



HAL
open science

Elaboration par frittage flash de composés céramique/métal pour la protection balistique

Cedric Morin

► **To cite this version:**

Cedric Morin. Elaboration par frittage flash de composés céramique/métal pour la protection balistique. Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne, 2012. Français. NNT : 2012DIJOS004 . tel-00764955

HAL Id: tel-00764955

<https://theses.hal.science/tel-00764955>

Submitted on 13 Dec 2012

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

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



LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE
UMR 5209 – UNIVERSITE DE BOURGOGNE – CNRS
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES – ECOLE DOCTORALE CARNOT

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE
Mention SCIENCES, Spécialité CHIMIE – PHYSIQUE

Cédric MORIN

**ELABORATION PAR FRITTAGE FLASH DE COMPOSES CERAMIQUE/METAL
POUR LA PROTECTION BALISTIQUE**

Soutenue le 28 février 2012, devant la commission d'examen

MISSIAEN J-M.	Professeur, Institut Polytechnique de Grenoble, PHELMA	Rapporteur
VALDIVIESO F.	Dr. HDR, ENS des Mines de St-Etienne	Rapporteur
BERTRAND G.	Professeur, Université de bourgogne	Examineur
FANTOZZI G.	Professeur, INSA de Lyon	Examineur
COUREAU C.	Responsable R&D, Coorstek	Examineur
BARTHELEMY F.	DGA Techniques terrestres	Invité
PETITPAS E.	Responsable R&D, Nexter Systems (Bourges)	Co-encadrant
LE GALLET S.	Maître de Conférences, Université de Bourgogne	Co-directrice
BERNARD F.	Professeur, Université de Bourgogne	Co-directeur

A mon père

AVANT-PROPOS

Tout d'abord, je souhaite rappeler que l'ensemble des travaux qui suivent ont été financés par le Conseil Régional de Bourgogne (CRB) et Nexter Systems. Il convient donc de souligner la forte implication du CRB et de Nexter Systems dans l'éducation, la recherche et l'innovation en Bourgogne.

Mon doctorant s'est déroulé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne dirigé à mon arrivée par le Professeur G. Bertrand, dans l'équipe Matériaux Nanostructurés, Phénomènes à l'Interface (MaNaPI) animée par le professeur F. Bernard. Avant de commencer mon doctorat au laboratoire, j'ai eu la chance et l'immense plaisir de suivre le cours de thermodynamique hors équilibre du Pr. G. Bertrand dans le cadre du master 2 recherche "Chimie des Interfaces et des matériaux". Je suis extrêmement reconnaissant de l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider mon jury.

Que le Professeur J-M. Missiaen de l'Institut Polytechnique de Grenoble, ainsi que le Docteur F. Valdivieso, à l'ENS des Mines de Saint-Etienne, trouvent ici le témoignage de ma gratitude pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse et pour avoir consacré une partie de leur précieux temps au travail de rapporteur.

Je tiens à remercier François Barthélemy (DGA Techniques Terrestres) pour la visite du centre DGA à Bourges, pour les ressources mises à ma disposition, pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et pour sa présence dans mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Docteur C. Coureau, responsable R&D chez Coorstek, et au Professeur G. Fantozzi de l'INSA de Lyon, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je veux exprimer toute ma reconnaissance au Docteur Eric Petitpas, responsable R&D chez Nexter Systems pour sa participation au jury de thèse. Il a suivi mon travail tout au long de ces trois années et m'a aidé à faire des points d'avancement précis de mon projet et à orienter mon travail pour sa réussite.

Je tiens à saisir l'occasion qui m'est laissée d'écrire quelques lignes de remerciement pour exprimer mon immense gratitude à mes deux co-directeurs de thèse, le docteur Sophie Le Gallet et le Professeur Frédéric Bernard. Ils m'ont permis de poursuivre mes recherches avec une grande liberté de mouvements et j'espère avoir répondu au mieux à la confiance qu'ils ont placée en moi. Je tiens à te remercier Frédéric pour le modèle que tu représentes, en tant que responsable d'équipe, faisant l'unanimité par ta gentillesse, ta franchise, ton optimisme et ta capacité à rendre le travail de tes collaborateurs plus simple. Sophie, je te remercie infiniment pour avoir été à mon écoute, pour ton soutien et ton aide inestimable dans les moments difficiles et en particulier à la fin de la rédaction de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui m'ont aidé à accomplir ce travail :

- le Professeur Gilbert Fantozzi et Guillaume Bonnefont de l'INSA de Lyon pour leur accueil et leur aide lors des premiers essais de frittage sur leur machine SPS.
- le Docteur Bruno Salesse et Frédéric Mouhot pour la mise en place des essais de traction indirects et pour la préparation des cibles pour les essais balistiques.
- le Banc National d'Epreuve des armes de Saint-Etienne pour les essais de tirs balistiques.
- les services techniques du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, un très grand merci :
 - . à Stéphane Maitre pour son aide récurrente à résoudre les petits soucis qui peuvent vite devenir de gros problèmes sans les compétences qu'il met à disposition,
 - . à la très aimable Claudie Josse et à son successeur non moins sympathique Frédéric Herbst pour l'assistance en microscopie électronique en balayage,
 - . à Rémi Chassagnon pour toutes les caractérisations effectuées en microscopie électronique à transmission et tout ce que j'ai appris à ses côtés pour la préparation d'échantillons,
 - . à Olivier Heintz pour la profilométrie et les analyses SIMS, ainsi qu'à Emanuel Couqueberg et Jean-Marc Dachicourt avec qui j'ai essayé de réaliser des essais de traction.

Au-delà des remerciements pour toute l'aide que j'ai reçue des services techniques du laboratoire, je souhaite exprimer le plaisir d'avoir côtoyé toutes ces personnes au travail.

De même, je suis très heureux d'avoir pu rencontrer tant de gens admirables au sein de l'équipe MaNaPI. Je pense à Lionel, Vaness, Le Seb, Foad, Lulu calme et Lulu moins calme, Sophie, Fred, Fredo, Frédéric et Fred M, Roy, Romain, Florence, Nadine, Mathieu, Jérémy, Jordan, Harender, Anne-Laure, Clémentine, Renée, Tram, Julien, Isabelle, Moustapha et Jean-Claude.

J'ai une pensée pour tous mes amis avec qui j'ai pu m'aérer l'esprit. Merci pour toutes ces soirées, ces bouffes et ces jeux. A mon Jules et le Baltaz, le Ink, Dudulman, Rionma, Tirène, Floppy, Bert qui débarque à Dijon et le cercle Jammaaaiique, le Xav, le Max, le Jean-Gui, Findel, SebRav et Seboubou, Vaness, Foad, Stephen, Rémi, Lulu, Romain, Lionel...

Ainsi qu'à ma famille, ma mère et ma sœur et à ma Justine chérie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA PROTECTION BALISTIQUE ; DESCRIPTION DES MOYENS DE MIS EN OEUVRE	4
1. L'intégration de céramiques dans la protection balistique	4
1.1. Utilisation des céramiques et mécanismes de protection balistique	4
1.2. Caractéristiques de la céramique	6
1.3. Confinement et positionnement de la céramique	7
1.4. La liaison céramique/métal et le matériau à gradient de fonction	8
2. Le Spark Plasma Sintering	11
2.1. Technique de frittage basée sur le passage d'un courant électrique "pulsé"	11
2.2. Description de l'équipement FCT HPD-125	16
2.3. Description de l'empilement et du moule	18
2.4. Suivi de la température de régulation	19
3. Choix des matériaux et leurs caractéristiques	19
3.1. Le choix du couple alumine/aluminium	19
3.2. Caractéristiques des poudres utilisées	21
3.2.1. Analyse granulométrique	22
3.2.2. Diffraction des rayons X	22
3.2.3. Microscopie électronique	23
3.2.4. Conclusion	25
4. Conclusion	26
CHAPITRE 2 : ASSEMBLAGE D'UN BI-MATERIAU ALUMINE/ALUMINIUM PAR SPS	27
1. L'interface céramique/métal	27
1.1. Création d'une interface céramique/métal	27
1.1.1. Travail d'adhésion	27
1.1.2. Adhérence métal/céramique	30

1.2.	Comportement mécanique d'un bi-matériau	30
1.2.1.	Contraintes résiduelles au sein d'un bi-matériau	31
1.2.2.	Proportion relative de métal par rapport à la céramique	33
1.3.	L'assemblage par thermo-compression	33
1.3.1.	Influence des caractéristiques des matériaux à assembler	34
1.3.2.	Influence du cycle d'assemblage (température, pression, temps)	35
1.4.	Caractérisation de l'interface céramique/métal	37
1.4.1.	Essai brésilien ou de traction indirect	37
1.4.2.	L'indentation Vickers	40
1.4.3.	La détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X	42
1.5.	Conclusion	44
2.	Frittage et caractéristiques des plots d'alumine	44
2.1.	Frittage de l'alumine Baikowski dans une matrice multi-empreintes	44
2.2.	Distribution thermique dans la matrice	46
2.3.	Microstructures selon la position de l'empreinte dans la matrice	49
2.4.	Microstructures selon la hauteur de l'échantillon	51
2.5.	Etat de la surface avant assemblage	52
2.6.	Conclusion	56
3.	Assemblage céramique/métal par frittage SPS d'une poudre d'aluminium sur une alumine préalablement densifiée	57
3.1.	Conditions d'assemblage SPS	58
3.2.	Etude de la formation de la liaison alumine/aluminium	59
3.3.	Caractérisation de la liaison alumine/aluminium	62
3.4.	Détermination des contraintes résiduelles dans la céramique	67
3.4.1.	Par diffraction des rayons X	67
3.4.2.	Par indentation Vickers	68
3.5.	Caractérisation de l'efficacité de l'assemblage par essai statique	70
3.5.1.	Protocole de l'essai de traction indirect	70
3.5.2.	Résultats	72
a.	Faciès de rupture	72
b.	Valeurs des contraintes à la rupture	75
3.6.	Caractérisation de l'efficacité d'un assemblage par un essai dynamique	77
3.6.1.	Protocole de préparation des cibles et des essais de tirs	77
3.6.2.	Résultats	79
a.	Pénétration du projectile dans les cibles	79
b.	Faciès de rupture	81
3.7.	Conclusion	84

CHAPITRE 3 : LA TECHNIQUE SPS POUR LE FRITTAGE D'UN BI-MATERIAU EN UNE SEULE ETAPE **85**

1. Vers la réalisation d'un outillage adapté au frittage en une seule étape d'un bi-matériau avec interphase **85**

- 1.1. Influence du dimensionnement de la matrice sur le gradient de température 87
 - 1.1.1. Gradient de température selon le cycle thermique utilisé 88
 - 1.1.2. Gradient de température selon la matrice utilisée 90
 - 1.1.3. Comment accroître le gradient de température ? 92
- 1.2. Réalisation d'un échantillon dans une matrice contre-piston 93
- 1.3. Conclusion 97

2. Comportement d'un mélange de poudres alumine/aluminium au cours d'un frittage SPS **98**

- 2.1. Généralités sur le frittage liquide. Cas du couple alumine/aluminium 98
- 2.2. Préparation des mélanges de poudres 102
 - 2.2.1. Par voie sèche 102
 - 2.2.2. Par voie humide 102
 - a. Comportement des suspensions d'alumine seule et d'aluminium seul 103
 - b. Comportement des suspensions alumine/aluminium 107
 - c. Caractérisations des mélanges alumine/aluminium 110
- 2.3. Comportement au frittage des mélanges obtenus par voies sèche et humide 112
 - 2.3.1. Frittage des mélanges à base d'alumine Materion 113
 - 2.3.2. Frittage des mélanges à base d'alumine Baikowski 115
 - 2.3.3. Caractérisation des frittés obtenus 117
- 2.4. Conclusion 124

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **125**

BIBLIOGRAPHIE **128**

ANNEXE **139**

Alumine Baikowski **139**

Alumine Materion **140**

Aluminium Alpha Aesar **141**

Carbone graphite 2333 **142**

Feutrine carbone **143**

INTRODUCTION

Le travail exposé par la suite a été effectué au sein de l'équipe MaNaPI "Matériaux Nanostructurés : Phénomène à l'interface", du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 5209 CNRS/ Université de Bourgogne). Cette thèse de doctorat, co-dirigée par le professeur F. Bernard, directeur de l'équipe MaNaPI, S. Le Gallet (Maître de conférence) et E. Petitpas (responsable R&D, Nexter Systems) a été financée par Nexter Systems et le Conseil Régional de Bourgogne.

L'objectif premier de la politique de défense est détaillé dans l'article L1111-1 du code de défense [code11], il précise : « La politique de défense a pour objet d'assurer l'intégrité du territoire et la protection de la population contre les agressions armées. Elle contribue à la lutte contre les autres menaces susceptibles de mettre en cause la sécurité nationale ». L'exigence de répondre aux menaces présentes et, d'anticiper les futures, impose une évolution permanente des systèmes de défense. C'est pourquoi, les moyens de protection ont connu et, connaissent encore, des efforts soutenus de recherche et de développement vers de nouveaux matériaux ou systèmes toujours plus performants. La très forte activité pour concevoir de nouveaux matériaux de blindage fait de ce secteur un acteur principal dans le domaine de la recherche en sciences des matériaux.

Les propriétés idéales d'un matériau pour le blindage sont la combinaison d'une extrême dureté, pour casser les noyaux des projectiles et d'une grande ductilité, pour résister à l'impact et arrêter les fragments des projectiles. Cependant, la combinaison de telles propriétés est incompatible pour un seul matériau. C'est pourquoi, les recherches sont plutôt axées vers de nouveaux matériaux, tels que les matériaux composites, ou encore les matériaux à gradient de fonction. Parallèlement, des méthodes pour élaborer ces matériaux, issues de la métallurgie des poudres, essentiellement des frittages sous charge, se sont développées, comme le HP (Hot Pressing), le HIP (Hot Isostatic Pressing), ou encore plus récemment le SPS (Spark Plasma Sintering) appelé aussi frittage flash.

Ainsi, il a été décidé d'évaluer d'une part, la possibilité de fabriquer des composés céramique/métal (bi-matériaux et matériaux à gradient de fonction) via la technologie de frittage flash et, d'autre part, les propriétés balistiques de tels systèmes. Pour ce faire, le mémoire est organisé autour de trois chapitres.

Le chapitre 1 décrit les principaux développements qui ont été réalisés pour la protection balistique au cours de ces dernières années comme l'utilisation de céramiques toujours plus performantes d'un point de vue de leurs propriétés mécaniques, mais aussi de leurs intégrations dans les systèmes de protection. Cependant, ces céramiques atteignent leur limite en raison de leur propriété intrinsèque ; elles sont fragiles. Par conséquent, le besoin d'un matériau dur et ductile amène à imaginer l'association d'une céramique avec un métal en vue de produire un matériau à gradient de fonction ou un bi-matériau.

Cette partie détaille également les spécificités de la technologie SPS mise en œuvre dans ce travail pour fabriquer ces matériaux. Cette technique a connu ces dernières années un essor considérable grâce à son apport pour le frittage de céramiques à microstructure et taux de densification contrôlés. Elle a permis de franchir une première barrière technologique pour la densification de poudres de taille nanométrique en autorisant la conservation de la taille initiale des grains. De plus, les nouveaux axes de recherche menés sur cette technique ont également permis de démontrer sa capacité à faciliter des assemblages homogènes ou hétérogènes à partir de matériaux pulvérulents ou massifs. Ainsi, la technique SPS ouvre des perspectives pour la conception et la production de nouveaux concepts dans le domaine de la protection balistique.

A la fin de ce chapitre, les poudres utilisées sont décrites et analysées. Il s'agit de deux poudres d'alumine (Al_2O_3) et d'une poudre d'aluminium (Al). L'alumine est couramment utilisée dans le domaine de la protection balistique. Elle est associée, dans cette étude, à l'aluminium, choisi régulièrement dans le domaine de la protection des véhicules pour supporter les céramiques. C'est un métal ductile, léger et chimiquement compatible avec son oxyde.

Pour le chapitre 2, il s'agit, dans un premier temps, de récapituler les facteurs contrôlant la création et la qualité d'une interface céramique/métal, en se basant sur des études antérieures, menées en thermocompression.

Les assemblages céramique/métal ont été réalisés en frittant la poudre d'aluminium sur un plot d'alumine dense et à microstructure contrôlée. Ces pièces d'alumine ont d'abord été frittées par SPS. Une attention particulière a été portée à leur état de surface avant assemblage. Les différents

assemblages ont été réalisés en faisant varier la température, la pression, le temps au cours du frittage de l'aluminium. Ces assemblages ont été caractérisés d'un point de vue des micro-contraintes présentes à l'interface dans la céramique par indentation Vickers et diffraction des rayons X. La tenue mécanique de l'interface a été étudiée par essai brésilien ou essai de traction indirect. Enfin, ce concept "bi-matériau" a été testé en balistique sur des cibles élaborées à partir des meilleures conditions de liaison alumine/aluminium.

Finalement, le troisième chapitre expose l'évaluation de la méthode de frittage SPS par rapport à l'élaboration de matériaux à gradient de fonction alumine/aluminium. Il s'agit, plus précisément, d'évaluer la technologie SPS pour fritter, en une seule étape, un matériau à gradient de fonction tout poudre allant de l'alumine pure à l'aluminium pur. L'élaboration de tels matériaux sera étudiée autour de deux axes :

- en premier lieu, du point de vue technologique pour définir un outillage capable de générer un gradient thermique suffisant. En effet, les températures de frittage de l'alumine et de l'aluminium étant différentes, la réalisation d'un objet comportant ce gradient de composition, requiert un gradient de température au sein de la matrice. Ce gradient de température a été obtenu en adaptant la géométrie du moule.

- ensuite, d'un point de vue physico-chimique en vue d'obtenir des mélanges pulvérulents Al/Al₂O₃ avec des températures de frittage intermédiaires. Les mélanges de poudres ont été réalisés par voies sèche et humide. Le comportement au frittage de ces poudres a été étudié pour différents ratios céramique/métal.

CHAPITRE 1 :

ETAT DE L'ART SUR LA PROTECTION BALISTIQUE ; DESCRIPTION DES MOYENS DE MIS EN OEUVRE

Ce premier chapitre a pour objectif d'introduire les notions relatives à la protection balistique afin de mieux appréhender le rôle et les propriétés requises de chacun des constituants d'un blindage. Le blindage étant constitué de matériaux composites, l'interface entre les éléments est déterminante sur l'efficacité de la protection. Cependant, l'élaboration de matériaux ne possédant pas de changements abrupts de leurs propriétés requiert de recourir à des voies de fabrication non conventionnelles, telles que le Spark Plasma Sintering (SPS). Cette technique, ainsi que les matériaux utilisés dans cette étude sont décrits à la fin de ce chapitre.

1. L'intégration de céramiques dans la protection balistique

1.1. Utilisation des céramiques et mécanismes de protection balistique

Dans les années 60, la protection balistique connaît une avancée déterminante grâce aux travaux de Wilkins [Wilkins67] avec l'intégration de céramiques dans le blindage. La première utilisation de matériaux céramiques sur le terrain, comme composant de blindage, est liée à l'intégration de céramiques à base d'alumine, d'alumine-zircone ou de carbure de bore B_4C , par les Américains, dans des plaques servant à protéger les hélicoptères durant la guerre du Vietnam [Chermant89].

Les mécanismes de la protection balistique sont très différents selon la nature du blindage, métallique ou céramique [Wilkins78]. Une phase métallique absorbe l'énergie du projectile grâce à des mécanismes de déformation plastique. Au contraire, une phase céramique dissipe l'énergie cinétique en se fracturant en raison de sa fragilité. C'est pourquoi les matériaux céramiques sont renforcés par un ou plusieurs éléments métalliques ou par un système composite, désignés par le terme *backing* ou couche de soutien. Ce type de protection est appelé blindage composite. Son efficacité n'est pas linéaire avec l'épaisseur de la céramique [Hazell08] mais, est fonction de

l'épaisseur du *backing* [Zuoguang10] et du rapport des épaisseurs de la céramique et du métal [Lee01].

Le nombre important d'études relatives à l'impact d'un projectile sur un blindage constitué d'une plaque céramique et d'un *backing* métallique a permis de développer des modèles analytiques [Florence69] [Hetherington91] pour calculer la VMP (Vitesse Maximale de Protection) lors de l'impact perpendiculaire ou oblique [Zaera98] d'un projectile sur un composite. L'analyse de ces modèles a permis d'optimiser le dispositif de protection [Ben-Dor05] grâce à la connaissance des phénomènes mis en jeu à l'impact.

Gonçalves [Gonçalves04] a décrit l'interaction d'un blindage composite avec le projectile comme un phénomène en deux étapes. Dans une première phase, le noyau du projectile est détruit sans pénétration dans la couche de céramique. Il y a formation de fissures en forme de cône. Pendant cette étape, l'impact du projectile génère une onde de choc de compression qui se déplace à travers la couche de céramique. Cette onde longitudinale vient se réfléchir à l'interface céramique/métal comme une onde de traction, qui va être à l'origine de la rupture de la céramique. Cette rupture aboutit à la formation d'un conoïde isolé de céramique (figure 1) dont l'angle dépendra des propriétés élastiques de la céramique et du projectile. Il est admis que cette étape dure $t = 6e_c/c$ [Wikins78], où e_c est l'épaisseur de la couche de céramique et c est la propagation du son.

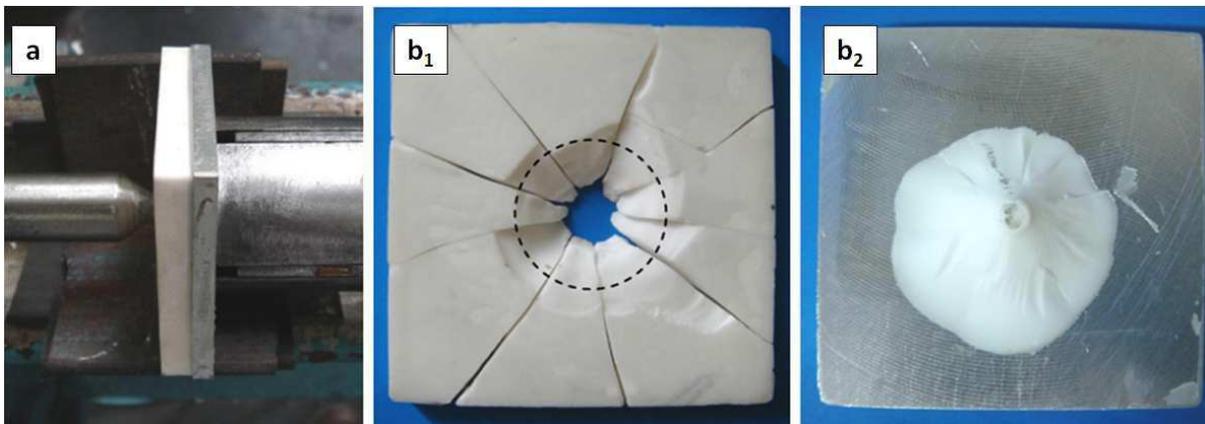


Figure 1 : Essai de propagation d'onde de choc, à l'aide d'un dispositif à barres de Hopkinson, sur une cible composite (a) et fragmentation d'un conoïde dans la plaque d'alumine (b1) sur la plaque d'aluminium (b2) [Zuoguang10]

Lors de la seconde phase, le projectile pénètre dans le blindage entraînant le conoïde et projetant latéralement des éclats de céramique (figure 2a). A cet instant, la couche de soutien métallique commence à se déformer plastiquement (figure 2b). La progression du projectile se poursuit alors

dans la céramique. Les vitesses v_p , v_i et v_b , définissent respectivement les vitesses du projectile, de l'interface projectile/céramique et de la déformation de la base métallique. Lors de la progression du projectile, si $v_p > v_i$, alors le projectile s'érode, et donc perd de l'énergie cinétique. Toutefois, dans certains cas, il peut se produire que $v_p = v_i$; la masse du projectile déjà endommagé lors de la phase 1 reste alors la même. Enfin, l'énergie résiduelle des fragments du projectile et de la céramique sera absorbée par la déformation plastique du *backing*.

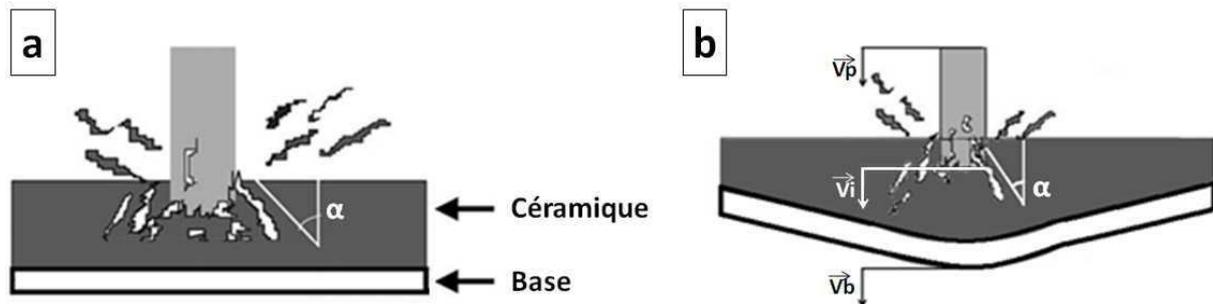


Figure 2 : Pénétration du projectile dans la céramique (a) et progression du projectile avec déformation plastique du backing (b) [Gonçalves04]

1.2. Caractéristiques de la céramique

La céramique est la première barrière dans la protection balistique. Elle doit donc répondre à plusieurs exigences.

Tout d'abord, son rôle est de favoriser la destruction du noyau du projectile. Pour ce faire, la céramique doit posséder une dureté élevée. Les tests balistiques effectués par Flinders et *al.* montrent qu'une dureté plus importante de la céramique résulte en une pénétration plus faible du projectile [Flinders05]. La dureté peut être améliorée en maîtrisant la microstructure [Rice94]. Une alumine pure peut en effet, voir sa dureté augmenter de 18 à 22 GPa lorsque la taille de grains diminue de 8 à $1\mu\text{m}$ [Shen02]. Cette granulo-dépendance peut cependant, avoir des limites, lorsque le nombre de joints de grains qui participent à la déformation plastique du matériau devient important [Krell98].

De plus, Gonçalves et *al.* montrent qu'une céramique C avec une microstructure plus grossière qu'une céramique B (diamètre de grains de $21,5$ contre $18,4\mu\text{m}$) et, par conséquent, présentant une dureté moindre ($12,3$ contre $15,2$ GPa), peut être un élément de protection plus efficace de $5,8\%$ [Gonçalves04]. En effet, l'augmentation de la dureté s'accompagne généralement d'une diminution de la ténacité. Dans le cas d'une alumine de pureté 98% , le passage d'une dureté

de 13 à 14 GPa s'accompagne d'une diminution de la ténacité de 3,1 à 2,9 MPa.m^{1/2} [Badmos01]. Ainsi, même si une dureté maximale est recherchée, les propriétés mécaniques, telles que la résistance à la rupture, à la traction et à la compression, doivent également rester élevées. Finalement, la contribution de chaque propriété physique est difficile à isoler. Ainsi, la microstructure doit être adaptée pour chaque type de menace [Medvedovski10].

Enfin, une masse faible est recherchée dans la majorité des cas, ce qui pousse à rapporter l'efficacité d'un blindage à sa masse [Medvedovski06]. En effet, l'économie de poids est primordiale dans le cas de systèmes embarqués pour l'aéronautique, ainsi que pour le fantassin. La consommation en carburant et la vitesse des véhicules sont également fortement dépendantes de leur masse [Chin99].

1.3. Confinement et positionnement de la céramique

Pour améliorer l'efficacité de la protection, des recherches se sont orientées sur l'optimisation de la dissipation de l'énergie cinétique aux premiers instants de la pénétration du projectile dans la céramique, qui est due en grande partie à la formation et à la projection de débris céramiques [Woodward89]. Ainsi, des études ont été menées dans les années 90 [Sherman98] [Charles97] pour mesurer l'impact du confinement de la céramique sur l'efficacité du blindage.

Le confinement peut être latéral ou obtenu par recouvrement de la céramique par une plaque (figure 3). Charles et *al.* montrent que le confinement permet d'augmenter l'efficacité de la protection [Charles97].

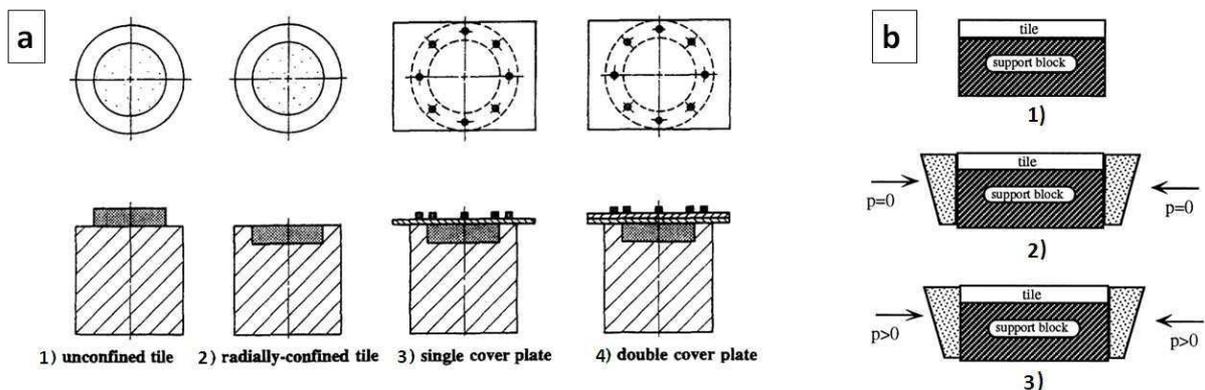


Figure 3 : Confinement de la céramique [Charles97] (a) [Sherman98] (b)

Ce gain est fortement dépendant de la vitesse du projectile dans le cas d'un confinement latéral. Sherman et *al.* étudient le confinement latéral en imposant une compression radiale à la céramique [Sherman98]. Les dommages sous forme de fissures radiales sont alors limités et la formation du conoïde n'a plus lieu. Dans le cas d'un confinement par plaque, l'épaisseur de celle-ci joue un rôle direct sur l'efficacité du projectile en limitant fortement sa pénétration [Charles97] [Tan10]. Cependant, il existe une épaisseur optimale au-delà de laquelle la masse totale de la structure devient trop importante. Sarva et *al.* montrent qu'avec l'aide d'une fine membrane plastique ou métallique en avant de la céramique, la protection peut être augmentée d'environ 25 % pour un accroissement en masse de seulement 3 % [Sarva07].

Le confinement répond à un critère essentiel pour un matériau de protection dans le cas d'un multi-impactage : il permet de garder en place la céramique. En effet, même endommagée, la céramique peut encore assurer une protection minimale.

Le choix et l'assemblage des éléments jouent eux-mêmes un rôle important dans la stratégie de protection. Ainsi, les assemblages de protection balistique peuvent combiner plusieurs couches de céramiques de formes multiples (billes, nodules...) comme le montrent les schémas de la figure 4.

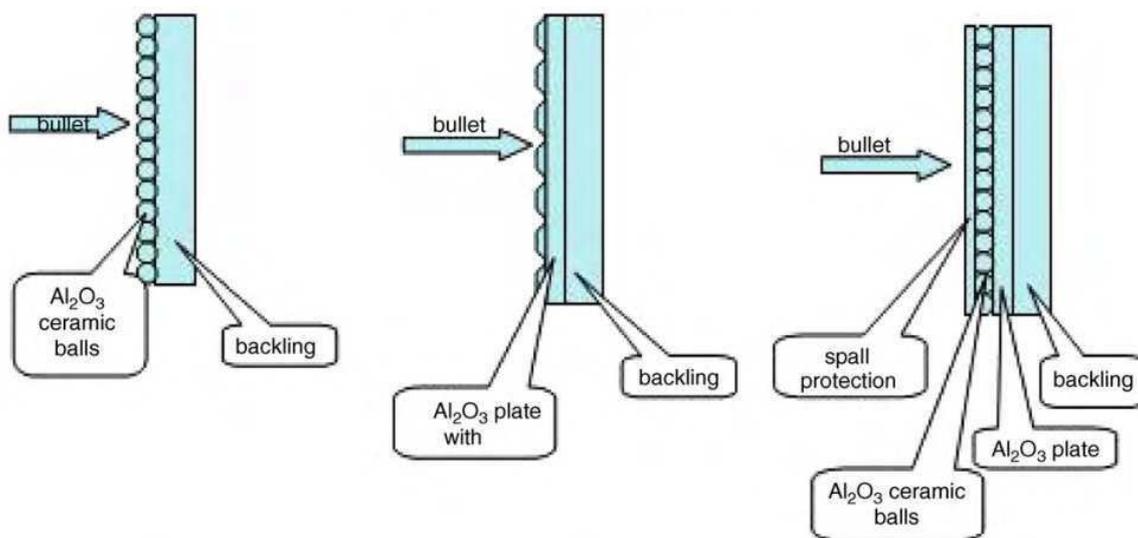


Figure 4 : Système de blindage avec l'utilisation de nodules dissociés en face avant [Medvedoski10]

1.4. La liaison céramique/métal et le matériau à gradient de fonction

Si la céramique et le métal doivent jouer chacun un rôle différent mais complémentaire, le changement abrupt des propriétés au niveau de la liaison céramique/métal est un facteur important,

lors de la propagation d'ondes, entraînant la ruine de la protection. En effet, les coefficients de réfraction et de réflexion dépendent des conditions de liaison de l'interface [Furlong94]. Une forte épaisseur de colle diminue les contraintes de cisaillement à l'interface, ce qui permet à la céramique de rester en place après l'impact (figure 5a2) [López-Puente05]. Elle permet également d'augmenter la zone de déformation plastique du *backing* ; la capacité d'absorption cinétique du projectile par la base métallique se trouve ainsi améliorée (figure 5b) [Zaera00]. Cependant, dans les deux articles précédemment cités, il est démontré qu'une faible épaisseur de colle limite la flexion à l'arrière de la céramique lorsque l'onde de compression a traversé celle-ci, car la céramique est en contact avec un métal plus rigide que la colle. De plus, les propriétés mécaniques de la colle utilisée ont un effet direct sur la protection. En effet, Zaera et al. montrent que la céramique subit plus de dégâts lorsque la colle utilisée présente une élasticité plus importante. Ainsi, avec l'utilisation d'une épaisseur moindre de colle (ou d'une colle avec une élasticité plus faible), la formation du conoïde est retardée et l'érosion du projectile est amplifiée [Zaera00].

Finalement, seule une combinaison adéquate de l'épaisseur et des propriétés de la colle permet l'obtention d'une protection optimale.

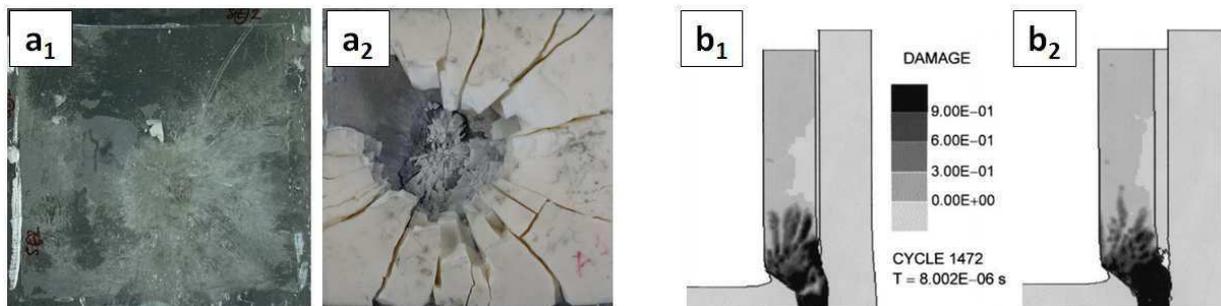


Figure 5 : Impact sur une cible composite avec liaison céramique/métal assurée par une colle époxy de 0,1 mm d'épaisseur (a₁) et de 1,1 mm épaisseur (a₂) [López-Puente05] et modélisation à 8 µs de l'impact avec une liaison céramique/métal assurée par 0,5 mm (b₁) et 1,5 mm d'épaisseur (b₂) de polyuréthane [Zaera00]

L'importance de la liaison à l'interface a suscité de nouvelles études portant sur les matériaux à gradient de fonction (MGF). Un MGF est un matériau présentant un gradient de composition, de phase, de porosité ou encore de texture qui aboutit à l'obtention d'un gradient au niveau des propriétés du matériau comme la dureté, la densité, la résistance, la conductivité thermique, le module d'Young... [Gasik95]. Après un brevet déposé par le Man Vehicle Laboratory de Cambridge pour des applications balistiques en 1974 [Clougherty74], les premières applications de ces MGFs se

situent dans l'utilisation de barrières thermiques. En effet, un projet national sur le sujet voit le jour au Japon en 1987, il est intitulé «Research on the Basic Technology for the Development of Functionally Gradient Materials for Relaxation of Thermal Stress» [Koizumi97].

Le développement d'un nouveau type de protection incluant des MGFs répond à la problématique de l'interface céramique/métal. En effet, ces MGFs ne possèdent pas de changements abrupts de leurs propriétés mécaniques ni de leur impédance acoustique. Les simulations prédisent des performances améliorées pour ce type de matériau. Templeton et *al.* simulent et comparent le comportement balistique de deux cibles composées de nitrure d'aluminium (AlN) et d'aluminium (Al). La première cible est composée de manière classique, d'une couche de céramique reposant sur une couche de métal (figure 6a). La deuxième cible est composée de 6 couches allant de AlN à Al en passant par des mélanges successifs contenant 20, 40, 60 et 80 % d'Al (figure 6b). Les résultats de cette simulation indiquent qu'à masse égale, la cible "gradient" offre un gain de protection de 15 % [Templeton07].

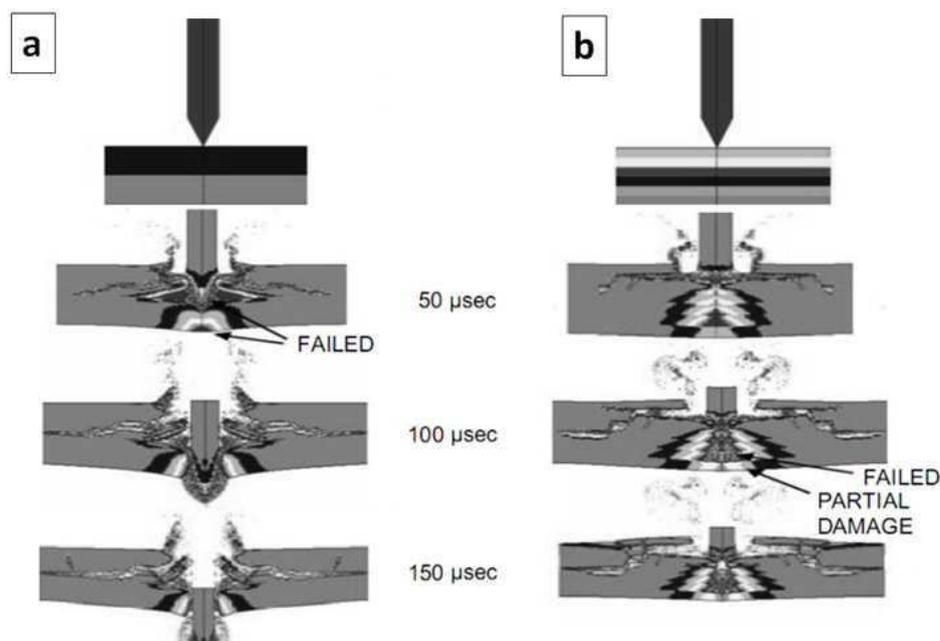


Figure 6 : Dommages engendrés sur une protection composite (a) et sur une protection "gradient de fonction" composée de 6 couches de compositions différentes (b) [Templeton07]

Les premiers essais balistiques, sur des MGFs non optimisés, montrent des mécanismes d'endommagement différents de ceux observés pour les systèmes composites, comme la création d'un conoïde inverse [Gooch01]. Cependant, ces études qui présentent des résultats encourageants d'un point de vue balistique, s'attachent surtout à développer les voies d'élaboration de ces MGFs,

comme l'imprégnation d'un matériau poreux [Chang11] ou le pressage à chaud [Gooch01]. Cependant, le pressage à chaud ne permet pas de fritter facilement en une seule étape un MGF à partir d'une céramique et d'un métal ayant des températures de frittage très différentes. Le tournant de l'élaboration des premiers MGFs est associé à l'émergence de la technologie SPS. Cette technique a été largement détaillée lors de l'«International Symposium on FGM» au Japon en 1999, avec le frittage d'un matériau à gradient de fonction composé de 11 couches intermédiaires allant de ZrO_2 à un acier inoxydable [Tokita99] comme le montrent les illustrations de la figure 7.

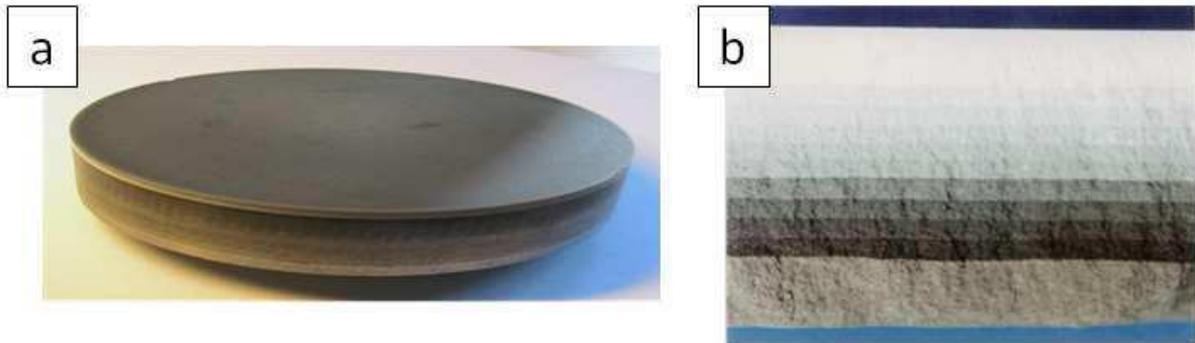


Figure 7 : Assemblage $ZrO_2/ZrO_2(Y_2O_3)$ /acier inoxydable de 100 mm de diamètre (a) en vue de coupe (b) [Tokita99]

Plus récemment, et dans le cadre de la protection balistique, cette technique SPS a permis, grâce à ses faibles temps de cycle, la fabrication d'un MGF composé de 1 à 10 % en masse de titane le long d'une matrice de diborure de titane [Petterson05].

2. Le Spark Plasma Sintering

2.1. Technique de frittage basée sur le passage d'un courant électrique "pulsé"

La différence majeure par rapport aux techniques classiques de frittage sous charge (la compression isostatique à chaud ou le pressage uniaxial à chaud) se situe au niveau du mode de chauffage de l'échantillon. En effet, au lieu d'utiliser une source de chaleur externe, le chauffage est assuré par le passage, pendant des périodes de quelques dizaines de millisecondes, d'un courant électrique de forte intensité (1 à 24 kA), pour des tensions continues de quelques volts (1 à 8 V). Les conditions de passage du courant sont définies par la séquence de pulses, qui est caractérisée par un pulse (t_{on} , t_{off}) répété un nombre de fois (n) pendant une période $t_{on} \times t_{off} \times n$, elle-même répétée au

bout d'un temps de pause (t_p). Les temps de t_{on} et t_{off} correspondent respectivement au temps (en ms) pendant lequel le courant passe, puis est coupé. La figure 8 présente trois exemples de séquences de pulses qui peuvent être générées par les machines produites par la société FCT system.

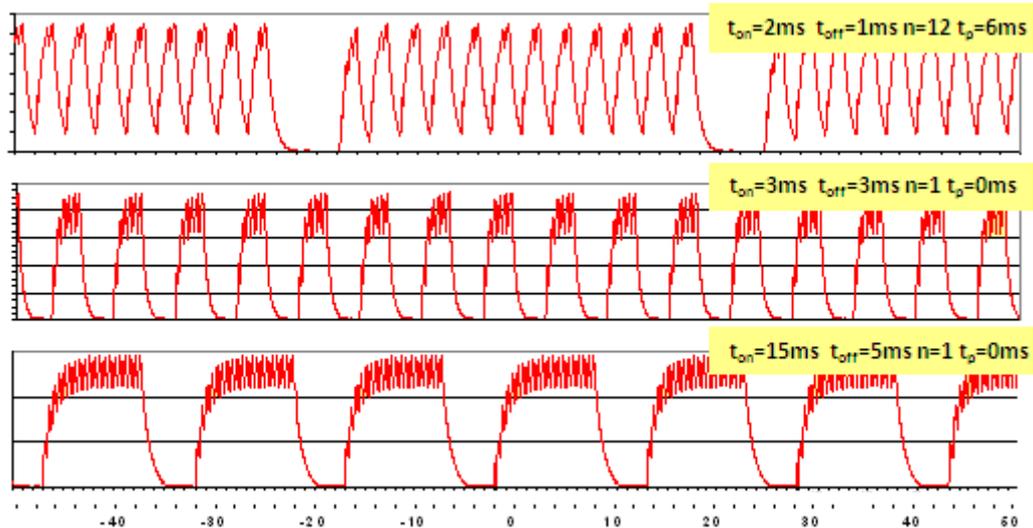


Figure 8 : Exemples de séquences de pulses générées sur les machines FCT system

Les origines du procédé remontent aux années 30, quand Taylor utilisa un courant continu pour consolider une poudre de carbure de tungstène [Taylor33]. Lenel développa cette technique en 1955 en appliquant une pression pendant le passage d'un courant électrique de forte intensité sous une faible tension [Lenel55]. En 1966, Inoue déposa un brevet sur un procédé nommé Spark Plasma Sintering présentant le frittage basé sur l'utilisation d'un courant pulsé pour produire de la chaleur [Inoue66].

Le courant continu pulsé est délivré par les pistons/électrodes de la presse, puis traverse le moule et/ou l'échantillon en fonction de leur conductivité électrique [Anselmi-Tamburini06]. Le système moule/échantillon peut alors être assimilé à une résistance électrique produisant de la chaleur par effet joule (Figure 9). Finalement, il constitue l'élément chauffant du procédé. Le choix du matériau pour l'outillage est donc dicté par le besoin d'assurer une bonne tenue mécanique et des conceptions thermique et électrique relativement élevées. Dans la grande majorité des cas, l'utilisation de graphite permet de répondre au mieux à ces critères. Il présente des résistances en compression et en flexion de 167 et 76 MPa respectivement. Aussi, sa porosité résiduelle de 7 % permet son utilisation à une pression d'environ 100 MPa dans une large gamme de température (jusqu'à 2000 °C). Ses propriétés thermiques, avec une conduction de $80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, et électriques, avec une résistivité de $1,6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, en font un candidat idéal pour assurer le rôle de matrice et

d'élément chauffant [CarboneLorraine05] (annexe). Pour des températures de frittage plus faibles, d'autres matériaux peuvent être envisagés (WC-Co, acier...).

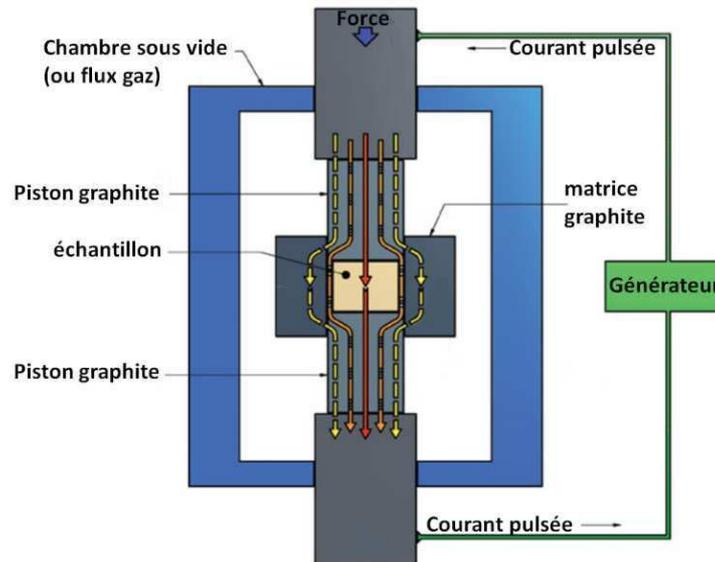


Figure 9 : Principe de fonctionnement du SPS

Depuis l'émergence du frittage SPS, sa capacité à produire des frittés à microstructure (voire à nanostructure) et à taux de densification contrôlés et, ce, pour des temps de frittage fortement réduits, a été démontrée sur de nombreux matériaux [Orrù09]. Toutefois, le bénéfice du passage du courant paraît plus difficile à appréhender lors du frittage de poudres non conductrices ou faiblement conductrices. Néanmoins, le frittage SPS, a conduit à de nombreux résultats prometteurs dans le cas du frittage de poudres céramiques. Il a été possible de produire un carbure de tungstène pur (sans liant Co ou Ni) présentant une dureté très élevée, voisine de 24 GPa [Suzuki96]. Il convient de souligner que ce WC sans liant ne peut pas être obtenu par les méthodes de frittage classiques. Des oxydes de titane ou de zinc ont pu être élaborés avec une microstructure plus fine que lors de frittages classiques [Angerer04] [Chlique11]. Des études comparatives de la méthode SPS par rapport au frittage sous charge uniaxiale ou isostatique montrent également une densification élevée et une microstructure fine pour des situations complexes comme celles rencontrées lors de la conduite d'un frittage réactif pour former une iodoapatite au plomb [Le Gallet10]. Cependant, même dans le cas d'une amélioration notable des propriétés des frittés produits via la technologie de frittage flash, il semble que le rôle spécifique lié au passage du courant ne soit pas engagé lors du frittage d'une poudre non conductrice comme l'alumine. En effet, Makino montre que lors du frittage d'une

alumine, environ 100 mA peuvent passer à travers l'échantillon à 1000 °C, ce qui est négligeable devant le courant total passant dans le système en graphite (1000 A) [Makino97]. Gosh et *al.* attribuent le faible grossissement des grains pendant le frittage SPS à la présence d'un champ électrique [Gosh09].

Dans le cas de frittage de poudres métalliques, l'échantillon conducteur peut, dans ce cas, laisser passer le courant et s'échauffer par effet joule. Ainsi, il paraît plus évident d'appréhender l'influence du passage du courant dans un échantillon conducteur. Minier et *al.* ont fritté une poudre de nickel dans une matrice en graphite et dans une matrice en alumine. Dans la matrice en alumine, la totalité du courant électrique passe à travers la poudre de nickel et contribue à une densification élevée et un grossissement accru des grains, en particulier, au cœur de l'échantillon [Minier10]. Locci et *al.* utilisent des configurations différentes (figure 10) en vérifiant par simulation numérique que les températures au sein des échantillons sont homogènes et identiques, et montrent ainsi, que lorsque le courant passe dans l'échantillon (configuration a), la densité finale d'un fritté d'aluminium est 5 % plus élevée [Locci10].

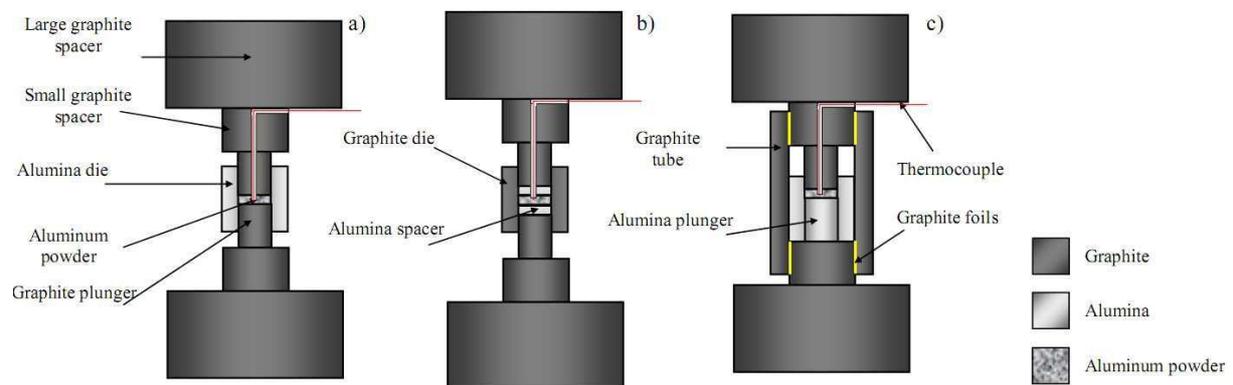


Figure 10 : Différentes configurations utilisées par Locci et al. [Locci10]

De leurs côtés, Frei et *al.* mettent en évidence une influence du passage du courant dans des billes de cuivre. En effet, l'expérience montre que la formation des ponts entre les billes et une plaque de cuivre apportant le courant (figure 11) est accélérée en fonction de la densité de courant qui les traverse [Frei07]. Dans ce cas, des phénomènes d'électromigration [Hungtinton75] sont avancés pour expliquer les phénomènes observés.

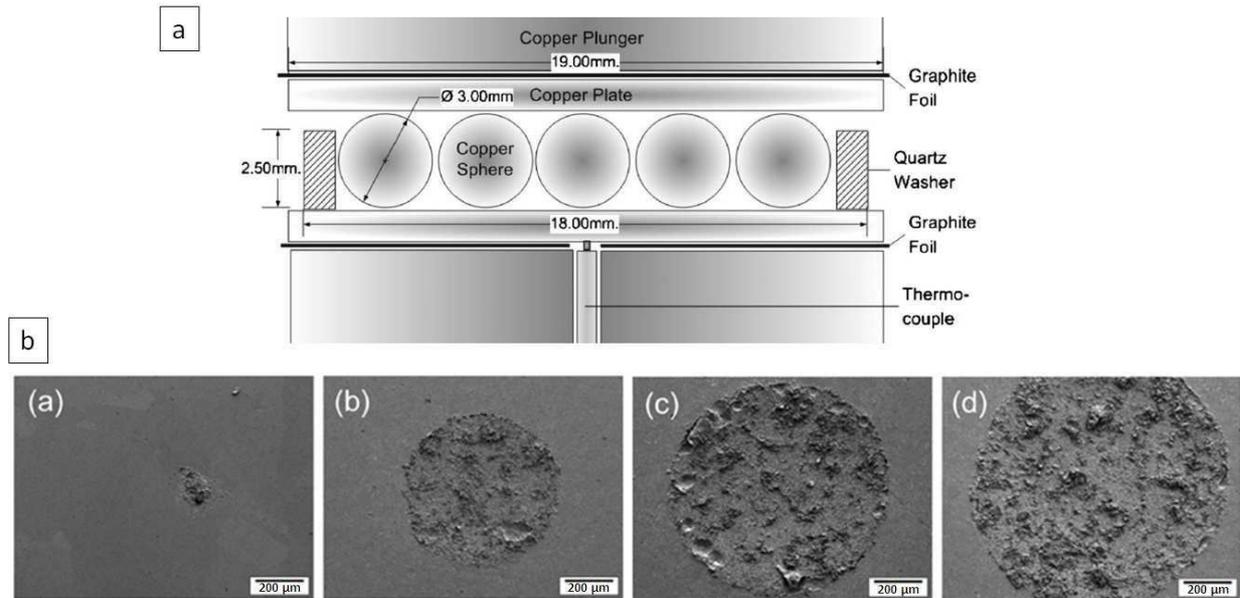


Figure 11 : Schéma du dispositif de Frei (a) et résultats de formation des cous (b) pour un courant nul (a) ou un courant de 700 A (b), 850 A (c) et 1040 A (d) [Frei07]

Des expériences ont été conduites sur l'activation de réactions à l'état solide par un courant électrique, pour étudier les phénomènes d'électromigration lors d'un frittage SPS. C.M Chen et S.W Chen ont ainsi observé la croissance d'intermétalliques dans le cas des couples Zn/Ni et Bi/Ni à basse température en présence d'un courant [Chen00]. Ils en concluent qu'il y a bien un effet d'électromigration, mais qu'il est faible devant l'effet de la température. Les études sur d'autres systèmes comme Au/Al [Bertolino01] ou Ti/Ni [Garay03] montrent que l'épaisseur et la vitesse de formation de l'intermétallique sont effectivement contrôlés par l'intensité du champ électrique passant dans l'échantillon. Cependant, le sens du champ électrique ne semble pas affecter ce phénomène, ce qui est en contradiction avec la théorie de l'électromigration.

Chen et *al.* ont également étudié la réactivité entre Si et Mo en fonction de la séquence de pulses à différentes températures [Chen05]. Ils montrent que la formation de MoSi_2 dépend uniquement de la température et du temps de réaction et, en aucun cas, du schéma de pulses utilisé [Chen05]. De même, l'effet de la fréquence des pulses sur la densité, la résistivité électrique ou encore la ductilité d'un échantillon d'aluminium fritté n'est pas visible [Xie03]. Cependant, les recherches de l'effet du courant sur la migration d'espèces chargées ont récemment été relancées par Santanach et *al.*. En effet, lors du frittage de $\alpha\text{-Al}_{1,86}\text{-Fe}_{0,14}\text{O}_3$, ils ont observé la migration de cations Fe^{3+} vers la cathode (piston du haut) en fonction du train de pulses choisi, et donc de l'intensité maximale du courant [Santanach11].

Enfin, le système moule/échantillon étant l'élément chauffant du procédé, des montées en température bien plus rapides (600 à 700 °C/min [Shen02] [Stanciu01]) peuvent être atteintes, comparées au frittage classique. Ainsi, les cycles de consolidation sont plus courts, ce qui permet une interdiffusion ou une réaction limitée entre les composés, réduisant ainsi l'apparition de phases secondaires [Estournes06].

La technique SPS apparaît prometteuse pour la préparation de multi-matériaux (association de matériaux) ou de matériaux à gradient de fonction. Yao et *al.* ont fritté avec succès un composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (comportant 5 % en volume de nickel) à 1170 °C pendant 10 min avec une rampe de montée en température de 200 °C/min [Yao05] (figure 12a). De même, Shen et *al.* ont consolidé grâce à un palier de 3 min, à 1500 °C, un matériau composé de 7 couches de 500 μm d'épaisseur dont la composition variait de l'alumine pure au nitrure de titane pur [Shen03] (figure 12b). Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) réalisées sur ce matériau rendent compte de la formation d'une interface de qualité, de l'échelle des couches (500 μm) à celle du grain.

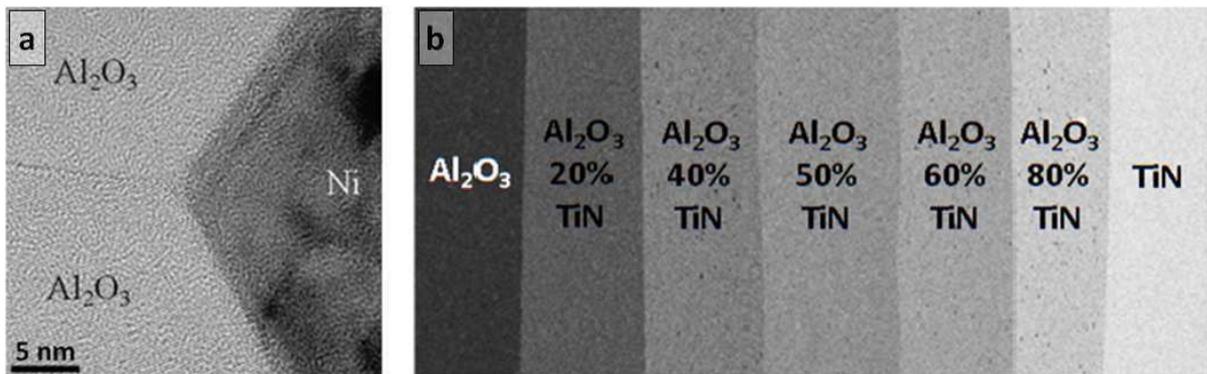


Figure 12 : Microscopie MET de joints de grains d'un nano-composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (a) [Yao05] et micrographie MEB d'une structure en couches de composition $(\text{TiN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ [Shen03]

2.2. Description de l'équipement FCT HPD-125

Les frittages décrits par la suite ont été réalisés sur la machine FCT HPD 125 acquise par l'Université de Bourgogne en 2009 (figure 13) et financée par le Conseil Régional de Bourgogne et le FEDER. Le dimensionnement de la chambre de frittage autorise la réalisation de pièces d'un diamètre maximal de 150 mm et de plusieurs centimètres d'épaisseur.

Le chauffage de pièces de telles dimensions nécessite une intensité élevée. L'intensité délivrée est au plus de 24 kA, pour une puissance en courant continu de 250 kW au maximum. La

rampe de montée en température peut alors atteindre plusieurs centaines de degrés par minute selon la nature et les dimensions de l'échantillon (jusqu'à 100 °C/min pour des échantillons de diamètre 120 mm). Le courant peut être pulsé ou non. La séquence de pulses peut être définie à l'aide de temps t_{on} de 1 à 255 ms et t_{off} de 0 à 255 ms, d'un nombre n de pulses de 1 à 250 et d'un temps t_p entre deux périodes de 0 à 225 ms. La séquence standard (20-20-1-0) a été utilisée, elle correspond à un signal en créneau d'une période de 40 ms. Pour atteindre des rampes de montée en température élevées jusqu'à de hautes températures, le temps ON peut être augmenté au détriment du temps OFF.

Les électrodes (pistons de compression) et la chambre de frittage sont, quant à elles, refroidies par une circulation d'eau maintenue à une température inférieure à 30 °C. La température maximale de fonctionnement est de l'ordre de 2200 °C.

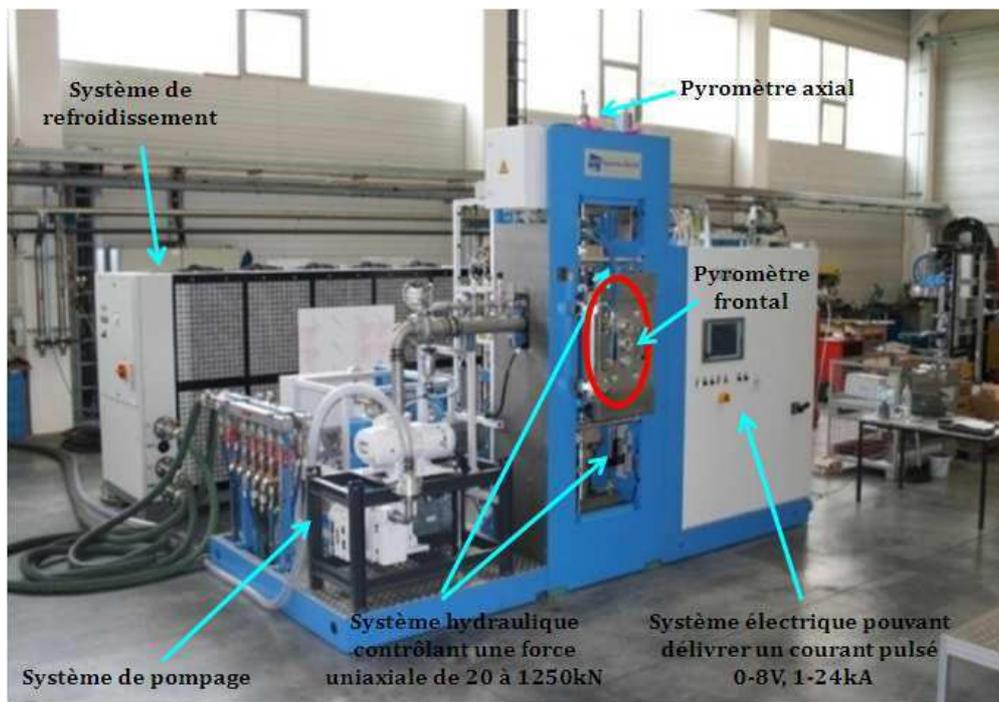


Figure 13 : Photo de la machine FCT HPD 125

La force de compression uniaxiale appliquée lors du cycle thermique varie de 20 à 1250 kN. Une pression minimale de 5 MPa doit être exercée au cours du cycle thermique pour assurer de bons contacts électriques entre les différents éléments et, ainsi, éviter la formation d'arcs électriques. Dans le cas d'échantillons de petite taille, l'application de la force minimale conduit à une pression

supérieure à celle que peut supporter la matrice. Il est alors nécessaire de répartir la charge sur plusieurs empreintes, comme on pourra le voir dans le chapitre 2.

Les expériences sont généralement réalisées sous vide mais il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée (N₂, Ar ou H₂). Les essais décrits ultérieurement se sont déroulés sous un vide moyen de 2.10⁻² mbar.

2.3. Description de l'empilement et du moule

Le moule est placé au centre d'un empilement symétrique constitué de spacers en graphite, de disques en carbone/carbone et de plaques de nickel (figure 14a). Ils transmettent à la fois la pression mécanique et le passage du courant électrique. De par sa ductilité et ses propriétés électriques, la plaque de nickel assure un bon contact électrique entre le piston de compression fixe et le reste de l'empilement. De par sa résistivité électrique élevée et sa faible conductivité thermique, le disque en carbone/carbone sert d'élément chauffant et limite la puissance électrique requise.

Le moule contient l'échantillon qui peut être pulvérulent ou massif (figure 14b). Une feuille de Papyex de chez Carbone Lorraine d'épaisseur 0,7 mm (annexe) est intercalée aux interfaces matrice/échantillon et piston/échantillon. Elle assure la conduction électrique aux interfaces piston/matrice et facilite le démoulage. Une feutrine de carbone entoure la matrice lorsque la température de frittage dépasse 600 °C, dans le but de limiter les pertes de chaleur par radiation.

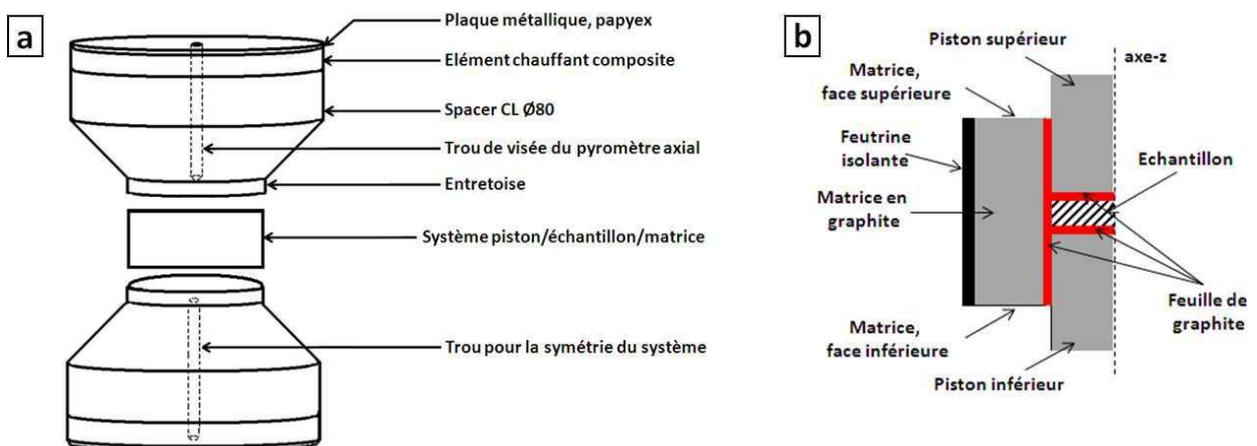


Figure 14 : Empilement utilisé (a) et système moule/échantillon classique (b) [Minier09]

2.4. Suivi de la température de régulation

La température peut être régulée par l'intermédiaire d'un thermocouple ou d'un pyromètre infrarouge. La régulation se fait par un thermocouple lorsque les conditions de cycle ne conduisent pas à des températures trop élevées, c'est-à-dire 1100°C et 1300°C pour les thermocouples de type K et S respectivement. Ces derniers sont toujours placés au plus près de l'échantillon (2 mm) à mi-hauteur de la matrice (figure 15). Lorsque la température de consigne dépasse 1300 °C, l'utilisation des pyromètres infrarouges est privilégiée, ils permettent de donner la température surfacique d'un objet visé entre 400 et 2400 °C à partir de son rayonnement infrarouge. En général, le pyromètre axial est utilisé au détriment du pyromètre frontal car il reste aligné avec le système tout au long du cycle de frittage. La visée pyrométrique se fait également au plus près de l'échantillon (hauteur de l'entretoise, 10 mm) via un trou dans le piston supérieur, débouchant sur la surface de l'entretoise. Pour conserver la symétrie du système, le piston inférieur est également percé.

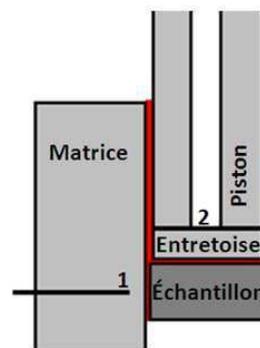


Figure 15 : position du thermocouple (1) et visée pyrométrique axiale (2)

3. Choix des matériaux et leurs caractéristiques

3.1. Le choix du couple alumine/aluminium

Il est à noter que l'alumine se décline sous différentes formes allotropiques (γ , δ , θ , α). La forme α , qui cristallise dans un système rhomboédrique est la plus stable [Aliprandi96]. L'alumine α est l'une des céramiques les plus utilisées dans le cadre de la protection balistique [Medovski10]. En dépit de sa densité relativement élevée, elle présente des propriétés physiques très intéressantes. Ses principales caractéristiques sont une dureté élevée et une forte résistance à la compression, comme le montre le tableau 1.

Densité	3,97 g.cm ⁻³	[1]
Température de fusion	2045 °C	[1]
Dureté - Vickers	>1500 Hv	[2]
Module d'Young	300-400 GPa	[2]
Résistance à la compression	2200-2600 MPa	[2]
Résistance au cisaillement	330 MPa	[2]
Résistivité électrique	>10 ¹⁴ Ω.cm	[2]
Conductivité thermique (25- 1250°C)	46-11 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[3]
Coefficient de dilatation linéique	8,4.10 ⁻⁶ K ⁻¹	[3]

Tableau 1 : Caractéristiques de l'alumine

D'un point de vue de l'élaboration, l'alumine est facile à mettre en œuvre et reste bon marché. C'est une des céramiques les plus étudiées dans le cadre du frittage SPS. Shen et *al.* montrent qu'une alumine submicronique peut être quasiment densifiée (>99 %) en trois minutes, dès 1250 °C, sous une pression de 50 MPa [Shen02]. Par contre, l'augmentation de la température de frittage au-delà de 1250 °C accroît drastiquement la taille des grains. Des alumines denses à grains fins obtenues par SPS présentent une dureté et une résistance à la flexion améliorées [Gao00]. La densification est d'autant plus aisée que la taille initiale des grains est faible. Par contre une rampe de montée en température trop faible peut entraîner un grossissement anormal des grains, elle devra être d'au moins 50 °C/min [Wang00].

L'aluminium est le premier choix de matériau pour le *backing* dans les protections composites. Cette préférence pour ce métal provient de ses très bonnes propriétés mécaniques, rapportées à sa faible densité (tableau 2). De plus, la couche d'alumine, formée par oxydation de l'aluminium à l'air, garantit une résistance à la corrosion élevée.

Densité	2,70 g.cm ⁻³	[1]
Température de fusion	658,5 °C	[1]
Dureté - Vickers	21 Hv	[2]
Module d'Young	70 GPa	[4]
Module de cisaillement	27 GPa	[4]
Résistivité électrique	2,65.10 ⁶ Ω.cm	[4]
Conductivité thermique (25- 1000°C)	237 – 101 kW/m ⁻¹ .K ⁻¹	[4]
Coefficient de dilation linéique	24,5.10 ⁻⁶ K ⁻¹	[5]

Tableau 2 : Caractéristiques de l'aluminium

[1]: Handbook of chemistry and physics, 72nd édition, CRC press, Boston 1991

[2]: www.goodfellow.com

[3]: Wood W.D, Deem H.W, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, 1968, p270

[4]: Vargel C, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, technique de l'ingénieur, 2005

[5]: Sbaizero O, Lucchini E, Journal of the European Ceramic Society 16 [8] (1996) 813-818

Cependant, la couche d'alumine présente à la surface de l'aluminium a une grande influence sur le comportement au frittage de la poudre d'aluminium. A faible température et en présence d'oxygène, la couche d'alumine, au départ amorphe, croît lentement. A 550 °C, elle atteint une épaisseur limite de 4 à 5 nm, avant de cristalliser en alumine γ . Au-delà de la température de fusion de l'aluminium, la croissance de la couche d'oxyde continue s'accompagne d'un changement de phase partiel en alumine θ . Finalement, la phase α stable, est obtenue lorsque la température atteint 1100 °C [Trunov05]. Trunov montre que ces transformations, en particulier la transformation en alumine γ , dépendent de la taille des particules de départ. Lors d'un frittage SPS, l'absence d'oxygène libre durant le cycle de frittage ne permet pas la croissance de la couche d'oxyde initialement présente sur les particules d'aluminium. Cependant, les transformations de phase ont bien lieu ; la transformation $\gamma \rightarrow \theta$ dépend de l'épaisseur de la couche d'alumine. En effet, Ruffino et *al.* montrent que l'augmentation de la taille de la couche amorphe abaisse la température de changement de phase. Il est également intéressant de noter qu'au contact de deux particules, la couche d'alumine peut croître par frittage des couches d'oxyde [Ruffino06].

Il est mentionné que le potentiel du SPS vient de la formation d'un plasma entre les particules [Lahmani06]. Ce plasma éliminerait de la surface des particules toute substance contaminante, notamment la couche d'oxyde passivante formée à la surface des particules métalliques. Ozaki et *al.* ont montré qu'il y avait des décharges de courant électrique dans l'échantillon lors d'un frittage SPS dans une matrice en nitrure de bore, mais qu'elles étaient inexistantes dans une matrice en graphite [Osaki00]. Cependant, toutes les études menées démontrent clairement que le film d'oxyde qui recouvre les particules s'est cassé pour créer des liaisons métal/métal et que ces liaisons sont responsables de la baisse de la résistivité électrique et de l'augmentation de la ductilité du matériau final [Xie03]. Xie et *al.* attribuent de manière simple la formation de la liaison métal/métal par la déformation plastique sous charge des particules, entraînant la fissuration de la couche d'alumine caractérisée par une faible ductilité.

3.2. Caractéristiques des poudres utilisées

Deux poudres d'alumine et une poudre d'aluminium ont été sélectionnées : les aluminés BMA15 (Baikowski) et -325 mesh (Materion) et l'aluminium -325 mesh (Alfa Aesar). Les données transmises par les différents fournisseurs décrites en annexe ont été complétées par d'autres analyses.

3.2.1. Analyse granulométrique

La granularité des poudres a été vérifiée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern). Les analyses ont été réalisées dans l'éthanol, sans sonification au préalable. Les résultats sont rassemblés sur la figure 16.

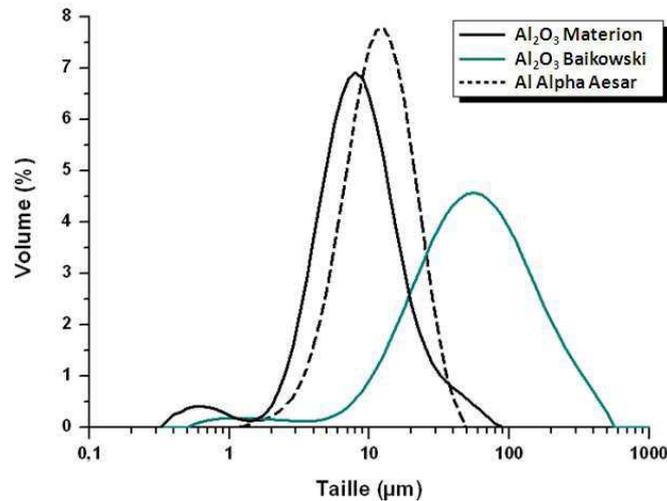


Figure 16 : Courbes de distribution granulométrique des poudres d'aluminium et d'alumines

Pour l'alumine Baikowski, deux populations sont identifiées, l'une constituée de particules de 60 µm et, l'autre, de particules plus petites de 1 µm. De même, dans l'alumine Materion, une partie des particules est d'environ 8 µm, l'autre partie étant constituée de particules plus fines de 0,5 µm. Quant à l'aluminium Alfa Aesar, la poudre contient majoritairement des particules de 2 à 30 µm, avec un maximum autour de 10 µm.

3.2.2. Diffraction des rayons X

Une analyse par diffraction des rayons X des poudres (BRUKER D8, radiation K_{α} du cuivre) a été effectuée afin d'identifier les phases cristallines. La figure 17 présente les diffractogrammes relatifs à ces trois poudres.

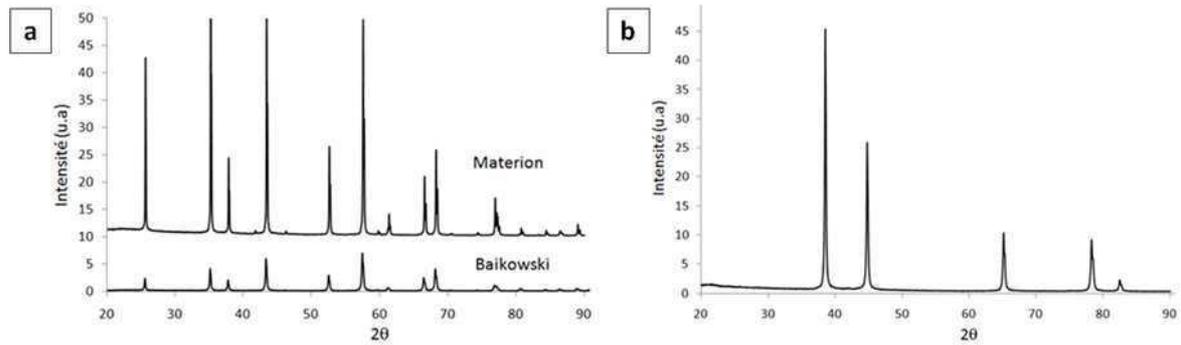
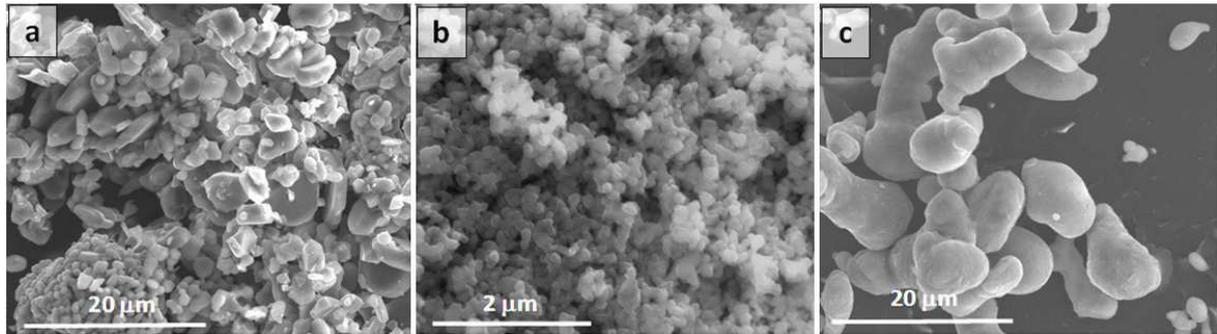


Figure 17 : Diffractogrammes relatifs aux poudres de départ : les alumines (a) et l'aluminium (b)

L'analyse confirme que seuls sont présents les pics caractéristiques de la forme thermodynamiquement stable de l'alumine α de structure rhomboédrique ($a=4,76 \text{ \AA}$ et $c=12,99 \text{ \AA}$) (fiche ICDD n°01-070-5679) et de l'aluminium de structure cubique à faces centrées ($a=4,05 \text{ \AA}$) (fiche ICDD n°00-004-0787). Les poudres de départ ne contiennent donc pas d'impuretés cristallisées. D'autre part, l'exploitation des diffractogrammes à l'aide du logiciel Topas (commercialisé par la société Bruker-AXS) a permis d'effectuer une analyse microstructurale des poudres à partir de la méthode de Le Bail [Le Bail88]. La taille des cristallites ou des domaines cohérents de diffraction des rayons X a été estimée à 69 nm pour l'alumine Baikowski. Pour l'alumine Materion et l'aluminium Alfa Aesar, ces tailles qui sont plus importantes ont été estimées à 205 et 159 nm respectivement. Elles atteignent malheureusement les limites d'utilisation des rayons X pour déterminer la taille des cristallites. Ainsi, pour ces deux poudres, les valeurs de la taille des cristallites ne seront pas exploitées au cours de ce travail, en raison de la résolution insuffisante des rayons X.

3.2.3. Microscopie électronique

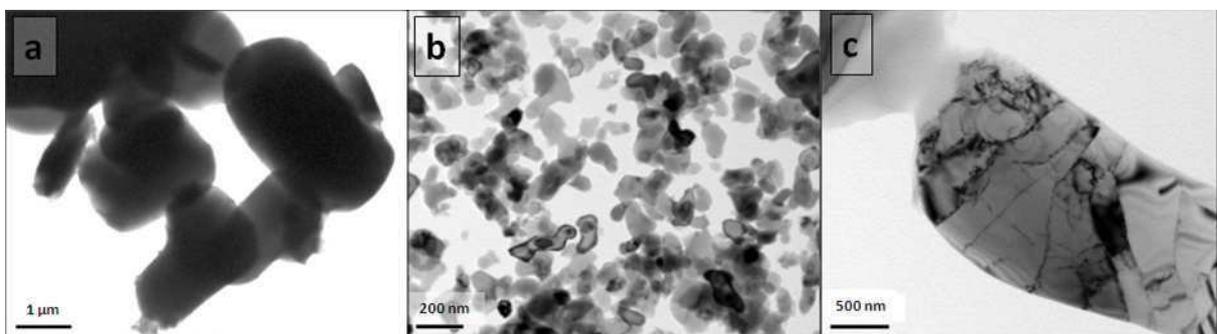
Les poudres ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-6400F) en mode électrons secondaires, afin d'en connaître la morphologie ainsi que la distribution granulométrique. Les échantillons ont été préalablement métallisés au carbone. Les photos obtenues sont présentées sur la figure 18.



*Figure 18 : Observations MEB de l'alumine Materion (a),
l'alumine Baikowski (b) et l'aluminium Alfa Aesar (c)*

L'alumine Materion est constituée de particules de 2 à 6 μm . Les grains les plus gros sont facettés. Quant à la poudre d'alumine Baikowski, elle possède une distribution granulométrique plus resserrée avec un diamètre moyen des particules de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans la poudre d'aluminium, les grains sont plutôt de forme oblongue, et présentent une taille inférieure à 20 μm dans la direction la plus longue. Leur diamètre est de l'ordre de la dizaine de microns.

Les poudres ont également été observées au microscope électronique à transmission (MET, JEOL JEM-2100 LaB6). Pour les aluminés Materion et Baikowski, la préparation consiste à plonger une grille MET dans une suspension d'alumine dans l'éthanol, puis de laisser l'éthanol s'évaporer. Cette technique ne permet pas d'observer l'aluminium qui possède une granularité grossière. La poudre est dispersée dans une colle époxy pour obtenir un solide. Ce solide chargé en particules d'aluminium est ensuite découpé en lamelles, qui sont amincies mécaniquement par polissage jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'environ 150 μm , puis par un meulage concave afin de garder une épaisseur d'environ 20 μm au centre de la lamelle. Ensuite, l'échantillon est aminci sous bombardement ionique, jusqu'à l'apparition d'un trou au centre de l'échantillon. Les photos obtenues pour les poudres d'alumine et d'aluminium ainsi préparées sont présentées en figure 19.



*Figure 19 : Observations MET de l'alumine Materion (a), l'alumine Baikowski (b)
et l'aluminium Alfa Aesar (c)*

Les poudres d'alumine Materion et Baikowski sont constituées de particules monocristallines. La poudre d'aluminium est également constituée de particules monocristallines, mais présentant de nombreuses dislocations, celles-ci peuvent malheureusement avoir été introduites lors de la préparation de l'échantillon pour l'observation au MET.

Une analyse EDS, à l'interface particule/résine (EDS 5), à l'intérieur de la particule (EDS 6) et dans la résine (EDS 7) montre un enrichissement en oxygène en surface du grain (figure 20). A haute résolution cette couche n'a pas pu être isolée. Ainsi, d'après ces résultats, et en accord avec la littérature [Trunov05], cette couche est vraisemblablement de l'alumine amorphe.

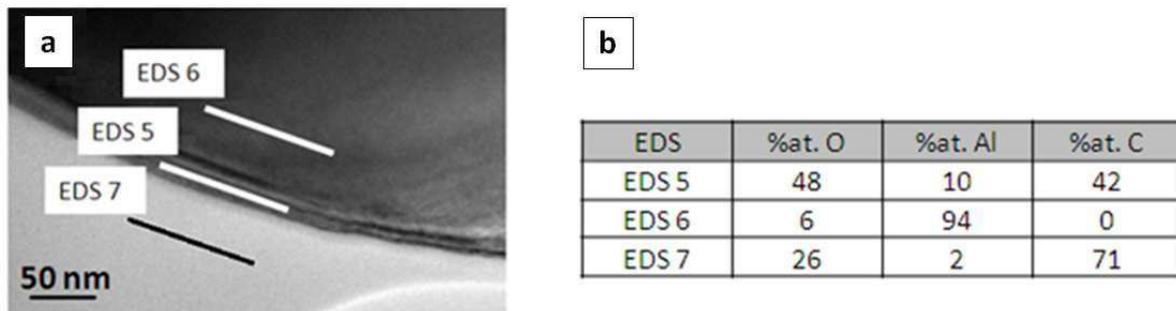


Figure 20 : Analyse EDS de la poudre d'aluminium Alfa Aesar

3.2.4. Conclusion

L'alumine Baikowski présente des tailles de cristallites et de particules (observées par microscopie électronique) du même ordre de grandeur. Les grains sont donc monocristallins, mais fortement agglomérés, car l'analyse granulométrique a estimé la taille des particules à plusieurs dizaines de microns.

L'alumine Materion est bien constituée majoritairement de particules micrométriques, mélangées à une population de particules plus fines. D'après les clichés MEB et l'analyse granulométrique, cette poudre est constituée de particules ayant une taille de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns formant des agglomérats pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns. Enfin, les particules observées au MET semblent être monocristallines. Ainsi, la taille moyenne des cristallites de 205 nm calculée par DRX donnerait une valeur erronée due aux limites de cette méthode.

L'aluminium Alfa Aesar présente une granulométrie centrée sur 10 microns. Un nombre important de dislocations est observé à l'intérieur des grains, ce qui pourrait expliquer la valeur de la

taille moyenne des domaines cohérents de diffractions des rayons X, évaluée à 159 μm . Ce chiffre serait donc révélateur du taux de dislocations présent initialement dans les grains d'aluminium.

4. Conclusion

Le développement des protections balistiques ont fait évoluer ces systèmes vers des protections composites constitués d'une céramique et d'un *backing*. Les recherches sur les mécanismes de fonctionnement de ce type de protection amène à imaginer un système possédant un gradient de fonction pour limiter le changement brusque de propriétés du matériau global. Dans le cadre de cette étude, il est question d'utiliser les matériaux de références généralement utilisés, l'alumine et l'aluminium, qui ont été décrits précédemment. La méthode d'élaboration choisie est le frittage SPS. Cependant, du fait de la très grande différence de température d'élaboration de l'alumine, avec une température de frittage aux alentours de 1250 °C, et de l'aluminium, avec une température de fusion vers 650 °C, il a été choisi d'étudier en premier lieu la possibilité d'élaborer un bi-matériau en deux étapes.

CHAPITRE 2 : ASSEMBLAGE D'UN BI-MATERIAU ALUMINE/ALUMINIUM PAR SPS

Ce chapitre traite de l'évaluation balistique d'un concept de protection composite élaboré en deux étapes par frittage SPS. Avant l'élaboration et la caractérisation de ce bi-matériau, ce chapitre présente les principaux facteurs contrôlant la création et la qualité d'une interface céramique/métal.

1. L'interface céramique/métal

Cette partie rappelle quelques principes fondamentaux associés à la formation d'interfaces céramique/métal, acquis principalement dans le domaine de la thermo-compression.

1.1. Création d'une interface céramique/métal

1.1.1. Travail d'adhésion

Toute surface est associée à un excès d'énergie libre (γ) exprimé en joules par unité de surface. Ainsi, lorsqu'une céramique et un métal sont mis en contact, deux interfaces distinctes (celle de chaque matériau avec l'air) sont remplacées par une seule interface. Lors de cette opération, l'énergie gagnée par unité de surface, nommée travail d'adhésion (W_{ad}), est exprimée par l'équation de Dupré [Dupré1869]:

$$W_{ad} = \gamma_c + \gamma_m - \gamma_{m/c} \quad (1)$$

Avec γ_c et γ_m : énergie de surface libre de la céramique et du métal respectivement
 $\gamma_{m/c}$: énergie de l'interface métal/céramique.

Il y a formation de l'interface si le gain énergétique est positif, c'est-à-dire, quand $\gamma_{m/c}$ est inférieure à $\gamma_c + \gamma_m$. Expérimentalement, le travail d'adhésion d'un métal sur une céramique est souvent déterminé par la méthode de la goutte déposée. Dans ce cas, le système est constitué d'un

métal liquide sur une céramique. L'adhésion correspond alors à la variation d'énergie libre produite lors de la rupture du contact solide/liquide par unité de surface de façon réversible. Elle peut être définie à l'aide de l'angle de contact liquide/solide, θ , formé à la ligne triple du système. Deux configurations peuvent apparaître, soit $\theta < 90^\circ$ pour un liquide dit mouillant, soit $\theta > 90^\circ$ pour un liquide dit non mouillant (figure1). L'angle θ est relié aux trois énergies de surface par la relation de Young [Young1805]:

$$\gamma_c = \gamma_{m/c} + \gamma_m \cos \theta \quad (2)$$

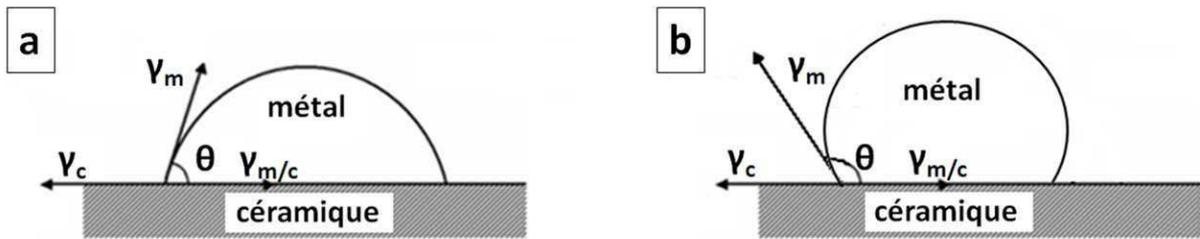


Figure 1 : Représentation géométrique des conditions d'équilibre solide-liquide-vapeur dans le cas d'une bonne (a) et d'une faible mouillabilité (b)

Dans ce cas, le travail d'adhésion est défini par la relation de Young-Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_m (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Cependant, il est également possible de calculer le travail d'adhésion (W_{ad}) en considérant une liaison céramique/métal en phase solide. Cette méthode consiste à mesurer les angles de contact au niveau d'un pore présent à l'interface céramique/métal (figure 2). La somme des forces est nulle à l'équilibre et en utilisant la loi des sinus :

$$\frac{\gamma_{m/c}}{\sin \theta} = \frac{\gamma_m}{\sin \theta_c} = \frac{\gamma_c}{\sin \theta_m} \quad (4)$$

Avec θ_m et θ_c : les angles de contact avec l'interface plane et les tangentes métal/pore et céramique/pore respectivement (figure 2).

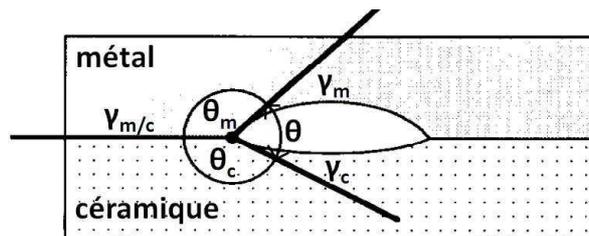


Figure 2 : Définition de l'angle de contact à un pore

Dans ce cas, le travail d'adhésion (1) est défini par :

$$W_{ad} = \gamma_c \left(1 + \frac{\sin \theta_c - \sin \theta}{\sin \theta_m} \right) \quad (5)$$

Le tableau 1 présente des valeurs de travail d'adhérence (W_{ad}) sur un substrat d'alumine, calculées en considérant l'interface métal/céramique solide ($W_{ad}(S/S)$) ou liquide ($W_{ad}(S/L)$).

Métal	Solide/liquide			Solide/solide			
	Angle θ (°)	$W_{ad}(S/L)$ (J.m ²)	Réf.	γ_m (J.m ⁻²)	$\gamma_{m/c}$ (J.m ⁻²)	$W_{ad}(S/S)$ (J.m ²)	Réf.
Ag	130	0,323	1	1,040	1,630	0,435	4
Au	140	0,265	1	1,260	1,725	0,530	4
Cu	128	0,490	1	1,390	1,925	0,475	4
Ni	141	0,340	2	1,790	2,140	0,645	5
Al	82	0,950	3	0,740	0,810	0,880	6

Tableau 1 : Energies d'adhésion solide/liquide et solide/solide pour différents couples métal/alumine

Le travail d'adhésion est généralement inférieur à 1 J/m², et ce, quelle que soit la méthode utilisée pour le déterminer. La valeur du travail d'adhésion diffère d'une méthode à l'autre pour un couple métal/alumine donné. Cependant, la température de mesure est propre à chaque méthode et les atmosphères dans lesquelles ces expériences sont menées peuvent être différentes. Par conséquent, il est difficile de comparer les deux méthodes.

Ces énergies, même très faibles, ne s'interprètent pas uniquement à l'aide des forces de Van der Waals. Il existe en effet des interactions entre les cations métalliques Mⁿ⁺, qui se placent sur les sites normalement occupés par les cations aluminium Al³⁺ de l'alumine et les anions oxygène O²⁻. Cette interaction est proportionnelle à l'enthalpie libre de formation ΔG_f^0 de l'oxyde du métal (M) [Donald65]. Dans le cas de l'aluminium, cette enthalpie libre de formation de l'alumine, est l'une des plus élevées (1,272 kJ/mol à 1000°C [Lide91]).

[1]: Kingery W, Bowen H.K, Ulman D, Introduction to ceramics, 2nd edition, Wiley-Interscience, 1976

[2]: Bikerman J. J, Wiedemann H. G, Huglin M. B, Inorganic and physical chemistry, Springer-Verlag (1978) Berlin et New York

[3]: Champion J.A, Keene B. J, Sillwood J. M, Journal of Materials Sciences, 4 [1] 39-49

[4]: Pilliar R. M, Nutting J, Phil. Mag. 16 (1967) 181

[5]: Feingold A.H, Li C Y, Acta metall., 16 (1968) 1101

[6]: Meier A, Baldwin M.D, Chidambaram P.R, Edwards G.E, Mater. Sci. Engng, A196 (1995) 111

1.1.2. Adhérence métal/céramique

En pratique, l'énergie de rupture interfaciale céramique/métal est plus grande que l'énergie d'adhésion calculée. Cette différence est expliquée par une contribution qui peut être décomposée en trois facteurs multiplicatifs [Ernst95].

En premier lieu, l'interface céramique/métal créée n'est pas une réaction réversible thermodynamiquement. Ce premier facteur est estimé entre 1 et 10.

De plus, la rugosité de la surface entraîne une aire de contact plus importante. Ce second facteur est en général légèrement supérieur à 1.

Ces deux premiers facteurs peuvent s'appliquer lors d'une rupture fragile pure. Cependant, même dans le cas d'une rupture fragile, des zones de déformation plastique peuvent avoir lieu à l'interface en front de fissure (figure 3a).

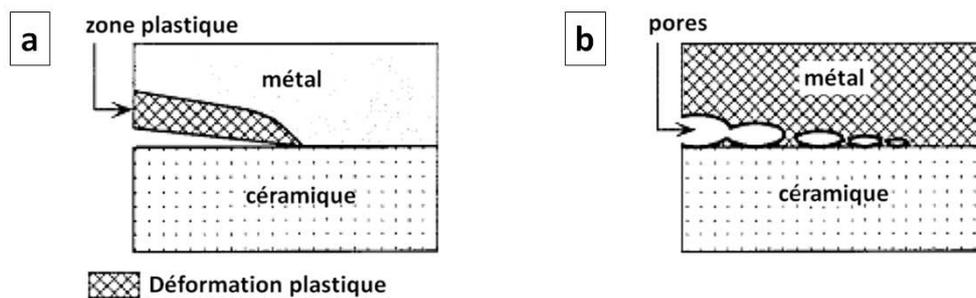


Figure 3 : Mécanisme de décohésions fragile (a) et ductile (b) à l'interface céramique/métal [Ernst95]

Dans le cas d'une rupture ductile, il y a nucléation, croissance et coalescence de pores dans le métal à l'interface en raison de la déformation plastique du métal (figure 3b). Ce mécanisme de rupture est gouverné par les contraintes présentes dans le métal et par la formation des pores. Ce troisième facteur est le facteur prépondérant.

Ces trois facteurs élèvent l'énergie de rupture à l'interface de deux, voire trois ordres de grandeurs pour atteindre des valeurs de plusieurs centaines de joules par mètre carré.

1.2. Comportement mécanique d'un bi-matériau

Il existe plusieurs modes de rupture pour un bi-matériau. Ils dépendent fortement des sollicitations mécaniques exercées sur celui-ci. La théorie classique de l'endommagement pour les

matériaux isotropes ne suffit plus pour comprendre les phénomènes qui interviennent dans un assemblage céramique/métal.

Les bi-matériaux céramique/métal présentent un comportement singulier vis-à-vis de la rupture dû à la présence d'une interface. Cette interface conduit à une anisotropie des propriétés mécaniques de l'ensemble. Lorsque les deux matériaux sont considérés en un bloc constitué de deux parties, chacune présente des propriétés élastiques isotropes. Ainsi, le problème d'une fissure entre deux matériaux différents a été simplifié par Dundurs, qui démontre qu'en déformation plane, la solution ne dépend que de deux paramètres α et β qui dépendent eux-mêmes, des modules de cisaillement et des coefficients de poisson des deux matériaux [Dundurs69]:

$$\alpha = \frac{G_1(1-\nu_2) - G_2(1-\nu_1)}{G_1(1-\nu_2) + G_2(1-\nu_1)} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{G_1(1-\nu_2) + G_2(1-\nu_1)}{G_1(1-\nu_2) - G_2(1-\nu_1)} \quad (7)$$

Avec G : module de cisaillement des matériaux 1 et 2

ν : coefficient de poisson des matériaux 1 et 2

Finalement, la rupture de ce type de matériau peut se produire à l'interface, mais aussi, dans le cas d'une interface de grande cohésion, dans le volume d'un des deux matériaux. La localisation de la fissure dépend de la distribution des défauts dans les deux matériaux. En général, la rupture a lieu dans la céramique. Pour une céramique et, plus précisément, pour une alumine polycristalline, les défauts sont les points de départ des fissures [Rice84]. A l'exception de la qualité de la cohésion, le comportement d'un tel matériau à la rupture dépend fortement :

- du niveau de la répartition des contraintes résiduelles,
- de la proportion relative de métal et de sa contrainte d'écoulement plastique.

1.2.1. Contraintes résiduelles au sein d'un bi-matériau

Lors d'un assemblage céramique/métal, un état de contraintes résiduelles peut être généré au sein du bi-matériau. Cet état de contraintes résiduelles est défini par l'état de contraintes qui existe au sein d'un matériau en l'absence de sollicitations extérieures (gravité incluse) ou autre source de contraintes, tel qu'un gradient thermique. Les contraintes résiduelles générées lors de

l'assemblage d'un métal et d'une céramique proviennent principalement, de la différence des coefficients de dilatation thermique des deux matériaux à assembler. Après un assemblage à chaud, la contraction du métal génère des contraintes de compression dans la céramique, le métal étant lui-même en tension (figure 4).

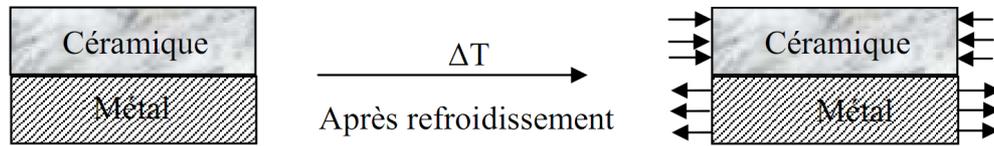


Figure 4 : Genèse des contraintes résiduelles dans une liaison céramique/métal

Akelsen propose un calcul rapide de ces contraintes en considérant le comportement élastique des deux matériaux [Akelsen92] :

$$\sigma_m = -\sigma_c \quad (8)$$

$$\sigma_m = \frac{E_m E_c}{E_m + E_c} (\alpha_m - \alpha_c) \Delta T \quad (9)$$

avec σ_m et σ_c , les contraintes dans le métal et la céramique respectivement,
 E_m et E_c , leurs modules d'Young,
 α_m et α_c , leurs coefficients de dilatation thermique
 ΔT , la variation de température au cours du refroidissement

D'après l'équation (9), des contraintes dans les bi-matériaux existent dès que les matériaux présentent des coefficients de dilatation thermique différents. Les métaux possèdent généralement des coefficients de dilatation thermique grands devant ceux des céramiques. C'est pourquoi, de nombreux assemblages sont réalisés à l'aide d'Invar ou de ses dérivés, (alliages à base Fe/Ni) car ils sont caractérisés par un coefficient α très faible [Tiwari04].

Dans le cas d'un assemblage alumine/aluminium la contrainte de compression dans la céramique, $\sigma_{Al_2O_3}$, peut être exprimée de la manière suivante :

$$\sigma_{Al_2O_3} = \frac{400 * 70}{400 + 70} 10^3 * (24,5 - 8,4) 10^{-6} * \Delta T \approx 1 \text{ MPa} * \Delta T$$

Avec ΔT , la variation de température au cours du refroidissement

1.2.2. Proportion relative de métal par rapport à la céramique

Les déformations élastiques et plastiques augmentent lorsque l'épaisseur du joint métallique augmente (entre deux céramiques par exemple [Saiz03]). Colin [Colin91] a déterminé par le calcul, en utilisant un modèle élastoplastique, les contraintes résiduelles dans l'alumine lorsqu'elle est associée à un alliage d'inconel. La figure 5 présente l'évolution du maximum de la contrainte en fonction de l'épaisseur du métal. Colin montre que la quantité de métal nécessaire pour induire des contraintes de compression dans la céramique est d'autant plus importante que la céramique est épaisse.

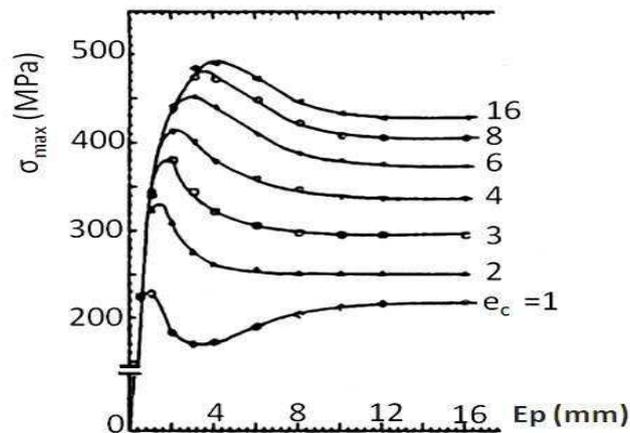


Figure 5 : Evolution du maximum de contrainte dans la céramique en fonction de l'épaisseur d'Inconel pour différentes épaisseurs d'alumine (e_c) [Colin91]

1.3. L'assemblage par thermo-compression

La thermo-compression est la technique la plus simple pour former une interface entre deux matériaux hétérogènes. Comme son nom l'indique, les deux matériaux sont assemblés sous l'action simultanée de la température et de la pression, sans qu'aucune phase liquide ne se forme.

Les mécanismes de formation de l'interface lors d'un assemblage par thermo-compression sont proches de ceux impliqués lors d'un frittage sous charge. En effet, lors de la mise en contact des matériaux, l'effet de la pression et de la température font apparaître un réseau de pores interconnectés qui se comblent principalement par déformation plastique et fluage du métal [Okselsen92]. Le cas échéant, la formation d'une interphase par réaction chimique entre les deux composés peut avoir lieu. Dans le cas du système alumine/aluminium, il n'y a pas de réaction chimique. Lors de l'assemblage d'un métal sur une céramique, l'état physique des matériaux avant

assemblage et les paramètres sélectionnés pour l'élaboration sont des facteurs décisifs pour la qualité de la cohésion de l'assemblage final.

1.3.1. Influence des caractéristiques des matériaux à assembler

L'état de surface de la céramique avant assemblage peut influencer sur la cohésion de l'assemblage. En effet, la rugosité de la céramique agit sur la vitesse de formation de l'interface métal-céramique. La figure 6a représente les résultats d'un modèle créé par Derby pour évaluer les temps de liaison nécessaires à l'obtention d'un recouvrement total par l'aluminium de la surface de l'alumine en fonction de sa rugosité initiale pour une température et une pression données (600 °C et 50 MPa) [Derby86]. La tenue mécanique de la liaison est directement liée à la qualité de ce recouvrement. De plus, la surface rugueuse possède une aire de contact plus importante, ainsi, l'adhérence peut être améliorée (§ 1.1.2.). Cependant, une rugosité élevée est susceptible d'introduire des contraintes locales importantes pouvant induire des ruptures fragiles dans la céramique. Suganuma explique que lors du brasage de Si_3N_4 par de l'aluminium [Suganuma86], la force de la liaison évaluée par flexion 3 points diminue lorsque la rugosité de surface de la céramique augmente (figure 6b). De même, Serier et *al.* montrent, pour le système alumine/argent, l'influence négative de la rugosité lorsque celle-ci dépasse un R_a de 0,5 μm . Ils attribuent la diminution de la cohésion de l'interface à la difficulté des particules d'argent à se fixer sur des surfaces très rugueuses [Serier11].

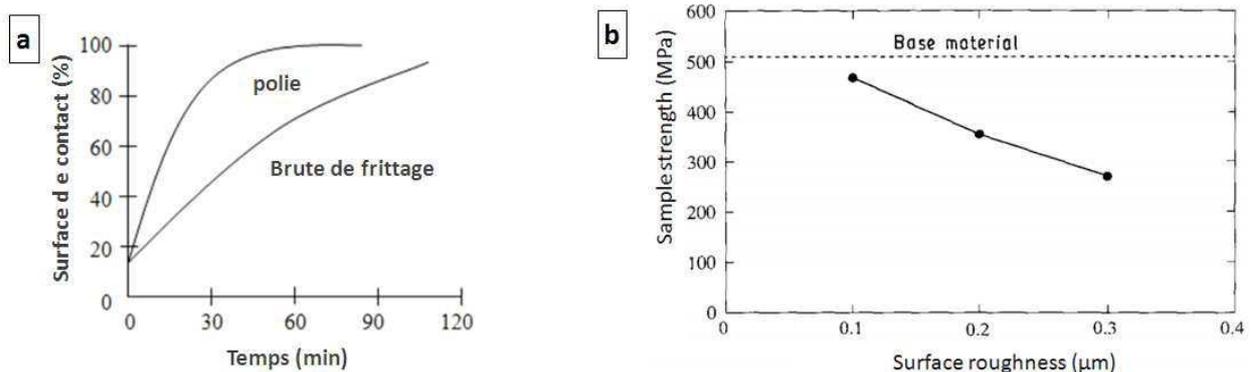


Figure 6 : Evolution de la résistance de l'interface en fonction du temps (a) [Derby86] et de l'état de surface (b) [Suganuma86]

Le modèle de Derby permet de se représenter l'aspect cinétique de la formation de la liaison et de la fermeture des pores à l'interface. De ce point de vue, les caractéristiques du métal peuvent

également avoir un impact sur la vitesse de recouvrement. Serier et *al.* ont montré qu'un laminage du joint métallique peut abaisser les temps de liaison pour le couple argent-alumine [Serier91], car les dislocations présentes initialement à l'intérieur du métal sont un accélérateur de la création de l'interface.

1.3.2. Influence du cycle d'assemblage (température, pression, temps)

Chacun des facteurs définissant le cycle d'assemblage doit être optimisé dans le but de concevoir la meilleure adhérence possible entre la céramique et le métal.

En premier lieu, la température facilite le fluage et la déformation plastique du métal. Dans le cas de l'assemblage de l'aluminium sur l'alumine, la cohésion de la liaison augmente avec la température, jusqu'à la température de fusion de l'aluminium (Figure 7) [Saiz03].

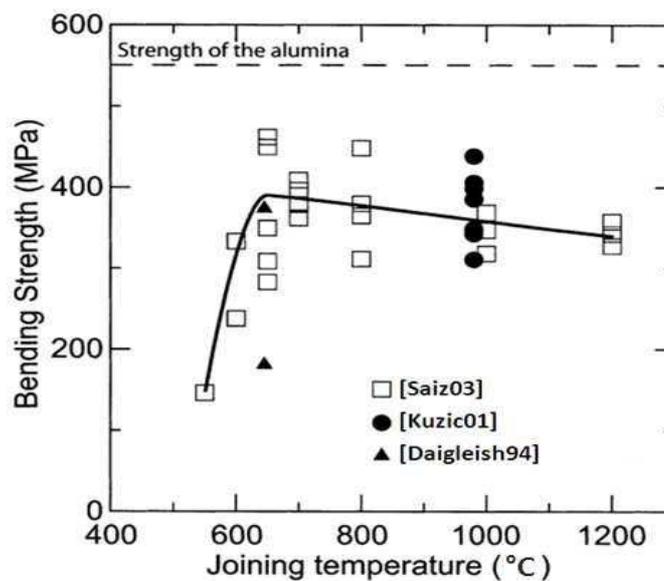


figure 8 représente la mise en œuvre d'un essai de flexion 4 points et montre l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, pour deux températures d'assemblage T (700 et 1200 °C). Sur la figure 8a₂, la décohésion se fait d'abord dans l'interface métallique, puis se propage dans l'alumine. Sur la figure 8b₂, la décohésion se produit à l'interface, laissant apparaître des zones plus foncées (unbonded regions) où l'aluminium ne recouvre pas tout le substrat d'alumine.

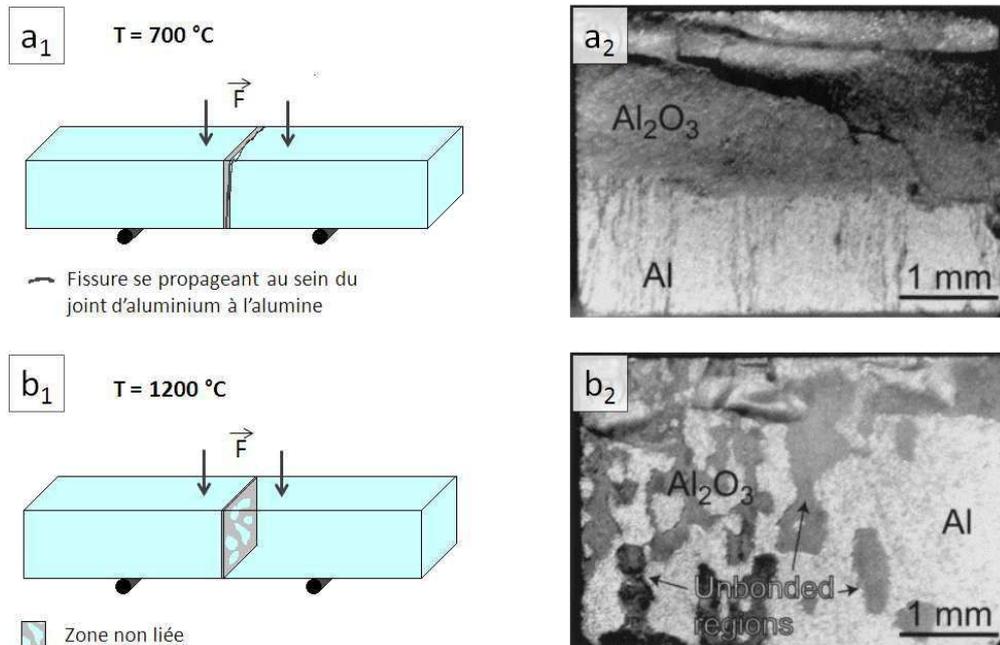


Figure 8 : Schéma et aspect de la liaison à 700 (a) et 1200 °C (b) après essais de flexion [Saiz03]

Des études ont démontré l'existence d'un extremum dans la cohésion alors que l'assemblage est réalisé en phase solide, avant fusion du métal. Dans ce cas, la baisse de l'énergie d'adhésion est expliquée par l'augmentation de la différence de dilatation du métal et de la céramique avec la température [Das04] ou par une fragilisation de la céramique [Lourdin91].

La mise en pression permet, de la même façon que l'augmentation de la température, d'améliorer la mise en contact du métal sur la céramique. La figure 9a représente le gain de cohésion obtenu entre une alumine polycristalline et un alliage FeNiCo avec un joint d'aluminium grâce à l'application d'une charge élevée. La pression doit cependant être exercée dans les limites de ce que peut supporter la céramique, c'est-à-dire sans création de fissures ou de point de départ de fissures [Das04].

Le temps permet également d'augmenter la surface de contacte et donc la résistance de l'interface (Figure 9b) [Das04].

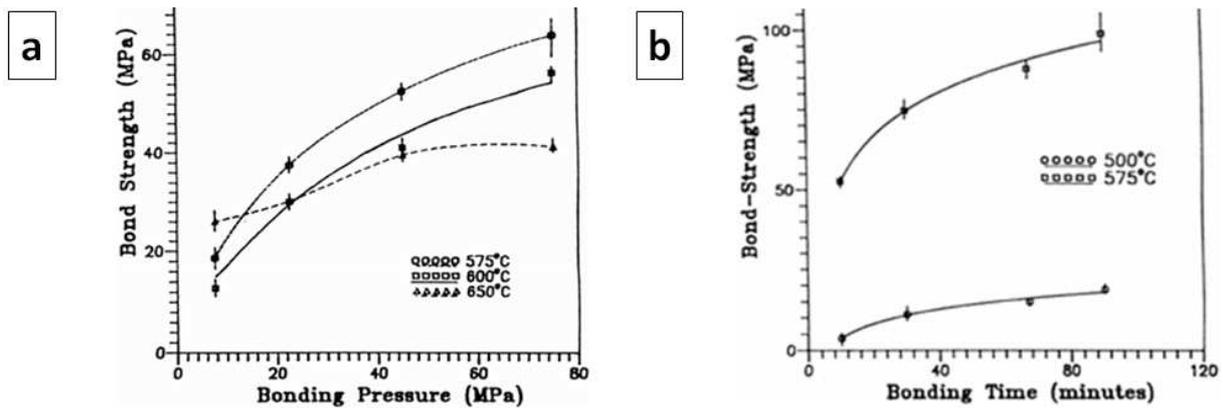


Figure 9 : Incidence de la pression et du temps de maintien du cycle sur la force de la cohésion d'une interface alumine-aluminium [Das04]

Enfin, l'atmosphère dans laquelle est réalisée l'interface est essentielle. Du fait de l'oxydation du métal, la pression partielle d'oxygène doit être limitée. Dans la plupart des cas, il a été démontré qu'un assemblage conduit sous vide permettait d'obtenir des liaisons plus fortes que celui réalisé sous un flux d'argon ou sous air [Nicholas82].

1.4. Caractérisation de l'interface céramique/métal

1.4.1. Essai brésilien ou de traction indirect

L'essai brésilien ou essai de traction indirect a été développé dans les années 60 pour caractériser les matériaux fragiles tels que les roches et les ciments ([Fairhurst64], [Colback66]). Cet essai mécanique met à profit la faible résistance en traction de ces matériaux. Il est facile à mettre en œuvre et, est particulièrement adapté aux matériaux de géométrie cylindrique. Il consiste à appliquer une pression sur la génératrice du cylindre, jusqu'à la rupture de ce dernier (figure 10). En pratique, il s'agit d'imposer une vitesse de déformation constante et de suivre la force imposée pendant la déformation du cylindre.

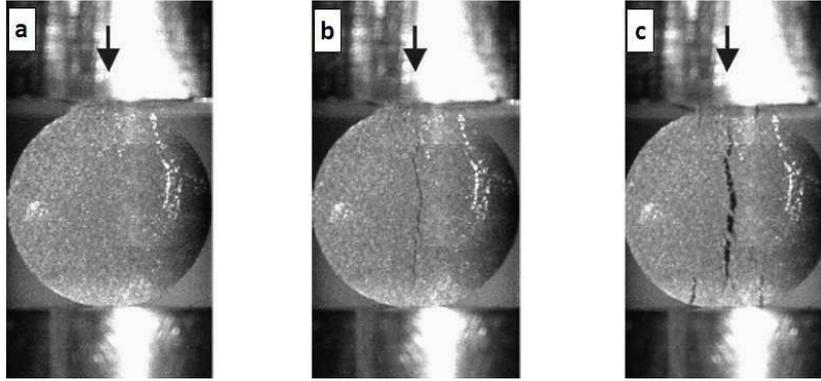


Figure 10 : Images d'un échantillon lors d'un essai brésilien en fonction de temps : t_0 (a), $t_0+33 \mu s$ (b) et $t_0+66 \mu s$ (c) [Mates08]

Dans le cas d'un cylindre (de rayon R et de longueur L) sous l'effet d'une force de compression F , les surfaces d'appui se déforiment pour un angle α petit et la charge P appliquée va se distribuer sur une surface $2\alpha RL$ (figure 11).

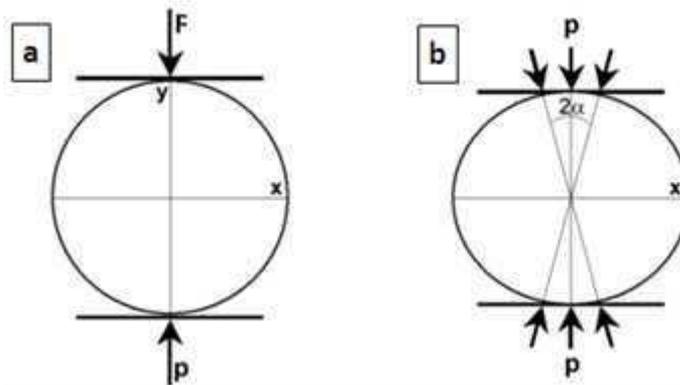


Figure 11 : Vue schématique d'un cylindre de diamètre D (a), déformé par la compression entre deux surfaces parallèles (b) [Marcellan03]

L'évolution de la charge appliquée en fonction du déplacement relatif des surfaces d'appui, aux méthodes de dépouillement près, caractérise le comportement du cylindre en compression transverse. Les solutions du problème sont obtenues en se basant sur des hypothèses d'élasticité, d'isotropie dans la section du cylindre et, de symétrie du comportement en traction/compression.

Les expressions des distributions des contraintes de traction (σ_{xx}) et de compression (σ_{yy}) le long d'un diamètre sont exprimées en fonction de la coordonnée radiale r (distance par rapport au centre du cylindre) [Lavarov02] :

$$\sigma_{xx} = -\frac{2p}{\pi} \left\{ \frac{(1-r^2) \sin 2\alpha}{1-2r^2 \cos 2\alpha + r^2} - \tan^{-1} \left[\frac{1+r^2}{1-r^2} \tan \alpha \right] \right\} \quad (10)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{2p}{\pi} \left\{ \frac{(1-r^2) \sin 2\alpha}{1-2r^2 \cos 2\alpha + r^2} - \tan^{-1} \left[\frac{1+r^2}{1-r^2} \tan \alpha \right] \right\}$$

Les contraintes de compression et de traction, σ_{yy} et σ_{xx} respectivement, atteignent leur maximum au centre du cylindre (pour un r nul) (Figure 12).

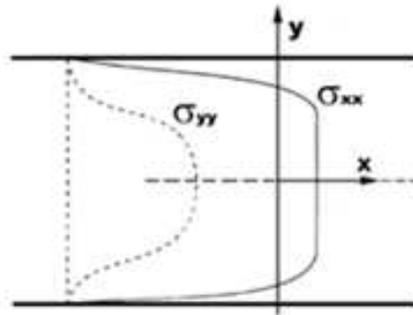


Figure 12 : Allures des profils de contraintes (σ_{xx}) et (σ_{yy}) [Marcellan03]

En exprimant la contrainte maximale on peut calculer la force maximale F :

$$F = 2 \alpha p R L \quad (11)$$

D'où en $r = 0$, et en approximant $\sin 2\alpha = 2\alpha$, la contrainte de traction maximale peut être calculée par la relation suivante avec le diamètre $D = 2R$:

$$\sigma_{xx} = -2 F / \pi D L \quad (12)$$

Cette technique, simple à mettre en œuvre, a été utilisée pour d'autres types de matériau tels que des grains de riz [Kamst99] ou des fibres de polymère [Marcellan03]. Elle est utilisée comme nouvelle voie pour l'étude du comportement en rupture interfaciale des bimatériaux [Mankour07]. Dans ce cas, l'interface peut être placée dans un plan faisant un angle θ avec l'axe de traction indirecte (figure 13). Il est ainsi possible d'étudier selon l'angle θ les modes de propagation des fissures.

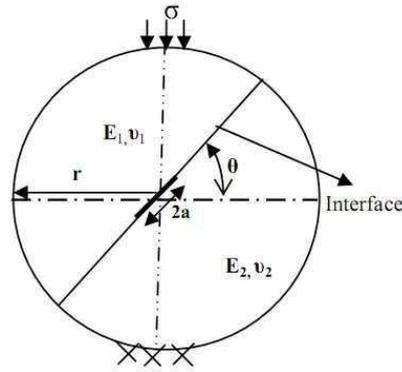


Figure 13 : Etude des modes de propagation des fissures d'un assemblage céramique/métal par un essai brésilien [Mankour07]

1.4.2. L'indentation Vickers

L'indentation a été développée dans le but d'évaluer la dureté des matériaux. La mesure de dureté Vickers consiste à faire pénétrer une pointe pyramidale normalisée à l'aide d'une certaine force F . L'empreinte résultante a donc une forme carrée. La mesure des deux diagonales de ce carré à l'aide d'un microscope optique permet le calcul de la dureté Vickers H_V .

Dans le cas des céramiques, cette méthode peut engendrer des fissures aux coins de l'empreinte pyramidale (figure 14). Elles sont directement reliées à la capacité de résilience de la céramique, c'est-à-dire sa capacité à résister à la propagation d'une fissure dans le matériau [Palmqvist57]. Ces fissures peuvent être de deux types : de Palmqvist et médianes (figure 14b).

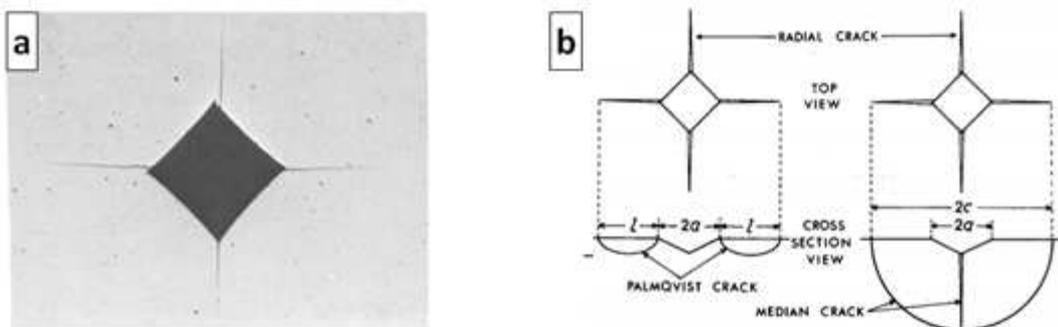


Figure 14 : Fissures dans un matériau fritté de carbure de tungstène comportant 10% de cobalt (a) [Peters79] et types de fissures générées par indentation (b) [Niihara83]

Liang et *al.* proposent une équation d'indentation qui permet le calcul direct de K_{1C} , le facteur d'intensité de contraintes, pour des fissures de types médians ou Palmqvist avec des charges quelconques [Liang90] :

$$K_{1C} = \frac{H_V a^{\frac{1}{2}}}{\alpha} \left(\frac{E \varphi}{H_V} \right)^{0,4} \left(\frac{C}{a} \right)^{\frac{C}{18a} - 1,51} \quad (13)$$

Avec α : un coefficient fonction du coefficient de poisson ν , $\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0,5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$ (14)

H_V : dureté Vickers

E : module d'Young

φ : facteur de contraintes (3 dans le cas de l'alumine [Hattali10])

a et C : demi-diagonale de l'empreinte et longueur de la fissure respectivement (figure 14)

En présence de contraintes, le facteur K_{1C} évolue et les fissures aux angles de l'empreinte d'indentation ne sont plus égales (figure 14) [Hattali10].

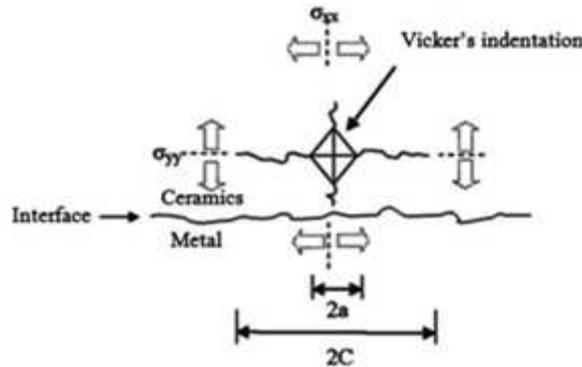


Figure 15 : Schéma d'une fissuration par indentation dans une céramique sous contraintes [Hattali10]

Lawn et Fuller [Lawn84] proposent, dans le cas d'une céramique sous contrainte possédant une couche d'épaisseur d , une relation liant la modification de la longueur de la fissure radiale et le niveau de contrainte σ_s dans la céramique:

$$\sigma_s = \frac{K_{1Ci}}{(\pi C \Omega)^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \left(\frac{C_i}{C} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (15)$$

Avec K_{1Ci} : facteur de contraintes initiales de la céramique

C_i et C : longueurs de fissuration avant et après liaison

Ω : coefficient géométrique

Hattali et *al.* utilisent cette équation pour calculer les contraintes résiduelles σ au point d'indentation (figure 15).

1.4.3. La détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X

Cette méthode se base sur la faculté des rayons X à donner lieu à la réflexion partielle et sélective des rayons X par interférence avec les grains cristallisés des matériaux. La diffraction, qui définit ce phénomène, a lieu lorsque la longueur d'onde λ et l'angle incident θ des rayons X sur une famille de plans d'équidistance d , satisfont la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (16)$$

La déformation $\Delta d/d$, dans la direction orthogonale à la famille des plans considérés, peut donc être atteinte par différenciation de l'équation 16 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = - \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (17)$$

Ainsi, c'est la variation de la distance réticulaire d'une même famille de plans qui permet de calculer la contribution de la contrainte dans la direction normale à cette famille. Sur la figure 16, la contrainte qui s'exerce sur le grain fait varier la distance entre les plans de Δd et donc l'angle de diffraction de $\Delta \theta$. Dans ce cas de figure, le solide est considéré comme un milieu continu et isotrope. Ainsi, il est possible de considérer que les déformations des réseaux cristallins élémentaires sont distribuées dans le milieu et suivent les lois de la théorie de l'élasticité [Le Gröer92].

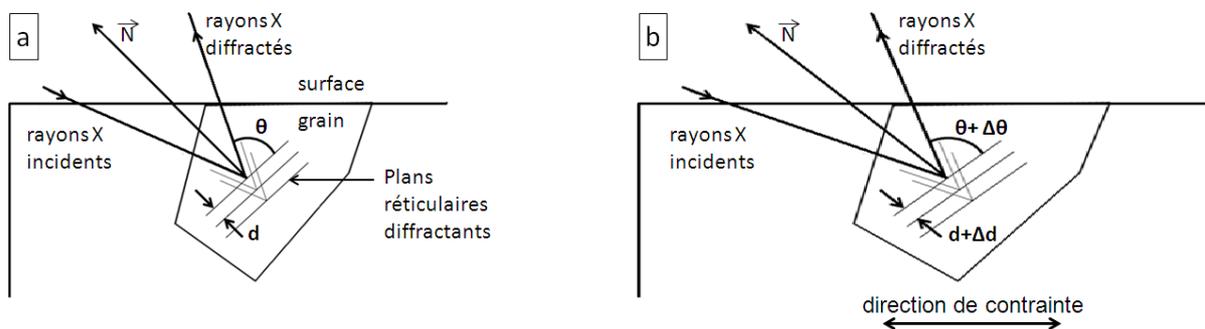


Figure 16 : Effet des contraintes sur l'angle de diffraction

Le pouvoir pénétrant des rayons X est relativement faible ($40 \mu\text{m}$ à un angle $2\theta = 80^\circ$ pour l'alumine, AbsorbDX, Bruker). Dans ces conditions, la contrainte pour cette faible épaisseur est considérée comme nulle, car invisible. Les deux axes de contraintes principaux sont donc contenus dans le plan tangent à la surface de la pièce. Dans l'hypothèse de l'étude de petites déformations dans un milieu solide et continu [Leiris57], la contrainte σ_φ (Figure 17) faisant l'angle φ avec l'axe $O\sigma_{11}$ a pour valeur :

$$\sigma_\varphi = \sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{12} \sin 2\varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi \quad (18)$$

Dans les mêmes conditions, la déformation $\varepsilon(\varphi, \psi)$ dans le plan $(ON\sigma_\varphi)$, faisant l'angle ψ avec la normale à la surface ON , est donnée par :

$$\varepsilon(\varphi, \psi) = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_\varphi) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (19)$$

Où E et ν sont respectivement, le module d'Young et le coefficient de poisson du solide étudié.

Le principe de la détermination des contraintes résiduelles dans le matériau revient à observer les variations de l'angle θ sous lequel se produit la diffraction d'une famille de plans réticulaires et de calculer les déformations ε (17) résultantes, puis de tracer la déformation en fonction de ψ pour des valeurs de φ constants. Ainsi, l'obtention d'une droite de pente $\frac{1+\nu}{E} (\sigma_\varphi)$ permet de décomposer la contrainte σ_φ en contraintes principales σ_{11} et σ_{22} aux angles $\varphi = 0$ où $\sigma_\varphi = \sigma_{11}$ ou $\varphi = 90^\circ$ où $\sigma_\varphi = \sigma_{22}$.

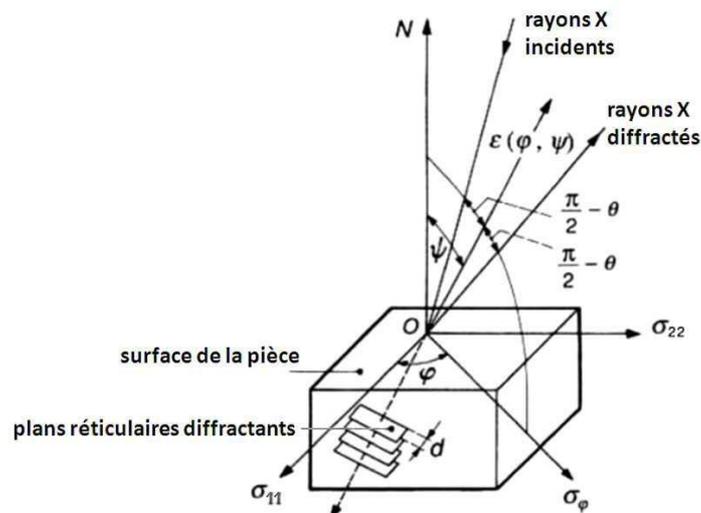


Figure 17 : Principe de la détermination de la contrainte σ_φ [Le Gröer92]

1.5. Conclusion

Dans cette partie, il vient d'être rappelé les points clés quant à la réalisation et l'évaluation d'un assemblage céramique/métal. Dans l'étude suivante, une attention particulière a donc été portée aux caractéristiques des plots d'alumine frittés préalablement par SPS avant assemblage. En effet, la tenue mécanique de l'interface dépend de la rugosité de surface. Elle est également fonction de la pression appliquée lors de l'assemblage. Par conséquent, plus la céramique est dense, plus une pression élevée peut être appliquée. Le paragraphe suivant décrit l'élaboration des plots d'alumine ainsi que leur caractérisation avant assemblage avec l'aluminium.

2. Frittage et caractéristiques des plots d'alumine

Une étude préliminaire a été menée dans le but d'éprouver l'outillage nécessaire au frittage des plots d'alumine denses. Elle a été réalisée avec l'alumine Baikowski. L'outillage a été développé en rapport avec la capacité de la machine et la nécessité d'un rendement relativement élevé.

2.1. Frittage de l'alumine Baikowski dans une matrice multi-empreintes

Les pièces à produire sont des cylindres de 19 mm de diamètre et de 15 ou 19 mm de hauteur. L'utilisation de la force minimale de la presse (20 kN) sur de telles pièces correspondrait à appliquer une pression d'au moins 70 MPa. Cette pression est supérieure aux pressions usuelles appliquées lors de frittages SPS d'alumine, qui sont de l'ordre de 20 à 50 MPa [Wang00, Minier08]. De plus, elle ne permet pas d'étudier l'effet de ce paramètre. C'est pourquoi, il a été décidé de répartir cette pression sur plusieurs empreintes au sein de la matrice, permettant ainsi d'abaisser la pression s'exerçant sur chaque pièce et d'augmenter le nombre d'échantillons par cycle de frittage.

La position des trois empreintes dans la matrice a été calculée de sorte que l'épaisseur e_1 de la paroi et la distance e_2 entre deux empreintes soient les mêmes (figure 18a). D'après les résultats du modèle mécanique développé pour une seule empreinte sous *castem10* par l'équipe M4OXE (ICB), la matrice doit présenter une paroi d'au moins 10 mm d'épaisseur (figure 18b) pour résister à des pressions de 50 MPa. Un diamètre externe de 80 mm a donc été choisi, fixant à 12mm e_1 et e_2 . La hauteur de la matrice est de 70 mm. Sa grande taille permet de charger la totalité de la poudre pour

produire des plots de hauteur finale de 19 mm. De plus, l'augmentation de la hauteur de la matrice permet de réduire le gradient de température dans les échantillons [McWilliams05].

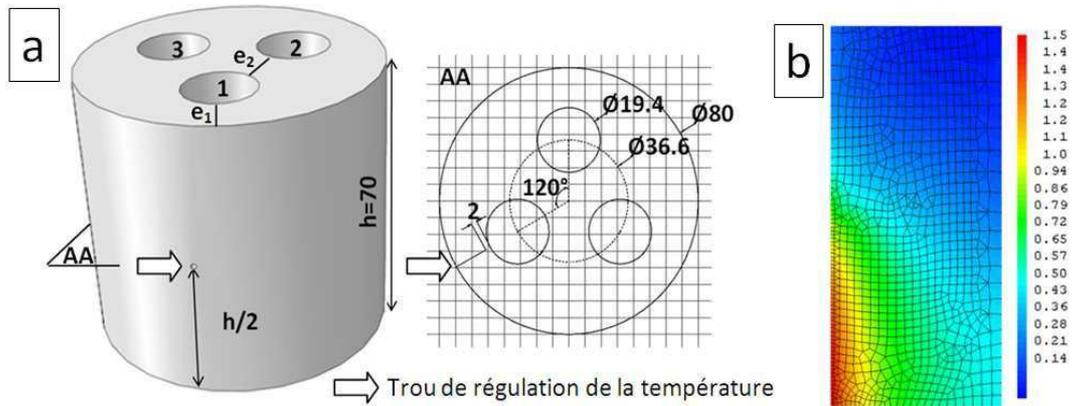


Figure 18 : Représentation en perspective de la matrice multi-empresintes et vue en coupe selon le plan AA (a), représentation du calcul du critère de défaillance sur l'épaisseur e_1 de la paroi (b)

La poudre d'alumine Baikowski a été frittée dans cette matrice en utilisant les conditions de frittage de la littérature (figure 19), déterminées pour une matrice mono-empresinte. Elle est pressée à 50 kN (soit environ 55 MPa sur chaque empresinte) pendant la montée et le palier en température. La montée en température se compose d'une rampe à puissance constante (60 %) jusqu'à 850 °C puis d'une rampe de 50 °C/min jusqu'à 1250 °C. Le palier à 1250 °C est de 10 min. Le refroidissement naturel est accompagné d'un relâchement linéaire de la pression sur une durée de 20 min. La régulation en température est assurée par un thermocouple placé dans un trou à 2 mm de l'échantillon et à mi-hauteur dans la matrice.

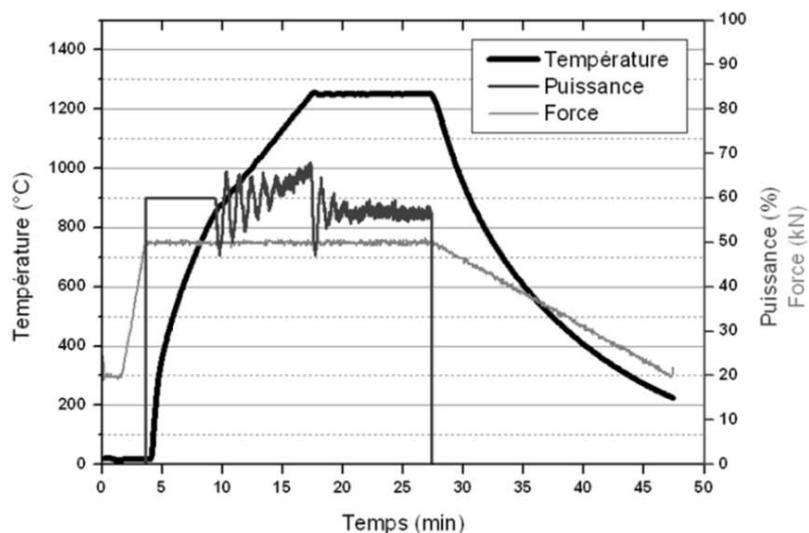


Figure 19 : Cycle utilisé pour le frittage des plots d'alumine

Des mesures de densité par poussée d'Archimède ont été effectuées sur les plots d'alumine. La densité de l'échantillon est calculée selon la formule :

$$\mu = \mu_0 \frac{m}{m - m_0} \quad (20)$$

Avec μ : masse volumique du plot d'alumine (g.cm^{-3}),

μ_0 : masse volumique de l'eau distillée à la température T (g.cm^{-3})

m, m_0 : masses du plot d'alumine dans l'air et dans l'eau distillée respectivement.

L'incertitude, liée à l'erreur sur la mesure de la température de l'eau et des masses, a été calculée en fonction de la taille des échantillons. Elle est de 0,03 et 0,02 % pour les plots d'une hauteur h de 15 et 19 mm respectivement.

Les plots d'alumine ont également été observés au MEB. Pour cela, ils ont été polis, traités thermiquement pour en révéler la microstructure, puis métallisés au carbone. Une taille de grains, correspondant à la moyenne obtenue à partir du comptage d'au moins 200 grains, a été déterminée.

L'incertitude sur cette mesure a été calculée comme la somme de deux incertitudes. La première provient directement de la mesure de la taille des grains. La deuxième est due à une incertitude spatiale. En effet, les clichés MEB induisent une incertitude sur la définition des coordonnées du point étudié. Cette incertitude spatiale peut être traduite en incertitude sur le résultat. Il suffit de multiplier l'incertitude spatiale (100 μm) par la dérivée de la courbe des résultats de la taille des grains au point étudié.

2.2. Distribution thermique dans la matrice

Des plots de 15 mm de hauteur (soit 17,2 g de poudre) ont été frittés dans une matrice multi-empreintes, isolée thermiquement à l'aide d'une feutrine d'épaisseur 0,6 mm. Un trou, percé à mi-hauteur de la matrice, jusqu'en son centre, permet le passage d'un thermocouple. Ainsi, deux mesures de température supplémentaires ont pu être réalisées au cours du cycle, à mi-hauteur de la matrice : au centre par l'intermédiaire d'un thermocouple S (TCC) et à la surface de la feutrine à l'aide du pyromètre frontal (pyro A) (figure 20).

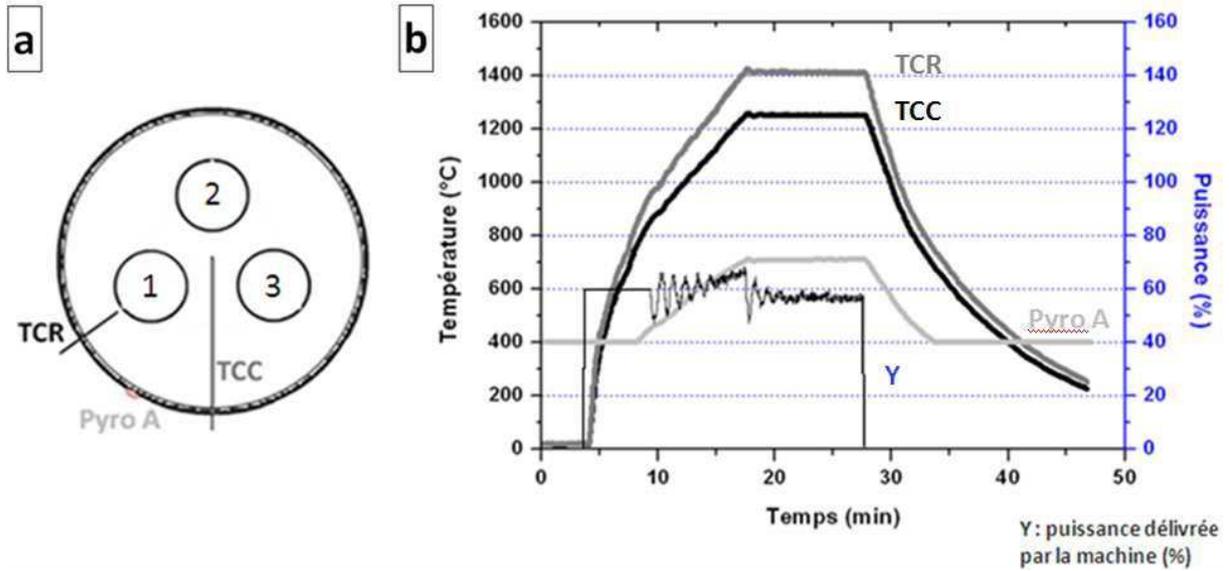


Figure 20 : Schéma présentant la numérotation des échantillons dans la matrice, les points de détermination de la température (a) et les relevés de température en ces différents points (b)

Cette expérience montre que la température au centre de la matrice est supérieure à celle mesurée par le thermocouple de régulation TCR à 2 mm de l'échantillon. Bien que le système soit isolé thermiquement à l'aide d'une feutrine, il existe un gradient radial. Ce gradient est d'autant plus important que la température est élevée. Il n'est pas linéaire avec la température comme le montre la figure 21.

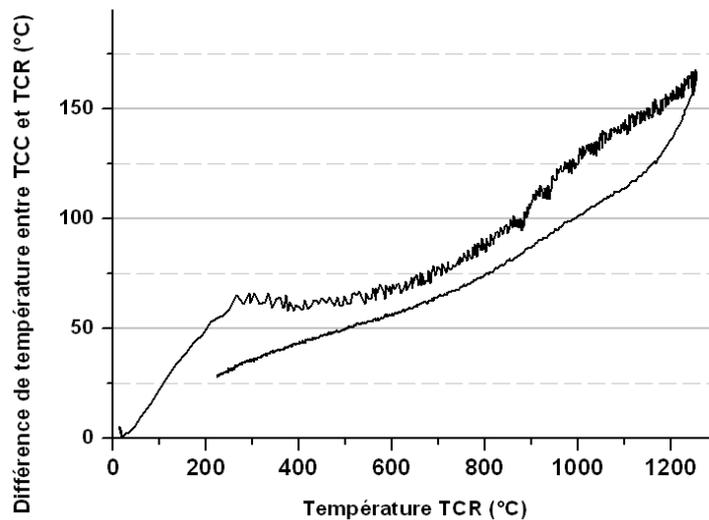


Figure 21 : Ecart de température entre TCC et TCR en fonction de la température en TCR

On peut distinguer sur la courbe qui décrit l'évolution de l'écart de température entre TCC et TCR, trois domaines :

- en-dessous de 200 °C, où l'écart de température augmente avec la température,
- entre 200 et 600 °C, où l'écart de température est constant ~ 65 °C,
- au-delà de 600 °C, où l'écart de température augmente à nouveau avec la température.

Jusqu'à 850 °C, la montée en température est réalisée à puissance constante, ce qui correspond à une rampe relativement élevée (120 °C/min). Au bout de 30 s, ce qui correspond à une température de RTC de 200 °C, il s'établit un équilibre thermique avec un écart de température constant entre RTC et TCC. Cet équilibre est rompu lorsque le système se met à rayonner (au-delà de 600 °C).

A titre de comparaison, on constate que l'écart de température atteint dans le troisième domaine est plus important si le système n'est pas isolé thermiquement par une feutrine (figure 22).

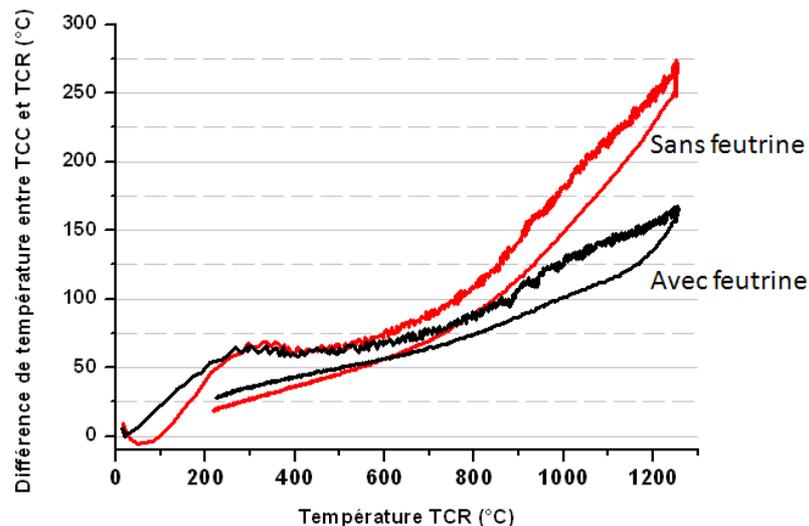


Figure 22 : Ecart de température entre TCC et TCR en fonction de la température déterminée en TCR avec ou sans feutrine autour de la matrice

En effet, la puissance dissipée par rayonnement est directement liée à la température à la puissance 4 de la surface par l'équation :

$$\Phi = \sigma \cdot (T_1^4 - T_2^4) \cdot \mu \cdot S \quad (21)$$

Avec Φ : puissance (W), σ : facteur de forme des surfaces, S : surface (m²)

μ : coefficient mutuel de rayonnement entre les 2 surfaces (W/m².K⁴)

T_1 : température de la surface chaude (Pyro A) (K)

T_2 : température de la surface froide (enceinte régulée en température, $T_2=20$ °C) (K)

2.3. Microstructures selon la position de l'empreinte dans la matrice

Les plots d'alumine 11, 12 et 13 sont obtenus au cours d'un même cycle et correspondent respectivement aux positions 1, 2 et 3 dans la matrice. Ils présentent une densité comparable de $99,4 \pm 0,1$ %. Les plots 11 et 12 ont été coupés longitudinalement, dans le sens du gradient thermique mis en évidence dans le paragraphe précédent. Leur microstructure a été observée le long d'une ligne, à mi-hauteur. Le plot 13, quant à lui, a été découpé transversalement à mi-hauteur. Sa microstructure a été observée autour d'un cercle à $700 \mu\text{m}$ du bord de l'échantillon (figure 23).

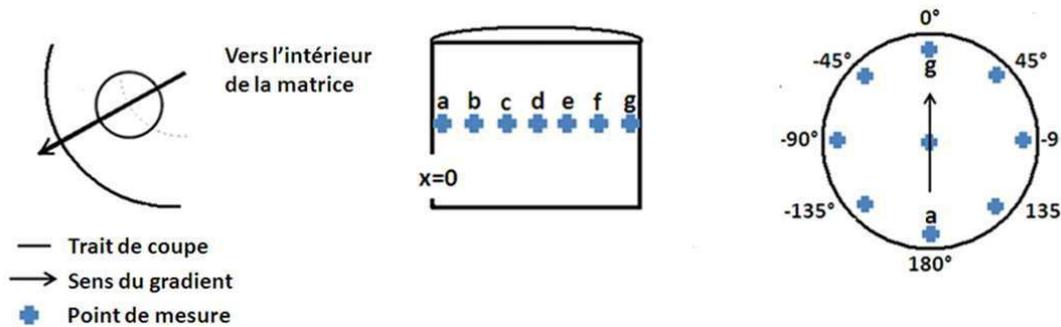


Figure 23 : Découpes longitudinale et transversale des plots d'alumine et zones d'observation

Les graphiques représentés sur la figure 24 reportent la taille moyenne des grains déterminée dans chacune des zones d'observation.

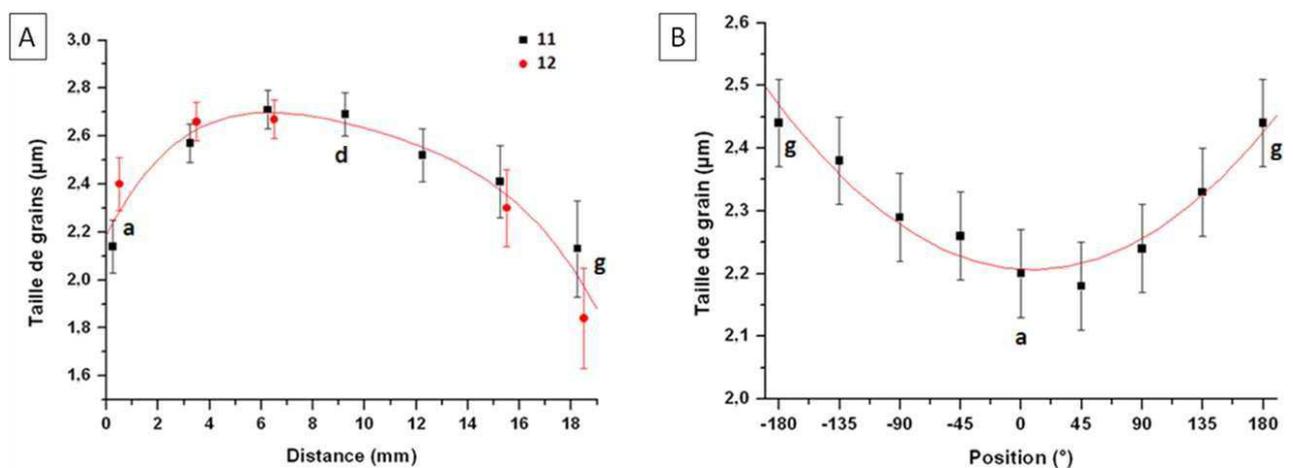


Figure 24 : Taille des grains le long d'une ligne, à mi-hauteur pour les plots 11 et 12 (a) et sur un cercle, à $700 \mu\text{m}$ du bord pour le plot 13 (b)

L'évolution de la taille des grains est identique pour les plots 11 et 12. Elle varie entre $1,8 \pm 0,2$ et $2,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Exceptées les mesures effectuées aux bords de l'échantillon ($<1 \text{ mm}$ et $>15 \text{ mm}$), l'écart maximum entre les tailles de grains ne dépasse pas $0,3 \mu\text{m}$.

De plus, il apparaît que l'évolution de la taille des grains n'est pas symétrique de part et d'autre du centre de l'échantillon. Cette asymétrie résulte du gradient thermique observé entre les thermocouples TCR et TCC. Par contre, ce gradient conduit à observer dans une section transverse (cas du plot 13) une évolution symétrique de la taille des grains de part et d'autre du sens du gradient.

Enfin, les grains sont plus petits en périphérie de l'échantillon. Pourtant, dans le cas du frittage d'une alumine, on observe en général des grains plus gros en périphérie de l'échantillon, car le chauffage est assuré par transfert de chaleur depuis la matrice vers un matériau thermiquement peu conducteur [Minier08]. Cela est vrai dans le cas d'échantillons de faible épaisseur, mais dans des échantillons plus épais, un gradient de pression vient se superposer au gradient thermique. Les hétérogénéités de pression dans une poudre pressée uniaxialement sont connues [Haussonne05] (figure 25). Ces gradients sont influencés, entre autres, par le rapport de la longueur sur le diamètre de l'échantillon, L/D . Ainsi, en pratique, il est courant d'observer des grains plus gros au centre de l'échantillon [Wang11].

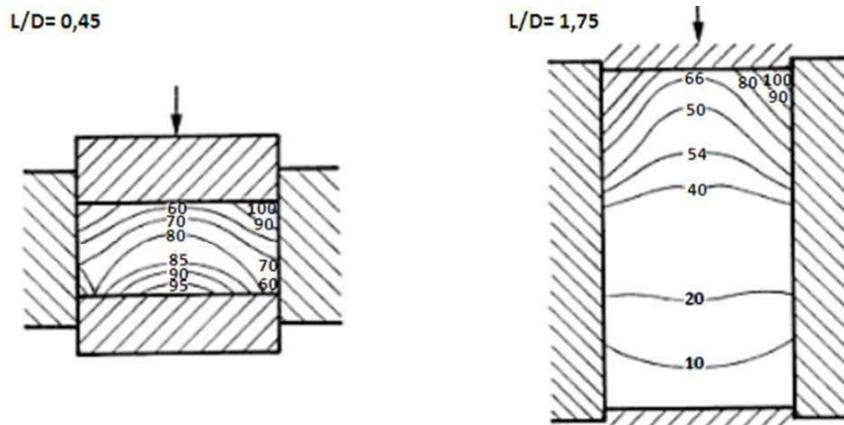


Figure 25 : Gradient de densité dans des céramiques crues pendant le pressage uniaxial à sec [Haussonne05]

2.4. Microstructures selon la hauteur de l'échantillon

Des plots de 19 mm de hauteur ont été frittés dans les mêmes conditions que les plots précédents ($h=15$ mm). Ils présentent une densité de $99,2 \pm 0,1$ %, comparable à celles des plots de 15 mm de hauteur, bien qu'ils soient plus épais. Les microstructures de ces deux séries de plots ont été comparées suivant une coupe longitudinale. Deux observations supplémentaires en y_1 et y_2 viennent compléter l'analyse microstructurale réalisée au paragraphe précédent sur les plots de hauteur $h=15$ mm (figure 26). Une taille moyenne de grains a été déterminée dans chacune de ces zones d'observation et reportée dans le tableau 2.

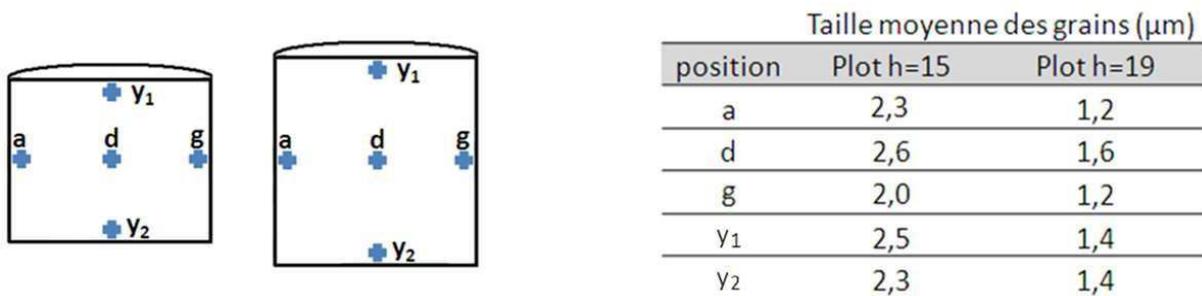


Figure 26 : Zones d'observation dans un plot $h=15$ mm et $h=19$ mm

Tableau 2 : Taille moyenne des grains dans chacune de ces zones

La taille des grains évolue de la même manière, quelle que soit la hauteur des plots (15 ou 19 mm). Cependant, la microstructure est plus fine dans les plots $h=19$. Cela pourrait s'expliquer par une perte de charge due à des frottements plus importants associés à l'augmentation de la hauteur de poudre. En effet, pendant la compression en matrice, le lit de poudre montre une résistance à la pression exercée par le piston. Cependant, la pression n'est pas transmise uniformément à cause du frottement contre la paroi et au frottement interparticulaire. La transmission de force dépend des propriétés de la poudre, des conditions de compaction et des conditions d'interface entre la poudre et la matrice [Kadiri04]. Cette différence de microstructure pourrait également avoir une origine thermique. En effet, Les puissances délivrées par la machine pour le frittage des plots $h=15$ et $h=19$ sont de 53 % et 55 % respectivement.

De manière générale, les plots présentent une microstructure homogène grâce à un gradient de température au sein de la matrice limité d'une part, par la présence d'une feutrine et d'autre part, par des dimensions de matrice adéquates. La matrice multi-empreintes utilisée donne donc des garanties quant à la faible variation de la microstructure au sein d'un échantillon, mais aussi, en

regard des autres échantillons préparés dans la même matrice avec les mêmes cycles thermiques et mécaniques.

On peut noter que les plots de cette étude présentent une microstructure plus grossière que des disques d'alumine Baikowski ($\varnothing=15$ mm, $h=5$ mm) frittés dans les mêmes conditions dans une matrice mono-empreinte [Minier08].

Une mesure au centre des plots h15 et h19 (point d, figure 26) à l'aide d'un microindenteur Zwick Roell ZH μ effectué avec une charge de 1 kg pendant 10 s, a permis d'évaluer la dureté en ces deux points à 2548 ± 327 et 2632 ± 512 Hv respectivement. Ces résultats possèdent un écart type élevé à cause de la difficulté de lecture d'une marque d'indentation sur une alumine en microscopie optique. En effet, ce matériau réfléchit la lumière et certaines valeurs peuvent être surestimées. Il est donc difficile, à la vue de la valeur des écarts types, de conclure sur la différence de dureté entre les plots h15 et h19. Cependant, ces valeurs décrivent deux céramiques de très grande dureté.

2.5. Etat de la surface avant assemblage

L'état de surface de la céramique joue un rôle primordial lors d'un assemblage céramique/métal. Deux états de surface ont été envisagés : l'un correspondant à la rugosité d'une alumine quasi brute, l'autre à une surface polie.

La surface quasi brute est obtenue par un polissage avec un disque Presi I_{max} 54 μ m (10 s) qui permet d'éliminer la feuille de Papyex. La surface polie est obtenue à partir de la procédure suivante : 1 min avec un disque I_{max} 54 μ m, 30 s avec un disque I_{max} 18 μ m, 60 s avec une suspension diamantée de 6 μ m et 100 s avec une suspension diamantée de 3 μ m. Enfin, les échantillons sont lavés dans l'éthanol sous ultrasons pendant au moins 5 minutes.

Ces deux surfaces (quasi brute et polie) ont été caractérisées à l'aide d'un profilomètre à stylet Bruker Dektat, doté d'une pointe de rayon 2,5 μ m (figure 27).

La surface quasi brute présente l'écart moyen arithmétique, Ra (la moyenne intégrale des écarts en valeur absolue) de l'ordre du micron à la dizaine de microns. La surface polie, quant à elle, présente une rugosité très faible (Ra inférieure au micron). La forme du profil de la surface polie est caractéristique de la tendance de l'opérateur à polir préférentiellement les bords de l'échantillon. En effet, les biais successifs réalisés créent une forme en dôme à la surface de l'échantillon. Par voie de conséquence, un polissage automatique devra être privilégié.

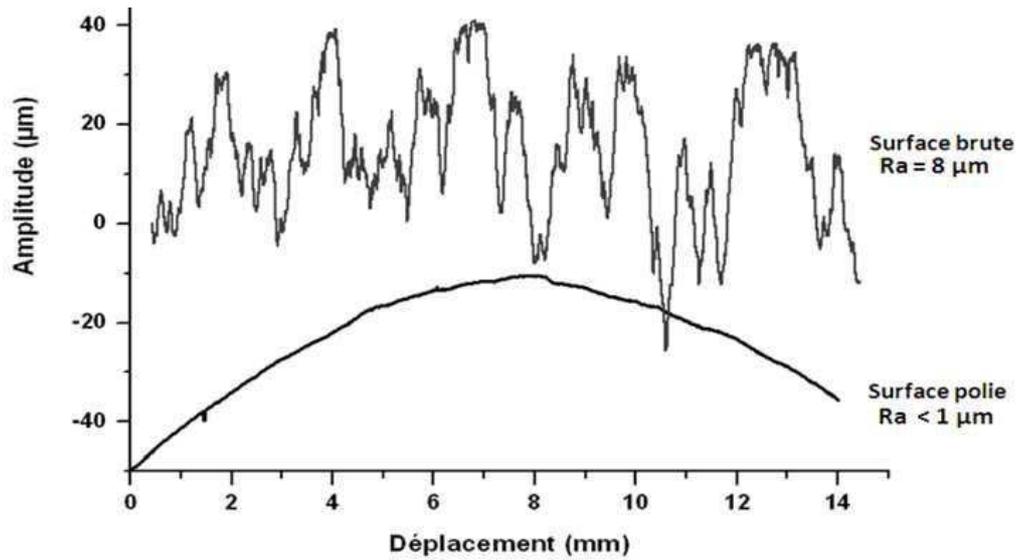


Figure 27 : Profils de la surface d'une pièce quasi brute et d'une pièce polie obtenus par profilométrie de contact

Ces deux surfaces ont également été observées au MEB (figure 28).

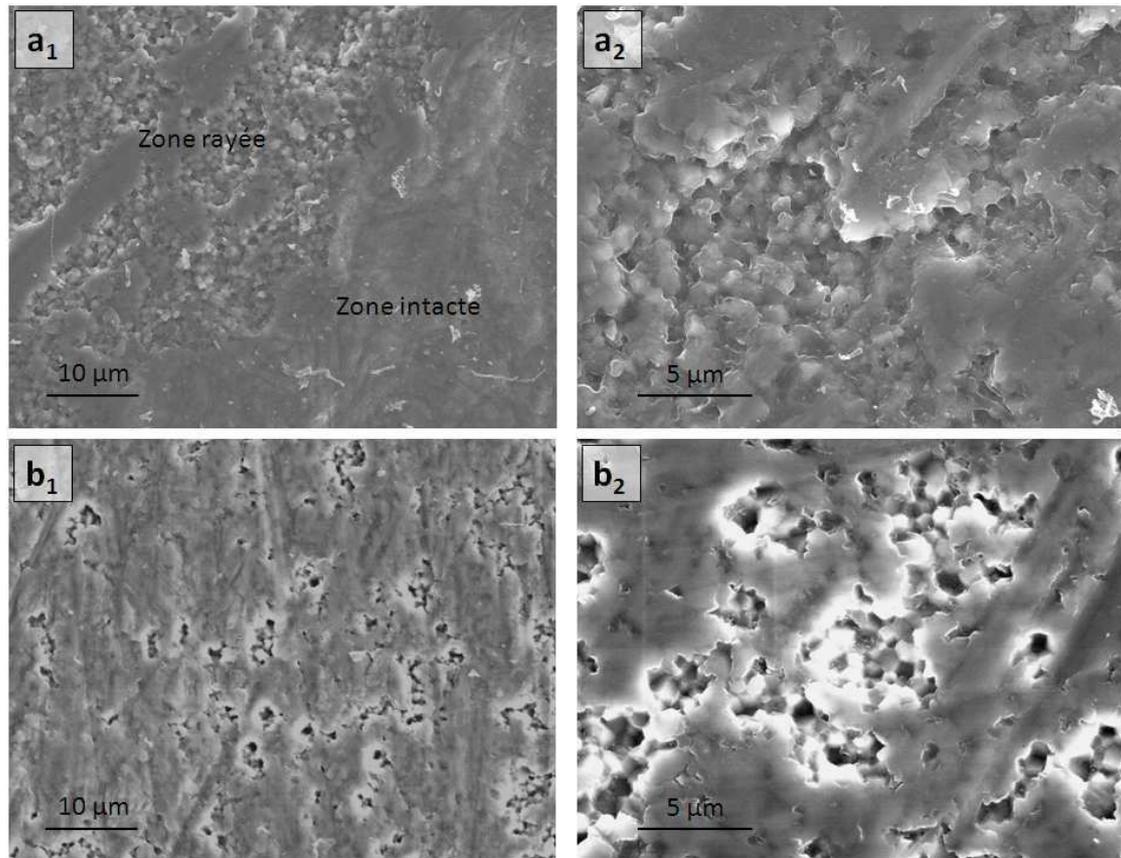


Figure 28 : Observations MEB d'un plot d'alumine avant assemblage pour les conditions de surface : quasi brute (a1, a2) et polie (b1, b2)

A cette échelle, la surface quasi brute a un aspect lisse comparée à la surface polie (28a₁) et est constituée de grains fins de l'ordre du micron (28a₂). Elle comporte néanmoins quelques zones où des grains ont été arrachés (figure 28a1, zone rayée) lors du polissage pour éliminer la feuille de papyex.

En revanche, la surface polie présente de nombreuses zones dans lesquelles un grand nombre de grains a été arraché (28b). Cet arrachage de grains conduit à une rugosité de surface impossible à mesurer par le profilomètre car elle est du même ordre de grandeur que le rayon de la pointe du stylet mesurant la rugosité.

Ces deux surfaces ont également fait l'objet d'une observation au MET. La préparation d'un échantillon pour une observation au MET de la surface polie a pu être réalisée (figure 29) en découpant deux fines lamelles à la surface de l'échantillon (29a). Celles-ci ont ensuite été collées face à face puis, plongées dans un cylindre de cuivre rempli de colle (29b). Enfin, des tronçons de ce cylindre ont pu être préparés pour l'observation MET par polissage, meulage concave et abrasion ionique (29c) (chapitre 1 : 3.2.2. p24). Cette préparation permet de visualiser la surface polie des plots d'alumine (28d position 1) et des grains non loin de cette surface (29d position 2).

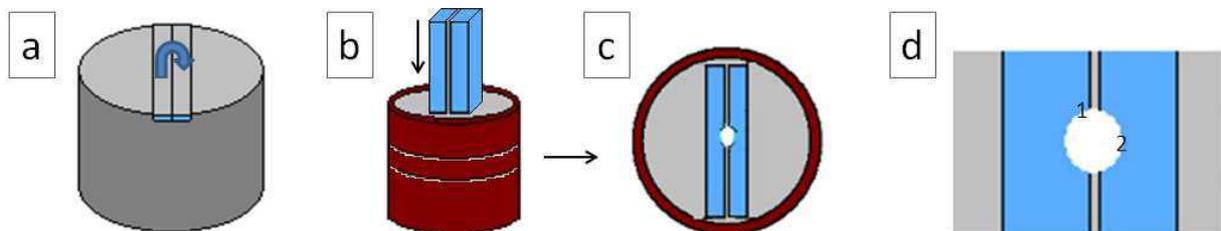


Figure 29 : Préparation d'un échantillon MET : découpe de la surface du plot (a), assemblage des deux surfaces dans un tube de cuivre (b) préparation d'une rondelle (c) et zones étudiées (d)

La figure 30a montre, en microscopie électronique en transmission, la rugosité de la surface due à l'arrachage des grains que la pointe du profilomètre ne pouvait pas détecter, mais qui est cependant observable au MEB. La figure 30b, provenant de l'analyse au MET de la zone proche d'une surface polie, met en évidence des porosités aux joints triples ($<0,1 \mu\text{m}$), pointés par les flèches.

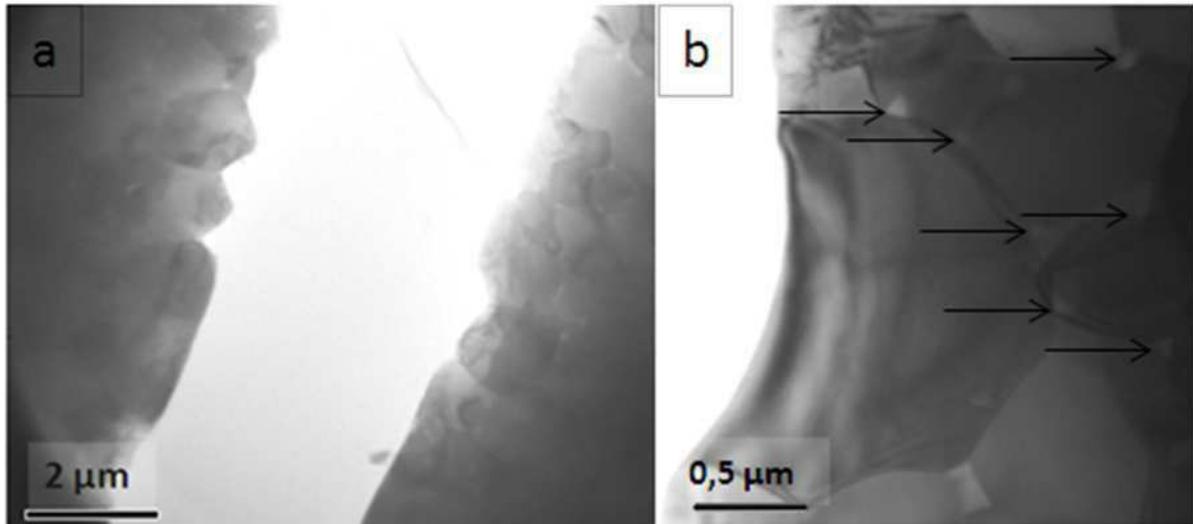


Figure 30 : Observations au MET sur une surface polie (a) et proche de la surface polie (b)

La figure 31 présente un grain appartenant à la surface polie sur lequel des clichés de diffraction électronique ont été réalisés. Sur le cliché 1, les tâches de diffraction correspondent au réseau cristallographique de l'alumine α . Sur le cliché 2, lorsque le faisceau électronique est focalisé sur le bord poli du grain, les tâches de diffraction décrivent partiellement des anneaux de diffraction. Ces arcs de cercles sont révélateurs d'une texturation du matériau, qui pourrait avoir été introduite par l'étape de polissage mécanique.

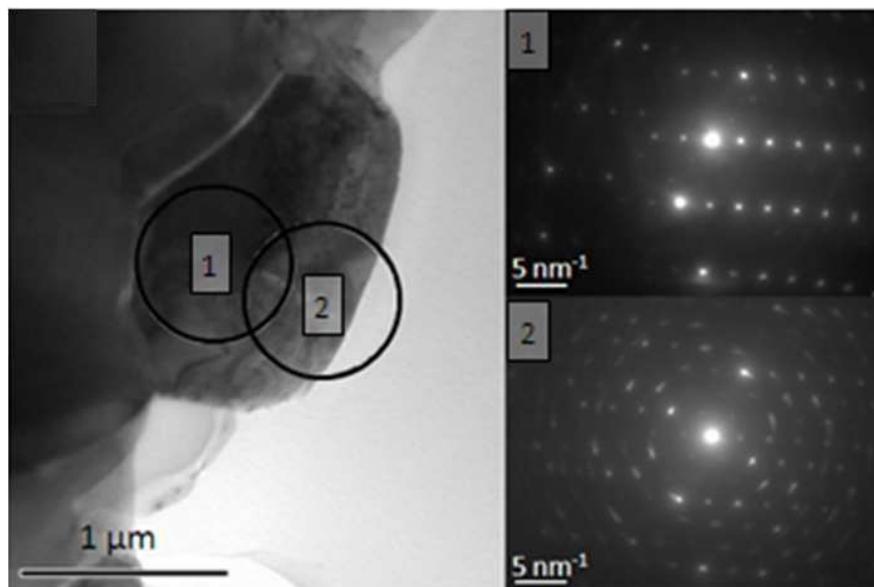


Figure 31 : Observations au MET sur un grain de la surface polie et les diffractogrammes associés

Un deuxième échantillon MET a été préparé en découpant la surface d'un plot d'alumine et en réduisant celle-ci par polissage, meulage concave et abrasion ionique du côté de la surface découpée, dans le but d'observer la surface quasi brute (figure 32).

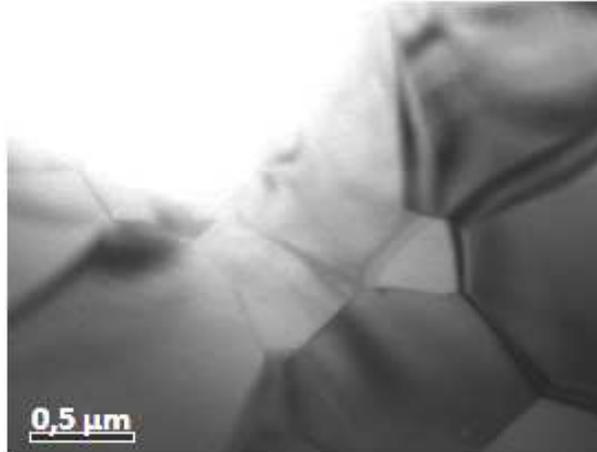


Figure 32 : Observation MET à l'extrême surface quasi brute d'un plot d'alumine

Contrairement à l'observation faite pour la surface polie, aucune porosité aux joints triples n'est observée.

Les microstructures de la surface polie et quasi brute sont constituées de grains fins. En effet, le comptage de plus de 300 grains appartenant à l'extrême surface, sur quelques microns, donne une taille moyenne de grain de 1,1 µm.

L'aspect "vitreux" de la surface quasi brute observé correspond, par conséquent, à une microstructure extrêmement dense de grains de 1,1 µm. En effet, les alumines polycristallines de haute densité possédant une microstructure fines peuvent être transparentes [Stuer10].

2.6. Conclusion

La réalisation d'une matrice multi-empreintes a permis l'élaboration de trois échantillons en un seul cycle SPS. Les empreintes sont positionnées sur un rayon de la matrice, le système n'est donc pas symétrique du point de vue de l'échantillon. Ainsi, il est nécessaire, pour des températures de frittage supérieures à 600°C, d'isoler la matrice multi-empreintes à l'aide d'une feutrine pour limiter le gradient de température. De plus, la mise en pression uniaxiale de l'échantillon engendre des gradients de pression, qui conduisent à un grossissement hétérogène des grains. Néanmoins, la

variation maximale de la taille des grains en raison du gradient de pression dans l'échantillon n'est que de quelques dixièmes de microns pour une hauteur d'échantillon donnée. La compaction est d'autant plus difficile que l'échantillon est épais. Cependant, dans notre cas, l'augmentation de la hauteur finale des échantillons a permis d'obtenir une microstructure plus fine pour une densité comparable. Il est à noter, qu'en surface de tous les plots frittés, il existe une couche extrêmement dense de quelques dizaines de microns avec une microstructure assez fine ($\sim 1 \mu\text{m}$). Ainsi, les assemblages seront réalisés sur une surface non représentative de la microstructure interne des pièces d'alumine élaborées. Néanmoins, deux états de surface différents ont été préparés en vue de réaliser le frittage d'une poudre d'aluminium sur ces plots d'alumine :

- une surface quasi brute, constituée de grains de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, sans porosité intergranulaire et très rugueuse.
- une surface dite polie, constituée de grains du même ordre de grandeur que la surface quasi brute, possédant une porosité intergranulaire $< 0,1 \mu\text{m}$ et dont la rugosité correspond à la taille des grains.

3. Assemblage céramique/métal par frittage SPS d'une poudre d'aluminium sur une alumine préalablement densifiée

Il s'agit dans cette partie de vérifier l'éventuel apport d'un bi-matériau (céramique/métal) pour la protection balistique. Dans le cas d'un bi-matériau ce gradient sera abrupt mais bien présent. Les plots d'alumine généralement utilisés en protection balistique ont une hauteur de 19 mm. Dans le but de comparer ces plots de référence au concept bi-matériau, il a été décidé de remplacer 4 mm d'alumine par 4 mm d'aluminium. Ce rapport 15/4 d'alumine sur l'aluminium doit permettre, d'une part, de conserver une quantité d'alumine suffisante pour que la protection reste efficace et d'introduire, d'autre part, une quantité d'aluminium suffisante pour observer une signature de son apport lors des essais balistiques.

Ce paragraphe présente les différents essais SPS réalisés pour produire les bi-matériaux alumine/aluminium dont les propriétés balistiques seront évaluées.

Deux voies d'assemblage ont été envisagées sur les plots décrits au paragraphe précédent :

- un assemblage par SPS avec un disque de duralumin (aluminium 2017) de diamètre 19 mm et de hauteur 4 mm
- un assemblage par frittage SPS d'une poudre d'aluminium sur ce plot préalablement fritté ($\varnothing 19$ mm et h15 mm)

La figure 33 présente deux échantillons élaborés suivant les deux voies proposées. Ces essais préliminaires montrent que l'assemblage duralumin/alumine ne tient pas lors de la découpe à la scie diamantée (figure 33a).

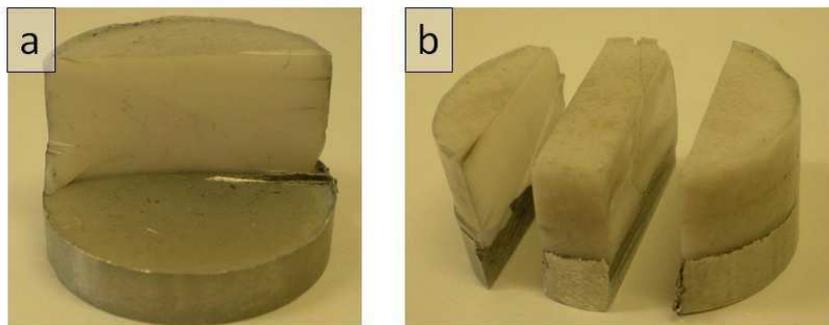


Figure 33 : Photographies après découpe longitudinale de l'assemblage obtenu dans la configuration massif/massif (a) et la configuration poudre/massif (b)

L'origine de cette mauvaise tenue est certainement liée à la présence d'une couche passive d'oxyde à la surface du duralumin. En effet, comme le montre la figure 33a, la surface du disque de duralumin semble intacte, malgré l'application d'un cycle SPS. En revanche, l'essai concernant le frittage de la poudre d'aluminium sur un plot d'alumine dense semble prometteur. En effet, il a été possible de découper l'échantillon sans entraîner la décohésion de l'aluminium et de l'alumine (figure 33b).

3.1. Conditions d'assemblage SPS

Les assemblages ont été réalisés dans une matrice multi-empreintes comme celle décrite dans le paragraphe 2. Les dimensions de la matrice sont ajustées pour cette nouvelle utilisation. Cette nouvelle matrice, d'une hauteur de 50 mm, dispose de 3 empreintes de diamètre 20,3 mm.

Les plots d'alumine h15 sont disposés sur les pistons protégés par un disque de papyex. Puis, 5 g de poudre d'aluminium sont déposés dans chacune des empreintes en contact direct avec la surface du plot d'alumine. Enfin, un disque de papyex est inséré entre la poudre d'aluminium et le piston supérieur (figure 34).

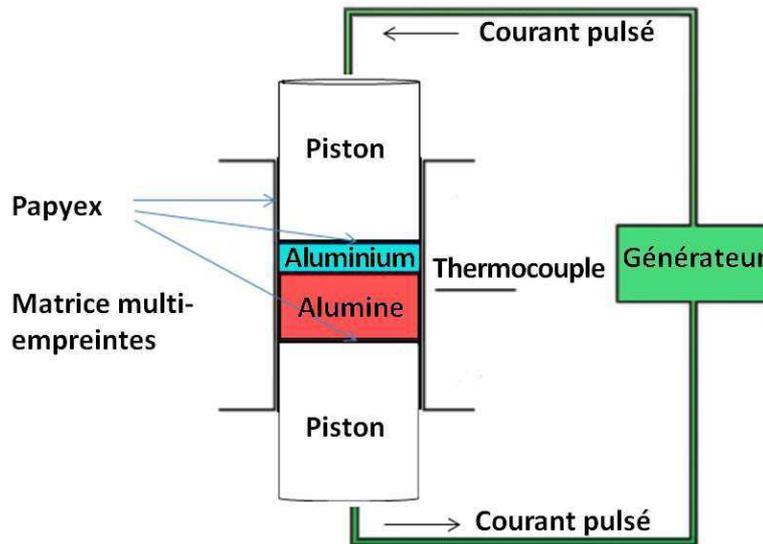


Figure 34 : Disposition d'un échantillon dans une empreinte de la matrice multi-empreintes

Ainsi, les échantillons dans la matrice multi-empreintes sont toujours disposés de la même façon, avec le côté comportant l'aluminium relié à l'électrode positive (cathode). Afin de se prémunir de l'effet éventuel du passage du courant dans la partie aluminium de l'échantillon.

3.2. Etude de la formation de la liaison alumine/aluminium

Avant de s'intéresser aux propriétés mécaniques, mais surtout balistiques, de ces bi-matériaux, une étude pour mieux comprendre la formation de cette interface alumine/aluminium a été engagée. Parallèlement, il s'agit de mieux appréhender les phénomènes associés au frittage de la poudre d'aluminium sur le plot d'alumine et, ceci, en vue de maîtriser la formation de cette interface. Pour cela, des cycles ont été réalisés à différentes températures : 150, 300, 450 et 600 °C. Dès l'obtention de la température visée, le système est refroidi naturellement. La rampe de montée en température est de 50 °C/min et une pression de 69 MPa est appliquée pendant toute la montée. La figure 35 représente le déplacement des pistons en fonction de la température pour les différents cycles.

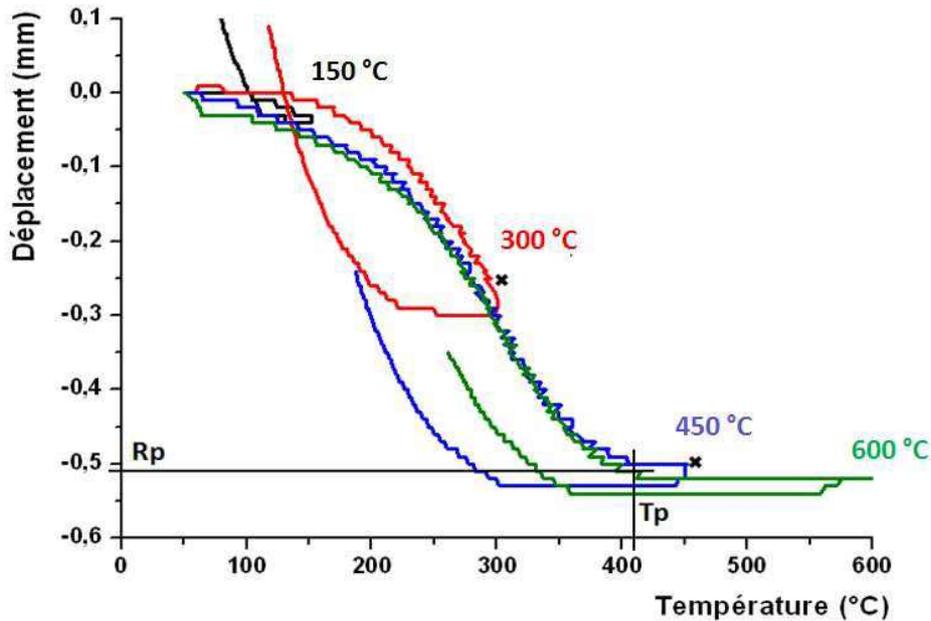


Figure 35 : Retraits enregistrés pour les différents cycles

Le déplacement vers le bas des pistons correspond à un retrait de la poudre. En fin de cycle, lors du refroidissement le déplacement des pistons dans le sens inverse correspond au relâchement de la pression.

Un retrait de 0,04, 0,30, 0,50 et 0,52 mm est atteint pour 150, 300, 450 et 600 °C respectivement. Pour les cycles à 450 et à 600 °C, les courbes de retrait se terminent par un palier, Rp, à partir d'une température Tp, légèrement supérieure à 400°C. Le retrait est donc quasiment maximal pour une température d'environ 400 °C.

Les brusques évolutions du retrait, constatées à la fin des cycles conduits à 300 et à 450 °C, et représentées par des croix sur la figure 35, résultent de la contraction du système pendant le refroidissement. Ce phénomène n'est plus observé dans un cycle avec un temps de maintien de la température (figure 36). Le palier en température a en effet permis d'homogénéiser la température du système. Ainsi, lorsque que le courant est coupé, chaque composante du système suit une vitesse de refroidissement plus lente. La température lue par le pyromètre frontal, qui donne une estimation de la température à la surface extérieure de la matrice, est un marqueur de ce phénomène. En effet, elle se situe aux alentours de 560 °C (572 °C et 553 °C, pour les cycles de référence et interrompu respectivement), alors qu'elle chute de 77 °C aux premiers instants du refroidissement (après 20 s) pour le cycle interrompu contre une diminution de 24 °C seulement pour le cycle de référence.

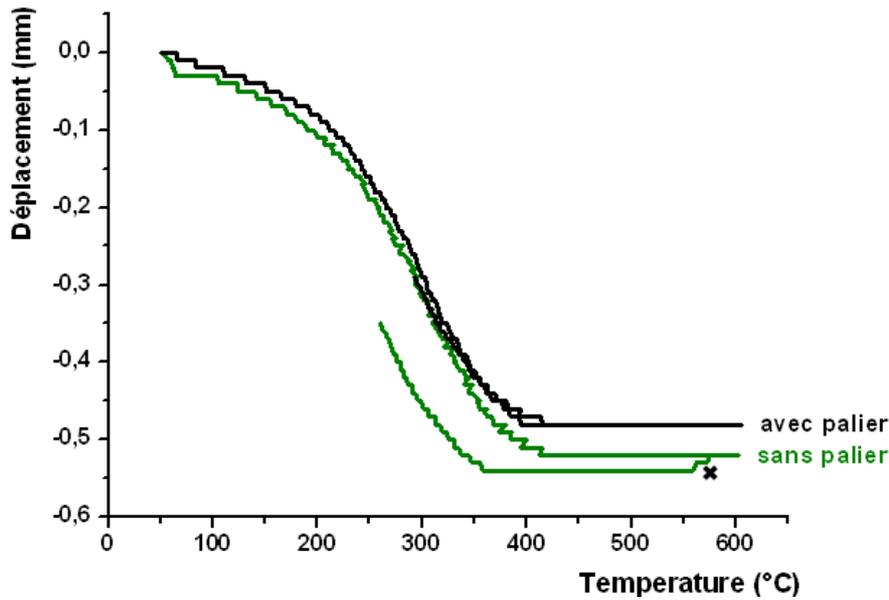


Figure 36 : Retraits enregistrés lors d'un cycle à 600 °C avec et sans palier

Ces cycles interrompus permettent de suivre l'évolution du frittage de la poudre d'aluminium en fonction de la température sur un plot d'alumine préalablement fritté et dont la surface a été polie.

Parallèlement, la tenue de l'interface a pu être appréciée et observée au MEB. Ses frittés d'aluminium obtenus à 150, 300 et 450 °C, d'une densité de 91,2, 93,6 et 96,8 % respectivement, ont pu être décollés sans difficulté de l'alumine, permettant l'observation au MEB de la surface initialement en contact avec l'alumine. La figure 37 présente les microstructures des frittés en leur centre pour les cycles interrompus à 150 (a), 300 (b) et 450 °C (c₂) et en périphérie pour le cycle interrompu à 450 °C (c₁). Pour les frittés d'aluminium obtenus à 600°C, il n'a pas été possible de les décoller de l'alumine. A cette température, le plot d'aluminium est déjà bien lié à la surface d'alumine. De plus, sa densité de 99,1 % est très proche de la densité, 99,6 %, du fritté d'aluminium ayant subi un cycle de frittage avec un palier de 30 min à 600 °C.

A 150 °C, le compact a très peu évolué. Les grains d'aluminium ont gardé leur morphologie initiale. A 300 °C, la formation de cous entre les particules ainsi que le fluage des particules ont débuté. En effet, les grains comportent déjà par endroits les stries caractéristiques de la surface d'alumine (flèches, figure 37b). A 450 °C, le compact a atteint un degré de densification avancé. Cependant, ce dernier n'est pas homogène dans tout l'échantillon comme le montrent les microstructures C₁ et C₂ de la figure 37. Cela pourrait être dû d'une part, au gradient de pression induit par l'application d'une charge uniaxiale sur la poudre, perturbé par la présence d'un arrondi provenant du polissage (voir § 2.5.), et d'autre part, au gradient de température dans un échantillon

conducteur. Les images C_1 et C_2 montrent également la présence de quelques grains d'alumine, qui sont en quantité plus importante au centre de l'échantillon. L'analyse dispersive en énergie (EDX) montre en effet que le pourcentage atomique en oxygène est de 8 % en périphérie contre 10 % au centre, ce qui correspond à 10 et 13 % en masse d'alumine respectivement.

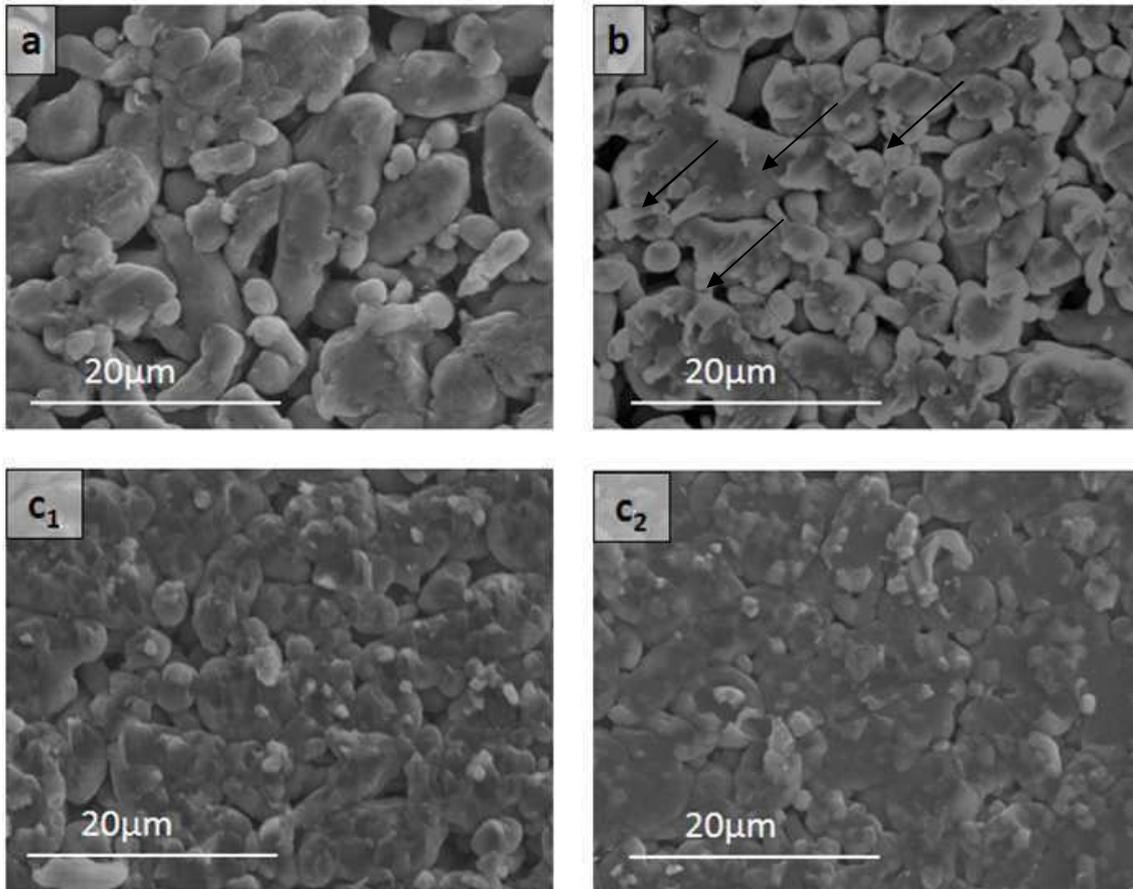


Figure 37 : Microstructures des compacts d'aluminium à 150 (a) 300 (b) et 450 °C (C)

3.3. Caractérisation de la liaison alumine/aluminium

Deux types d'assemblage ont été testés, l'un dit fort et l'autre dit faible. Pour l'assemblage dit fort, la température, la pression, ainsi que le temps de palier sont élevés. Ces conditions sont supposées permettre l'obtention d'un assemblage de grande cohésion (voir § 1.3.2). Cet assemblage a été comparé à un assemblage dit faible, car obtenu à partir d'une température, d'une pression et d'un temps de palier plus faibles (tableau 3).

Caractéristiques du cycle	Types d'assemblage	
	Assemblage dit faible	Assemblage dit fort
Rampe	Rampe de montée en température de 50°C/min	
Pression appliquée (MPa)	37	69
Température de palier (°C)	500	600
Temps de palier (min)	5	30
Refroidissement	5min avec un relâchement linéaire de la force à 20KN	

Tableau 3 : Caractéristiques des deux cycles d'assemblage par SPS

Ces deux conditions d'assemblage ont été appliquées sur les surfaces polies et quasi brutes des plots d'alumine. Les assemblages dits faibles ou forts ont été, dans un premier temps, caractérisés d'un point de vue microstructural.

Les échantillons une fois assemblés peuvent être débarrassés de la partie en aluminium par un simple polissage qui laisse apparaître la céramique qui était au contact avec le métal. La figure 38 présente deux plots d'alumine après un assemblage dit faible avec l'aluminium. L'un présentait une surface polie (38a) et l'autre une surface quasi brute (38b). Sur la surface polie, une fissure est très nettement visible, l'amorce de cette dernière est localisée en bordure du plot. La fissure s'est ensuite propagée en longeant le bord de l'échantillon, créant ainsi une fissure circulaire. Sur la photo de la surface quasi brute aucune fissure n'est décelable à l'œil nu. Cependant, l'observation au MEB a permis de vérifier la présence d'une fissure de même aspect que dans le cas de la surface quasi brute. Il est à noter que ces fissurations sont également visibles pour les assemblages dits forts.

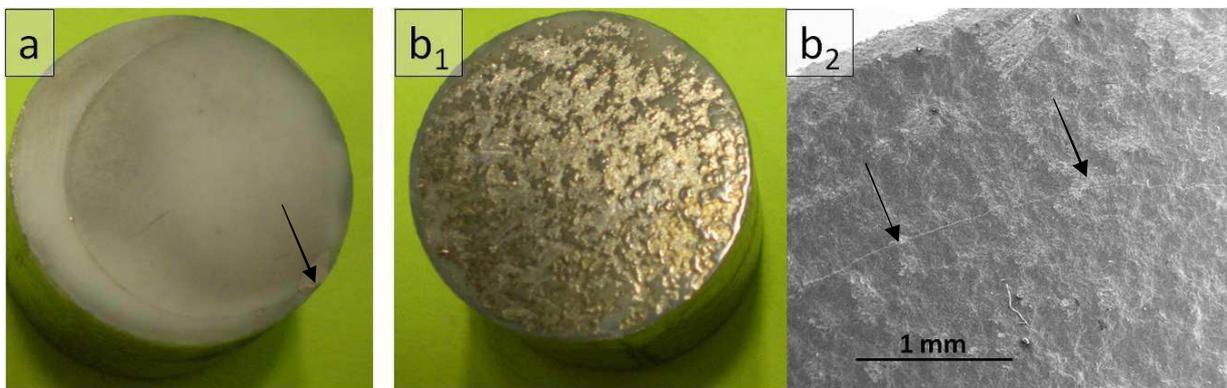
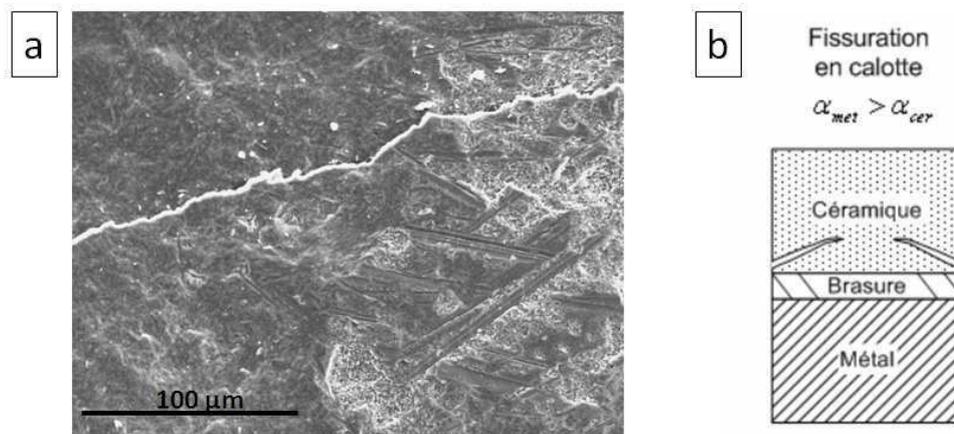


Figure 38 : Surfaces polie (a) et quasi brute (b) auparavant liées à l'aluminium lors d'un assemblage dit faible

Ces fissures observées en surface des plots d'alumine proviennent du retrait différentiel de l'aluminium sur la céramique lors du refroidissement du bi-matériau. Dans le cas d'un assemblage réalisé à 500 °C, les contraintes résiduelles s'élèveraient à 500 MPa (1 Mpa/°C). Cependant, comme cette valeur dépasse la limite élastique de l'aluminium, ce dernier s'est déformé plastiquement limitant les contraintes résiduelles aux alentours de 200 MPa (limite d'élasticité de l'aluminium). Le désaxage de la calotte pourrait provenir du gradient thermique asymétrique observé dans les matrices multi-empreintes (voir § 2.). La figure 39a montre l'aspect de ces fissures, elles semblent être obliques par rapport à la surface. Il s'agit d'une fissuration en calotte comme le décrit la figure 39b, c'est-à-dire lorsque le coefficient de dilatation du métal est supérieur à celui de la céramique [Tanaka81].



*Figure 39 : fissure en surface d'un plot d'alumine non poli (a)
et schéma d'une fissuration en calotte [Cazajus07]*

Pour un échantillon préparé selon la condition d'assemblage dit fort à une surface d'alumine polie, l'interface aluminium/alumine a été plus finement caractérisée par MET. L'échantillon est préparé en découpant un parallélépipède contenant l'interface, puis en l'introduisant dans un tube de cuivre (figure 29, décrit p.53).

Les clichés MET montrent qu'aux joints des grains d'aluminium, il y a précipitation de fines particules (figure 40a) présentant une taille de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres (figure 40b). De plus, toujours aux joints de grains, il est possible de trouver des particules de taille plus importante, de plusieurs centaines de nanomètres (figure 40c). L'analyse EDX de ces deux types de particules a permis de définir les premières comme de l'oxyde d'aluminium, alors que les secondes sont constituées de 25 % at. de Fer. Le composé FeAl_3 est bien, d'après le diagramme de phases Al-Fe [Massalski86], celui qui précipite lorsqu'une faible quantité de fer est en présence d'aluminium. Ce

fer provient de la poudre d'aluminium Alpha Aesar qui n'est pure qu'à 95,5 %, et dont les impuretés contiennent essentiellement du Fe à 0,1 % (annexe).

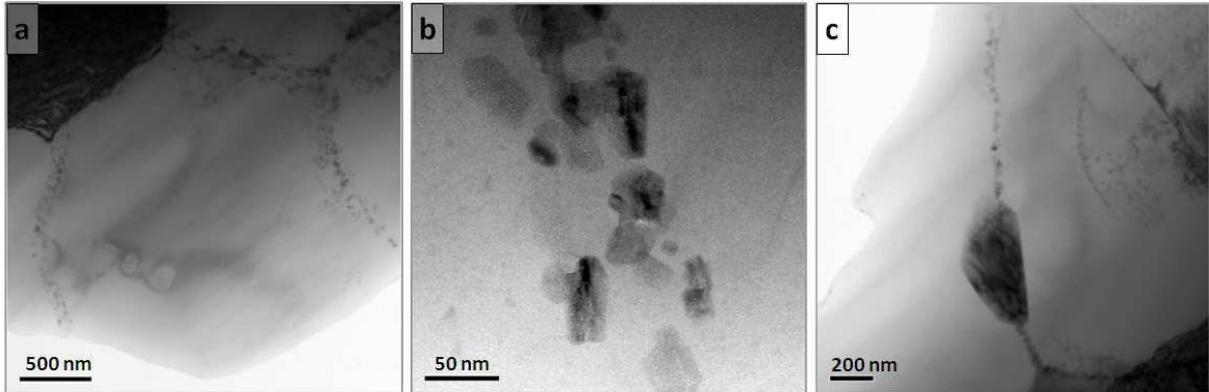


Figure 40 : Observations MET de la partie aluminium après un assemblage dit fort sur un grain (a), un joint de grains (b) et une particule au joint de grains (c)

Pour s'assurer de la forme allotropique de l'oxyde d'aluminium présent aux joints de grains, une diffraction électronique a été réalisée (figure 41) sur un des précipités.

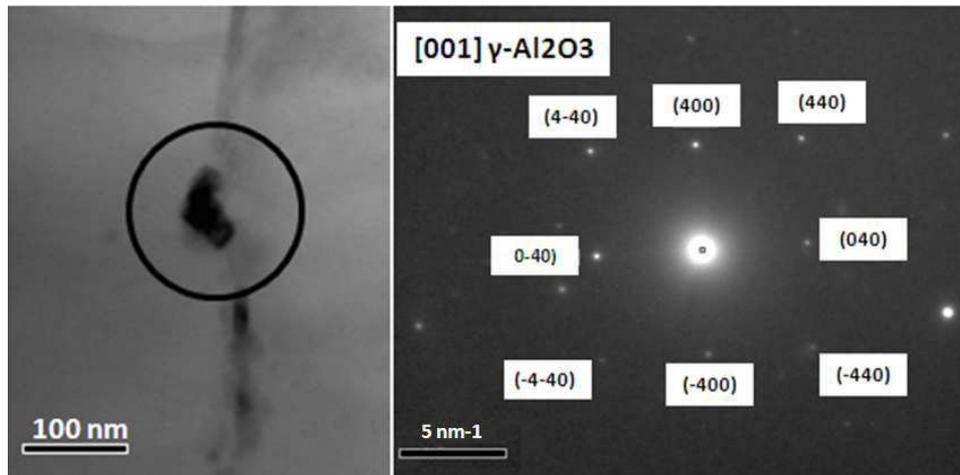


Figure 41 : Diffraction électronique d'une particule d'alumine localisée au joint de grains aluminium/aluminium

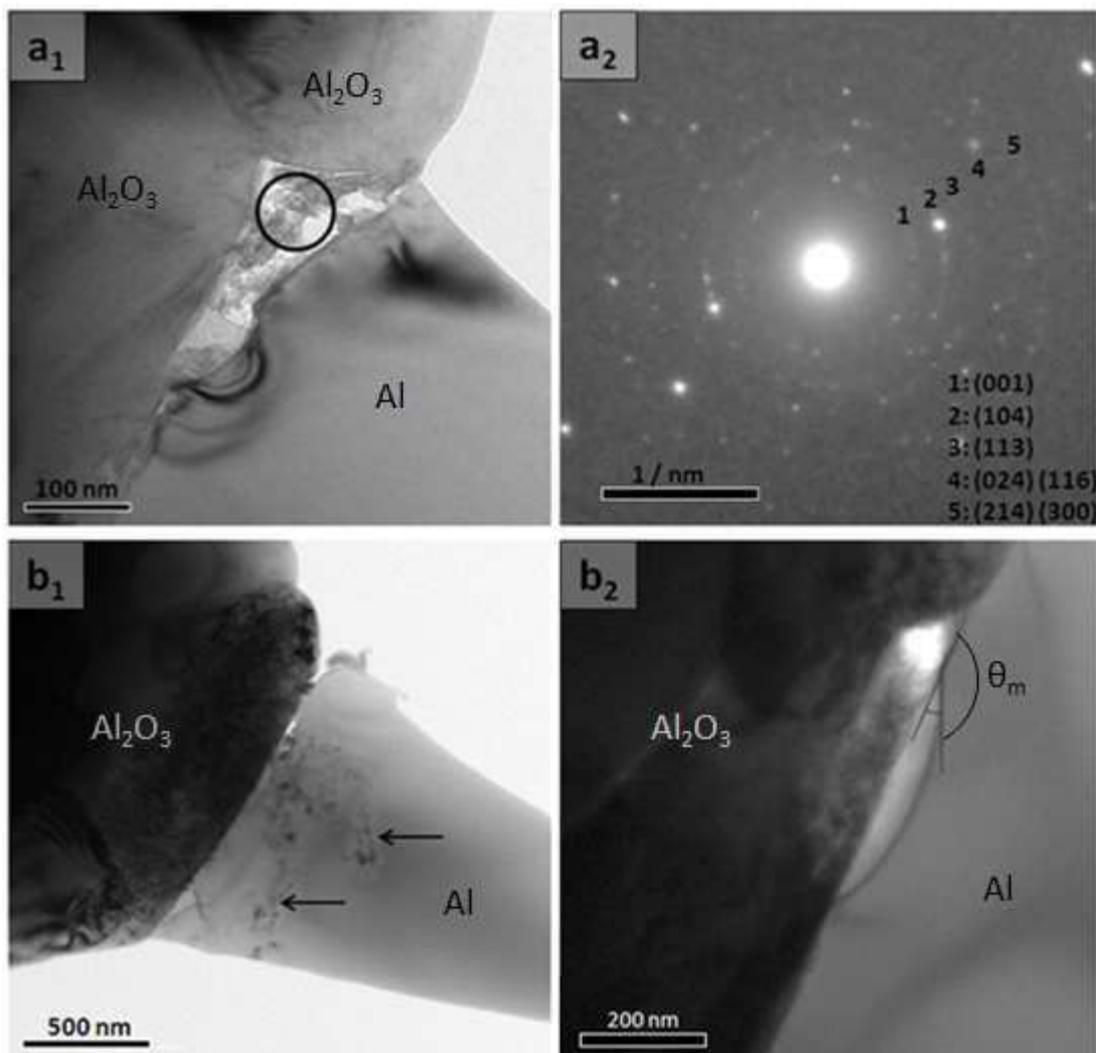
Cette diffraction électronique a permis d'indexer le réseau d'une alumine γ . Cette forme allotropique est en accord avec celle attendue après transformation de l'alumine amorphe présente en surface des particules d'aluminium une fois chauffées à 600 °C [Trunov05]. Ainsi, le frittage de l'aluminium permet de casser la couche amorphe présente en surface des particules d'aluminium et ainsi, créer des liaisons aluminium/aluminium aux joints de grains. On peut donc imaginer que le

phénomène se produit de la même façon au contact de la surface du plot d'alumine, pour créer des liaisons aluminium/alumine.

Si maintenant, on s'intéresse davantage à l'interface aluminium/alumine,

- On observe d'une part, des grains fins d'alumine α (figure 42a), qui ne peuvent provenir que de débris de polissage. Ces grains n'ont pas été éliminés par sonification lors du nettoyage des surfaces avant l'assemblage. Ces débris de polissage empêchent l'aluminium de fluer aux joints de grain alumine/alumine (42a) ou bien migrent dans la phase aluminium (42b₁).

- On observe d'autre part, des porosités qui traduisent la faible mouillabilité de l'alumine sur l'aluminium, puisqu'un angle θ_m de 157° a pu être relevé sur deux images de ce type.



*Figure 42 : Défauts à l'interface alumine/aluminium :
par la présence de particules d'alumine α (a1) identifiées par diffraction électronique (a2)
migrant dans l'aluminium (b1) et mauvaise mouillabilité de l'alumine par l'aluminium (b2)*

3.4. Détermination des contraintes résiduelles dans la céramique

3.4.1. Par diffraction des rayons X

La détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X a été effectuée sur la raie 300 de la phase α de l'alumine, à un angle théorique à $81,253^\circ$ (angle de mesure à $81,4^\circ$). Les contraintes résiduelles ont été calculées avec la constante d'élasticité radiocristallographique $\frac{1+\nu}{E} (\sigma_\varphi) = 3,41.10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ où le coefficient de poisson $\nu = 0,28$ et le module d'Young $E = 375 \text{ GPa}$ de l'alumine [Hattali09].

Les premiers essais réalisés sur une coupe longitudinale ont donné pour chacun des points une contrainte en tension de 200 MPa dans les deux directions principales et, ce, pour chaque point mesuré, qu'il soit vers l'interface céramique/métal ou non. Ces résultats ne peuvent pas être corrects, car à une contrainte de traction, doit correspondre une contrainte de compression pour compenser cette dernière. La difficulté à obtenir des valeurs de contrainte correctes peut être due à un relâchement des contraintes lors de la découpe longitudinale de l'échantillon ou, à plus petite échelle, à la rugosité de surface due à l'arrachage des grains lors du polissage. Le polissage lui-même peut également générer des contraintes résiduelles, généralement de compression, qui peuvent venir perturber la validité des valeurs de contraintes obtenues par DRX.

Par la suite, les échantillons ont donc été simplement polis pour obtenir un méplat. Le polissage a été réalisé suivant le même protocole que lors de la préparation des surfaces polies (chapitre 3 partie 2), auquel une finition pendant 4 heures avec une suspension diamant de $1 \mu\text{m}$ a permis un polissage très fin de la surface en limitant l'arrachage de grains. Une analyse à $700 \mu\text{m}$ de l'interface a été réalisée (Figure 43).

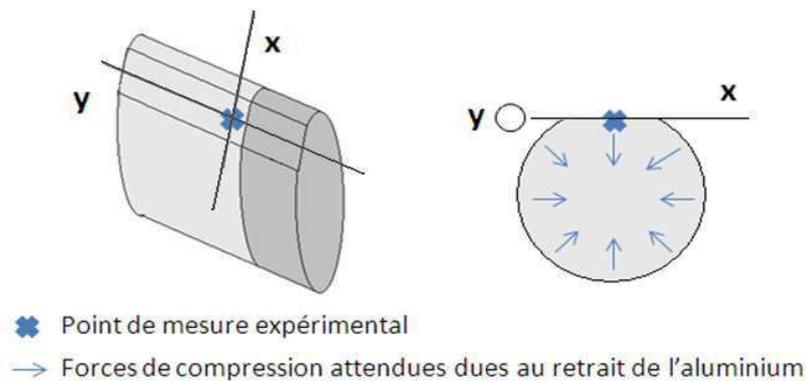
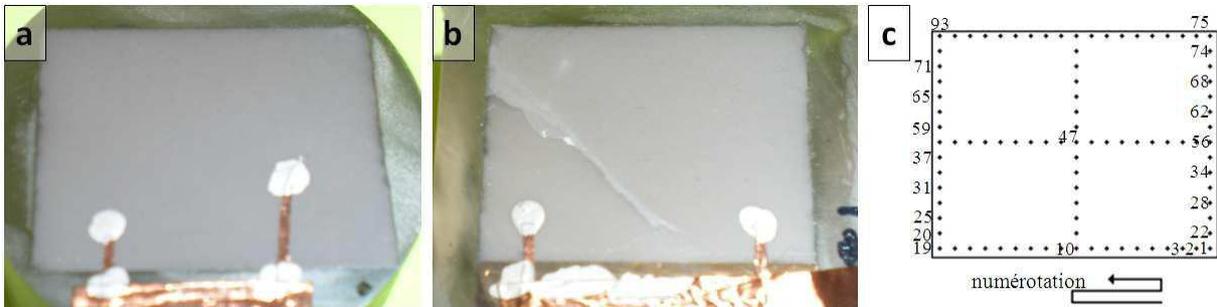


Figure 43 : Schéma représentant le point de mesure effectué et une coupe transversale en ce point

Cette mesure donne un résultat de contraintes résiduelles de 98 ± 55 MPa et -39 ± 61 MPa pour les directions de x et y respectivement. Si ces résultats présentent une incertitude élevée, il semble que les signes des contraintes soient ceux attendus. En effet, d'un point de vue expérimental, le signe + selon x indique une mise en compression de l'alumine, liée au retrait de l'aluminium (figure 43) et le signe – selon l'axe y indique une contrainte résiduelle de traction qui s'oppose aux forces de compression.

3.4.2. Par indentation Vickers

La technique de l'indentation Vickers a été menée sur deux échantillons découpés longitudinalement (Figure 44) puis polis. Le premier est un plot d'alumine dont la surface a été polie avant assemblage (44a). Le second est le même type de plot mais après assemblage (44b). Lors de la découpe, une fissure est apparue dans le bi-matériau. Puisque cette fissure peut avoir relâché localement les contraintes résiduelles, les indentations réalisées à proximité de celle-ci n'ont pas été prises en compte. La figure 44c représente le patron utilisé pour effectuer les indentations. Chacune des indentations est réalisée à l'aide d'une charge de 2Kg appliquée pendant 10 s.

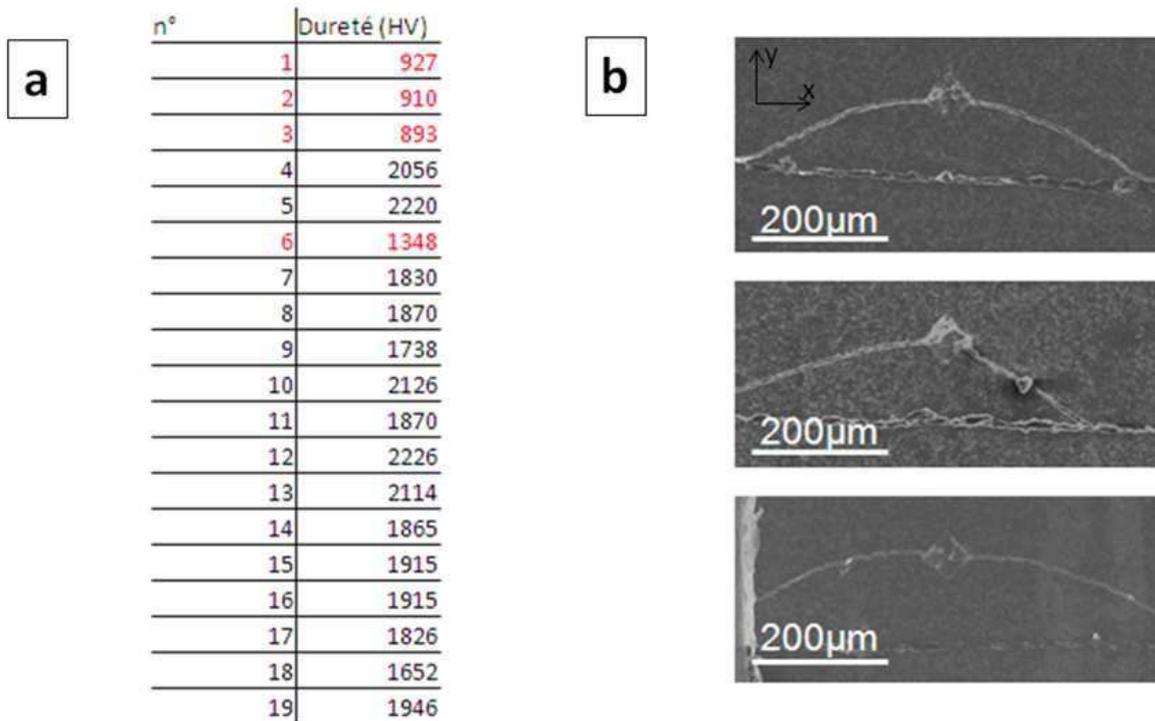


*Figure 44 : Photographie des échantillons avant (a) et après (b) assemblage ;
patron utilisé pour effectuer les séries d'indentation (c)*

Les duretés moyennes sont relativement similaires pour les deux échantillons avec une moyenne de 2178 ± 112 Hv et 2109 ± 182 Hv pour l'alumine seule et l'alumine dans le bi-matériau. Cependant, la valeur moyenne de la dureté de l'alumine dans le bi-matériau est plus basse, avec un écart type plus élevé à cause de points présentant une dureté plus faible vers l'interface (points 1 à 19). Sur ces 19 premiers points, les points n° 1, 2, 3 et 6 n'ont pas été pris en compte car leurs valeurs étaient trop éloignées de celles des 13 autres points (figure 45a). Ces valeurs particulièrement faibles

s'expliquent par la propagation des fissures aux angles de l'indenteur jusqu'aux fissures préexistantes. Ainsi, la valeur moyenne de dureté sur ces 19 points vers l'interface (points 1, 2, 3 et 6 exceptés) est de 1945 Hv et est bien inférieure à la moyenne globale qui est autour de 2100 Hv.

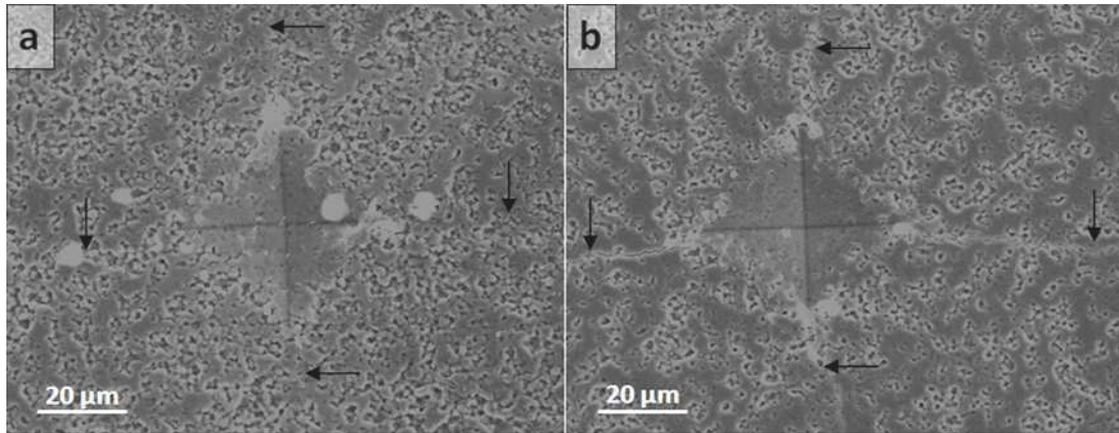
En regardant de plus près les trois premières indentations (figure 45b), les fissurations aux coins de l'indenteur renseignent sur l'état de contraintes du matériau. En effet, seules les fissures latérales rejoignent la fissure préexistante en-dessous de l'empreinte, en effectuant un chemin bien plus long que si la fissure s'était propagée verticalement depuis l'angle inférieur de l'empreinte. Ce chemin choisi par la fissure est donc plus facile. La céramique serait donc en traction selon un axe y perpendiculaire à l'interface et en compression selon un axe x parallèle à l'interface car une céramique a une tenue mécanique bien plus importante en compression qu'en traction.



*Figure 45 : Duretés des 19 premiers points de l'alumine dans le bi-matériau (a)
et observations au MEB des empreintes 1, 2 et 3 (b)*

L'observation MEB des indentations réalisées au voisinage de l'interface montre qu'il existe des contraintes résiduelles dans l'alumine du bi-matériau. Sur la figure 46a, les fissures qui partent des 4 angles de l'indenteur semblent présenter des longueurs du même ordre de grandeur et sont très fines. Sur la figure 46b, qui représente l'indentation faite au même endroit dans l'alumine d'un bi-matériau, les fissures latérales, dans la direction x, sont plus longues et plus larges que dans la direction y. Ainsi, des contraintes résiduelles de tension favorisant la propagation de fissures dans la

direction y sont bien présentes dans la céramique, alors que la céramique est mise en compression dans la direction x, lorsqu'une épaisseur de 4 mm d'aluminium est frittée sur cette dernière.



*Figure 46 : Observation MEB de l'indentation n °4 dans l'alumine seule (a)
et dans l'alumine du bi-matériau (b)*

3.5. Caractérisation de l'efficacité de l'assemblage par essai statique

3.5.1. Protocole de l'essai de traction indirect

Les conditions d'assemblage dits faible (f) et fort (F) ont été appliquées sur deux états de surfaces différents, poli (p) et quasi brut (-). Ainsi, quatre séries d'échantillons ont été élaborées à partir d'assemblages faibles sur des surfaces non polies (f) et polies (fp) et à partir d'assemblages forts sur des surfaces non polies (F) et polies (Fp). Chaque série est constituée de 6 échantillons, correspondant à deux cycles de frittage et d'assemblage dans une matrice à trois empreintes. Pour connaître l'impact du cycle d'assemblage sur la céramique, des plots d'alumine ont subi les cycles d'assemblages dits faible et fort sans ajout d'aluminium (Réf-f, Réf-F). Ils pourront être comparés aux plots de référence h15 et h19. De plus, une série a été élaborée après que les alumines aient subi un traitement thermique dans le but d'éliminer tout résidu carboné en surface des plots non polis avant un assemblage dit fort (F-ttt^q). Enfin, une série (Fp²) a été élaborée en assemblage dit fort, à partir de 2,5 g d'aluminium sur les deux faces polies du cylindre d'alumine.

La machine de compression employée (Zwick/Roëll) est équipée d'une cellule de charge de 250 kN dont le numéro d'étalonnage est PBU/10/169 du 11/10/10. Les essais ont été conduits de façon à suivre la norme NF P 94-422 établie en janvier 2001. Le déplacement est mesuré à l'aide de la traverse dont le numéro d'étalonnage est FRO/10/135 du 10/10/10. Les essais ont été conduits à une

vitesse de 0,5 mm/min en intercalant des feuilles en carton et des disques sacrificiels. Les feuilles de carton permettent d'assurer une bonne répartition des forces de contact sur la génératrice de la pièce à tester (figure 47a). La charge est suivie en fonction du déplacement jusqu'à la rupture de l'échantillon. Lorsque les bi-matériaux sont testés, la partie céramique se fissure en deux dans un plan contenant l'axe de compression (Figure 47b).



Figure 47 : Photographie d'une éprouvette en cours (a) et après l'essai brésilien (b)

La figure 48 représente un essai brésilien jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Après un déplacement de 0,5 mm correspondant à la réponse de l'outillage (écrasement de la feuille de carton et marquage en surface du disque sacrificiel par déformation plastique), la force en fonction du déplacement est une droite représentative du module d'Young de la céramique. A partir d'une certaine force, la céramique rompt subitement dans son domaine de déformation élastique.

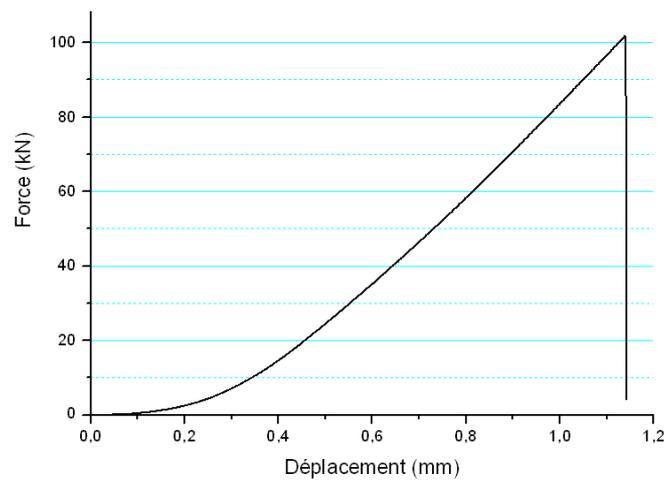


Figure 48 : Allure d'une courbe force-déplacement enregistrée lors d'un essai brésilien

3.5.2. Résultats

a. Faciès de rupture

Les essais de traction indirects conduisent à la rupture de la céramique. Les échantillons non liés avec de l'aluminium sont pulvérisés en morceaux de petite taille (figure 49), contrairement aux alumines liées à de l'aluminium qui se fissurent en deux.



Figure 49 : Photographie d'un plot d'alumine de référence h15 après un essai de traction indirect

L'observation au MEB des débris céramiques issus des essais brésiliens a permis d'identifier les défauts à l'origine de la rupture et, en particulier, la présence de particules de carbone provenant du papyex utilisé. La figure 50 présente les points d'initiation de la fissure et, à plus fort grossissement, les défauts qui en sont responsables dans un échantillon Fp (assemblage fort sur un plot poli). L'analyse EDX montre que ces défauts contiennent du carbone (spectre 1, 51% at. de carbone). Il ne peut provenir de la seule métallisation au carbone car il n'y a que 25 % at. de carbone au point 2. Ces particules de carbone proviennent du papyex qui chemise l'empreinte du moule. Elles contaminent la poudre d'alumine lorsque celle-ci est tassée. En effet, la poudre d'alumine BMA15 étant très fine, elle occupe un volume très important. La contamination due au chargement de la matrice pourrait être diminuée si la poudre était pré-compactée en dehors de la matrice ou bien, si la hauteur de la matrice permettait son remplissage en versant la totalité de la poudre. Dans ce dernier cas, il faudra s'assurer que la capacité de la machine puisse permettre la mise en température d'un système consommant plus d'énergie.

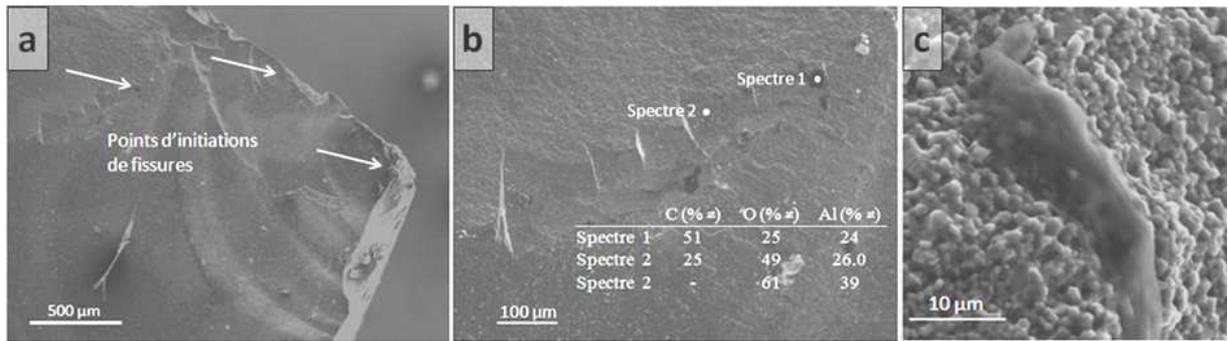


Figure 50 : Faciès de rupture et points d'initiation de fissures à faible (a), moyen (b) et fort (c) grossissement sur un fragment d'échantillon Fp

Les parties aluminium collectées après chaque essai brésilien possèdent des faciès de rupture très différents d'un lot d'échantillons à un autre et renseignent sur la qualité de la liaison à l'interface alumine/aluminium. La figure 51 présente la partie aluminium du bi-matériau vue de face ainsi que les morceaux d'alumine qui y sont restés collés après l'essai de traction indirect. La direction de la force exercée sur les échantillons est donnée par la présence d'un méplat en haut et en bas sur la partie aluminium. Pour les échantillons issus d'un assemblage dit faible, la rupture a lieu à l'interface alumine/aluminium (figure 51a) ou dans l'alumine parallèlement à cette interface (rupture transverse, figure 51b)).

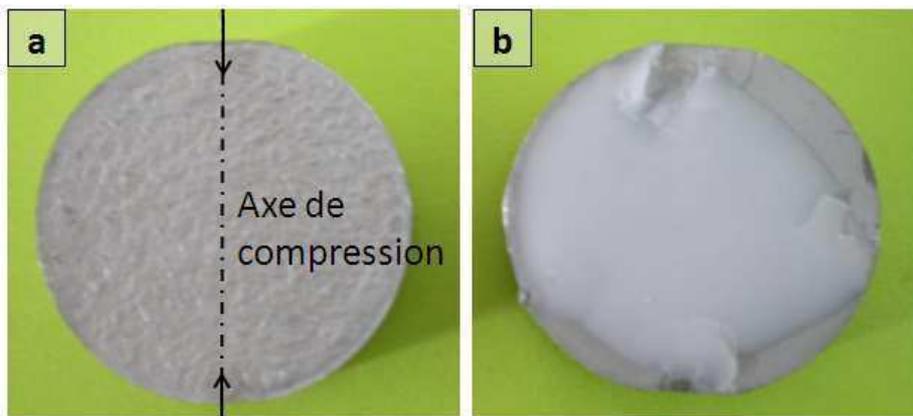


Figure 51 : Faciès de rupture à l'interface aluminium/alumine après essais brésiliens pour les assemblages f (a) et fp (b)

Ces deux faciès de rupture sont obtenus que la surface soit polie ou non. Cependant, la décohésion à l'interface semble plus fréquente (3 échantillons sur 4) dans le cas d'une surface quasi brute que dans le cas d'une surface polie (2 échantillons sur 4).

Les échantillons issus d'un assemblage dit fort présentent des faciès de rupture très différents. En effet, les photographies de la figure 52 indiquent un mode de rupture très différent du fait de la présence de fissures longitudinales (52a₁) dans la partie céramique. Ces fissures peuvent être plus ou moins marquées. La différence majeure entre les faciès de rupture en fonction de l'état de surface est la quantité de résidus d'alumine restant attachés à l'aluminium après l'essai. Sur les figures 52b₁ et 52b₂, il est impossible de deviner la présence de la couche d'aluminium sous l'échantillon. Sur l'échantillon 52b₂, la rupture sur toute une moitié du nodule a eu lieu dans la céramique.

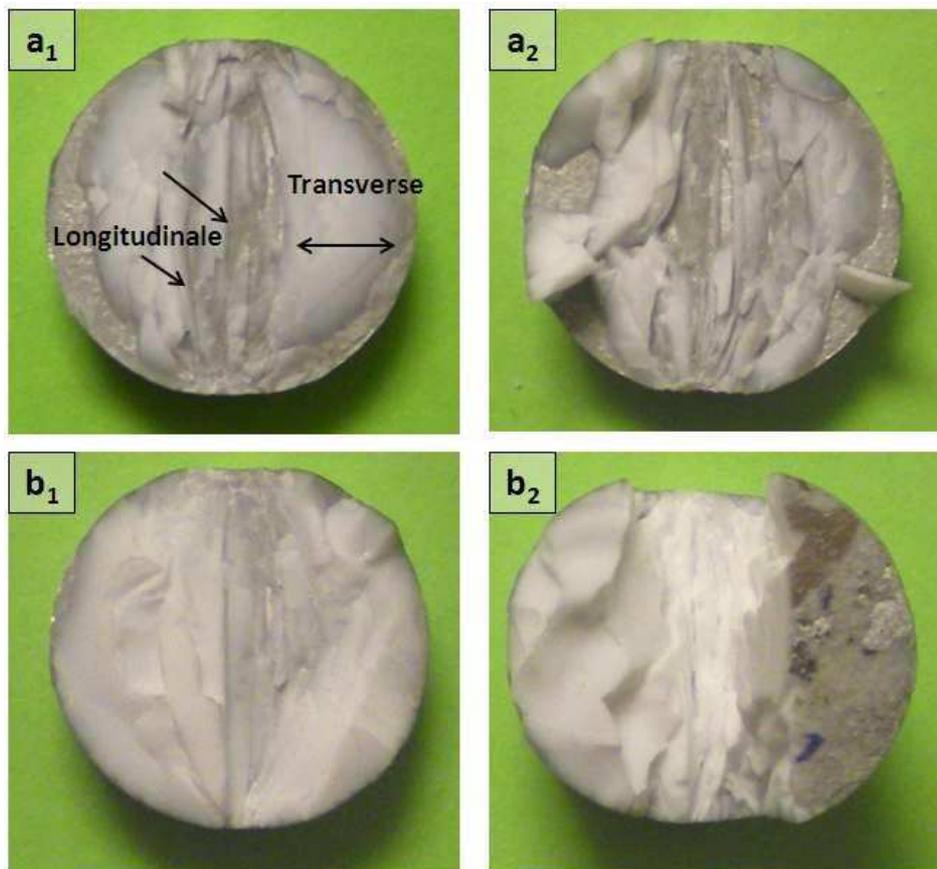


Figure 52 : Faciès de rupture à l'interface aluminium/alumine après essais brésiliens pour les assemblages F(a) et Fp (b)

Une coupe longitudinale de la partie aluminium, après un essai brésilien sur les bi-matériaux issus d'assemblages fp (figure 53a) et Fp (figures 53b et 53c), a permis d'observer l'interface alumine/aluminium. Lorsque l'assemblage est dit faible, il n'y a pas de fissure dans l'alumine restée collée à l'aluminium. Il semble que lors de l'essai brésilien la céramique rompt dans un mode de cisaillement pur ne laissant qu'un morceau de céramique lisse en surface et dépourvu d'autres fissures. Par contre, lorsque l'assemblage est dit fort, on peut observer des fissures dans l'alumine. Celles-ci peuvent être obliques (figure 53b). Cette fissure possède une continuité en déformation plastique dans la partie aluminium. Il est important de noter la très bonne tenue de l'interface, malgré l'importance de la déformation. Ou bien perpendiculaires à l'interface (figure 53c). Elles ne se propagent pas forcément jusqu'à l'interface en raison de la mise en compression de l'alumine par la présence de contraintes résiduelles mises en évidence plus haut.

Ces différences de fissuration au cours de la mise en tension de la céramique proviennent d'une tenue mécanique différente des céramiques.

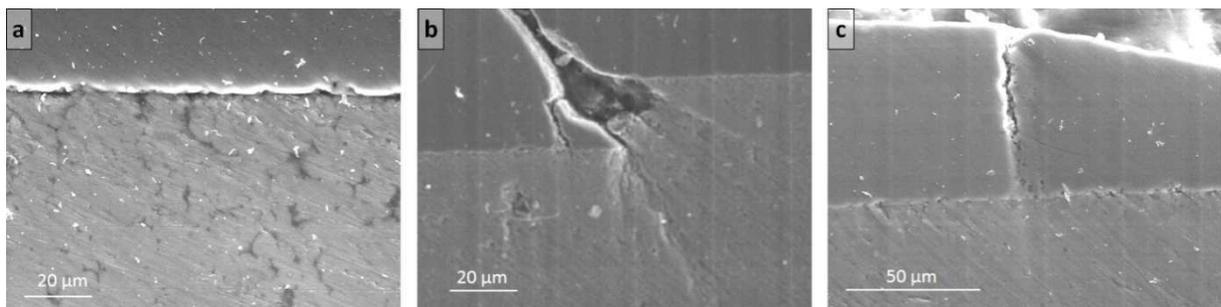


Figure 53 : Photographies au MEB d'une coupe longitudinale de l'interface alumine/aluminium après l'essai brésilien mené sur les assemblages fp (a) et Fp (b) et (c)

b. Valeurs des contraintes à la rupture

L'essai de traction indirect permet le calcul de la résistance en traction rapportée à la longueur de l'échantillon. Le tableau 4 reporte ces valeurs de résistances limites.

Echantillons	Aluminium	Cycle	Surface polie	Contrainte à rupture (MPa)
Réf h19	non	non	non	191 ± 76
Réf h15	non	non	non	180 ± 27
Réf h15-f	non	faible	non	220 ± 36
Réf h15-F	non	fort	non	194 ± 20
f	5 g	faible	non	103 ± 18
fp	5 g	faible	oui	136 ± 53
F	5 g	fort	non	151 ± 38
F-ttt ^a	5 g	fort	non + ttt ^a	160 ± 54
Fp	5 g	fort	oui	202 ± 13
Fp ²	2×2,5 g	fort	oui	138 ± 25

Tableau 4 : Contraintes à la rupture en traction indirecte

Les premiers résultats sur les références h19 et h15 montrent que si les valeurs moyennes de la résistance en traction indirecte sont très proches (191 contre 180 MPa), l'écart type est, quant à lui, très différent pour les deux types d'échantillons (76 contre 27 MPa pour les Réf h19 et Réf h15 respectivement). L'écart-type traduit simplement le fait, que la probabilité de trouver un défaut de taille critique augmente avec le volume de céramique.

Les témoins Réf-f et Réf-F montrent que les cycles d'assemblages dits faible (f) et fort (F) n'influent pas sur la tenue mécanique des plots h15. Ainsi, ces échantillons peuvent être rassemblés avec les échantillons de référence Réf h15 pour donner comme valeur de la contrainte à la rupture une moyenne sur 16 valeurs. Ainsi, la tenue en traction indirecte pour des plots de hauteur 15 mm est de (193 ± 31) MPa.

Pour les assemblages dits faibles, il est à noter que les résistances des bi-matériaux sont inférieures à celles des plots h15 de départ, et, donc des plots témoins. Cela indique que le frittage de l'aluminium sur les plots d'alumine a entraîné une fragilisation de la céramique. Elle peut s'expliquer par les fissurations en calotte dans la céramique (décrites § 3.1.3.a.). Un état de surface poli avant l'assemblage limite la fragilisation, car il permet d'assembler plus fortement l'aluminium à l'alumine.

Pour les assemblages forts, la même dégradation de la résistance est observée dans le cas où l'état de surface de l'alumine est quasi brut. De la même manière, un état de surface poli améliore la résistance de la céramique. La série d'échantillons F-ttt⁹ ayant subi un traitement thermique pour éliminer tous les résidus de carbone présente une contrainte à la rupture égale à la série F. Ainsi, la qualité de l'interface n'est pas limitée par la présence de résidus éventuels de carbone à la surface des alumines.

Pour les deux cycles d'assemblage (f et F), le polissage a un effet bénéfique, qui pourrait s'expliquer par l'arrachage des grains lors du polissage et de la surface très irrégulière à petite échelle qui en résulte.

La liaison alumine/aluminium pourrait donc résulter de trois facteurs. Le premier serait négatif et dû à la fissuration de l'alumine, puis deux facteurs pourraient contrebalancer ce premier facteur. Ces deux facteurs seraient dus à la qualité de l'assemblage (température, pression, temps) et à la qualité de la surface à assembler. Finalement, dans le meilleur des cas, la série Fp avec une résistance de (202 ±13 MPa) permet de retrouver une valeur moyenne de la tenue en traction équivalente à celle mesurée sur la céramique seule.

L'assemblage sur les deux côtés d'un plot d'alumine d'aluminium (Fp²) n'a pas permis d'augmenter sa résistance. En effet, la quantité d'aluminium mise en jeu n'est pas suffisante pour permettre à l'assemblage d'équilibrer ce premier facteur négatif toujours présent. En effet, d'après la partie 1.2.2., il faut environ 4 mm de métal pour maximiser les contraintes dans une alumine de hauteur 15 mm. Dans le cas présent, les 2 mm d'aluminium sont insuffisants pour compenser les fissures préexistantes.

3.6. Caractérisation de l'efficacité d'un assemblage par un essai dynamique

3.6.1. Protocole de préparation des cibles et des essais de tirs

Le nombre de cibles pouvant être testées pour chaque série étant limité (3 cibles), il n'est pas possible de rechercher la limite de protection de l'ensemble nodule + support. En effet, cette méthode nécessite un nombre plus important de cibles afin de pouvoir définir et confirmer les vitesses du projectile pour lesquelles la protection et la perforation sont obtenues. Dans le cas présent, la méthode de mesure de la longueur pénétrée dans une cible considérée comme semi-infinie a été retenue. La munition utilisée est une 14,5 API B32, correspondant au niveau 4 du Stanag

4569. La vitesse du projectile est la même pour tous les tirs : à 910 m/s (Cf Stanag). La cible retenue a été développée par Nexter Systems. Elle consiste à réaliser une empreinte dans un massif d'alliage d'aluminium à blindage d'épaisseur 36 mm, de placer les nodules de céramique selon un empilement compact et de confiner les nodules dans une matrice polyuréthane coulée et polymérisée in situ (figure 54).

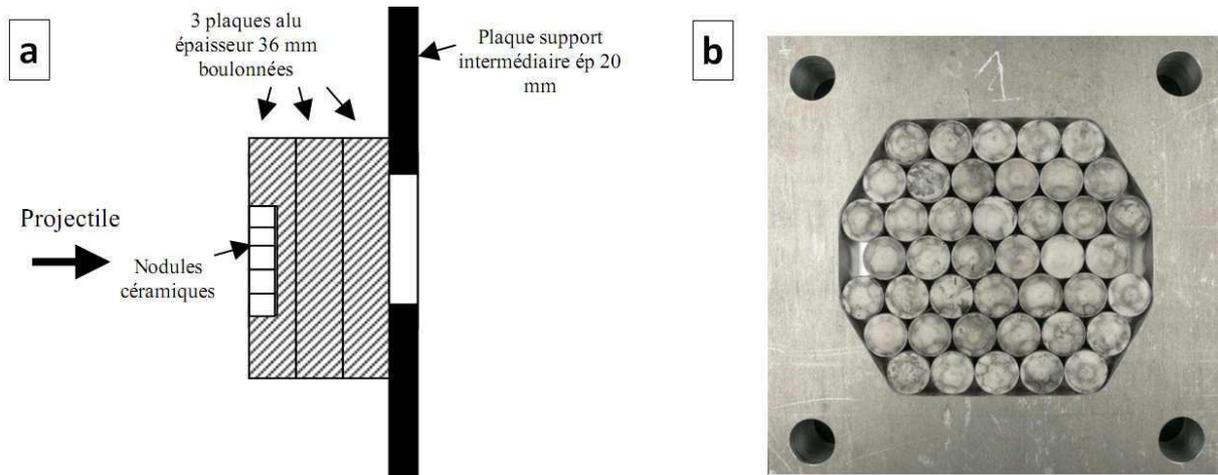


Figure 54 : Schéma du montage de la cible (a) et cible avant coulage du polyuréthane (b)

Quatre séries de trois cibles ont été assemblées de cette façon, avec :

- des nodules de référence
- des nodules de référence sciés à 15 mm et assemblés avec 4 mm d'aluminium par SPS (cycle 50 °C/min, 50 MPa, 550 °C, 10 min) (cible CERAMET)
- des nodules cylindriques en alumine Baikowski frittés par SPS (SPS Réf h19, § 3.3.2.b.)
- des nodules cylindriques alumine/aluminium assemblés par SPS (SPS Fp h15/4, § 3.3.2.b.)

Le nodule de référence est un nodule à bouts hémisphériques de diamètre 19 mm et de hauteur 19 mm (H19D19) en alumine à 98 % de pureté, traditionnellement utilisé dans les protections de véhicules blindés. Pour les deux dernières séries, les nodules sont entièrement fabriqués par SPS. En raison du coût et du temps d'élaboration, seulement 19 nodules par cible ont été élaborés par SPS. Des nodules d'alumine à 98 % de pureté ont été ajoutés en périphérie pour compléter la cible.

3.6.2. Résultats

a. Pénétration du projectile dans les cibles

Le tableau 5 reporte la profondeur de pénétration du projectile dans les différentes cibles.

Cible	Profondeurs de pénétration (mm)		
Réf alumine 98% -1/2/3	35	17	19
CERAMET -1/2/3	23	12	23
SPS Réf h19 -1/2/3	36	34,5	20,5
SPS Fp h15/4 -1/2/3	28	>36	>36

Tableau 5 : Profondeurs de pénétration des projectiles dans les cibles

Le tir sur la cible de référence 1 donne une pénétration résiduelle environ deux fois supérieure à celles obtenues pour les références 2 et 3. Cette valeur élevée de pénétration importante est due à la position de l'impact qui se trouve en bordure de la zone couverte par les nodules. La profondeur de pénétration résiduelle de référence est donc définie par les valeurs des cibles réf 2 et 3, et est considérée de 18 mm. Il est à noter l'efficacité du concept. En effet, sans nodule (cas cible 1), la pénétration dans l'aluminium seul est de 35 mm.

Les profondeurs de pénétration résiduelles dans les cibles CERAMET sont :

- supérieures de 5 mm à la référence pour les deux cibles 1 et 3
- inférieure de 6 mm à la référence pour la cible 2

Les résultats sur les cibles SPS réf h19 donnent deux valeurs de pénétration très proches pour les cibles 1 et 2 avec respectivement 36 et 34,5 mm. La troisième cible possède une protection de 20,5 mm qui se rapproche de la longueur de pénétration résiduelle de référence de 18 mm.

Enfin, les résultats de la série SPS h15/4 donnent des pénétrations supérieures aux cibles SPS réf h19. Seule une cible arrête le projectile après 28 mm de pénétration. Il semble que dans cette configuration, la hauteur de la céramique réduite de 19 mm à 15 mm devient critique. Par conséquent, il apparaît que le rapport d'alumine sur l'aluminium de 15/4 sélectionné n'est, semble-t-il, pas adapté à la menace.

La figure 55 montre l'aspect de la cible 2 de chaque série après le tir.

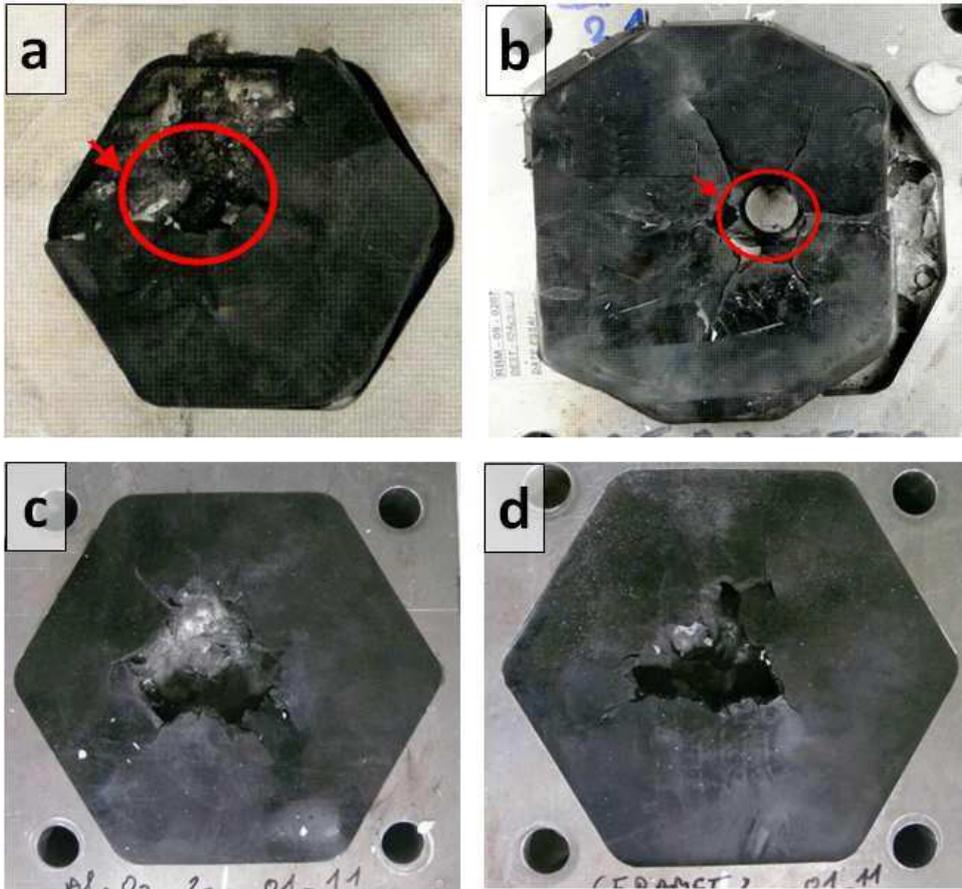


Figure 55 : état global des cibles réf2 (a), CERAMET2 (b), SPS réf h19 -2 (c) et SPS Fp-2 (d) après essai

Sur les figures 55 a et b, il est possible de constater une décohésion de la cible. En effet, sur la figure 55a le bord droit de la cible semble sortir de la cavité. Sur la photographie 55b, la totalité de l'ensemble nodules/polyuréthane est en dehors de la cavité après la frappe. Sur les figures 55c et 55d, et sur toutes les cibles de ces séries, ce phénomène n'apparaît plus.

Le très bon résultat sur la cible 2 de la série CERAMET a eu pour conséquence l'arrachement de la quasi-totalité des nodules (figure 55 b). Ce résultat peut s'expliquer par la fragmentation plus complète du projectile avec une projection latérale de ces fragments. Il est cependant difficile de conclure à un comportement exceptionnel du nodule de CERAMET ou à une faiblesse du projectile. En effet, les deux autres résultats sont identiques avec une profondeur de pénétration légèrement supérieure à la référence.

La faible qualité des interfaces alumine/aluminium pour des conditions de liaison intermédiaire (cycle 50 °C/min, 50 MPa, 550°C, 10 min) est critique dans le cas d'un multi-impactage. L'analyse des nodules projetés en dehors des cibles, pourra donner quelques résultats supplémentaires sur ce phénomène.

b. Faciès de rupture

La figure 56 est une photographie de la totalité des interfaces alumine/aluminium appartenant aux cibles CERAMET récupérées dans la gaine de tir après impact. Il s'agit des nodules qui ont été éjectés de la cible. Ces échantillons sont classés en ligne selon leur déformation, depuis les nodules les moins déformés vers les plus déformés, c'est-à-dire, en fonction de leur position initiale par rapport à l'impact, du plus loin au plus près. La figure 57 correspond de la même façon aux échantillons éjectés des cibles SPS h15/4 après impact. La figure 58 présente trois nodules presque entiers, qui ont pu être récupérés après impact.

Le premier constat est le nombre conséquent de nodules récupérés après impact lors des essais sur les cibles CERAMET. En effet, comme vu plus haut, les nodules sont éjectés de leur confinement. Sur les images des premières lignes de la figure 56, les faciès de rupture ressemblent fortement à ceux rencontrés lors des essais brésiliens sur des assemblages faibles (figure 51b). En effet, sur les images des deux premières lignes, les pièces d'aluminium sont recouvertes partiellement d'une couche d'alumine lisse, avec peu de fissures longitudinales. Sur la troisième ligne, quelques fissures perpendiculaires peuvent être relevées. Puis, à la quatrième ligne, les pièces d'aluminium commencent à être un peu plus déformées. Dans ce cas, la partie aluminium est totalement dépourvue de céramique. Finalement, de la même façon, sur les plots d'aluminium très déformés des lignes 5 et 6, les restes d'alumine liés à l'aluminium sont quasiment nuls.

Finalement, la liaison céramique/métal n'est pas assez forte pour résister à l'effort de cisaillement lors du choc entre les nodules dû au passage d'un projectile.



Figure 56 : Faciès de rupture de nodules sortis des cibles CERAMET après essai balistique

Les échantillons récupérés après impact sur les cibles SPS h15/4 sont bien moins nombreux. Les échantillons sur les deux premières lignes ressemblent à ceux observés pour les cibles CERAMET. Néanmoins, des fissures en surface des alumines sont visibles. Elles sont caractéristiques d'une liaison forte (figure 52b). De plus, même dans le cas de très fortes déformations, ligne 3, il y a toujours présence d'alumine en surface de l'aluminium, présentant un grand nombre de fissures longitudinales à l'interface.



Figure 57 : Faciès de rupture de nodules éjectés des cibles SPS h15/4 après essai balistique

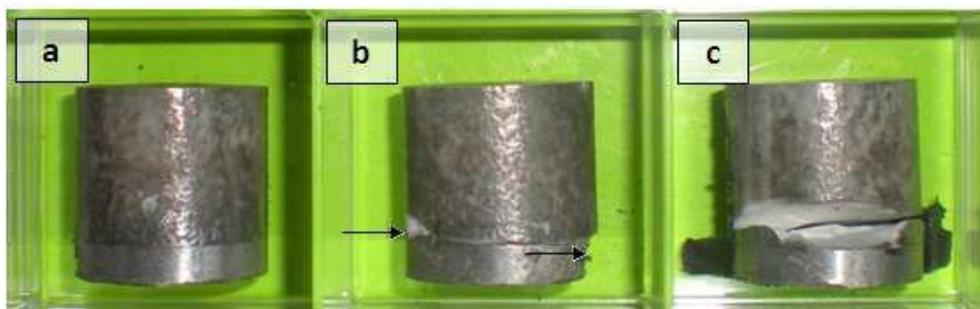


Figure 58 : nodule loin de l'impact (a) plus près(b) et encore plus près (c) éjectés des cibles SPS h15/4

L'observation de ces trois nodules, permet de se rendre compte du phénomène de cisaillement qui s'opère sur les nodules lors de l'impact. En effet, lorsque que le projectile vient impacter la cible, celui-ci va pousser les nodules pour se créer un passage et ainsi, comprimer les nodules entre eux. Une très faible déformation peut être visible sur la partie aluminium de la figure 58a. Sur la figure 58b, un impact dans la céramique a entraîné une fissuration au niveau de l'interface. La figure 58c présente un état avancé dans l'alumine puisqu'une fissuration est observée.

3.7. Conclusion

Tout d'abord, il est rappelé que la voie d'assemblage d'un massif d'aluminium sur un plot dense d'alumine a dû être abandonnée. La bonne tenue constatée lors de l'assemblage par frittage de la poudre d'aluminium, comparée à celle lors de l'assemblage d'un massif, a pu être imputée à la couche d'oxyde présente sur le massif avant assemblage. Cette couche d'oxyde est également présente sur les grains d'aluminium. Cependant, elle se fissure lors du frittage, permettant la formation de liaisons alumine/aluminium chimiquement très stables.

L'assemblage par frittage d'une poudre d'aluminium fait apparaître des fissurations en calotte à la surface de l'alumine. Elles engendrent des résistances à la traction indirecte des assemblages plus faibles, sauf dans le cas où les conditions d'assemblage sont optimisées. Dans ce cas, la liaison aluminium/alumine parvient à maintenir la fissure en compression. Ainsi, elle est "invisible" lorsque l'échantillon subit un essai mécanique de traction indirect.

L'étude réalisée sur des cibles réelles renseigne tout d'abord sur l'intérêt de l'utilisation de l'essai brésilien. En effet, les faciès de fracture sont très similaires entre les deux types d'essai (statique ou dynamique). Ils montrent qu'il peut y avoir une très grande cohésion entre l'alumine et l'aluminium par l'observation systématique de restes d'alumine liés à l'aluminium après ces tests. Cependant, les résultats bruts de pénétration indiquent que le concept choisi (15 mm d'alumine pour 4 mm d'aluminium) est à optimiser. En effet, il apparaît qu'une hauteur de 15 mm de céramique est insuffisante pour casser le noyau du projectile.

CHAPITRE 3 : LA TECHNIQUE SPS POUR LE FRITTAGE D'UN BI-MATERIAU EN UNE SEULE ETAPE

Comme le montre les résultats du chapitre 2 et en se basant sur les prédictions de Templeton (cf. ch1, Figure 6) [Templeton07], le brusque changement de matériaux, et donc, de propriétés à l'interface céramique/métal est un facteur limitant l'efficacité de protection balistique des bi-matériaux. Ainsi, le concept du matériau à gradient de fonction se doit d'être privilégié pour des applications de protection balistique.

1. Vers la réalisation d'un outillage adapté au frittage en une seule étape d'un bi-matériau avec interphase

Compte tenu des différences de température de frittage des composants constituant le bi-matériau, il est nécessaire de créer un gradient de température axial au sein de la matrice.

Des gradients de température axiaux, non désirés, ont déjà été mis en évidence de manière indirecte. Minier a pu observer une différence de microstructure entre les faces supérieure et inférieure d'une alumine (figure 1), attribuée à un positionnement dissymétrique de l'échantillon au sein de la matrice [Minier08]. En effet, lors de la mise en pression ou au début de la densification, un déplacement différent des pistons peut décaler la position centrale de l'échantillon dans la matrice [Tamburini05].

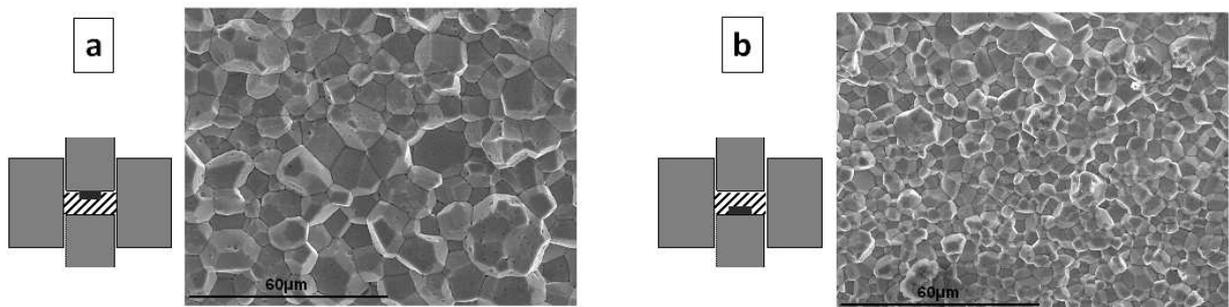


Figure 1 : Evolution axiale de la microstructure d'un échantillon d'alumine entre la surface supérieure (a) et la surface inférieure (b) [Minier08]

Ces gradients thermiques, non souhaitables pour l'obtention de pièces à microstructure homogène, peuvent être recherchés et optimisés dans le cas du frittage d'un bi-matériau. L'utilisation d'un positionnement asymétrique des pistons (figure 2a) a été utilisé par Hulbert et *al.* pour élaborer des préformes de B_4C en vue de leur imprégnation par un métal [Hulbert08]. Ces préformes présentent, en fin de frittage une porosité totale de 30 %, avec une face dense et une face hautement poreuse, révélées par MEB (figures 2b). La face poreuse permet l'imprégnation d'aluminium. Le cycle de frittage utilisé comporte une rampe de montée en température rapide, afin d'obtenir un gradient de température maximal [Tamburini05] en limitant les échanges thermiques au sein du système.

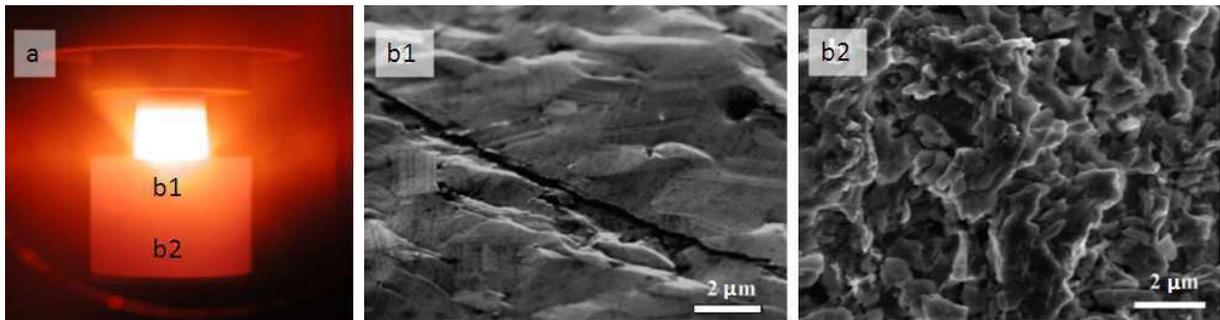


Figure 2 : Photographie du gradient thermique dans le système (a) et observations MEB de la face dense (b1) et de la face poreuse (b2) du MGF de B_4C [Hulbert08]

Une autre voie a été suivie par Tokita et *al.* pour créer un gradient de température au sein de l'échantillon [Tokita99]. Il a conçu une matrice pouvant générer un gradient de température (figure 3) [Akashi94]. Ce moule est conçu avec une épaisseur de paroi de matrice variable. En effet, l'augmentation de l'épaisseur du moule permet d'accroître la section dans laquelle passe le courant et par conséquent, diminue localement son effet Joule. Ainsi, la température du moule peut varier axialement et être adaptée aux matériaux à fritter en contrôlant l'épaisseur du moule.

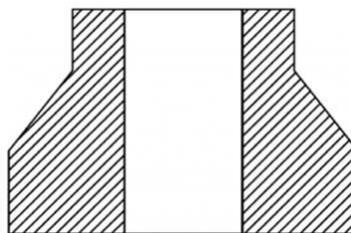


Figure : Schéma d'une matrice pouvant générer un gradient de température au sein de l'échantillon [Akashi94]

1.1. Influence du dimensionnement de la matrice sur le gradient de température

Pour étudier l'influence de la matrice sur la distribution de température, deux matrices de dimensions différentes ont été testées (Figure 4). Toutes deux présentent une paroi de 6 mm d'épaisseur (paroi fine) mais la paroi dite épaisse est de 10,6 mm pour l'une et de 31,8 mm pour l'autre. Les deux matrices ont été percées en quatre points jusqu'à deux millimètres de l'empreinte pour permettre le passage de thermocouples de type S. Les emplacements 1 et 4 sont à 6 mm des bords supérieurs et inférieurs de la matrice tandis que les emplacements 2 et 3 sont à 16 mm. Pour compléter le système, des pistons ($\varnothing 20$ mm, hauteur h25 mm et/ou $\varnothing 30$ mm, hauteur h25 mm) ont été utilisés dans les deux cas. Les moules reposent sur des spacers $\varnothing 30$ mm.

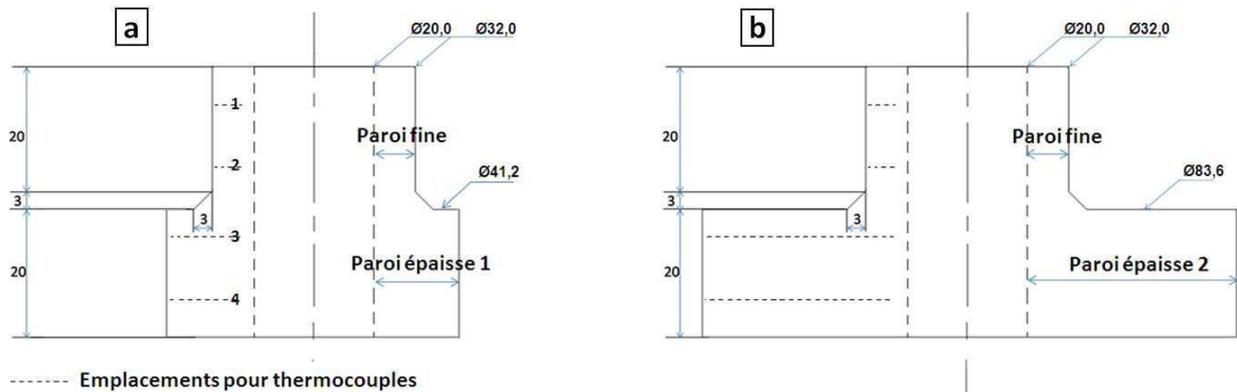


Figure 4 : Matrices à gradient de température de petites (a) et de grandes dimensions (b)

Quatre configurations ont été testées pour tenir compte de l'influence des propriétés de conceptions électriques et thermiques de l'échantillon sur le gradient de température au sein de la matrice (figure 5). La première configuration correspond au cas où le courant passe dans la matrice sans être perturbé par la présence d'un échantillon. La deuxième correspond au cas où l'échantillon est un barreau de graphite, ce qui permet d'assurer le passage du courant tout en limitant le nombre de résistances de contact. Enfin, les configurations 3 et 4 sont classiques, avec un échantillon soit conducteur (plot de graphite), soit isolant (plot d'alumine) respectivement. La configuration 4 diffère de la configuration 2 par le seul nombre de résistances de contact (figure 5).

Deux rampes de montée en température ont été utilisées : soit une puissance constante (60 % de la capacité de la machine) pour la matrice de faible dimension, soit une rampe de 50 °C/min pour la matrice de dimension élevée (une puissance de 60 % ne permettant pas d'atteindre 1250 °C

pour cette matrice). Le cycle de température se compose d'une montée en température jusqu'à 1250 °C, suivie d'un palier de 10 minutes à cette température. Le thermocouple de régulation est le RTC3, les trois autres thermocouples (RTC4, RTC5 et RTC6) indiquent la température dans la matrice à 10 mm, 21 mm et 31 mm de RTC3 respectivement. La force de compression est fixée à la valeur minimale de fonctionnement de la machine, c'est-à-dire à 20 kN.

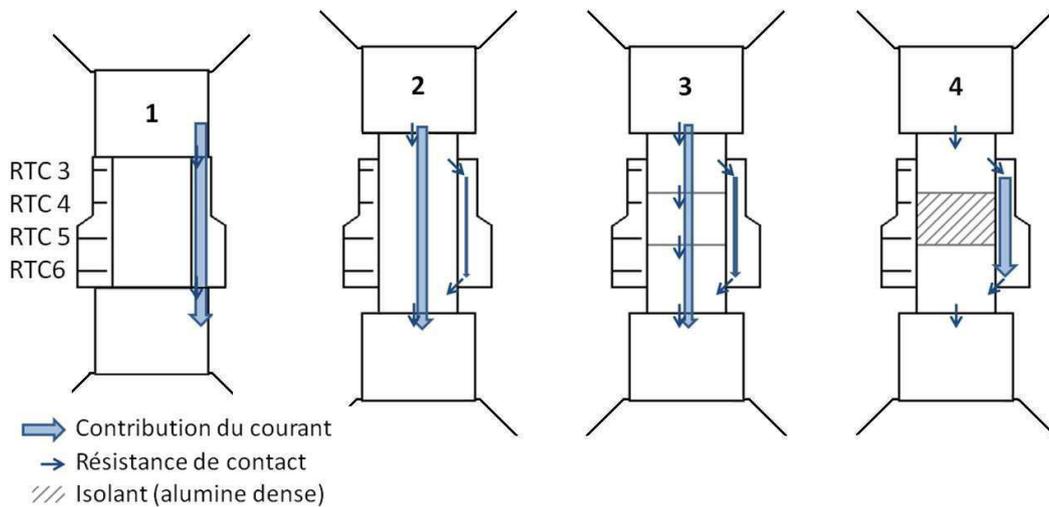


Figure 5 : Représentation schématique des configurations étudiées dans le cas des deux matrices

1.1.1. Gradient de température selon le cycle thermique utilisé

La figure 6 présente les différences de température entre les thermocouples (RTC4, RTC5 et RTC6) et le thermocouple de régulation RTC3 dans le cas d'une matrice de petite dimension, utilisée en configuration 2, pour les deux rampes de montée en température, c'est-à-dire à puissance constante (figure 6a) ou à 50 °C/min (figure 6b).

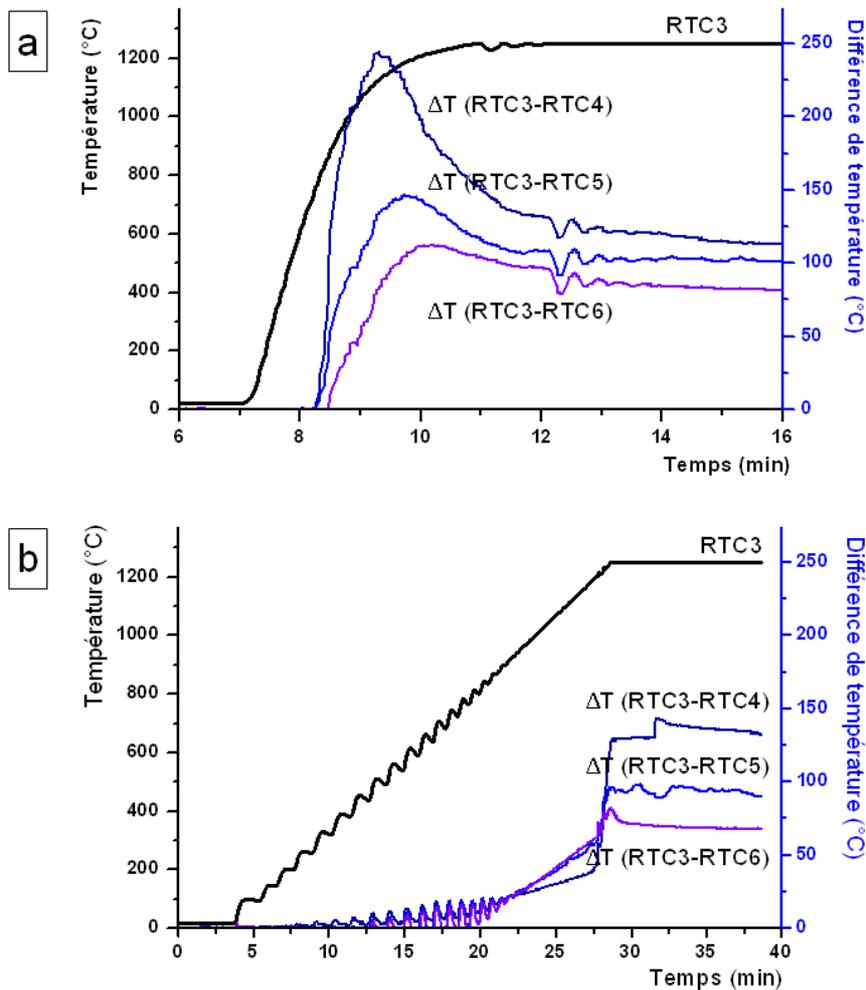


Figure 6 : Gradients de température lors d'une montée en température à 1250°C à puissance constante (a) et à 50°C/min (b)

Une montée en température à puissance constante (ici 60 %) permet d'atteindre la température de palier en 4 min. La rampe de montée en température est, dans ce cas, bien plus élevée que 50 °C/min. Lorsque la rampe de montée en température est faible (50 °C/min), les écarts de température au sein de la matrice restent limités. Si l'on souhaite les exacerber, il faut augmenter la rampe de montée en température comme le montrent les mesures de température obtenues avec une rampe à puissance constante (ce qui correspond à plus de 300 °C/min dans ce cas). Le gradient de température est maximal juste avant d'atteindre la température de palier. Sur le palier, soit il se maintient (cas d'une rampe faible), soit il diminue (cas d'une rampe élevée) pour tendre vers le même gradient de température. D'ailleurs, la machine délivre, sur le palier, des puissances similaires pour les deux cycles (57 % pour le cycle à puissance constante contre 58 % pour le cycle à 50 °C/min). Par conséquent, les gradients de température au sein des deux matrices seront donc comparés sur le palier en température.

1.1.2. Gradient de température selon la matrice utilisée

Le tableau 1 présente les écarts de température entre les thermocouples (RTC4, RTC5 et RTC6) et le thermocouple de régulation RTC3 ainsi que la puissance électrique délivrée par la machine en fonction des dimensions de la matrice et de la configuration du système matrice/échantillon.

Configuration	1) Sans échantillon		2) Barreau de graphite		3) Plot de graphite		4) Plot d'alumine	
	petite	grande	petite	Grande	petite	grande	Petite	grande
Puissance délivrée (%)	43	43	57	60	51	59	49	55
RTC3 (°C)	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
ΔT RTC3-RTC4 (°C)	14	-91	-110	-26	-53	-134	-95	-129
ΔT RTC3-RTC5 (°C)	-55	-181	-102	-42	-92	-80	-94	-150
ΔT RTC3-RTC6 (°C)	-101	-222	-81	-82	-91	-108	-88	-150

Tableau 1 : Puissances électriques délivrées par la machine et écarts de température dans la matrice mesurés après 5 minutes de palier (les températures sont données à ± 2 °C)

Pour un type de matrice donné, la puissance délivrée dépend de la nature de l'échantillon, ce qui renseigne indirectement sur la répartition du courant dans le système. En l'absence d'échantillon, toute la puissance délivrée par la machine ne sert qu'à chauffer la matrice, ce qui explique qu'une puissance plus faible suffise pour chauffer le système à 1250 °C. En présence d'un échantillon isolant, tout le courant passe par la matrice mais une quantité de matière plus importante est à chauffer comparée à la configuration 1. Une puissance plus importante que dans la configuration 1 est par conséquent requise. Par contre, si l'échantillon est conducteur (configurations 1 et 2), alors le courant passe en partie par celui-ci. L'échantillon peut être alors plus chaud que la matrice et être amené à la chauffer par transfert thermique. La matrice, indirectement chauffée par l'échantillon, réclame une puissance électrique plus élevée. La puissance délivrée est d'autant plus importante que la proportion de courant passant dans l'échantillon est importante. C'est le cas pour la configuration 2 car le nombre de résistances de contact est divisé par 2 dans cette configuration, par rapport à la configuration 3.

La puissance délivrée dépend plus faiblement de la matrice utilisée : dans la configuration 1 (pas d'échantillon), une puissance identique est délivrée. Minier supposait que la puissance électrique délivrée dépendait seulement de la mise en température du volume autour du thermocouple de régulation [Minier08].

Un gradient de température est observé quelles que soient la configuration et la matrice utilisées. Il est intéressant de noter que la matrice de grande dimension offre en général le gradient de température le plus étendu sauf dans le cas du barreau de graphite.

Le gradient de température ($\Delta T_{\text{RTC3-RTC6}}$ (°C)) a tendance à être plus élevé lorsque la proportion de courant qui passe dans la matrice augmente (1 et 4 > 3 > 2). Lorsque l'élément chauffant est principalement la matrice, les pertes thermiques sont plus importantes puisque la source de chaleur n'est pas confinée. Ces déperditions augmentent d'autant plus que la surface exposée aux pertes par radiation ou conduction est grande (surface grande matrice > surface petite matrice).

Le gradient de température peut être également perturbé par l'échantillon, en particulier dans la matrice de petites dimensions. Ainsi, dans la configuration 4 où les thermocouples RTC4 et RTC5 sont en vis-à-vis d'un plot d'alumine, les écarts de température ΔT (RTC3-RTC4) et ΔT (RTC3-RTC5) sont légèrement plus élevés que ceux déterminés au niveau du thermocouple RTC6 qui mesure la température en vis-à-vis du piston inférieur. Par contre, dans la configuration 2, l'élément chauffant est le barreau en graphite, les déperditions de chaleur se font par conduction thermique au contact de la matrice. Plus la paroi de la matrice est fine, plus le gradient thermique est radialement important au sein de la matrice. Le gradient de température est donc plus élevé au niveau du thermocouple RTC4.

Le gradient de température peut être également sensible aux bornes du système, en particulier dans la matrice de petites dimensions. Ainsi l'écart de température ($\Delta T_{\text{RTC3-RTC4}}$ (°C)) est positif dans la configuration 1. Les thermocouples RTC3 et RTC4 mesurent une température dans la paroi fine de la matrice mais RTC4 étant plus loin des bornes du système, sa température est donc plus élevée.

1.1.3. Comment accroître le gradient de température ?

Dans le paragraphe précédent, les essais ont été menés avec des pistons $\varnothing 20$ mm ou de $\varnothing 30$ mm. Même dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire en utilisant une matrice de grandes dimensions et en privilégiant le passage du courant dans la matrice (configurations 1 et 4), les pistons supérieur et inférieur sont malheureusement traversés par la même quantité de courant. L'échauffement qui en résulte est donc similaire. Par conséquent, le piston inférieur est une source de chaleur, au contact d'une zone dont on cherche à abaisser la température. Il s'avère donc nécessaire de "dissymétriser" le système afin d'accroître le gradient de température axial au sein de la matrice.

Un essai a été conduit en remplaçant l'ensemble spacer/piston inférieur ($\varnothing 30$ mm, h25 mm) par l'ensemble spacer/disque ($\varnothing 100$ mm, h10 mm). L'effet Joule du disque ($\varnothing 100$ mm, h10 mm) est réduit comparé à celui produit au niveau du piston $\varnothing 30$ pour la même puissance délivrée. De plus, le disque permet d'accroître la surface de contact avec la matrice et, par conséquent, les déperditions thermiques par conduction. La matrice de grandes dimensions a été utilisée dans la configuration 1 (sans échantillon). Le tableau 2 reporte les écarts de température observés.

Bornes du système	Haut	Spacer/piston $\varnothing 30$	Spacer/piston $\varnothing 30$
	Bas	Spacer/piston $\varnothing 30$	Spacer/disque $\varnothing 100$
RTC3 (°C)		1250	1250
ΔT RTC3-RTC4 (°C)		-90	-210
ΔT RTC3-RTC5 (°C)		-180	-555
ΔT RTC3-RTC6 (°C)		-225	-650

Tableau 2 : Gradients de température selon les bornes du système

Le gradient de température après 10 minutes de palier à 1250 °C est de 650 °C entre les thermocouples les plus éloignés, contre 225 °C dans la configuration précédente. Cette amélioration a été poursuivie pour concevoir une nouvelle matrice appelée "matrice contre-piston". Cette matrice doit permettre le passage du courant directement de la matrice au spacer inférieur. La matrice contre-piston (figure 7) est dessinée sur les bases de la matrice de grandes dimensions.

Seule l'empreinte est modifiée : c'est un chambrage de 33 mm de profondeur donnant sur un trou débouchant de 10 mm de diamètre. Ce chambrage permet de recevoir un contre-piston ($\varnothing 20$ mm,

h5 mm), l'échantillon et le piston ($\varnothing 20$ mm, h25 mm). Le trou débouchant permet d'éjecter la pièce après frittage. Le contre-piston est en carbone graphite par souci de comptabilité dilatométrique.

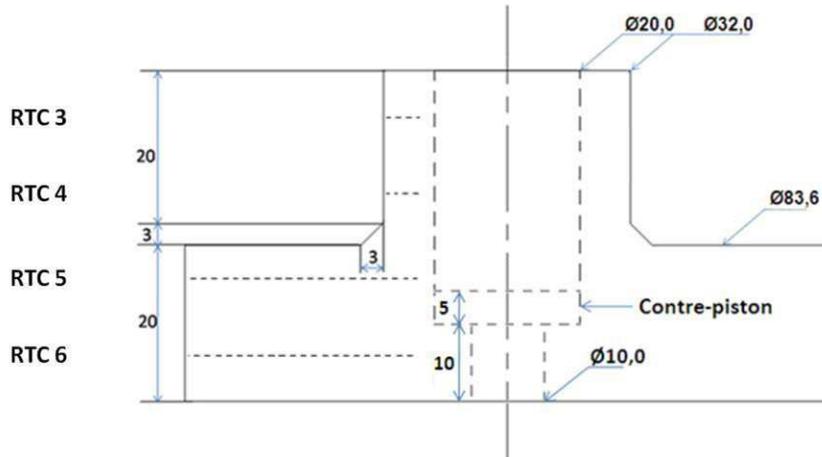


Figure 7 : Matrice contre-piston envisagée pour accroître le gradient de température

1.2. Réalisation d'un échantillon dans une matrice contre-piston

La matrice contre-piston repose sur un spacer $\varnothing 100$ surmonté d'une entretoise ($\varnothing 100$, h10). La force de compression, de 20 kN, correspondant à 63 MPa est transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'un spacer et d'un piston ($\varnothing 20$, h25). 8,5 g de poudre d'alumine (BMA15, Baikowski) sont introduits dans la matrice entre le contre-piston et le piston. Le comprimé avant frittage n'excède pas 13-14 mm de haut. Par conséquent, le thermocouple RTC4 se situe légèrement au-dessous du bord supérieur de l'échantillon avant frittage. Si le thermocouple RTC3 est utilisé pour la régulation comme dans les autres essais, le comprimé d'alumine se densifie à peine compte tenu de l'important gradient thermique imposé dans la matrice. En effet, la température maximale vue par l'échantillon est inférieure à 1050°C. Bien que cette température soit en théorie suffisante pour obtenir un fritté, le fort gradient thermique présent dans la matrice (RTC5 = 815 °C et RTC6 = 671 °C) ne permet pas d'obtenir une pièce possédant une bonne cohésion mécanique. C'est pourquoi le thermocouple RTC4 a été choisi comme thermocouple de régulation pour cet essai. En revanche, le thermocouple RTC3 n'a pas été utilisé pour ne pas risquer de l'endommager.

La figure 8 présente le suivi de la température en RTC4 et les écarts de température en RTC5 et RTC6 par rapport à RTC4, ΔT (RTC4-RTC5) ΔT (RTC4-RTC6) respectivement. Ainsi que le retrait de l'échantillon au cours de cet essai.

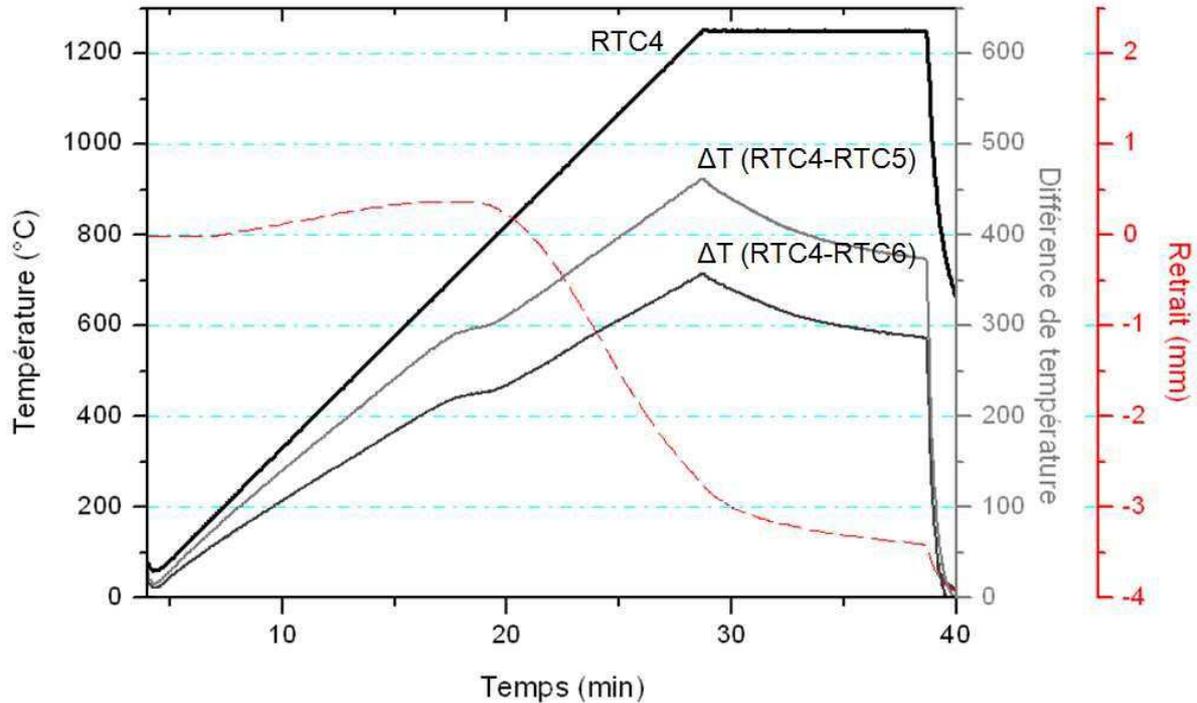


Figure 8 : Cycle SPS ; gradients de température au sein de la matrice et retrait de l'échantillon

Il y a densification de la poudre d'alumine comme en témoigne l'enregistrement du retrait reporté sur la figure 8. La densification débute lorsque le thermocouple RTC4 atteint 800 °C. Cette température ne correspond pas à la température de début de frittage de la poudre Baikowski (900 °C sous 50 MPa [Minier07], 920 °C sous 50 MPa, voir partie 2, 880 °C sous 70 MPa dans les mêmes conditions). Par contre, les 2 à 3 mm de poudre au-dessus de RTC4 sont à une température supérieure à 800 °C et, par conséquent, frittent.

Les écarts de température au sein de la matrice augmentent linéairement au cours de la montée en température. On peut noter un accident dans cette progression linéaire, correspondant au début de frittage. Tant que le frittage de la poudre n'a pas commencé, les thermocouples RTC4 et RTC5 sont en vis-à-vis de l'échantillon d'alumine. L'écart de température n'est gouverné que par la géométrie de la matrice. Lorsque le frittage débute, le thermocouple RTC4 est alors en face du piston. Par conséquent, l'écart de température dépend également de la chaleur transmise par le piston supérieur.

La matrice contre-piston utilisée au cours de ce travail montre clairement qu'il est possible de créer un gradient de température de plus de 400 °C. Cependant, les écarts de température au sein de la matrice diminuent pendant le maintien à 1250 °C, comme cela a déjà été observé (voir § 1.1.1.).

L'échantillon fritté mesure 7,3 mm de haut et présente une densité globale de 91 %. Ce dernier a ensuite été cassé longitudinalement de manière à observer sa microstructure de bas en haut. L'évolution de la microstructure, le long de l'axe de l'échantillon, est présentée sur la figure 9.

Ces observations permettent de rendre compte de l'impact du gradient de température sur la taille des grains et la présence de porosité. Entre autres, la taille des grains varie de 1,3 μm du bord supérieur (au contact avec les températures élevées) à 200 nm sur le bord inférieur de l'échantillon.

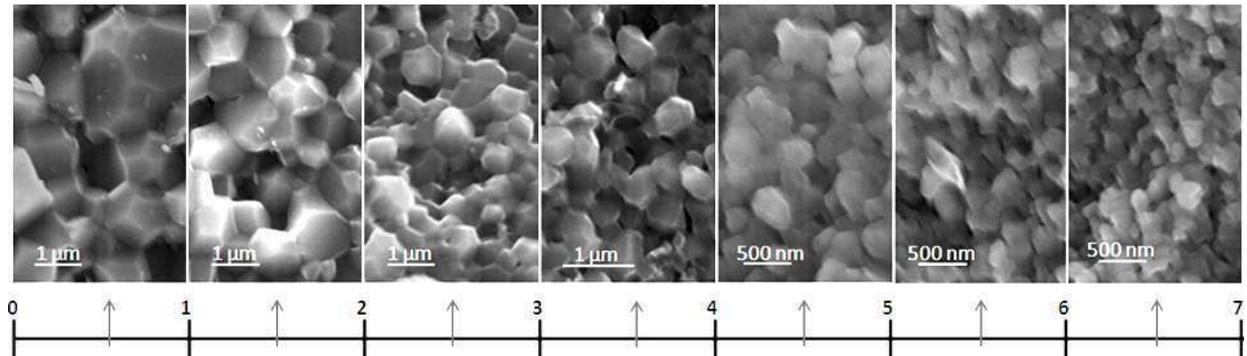


Figure 9 : Observations MEB de l'échantillon après frittage le long de l'axe de l'échantillon

Des expériences supplémentaires ont été menées pour étudier l'influence du cycle de frittage et de l'environnement de la matrice sur les écarts de température au sein de la matrice et par voie de conséquence, sur la microstructure qui en résulte. Les paramètres évalués sont pour le cycle de frittage : la rampe de montée en température (50 °C/min ou à puissance constante 60 % et 70 %), le palier en température (0 ou 10 min) ; pour l'environnement de la matrice : présence ou non dans l'empilement du disque carbone/carbone inférieur, présence ou non d'une feutrine isolante au niveau de la partie chaude de la matrice (où l'épaisseur de la paroi est fine). Les résultats sont présentés dans le tableau 3. Il renseigne la rampe de montée en température pour atteindre 1250 °C, les écarts de température avant le palier et après dix minutes de palier, ainsi que les caractéristiques de l'échantillon (hauteur finale et densité géométrique).

Cycle	P 60 %	P 70 %	Cycle SPS		60 % sans C/C		60 % feutrine	
			Début palier	Fin palier	Début palier	Fin palier	Début palier	Fin palier
Palier	non	non	Oui		Oui		Oui	
Puissance palier	-	-	43		44		37	
Temps de montée en température à 1250°C	7'	55''	25'		8'10''		2'50''	
$\Delta(\text{RTC4-RTC5})$ (°C)	345	635	360	285	29	220	51	355
$\Delta(\text{RTC4-RTC6})$ (°C)	520	865	460	375	55	435	76	545
Hauteur finale (mm)	8,4	10,0	7,3		7,3		8,5	
Densité (%)	79	67	91		91		78	

Tableau 3 : Influence du cycle et de l'environnement de la matrice sur le gradient de température dans le système (début de palier et après 10 min de palier) et sur les caractéristiques de l'échantillon

La présence d'une feutrine autour de la paroi fine de la matrice permet de réduire les pertes par rayonnement et donc de limiter la puissance délivrée en palier par la machine puisque le thermocouple de régulation est dans cette partie de la matrice. L'influence du disque C/C est relativement faible comparée à celle de la feutrine.

La vitesse de montée en température est, comme attendu, plus élevée lorsque la puissance utilisée est plus importante, passant de 7 min à moins d'1 min lorsque la puissance augmente de 60 à 70 %. Comme on a déjà pu le voir dans le § 1.1.1., la rampe de montée en température influence directement les écarts de température avant le palier. Plus la vitesse est élevée, plus les gradients thermiques sont importants. Ces derniers diminuent lors du maintien en température. Au bout de 5 minutes de palier, la rampe de montée en température n'influence plus le gradient de température (voir § 1.1.1.).

Les écarts de température des cycles "SPS", "60 % sans C/C" et "60 % avec feutrine" ne sont donc comparés que sur le palier. Leur comparaison montre que l'environnement de la matrice influence le gradient de température. Le disque C/C est considéré comme un élément chauffant en raison de sa bonne résistivité électrique. La montée en température à 1250 °C est, en effet, plus longue lorsqu'il n'y a pas de disque (8'10 contre 7'). Sa suppression permet donc de refroidir plus efficacement la borne inférieure du système. Cependant, au niveau du thermocouple RTC5, l'écart de température est au contraire plus faible, il est de 220 °C contre 285 °C pour un assemblage SPS

classique. Finalement, cet excès de chaleur auprès de la régulation pourrait provenir du fait d'un besoin accru d'énergie pour compenser les pertes aux bornes du système et garder une température de 1250 °C constante. La feutrine, quant à elle, isole thermiquement la matrice dans sa partie supérieure uniquement. Par conséquent, seule la partie inférieure est le siège de dissipations par rayonnement. Ainsi, la température de palier est atteinte en moins de 3 minutes et le gradient de température peut être accru.

La densité des échantillons est directement liée au gradient de température ΔT (RTC4-RTC5) qui correspond au gradient de température dans la matrice en vis-à-vis de l'échantillon. La densité diminue généralement lorsque l'écart de température ΔT (RTC4-RTC5) augmente, à l'exception du cycle sans C/C. La densité de l'échantillon est dans ce cas, équivalente à celle de l'échantillon réalisé dans les mêmes conditions avec le disque C/C, alors que le gradient de température dans la matrice est plus faible au niveau de l'échantillon.

1.3. Conclusion

Cette étude sur l'influence de l'outillage a démontré la possibilité de générer un gradient de température de grande amplitude au sein d'une matrice lors d'un cycle de frittage par SPS. Ce gradient de température au sein de la matrice entraîne un gradient de température au sein de l'échantillon. Des paramètres relatifs au cycle, tels que la rampe de montée en température, le temps de palier, peuvent influencer ce gradient. Des changements au niveau de l'environnement de la matrice, comme l'absence du disque composite ou la présence de feutrine, sont également des paramètres influents. L'intérêt est maintenant d'utiliser ce gradient de température pour fritter un matériau à gradient de composition. Dans le cas de la montée en température à puissance constante (70 %), le gradient est tel qu'on pourrait fritter un matériau présentant à une extrémité de l'alumine, à l'autre de l'aluminium. Il reste à déterminer la ou les compositions de l'interphase ainsi que leurs températures de frittage.

2. Comportement d'un mélange de poudres alumine/aluminium au cours d'un frittage SPS

L'objet de cette section est d'évaluer le comportement au frittage d'une poudre d'alumine en présence d'aluminium. La température de fusion de l'aluminium étant égale à 660 °C, on s'attend à ce que le frittage des mélanges alumine/aluminium soit un frittage en phase liquide.

2.1. Généralités sur le frittage liquide. Cas du couple alumine/aluminium

Les premiers essais sur le frittage en phase liquide ont été décrits par Eremenko et *al.* [Eremenko70], puis plus en détail par German en 1985, il définit le frittage en phase liquide par un frittage où il y a coexistence d'une phase liquide et d'un solide particulaire à la température de frittage [German85]. Lorsque le liquide se forme, les interfaces solide-vapeur sont en partie remplacées par des interfaces liquide-solide et liquide-vapeur. L'équilibre métastable entre ces trois énergies interfaciales est caractérisé par l'angle de contact θ , défini par la relation de Young (1), (voir ch1 § 1.1.1.)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Les systèmes frittés en phase liquide peuvent être classés selon leur caractère réactif ou non réactif, en fonction de la solubilité des espèces en présence.

Dans les systèmes non réactifs, les forces capillaires n'engendrent que le déplacement des particules. Pour un liquide mouillant ($\theta < 10^\circ$), la force capillaire est compressive ; elle tend donc à rapprocher les particules. Par contre, dans le cas d'une faible mouillabilité, il est possible d'observer un gonflement de l'échantillon, voire dans certains cas, l'exsudation du liquide par les porosités de surface (figure 10a). En effet, un liquide peu mouillant ($\theta > 75^\circ$) entraîne la séparation des particules car la distance entre deux particules connectées par un pont liquide à l'équilibre est d'autant plus grande que l'angle de contact et la fraction volumique de liquide sont élevés.

Dans les systèmes réactifs, les forces capillaires provoquent en plus une dissolution préférentielle du solide au contact entre les particules. Le potentiel chimique des espèces dans le liquide à l'interface solide/liquide est imposé par la dissolution du solide mais il est plus élevé en C, qu'en A, du fait de la forte courbure convexe du liquide en C (figure 10b). Ainsi, l'espèce solide dissoute précipite en C pour que l'équilibre local puisse s'établir en C.

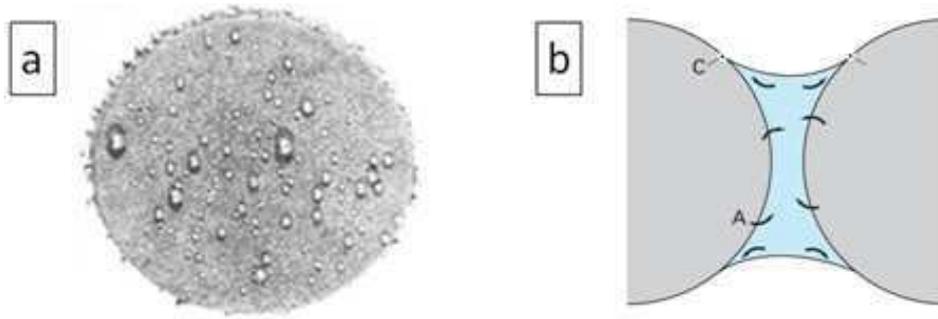


Figure 10 : Observation MEB de la surface d'un échantillon où un liquide exsude (a) [German09]
Dissolution-précipitation pendant le frittage en phase liquide conduisant à l'aplanissement des
surfaces de contact [Bernache05]

Lorsque les forces capillaires permettent le rapprochement des centres des particules, il y a densification du matériau.

La mouillabilité varie selon l'atmosphère de frittage car cette dernière influe directement sur les énergies interfaciales solide/liquide et solide/gaz et la solubilité des espèces. L'angle de contact d'une gouttelette d'aluminium sur une phase rutile est plus petit dans le vide que dans une atmosphère d'argon, lui-même étant plus petit que dans une atmosphère Ar-H₂ 3 % [Shen06]. En effet, la couche d'oxyde à la surface de la gouttelette, dont la formation et l'épaisseur dépendent de l'atmosphère, influence la tension de surface de la gouttelette, et par conséquent, sa mouillabilité. Par exemple, Goumiri et *al.* montrent une réduction de la tension superficielle de l'aluminium liquide proportionnellement au taux d'oxygène adsorbé à sa surface [Goumiri82]. La mouillabilité varie également selon la composition chimique de la phase liquide. L'ajout de molybdène dans le système Ni/TiC augmente la mouillabilité du nickel sur les particules de carbure de titane. L'angle de contact passe ainsi de 30 ° à 0 °, améliorant la dispersion des carbures dans la phase et donc la dureté et la résistance à l'impact du matériau [Humenik56].

Le mouillage de l'alumine par l'aluminium liquide est un phénomène hors équilibre car il est caractérisé par l'oxydation continue de l'aluminium, ce qui modifie fortement les équilibres. En effet, d'une part, la solubilité de l'oxygène dans l'aluminium est très faible (10 et 0,3 at/ppm à 1000 et 1300 °C respectivement [Otsuka81]) et d'autre part, la pression partielle d'oxygène (P_{O_2}) dans la plupart des systèmes expérimentaux est largement supérieure à P_{O_2} à l'équilibre de la réaction d'oxydation [Weast80].

Saiz et *al.* ont étudié la mouillabilité de l'aluminium sur l'alumine à haute température (figure 11). Ils ont montré que l'angle de contact diminue lorsque la température augmente entre 1000 et 1400 °C ; il est de 70° à 1400 °C. Ils attribuent ce comportement à la disparition de la couche

d'oxyde recouvrant la gouttelette d'aluminium, qui présente un éclat métallique lorsque la température atteint 1000 °C [Saiz03].

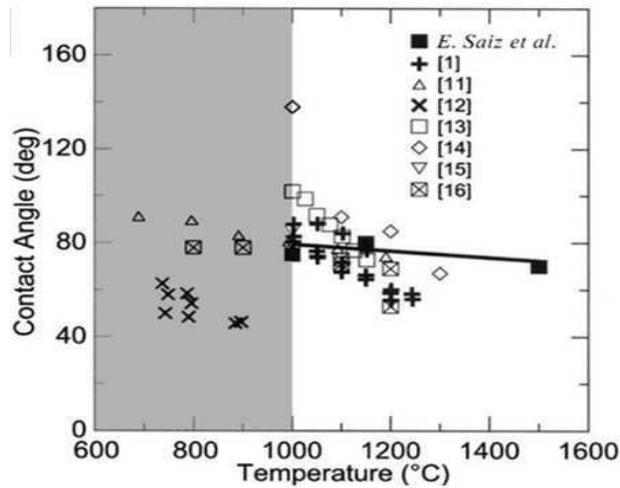


Figure 11 : Angles de contact entre l'alumine et l'aluminium en fonction de la température [Saiz03]

Trois hypothèses ont été avancées pour tenter d'expliquer la disparition de la couche : (i) la volatilisation d'espèces sous la forme Al_2O , ou encore (ii) la fissuration de la couche d'alumine en raison d'un coefficient d'expansion thermique très différent de celui de l'aluminium liquide ou enfin (iii) la réaction de l'aluminium sous forme gazeux avec l'oxygène environnant, ce qui conduit à l'appauvrissement en oxygène à l'interface liquide/vapeur, permettant l'équilibre $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Laurent88] [Ricci93].

Carnahan et al. ont été les premiers à observer la présence de *cercles de réaction* se formant pendant le mouillage de l'alumine par de l'aluminium liquide, à 1200°C et sous des conditions d'évaporation intenses, c'est-à-dire à basse pression [Carnahan58] (figure 12).

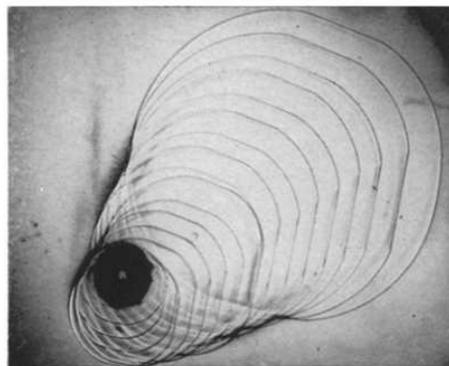


Figure 12 : Cercles de réaction présents sur un saphir (0110) après un essai de mouillabilité à 1350°C [Champion69]

Quant à Champion et *al.*, ils ont été les premiers à proposer un mécanisme de formation de ces cercles de réaction (figure 13a) [Champion69]. Ils ont corrélé la formation des cercles aux cycles de contraction de la gouttelette d'aluminium liquide. Au départ, les conditions d'équilibre sont réunies, et l'angle θ vérifie l'équation de Young (1). Puis intervient la réduction de l'alumine par l'aluminium qui conduit à la formation d'un composé volatil Al_2O . La gouttelette d'aluminium s'étale pour que l'équation de Young soit à nouveau vérifiée, ce qui entraîne une évaporation plus importante de l'aluminium. Le système s'écarte à nouveau de l'équilibre ; l'angle de contact devient alors trop petit. La gouttelette reprend par conséquent une configuration d'équilibre, avec un volume d'aluminium plus faible.

Ce mécanisme ne décrit pas la forme convexe de l'interface alumine/aluminium (figure 13b₂). Lévi et *al.* montrent que les réactions pour les changements de morphologie à l'interface sont dues à des phénomènes de dissolution et/ou précipitation [Levi03].

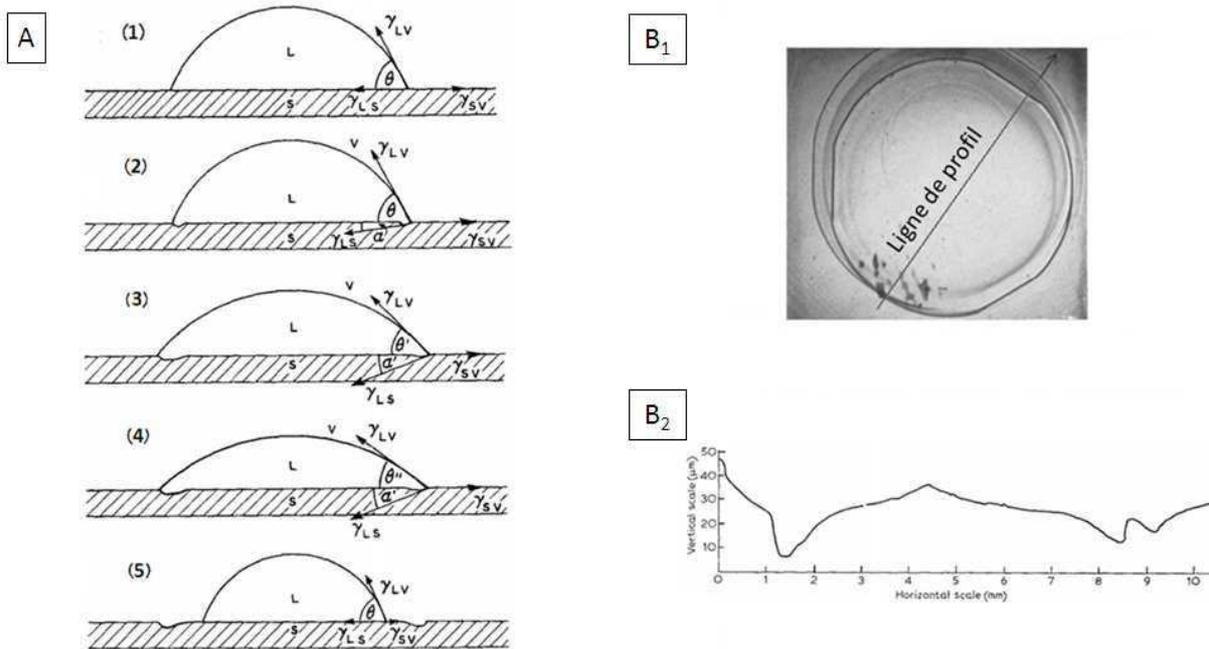


Figure 13 : Evolution de la conformation de la gouttelette pendant un cycle d'évaporation-contraction
(a) Observation de la surface de l'alumine après deux cycles de contraction et dissolution de
l'aluminium résiduel (b)[Champion69]

2.2.Préparation des mélanges de poudres

Cette section porte sur la détermination des conditions de mélangeage permettant d'obtenir une suspension homogène d'alumine et d'aluminium.

2.2.1. Par voie sèche

Les poudres d'alumine Materion et Baikowski ont été mélangées en voie sèche avec 10 et 20 % en masse d'aluminium micronique Alfa Aesa. Le mélangeage a été réalisé dans un turbula (Willy A. *Bachofen Turbula T2F Schatz system*) chargé de 2 billes de zircone de diamètre 10 mm, soit un ratio masse de billes sur masse de poudre de 1:1. Ces échantillons sont notés avec un s, pour voie sèche, puis, B, pour Baikowski ou M, pour Materion et enfin, est notée en % la quantité d'aluminium dans le mélange. Ainsi, l'échantillon s-M 20%, est un mélange de 80 % d'alumine Materion et de 20 % d'aluminium obtenu par voie sèche.

2.2.2. Par voie humide

Pour espérer une meilleure homogénéité, le mélangeage des poudres a également été réalisé en milieu humide. Le milieu aqueux a été privilégié par commodité. Les échantillons obtenus par voie humide seront notés par la suite h-X Y%, avec X=B (pour Baikowski) ou X=M (pour Materion) et Y le pourcentage en aluminium massique.

En général, obtenir une bonne dispersion et une bonne stabilité de la suspension en fixant le pH n'est pas suffisant [Singh05]. Pour stabiliser la suspension, un dispersant adapté doit être souvent ajouté. En s'adsorbant à sa surface, le dispersant modifie les charges de surface et génère une barrière stérique entre les particules [Hidber96]. L'addition de dispersant peut induire des espèces non adsorbées en solution pouvant avoir un effet sur la stabilité de la suspension [Singh05].

Plusieurs publications ont montré que l'acide citrique est un bon dispersant pour l'alumine [Wu10]. Par ailleurs, l'adsorption de l'acide citrique sur l'alumine augmente avec le nombre de groupements fonctionnels [Hidber97]. En effet, l'acide citrique possède trois groupements carboxyles, l'adsorption de cet acide sur l'alumine est plus grande que, par exemple, dans le cas de l'utilisation de l'acide malique qui n'en possède que deux. Les conditions favorables pour une adsorption maximale sont pour un pH de la suspension de l'ordre de grandeur des pKa des groupes fonctionnels pouvant se dissocier [Hidber97]. Ces résultats sont basés sur le modèle des échanges de

ligands. Pour l'acide citrique la densité d'absorption maximale se situe entre pH3 et pH7 (respectivement $2,17 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ à pH3 et $1,17 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ à pH8 [Hidber96]). Ceci est en accord avec l'idée précédente puisque les pKa de l'acide citrique sont respectivement de 3,1 ; 4,8 et 6,4 [Hidber97]. Il est aussi démontré que l'acide citrique s'adsorbe en monocouche sur l'alumine, soit $0,43 \text{ mg}/\text{m}^2$ [Osseo98].

Même si thermodynamiquement, l'aluminium est un des métaux les plus réactifs, la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux peut être ralentie dans la zone de pH compris entre 5 et 9, d'après le diagramme de Pourbaix [Czech10]. Dans cet intervalle de pH, une fine couche d'oxyde protège la surface de l'aluminium. Dans un milieu fortement acide ou basique, la couche d'oxyde se dissout, cette dissolution de l'aluminium peut se faire selon les réactions suivantes [Landolt03] :



Le taux de corrosion dépend de la taille, de la morphologie des particules ainsi que des espèces ajoutées pour contrôler le pH.

La corrosion de l'aluminium a également été étudiée en solution citrique. L'aluminium est à peine corrodé en solution citrique neutre ou acide, alors que selon le diagramme potentiel-pH, il devrait être attaqué pour former un composé chélaté aluminium-citrate soluble et stable. Ce comportement a été attribué à la protection procurée à l'aluminium par la formation d'une couche d'oxyde [Kato68]. Selon Müller, c'est le produit de la réaction entre Al et l'acide citrique qui sert de barrière contre la corrosion [Müller04].

a. Comportement des suspensions d'alumine seule et d'aluminium seul

Des mesures de potentiel zêta ont été réalisées à l'aide du Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Les suspensions ont été préparées à base d'eau ultra pure, de 0,03 % en volume de poudre (soit 0,12 % en masse), de 10^{-3} M de NaCl pour fixer la force ionique et une quantité d'acide citrique croissante. Puis, ces suspensions ont été sonifiées pendant 90 s. Le pH a été ajusté à pH3 à l'aide d'une solution de HCl 0,1 M. Le pH a été ensuite ajusté automatiquement par l'appareil avec les solutions HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M et HCl 0,01 M dans l'intervalle de pH 3-11.

Seuls les résultats sur l'alumine Baikowski sont présentés. Les mesures de potentiel zêta sur les deux autres poudres ne sont ni cohérentes ni reproductibles en raison de la sédimentation des

particules au cours de la mesure. La figure 14 montre l'évolution du potentiel zêta de l'alumine Baikowski en fonction du pH pour des quantités d'acide citrique croissantes.

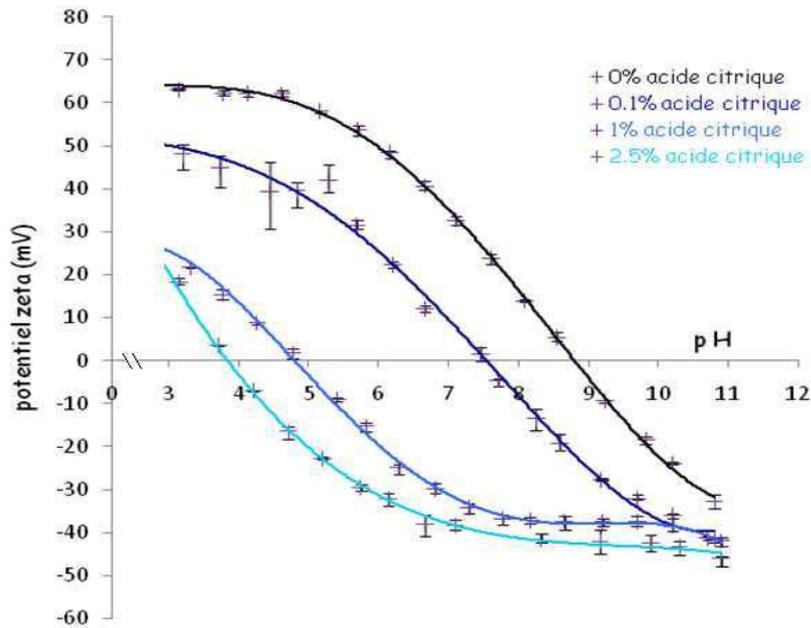
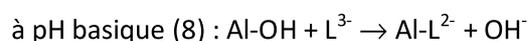
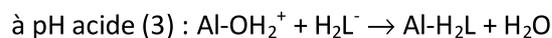


Figure 14 : Potentiel zêta des suspensions d'alumine Baikowski en fonction du pH pour des quantités croissantes d'acide citrique

En l'absence d'acide citrique, le point isoélectrique est égal à 8,8, ce qui est en accord avec la littérature (valeurs généralement comprises entre 8 et 9). L'ajout de quantités croissantes d'acide citrique tend à abaisser le potentiel zêta ainsi qu'à déplacer progressivement le point isoélectrique vers des valeurs de pH plus faibles. Le point isoélectrique passe de 8,8 à 7,5, 4,9 et 3,9 pour respectivement 0,1, 1 et 2,5 % d'acide citrique (pourcentage massique par rapport à la quantité de poudre totale). A pH acide, le potentiel zêta passe de 65 mV en l'absence d'acide citrique à 25-50 mV en présence d'acide citrique alors qu'à pH basique, il passe de -30 mV à -50 mV.

L'ajout d'acide citrique modifie les propriétés de surface des particules d'alumine [Wu10]. Quand l'acide citrique est adsorbé à la surface de l'alumine, les groupements hydroxyles de l'alumine réagissent avec les groupements carboxyles de l'acide citrique. A un pH inférieur à 4, H_2L^- l'acide citrique avec deux groupements $-COOH$ (noté H)) est prédominant. A des valeurs de pH plus élevées, HL^{2-} et L^{3-} deviennent prédominants. L'interaction entre l'acide citrique ou le citrate avec la surface de l'alumine peut être décrite selon les réactions suivantes :



A des valeurs basses de pH, l'acide citrique monochargé s'adsorbe sur la surface positive de l'alumine, la charge de surface devient nulle. A des valeurs plus élevées de pH, Al-OH peut réagir avec L^3 , la charge de surface de l'alumine devient très négative [Singh05]. Au-delà de pH9, le dispersant et l'alumine sont chargés négativement ; l'adsorption du dispersant sur l'alumine est donc limitée, le potentiel zêta est plus faiblement influencé par la présence d'acide citrique.

Pour conclure, le point isoélectrique de la suspension d'alumine peut être fixé à n'importe quel pH entre 3 et 9 grâce à l'ajout d'acide citrique. Par contre, aucune conclusion ne sera tirée quant à la dispersion des suspensions en fonction du pH. Il est admis que la dispersion est d'autant plus grande que le potentiel zêta est élevé. Cependant, le potentiel zêta, tel qu'il a été mesuré, est un résultat cinétique qui ne tient pas compte de l'établissement des équilibres chimiques. En effet, le pH des suspensions préparées entre pH3 et pH7 augmente systématiquement d'une à deux unités pH en quelques heures en raison de la protonation de la surface des particules.

Des suspensions d'alumine ou d'aluminium ont été préparées en vue d'effectuer des tests de sédimentation. Le mélangeage a été réalisé avec 10 % en volume de poudre (soit 30 % en masse) au turbula pendant 2h 30. L'influence du pH (3, 5 et 7) et de l'addition d'acide citrique sur la stabilité des suspensions a été étudiée. Le pH a été ajusté à l'aide d'ajout de HCl ou de NaOH. Précisons que les pH indiqués dans la suite du document correspondent aux pH fixés au moment de la préparation de la suspension, c'est-à-dire avant que les équilibres chimiques ne s'établissent. Les pH naturels des suspensions d'alumines Baikowski et Materion sont de 7,7 et 9,3 respectivement. Ces derniers deviennent, en présence d'acide citrique, respectivement égaux à 3 et 5. Le pH naturel de la suspension d'aluminium est de 7,3. Il est de l'ordre de 3-5 en présence d'acide citrique.

Concernant l'alumine Baikowski, les résultats sont présentés dans le tableau 4. Il récapitule la taille des culots de sédimentation mesurés, après plusieurs jours de repos, des suspensions dont le pH et la quantité d'acide citrique varient.

pH	Quantité d'acide citrique (%)	
	0	1
7	2 cm	5 mm
5	4 mm	4 mm
3	4 mm	2 mm

Tableau 4 : Taille des culots après plusieurs jours de sédimentation

Toutes ces suspensions sont blanches, très opaques. Par conséquent, la majorité des particules d'alumine sont encore en suspension. Seule une suspension se détache du lot avec un culot de 2 cm : la suspension à pH7 sans acide citrique.

Concernant l'alumine Materion, une plus faible quantité d'acide citrique (0,1 %) a été ajoutée en raison de la surface spécifique plus petite de cette poudre. L'ensemble des suspensions possède un culot blanc compact avec un surnageant quasiment limpide. Ces suspensions sédimentent relativement vite (30 min après l'arrêt du mélangeage). Deux suspensions sédimentent encore plus rapidement : les suspensions à pH7 et à pH3 avec 0,1 % de dispersant, qui ont un surnageant limpide après 15 min. En conclusion, quel que soit le pH avec ou sans acide citrique, les suspensions ont le même comportement avec approximativement la même taille de culot (environ 10 mm) après 48 h de repos.

Concernant l'aluminium Alfa Aesar, les suspensions sédimentent au bout de 15 min quels que soient le pH et la quantité d'acide citrique. Par contre, le dégagement de dihydrogène suite à la réaction entre l'aluminium et l'eau dépend du pH et de la quantité d'acide citrique (tableau 5).

pH	Quantité d'acide citrique (%)			
	0	0,1	0,25	1
3	OUI	OUI	OUI	NON
5	OUI	OUI	OUI	NON
7	OUI	NON	NON	/

Tableau 5 : Dégagement de dihydrogène observé suivant les conditions de pH et la quantité d'acide citrique ajoutée

Avant pH4 et au-delà de pH9, il est rappelé qu'en l'absence d'acide citrique, l'aluminium se corrode d'après le diagramme de Pourbaix. D'après l'expérience, un dégagement de H₂ est observé à pH 3, 5 et 7. Cependant, les pH des suspensions, après 2h 30 de mélange, ont augmenté d'une à deux unités pH. Contrairement à ce qui est attendu, l'aluminium est aussi corrodé dans la gamme de pH4-9 alors qu'une fine couche d'alumine est censée le protéger. Le taux de corrosion apparaît plus élevé à pH7 qu'à pH 3 et pH 5. Ceci pourrait être dû à une dissolution plus rapide de la fine couche d'alumine en milieu basique.

En ajoutant de l'acide citrique, aucun dégagement gazeux n'est observé pour pH7. Quant aux conditions à pH3 et pH5, il faut ajouter plus de 0,25 % de dispersant pour ne pas constater de

dégagement de H₂. Katoh [Katoh68] et Müller [Müller04] ont en effet montré le rôle de l'acide citrique comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium. Connaissant la surface spécifique de l'aluminium et en supposant qu'il s'adsorbe en monocouche, une quantité d'acide citrique minimale de 0,27 % est à ajouter pour recouvrir la surface d'aluminium. Cela peut justifier le comportement des suspensions à pH3 et 5 mais cela n'explique pas qu'à pH7, 0,1 % d'acide citrique suffise.

En conclusion, l'alumine Baikowski, constituée uniquement de particules fines, sédimente plus lentement que l'alumine Materion et l'aluminium Alfa Aesar. Pourtant, l'obtention d'une suspension homogène d'alumine et d'aluminium requiert soit que les deux composants soient stables, soit qu'ils sédimentent de manière semblable. En ce qui concerne le mélange avec l'alumine Baikowski, la seule solution envisageable est sa floculation, puisqu'aucune condition n'a permis d'obtenir la stabilité de la suspension de l'aluminium en raison de la taille importante des particules. Cependant, l'alumine Baikowski ne semble floculer qu'à pH7 et en l'absence d'acide citrique. Dans ces conditions, la sédimentation reste cinétiquement lente comparée à celle de l'aluminium (culot de 2 cm au bout de plusieurs jours contre 1 cm au bout de 15 min). De plus, dans ces conditions, l'aluminium serait corrodé. Par conséquent, il ne reste plus qu'à envisager une hétérofloculation, en favorisant une charge de surface positive pour l'un des constituants et une charge négative pour l'autre.

b. Comportement des suspensions alumine/aluminium

Les mélanges ont été réalisés, en conservant 10 % en volume de poudre dans la suspension. La composition du mélange a été fixée à 90 % en masse d'alumine (Baikowski ou Materion). Le même protocole a été utilisé pour préparer la plupart des suspensions. Il est ajouté dans cet ordre : l'alumine, l'eau ultra pure, l'acide citrique puis l'aluminium. Le protocole a été modifié pour une suspension afin d'étudier l'éventuelle influence de l'ordre dans la séquence des ajouts, l'aluminium étant introduit en premier et l'alumine en dernier dans ce cas. Le pH des suspensions a été ajusté par ajout de NaOH ou de HCl. Les suspensions sont mélangées au turbula pendant 2 h30. Les suspensions sont observées entre 2 et 5 h après l'arrêt du mélangeage.

D'après les mesures de potentiel zêta, la charge de surface de l'alumine est positive :

- pour des pH<8,8 en l'absence d'acide citrique,
- pour des pH<7,5 en présence de 0,1 % d'acide citrique,
- pour des pH<4,9 en présence de 1 % d'acide citrique,
- pour des pH<3,9 en présence de 2,5 % d'acide citrique.

En raison de la corrosion exacerbée de l'aluminium en milieu basique, aucune suspension n'a été réalisée au-delà de $\text{pH} > 7$. On peut donc supposer que l'aluminium, comme il est recouvert d'une fine couche d'alumine, possède également une charge de surface positive.

Des suspensions ont été préparées à $\text{pH} 3$ et 5 sans acide citrique, puis en présence de $0,1$ et de 1% d'acide citrique. L'aspect des suspensions est présenté dans le tableau 6 pour les deux alumines considérées.

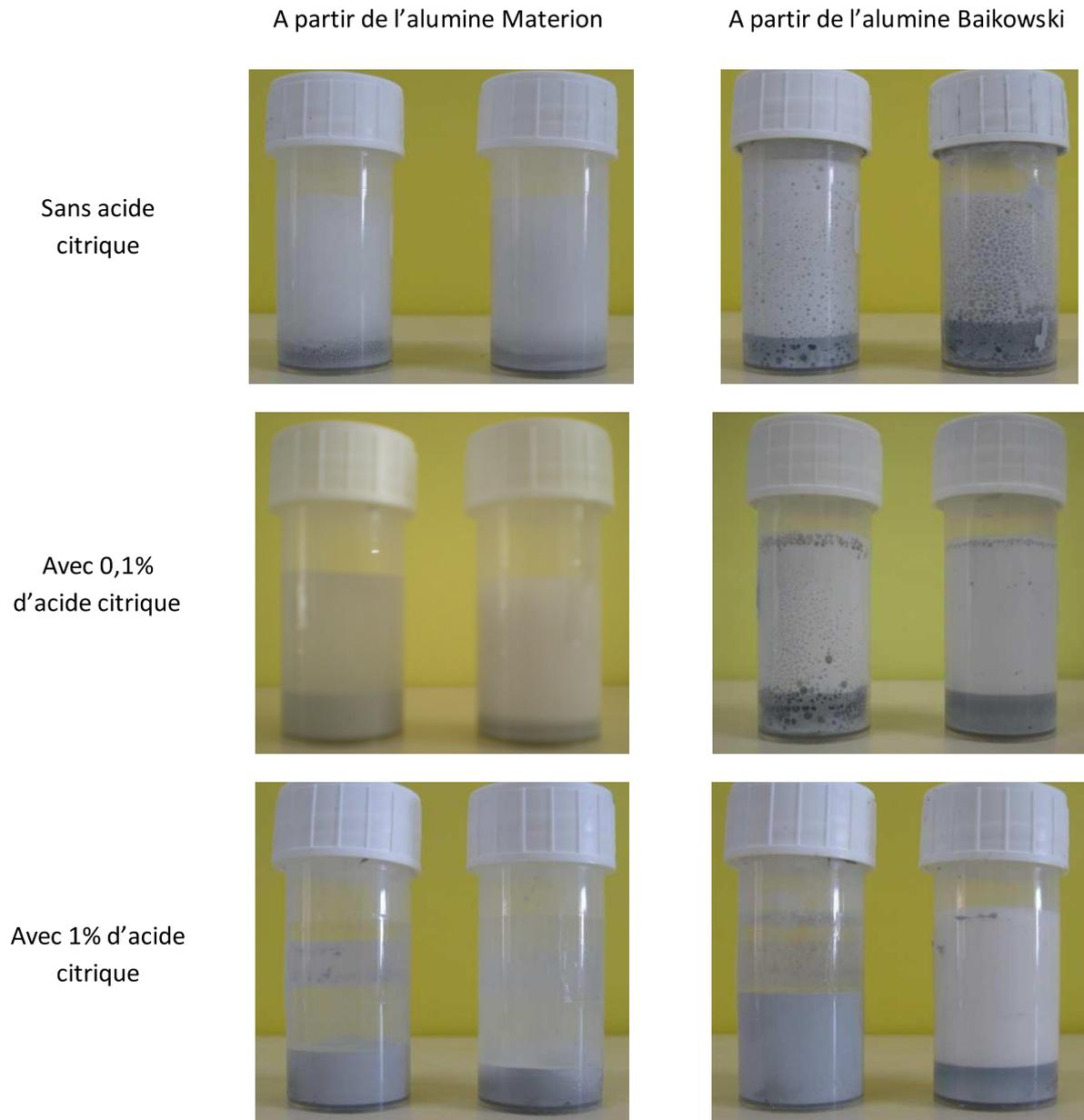


Tableau 6 : Photographies des suspensions préparées à $\text{pH} 3$ (à gauche sur chaque photo) et à $\text{pH} 5$ (à droite sur chaque photo)

Après 2h30 de turbula et, sans acide citrique, un dégagement gazeux est observé. Il devient très important pour le mélange préparé à partir de l'alumine Baikowski et, ce, quel que soit le pH. En revanche, il est plus limité avec l'alumine Materion et lorsque le pH est égal à 3. L'ajout de 0,1 % d'acide citrique permet d'une part, d'éliminer le dégagement gazeux pour les mélanges avec l'alumine Materion et, d'autre part, de réduire ce dégagement de dihydrogène pour les mélanges préparés avec l'alumine Baikowski. L'ajout de 1 % d'acide citrique permet d'aller encore plus loin puisque le dégagement de dihydrogène n'est plus observé et, ce, quel que soit la valeur du pH.

Les suspensions d'alumine (quelle que soit l'alumine) et d'aluminium ne sont parfaitement homogènes que dans le cas d'une suspension à pH3 avec 1 % d'acide citrique. Il apparaît en effet que les granulométries voisines de l'alumine (Materion) et de l'aluminium ne suffisent pas à l'obtention d'une suspension homogène. En effet, l'alumine Materion présente une distribution granulométrique assez large et, par conséquent, les particules les plus fines restent plus ou moins en suspension dans le surnageant (cela dépend des conditions). Il semble donc que pour les deux alumines, ce soit l'hétérofloculation qui permette d'obtenir une suspension homogène. Par conséquent, il est intéressant de réaliser un mélange d'alumine avec une quantité importante d'acide citrique dans le but de rendre la surface des particules d'alumines négative. Cet ajout est réalisé avant l'addition des poudres d'aluminium qui sont recouvertes de leur couche d'alumine chargée positivement car non complexée.

De plus, il semble également possible de limiter la corrosion de l'aluminium pour certaines conditions de pH et de quantités d'acide citrique. D'après la littérature, l'adsorption d'acide citrique est de $0,46 \text{ mg.m}^{-2}$. Etant donné les surfaces spécifiques des poudres ($< 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), à raison de 1 % massique, l'acide citrique est en quantité suffisante pour couvrir les surfaces d'alumine et d'aluminium et, ce, quelle que soit l'alumine utilisée. Ceci est admis si l'acide citrique s'adsorbe en monocouche. Néanmoins, à raison de 0,1%, l'acide citrique n'est plus en quantité suffisante. Cela peut expliquer le dégagement gazeux observé dans les suspensions. Etant donné que la quantité d'acide citrique est insuffisante pour protéger la surface de l'aluminium, ce dernier est davantage exposé à la corrosion.

En conclusion, les conditions qui permettent d'obtenir des suspensions homogènes sans dégagement de dihydrogène sont, pour un temps de mélange de 2h30 :

- dans le cas de l'alumine Baikowski : pH3, 1 % de dispersant,
- dans le cas de l'alumine Materion : pH3 et pH5 avec 1 % de dispersant

Des suspensions contenant 80 et 90 % en masse d'alumine ont été préparées dans ces conditions puis lyophilisées (lyophilisateur FTS Systems Bioblock Scientific) pendant 2 jours. Par la

suite pour le cas du mélange avec la poudre d'alumine Materion, seul le mélange pH5 sera présenté aux vues des résultats similaires avec les mélanges à pH3.

c. Caractérisations des mélanges alumine/aluminium

En raison de la dissolution possible de l'alumine et de l'aluminium dans l'eau, les mélanges issus de la voie humide ont été caractérisés au MEB afin d'observer la distribution des grains de poudre d'aluminium au sein de la matrice d'alumine. Les mélanges pulvérulents $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ correspondants ont été pressés dans une matrice en carbone graphite ($\varnothing 15$ mm) sous une force uniaxiale de 16 kN (soit 53 MPa) avant l'observation au MEB. Ces pastilles de 15 mm de diamètre ont été observées avant frittage au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés après avoir été métallisées au carbone. Etant donné la similitude de l'ensemble des clichés, seuls les échantillons h-B 20 % et h-M 20 % sont présentés (figure 15).

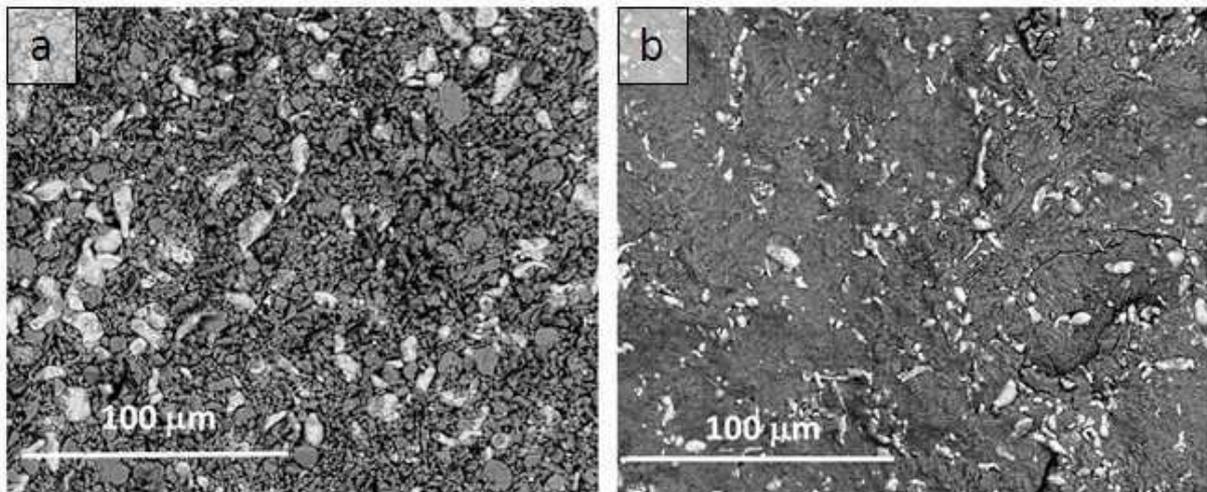


Figure 15 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés des mélanges h-B 20 % (a) et h-M 20 % (b)

L'aluminium apparaît en gris clair sur les clichés. L'aluminium semble dans les deux cas bien dispersé au sein de la matrice d'alumine représentée en gris foncé.

Des analyses chimiques élémentaires menées par EDX ont été réalisées en trois points (une surface de $0,11 \text{ mm}^2$ a été analysée à chaque fois), dont la composition moyenne en aluminium est reportée dans le tableau 7. Les mélanges pulvérulents $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ont également fait l'objet d'une analyse quantitative par DRX. Les diffractogrammes ont été ajustés à l'aide du logiciel TOPAS. Les résultats de ces analyses sont reportés dans le tableau 7.

	%m Al (EDX)	%m Al (DRX)
h-B 10 %	55 ± 1	-
h-B 20 %	59 ± 1	20 ± 1
h-M 10 %	58 ± 1	-
h-M 20 %	61 ± 1	18 ± 1

Tableau 7 : Analyse chimique quantitative des échantillons par EDX et par DRX

La répartition des grains d'aluminium dans l'alumine est homogène dans l'ensemble des échantillons, car le pourcentage massique d'aluminium est le même dans les 3 zones analysées (au pourcent près). Les pourcentages massiques d'aluminium théoriques sont 58 et 62 % pour les mélanges à 90 et 80 % en masse d'alumine respectivement. L'analyse EDX et l'analyse quantitative effectuée par DRX, aux incertitudes près, montrent que la quantité d'aluminium est sensiblement identique dans les mélanges et, ce, quelle que soit la nature de l'alumine (Baikowski ou Materion). Il existe une bonne corrélation avec la quantité introduite et celle mesurée indiquant la bonne qualité des mélanges.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été réalisée sur le mélange pulvérulent h-B 20% sous un balayage d'azote avec une rampe de montée en température de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à la température de fusion de l'aluminium (Figure 16).

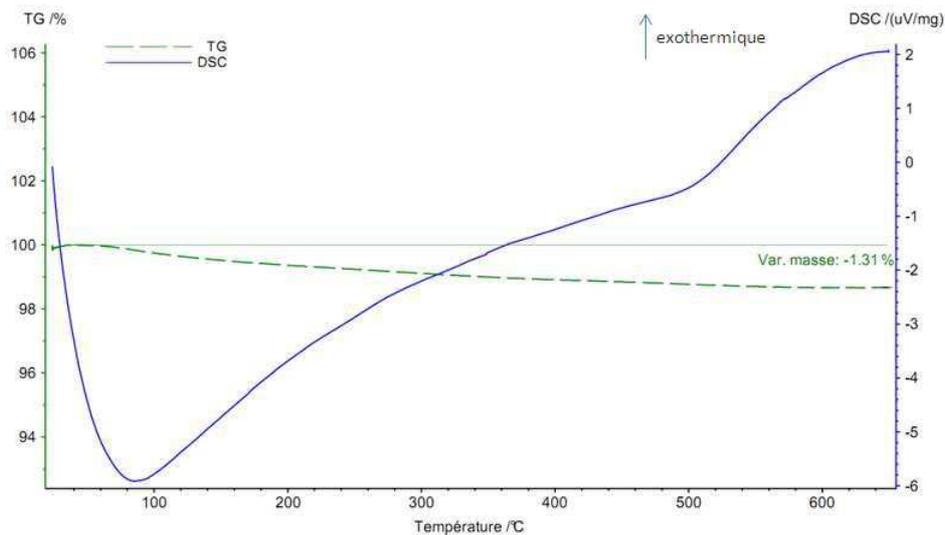


Figure 16 : ATG-DSC d'un mélange de poudre h-B 20%

Une perte de masse peut être observée. Elle est continue de 50 °C à 650 °C et atteint 1,3 % Cette perte de masse s'accompagne d'un effet endothermique diffus. Elle serait due à la décomposition de l'acide citrique dont la température de décomposition est connue pour être légèrement supérieure à la température de fusion (153 °C)^[1], puis à la déshydratation d'hydroxydes d'aluminium formés lors du mélange en phase humide, qui se produit généralement autour de 260 °C [Kumar11]. Le pic exothermique observé avant celui correspondant à la fusion de l'aluminium (~660 °C) peut être attribué à la formation d'alumine γ cristallisée soit à partir des hydroxydes d'aluminium présents dans le mélange soit à partir de la couche amorphe localisée à la surface des particules d'aluminium.

2.3.Comportement au frittage des mélanges obtenus par voies sèche et humide

7 g de mélanges pulvérulents ont été frittés dans une matrice de diamètre intérieur 30 mm, de diamètre extérieur et de hauteur 50 mm. Ces poudres ont été pressées à 70 MPa pendant tout le cycle thermique. La régulation en température est réalisée par visée pyrométrique axiale sur l'entretoise de 10 mm de hauteur placée au-dessus de l'échantillon (voir pyromètre ch1 § 2.4.).

Le cycle thermique se compose d'une montée en température à puissance constante de 45 % jusqu'à 750 °C (soit une rampe d'environ 200 °C/min au départ du cycle) et d'une rampe de 50 °C/min entre 750 et 1600 °C. Cette montée en puissance constante permet un gain de temps en début de cycle, ensuite la résistivité baisse avec la température et ainsi la rampe devient plus lente (environ 50 °C/min) aux alentours de la température de fusion de l'aluminium. Une fois la température de 750 °C atteinte, la rampe est fixée pour permettre, comme dans le cas d'une dilatométrie classique, de faciliter l'observation du retrait de la poudre dans le domaine de température correspondant au début de frittage qui se situe autour de 800 °C dans le cas de la poudre d'alumine Baikowski. Une fois la température de 1600 °C atteinte, le refroidissement s'opère en suivant l'inertie du four (four coupé après l'arrêt du courant).

^[1] : www.ecama.org

2.3.1. Frittage des mélanges à base d'alumine Materion

La figure 17 représente le déplacement des pistons lors du cycle de frittage des mélanges à base d'alumine Materion, qu'ils soient obtenus par voie sèche ou humide, ainsi que d'un échantillon contenant 100 % d'alumine Materion.

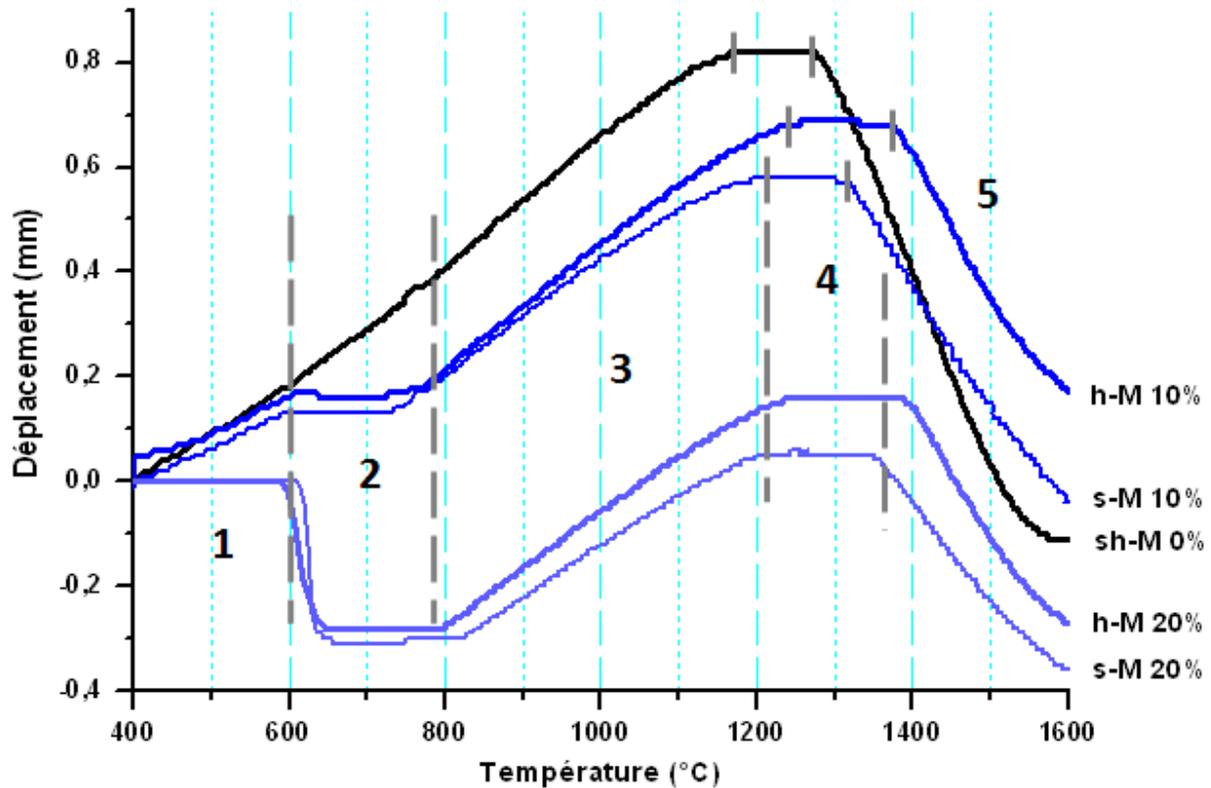


Figure 17 : Courbes de retrait des différents mélanges préparés à base d'alumine Materion

Les courbes de retrait pour tous les échantillons exceptée la courbe de référence peuvent être divisées en 5 parties :

(1) Entre 400 et 600 °C, la dilatation du système pour l'alumine seule et pour les mélanges contenant 10 % d'aluminium est observée. Par contre, cette dilatation est compensée dans le cas des mélanges contenant 20 % d'aluminium par le fluage de l'aluminium (généralisé essentiellement par les dislocations) qui est habituellement observé (voir carte d'Ashby sur un aluminium de 10 μm) à partir de 260°C (0,4 Tf) lorsque qu'une contrainte de 70 MPa est appliquée. [Frost82].

(2) Entre 600 et 800 °C, la fusion de l'aluminium compense la dilatation du système pour les mélanges à 10 %, alors qu'elle conduit à un retrait de 0,5 à 0,6 mm (par rapport à la courbe de

référence s-M 0 %) pour les mélanges avec 20 % d'aluminium suite à un réarrangement des grains d'alumine.

(3) Entre 800 et 1200 °C, le réarrangement des grains d'alumine est terminé. Le système se dilate à nouveau.

(4) Entre 1200 et 1400°C, il y a compensation de la dilatation du système par le frittage des poudres d'alumine. Il semble par ailleurs, que la température du début de frittage soit, de manière générale, décalée par rapport à la courbe de référence, s-M 0 %, vers des températures plus élevées (tableau 8). De plus, les vitesses de retrait des mélanges semblent toutes identiques et plus faibles que dans le cas de l'alumine pure.

(5) entre 1400°C et 1600°C, le frittage de l'alumine dans les différents mélanges est effectif.

Echantillon	T° de début de frittage (°C)	Ecart avec s-M 0 % (°C)
s-M 0 %	1276	-
s-M 10 %	1324	48
s-M 20 %	1352	76
h-M 10 %	1376	100
h-M 20 %	1389	113

Tableau 8 : Températures de début de frittage des mélanges à base d'alumine Materion comparées à celle de l'alumine seule.

La présence d'aluminium est néfaste au frittage de l'alumine, en retardant la température de début de frittage. Celui-ci ne débute en effet que 48 à 113 °C après le frittage de l'alumine pure. Cet écart dépend de la quantité d'aluminium et de la voie choisie pour réaliser le mélange.

On peut toutefois remarquer que les mélanges "voie sèche" présentent des amplitudes de retrait plus importantes que les mélanges préparés en voie humide. Ceci est confirmé par les températures de début de frittage des mélange "voie sèche" qui sont plus faibles et ce, quelle que soit les quantités d'aluminium ajoutées.

On peut également noter que les écarts de température de début de frittage entre les mélanges à 10 et 20 % sont plus faibles lorsque le mélange est effectué en voie humide (13 °C pour les mélanges "voie humide" contre 28°C pour les mélanges "voie sèche").

2.3.2. Frittage des mélanges à base d'alumine Baikowski

La figure 18 représente le déplacement des pistons lors du cycle de frittage des mélanges à base d'alumine Baikowski, qu'ils soient obtenus par voie sèche ou par voie humide.

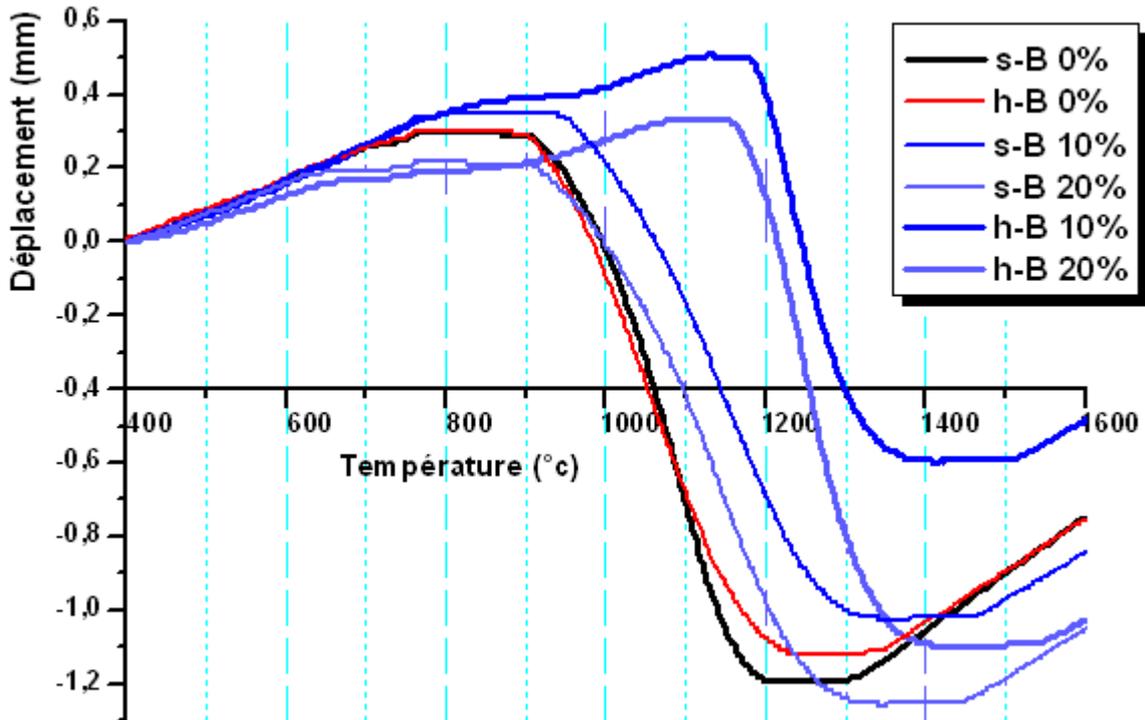


Figure 18 : Courbes de retrait des mélanges à base d'alumine Baikowski

Tout d'abord, il est à noter que la poudre d'alumine Baikowski se fritte à plus faible température en raison de sa granulométrie plus fine. De plus, le frittage est facilité lorsque celle-ci a été préalablement dispersée à l'aide d'acide citrique dans l'eau (h-B 0% comparée à s-B 0%). En effet, une poudre doit être désagglomérée avant l'étape de mise en forme pour faciliter le frittage [Fantozzi11].

Comparé aux mélanges à base de poudre Materion, le fluage et la fusion de l'aluminium ont un impact moins important sur les courbes de retrait. Pour le mélange à 10 % en voie sèche, une dilatation de l'échantillon identique à celle de l'alumine pure est observée. Pour ce même mélange effectué en voie humide, la dilatation est légèrement compensée par la fusion de l'aluminium, le phénomène a lieu entre 800 et 1000 °C. Il est décalé par rapport aux mélanges à base d'alumine Materion. Pour les mélanges à 20 % d'aluminium, un retrait compense l'expansion du système à partir de la température de fusion de l'aluminium, à 650 °C.

De même que pour les mélanges précédents, les mélanges effectués en voie sèche frittent avant les mélanges préparés en voie humide et les écarts entre les températures de début de frittage selon la quantité d'alumine sont également plus faibles pour la voie humide (18 °C contre 33 °C pour la voie sèche). Par contre, les mélanges contenant davantage d'aluminium (20 %) frittent cette fois à plus basse température que ceux en contenant 10 % (tableau 9).

Echantillon	T° de début de frittage (°C)	Ecart avec s-B 0 % (°C)
s-h B 0 %	906-910	-
s-B 10 %	951	45
s-B 20 %	918	12
h-B 10 %	1183	277
h-B 20 %	1165	259

Tableau 9 : Températures de début de frittage pour les mélanges à base d'alumine Baikowski

La différence de comportement au frittage des poudres issues des voies sèches et humides est cette fois plus marquée que dans le cas de l'utilisation de l'alumine Materion. En effet, l'écart de température de début de frittage entre une poudre "voie sèche" et une poudre "voie humide" est de l'ordre de 250 °C alors qu'il n'était que de 100 °C pour l'alumine Materion. Le fait d'avoir cassé les agglomérats présents dans la poudre d'alumine (voir ch1 § 3.2.) grâce à un passage en voie humide a été un facteur décisif pour créer cette différence de comportement. Contrairement aux mélanges à base d'alumine Materion, les cinétiques de retrait sont différentes pour les mélanges s et h. En effet, la vitesse de retrait (correspondant à la pente des courbes figure 18) est plus importante pour les mélanges h-B 10% et h-B 20% (~12 µm/°C) que pour les mélanges sans aluminium s et h-B 0% et avec aluminium "voie sèche" (s-B 10% et s-B 20%). Finalement, cette vitesse de retrait supérieure correspond à un frittage sous plus haute température pour ces mélanges h-B 10% et h-B 20%.

La capillarité et la mouillabilité de l'aluminium sur l'alumine sont influencées par les caractéristiques de l'alumine utilisée. Celles-ci dépendent de la taille de la porosité intergranulaire et, est directement liée à la surface spécifique de la poudre d'alumine. Ainsi, il est attendu, pour une granularité plus fine, donc dans le cas de l'utilisation de la poudre Baikowski, une capillarité plus importante. Finalement, la mouillabilité semble si faible que la capillarité ne joue aucunement son rôle dans le cas présent.

2.3.3. Caractérisation des frittés obtenus

Le tableau 10 présente les densités déterminées par poussée d'Archimède ainsi que les analyses chimiques élémentaires effectuées au MEB-EDX sur les échantillons frittés. A partir des analyses chimiques menées avec la microsonde EDX, il a été possible d'estimer la quantité d'aluminium présente sous forme métallique dans les différents mélanges. A la vue du faible taux d'aluminium présent dans les échantillons, la densité relative a été calculée par rapport à la densité théorique de l'alumine pure. Une analyse de phases par DRX a également été conduite sur deux échantillons (h-M 20% et h-B 20%) pour lesquels une estimation du pourcentage massique d'aluminium a été obtenue via une analyse quantitative avec le logiciel Topas.

Echantillon	Densité relative (%)	%m Al (EDX)	%m Al métallique calculé	%m Al (DRX)
s-M 0 %	98,9	-		-
s-M 10 %	92,5	-		-
s-M 20 %	90,5	-		-
h-M 10 %	90,9	55 ±1	4 ±3	-
h-M 20 %	91,4	55 ±1	4 ±3	1,4 ±1
s-B 0 %	99,7	-		-
s-B 10 %	97,6	54 ±1	3 ±3	-
s-B 20 %	97,1	55 ±1	4 ±3	
h-B 0%	99,6	-		-
h-B 10%	97,0	55 ±1	4 ±3	-
h-B 20%	97,5	55 ±1	4 ±3	3,2 ±1

Tableau 10 : Densités et composition en pourcentage massique d'aluminium pour les différents échantillons frittés

Tout d'abord, le calcul de la densité montre que seuls les frittés avec les poudres d'alumine pures sont denses à 99 %. Les frittés préparés à partir de la poudre d'alumine Baikowski sans aluminium le sont à plus de 99,5 % et ce, quelle que soit la méthode de préparation des mélanges (Tableau 10). Il est intéressant de noter que dans les deux cas, les densités sont équivalentes pour tous les mélanges effectués avec une poudre d'alumine donnée. La densité moyenne d'un mélange à sec ou en voie humide à 10 ou 20 % est de 97 % lorsqu'il est réalisé avec la poudre Baikowski et de 91 % lorsqu'il est réalisé avec la poudre Materion. Ainsi, le frittage de la poudre Baikowski qui

possède une granulométrie plus fine et une meilleure frittabilité est moins affecté en présence d'aluminium que lorsqu'une poudre Materion est utilisée.

Les analyses chimiques élémentaires montrent la présence d'aluminium dans les frittés. Il semble qu'il reste environ 3 à 4 % en masse d'aluminium en fin de frittage à une température de 1600°C. Ainsi, cela impliquerait la fermeture des pores autour de certaines particules d'aluminium limitant ainsi la vaporisation de l'aluminium qui augmente de façon exponentielle à partir de 900 °C [Vargel05]. La courbe de pression de vapeur saturante d'aluminium est tracée à partir de l'équation établie par Vargel et *al.* [Vargel05] :

$$\lg p = a + b T^{-1} \quad (1)$$

Avec p , pression de vapeur saturante (atm)

a , 5,911

b , -16211

T , température (K)

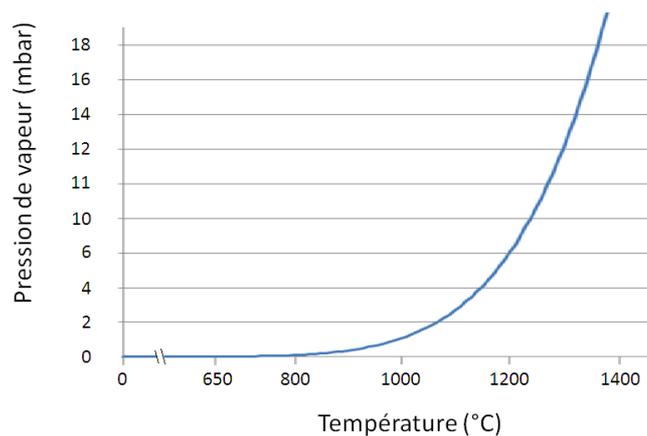
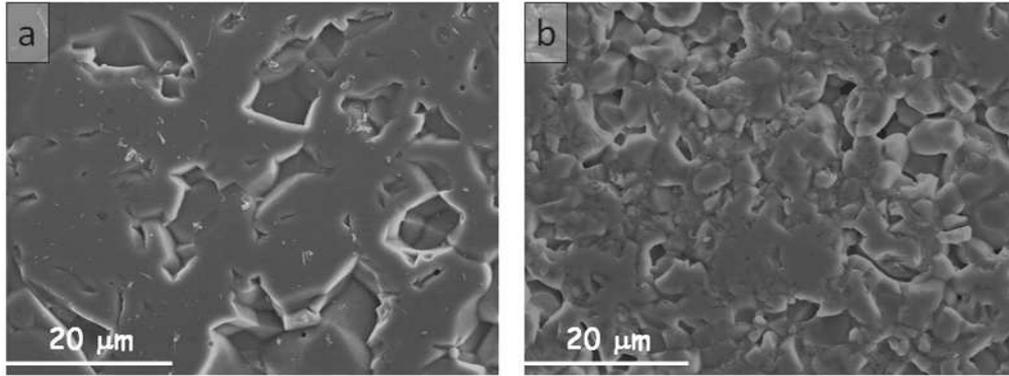


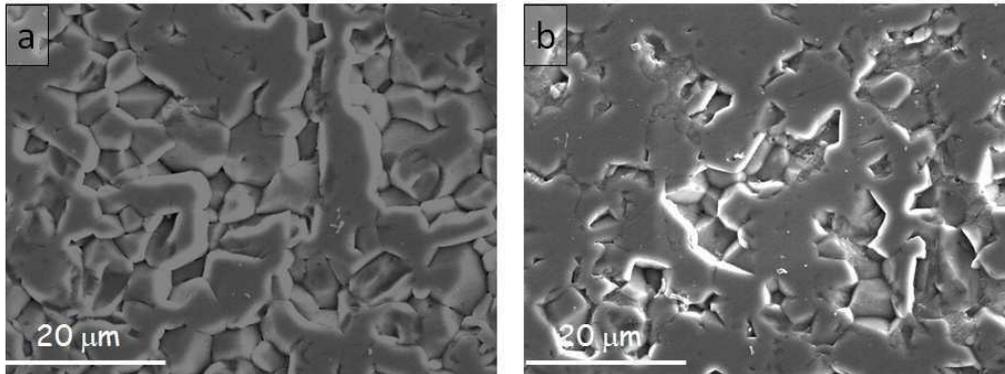
Figure 19 : Evolution de la pression de vapeur saturante de l'aluminium liquide en fonction de la température [Vargel05]

La face supérieure des frittés a été polie et observée au MEB après une métallisation au carbone. Les micrographies MEB des frittés s-M 0%, h-M 10 %, s-B 0 % et h-B 10 % sont représentées respectivement sur les figures 20a et 20b et sur les figures 21a et 21b.



*Figure 20 : Micrographies MEB des frittés s-M 0 % et h-M 10%
préparés à partir de la poudre Materion*

Les micrographies MEB conduites sur les frittés préparés à partir de la poudre d'alumine Materion montrent deux microstructures très différentes. Les grains d'alumine Materion grossissent davantage lorsqu'ils ne sont pas en présence d'aluminium. Ainsi, l'aluminium semble d'une part, limiter le grossissement des grains d'alumine et, d'autre part, retarder l'étape de densification. En première approximation, l'aluminium pourrait agir comme un retardateur au frittage de l'alumine.



*Figure 21 : Micrographies MEB des frittés s-B 0 % et h-B 10%
préparés à partir de la poudre Baikowski*

En revanche, cet effet semble bien moins marqué lorsque les mélanges sont réalisés avec une poudre d'alumine Baikowski. En effet, comme le montre la figure 21 l'écart entre les deux microstructures avec (h-B 10%) ou sans aluminium (s-B 0%) est beaucoup plus faible. En effet, l'écart au niveau des états de densification est beaucoup moins important 99,7 % (s-B 0%) et 97,6 % (h-B 10%) en utilisant la poudre Baikowski que lorsqu'une poudre d'alumine Materion est mise en œuvre : 98,1 % (s-M 0%) et 90,9 % (h-M 10%).

En conclusion, le rôle de l'aluminium qui semble retarder le grossissement des grains et l'étape de densification de l'alumine est différent en fonction de la nature de l'alumine utilisée.

Ainsi, pour aller plus loin dans la compréhension du rôle de l'aluminium sur le frittage des alumines Materion et Baikowski, des essais interrompus aux températures "clés" ont été réalisés. Deux cycles ont été conduits jusqu'aux températures caractéristiques : 800 et 1300 °C pour le mélange h-M 20% et 800 et 1150 °C pour le mélange h-B 20%. Ces échantillons seront nommés respectivement par la suite M800, M1300 et B800, B1150. Le tableau 11 présente les densités déterminées par poussée d'Archimède, ainsi que les analyses chimiques élémentaires (EDX) effectuées sur ces échantillons.

Echantillon	Densité relative (%)	%m Al (EDX)	%m Al métallique(calcul)
M800	83,3	59 ±1	14 ±3
M1300	87,8	57 ±1	8 ±3
B800	82,6	54 ±1	3 ±3
B1150	90,2	53 ±1	1 ±3

Tableau 11 : Densité et composition totale en aluminium déterminée par EDX et estimation de la quantité d'aluminium métallique pour les échantillons obtenus lors d'essais interrompus

Les résultats présentés dans le tableau 11 pour les échantillons B800, B1150, M800 et M1300 montrent clairement une forte diminution de la quantité d'aluminium dès le début du frittage de la céramique vers 800 °C. Même si ces résultats devront être confirmés par la mise en œuvre de moyens d'analyses complémentaires, il semble que les frittés préparés à partir d'un mélange contenant 20 % d'aluminium en voie humide avec la poudre Baikowski aient perdu la quantité d'aluminium ajoutée dès 800 °C. Alors que pour le même mélange contenant 20 % en masse d'aluminium préparé à partir de la poudre d'alumine Materion, la perte d'aluminium est progressive car la quantité d'aluminium contenue dans le mélange est évaluée à 14 % à 800 °C et à 8 % à 1300°C. Ce phénomène pourrait expliquer le retard de frittage des mélanges humides à base d'alumine Materion. Il semble que la fusion mais surtout l'évaporation de l'aluminium soit le facteur limitant, même si aucune variation de la pression de gaz totale au sein de l'enceinte SPS n'a pu être détectée. En revanche, le dépôt blanc constitué de cristaux d'alumine (observés au MEB) présent sur les

spacers en fin de cycle, confirme une évaporation de l'aluminium et une condensation d'oxydes d'aluminium sur les parties froides de l'enceinte. En effet, cette soudaine perte de masse sous forme de vapeur d'aluminium se combinant avec l'oxygène présent dans un vide moyen peut être néfaste au frittage. En effet, un changement d'atmosphère fait varier les équilibres solide/gaz et liquide/gaz. Nivot montre que le frittage d'une alumine fine est retardé sous pression d'azote par rapport à un frittage conduit sous pression atmosphérique [Nivot04]. De plus, la poudre Baikowski qui possède la granulométrie la plus fine, inférieure à la centaine de microns possède donc la plus grande surface d'échange et, par voie de conséquence, la plus grande réactivité. Dans ce cas, le frittage est gouverné par la diffusion des espèces limitantes Al^{3+} aux joints de grains [Fantozzi09].

La figure 22 représente les micrographies MEB des échantillons M800 (22a) et M1300 (22b) réalisées sur des fractures dans l'épaisseur des échantillons.

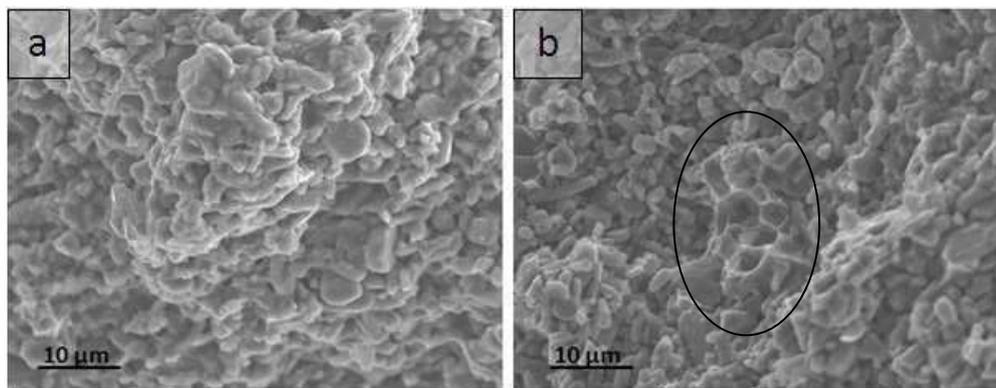


Figure 22 : Observations MEB des frittés M800 (a) et M1300 (b)

Il est difficile de distinguer les particules d'aluminium dans le cas des mélanges avec la poudre d'alumine Materion, car dans ce cas, l'alumine et l'aluminium ont des granularités voisines. La partie encerclée dans la figure 22b montre une particule d'aluminium ayant fondu. Suite à l'apparition de cette phase liquide, un réarrangement des particules d'alumine a bien eu lieu. Ce réarrangement semble être cohérent avec l'apparition d'un retrait lors de la fusion de l'aluminium dans le cas des mélanges préparés à partir de la poudre Materion.

Parallèlement, une étude similaire a été conduite sur les frittés préparés à partir de la poudre Baikowski. Les micrographies MEB réalisées sur des fractures dans l'épaisseur des échantillons sont présentées sur les figures 23a (B800) et 23b (B1150).

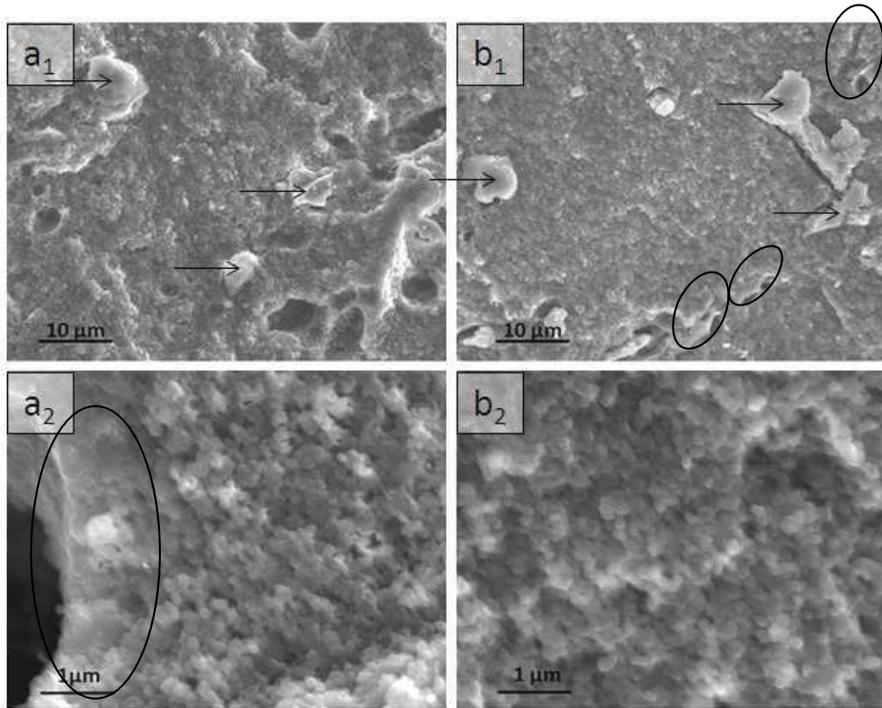


Figure 23 : Observations MEB des frittés B800 (a) et B1150 (b) à faible (1) et fort grossissements (2)

La figure 23a₁ souligne l'absence de mouillabilité de l'alumine, ce qui explique le fait que le réarrangement est très faible en début de cycle lors de la fusion de l'aluminium. De plus, certaines particules d'aluminium sont toujours présentes (flèches sur les figures 22a₁ et b₁) dans l'échantillon. Cependant, d'autres ont laissé place à des porosités dont la taille est proche de celle des particules d'aluminium avant leur évaporation. Il semble sur la figure 23a que la périphérie des porosités soit davantage densifiée (partie encerclée). Sur la figure 23b₁, représentant ce même échantillon à une température plus élevée, certaines des porosités laissées par les particules d'aluminium ont été refermées (entourées sur la figure 23b₁). Un grand nombre de particules d'aluminium est toujours visible juste avant le début du frittage à 1150 °C. Il semble donc que le début de frittage puisse renfermer des particules d'aluminium dans des pores, et ainsi empêcher l'évaporation de ces dernières. Ceci pourrait expliquer le fait qu'une faible quantité, 3 à 4 % en masse d'aluminium ait été piégée à l'intérieur du fritté final.

La figure 24 représente une micrographie MET de l'échantillon B1150 réalisée en découpant de fines lamelles au centre de l'échantillon.

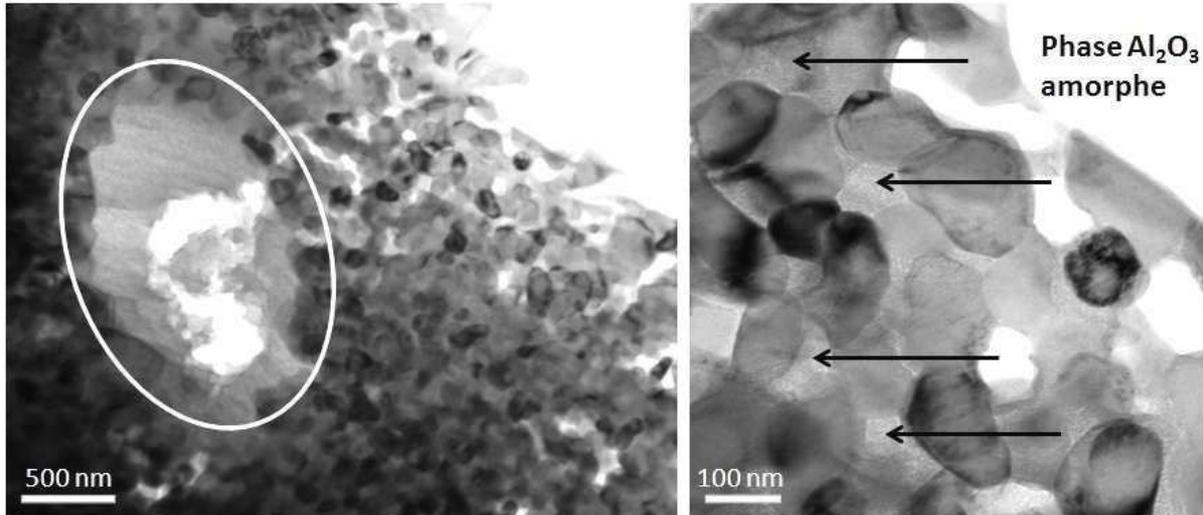


Figure 24 : Observations MET de l'échantillon B1150 à faible (a) et fort grossissement (b)

La partie encerclée sur la figure 24a laisse apparaître une grande cavité remplie par de l'aluminium comme cela a déjà été observé en micrographie MEB. La photographie de la figure 24b prise à un plus fort grandissement, à quelques microns de cette cavité, montre des grains d'alumine au début de leur frittage avec des tailles d'environ 100 nm correspondant à la taille des cristallites de la poudre de départ. Il est possible de constater qu'entre les grains une phase amorphe d'alumine (représentée par des flèches, Figure 24b) remplit les espaces vides. Cette phase amorphe provient de l'oxydation, pendant la préparation de l'échantillon pour l'observation MET, de la phase métallique d'aluminium présente. En effet, il est impossible qu'une phase d'alumine amorphe puisse se déposer à une température de 1150 °C. A cette température, il serait plus vraisemblable de trouver une alumine cristallisée comme le prévoit Ruberto dans le cas des dépôts physique ou chimique (Figure 25) [Ruberto01].

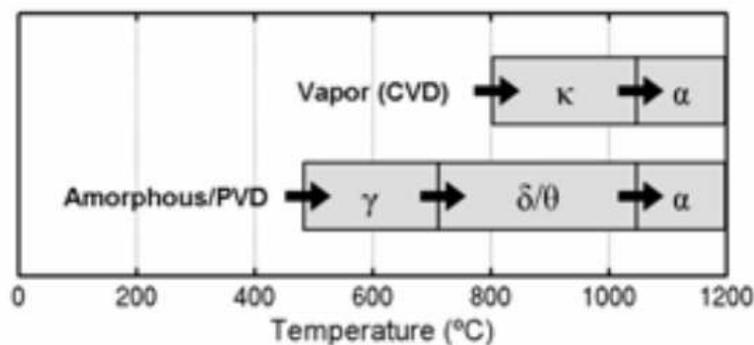


Figure 25 : Changement de phase d'un dépôt d'alumine élaborée par dépôt en phase vapeur par voie chimique (CVD) ou physique (PVD) en fonction de la température [Ruberto01]

Ainsi, de l'aluminium se vaporiserait lors de la montée en température et une partie serait piégée dans les porosités entre les grains d'alumine.

De plus, l'enceinte est sous vide constant de 0,02 mbar ce qui accélère la vaporisation de l'aluminium. Ainsi, pendant le frittage, l'évaporation de l'aluminium est responsable d'une augmentation de la pression partielle d'aluminium entre les grains d'alumine, empêchant le frittage. Lorsque la température de 1150 °C est atteinte, le début de frittage ferme les réservoirs d'aluminium (Figure 24a) et, c'est avec la diminution de la pression partielle d'aluminium que le frittage peut s'accélérer.

2.4. Conclusion

Finalement, après avoir démontré expérimentalement la possibilité de créer un fort gradient de température (de plus de 650°C) dans une matrice, il n'a pas été possible d'obtenir une température de frittage d'un mélange aluminium/alumine inférieure à celle de l'alumine pure. Il est intéressant de constater que c'est lors du mélange avec l'alumine de faible granularité que ces phénomènes sont exacerbés, faisant penser à un phénomène surfacique. L'évaporation de l'aluminium est un frein au frittage, cela signifie que l'élaboration d'un gradient de fonction alumine/alumine par cette voie est plus délicate car elle impose de déterminer étape par étape les mécanismes de grossissement des grains et de densification de l'alumine en présence d'aluminium qui en fonction de la température passe d'un état solide à un état liquide (~660°C) avant l'établissement d'un équilibre liquide/gaz qui peut débuter dès 900°C puisque la pression de vapeur saturante de l'aluminium évolue de manière exponentielle à partir de cette température.

Cependant, ces matériaux, dont le cycle de frittage n'a pas été optimisé, peuvent être intéressants et intégrés à d'autres systèmes. En effet, ces composites à matrice alumine renferment une quantité élevée d'aluminium (3 à 4 % en masse) avec des densités relativement élevées 91 % pour les mélanges avec la poudre Materion et 97 % pour les mélanges avec la poudre Baikowski. De plus, la présence d'aluminium semble pouvoir autoriser le contrôle de la microstructure en termes de taille des grains d'alumine par exemple.

Conclusions et perspectives

La technologie SPS (Spark Plasma Sintering) suscite un réel engouement de la part de la communauté scientifique internationale. En effet, la technique de frittage SPS permet la fabrication, à partir de poudres, de matériaux céramiques ou métalliques présentant une microstructure et un taux de densification contrôlés. Ces matériaux tels que les matériaux nanostructurés possèdent des caractéristiques mécaniques souvent améliorées. De plus, il a été montré, que cette technologie pouvait être capable d'assembler et de co-fritter des matériaux jusque là difficilement combinables par des techniques traditionnelles de la métallurgie, permettant ainsi, l'élaboration de nouveaux concepts. Le besoin de matériaux plus performants dans le domaine de la protection balistique a permis d'évaluer les possibilités offertes par la technique SPS à produire des pièces de hautes performances pour répondre au mieux aux applications balistiques. Pour ce faire, deux voies d'élaboration de composés céramique/métal (i.e. concept de bi-matériaux ou de matériaux à gradient) que sont l'assemblage et le co-frittage ont été évaluées sur des matériaux classiquement utilisés pour ce genre d'application, l'alumine, une céramique dure permettant de casser le noyau du projectile et l'aluminium, couche de soutien privilégiée pour sa légèreté, qui permet d'absorber par déformation plastique l'énergie des débris restants.

La première voie étudiée a été celle de l'assemblage d'une alumine dense avec de l'aluminium. Pour l'application visée (fabrication de nodules en alumine de 19 mm de hauteur), il s'agissait de remplacer une épaisseur (~ 4mm) d'alumine par de l'aluminium. Pour cette solution dite "d'assemblage", deux solutions ont pu être testées soit en associant deux massifs soit en frittant une poudre d'aluminium sur une céramique préalablement frittée. Toutefois, cette étude de l'assemblage a très vite été orientée vers un assemblage passant par le frittage d'une poudre d'aluminium sur un plot d'alumine préalablement fritté par SPS qui présente une densité supérieure à 99 % et une microstructure fine (taille des grains voisine de 2 μm). En effet, lors de l'assemblage d'une pièce massive d'alliage d'aluminium (duralumin) sur une céramique d'alumine massive, la couche d'oxydation déjà présente à la surface du métal apparaît comme un frein à l'établissement de la liaison $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Ceci s'est traduit par une rupture du bi-matériau au niveau de l'interface. Ainsi, il a été envisagé de privilégier le frittage d'une poudre d'aluminium pur sur un plot de céramique dense préalablement fritté. D'ailleurs, des résultats très encourageants ont pu être obtenus puisqu'une

liaison entre l'alumine et l'aluminium présentant une bonne cohésion a été formée, provoquant même des fissurations dans l'alumine à l'interface en raison des contraintes induites par la différence de retrait au refroidissement entre l'aluminium et l'alumine. Cependant, dans le cas d'une liaison réalisée dans les meilleures conditions, ces fissurations ne sont plus décelables dans le cas d'un essai mécanique statique comme l'essai de traction indirect (Essai brésilien). Finalement, les essais balistiques sur cibles réelles ont mis en évidence une aptitude des liaisons alumine/aluminium à rester liées après l'impact, indiquant l'intérêt de poursuivre dans cette voie pour améliorer la liaison céramique/métal. Cependant, les résultats bruts de pénétration laissent transparaître que le concept choisi (15 mm d'alumine pour 4 mm d'aluminium) est à optimiser. En effet, il semble qu'une hauteur de 15 mm de céramique soit insuffisante pour casser le noyau du projectile.

Ainsi, pour cette voie d'assemblage deux axes d'amélioration pourront être envisagés. En premier lieu, la liaison céramique/métal pourrait évoluer vers la présence d'un intercalaire de liaison, possédant une affinité chimique avec les matériaux à lier et un coefficient de dilatation réduit afin d'éviter la fissuration des céramiques. Deuxièmement, dans le but de montrer l'intérêt d'un backing d'aluminium lié à la céramique, des céramiques standard de SPS d'une hauteur h19 mm pourront être testées. De plus, ce concept doit également passer par une étape de simulation pour déterminer le meilleur ratio alumine/aluminium à préconiser.

La deuxième voie envisagée a consisté à étudier la possibilité de fritter en une seule étape les poudres d'aluminium avec celles d'alumine bien que ces dernières présentent des points de fusion très différents.

La première étape a été de considérer les spécificités de la technologie SPS qui tendent usuellement à générer des gradients thermiques au sein de l'échantillon lorsque l'environnement de l'échantillon n'est pas optimisé. En effet, selon la nature des échantillons à fritter, des gradients thermiques axiaux et/ou radiaux sont souvent générés lors de la mise en chauffe de l'ensemble échantillon/matrice. Ainsi, pour réaliser le co-frittage alumine/aluminium, une matrice capable de induire un gradient de température de près de 600 °C (correspondant à la différence des températures de frittage de l'alumine et celle de fusion de l'aluminium) a été conçue. Les résultats de cette étude présentent des configurations dans lesquelles il a été possible de mesurer de tels écarts.

De plus, ce travail montre clairement la nécessité de développer des outils de simulation en utilisant les données expérimentales acquises. Et inversement, ces futures simulations auront besoin

de confirmations expérimentales qui nécessitent la mise en œuvre d'expériences dédiées et d'instrumenter la machine SPS.

La deuxième étape consistant à trouver les températures idéales de frittage pour un gradient de composition d'alumine et d'aluminium s'est heurtée d'une part, à la mauvaise mouillabilité de l'aluminium sur l'alumine et, d'autre part, à un effet contraire à celui attendu, c'est à dire, à une augmentation de la température de frittage de l'alumine en présence d'aluminium.

Ainsi, l'utilisation sous cette forme de l'aluminium permet un contrôle sur le frittage (microstructure, densification), mais ne permet pas d'abaisser la température de frittage de l'alumine. Néanmoins, un matériau à gradient de fonction avec un maximum de 4 % en masse d'aluminium peut d'ors et déjà être élaboré par la technologie SPS. De plus, d'autres associations de matériaux testés, comme sur le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, ont donné des résultats encourageants pour l'élaboration d'un MGF continu.

Ces premiers résultats tout à fait originaux pour le système alumine/aluminium serviront de base aux prochains travaux engagés sur le sujet.

Bibliographie

- [Akashi94] : Akashi T, Tokita M, Kawahara M et Matsui S, 1994, JP patent No. JP6287076
- [Akelsen92]: Review Diffusion bonding of ceramics, Journal of materials science 27, 1992, 569-579
- [Angerer04]: Angerer P, Yu L. G, Khor K. L, Krumpel G, Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured and submicron titanium oxide powder, materials Science and Engineering, A381, 16 (2004)
- [Anselmi-Tamburini05]: Anselmi-Tamburini U, Gennarib S, Garaya J.E, Munir Z.A, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions, Materials Science and Engineering A394 (2005)139–148
- [Badmos01]: Badmos A. Y, Ivey D. G, Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications, journal of materials science, 36 (2001) 4995-5005
- [Ben-Dor05]: Ben-Dor G, Dubinsky A, Elperin T, Optimization of two-component composite armor against ballistic impact, Composite Structures 69 (2005) 89–94
- [Bernache05]: Bernache-Assollant D, Bonnet J-P, Frittage : aspects physico-chimiques -Partie 2 : frittage en phase liquide, Techniques de l'ingénieur af6621 (2005)
- [Bertolino01]: Bertolino N, J. Garay J, Anselmi-Tamburini U, Munir Z. A, Electromigration effects in Al-Au multilayers, Scripta Materialia, 44 (2001) 737
- [CarboneLorraine05]: Carbone Lorraine, Fiche technique graphite grade 2333 (2005)
- [Carnahan58]: Carnahan R. D, Johnston T.L, Li C. H, Some Observations on the Wetting of Al₂O₃, by Aluminum, Journal of the American Ceramic Society, 41 [9] (1958) 343–347
- [Cazajus07]: Cazajus V, Approches numérique et expérimentale de la liaison céramique métal réalisée par brasage en vue de la création d'un outil d'aide à la conception, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007)
- [Champion69]: Champion J. A, Keene B. J, Sillwood J. M, Wetting of aluminium oxide by molten aluminium and other metals, Journal of Materials Science, 4 [1] 39-49
- [Chang11]: Chang H, Binner J, Higginson R, Myers P, Webb P, King G, Preparation and characterisation of ceramic-faced metal-ceramic interpenetrating composites for impact implications, Journal of Material Sciences, 46 (2011) 5237-5244

- [Charles97]: Charles E, Anderson J. R, Royal-Timmons S. A, Ballistic performance of confined 99,5% Al₂O₃ ceramic tiles, *International Journal of Impact Engineering*, 19 [8] (1997) 703-713
- [Chen00]: Chen C. M, Chen S. W, Electromigration Effect Upon the Zn/Ni and Bi/Ni Interfacial Reactions, *Journal of Electronic Materials*, 29 [10] (2000) 1222-1228
- [Chen05]: Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay J. E, Groza J. R, Munir Z.A, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity, *Materials Science and Engineering*, A394 (2005) 132–138
- [Chermant89]: Chermant J.L, *Les céramiques thermomécaniques*, Presses du CNRS (1989) Paris
- [Chin99]: Chin E. S. C, Army focused research team on functionally graded armor composites, *Materials Science and Engineering*, A 259 (1999) 155-161
- [Chlique11]: Chlique C, Delaizir G, Merdrignac-Conanec O, Roucau C, Dollé M, Rozier P, Bouquet V, Zhang X. H, A comparative study of ZnS powders sintering by Hot Uniaxial Pressing (HUP) and Spark Plasma Sintering (SPS), *Optical Materials*, 33 (2011) 706-712
- [code11]: Code de la défense Version consolidée au 1 décembre 2011, partie législative, partie 1, livre 1, article L1111-1, <http://www.legifrance.gouv.fr>
- [Colback66]: Colback PSB. An analysis of brittle fracture initiation and propagation in the Brazilian test. In: *Proceedings of the First Congress of the International Society of Rock Mechanics*, Lisbon, 1966, 385-91.
- [Clougherty74]: Clougherty E., Graded Impact Resistant Structure of Titanium Diboride in Titanium, U. S. Patent 3-802-850 (1974)
- [Colin91]: Colin C, *Liaisons céramique-métal à l'état solide par pressage uniaxial et par pressage isostatique*, Ecole Normale Supérieure des Mines de Paris, Paris, Thèse de doctorat (1991)
- [Czech10]: Czech E. et Troczynski T., Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water, *International journal of hydrogen energy*, 35 [3] (2010) 1029-1037
- [Daigleish94]: Daigleish B.J, Saiz E, Tomsia A.P, Cannon R.M and Ritchie R.O, Interface formation and strength in ceramic-metal systems, *Scripta Met. Mat* 31 (1994) 1109–1114
- [Das04]: Das S, Tiwari A. N, Kulkarni A. R, Thermo-compression bonding of alumina ceramics to metal, *Journal of Materials Sciences* 39 (2004) 3345-3355
- [Derby86]: Derby B, The influence of the surface roughness on interface formation in metal/ceramic bonding, in Pask A. G, Evans A. G, *Ceramic Microstructures*, Plenum Press, New York (1986) 319-28

- [Dirras11]: Dirras G, Gubicza J, Tingaud D, Billard S, Microstructure of Al–Al₂O₃ nanocomposite formed by *in situ* phase transformation during Al nanopowder consolidation, *Materials Chemistry and Physics* 129 [3] (2011) 846-852
- [Donald65]: McDonald J. E, Eberhart J. G, Adhesion in Aluminum Oxide-Metal Systems, *Transactions of the Metallurgical Society of aime*, 233 (1965) 512
- [Dupré1869]: Dupré A, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier Villars, Paris, (1869) 369
- [Dundurs69]: Dundur J, Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading, *Journal Applied Mechanics* 36 (1969) 650-652
- [Eremenko70]: Eremenko, V. N, Naidych I. V, Lavrinenko, I. A, *Liquid-phase Sintering*, Consultants Bureau, New York (1970)
- [Ernst95]: Ernst F, Reports : A review journal Metal-oxide interfaces, *Material Sciences and Engineering R14* (1995) 97-156
- [Estournes06]: Estournes C, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, *Techniques de l'ingénieur, Innovations [IN 56-1]* (2006)
- [Fairhurst64]: Fairhurst C, On the validity of the 'Brazilian' test for brittle materials, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 1 [4] (1964) 535–46.
- [Fantozzi09]: Fantozzi G, Le Gallet S, Nièpce J.C, *Sciences & Technologie Céramiques*, EDP Sciences, courtaboeuf, France, p183, p176
- [Flinders05]: Flinders M, Ray D, Anderson A, Cutler R. A, High-Toughness Silicon Carbide as Armor, *Journal of American Ceramic Society*, 88 [8] (2005) 2217-2226
- [Florence69]: Florence A. L, *Interaction of Projectiles and Composite Armor, Part 2*, AMMRC-CR-69-15 (1969) MenloPark, California
- [Frei07]: Frei J. M, Anselmi-Tamburini U, Munir Z. A, Current effects on neck growth in the sintering of copper spheres to copper plates by the pulsed electric current method, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 114914
- [Furlong94]: Furlong, J. R, Westbury C. F, Phillips E. A, A method for predicting the reflection and refraction of spherical waves across a planar interface, *Journal of Applied Physics*, 76 [1] (1994) 25-32
- [Frost]: Frost H. J, Ashby M. F, *Deformation-mechanism maps*, Pergamon, Oxford (1982)

- [Gao00]: Gao L, Hong J. S, Miyamoto H, Torre S. D. D. L, Bending strength and microstructure of Al_2O_3 ceramics densified by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 [12] (2000) 2149-2152
- [Garay03]: Garay J. E, Anselmi-Tamburini U, Munir Z. A, Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects, *Acta Materialia*, 51 [15] (2003) 4487-4495
- [Gasik95]: Gasik M, Principles of Functionally Gradient Materials and their Processing by Powder Metallurgy, *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology Series 226* (1995)
- [German85] : German R. M, *Liquid Phase Sintering*, New York, Plenum Press (1985)
- [German09]: German R. M, Suri P, Park S. J, Review: liquid phase sintering, *Journal of material Sciences* 44 (2009) 1-39
- [Gonçalves10]: Gonçalves D. P, De Melo F. C. L, Klein A. N, Al-Qureshi H. A, Analysis and investigation of ballistic impact on ceramic/metal composite armour, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 44 (2004) 307–316
- [Gooch01]: Gooch W. A, Burkins M. S, Development and Ballistic Testing of a Functionally Gradient Ceramic/Metal Applique, Meeting on "Cost Effective Application of Titanium Alloys in Military Platforms", Loen, Norway (2001)
- [Gosh09]: Ghosh S, Chokshi A. H, Lee P, Raj R, A Huge Effect of Weak dc Electrical Fields on Grain Growth in Zirconia, *Journal of American Ceramic Society*, 92 [8] (2009) 1856–1859
- [Goumiri82]: Goumiri L, Joud J. C, Auger electron spectroscopy study of aluminium-tin liquid system, *Acta Metallurgica*, 30 [7] (1982) 1397-1405
- [Hattali09] : Hattali L, Caractérisation et modélisation thermo-mécaniques des assemblages métal-céramique élaborés par thermocompression, thèse, Ecole Centrales de Lyon (2009)
- [Hattali10]: Hattali M. L, Valette S, Ropital F, Mesrati N, D.Tréheux, Calculation and experimental determinations of the residual stress distribution in alumina/Ni/alumina and alumina/Ni/nickel alloy systems, *Journal Material Sciences*, 45 (2010) 4133-4140
- [Haussonne05]: Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration, Jean-Marie Haussonne J-M, Carry C, Bowen P, Barton J, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2005)
- [Hazell08]: Hazell J. P, Roberson J. C, Moutinho M, The design of mosaic armour : The influence of tile size on ballistic performance, *Materials and Design*, 29 (2008) 1497-1503

- [Hetherington91]: Hetherington J. G, Rajagopalan B. P, An investigation in to the energy absorbed during ballistic perforation of composite armors, *International Journal of Impact Engineering*, 11 [1] (1991) 33-40
- [Hidber96]: Hidber P. C, Graule T. J, Gauckler L. J, Citric acid : a dispersant for aqueous alumina suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*, 79 [7] (1996) 1857-1867
- [Hidber97]: Hidber P. C., Graule T. J. et Gauckler L. J., Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*, 17 [2-3] (1997) 239-249
- [Hulbert08]: Hulbert D. M, Jiang D, Anselmi-Tamburini U, Unuvar C, Mukherjee A. K, Experiments and modeling of spark plasma sintered, functionally Graded boron carbide–aluminum composites, *Materials Science and Engineering*, A488 (2008) 333-338
- [Humenik56]: Humenik M, Parikh NM, Cermets: I, Fundamental Concepts Related to Micro-structure and Physical Properties of Cermet Systems, *Journal American Ceramic Society*, 39 [2] (1956) 60-63
- [Hungtinton75]: Hungtinton H. B, Burton J. J, *Diffusion in Solids*, Nowick A.S, Academic Press New York (1975)
- [Inoue66]: Inoue A, Electric-discharge sintering, U.S. Patent 3-241-956 (1966)
- [Kadiri04]: Kadiri M. S, Compression de poudres pharmaceutiques et interaction avec l’outillage, Analyse expérimentale et modélisation numérique, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2004)
- [Kamst99]: Kamst G.F, Vasseur J, Bonazzi C, Bimbenet J.J, A new method for the mesurement of the tensile strength of rice grains by using the diametral compression test, *Journal of Food Engineering*, 40 (1999) 227-232
- [Kato68]: Kato M, Influence of chelating agent (citric acid) and F^- on corrosion of Al, *Corrosion Science*, 8 [6] (1968) 423-431
- [Koizumi97]: Koizumi M, FGM activities in Japan, *Composites Part B*, 28 (1997) 1-4
- [Krell98]: Krell A, A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics, *Materials Science and Engineering A*, 245 [2] (1998) 277-284
- [Kumar11]: Kumar B. V. M, Eom J. H, Kim Y. W, ONG I. H, Kim H. D, Effect of aluminum hydroxide content on porosity and strength of porous mullite-bonded silicon carbide ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119 [5] (2011) 367-370

- [Kuzic01]: Kruzic J.J, Interfacial and Near Interfacial Crack Growth Phenomenain Metal Bonded Alumina, Phd thesis, University of California Berkeley (2001)
- [Lahmani06]: Lahmani M, Bréchnignac C, Houdy P, les nanosciences, 2. Nanomatériaux et nanochimie, edition Belin (2006)
- [Landolt03]: Landolt D, Thermodynamique des réactions de corrosion in Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Presse polytechniques et universitaires romandes, Alden Presse 14 (2003)
- [Laurent88]: Laurent V, Chatain D, Chatillon C, Eustathopoulos N, Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273K, Acta. Metallurgica, 36 (1988) 1797-1803
- [Lavrov02] Lavrov A, Vervoort A, Theoretical treatment of tangential loading effects on the Brazilian test stress distribution, International journal of rock mechanics & mining sciences 39 (2002) 275-283
- [Lawn84]: Lawn B. R, Fuller E. R, Measurement of Thin-Layer Surface Stresses by Indentation Fracture, Journal of Materials Science, 19 (1984) 4061
- [Le Bail88]: Le Bail A, Duroy H, Fourquet J.L, Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-Ray Powder diffraction, Materials Research Bulletin 23 [3] (1988) 447
- [Lee01]: Lee M, Yoob Y. H, Analysis of ceramic/metal armour systems, International Journal of Impact Engineering 25 (2001) 819-829
- [Le Gallet10]: Le Gallet S, Campayo L, Courtois E, Hoffmann S, Grin Y, Bernard F, Bart F, Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite, Journal of Nuclear Material, 400 [3] (2010) 251-256
- [Le Gröer92]: Le Gröer J. L, Avril J, mesures mécaniques et dimensionnel, Techniques de l'ingénieur, Extensométrie [R1850] (1984)
- [Leiris57] Leiris H. de, Salet G, Frappier E, Kalbfleisch J, Bonvalet C, Darnault G, Résistance des matériaux expérimentale, Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique (1957)
- [Lenel55]: Lenel V. F, Resistance sintering under pressure, AIME Transactions, 230 (1955) 158
- [Levi03]: Levi G, Kaplan W. D, Aluminium-alumina interface morphology and thermodynamics from dewetting experiments, Acta Materialia, 51 (2003) 2793-2802
- [Liang90]: Liang K. M., Orange G., Fantozzi G., Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramics, Journal of Materials Sciences, 25 [1] (1990) 207-214
- [Lide91]: Lide R. D, Handbook of Chemistry and Physics 72nd Edition , CRC press (1991)

- [Locci10]: Locci A. M, Cincotti A, Todde S, Orr R, Cao G, A methodology to investigate the intrinsic effect of the pulse delectric current during the spark plasma sintering of electrically conductive powders, *Sciences and Technology of Advanced Materials*, 11 (2010) 045005
- [Lopez-Puente05]: Lopez-Puente J, Arias A, Zaera R, Navarro C, The effect of the thickness of the adhesive layer on the ballistic limit of ceramic/metal armours. An experimental and numerical study, *International Journal of Impact Engineering*, 32 (2005) 321-336
- [Lourdin91]: Lourdin P, Les Liaisons Al₂O₃/Ni à l'état Solide Elaboration: Etat des Contraintes, Thermiques Comportement Mécanique, Thèse, Ecole Centrale de Lyon (1992)
- [Makino97]: Makino Y, *New Ceramics*, 10 (1997) 39 (in Japanese)
- [Mankour07]: Mankour A, Bachir Bouiadjra B, Derras M, Etude du comportement en rupture interfaciale des bimatériaux : Cas de disque brésilien, 18^{ème} Congrès Français de mécanique, Grenoble (2007)
- [Marcellan03]: Marcellan A, thèse de doctorat, Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres de PA66, Ecole des Mines de Paris (2003)
- [Massalski86]: Massalski T. B, ed, ASM, Metals Park, OH, 1 (1986) 111-112.
- [Mates08]: Mates S. P, Rhorer R, Banovic S, Whinton E, Fields R, Tensile strength measurements of frangible bullets using the diametral compression test, *International Journal of Impact Engineering* 35 (2008) 511-520
- [McWilliams05]: McWilliams B, Zavaliangos A, Temperature distribution and efficiency considerations for field activated sintering (FAST), *Sintering 2005 [2e2]* (2005) 126–129
- [Medvedovski06]: Medvedovski E, Alumina–mullite ceramics for structural applications, *Ceramics International*, 32 [4] (2006) 369-375
- [Medvedovski10]: Medvedovski E, Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure Part1 and 2, *Ceramics International*, 36 (2010) 2103-2127
- [Minier08]: Minier L, Influence du frittage Flash sur l'obtention de nanostructures dans des systèmes métalliques et céramiques, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Thèse, Université de Bourgogne (2008)
- [Minier10]: Minier L, Le Gallet S, Grin Y, Bernard F, Influence of the current flow on the SPS sintering of a Ni powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2010) 412–418
- [Müller04]: Müller B, Citric acid as corrosion inhibitor for aluminium pigment, *Corrosion Science*, 46 [1] (2004) 159-167

- [Munöz10]: Munöz.S, Anselmi-Tamburini U, Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes J Mater Sci, 45 (2010) 6528–6539
- [Nicholas82]: Nicholas M. G, Crispin M, Diffusion bonding stainless steel to alumina using aluminium interlayers, Journal of Materials Sciences, 17 (1982) 3347-3360
- [Niihara83]: Niihara K, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, Journal of Materials Sciences Letters, 2 (1983) 221-223
- [Nivot04]: Nivot C, Densification de l'alumine : Frittage sous pression de gaz, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, thèse (2004)
- [Okelsen92]: AKSELSEN O. M, Review Diffusion bonding of ceramics, Journal of Materials Science, 27 (1992) 569-579
- [Otsuka81]: Otsuka S, Kozuka Z, Thermodynamic study of oxygen in liquid elements of group Ib to VIb, Transactions of the Japan Institute of Metals, 22 [8] (1981) 558-566
- [Osseo98]: Osseo-Asare K, Khan A, Chemical-Mechanical polishing of tungsten : an electrophoretic mobility investigation of alumina-tungstate interactions in Chemical mechanical planarization in integrated circuit device manufacturing, Raghavan S, Opila R.L, Zangh L, The Electrochemical society, (1998) 139
- [Orrù09]: Orrù R, Licheri R, Locci A. M, Cincotti A, Cao G, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, Materials Science and Engineering, R63 (2009) 127–287
- [Ozaki00]: Ozaki K, Kobayashi K, Nishio T, Matsumoto A, Sugiyama A, Sintering phenomena on initial stage in pulsed current sintering, Journal of the Japan Society of Powder and Powder metallurgy, 47 [3] (200) 293
- [Palmqvist57]: Palmqvist S, Jernkontorets Annaler, 141 (1957) 300
- [Peters79]: Peters C. T, The relationship between Palmqvist indentation toughness and bulk fracture toughness for some WC-Co cemented carbides, Journals of Materials Sciences, 14 (1979) 1619-1623
- [Pettersson05]: Pettersson A, Magnusson P, Lundberg P, Nygren M, Titanium-titanium Diboride composites as part of a gradient armour material, International Journal of Impact Engineering, 32 (2005) 387-399
- [Räthel09]: Räthel J, Herrmann M, Beckert W Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST), Journal of the European Ceramic Society, 29 (2009) 1419–1425

- [Ricci93]: Ricci E, Passerone A, Review: Surface tension and its relations with adsorption, vapourization and surface reactivity of liquid metals , *Materials Science and Engineering: A*, 161 [1] (1993) 31-40
- [Rice84]: Rice R. W, Pores as Fracture Origins in Ceramics, *Journal of Materials Sciences*, 19 (1984) 895-914
- [Rice94]: Rice R. W, Wu C. C, Borchelt F, Hardness grain-size relations in ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 [10] (1994) 2539-2553
- [Rufino07]: Rufino B, Boulc'h F, Coulet M.V, Lacroix G, Denoyel R, Influence of particule size on thermal properties of aluminium powder, *Acta Materialia*, 55 (2007) 2815-2827
- [Saiz03]: Saiz E, Tomsia A.P, Suganuma K, Wetting and Strength Issues at Al/ α -Alumina Interfaces, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 2787-2796
- [Santanach11]: Santanach J. G, Estournès C, Weibel A, Chevallier G, Bley V, Laurent C, Peigney A, Influence of pulse current during Spark Plasma Sintering evidenced on reactive alumina-hematite powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 2247–2254
- [Sarva07]: Sarva S, Nemat-Nasser S, McGee J, Isaacs J, The effect of thin membrane restraint on the ballistic performance of armor grade ceramic tiles, *International Journal of Impact Engineering*, 34 [2] (2007) 277-302
- [Serier91]: Serier B, étude et caractérisation des liaisons céramique-métal élaborées par thermocompression : application au couple Ag/Al₂O₃, Thèse, Ecole Centrale de Lyon (1991)
- [Serier11]: Serier B, Bouiadjra B.B, Belhouari M, Treheux D, Experimental analysis of the strength of silver-alumina junction elaborated at solid state bonding, *Materials and design*, 32 (2011) 3750-3755
- [Shen02]: Shen Z, Johnson M, Zhao Z, Nygren M, Spark plasma sintering of alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 [8] (2002) 1921-1927
- [Shen03]: Shen Z, Johsson M, Nygren M, TiN/Al₂O₃ composites and graded laminates thereof consolidated by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1061
- [Shen04]: Shen P, Fujii H, Matsumoto T, Nogi K, Critical Factors Affecting the Wettability of α -Alumina by Molten Aluminum, *Journal of the American Ceramic Society*, 87 [11] (2004) 2150-2159
- [Shen06]: Shen P, Fujii H, Nogi K, Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres, *Acta Materialia*, 54 [6] (2006) 1559-1569
- [Sherman98]: Sherman D, Ben-Shushan T, Quasi-static impact damage in confined ceramic tiles, *International Journal of Impact Engineering*, 21 [4] (1998) 245-265

- [Singh05]: Singh B. P, Menchavez R, Takai C, Fuji M, Takahashi M, Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (1) (2005) 181-186
- [Stanciu01]: Stanciu L.A, Kodash V.Y, Groza J.R, Effects of heating rate on densification and grain growth during field assisted sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ powders, *Metallurgical and Materials Transactions, A* 32 (2001) 2633-2638
- [Stuer10]: Stuer M, Zhao Z, Aschauer U, Bowen P, Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 [6] (2010) 1335-1343
- [Suganuma86]: Suganuma K, Okamoto T, Koizumi M, Shimada M, Effects of Surface Damage on Strength of Silicon Nitride Bonded With Aluminum, *Advanced Ceramic Material*, 1 [4] (1986) 356-360
- [Suzuki96]: Suzuki S, Fabrication of hard metal, *Proceedings of the First Symposium on Spark Plasma Sintering*, Sendai, Japan, 13 (1996)
- [Tamburini05]: Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garaya J. E, Munir Z. A, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions, *Materials Science and Engineering, A* 394 (2005) 139-148
- [Tan10]: Tan Z. H, Han X, Zhang W, Luo S. H, An investigation on failure mechanisms of ceramic/metal armour subjected to the impact of tungsten projectile, *International Journal of Impact Engineering*, 37 (2010) 1162-1169
- [Tanaka81]: Tanaka T, Joining of ceramics to metals, *Nippon Steel Technical report*, 37 (1981) 31
- [Taylor33]: Taylor G. F, Apparatus for making hard metal compositions, U.S Patent 1-896-854 (1933)
- [Templeton07]: Templeton D. W, Tara J. G, Holmquist T. J, Computational Study of a Functionally Graded Ceramic-Metallic Armour, 23rd International Symposium on Ballistic, Tarragona, Spain (2007)
- [Tokita99]: Tokita Trends in advanced SPS Systems and FGM Technology, NEDO International Symposium on Functionally Graded materials, Tokyo, Japan, (1999)
- [Trunov05]: Trunov M. A, Schoenitz M, Dreisen E. L, *Combustion and Flame*, 30 (2005) 36-43
- [Vargel05]: Vargel C, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, *Techniques de l'ingénieur*, M4661 (2005)
- [Wang00]: Wang S. W, Chen L. D, Hirai T, Densification of Al₂O₃ powder using Spark Plasma Sintering, *Journal of Material Research*, 15 (2000) 982

- [Wang11]: Wang C, Wang X, Zhao Z, Microstructure homogeneity control in spark plasma sintering of Al₂O₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 [1-2] (2011) 231-235
- [Weast80]: Weast RC, editor. *CRC handbook of chemistry and physics*, 60th ed. Boca Raton, CRC press, Inc, 1980
- [Wilkins67]: Wilkins M.L, Honodel C.A, Swale D, *An approach to the study of light armour*, Lawrence Livermore National Laboratory, CA, UCRL-50284 (1967)
- [Wilkins78]: Wilkins M.L, *Mechanics of penetration and perforation*, *International Journal of Engineering Sciences*, 16 (1978) 793-807
- [Woodward89]: Woodward R. L, O'Donnell R. G, Baxter B. J, Nicol B, Pattie S. D, *Energy Absorption in the failure of ceramic composite armours*, *Materials Forum*, 13 [3] (1989) 174-181
- [Wu10]: Wu L, Yudong H, Liu L, Meng L, *Interaction and stabilization of DMF-based alumina suspensions with citric acid*, *Powder Technology*, 203 [3] (2010) 477-481
- [Xie03]: Xie G, Ohashi O, Chiba K, Yamaguchi N, Song M, Furuya K, Noda T, *Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminium powder*, *Materials Sciences and Engineering*, A359 (2003) 384-390
- [Yao05]: Yao X, Huang Z, Chen L, Jiang D, Tan S, Michel D, Wang G, Mazerolles L, Pastol J. L, *Alumina-Nickel composites densified by Spark Plasma Sintering*, *Materials Letters*, 59 (2005) 2314-2318
- [Young1805]: Young T, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 (1805) 65-87
- [Zaera98]: Zaera R, Sanchez-Galvez V, *Analytical modeling of normal and oblique ballistic impact on ceramic/metal light weight armours*, *International Journal of Impact Engineering* 21 [3] (1998) 133-48
- [Zaera00]: Zaera R, Sánchez-Sáez S, Pérez-Castellanos J. L, Navarro C, *Modeling of the adhesive layer in mixed ceramic/metal armours subjected to impact*, *Composites: Part A*, 31 (2000) 823-833
- [Zuoguang10]: Zuoguang Z, Mingchao W, Shuncheng S, Min L, Zhijie S, *Influence of panel/back thickness on impact damage behavior of alumina/aluminum armors*, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 875-887

Alumine Baikowski



BAIKOWSKI

Les Marais Noirs Ouest, BP 501
F-74339 – LA BALME DE SILLINGY cedex
Tél. : 33 (0)4 50 22 69 02
Fax : 33 (0)4 50 22 28 92

Analysis Report

09/02/09

- Experimental -

BMA15

		17788
Specific surface area BET (m ² /g)		16.5
PSD Horiba LA 920 (μm)	D10	0.12
	D50	0.15
	D90	0.2
Chemical analysis (ppm)	Na	12
	K	16
	Fe	6
	Si	17
	Ca	4

Alumine Materion



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ITEM NUMBER	DESCRIPTION	LOT NUMBER
A-1212	ALUMINUM OXIDE, Al ₂ O ₃ calcined Typically 99.2% pure -325 mesh	X0039094

SPECIFIC ANALYSIS OR PROPERTY

Test For	Found	Theoretical
Fisher Size (APS)	3.54 μ	

SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

Element	Found (%)	Element	Found (%)	Element	Found (%)
B	<0.01	Cr	<0.0003	Na	0.07
Ca	0.01	Fe	<0.01	Pb	<0.0004
Cd	<0.0001	Ga	0.02	Si	<0.01

X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

Chart Number: D48647

Major α - Al₂O₃ matches PDF 10-173 Rhombohedral

Aluminium Alpha Aesar

Certificate of Analysis

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Product No.: 11067
Product: Aluminum powder, -325 mesh, 99.5 % (metals basis)
Lot No.: 39406

Al (by difference)	99.80 %
Fe	0.091 %
Si	0.025 %
Cu	0.001 %
Mn	0.003 %
Pb	0.001 %
Mg	0.001 %
Zn	0.009 %
Ni	0.004 %
Ti	0.004 %
Zr	0.051 %
Cr	0.001 %
Ga	0.007 %

Physical MALVERN

D10	4.27 μm
D50	10.02 μm
D90	20.79 μm

Carbone graphite 2333



GRAPHITE GRADE 2333



GENERAL

Very high density graphite with a micro-grain structure.

APPLICATIONS

Ultra high performance graphite for continuous casting of aggressive alloys.

PROPERTIES

	TYPICAL CHARACTERISTICS	
	Unit	Unit
Bulk Density	116 lbs/ft ³	1.86 g/cm ³
Electrical Resistivity	.00063 Ω.in	1,600 μΩ.cm
Flexural Strength	11,000 Psi	76 MPa
Compressive Strength	24,200 Psi	167 MPa
Shore Hardness	80	80
Coefficient of Thermal Expansion	4.4 x 10 ⁻⁶ /°F	6.0 x 10 ⁻⁶ /°C
Porosity	7%	7%
Average grain size	.0002 in	5 μm
Thermal Conductivity	46 BTU-Ft/Ft ² Hr°F	80 W/m°C
Ash	150 ppm	150 ppm
Standard block size	mm in	305x305x915 305x305x915

revised: July 2005

Feutrine carbone



FELTS

This material is the more efficient for high temperatures furnaces:

- Very low thermal inertia
- No coupling with medium frequency induced current (under 12 khz)

Graphite felt is especially recommended for high temperatures and in fast vacuum furnaces.

It is also recommended for high purity installations.



CARBON FELT : RVC2000 ,RVC4000 AND GRAPHITE FELT : RVG2000 , RVG 4000 EXIST IN 2 THICKNESSES			
DIMENSIONS		RVC OU RVG 2000	RVC OU RVG 4000
Thickness	mm	6	12
Tolerance on thickness	mm	4,80-6,40	10,40-12
Width	mm	1240	1240
Minimum length of a roll	m	32	16
PROPERTIES		CARBON FELT	GRAPHITE FELT
Precursor : rayon fibres			
Density	g/cm ³	0,088	0,088
Weight	g/m ²	RVC 2000 = 525 RVC 4000 = 1050	RVG 2000 = 512 RVG 4000 = 1024
Carbon content	%	99	99,9
Ash content	%	0,25	0,02
Water absorption in 90% relative humidity	% poids	1	nul
3000°C shrinkage, linear	%	1	nul
Specific heat : 20°C	kJ/kg °C	0,71 2	0,712
1400°C	kJ/kg °C	1,675	1,675
Emissivity		0,99	0,99
Sublimation temperature	°C	3600	3600
Vapor pressure : 2270°C	µm	1	1
2440°C	µm	10	10
2620°C	µm	100	100
Surface area (via nitrogen)	m ² /g	0,6	0,7
Process temperature	°C	1400	2500

	W/m.°C	°C	ARGON	VACUUM	ARGON	VACUUM
		500	0,132	0,067	0,214	0,105
Thermal conductivity	800	0,198	0,084	0,254	0,182	
	1100	0,281	0,114	0,318	0,217	
	1400	0,368	0,144	0,429	0,265	
	1600	0,461	0,180	0,530	0,291	
	190	0,653	0,256	0,824	0,383	
	2200	0,964	0,345	1,298	0,462	
	2500		0,404		0,685	

Contact : ERE/SMA Tel : + 33 (0) 41 85 45 65 - Fax : + 33 (0) 41 85 45 11

Characteristics

PAPYEX® is a highly anisotropic material because of its highly orientated particle structure resulting from the way in which it is formed: its physical, thermal, electrical and mechanical properties are very different according to the direction under consideration.



Property	Units	Direction "a"	Direction "c"
Apparent density	kg.dm ³	1.1	
	lb.ft ³	70	
Permeability	cm ³ .s ⁻¹ .atm ⁻¹	-	10 ⁻¹
Tensile strength	MN.m ⁻²	4.5	
	psi	640	
Shore hardness	C ₂	25	
Compressibility/Recovery		see curve 1	
Coefficient of expansion between 20 and 1,000°C	10 ⁻⁴ .°C ⁻¹	= zero	25 to 28
	10 ⁻⁴ .°F ⁻¹	= zero	14 to 15
Thermal conductivity	W.m ⁻¹ .°C ⁻¹	at 20°C (see curve 2)	4*
			12**
** at 1,000°C	btu.ft ⁻¹ .hr ⁻¹ .F ⁻¹		2.3*
			7**
Electrical resistivity	Ω.cm	0.001	0.05
	Ω.inch	0.0004	0.02
Coefficient of emissivity			0.4
			0.6

Average ash content in ppm

Fe	150	Co	10
Si	230	Cr	10
Mg	60	Mn	10
Al	20	Cu	10

