porosité à 3% fait chuter la contrainte à la rupture de moitié.

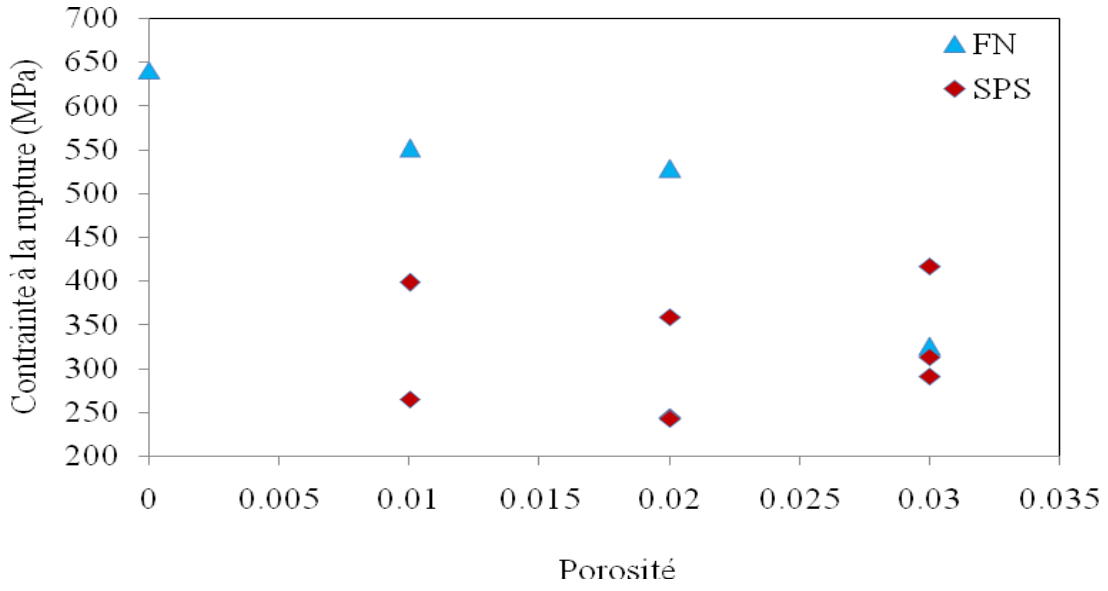


Figure 4-21 : Effet de la porosité résiduelle sur la résistance à la rupture

Conclusion

La température de frittage et le temps de palier influent sur la croissance des grains et la densification. L'augmentation de la pression, lors du frittage des échantillons par SPS, ne freine pas le grossissement des grains. Pour les échantillons frittés naturellement, une densité de 100% a été obtenue à 1400 °C. Nous avons constaté que les échantillons les plus poreux présentent des contraintes à la rupture plus faible. La valeur maximale est obtenue pour les échantillons totalement denses, frittés naturellement.

CHAPITRE 5

Comportement au Choc Thermique

Résumé :

Ce chapitre a pour objectif principal de présenter les résultats du choc thermique réalisé sur les échantillons élaborés dans les différentes conditions. Dans une première étape, nous présentons l'appareillage utilisé, nous décrirons le déroulement des essais du choc thermique et les méthodes de détection de la fissuration. Par la suite, nous mettons l'accent sur l'analyse des différents résultats obtenus.

5.1- Dispositif expérimental

Plusieurs dispositifs de chocs thermiques descendants (ascendant et descendant) ont été cités dans la thèse de Sudrau [SUD92]. Nous rappelons que le mode le plus néfaste est le choc thermique descendant (diminution brusque de la température). Plusieurs auteurs cités dans la même thèse ont utilisé différents montages et sources de refroidissement afin de diminuer rapidement la température des échantillons. Les caractéristiques de ces dispositifs sont rassemblées dans le tableau 5.1.

Auteurs	Type de choc thermique	Type de refroidissement	Nombre d'échantillons
LAMON	Peu sévère	Air pulsé	Plusieurs échantillons
PEIGNE	Peu sévère	Air pulsé	1 seul
LAMON	Sévère	Hélium froid 10 °C	1 seul
RONGER		Cylindre refroidi en cuivre	
KAMIYA	Sévère	eau	Neuf échantillons
RONGER	Sévère	Eau à 0 °C	Échantillons
LEE	Sévère	Eau à 20 °C	1 seul
SIMONNEAU	Sévère	Huile de silicone 20 à 300 °C	

Tableau 5.1 : Caractéristiques des différents dispositifs, utilisés pour le choc thermique, trouvés dans la bibliographie [SUD92]

5.2- *Description de l'appareillage utilisé*

L'appareil utilisé dans cette étude est divisé en deux parties (figure 5.1)

- Partie mécanique ;
- Partie informatique ;

5.2.1- Partie mécanique

A partir de l'alimentation de l'air comprimé, l'air arrive à un régulateur qui fait varier la pression entre 0 et 10 bars. Une partie va alimenter deux souffleries, à travers un régulateur (0 et 4 bars), et l'autre partie est destinée à l'alimentation d'un vérin pneumatique supportant le porte-échantillon.

Le principe du choc thermique est de refroidir brusquement un échantillon chaud en le portant rapidement à plus basse température. Cette partie mécanique est donc divisée en deux zones.

- La zone chaude : Cette zone est constituée d'un four électrique, dont la température maximale est de l'ordre 1400 °C. Le chauffage du four est assuré par des éléments chauffants de haute résistance (baguettes de carbure de silicium). Pour contrôler la température du four, un thermocouple, placé sur l'une des parois internes du four, est lié à un régulateur-programmateur de type EUROTHERM 815 P.

- La zone froide : Elle est constituée par deux souffleries opposées et perpendiculaires aux surfaces de l'échantillon et qui sont actionnées en même temps. Le jet d'air, provenant du circuit d'air comprimé, est régulé à une pression de 4 bars.

L'éprouvette, de forme prismatique, est fixée sur le porte échantillon qui est muni d'un guide d'onde et d'un capteur d'émission acoustique qui permettent de détecter in-situ la fissuration des échantillons, lors du choc thermique. Ainsi, le porte-échantillon maintient l'éprouvette et transmet au PC l'information acoustique entre l'échantillon et le capteur à l'aide du guide d'onde. Le porte-échantillon, portée par le vérin pneumatique, se déplace verticalement entre la zone chaude et la zone froide. Lorsque l'échantillon est placé dans la zone chaude, il y est maintenu pendant une durée suffisamment (10 min) pour obtenir un

champ de température suffisamment homogène, et pour négliger ou minimiser les gradients thermiques transitoires qui se développent pendant cette phase de l'essai. Ensuite, l'éprouvette est transportée en zone froide. Le mouvement de descente est rapide et l'échantillon arrive rapidement à la zone froide (temps < 2s).

Le système d'alimentation (soufflerie et vérin) est géré par micro-ordinateur qui communique avec le système d'alimentation à l'aide des cartes d'interfaces :

- **Carte E/S** (entrées /sortie) qui permet d'actionner le vérin en contrôlant les deux positions et en même temps en actionnant l'ouverture ou la fermeture de l'électrovanne.

- **Carte A/N** (analogique/numérique) qui permet de convertir les informations analogiques en valeurs numériques correspondantes.

5.2.2- Partie Informatique

L'essai de choc thermique est géré par le programme informatique, écrit en Turbo Pascal pour MS-DOS. Pour vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble, un groupe de fonctions a été prévu pour les tests ci-après :

Le programme édité est EA_***SIMP***

- Initialisation : Initialisation des cartes d'interfaces
- Echantillon- soufflerie : Positionnement de l'échantillon devant la soufflerie
- Echantillon-four : Positionnement de l'échantillon dans le four
- Soufflerie-en- marche
- Soufflerie- en- arrêt
- Saisie de la température
- Saisie-émission acoustique : Mesure l'activité acoustique pendant un temps donné

- Trace- courbe EA : Visualisation de l'activité acoustique à l'écran
- Impression- courbe EA : Impression de l'activité acoustique

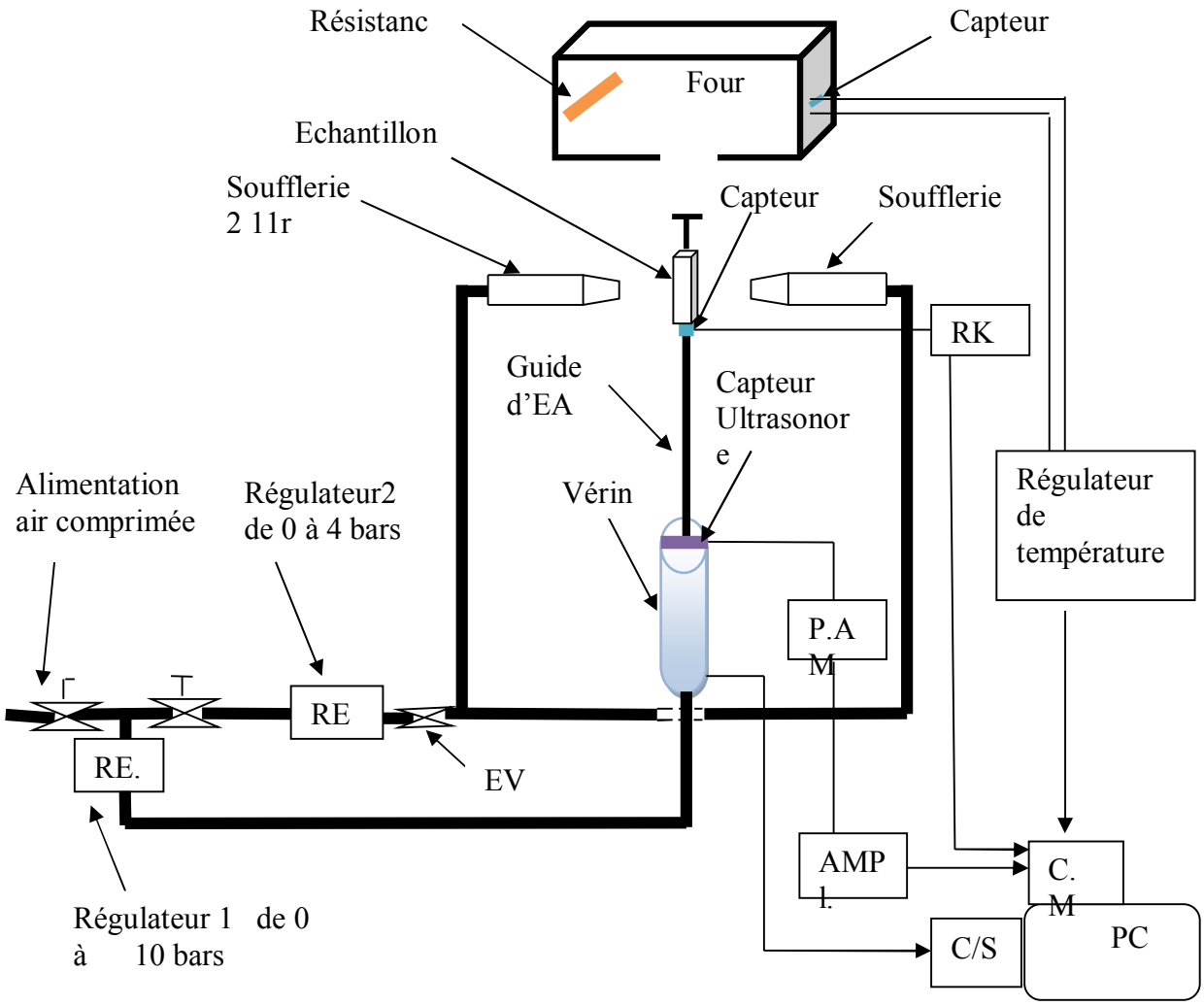


Figure 5.1 : dispositif de choc thermique à haute température

5.3- Méthodes de détection de fissures

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour la détection de la fissuration des échantillons après une dégradation par choc thermique. Ces tests sont de deux types: Les essais destructifs ou non destructifs. La première méthode se base sur la mesure de la résistance à la rupture avant et après le choc thermique. Elle est destructive et nécessite un grand nombre d'échantillons.

Les méthodes non destructives sont nombreuses. Une méthode directe consiste à observer les fissures directement en microscopie optique pour évaluer leur présence (taille, orientation, densité, ….). Une autre méthode utilisée pour la détection, simple et efficace, est la méthode du ressuage. Cette dernière consiste à introduire un liquide coloré dans les fissures pour les révéler. Elle est intéressante pour les matériaux non poreux. Les fissures sont visualisées par ultra violet ou par microscopie optique selon le liquide utilisé. Une autre méthode consiste à mesurer la complaisance des éprouvettes avant et après le choc thermique.

Autre méthode non destructive assez riche, consiste à mesurer le module d'Young avant et après le choc thermique, soit par une méthode statique (calcul de la pente), soit par une méthode dynamique. Cette dernière est fondée sur la mesure de la fréquence de résonnance de l'échantillon.

La dernière méthode non destructive, utilisée lors du choc thermique (refroidissement), est l'émission acoustique. Cette méthode permet de détecter la dégradation des échantillons en temps réel.

5.4. Préparation des échantillons

Les échantillons, élaborés par les deux méthodes SPS et frittage naturel, sont rectifiés puis tronçonnés à l'aide d'une meule diamantée de 0,3 mm d'épaisseur en barrettes parallélépipédiques dont les dimensions sont 40x4x3,5 mm^3. Les grandes faces des échantillons, destinées à la mesure de la résistance à la rupture en flexion, sont polies soigneusement. Le pré-polissage est effectué à l'aide de papiers abrasifs (120, 240, 600,1200) avec une lubrification à l'eau. Le polissage a été réalisé sur des feutres avec des suspensions diamantées (6, 3 et 1 µm) spécifiques pour chaque feutre. Le polissage a été effectué afin d'améliorer l'état de surface, les dimensions finales des échantillons sont : 40x4x3 mm^3. L'état des faces polies a été contrôlé à l'aide d'un microscope optique.

Pour diminuer la dispersion des mesures lors du choc thermique, la méthode du défaut contrôlé a été utilisée. Plusieurs chercheurs ont utilisé la méthode d'indentation pour créer un défaut artificiel. Lors du choc thermique, l'évolution des fissures artificielles a été testée dans différents milieux : Hasselman [HAS78], Sung [SUN94], Andersson [AND96] et Legendre [LEG97] ont utilisé l'eau comme liquide de trempe. Johnson [JOH85] a utilisé l'hélium alors qu'Osterstock [OST96] a utilisé l'azote liquide. Par contre Saadaoui [SAA96] et Hugo [HUG07] ont opté pour un refroidissement par air. Ce dernier mode de refroidissement a un grand intérêt en raison de sa simplicité pour estimer la résistance aux chocs thermiques.

Les arêtes des échantillons, ont été chanfreinées pour éviter toute dégradation anticipée à cause de la concentration de contrainte aux angles. Par la suite, elles ont été indentées au milieu, sur l'une de faces polie à l'aide d'un indenteur Vickers, avec une charge de 196 N (figure 5.2). Pour éviter toute propagation ultérieure de la fissure créée, la valeur du défaut introduit est mesurée après deux heures de temps. Cette valeur est environ de 450 µm. Les fissures sont radiales et parallèles au bord de l'échantillon. Après le choc thermique les fissures ont été mesurées une autre fois par microscopie optique.

Afin d'étudier le comportement au choc thermique de l'alumine frittée à partir d'une nano-poudre, les échantillons indiqués ci-dessus ont été testés pour une plage de températures chaudes qui varie entre 600 °C et 900 °C.

5.5- Caractérisation de la dégradation

5.5.1- Ecart critique de température

Afin de déterminer la température critique des échantillons, ils ont été exposés au cycle suivant :

- Les échantillons sont maintenus dans le four à une température comprise entre 600

et 900 °C pendant 10 minutes (temps nécessaire pour l'homogénéisation de la température de l'échantillon).

- Par la suite, les grandes faces de l'échantillon sont exposées à un jet d'air, dont la température T_f =20 °C. Le coefficient d'échange superficiel de chaleur est de l'ordre de h= 600 $Wm^{-2}C^{-1}$ Saadaoui [SAA96].
- Un autre cycle thermique est refait sur un autre échantillon en augmentant la température du four.

Après chaque essai, le contrôle de la propagation des fissures d'indentation est effectué par ressuage. Il s'en suit alors une observation à la loupe binoculaire et par microscopie optique.

Les températures chaudes critiques conduisent à la propagation des fissures orientées dans la direction longitudinale, c'est à dire le long de l'échantillon (figure 5.2).

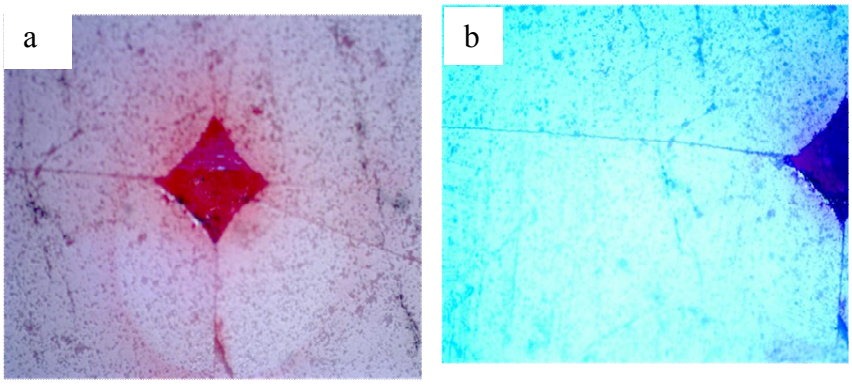


Figure 5.2 : Exemple d'empreinte et les fissures radiales engendrées par l'indentation (a) et la propagation du défaut après choc thermique (b)

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour déterminer l'écart de température critique qui conduit à la dégradation des échantillons par choc thermique.

Emission acoustique:

Le spectre de l'émission acoustique enregistré lors du choc thermique, pour les échantillons frittés naturellement et par SPS, est représentée respectivement sur la figure (5.3a. 5.3b). Nous notons un seul pic acoustique correspondant à la propagation instable de la

fissure d'indentation lors de l'écart de température critique. Les températures chaudes critiques sont respectivement de 715 °C et 792 °C. Après cette dégradation, aucune manifestation d'émission acoustique n'est observée.

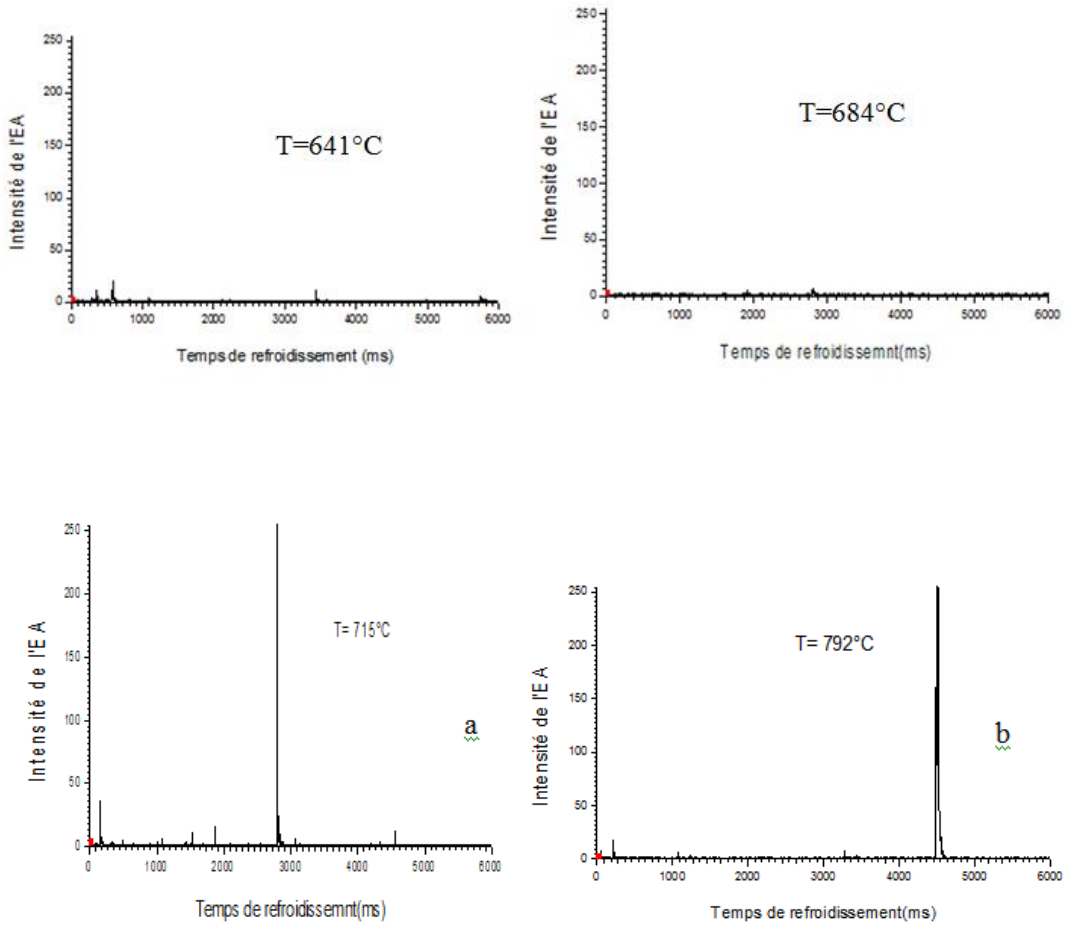


Figure 5.3: Spectres d'émission acoustique obtenus lors du choc thermique : a) SPS (1150/10mn/50MPa), b) frittage naturel(1400/3h)

Un événement acoustique enregistré, correspond à la propagation d'une fissure d'indentation radiale dans la direction longitudinale. Il apparaît clairement que l'activité acoustique a lieu 4 secondes après le début du refroidissement a commencé. A ce moment, le gradient des contraintes transitoires à travers l'épaisseur de l'échantillon est maximal. Lorsque la différence de température est grande, les contraintes transitoires générées,

deviennent plus importantes conduisant ainsi à une propagation de fissure précoce, c'est-à-dire se produisant au début du refroidissement. Il existe une relation entre la température chaude du choc thermique et l'activité acoustique.

5.2.2- Discussion des résultats de la température critique mesurée et calculée

En plus des résultats expérimentaux de ΔTc déterminé expérimentalement, un calcul théorique a été effectué selon la procédure suivante: A partir des formules (1.9) du chapitre 1 et (4.2) du chapitre 4 :

$$\sigma_{th} = \psi(\beta, t)\frac{E\alpha\Delta T}{(1-\nu)} \qquad (1.9) \text{ et} \qquad K_{1c} = \sigma_R \; Y \sqrt{\pi a_c} \qquad (4.2)$$

On déduit la formule suivante :

$$\Delta T_c = \psi(\beta, t)^{-1}\frac{(1-\nu)E\alpha \; K_{1C}}{E \;\; \alpha \;\; Y\sqrt{\pi a_c}} \qquad (5.1)$$

Nous notons les difficultés rencontrées pour la détermination du facteur de forme, ce qui peut conduire à des écarts entre les valeurs mesurées et calculées.

5.2.2.1- Effet de la taille des grains

La figure 5.4 montre l'effet de la taille des grains sur la température chaude critique. Nous notons que la température critique croit linéairement avec l'augmentation de la taille des grains pour les échantillons frittés par frittage conventionnel ou par SPS. La taille des grains est un paramètre qui peut freiner la fissuration (pontage). Les gros grains favorise la résistance au choc thermique. Ce résultat est en totale cohérence avec l'augmentation de la ténacité en fonction de la taille des grains trouvée dans le chapitre précédent. Les gros grains (dans

l'intervalle considérée ici, par exemple, jusqu'à 2 µm) signifie un matériau plus résistant et plus tenace, par conséquent il présente une meilleure résistance aux chocs thermiques.

La figure 5.5 montre l'évolution de la température critique calculée en fonction de la taille des grains. Nous constatons que les valeurs de la température critique des échantillons élaborés par frittage naturel ou un frittage SPS, sont pratiquement proches. Ces résultats sont en adéquation avec ceux trouvés expérimentalement (figure 5.4). Etant donné que les propriétés mécaniques de la céramique sont contrôlées par sa microstructure (taille des grains, porosité et seconde phase), il est évident que la résistance au choc thermique dépend de la taille des grains.

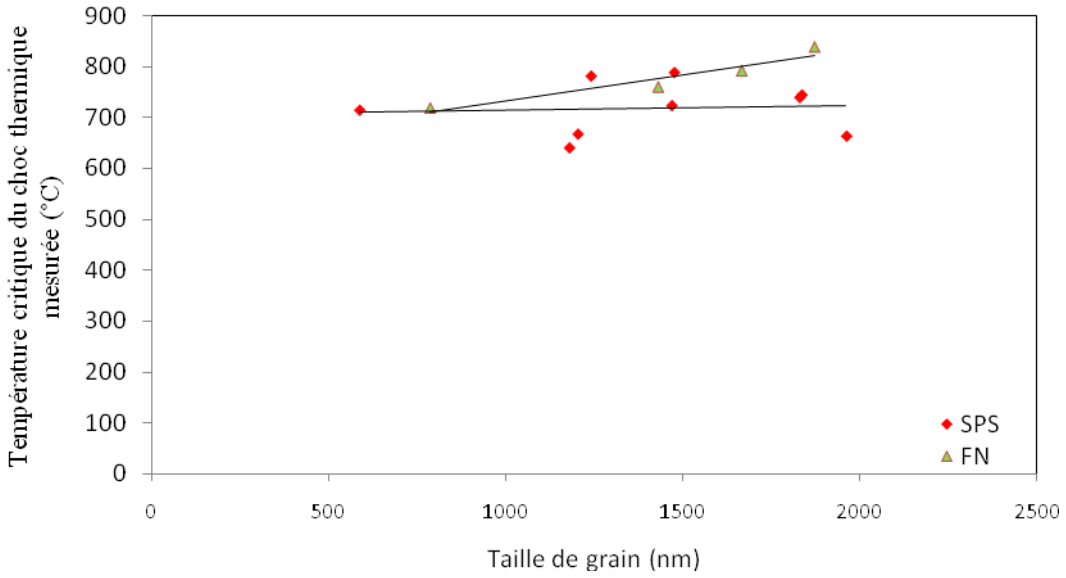


Figure 5.4 : Variation de la température critique mesurée du choc thermique en fonction de la taille de grains

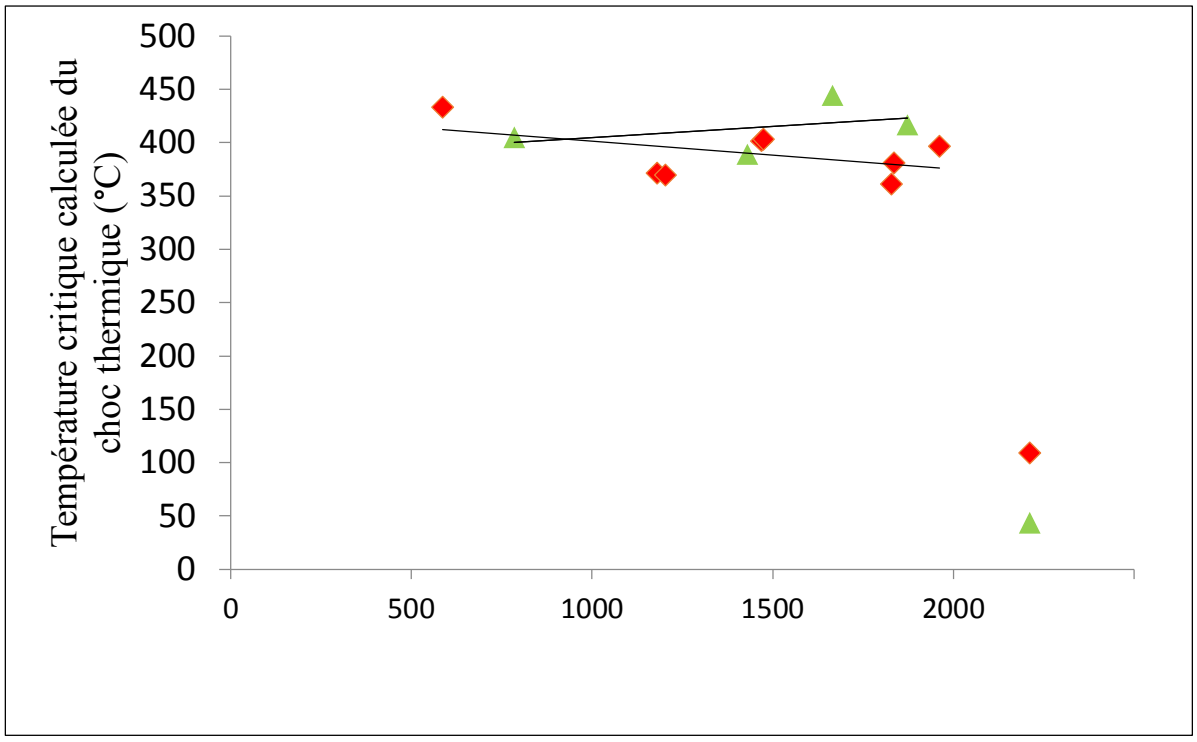


Figure 5.5 : Variation de la température critique calculée du choc thermique en fonction de la taille de grains

5.2.2.2- Effet de la contrainte à la rupture

La figure 5.6 montre l'évolution de la température mesurée en fonction de la contrainte à la rupture. Nous rappelons que les échantillons testés lors du choc thermique ont été polis et indentés au centre de la grande surface sur laquelle le jet d'air est dirigé, lors du refroidissement. Une faible propagation des fissures radiales a été observée.

Ces défauts artificiels ont une influence directe sur les valeurs de la résistance à la rupture et de la différence de température critique. La faible résistance à la rupture a été causée par des défauts de grande taille. Pendant le choc thermique, la contrainte thermique transitoire fait propager la fissure radiale critique. Lorsque la résistance mécanique augmente, la résistance aux chocs thermiques (différence de température critique) augmente.

Les résultats obtenus par calcul sont représentés dans la figure 5.7. Relativement aux valeurs trouvées expérimentalement (figure 5.6), les calculs ont conduits à des écarts de températures

critiques sous-estimés, pratiquement de moitié. Nous constatons une faible augmentation de la température critique calculée en fonction de la contrainte à la rupture. Dans le cas de cette alumine, la résistance au choc thermique augmente en fonction de l'augmentation de la résistance mécanique initiale.

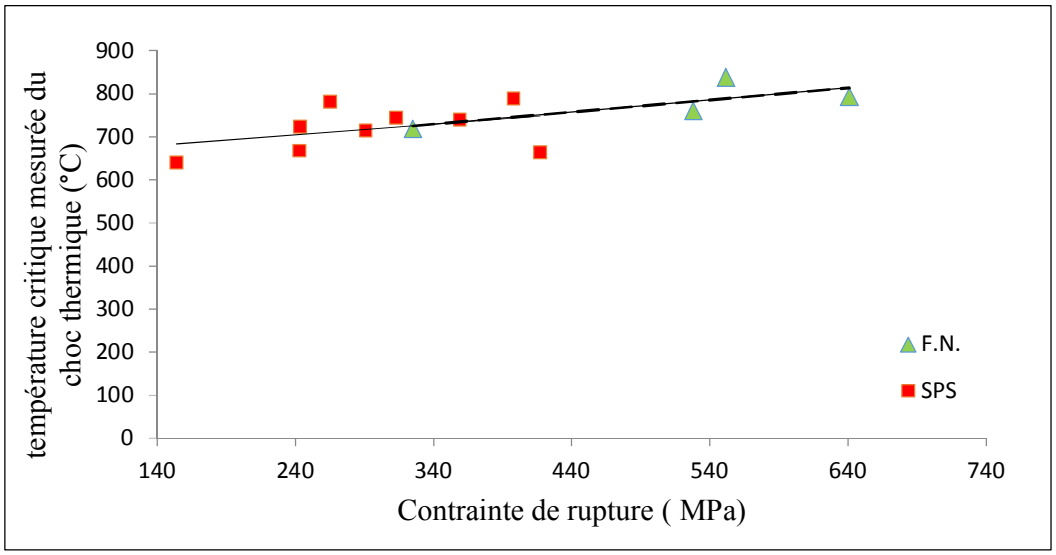


Figure 5.6 : Variation de la température critique mesurée du choc thermique en fonction de la contrainte à la rupture

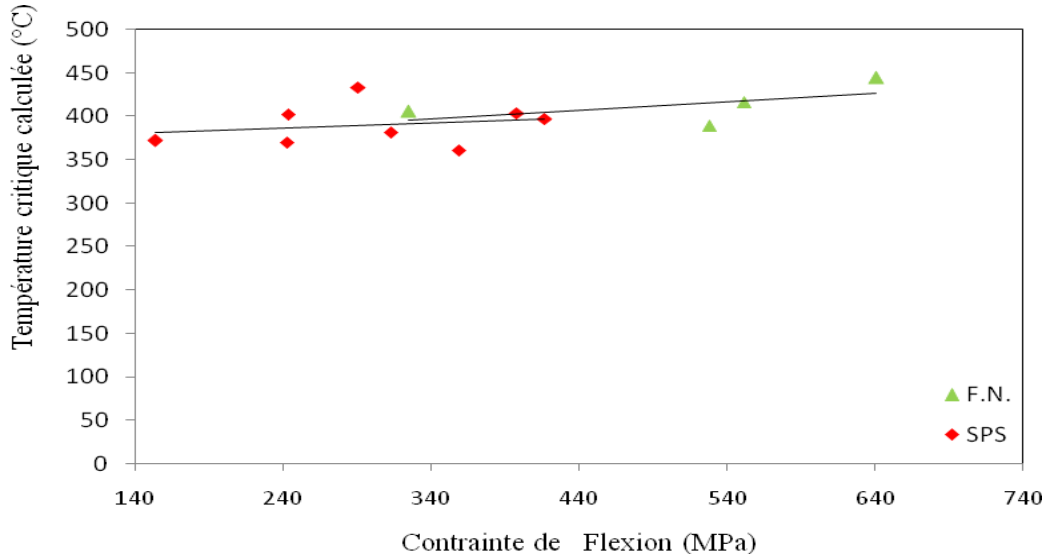


Figure 5.7 : Variation de la température critique calculée du choc thermique en fonction de la contrainte de rupture

5.2.2.3- Effet de la porosité

Sur la figure 5.8, la température critique mesurée décroit linéairement avec l'augmentation de la porosité. A ce niveau de la taille des pores, l'effet est négatif sur la température critique de fissuration. Nous notons que, dans la gamme limitée de porosité (inférieur à 3%), la sensibilité du K1c à la présence de la porosité n'est pas importante, bien que théoriquement, la présence des pores dans la céramique la fragilise.

Nous notons que les valeurs calculées (figure 5.9) sont pratiquement sous estimées de moitié. Du fait que la porosité des échantillons est très limitée, il est très difficile de mettre en évidence son effet sur la température critique.

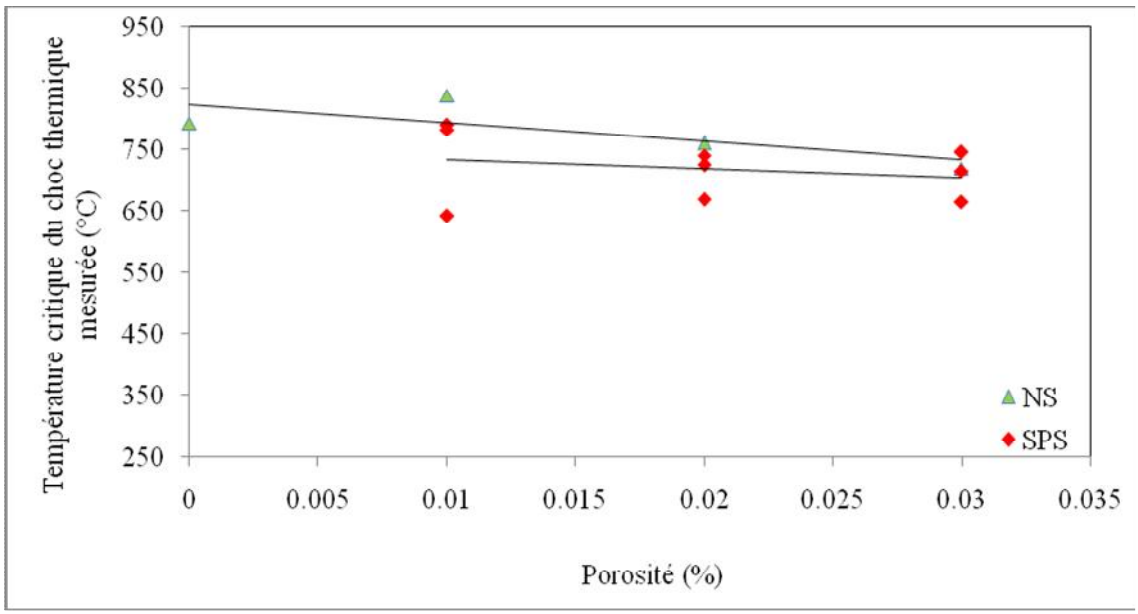


Figure 5.8 : Variation de la température critique mesurée du choc thermique par rapport à la porosité.

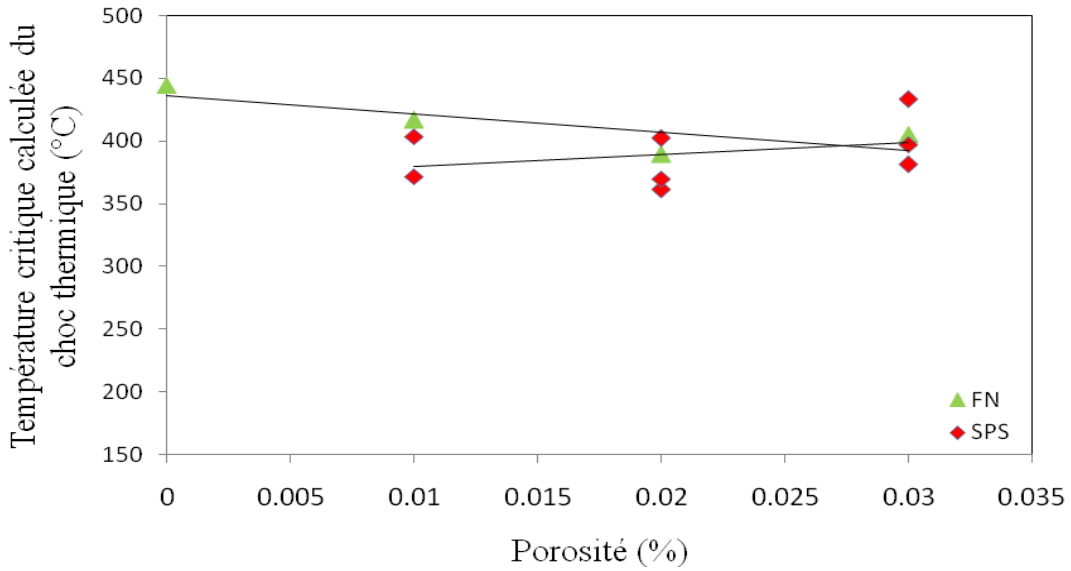


Figure 5.9 : Variation de la température critique calculée du choc thermique par rapport à la porosité.

5.2.2.4- Etude du premier paramètre du choc thermique R1

Les figures 5.10 et 5.11 montrent l'évolution de la température critique, respectivement mesurée et calculée, avec le premier paramètre du choc thermique. Nous notons que les valeurs calculées sont sous estimées. Dans les calculs, l'aspect transitoire du choc thermique n'est pas considéré.

Les deux caractéristiques, résistance mécanique et module élastique dépendent de la porosité. Le module dépend de la porosité fermée (en volume) alors que la résistance dépend des défauts de surface. L'évolution de la température des échantillons préparés par voie humide est plus significative que celle des échantillons préparés par voie sèche (SPS). Lors du choc thermique, les défauts de surface sont prépondérants (la résistance mécanique prime).

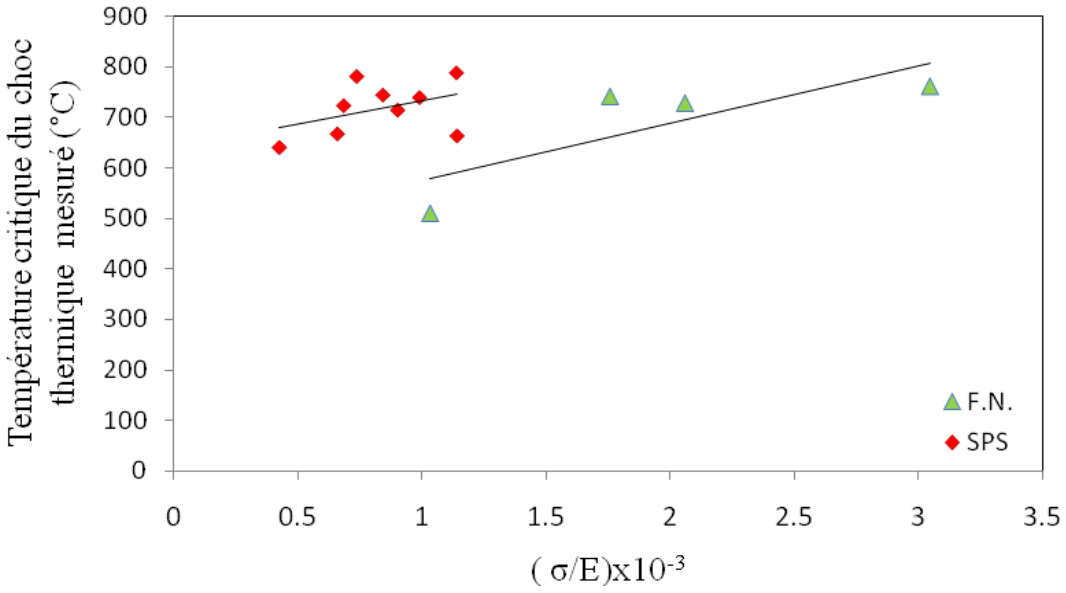


Figure 5.10 : Variation de la température critique mesurée du choc thermique en fonction du rapport résistance à la rupture et module d'élasticité

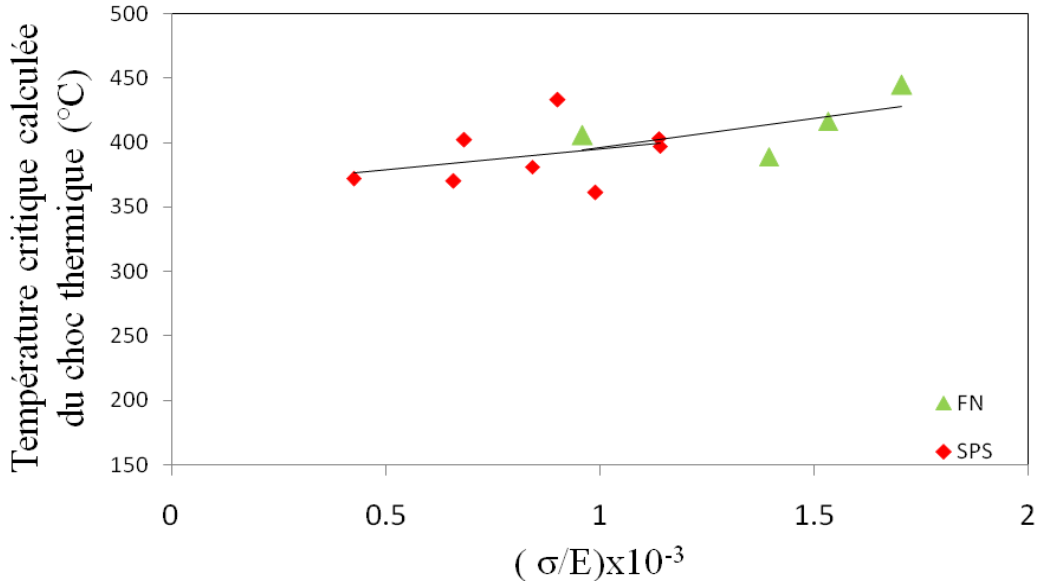


Figure 5.11 : Variation de la température critique calculée du choc thermique par rapport à R1

5.2.2.5- Effet de la ténacité

L'évolution de la température critique, mesurée et calculée, en fonction de la ténacité des échantillons frittés par les deux techniques (frittage naturel et SPS) sont représentées sur les

figures 5.12 et 5.13. Le choc thermique descendant induit des contraintes thermiques transitoires de tension à la surface. A mesure que le matériau est plus tenace (moins fragile), l'amorçage de la fissuration est retardé. La ténacité a un effet positif sur la résistance au choc thermique.

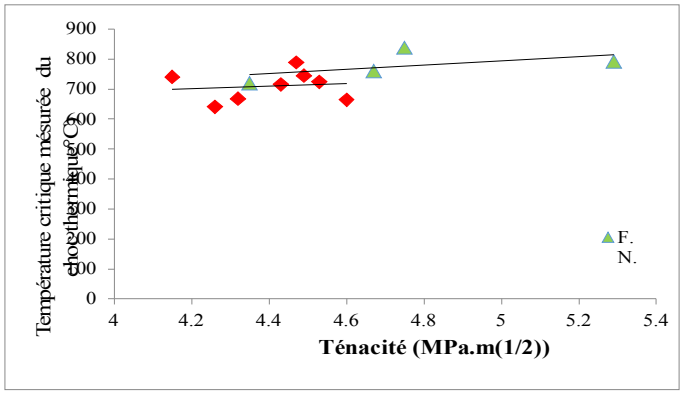


Figure 5.12 : Variation de la température critique mesurée du choc thermique en fonction de la ténacité

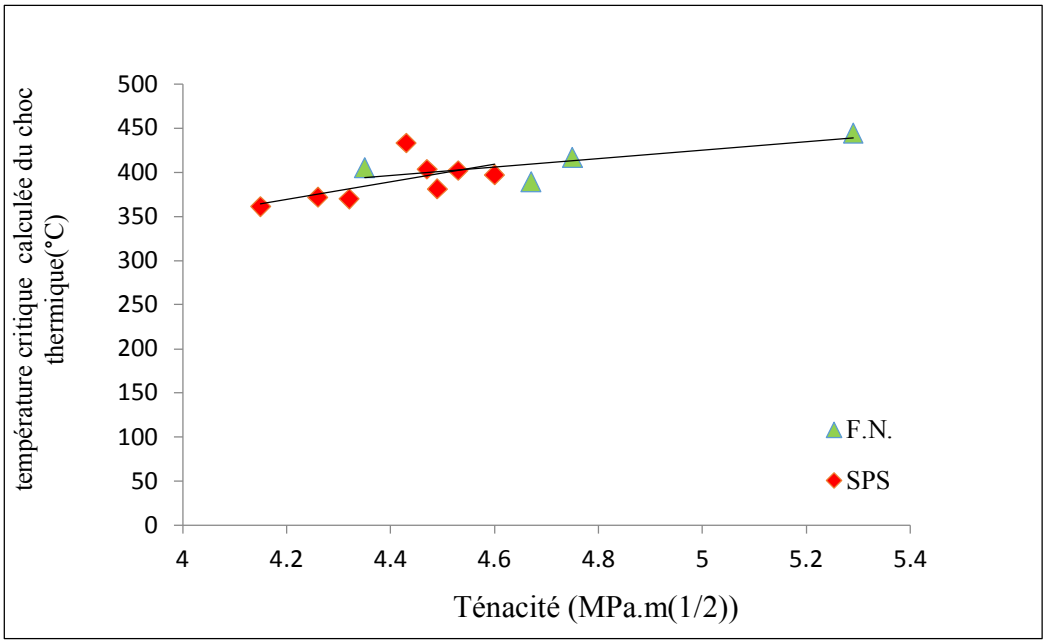


Figure 5.13 : Variation de la température critique calculée du choc thermique par rapport à la ténacité

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'essai de choc thermique. La recherche de la température de choc thermique critique expérimentale est difficile à cause du bruit qui a une influence néfaste sur les résultats, car l'émission acoustique est sensible au bruit de la machine. C'est pour cette raison que la méthode d'indentation a été choisie pour chercher la température critique. Enfin, une discussion des résultats obtenus a été effectuée en fonction des propriétés de l'alumine comme la ténacité, module d'Young, la porosité et l'évolution de la contrainte à la rupture.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié la résistance au choc thermique de l'alumine obtenue par deux différentes méthodes. Les échantillons de cette étude ont été préparés par deux voies (sèche et humide). Pour avoir un échantillon cru dense et minimiser les fissures, un essai de séchage a été effectué dans différentes conditions (milieu de séchage, température et temps de maintien). On a proposé un cycle de séchage progressif en prenant en considération ces conditions. Des échantillons ont subi un déliantage puis un frittage naturel, d'autre échantillons ont été préparés par SPS. Différentes microstructures ont été obtenues soit avec des grains fins soit avec des grains gros. Les différents échantillons ont été caractérisés en termes de propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, Module de Young et ténacité). En général, les échantillons préparés par la voie humide frittés naturellement sont plus denses que ceux frittés par SPS. Afin de déterminer la température critique des échantillons, on a retenu deux méthodes non destructives de détection de fissure. L'émission acoustique et l'observation en microscopie optique. Mais après le test d'un lot de 30 échantillons, on n'a pas pu obtenir une température fiable du fait des défauts existant dans le matériau. Un test d'indentation est retenu, les échantillons ont été indentés au milieu sur la face polie à l'aide d'un indenteur Vickers à une charge de 192 N. Après le séjour de l'échantillon dans le four de 10min une analyse du spectre de l'émission acoustique montre un seul et grand pic qui indique la propagation instable de la fissure et qui donne la température critique du choc thermique

En perspective, plusieurs axes de recherche peuvent être étudiés

- Une étude approfondie des conditions de la préparation de la barbotine (pureté de la poudre, état d'outils utilisés, milieu de préparation…) en minimisant le temps de broyage.

- Les échantillons frittées par SPS ont été préparés par la voie humide pour avoir un empilement homogène du cru contrairement à la voie sèche, utilisant directement la poudre ou une poudre atomisée.
- Une amélioration de l'essai de séchage avec un suivi plus rigoureux est visé pour minimiser le temps du cycle de séchage.
- Pour avoir une bonne estimation du coefficient de forme (Y), un lot d'échantillons sera testé et plusieurs microstructures seront prises en considération pour chaque échantillon.
- Une étude de la méthode de Newman et Raju sera utilisée pour évaluer la valeur du K1c.
- Une bonne comparaison entre les échantillons préparés par frittage naturel et par SPS. Une étude de l'effet de la porosité nécessite d'élaborer des matériaux poreux par la voie humide en utilisant des porogènes (l'amidon de blé).
- Le choc thermique a été effectué par refroidissement à jet d'air
- Les températures chaudes critiques ont été déterminées expérimentalement par émission acoustique et mesure de résistance mécanique résiduelle.
- De même, l'écart de température a été aussi calculé théoriquement. Les résultats sont sous estimés du fait de la difficulté trouvée pour la détermination du facteur de forme.
- Une étude de l'usure est visée pour tester les échantillons élaborés par les deux voies.

Références Bibliographiques

A

[ANS81] **ANSTIS G.R, P. CHANTIKUL, B.R. LAWAN**, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness I, direct crack measurements", Journal of the American Ceramic Society, 1981, vol. 64, pp. 533-8.

[AGN92] **AGNIEL, Y**., ''Rôle de Propriétés des Granules pour la Fabrication de Pièces de Poudres Céramiques Granulées sans Défauts de Compaction''. Thèse Doctorant, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon- France 1992,118p

[AND96] **ANDERSSON T. , D.J. ROWCLIFFE**, "Indentation thermal shock test for ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 79 (6) (1996), p. 1509-1514

[ABD97] **ABDIZADEH H.** . ''Elaboration et Caractérisation de Composites Duplex Laminaires Tricouches à Base d'Alumine'', Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 221pages (1997).

[ASM00] **ASMANI M. , C. KERMEL,A. LERICHE. M. OURAK**, "Influence of porosity on Young's modulus and poisson's ratio in alumina ceramics", Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1081 - 1086

[ANS05] **ANSELMI-TAMBURINI,U., GARAY, J. E. and MUNIR, Z. A**. " Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials", Scripta Materialia 54:823-828 (2005)

B

[BUE55] **BUESSEM, W, R**., "Thermal shock testing", J..Am. Ceram. Soc., Vol. 38,N°1,1955, pp.15-604

[BEC80] **BECHER, P. F., LEWIS,D.** "Thermal stresses in materials and structures in severe thermal environment", New York: Plenum; 1980 , "dependence of thermal stresses resistance on material parameters: ceramic composite systems", P. 397- 411.

[BEC80]$_a$ **BECHER P. F., D. LEWIS, K. R. CARMAN, A. C. GONZALEZ**, "Thermal Shock Resistance of Ceramics: Size and Geometry Effects in Quench Tests", *Am. Ceram. Bull.,* vol.59, n°5, p.542-548, 1980

[BEN85] **BENNISSON,J.S. & HARMER, M.P**, "Swelling of Hot Pressed Alumina", *J. AM. Ceram. Soc*., 1985, Vol, 68, N° 11, P. 591-69

[BUS87] **BUSAWON, M.**, "Etude par émission acoustique de la résistance au choc et à la fatigue thermique des matériaux céramiques", Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 1987, 127p

[BEN90] **BENNISSON S. J. and M. P. HARMER** , ''A History of the Role of MgO in the Sintering of a-Alumina,'' Ceram. Trans., 7, 13–49 (1990).

[BER93] **BERNACHE D.-ASSOLANT**, "Chimie-Physique du Frittage", collection Forcéram, ed. Hermès, (1993), 350 pages

[BIM04] **Bimal P. Singh, Sarama Bhattacharjee, Laxmidhar Besra, Dilip K. Sengupta, "** Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C", Ceramics International 30 (2004) 939–946

[BYU09] **BYUNG-NAM KIM, KEIJIRO HIRAGA, KOJI MORITA, HIDEHIRO YOSHIDA**, "Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina", Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 323–327

C

[COB56] **COBLE R. L. AND W. D. KINGERY**, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", Journal of the American Ceramics Society, Vol. 39,N° 11,1956.

[CUL57] **CUTLER, I. B**., "Strength Properties of Sintered Alumina in Relation to Porosity and Grain Size", *J. Am. Ceram. Soc.,* 1957, Vol. 40, N°. 1, p. 20-23

[CIZ68] **CIZERON G.** ''Le frittage sous son aspect physico-chimique.'', l'industrie céramique, vol. 611, pp. 713-729 (octobre 1968)

[CHA90] **CHANTIKUL, P., BENNISON, S. J. & LAWN, B. R**., "Role of Grain Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.,* 1990, Vol. 73, N°. 8, p. 2419-27.

[CHE96] **J.CHEVALIER**, "Etude de la propagation des fissures dans une Zircone 3Y-TZP pour application biomédicales, thèse en Science des matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 1996,150 pages.

[CHO05] **CHOI, S. M. And AWAJI, H**. " Nanocomposites a new material design concept." Sci. Tech. ADV. Mater. 6 :2-10(2005)

[CHA06] **CHAIM R.,** ''Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering'', J Mater Sci (2006) 41:7862–7871

[CHE08] **CHEN YUAN. LUC J. VANDEPERRE. ROBERT J. STEARN. WILLIAM J. CLEGG,** "The effect of porosity in thermal shock", Springer Science+ Business Media, LLC 2008

D

[DES91] **DESCEMOND M.**. ''Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttriée''. Thèse : Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, 328 pages (1991).

[DIB08] **DIBYENDU C, S. BYSAKH, K. MUARALEEDHARAN, T. N. RAO, R. SUNDARESAN** "Spark Plasma Sintering of Magnesia-Doped Alumina with High Hardness and Fracture Toughness " J. Am. Ceram. Soc., 91 [1] 203–208 (2008)

[DIB10] **DIBYENDU CHAKRAVARTY, G. SUNDARARAJAN,** "Effect of Applied Stress on IR transmission of Spark Plasma-Sintered Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 93 [4] 951–953 (2010)

E

[EVA75] **EVANS A.G.**, "Thermal fracture in ceramic materials", Proc. Br. Ceram. Soc, 1975, Vol. 25, p. 217-235.

[EVA77] **EVANS A.G. and E. A. CHARLES**, "Structural integrity in severe thermal environnements", J. AM. Ceram. Soc, 1977, Vol. 60, n° 1-2, p. 22-28.

[ELM95] **EL.MORABIT, M**., ''Contribution à l'étude de déliantage thermique de matériaux Céramique système AL2O3- (PVA /PEG). Détermination expérimentale et théorique des céramiques réactionnelles Mises en jeu'', Thèse Doctorat d'état, Institut National des Sciences Appliquées. Lyon et l'Université Claude Bernard Lyon- France, 1995,195p

[ENR05] **ENRIQUE ROCHA, RANGEL**,"Zirconia–Mullite Composites Consolidated by Spark Plasma Reaction Sintering from Zircon and Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 88 [5] 1150–1157 (2005)

[EVA10] **EVA GREGOROVA , WILLI PABST ,∗, ZUZANA ˇ ZIVCOVA , IVONA SEDLA ROVA , SVATAVA HOLIKOVA**, "Porous alumina ceramics prepared with wheat flour", Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 2871–2880

G

[GUP72] **GUPTA T. K.,** "Strength Degradation and Crack Propagation in Thermally Shocked Al_2O_3", *J. Am. Ceram. Soc.,* vol.55, n°5, p249-253, 1972

[GLA81] **GLANDUS J. C.,** "Rupture Fragile et résistance aux chocs thermiques de céramiques à Usages Mécaniques ". Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de limoges, 1981,280p

[GLA84] **GLANDUS J.C., P. BOCH**, "Main Testing Methods for themal shock", Interceram,vol.5, p.37-38. 1984

[GUI07] **GUILLAUME B. G, CHRISTIAN GUIZARD, AHMED ADDAD ,** "Sintering of an ultra pure α-alumina powder: I.Densification, grain growth and sintering path", *J Master Sci* (2007) 42:6316-6324.

[GIL09] **FANTOZZI G., SOPHIE LE GALLET, J.C. NIEPCE** , ''Science & technologies Céramiques'', EDF Science 2009

H

[HAS69] **HASSELMAN D. P. H.,** "Unified Theory of Whermal Shoc Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics", Materials Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown,1969

[HAS78] **HASSELMAN D.P.H., E.P. CHEN, P.A. URICK**, "Prediction of the thermal fatigue Resistance of Indented Glass Rods", Am. Ceram. Soc. Bull., 57[2] 190-92 (1978).

[HUE93] **HUE, F**., '' Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites à Matrice Céramique Renforcés par des Whiskers ou des Plaquettes'', Thèse Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon- France, 1993, 227p

[HOO96] **HOOGVEEN N. G., M. A. COHEN STUART, G. J**. fleer, "Colloids and surfaces A", *Phys. Chem. and Eng. Aspects*, 117 (1996) 77-88

[HAR01] **HARRIS R. G., J. D. WELLS, B. B. JOHNSON**, "Colloids and surfaces A", *Phys. Chem. and Eng. Aspects*, 180 (2001) 131–140

[HUG07] **HUGO F., J. C. GLANDUS**, "Thermal shock of alumina by compressed air cooling", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 27, pp. 1919-1925 (2007).

P

[PAS02] **PASCAL BIZOT, REMY , NISARD et LAURENT SEDEL** , ''Hopital

Loriboisière. Paris, Centre Médico-chirurgical de la porte de Pantin Paris in maîtrise orthopédique N° 11 Février 2002

J

[JOH85] **JOHNSON D.-WALIS, M.D. DRORY, A.G. EVANS**, "Evaluation of Reliability of Brittle Components by Thermal Stress Testing", J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985), p. 363-67

[JEA96] **DENAPE J.,** "Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques Techniques de l'Ingénieur, traité des matériaux non métalliques", A 2010 (19 pages) et A 2011 (17 pages), doc A 2012(2 pages). 1996

[JEA05] **JEAN MARIES HAUSONNE, PAUL BOWEN, JAMES BARTON, CLAUDE PAUL CARRY**, ''Traité des matériaux 16 Céramiques et Verres principes et techniques d'élaboration'' Edition 2005

K

[KIN55] **KINGERY, W.D,** "Factor affecting thermal stress resistance of ceramic materials", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 38, N° 1, 1955, pp3-15

[KIM01] **KIM, B.S. , HIRAGA, K., SAKKA, Y. and JANG, B.K**., "Effect of cavitation on superplastic flow of 10% Zirconia- dispersed Alumina ", Scripta Materialia 45:61. 67(2001)

[KEB00] **KEBBEDE A., J. PARAI, A. H. CARIM**. ''Anisotropic Grain Growth in α-Al2O3 with SiO2 and TiO2 Additions'', J. Am. Ceram. Soc., Vol 83 [11], pp. 2845-2851 (novembre 2000).

L

[LAN89] **LANGE, F.F**., ''Powder Processing Science and technology for Increased realibility'', J.AM. ceram.Soc., 1989, Vol,72 N° 1.P, 3-15

[LEG97] **LEGRENDRE, F. and OSTERSTOCK, F.**, "On the quantification of quenching transient thermal stresses in brittle solids using Vickers indentations", J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16, 584

[LIN01] **LIN WANG, JIAN-LIN SHI, HANG-RONG CHEN, ZI-LE HUA, TUNG-SHENG YEN,** "Effect of size of the starting powders on the thermal shock resistance of alumina ceramics", Journal of Materials Science Letters 20, 2001, 341– 342

M

[MUS82] **MUSSLER, B., SWAIN, M. V. & CLAUSSEN, N.,** "Dependence of Toughness of Alumina on Grain Size and Test Technique", *J. Am. Ceram. Soc.,* 1982, Vol. 65, N°. 11, p. 566-72.

[MOS85] **MOSTAGHACI H.and R.J. BROOK**, "Kinetics of Hot-Pressing of Batio3 Ceramics", Transactions and Journal of the British Ceramic Society, 84[6] 203-6 (1985).

[MIG94] **MIGNARD F.**, "Etude du comportement au choc et a la fatigue thermiques de céramiques pour application industrielles", Thèse de doctorat, INSA, Lyon, 1994, 188p.

[MUR00] **MURAYAMA,N. and SHIN**, W. "and grain growth i n hot pressed alumin", J. Ceram. Soc. Japan 108 : 799-802(2000).

[MA02] **MA J., L. C. LIM**., "Effect of particles size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, pp. 2197-2208 (2002).

[MOR09] **MORITA K., B. NAM KIM, H. YOSHIDA, K. HIRAGA**, "Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent MgAl2O4 Spinel Polycrystal", J. Am. Ceram. Soc, 92 [6] 1208–1216 (2009).

[MIR11] **MIRA J**., "Elaboration et Caractérisation des Nanocomposites Alumine- Sic", Thèse de doctorant : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 159 pages (2011).

N

[**NEW81]** **NEWMAN J.C.JR. and I.S.RAJU,** "An Empirical Stress-Intensity Factor Equation for the Surface Crack", Eng. Frac. Mech.,15[1-2]185-92 (1981).

[NII91] **NIIHARA K., And A**. **NAKAHIRA,** "Structural ceramic nanocomposites by sintering method: Role of nano-size particule." Ceram. Soc. Japan:404-417(1991)

[NII94] **NIIHARA K., N. UNAL , And K. NAKAHIRA**, "Mechanical properties of (Y-TZP)- Alumina –Silicon Carbide nonocomposites and the phase stability of Y- TZP", J. Mater. Sci. 29: 164-168(1994)

[NIC03] **NICOLAS L**., "Influence de Dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultrapure", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 229 pages (2003).

O

[OST96] **OSTERSTOCK F., I. MONOT, G.DESGARDIN, B.L. MORDIK**, "Influence of Grain Size on the Toughness and thermal Shock Resistance of Polycrystalline $YBa_2Cu_3 O_{7-\delta}$", J. Euro. Ceram. Soc., 16 (1996), p. 687-694

P

[PEI91] **PEIGNE, P.,** "Résistance au chocs thermiques des céramiques thermomécaniques", Thèse de doctorat , INSA ,Lyon,1991,190p.

[PIN99] **PINA A., E. NAKACHE , B. FERET , P. DEPRAETERE**, "Colloids and surfaces A", *Phys. Chem. and Eng. Aspects*, 158 (1999) 375–384

R

[ROY78] **ROY W. RICE AND T. J. DONAHUE**, "Effet of Inhomogeneous Porosity Distribution on Elastic Moduli of Ceramics", Journal of the American Ceramics Society 1979.

[ROU93] **ROUXEL T., J.L. BESSON, and P. GOURSAL**, ''Improvement of Creep Resistance of Sintered Silicon-Nitride by Hot Isostatic Exudation of Intergranular Glass'', J. Am. Ceram. Society, 76[11] 2790-4 (1993).

[ROY98] **ROY W. RICE P.CM** "Porosoty of ceramics", Materials en ginneering ; 12 includes bibliographical reference and index (1998) ISB 0-8247 015-8

S

[SAL73] **SALGANIK, R. L.,** "Mechanics of bodies with many cracks", Izv. Akad. Nauk. SSSR. 1973, vol. 8, n° 4. p. 149-158.

[SHA89] **SHAW N.J.**, Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models Powder Metallurgy International, 21 N°3 (1989) 16-29

[SCH 91]$_a$ **SCHNEIDER G. A. and G. PETZOW**, "Thermal shock testing of ceramics-A new testing method", J. Am. Ceram. Soc., 1991, Vol. 74, n° 1, p. 98-102.

[SCH91]$_b$ **SCHNEIDER G. A.**, "Thermal shock criteria for ceramics", Ceramics international, Vol. 17, England: Elsevier Science Publieshers B.V., 1991, p. 325- 333.

[SLI92] **SLIMANI D.**, "Optimisation des barbotines par méthodes physico-chimiques", Thèse de doctorat, Lyon *: INSA de Lyon*, 1992, 158 pages.

[SUD92] **SUDREAU F.**"Méthodes d'analyse et de simulation de la fatigue thermique de céramiques thermomécaniques", Thèse de doctorant: INSA de Lyon, 1992, 272 pages

[SUN94] **SUNG R. CHOI*, and JONATHAN A. SALEM***, "Thermal Shock Behavior of Silicon Nitride Flexure Beam Specimens Indentation Cracks", J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994), p. 835

[SAA96] **SAADAOUI M., C. OLAGNON, G. FANTOZZI** , "Evaluation of short crack R-curve behaviour of alumina under thermal shock loading", J. Mater. Sci. Lett., 15 (1996), p. 64-66

[SEI97] **SEIDEL J., N. CLAUSSEN, J. RODEL** , "Reliability of Alumina Ceramics. 2 : Effect of Processing ", *J. Eur. Ceram. Soc*., Vol. 17, pp. 727-733 (1997).

[SHI98] **SHIAU F.-S., T.-T. FANG, T.-H. LEU**, "Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts", *Materials Chemistry and physics*, Vol. 57, pp. 33-40 (1998).

[STA01] **STANCIU, L. A., KODASH, V. Y. and GROZA, J.R.,** "Effects of heating rates on densification and growth during field-assisted sintering of alpha Al_2O_3 and $MoSi_2$ powder", Metall. Mater. trans. A 32 :2633-2638(2001)

[SHE02] **ZHIJIAN SHEN, MAT JOHNSON, ZHE ZHAN, and MATS NYGREN**, "Spark Plasma Sintering of Alumina", J. Am Ceram. Soc., 85 [8] 1921-27 (2002).

[SAA03] **MALIKA SAADAOUI**, "Contribution à l'étude du comportement thermomécanique des matériaux céramiques à effet de courbe: choc et fatigue thermiques", Thèse, Université de Lyon, 2003 1955,pp.15-604

[STE06] **STEPHAN PUCHEGGER[a], FRANK DOSE[b], DIETER LOIDL[c], KARL KROMP[a], ROLF JANSSEN[b], D. BRANDHUBER[d], N.HUSING[e], HERWIG PETERLIK[a'*],** "The dependence of the elastic moduli of reaction bonded alumina on porosity", Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 35-39.

[SAR07] **SARAMA BHATTACHARJEE, LAXMIDHAR BESRA, BIMAL P. SINGH,** "effect of additives on the microstructure of porous alumina", Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 47–52

[SOU08] **SOURIOU DAVID, PATRICE GOREURIOT, OLIVIER BONNEFOY, GERARD THOMASET, FLORENCE DORE,** "Formulation d'une poudre

d'alumine et formation par compaction grande vitesse : influence sue les propriétés du comprimé", Mécanique & Industries 9, 429-435 (2008)

[SAL10] **SALVATORE GRASSO, BRYUNG-NAM KIM , CHUNFENG HU, GIOVANNI MAIZZA, AND YOSHIO SAKKA,** "Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High- Pressure Spark Plasma Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 94 [9] 2825–2833 (2011)

T

[TOK93] **TOKITA, M**., "Trends in advanced SPS systems and technology", J. Soc. Powder Tech. Jpn 30:790-804(1993).

[TIS03] **NICOLAS T.**, "Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles", Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Science- Technologie-Santé, Université de limoges, France, 152 pages (2003).

[TEN07] **TENG, Y., LIU, H. and HUANG, C**., "Effect of Al2O3 particle size on the mechanical properties of Alumina-based ceramics", Materials Science and Engineering : A452-453: 545-551(2007)

V

[**VIO04]** **VIOLAINE GUERIN**, "Prédiction et compréhension de la densification des poudres commerciales d'alumine et de fer grâce à une approche par réseau de neurones artificiels", Thèse de doctorat école polytechnique fédérale de Lausanne, N° 3021, (2004)

W

[WAN92] **WANG, J., LI, S. H. P. STEVENS, R.,** "Effects of Organic Binders on the Sintering of Isostatically Compacted Zirconia Powders", J. Mat. Sci. 1992, Vol. 27, p. 63-67.

[WES06] **WEST G.D., J.M.PERKINS, M.H. LEWIS**, "The effect of rare earth dopants on grain boundary cohesion in alumina", Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1913–1918

Y

[YOU05] **YOU[a] X.Q., T.Z. SI[A], N. LIU[a,*], P.P. REN[a], Y.D. XU[a], J.P. FENG[b]**, "Effect of grain size on thermal shock resistance of Al2O3–TiC ceramics", Ceramics International 31 (2005) 33–38.

[YAN09] **YANN AMAN, VINCENT GARNIER , ELISABETH DJURADO "**Influence of green state processes on the sintering behaviour and the subsequent optical properties of spark plasma sintered alumina ", Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 3363–3370

[YAN011] **YANN AMAN, VINCENT GARNIER, AND ELISABETH DJURADO,** "Spark plasma sintering kinetics of pure a-alumina", J. Am. Ceram. Soc., 94 [9] 2825–2833 (2011)

Z

[ZHA93] **ZHAO, J., STEARNS, L.C., HARMER, M.P., CHAN, H. And MILLER, G.A.**, "Mechanical behavior of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites", J.Am. Ceram. Soc. 76: 503-510(1993)

[ZHO04] **ZHOU,Y., HIRAD, Y., YAMAUCHI, Y. and KANZAKI, S**., "densification and grain growth in pulse electric current Sintering of alumina", J. Eur. Ceram. Soc. 24: 3465-3470(2004).