Conception et réalisation d'un matériau céramique endommageable : étude du frittage et du comportement a la rupture d' une céramique stratifiée a microstructure duplexe

Pierre Letullier

▶ **To cite this version:**

Pierre Letullier. Conception et réalisation d'un matériau céramique endommageable : étude du frittage et du comportement a la rupture d' une céramique stratifiée a microstructure duplexe. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1994. Français. NNT : 1994BOR10660 . tel-00142475

HAL Id: tel-00142475
https://theses.hal.science/tel-00142475

Submitted on 19 Apr 2007

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

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

N° d'ordre : 1247

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Par M. Pierre LETULLIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Conception et réalisation d'un matériau céramique endommageable : étude du frittage et du comportement à la rupture d'une céramique stratifiée à microstructure duplexe.

Soutenue le : 16 décembre 1994

Après avis de MM. C. GAULT, A. MOCELLIN — Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Pr J. ETOURNEAU	Président
	Dr E. MARTIN	Rapporteur
	Pr J. P. BONNET	Examinateurs
	Pr C. GAULT	
	Dr J. M. HEINTZ	
	Dr E. MENESSIER	
	Pr A. MOCELLIN	

- 1994 -

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. Etourneau qui a accepté de m'y accueillir pendant trois ans et m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs C. Gault et A. Mocellin qui ont bien voulu me consacrer un peu de leur temps précieux pour juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur E. Martin, Maître de conférence à l'I.U.T. de Génie Mécanique de Bordeaux et Monsieur le Docteur K. Debray, pour leur disponibilité et leurs qualités scientifiques. Leur collaboration a toujours été efficace et sympathique.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Docteur E. Menessier qui a bien voulu donner au sein de ce jury son point de vue d'industriel.

Monsieur le Professeur J.P. Bonnet a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde estime pour les conseils toujours pertinents dont il m'a fait bénéficier.

Je voudrais surtout remercier Monsieur le Docteur J.M. Heintz qui a dirigé ce travail. Il a pendant ces trois années trouvé le temps de m'écouter ou de me conseiller avec précision et a toujours su orienter mes recherches dans la bonne direction. Je lui exprime toute mon amitié.

Monsieur le Professeur J.M. Quenisset trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de discuter avec rigueur et compétence la partie mécanique de mon manuscrit.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur L. Albingre pour l'aide technique qu'il m'a apporté dans cette étude.

J'adresse auusi mes sincères remerciements aux membres du groupe céramique et composite qui ont su faire régner le dynamisme et la bonne humeur et je les assure de mon amitié.

Enfin, je ne peux oublier tous les membres du laboratoire permanents ou non avec lesquels j'ai passé des moments très agréables.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I - DESCRIPTION ET ANALYSE DU PROCEDE D'ELABORATION 7

INTRODUCTION 9

1 - ETAT DE L'ART DES PROCEDES DE PREPARATION DE CERAMIQUES STRATIFIEES 9

1-1 Coulage en bande 9
1-2 Coulage en moule poreux 11
1-3 Sédimentation séquentielle de suspensions colloïdales 11
1-4 Assemblage par thermocompression de feuillets céramiques 12
1-5 Utilisation d'un précurseur sol-gel 12

2 - DESCRIPTION DU PROCEDE D'ELABORATION 13

2-1 Principe 15
2-2 Matériaux de départ 15
2-3 Paramètres expérimentaux 18
2-3-1 Concentration et pH de la suspension 18
2-3-2 Température du substrat 19
2-3-3 Débit de gaz vecteur 19
2-3-4 Pression de mise en forme 19

3 - ANALYSE DU PROCEDE D'ELABORATION 20

3-1 Domaine d'expérimentation et influence des paramètres d'élaboration sur l'épaisseur de la couche poreuse 20
3-2 Etude des conditions de fissuration de la couche poreuse 22

3-2-1 Epaisseur critique de fissuration 23
3-2-2 Conditions expérimentales 24
3-2-3 Plan d'expériences 25
3-2-4 Discussion 27

CONCLUSION 31

CHAPITRE II - MICROSTRUCTURE ET FRITTAGE DES COUCHES CERAMIQUES POREUSES 33

INTRODUCTION 35

1 - GENERALITES SUR LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE 37

1-1 Approche thermodynamique 37
1-2 Consolidation sans retrait 38
1-2-1 Evaporation - condensation 38
1-2-2 Diffusion en volume et de surface 39
1-3 Consolidation avec retrait 40
1-4 Grossissement des grains 42
1-4-1 Cas d'une céramique dense et pure 42
1-4-2 Cas d'une céramique contenant une seconde phase mobile 43
1-5 Coalescence des pores 44

2 - MECANISMES DE FRITTAGE DE L'ALUMINE 45

2-1 Procédure expérimentale 45
2-2 Résultats 46
2-3 Analyse des résultats 49
2-3-1 Vitesse de densification 49
2-3-2 Vitesse de croissance des grains 50

2-4 Description de la répartition de la porosité.
Notion de densité de pore par grain 51
2-5 Mécanisme de densification 54
2-5-1 Mise en équation 54
2-5-2 Test sur les valeurs expérimentales 57
2-6 Mécanisme de la croissance granulaire 58
2-6-1 Mise en équation 58
2-6-2 Test sur les valeurs expérimentales 60

3 - RELATIONS ENTRE LES VITESSES DE DENSIFICATION DES ECHANTILLONS LIBRES ET CONTRAINTS 62

3-1 Croissance des grains 62
3-2 Vitesse de densification 62
3-3 Evolution de la taille des pores 63
3-4 Algorithme de calcul 64
3-5 Résultats 66

CONCLUSION 70

CHAPITRE III - PROPRIETES MECANIQUES : EVALUATION EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES PROPRIETES A LA RUPTURE DES CERAMIQUES STRATIFIEES Al_2O_3 / Al_2O_3 71

INTRODUCTION 73

1 - UTILISATION DES CONCEPTS DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE 74

1-1 Rupture fragile 74
1-1-1 Modes de rupture 74
1-1-2 Critère macroscopique de la rupture fragile 74
a- Facteur d'intensité de contrainte (K) 76
b- Critère K_{IC} 77
c- Mesure de K_{IC} 77
1-1-3 Théorie de la rupture fragile selon Griffith 77
a- Taux de restitution d'énergie (G) 77
b- Expression de G dans le cas particulier d'une sollicitation à déplacement imposé 78
1-1-4 Relations entre G et K 80
1-2 Interface 80
1-2-1 Rôle de l'interface 80
1-2-2 Représentations de l'interface 81
1-2-3 Critère de déviation interfaciale 81

2 - APPROCHE PREDICTIVE DE LA FISSURATION DES MATERIAUX CERAMIQUES STRATIFIES 83

2-1 Fissuration d'un milieu homogène monophasé 83
2-2 Fissuration d'un milieu biphasé 86
2-2-1 Chemins de fissuration 86
2-2-2 Critère de déviation 88
2-3 Confrontation expérimentale 90
2-3-1 Géométrie du test 90
2-3-2 Préparation des échantillons 91
2-3-3 Résultats 91
a- Description des courbes 91
b- Calcul de G_{ic} 94
c- Interprétation des chemins de fissuration 97
2-3 Conclusion 99

3 - SIMULATION NUMERIQUE DE LA RUPTURE EN FLEXION 102

3-1 Calcul de G par la méthode de refermeture des fissures 102
3-2 Discontinuité de G aux interfaces 104

3-3 Procédure du calcul numérique 105
3-4 Résultats 108
3-4-1 Influence de la rigidité et de l'épaisseur de la couche poreuse 108
a- Propagation perpendiculaire aux interfaces 108
b- Propagation le long des interfaces 110
3-4-2 Calcul de l'énergie de rupture 112
3-5 Simulation de l'endommagement de l'éprouvette N°5 114
3-6 Conclusion 116

4 - RESISTANCE MECANIQUE EN FLEXION DES CERAMIQUES STRATIFIEES 117

4-1 Préparation des échantillons et méthodes de caractérisations 117
4-2 Chargement en flexion 4 points d'éprouvettes non entaillées 118
4-2-1 Echantillons densifiés une heure 118
4-2-2 Echantillons densifiés dix heures 119
4-2-3 Echantillons densifiés vingt heures 120
4-3 Chargement en flexion 3 points d'éprouvettes entaillées 121
4-3-1 Travail de rupture 121
4-3-2 Sensibilité aux entailles 122
4-4 Discussion 124

CONCLUSION 125

CONCLUSION GENERALE 127

ANNEXES 131

ANNEXE 1 : Analyse d'images 133

ANNEXE 2 : Expression de la mobilité d'un pore cylindrique 135

ANNEXE 3 : Sens physique du nombre M 137

ANNEXE 4 : Validation du calcul numérique de G 139

ANNEXE 5 : Essais de flexion 143

GLOSSAIRE 149

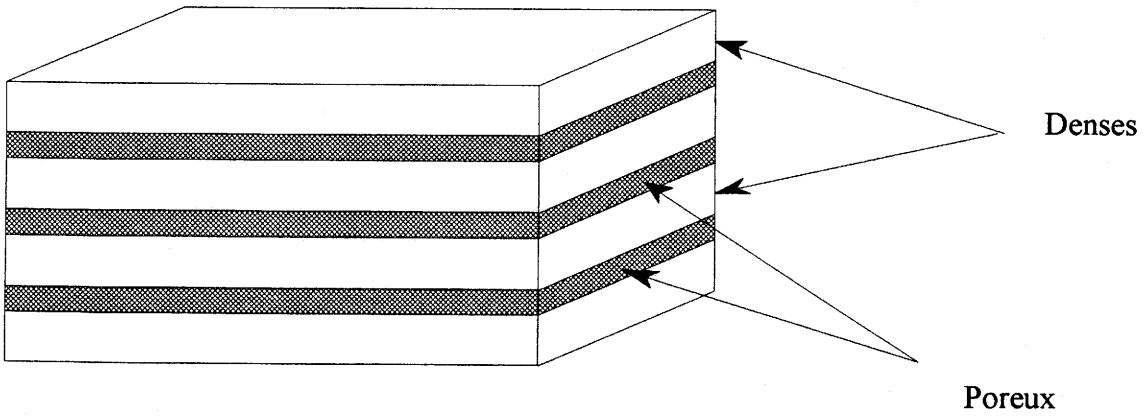
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 151

INTRODUCTION GENERALE

La céramique trouve sans doute son origine dans l'observation fortuite d'un génial ancêtre qui aurait constaté que la chaleur produite par son feu de camp transformait l'argile molle en un matériau solide et inaltérable. Ainsi la nature a mis à la disposition de l'artisan céramiste les éléments nécessaires à l'expression de son habileté. Dès lors les techniques de fabrication n'ont cessé de s'améliorer pour répondre à une demande de plus en plus exigeante dans les domaines utilitaires ou artistiques. C'est pourquoi depuis une vingtaine d'années les concepteurs ont du se livrer à une réflexion fondamentale en particulier sur les mécanismes de frittage et les relations microstructure-propriétés pour remédier à la fragilité traditionnelle de ce matériau.

Un premier axe de recherche a consisté dans l'élaboration de céramiques monophasées possédant une microstructure à haut degré d'homogénéité, le but poursuivi étant l'élimination des défauts initiateurs de la rupture. Dès lors, un travail important a été accompli sur la qualité des poudres céramiques, notamment en ce qui concerne la morphologie des grains et la pureté (1-3). Cependant, en dépit des progrès réalisés, notamment sur la résistance à rupture, les céramiques sont restées des matériaux fragiles et peu fiables. Aussi d'autres approches visant à améliorer la fiabilité ont vu le jour. Parmi celles-ci il convient de citer la dispersion de particules d'une seconde phase au sein de la céramique. Les dispersoïdes sont généralement des solides cristallins, tel ZrO_2, qui possèdent une variété allotropique métastable dont la transformation s'accompagne d'une augmentation de volume. La transformation de phase est induite lorsque le champ de contrainte existant au voisinage de l'extrémité d'une fissure rencontre la particule. La variation de volume associé tend alors à arrêter la progression de la fissure (4). Plus récemment il a été montré que la dispersion de particules très fines, mais de phase stable, dans une matrice de plus grand coefficient d'expansion thermique occasionnait également un renforcement très sensible de la céramique (5, 6). Une approche complémentaire très récente consiste à rendre la céramique "tolérante aux défauts" (7). Pour aboutir à ce résultat, un renfort est introduit dans le matériau. Ce renfort est généralement constitué de fibres courtes ou longues et a pour rôle le pontage des lèvres de la fissure (8). Il convient de noter que cette approche ne trouve pas seulement son développement dans les matériaux composites à renfort fibreux mais aussi dans les céramiques à microstructure hétérogène contrôlée. Dans ce dernier cas le pontage des lèvres de la fissure est obtenu grâce à la présence discrète de grains allongés (9). Enfin, il est nécessaire de mentionner les nombreuses recherches qui concernent actuellement les céramiques lamellaires (10-12).

Le matériau **céramique stratifié** (schéma ci-dessous) que nous développons s'inscrit dans cet effort de conception. Il consiste en une **alternance** de plans **denses** et **poreux**. Notre but est de développer un matériau modèle, afin d'étudier les potentialités de cette architecture. Nous avons donc choisi de travailler sur une structure homogène du point de vue de la nature chimique et mettant en jeu un composé bien connu, l'alumine. L'utilisation d'un seul composé permet de s'affranchir des contraintes résiduelles d'origine thermique. L'idée est d'utiliser **la discontinuité des rigidités** de part et d'autre de l'interface entre les solides denses et poreux de manière à provoquer **l'arrêt** ou la **déviation** des fissures et ainsi d'améliorer la fiabilité et la ténacité du matériau.



La description du procédé d'élaboration du matériau stratifié est abordée dans le premier chapitre de ce document. Ce procédé consiste dans le dépôt d'un film de poudre par pulvérisation d'une suspension sur des substrats denses suivie d'un cycle de frittage. La densification d'un film céramique lié à des substrats rigides engendre des phénomènes de fissuration qui peuvent être résolus en jouant sur les paramètres d'élaboration. Les conditions de fissuration ont été étudiées au moyen d'un plan d'expériences.

L'étude du frittage des couches céramiques poreuses dont la cinétique de densification est altérée (le retrait est contraint) par la présence des substrats denses est décrite dans le second chapitre. A partir d'observations microstructurales, des mécanismes de frittage en phase solide sont proposés pour l'alumine. Ces mécanismes sont ensuite utilisés pour prévoir les cinétiques de densification et de croissance granulaire propres aux couches céramiques contraintes.

Enfin, le troisième chapitre concerne l'étude des propriétés mécaniques du matériau stratifié. Suivant les conditions d'élaboration, un comportement fragile ou endommageable peut être obtenu. L'interprétation de ces comportements est effectuée suivant une approche énergétique de la fissuration. Cette approche est aussi utilisée dans le cadre d'une modélisation par éléments finis afin de déterminer l'influence des paramètres rigidité et épaisseur de la couche poreuse. Finalement des éprouvettes multicouches ont été testées en flexion afin de comparer, avec le matériau monolithique équivalent, certaines grandeurs caractéristiques de la résistance des matériaux (ténacité, résistance à rupture, rigidité, sensibilité aux entailles).

CHAPITRE I - DESCRIPTION ET ANALYSE DU PROCEDE D'ELABORATION

INTRODUCTION 9

1 - ETAT DE L'ART DES PROCEDES DE PREPARATION DE CERAMIQUES STRATIFIEES 9

1-1 Coulage en bande 9
1-2 Coulage en moule poreux 11
1-3 Sédimentation séquentielle de suspensions colloïdales 11
1-4 Assemblage par thermocompression de feuillets céramiques 12
1-5 Utilisation d'un précurseur sol-gel 12

2 - DESCRIPTION DU PROCEDE D'ELABORATION 13

2-1 Principe 15
2-2 Matériaux de départ 15
2-3 Paramètres expérimentaux 18
2-3-1 Concentration et pH de la suspension 18
2-3-2 Température du substrat 19
2-3-3 Débit de gaz vecteur 19
2-3-4 Pression de mise en forme 19

3 - ANALYSE DU PROCEDE D'ELABORATION 20

3-1 Domaine d'expérimentation et influence des paramètres d'élaboration sur l'épaisseur de la couche poreuse 20
3-2 Etude des conditions de fissuration de la couche poreuse 22
3-2-1 Epaisseur critique de fissuration 23
3-2-2 Conditions expérimentales 24
3-2-3 Plan d'expériences 25
3-2-4 Discussion 27

CONCLUSION 31

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif la description et l'analyse du procédé utilisé pour élaborer notre matériau céramique stratifié. Plusieurs techniques pouvant conduire à un tel matériau ont été envisagées. Leur description fait l'objet d'une première partie. Toutefois, aucun de ces procédés n'étant compatible avec nos exigences, nous avons dû mettre au point une technique originale décrite dans le deuxième paragraphe. L'analyse de cette technique a été menée au moyen de deux plans d'expériences. Le premier a pour objectif d'évaluer l'influence des paramètres intervenant dans l'élaboration. Le second a pour rôle la maîtrise du procédé et doit permettre la définition des conditions d'élaboration à l'intérieur desquelles le matériau est exempt de fissures.

1 - ETAT DE L'ART DES PROCEDES DE PREPARATION DE CERAMIQUES STRATIFIEES

L'élaboration de céramiques stratifiées peut être réalisée au moyen de plusieurs procédés. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode seront exposés, ainsi que les caractéristiques mécaniques des matériaux obtenus, de manière à mettre en évidence l'intérêt qu'il y a à employer tel ou tel procédé.

1-1 Coulage en bande

Cette technique consiste à étendre une barbotine (poudre en suspension dans une phase liquide et contenant des ajouts organiques) sur une surface plane (13, 14). La bande est obtenue par le déplacement relatif du réservoir contenant la suspension sur un support (Figure I.1). La hauteur du couteau détermine l'épaisseur de la bande. Les suspensions utilisées pour le coulage en bande sont des systèmes complexes qui font intervenir plusieurs composants : poudre céramique, solvant, dispersant, liant et plastifiant. Maîtriser un tel système implique la connaissance du rôle de chaque constituant. Le milieu liquide est généralement non aqueux. Il a pour rôle la mise en suspension de la poudre et la solubilisation des constituants organiques. Le dispersant

doit assurer la désagglomération de la suspension. Deux phénomènes permettent d'expliquer son action : la répulsion électrostatique et la répulsion stérique. Les liants et plastifiants confèrent à la bande crue* la cohésion et la plasticité nécessaire à sa manipulation. Après séchage et frittage*, des feuilles céramiques de grandes dimensions et d'épaisseur variant entre 25 et 1000 µm peuvent être obtenues. L'excellent état de surface et la planéité de ces feuillets rend possible leur utilisation en électronique en tant que substrats et condensateurs multicouches (15).

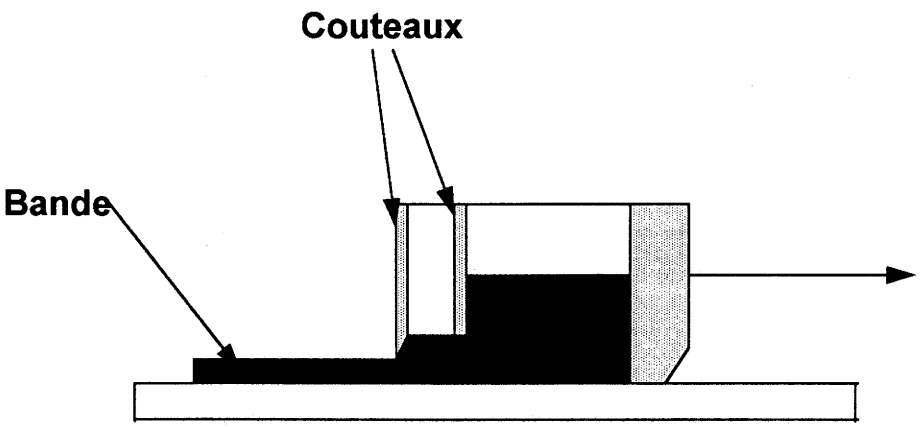


Figure I.1 : Schéma de principe du coulage en bande

Cette technique est aussi utilisée comme point de départ pour élaborer des céramiques stratifiées. Les feuillets céramiques crus élaborés par coulage, sont assemblés par thermocompression. L'ensemble est ensuite fritté sans charge appliquée. Ces matériaux, qui sont entièrement denses, possèdent d'intéressantes propriétés mécaniques liées à l'existence d'interfaces entre les feuillets. Un exemple est fourni par une céramique constituée d'une alternance de feuillets biphasés Al_2O_3-ZrO_2 et de feuillets Al_2O_3 (16, 17). Dans une céramique biphasée Al_2O_3-ZrO_2, la zircone limite la croissance granulaire lors du frittage. Il existe alors entre les feuillets de composition différente un écart de taille de grain qui favorise la déviation des fissures à l'interface entre les feuillets. L'existence de contraintes résiduelles dues aux différences de coefficient de dilatation entre deux feuillets de nature chimique différente favorise aussi la bifurcation des fissures le long des interfaces (16, 18).

* : Voir glossaire

1-2 Coulage en moule poreux

Certaines poudres mises en suspension dans des conditions précises ont la propriété de passer brutalement d'un état de faible viscosité à un état plastique par une faible variation de la teneur en liquide (19) (une variation de 15 à 20 % peut suffire). Cette propriété a conduit au développement du coulage en moule poreux. Une suspension est versée dans un moule en plâtre de Paris. Tandis que le moule absorbe l'eau de la suspension, une couche rigide se forme au contact du plâtre. L'étape la plus délicate est la mise au point de la composition de la suspension. Les exigences sont liées à la viscosité, au contenu en solide et à un faible retrait lors du séchage. Une bonne connaissance du système (granulométrie, point isoélectrique* ...) ainsi que l'emploi de dispersants est alors nécessaire. En revanche, le coulage en moule poreux autorise la production de pièces de forme compliquée.

Cette technique a été utilisée pour élaborer des céramiques stratifiées à "gradient de fonctionnalité" (20, 21). La mise en forme est réalisée par coulage séquentiel de suspensions dont la composition chimique varie régulièrement. Par ce procédé, il est donc possible d'obtenir une céramique présentant un gradient de composition chimique. Les propriétés telles que rigidité, coefficient de dilatation, permittivité varient, elles aussi, d'un côté à l'autre du matériau.

Le coulage séquentiel en moule poreux a été également utilisé pour étudier les réactions interfaciales dans des solides granulaires. Ainsi la formation de Al_2TiO_5 a pu être observée lors du frittage de deux couches juxtaposées de TiO_2 et Al_2O_3 (22).

1-3 Sédimentation séquentielle de suspension colloïdales

Cette technique implique la sédimentation séquentielle de fines particules afin de former la céramique lamellaire crue qui sera ensuite séchée et frittée (23-25). Un électrolyte est utilisé pour accroître l'intensité des forces répulsives entre les particules, de manière à diminuer les ségrégations liées aux différences de masse (26).

Des matériaux présentant une alternance de couches $CeZrO_2$ et Al_2O_3-$CeZrO_2$ ont été élaborés suivant ce procédé. Pour des épaisseurs de couches d'environ 35 µm, une augmentation de la ténacité* d'un facteur 3 a pu être observée par rapport au matériau monolithique $CeZrO_2$ (27).

* : Voir glossaire

1-4 Assemblage par thermocompression de feuillets céramiques

Cette méthode consiste à presser à chaud un empilement de feuillets céramiques soit crus soit pré-densifiés.

Le premier cas est illustré par un travail mené sur un matériau carbure de silicium-carbone (28). Une pâte est tout d'abord préparée par mélange de la poudre de SiC avec un plastifiant (40% en masse d'alcool polyvinylique). Ce mélange est ensuite laminé pour obtenir des feuillets crus d'environ 200 µm d'épaisseur, puis recouvert d'un film de graphite. Plusieurs feuillets ainsi réalisés sont ensuite empilés, pressés et frittés à haute température. L'intérêt de ce matériau réside dans la présence des fines couches de carbone qui jouent le rôle d'interface faible et qui occasionnent la déviation des fissures. La rupture habituellement catastrophique des céramiques est ainsi évitée. Il en découle une forte augmentation de la ténacité et de l'énergie consommée par la rupture.

Dans le deuxième cas, les feuillets de départs sont pré-densifiés. Le rôle de la thermocompression consiste à obtenir une liaison entre les différents feuillets. Des matériaux ont ainsi été réalisés par empilement alterné, à 90 degrés du sens des fibres, de feuillets composites à matrice vitrocéramique renforcés par des fibres de carbure de silicium (29) ou encore en alternant des couches minces d'alumine et d'époxy renforcés par des fibres de carbone (30). Dans ce dernier cas, les contraintes et les déformations observées à la rupture sont supérieures à celles de l'alumine monolithique.

1-5 Utilisation d'un précurseur sol-gel

La figure I.2 représente schématiquement le procédé de dépôt de films sol-gel. Une solution de précurseur organique est étalée sur un substrat par immersion dans la solution, suivi d'un retrait à vitesse contrôlée (31-34). Les films sont normalement réalisés à partir de solutions diluées dans lesquelles les espèces interagissent peu. Durant la déposition, l'augmentation rapide de la concentration due à l'évaporation conduit à une diminution des distances entre espèces précurseurs, augmentant ainsi la vitesse de réaction. La gélification se produit quand le réseau formé, par les réactions de condensation, est suffisamment solide pour résister aux forces issues de la tension de surface. A partir de ce moment, l'évaporation du solvant encore contenu dans le réseau, provoque la formation de porosités à l'intérieur du film. La gélification étant induite par l'augmentation de la concentration, les temps réservés aux différentes étapes dépendent de la vitesse d'évaporation du solvant. Ainsi une compétition s'établit

entre l'évaporation qui compacte le réseau et les réactions de condensation qui le rigidifie. Dans les derniers 10% du temps de séchage, le réseau formé par les espèces précurseurs devient très rigide. L'évaporation du solvant se poursuivant, le retrait provoque l'apparition de contraintes de tension qui vont entraîner la fissuration du film si l'épaisseur de celui-ci excède quelques microns (31).

Ce problème de séchage contraint est encore plus critique lorsque le film sol-gel est déposé entre deux substrats rigides. Pour cette raison, le procédé qui a été utilisé pour réaliser un matériau stratifié alumine monocristalline / film sol-gel / alumine monocristalline (35) implique le recouvrement préalable des deux substrats par le film sol-gel. Le matériau est ensuite obtenu à haute température en maintenant les deux films en contact par une faible charge (1 - 3 MPa).

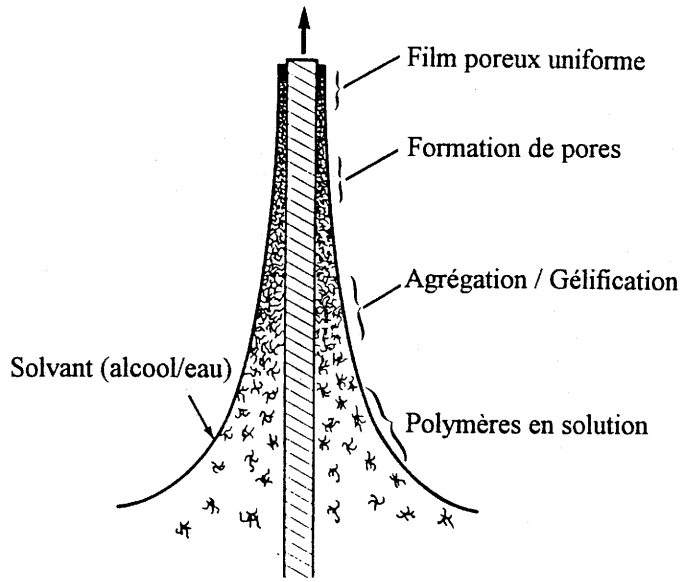


Figure I.2 : Schéma de principe du dépôt de films sol-gel.

2 - DESCRIPTION DU PROCEDE D'ELABORATION

Notre objectif est l'élaboration d'une céramique constituée d'une alternance de plans denses et poreux. La technique utilisée doit être facile à mettre en oeuvre (pas de frittage sous charge). Elle doit, en outre, induire la formation d'un couplage entre les différentes couches. Enfin, le matériau final doit être exempt de fissure ou alors subir une fissuration contrôlée. Parmi les techniques énoncées dans le paragraphe précédent,

seul le coulage d'une suspension sur un substrat dense ou l'utilisation d'un procédé sol-gel semblait pouvoir convenir à l'obtention d'un stratifié à alternance dense-poreux.

Des travaux préliminaires nous ont montré que les conditions très contraignantes de séchage d'un film sol-gel entre deux substrats rigides aboutissaient systématiquement, en l'absence de pression exercée sur les substrats, à la fissuration et au délaminage du matériau.

De même, des travaux portant sur l'élaboration de céramiques stratifiées par coulage d'une suspension sur un substrat rigide ont mis en évidence les problèmes liés à cette technique (36). En effet, quelles que soient les conditions de viscosité et de dispersion, contrôlées par des ajouts de NH_4Cl/HNO_3 (26) des fissures profondes apparaissaient de manière incontrôlable dans le film poreux lors de l'étape de séchage, puis se propageaient durant le frittage (figure I.3).

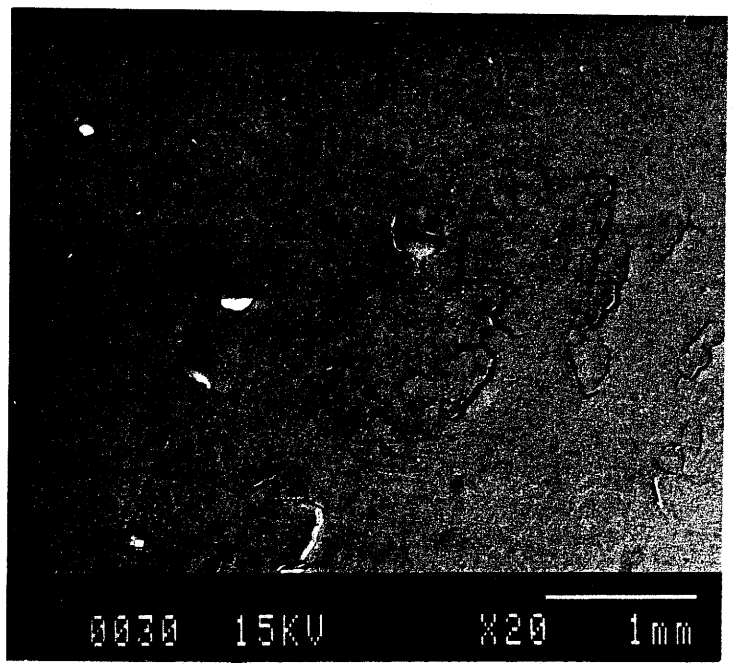


Figure I.3 : Séchage contraint, d'un film céramique, conduisant à l'ouverture de fissures.

Pour résoudre ce problème critique de fissuration, provoqué par l'étape de séchage, nous avons donc mis au point une technique dont la description fait l'objet des paragraphes suivants.

2-1 Principe

Une suspension d'alumine est obtenue par dispersion ultrasonique de la poudre en milieu aqueux. La désagglomération de la suspension est obtenue par un contrôle du pH. Celui-ci est fixé à la valeur recherchée par addition d'acide nitrique. Afin de conférer aux couches crues la tenue mécanique nécessaire à leur manipulation, 1% en masse de polyvinylalcool (PVA) est aussi ajouté à la suspension. La barbotine ainsi réalisée est ensuite projetée sous forme d'aérosol sur un substrat d'alumine dense. La température du substrat est régulée à une valeur telle que l'eau des gouttelettes de l'aérosol s'évapore instantanément au contact du substrat.
Le problème de séchage contraint qui conduit habituellement à la formation de fissures est ainsi évité. Des films uniformes sont alors obtenus et leur épaisseur peut être facilement contrôlée en jouant sur les paramètres suivants : concentration de la suspension, débit de gaz vecteur et temps de pulvérisation.
La céramique stratifiée est obtenue en pressant ensemble deux substrats sur lesquels des films de poudre ont été préalablement déposés. Afin d'éliminer le PVA, les matériaux sont calcinés à 400°C, à l'air pendant trois heures après une montée en température de 60°C par heure. Le frittage a lieu ensuite sans charge appliquée à 1400°C. Des exemples de céramiques stratifiées multicouches sont représentées sur la figure I.4.

2-2 Matériaux de départ

Les matériaux choisis pour la réalisation des couches denses sont des substrats d'alumine de type électronique dont l'épaisseur est de 635 μm. Les caractéristiques des deux qualités de substrats qui ont été utilisés sont regroupées dans le tableau I.1. Pour l'étude menée sur le frittage de la couche poreuse (présentée dans le chapitre II), lorsqu'une plus grande pureté est recherchée, des disques d'alumine monocristalline ont été utilisés. Les films céramiques poreux ont été réalisés à partir de poudres d'alumine commerciales (Baikowski) de grande pureté et de faible granulométrie. Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.2.

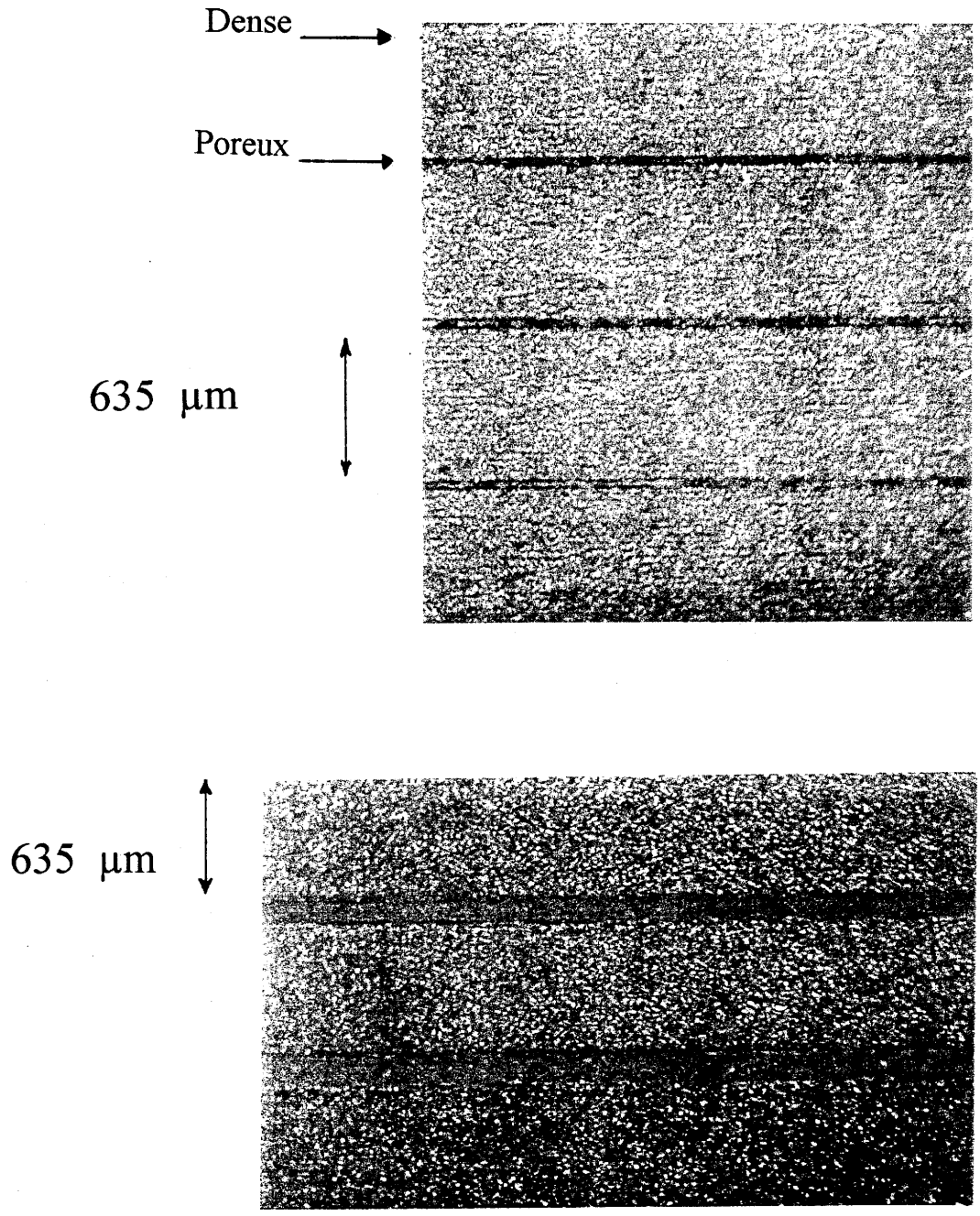


Figure I.4 : Exemples de céramiques stratifiées multicouches.

	Coors	Kyocera
Pureté (%)	96	99,6
Densité ($g.cm^{-3}$)	3,8	3,9
Epaisseur (µm)	635 ± 5	635 ± 10

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des deux qualités de substrats d'alumine utilisés

	A	B	C
Pureté (% Al_2O_3)	99,99	99,99	99,99
Phase majoritaire	γ	α	α

Répartition granulométrique cumulée, mesurée sur "sedigraph"	A	B	C
< 0,3 µm	-	31	17
< 0,4 µm	-	45	30
< 0,5 µm	-	56	40
< 0,6 µm	-	68	50
< 1 µm	-	88	77
< 2µm	-	99	93
< 5 µm	-	100	98
< 10 µm	-	100	100

Impuretés principales valeurs en ppm	A	B	C
Na	50	20	20
Pb	6	4	4
Si	40	18	18
Cr	5	4	4
Fe	25	10	10
Ga	15	15	15
Ca	10	10	10
Mg	5	5	5

Tableau I.2 : Principales caractéristiques des trois qualités d'alumine commerciales Baikowski utilisées

La phase majoritaire de l'alumine A est la variété γ qui se transforme en variété α vers 1000°C. Cette alumine étant très fine, il n'est pas possible d'en obtenir une répartition granulométrique significative par sédimentation (mesure "sedigraph").

2-3 Paramètres expérimentaux

2-3-1 Concentration et pH de la suspension

De nombreux phénomènes électrocinétiques impliquent le déplacement de la surface chargée d'une particule par rapport au coeur de la suspension. Lorsque la particule est mise en mouvement, le plan de glissement se situe entre la double couche qui entoure la particule et le milieu environnant. Le potentiel zêta (ζ) peut être considéré comme la différence de potentiel entre la surface de la particule et le plan de glissement (37). Quand la valeur absolue du potentiel zêta est suffisamment élevée, la charge à la surface des particules maintient celles-ci éloignées les unes des autres. La suspension est alors désagglomérée, ce qui se traduit par un minimum de viscosité. Par contre, près du point isoélectrique (lorsque $\zeta = 0$), la suspension est floculée et la viscosité passe par un maximum.

Le point isoélectrique est obtenu pour un pH = 8,8 pour des alumines Baikowski submicronique de structure α (38) et à pH = 8 pour une alumine γ (39). A partir du point isoélectrique, quand le pH décroît jusqu'à 4,5 , le potentiel zêta croît régulièrement jusqu'à environ 60 mV. Il reste constant en dessous de pH = 4 (38).

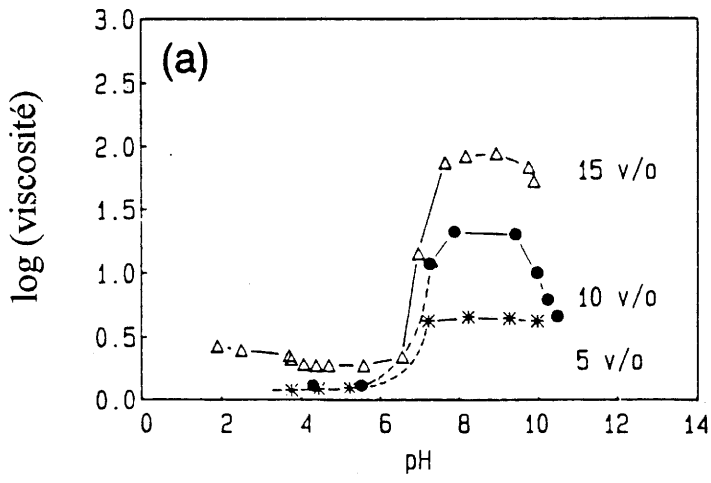


Figure I.5 : Viscosité d'une suspension d'alumine α en fonction du pH et de la concentration (40)

En accord avec ces résultats, la figure I.5 indique que la viscosité d'une suspension d'alumine, réalisée en milieu acide pour une concentration volumique inférieure à 10%, est particulièrement faible (40).

La recherche des conditions optimales de pulvérisation nous a conduit à choisir un milieu de faible viscosité. Pour cela, les suspensions que nous utiliserons ont un pH compris entre 3 et 5 et contiennent un pourcentage massique d'alumine variable entre 5 et 15 % (environ 1 à 4 % volumique).

2-3-2 Température du substrat

La température du substrat doit être régulée à une température suffisamment élevée pour que l'eau contenue dans les gouttelettes de l'aérosol s'évapore au contact du substrat. A aucun moment le film de poudre déposé ne doit être saturé par l'eau de l'aérosol. Dans le cas contraire, il apparaît systématiquement des fissures lors du séchage. Par contre, si la température de régulation est trop élevée, la pellicule gazeuse qui se forme entre les gouttelettes et le substrat rend difficile "l'accrochage" des gouttelettes. La conséquence est un rendement de dépôt plus faible et une homogénéité moins bonne du film. Les températures retenues sont comprises entre 120 et 180°C.

2-3-3 Débit de gaz vecteur

Le nébuliseur utilisé est de type pneumatique. L'azote a été choisi comme gaz vecteur. Le flux de gaz, dont le débit est contrôlé, a deux rôles. Il provoque d'abord au sommet d'une tubulure centrale une dépression qui fait monter la suspension puis la disperse sous forme de fines gouttelettes. Le débit de gaz vecteur, compris entre 150 et 250 l/h, détermine l'intensité de la dépression au sommet de la tubulure centrale et conditionne donc la vitesse de dépôt.

2-3-4 Pression de mise en forme

Le matériau est obtenu en pressant ensemble deux substrats sur lesquels des films de poudre ont été préalablement déposés. Ce pressage a pour rôle de réunir les différentes parties mais il permet aussi le compactage des couches de poudre. Il sera démontré dans le paragraphe 3-2 que la pression doit être suffisamment élevée pour éviter la fissuration des couches poreuses lors de l'étape de frittage. Toutefois, elle ne doit pas excéder une certaine valeur qui entraîne la rupture des substrats. La pression retenue est comprise entre 40 et 100 MPa.

3 - ANALYSE DU PROCEDE D'ELABORATION

Cette étude en deux parties a pour objet la maîtrise de l'élaboration, elle a été effectuée au moyen de deux plans d'expériences conçus grâce au logiciel Masterplan.

La première partie est surtout destinée à définir les limites du domaine entre lesquelles la réalisation du matériau est possible. L'influence des différents paramètres qui conditionnent l'épaisseur de la couche poreuse sera déterminée.

La deuxième partie a été réalisée afin de contrôler la morphologie de la couche poreuse. En effet, les travaux décrits dans les deuxième et troisième chapitres nécessitent la réalisation d'échantillons comportant des couches poreuses homogènes.

3-1 Domaine d'expérimentation et influence des paramètres d'élaboration sur l'épaisseur de la couche poreuse

L'utilisation d'un plan d'expériences est une méthode rapide et fiable pour connaître la réponse d'un système à une multitude de variables (41, 42). Dans notre cas, les variables sont au nombre de cinq : débit de gaz vecteur (A), concentration de la suspension (B), température du substrat (C), pression de mise en forme (D) et pH de la suspension (E). Nous voulons déterminer l'effet de ces paramètres sur l'épaisseur d'une couche d'abord déposée par pulvérisation pendant une minute, puis pressée. Pour cela, nous avons choisi un plan fractionnel de degré 1. Le nombre d'essais est alors acceptable, mais il n'est cependant pas possible de connaître séparément la valeur de toutes les interactions comme dans le cas d'un plan complet qui nécessiterait deux fois plus d'expériences. Les interactions sont des effets spécifiques induits sur la réponse par l'action simultanée de deux variables. Le degré 1 signifie que l'influence des variables sur la réponse (l'épaisseur) est supposée linéaire entre les niveaux hauts (désignés par un +) et bas (désignés par un -) pour chaque variable. Ces niveaux sont les limites qui définissent le domaine à l'intérieur duquel la manipulation est envisagée. Les limites concernant ce plan ont été déterminées et sont regroupées dans le tableau I.3. L'hypothèse concernant le degré du plan ne peut être en toute rigueur exacte. Cependant il est raisonnable de considérer que les cinq variables ont un effet monotone sur la réponse. Dans ce cas, l'approximation faite sur le degré du plan est acceptable.

Le plan d'expériences aboutit à un modèle dans lequel la réponse est exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire des variables dont le niveau est normalisé entre -1 et +1 (niveaux haut et bas).

	Débit : A ($l.h^{-1}$)	Concentration : B ($g.l^{-1}$)	Température : C (°C)	Pression : D (MPa)	pH : E
Niveau supérieur (+)	150	5	120	40	3
Niveau inférieur (-)	250	15	180	100	5

Tableau I.3 : Niveaux haut et bas des cinq variables expérimentales

Paramètre / N°essai	A	B	C	D	E	Epaisseur (µm)
1	-	-	-	+	+	34
2	+	-	-	-	+	128
3	-	+	-	-	-	104
4	+	+	-	+	-	238
5	-	-	+	+	-	22
6	+	-	+	-	-	82
7	-	+	+	-	+	108
8	+	+	+	+	+	238
9	-	-	-	-	-	40
10	+	-	-	+	-	82
11	-	+	-	+	+	96
12	+	+	-	-	+	368
13	-	-	+	-	+	36
14	+	-	+	+	+	76
15	-	+	+	+	-	68
16	+	+	+	-	-	250
17	0	0	0	0	0	136
18	0	0	0	0	0	128
19	0	0	0	0	0	124

Tableau I.4 : Matrice des essais et résultats expérimentaux.

Le tableau I.4 regroupe les valeurs des 5 variables pour chaque expérience et le résultat expérimental correspondant. Chaque essai a été effectué en fixant les variables soit à leurs niveaux hauts, soit à leurs niveaux bas. Les "0" représentent les valeurs au centre. Ce sont les essais au cours desquels le niveau de chaque variable est pris égal à la moyenne des niveaux + et -.

Le traitement des résultats exprime l'épaisseur sous la forme d'une combinaison linéaire des différents paramètres :

$$\text{ép.} = M + \alpha_1.A + \alpha_2.B + \alpha_3.C + ... + \alpha_{11}.A.B + ... + \alpha_{1345}.(A.C + D.E) + ... \qquad [I.1]$$

Les coefficients α_i de cette combinaison linéaire sont regroupés à l'intérieur du tableau I.5. La moyenne (M) des épaisseurs obtenues pour les 16 premiers essais est de 123 µm. Un indicateur statistique (I_{stat}) est aussi donné pour chaque variable. Lorsque cet indicateur est inférieur à une valeur de 9,7 (cette limite dépend du nombre de variables et du degré du plan) la précision attachée au coefficient α_i est faible et l'influence de la variable correspondante peu significative.

Variables	M	A	B	C	D	E	AB	AC+DE	BC	AD+CE	BD	CD+AE	BE
Coefficients α_i	123	59,6	50,6	-13,1	-16,4	12,4	30,1	-8,13	-4,63	-7,88	-7,38	7,38	6,38
I_{stat}	2731	641	662	31	48	27	164	11	4	11	9	9	7

Tableau I.5 : Coefficients des paramètres et interactions à partir desquels l'épaisseur de la couche est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire.

Le signe des coefficients fixe le sens de l'influence de la variable. Ce modèle permet de choisir la valeur des 5 paramètres pour obtenir une épaisseur désirée. Pour cela, il faut d'abord normaliser le niveau des variables entre -1 et +1. Nous remarquons que les deux paramètres très influents sont la concentration de la suspension (B) et le débit de gaz vecteur (A). Les trois autres paramètres et les interactions ont une influence moindre. Nous remarquons ainsi que le coefficient du paramètre température (C) est négatif. Ceci confirme le fait que le choix d'une température élevée limite "l'accrochage" des gouttelettes de l'aérosol.

3-2 Etude des conditions de fissuration de la couche poreuse

Les travaux qui seront décrits au cours des chapitres II et III nécessitent l'élaboration d'échantillons dont les couches poreuses ne contiennent pas de fissures. Cela nous a conduit à étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur l'apparition de fissures lors de l'étape de frittage.

3-2-1 Epaisseur critique de fissuration (ECF)

Lors du frittage d'un film céramique lié à un substrat rigide, le retrait est limité à la seule direction orthogonale au plan du substrat (figure I.6). Il se développe alors dans le film céramique des contraintes qui peuvent conduire à la formation de fissures profondes (figure I.7) et dans les cas extrêmes, aboutir à la formation d'îlots, ou à la séparation du film et du substrat (43).

Des travaux récents ont montré que les conditions requises pour former des fissures profondes ne sont pas seulement liées à l'intensité de la contrainte et aux propriétés du film, mais aussi à son épaisseur (44, 45). Ainsi, même en présence d'une forte contrainte, des films sans fissure peuvent être obtenus si leur épaisseur n'excède pas une valeur critique. En conséquence, le critère qui a été choisi pour mener notre étude est l'épaisseur pour laquelle des fissures profondes se produisent. Cette épaisseur est appelée épaisseur critique de fissuration.

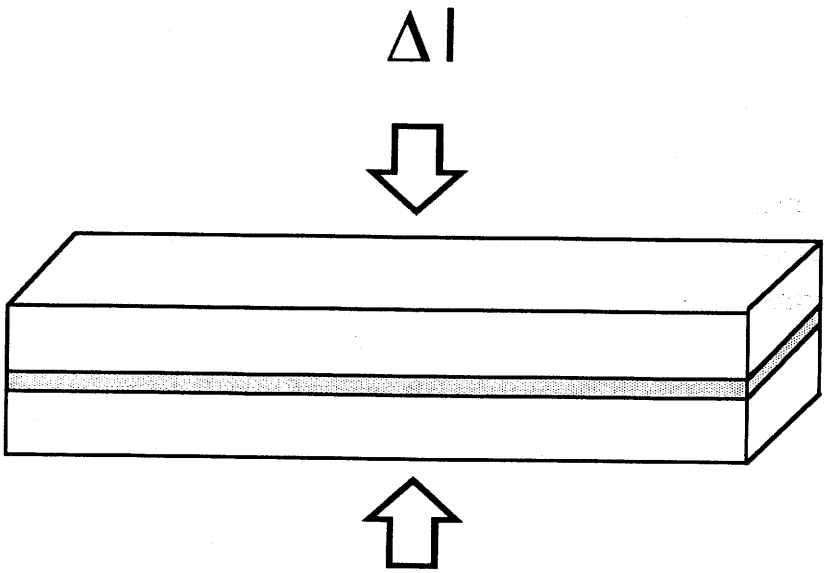


Figure I.6 : Lors de la densification d'un film céramique (ou d'une couche) lié à un substrat rigide le retrait (Δl) est limité à la direction orthogonale au plan principal du substrat.

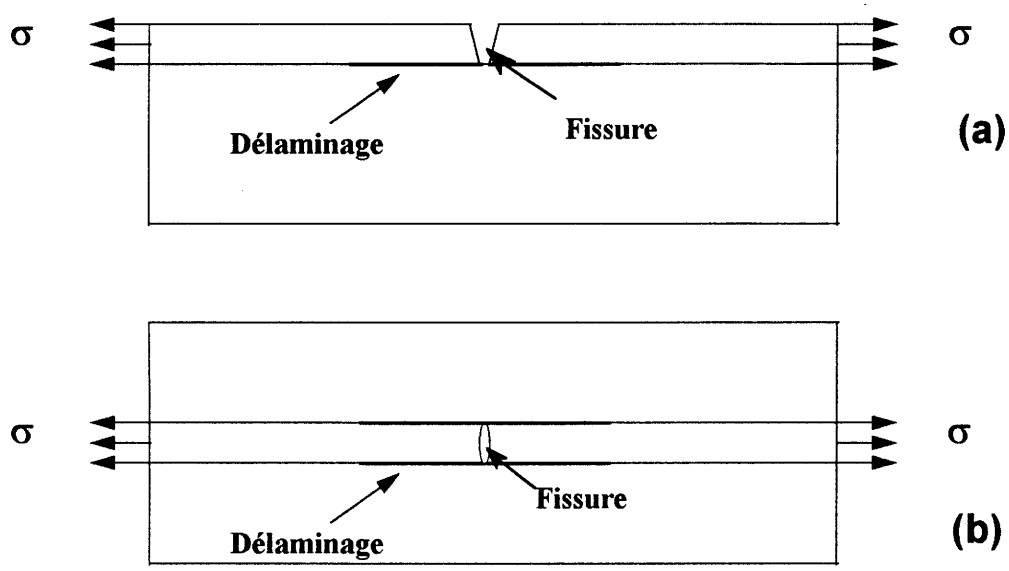


Figure I.7 : Fissuration d'un film (a) ou d'une couche (b) liés à des substrats rigides sous l'effet d'une contrainte (σ). Dans notre cas, la contrainte provient du fait que le retrait, qui accompagne la densification, n'est pas libre dans le plan des substrats.

3-2-2 Conditions expérimentales

Afin de mettre en évidence cette épaisseur critique de fissuration, nous avons été amenés à concevoir des films céramiques d'épaisseurs variables, ce qui pose le problème du compactage uniforme d'un tel film. Ce problème a été résolu au moyen d'un pressage isostatique du film sur son substrat. L'épaisseur critique de fissuration a été déterminée par ajustement de la distance focale d'un microscope optique calibré. La mesure de l'épaisseur est obtenue par différence lorsque la mise au point est faite sur le substrat et sur le film. Les conditions propices au développement des fissures sont réunies surtout en début de frittage. En effet, alors que la tenue mécanique du film est faible, la contrainte est maximale. Celle-ci est proportionnelle à la "pression" de frittage habituellement exprimée de manière simplificatrice par $P \# 2\gamma/r$ (γ énergie de surface et r rayon de courbure des pores) et qui est maximale dans les premiers instants du frittage. Pour cette raison, les mesures d'épaisseur critique de fissuration ont été faites après deux heures de frittage à 1400°C. Enfin, nous avons choisi de mener cette étude sur l'alumine A, qui engendre les conditions de fissuration les plus critiques. En effet, cette alumine dont les grains sont les plus fins induit la "pression" de frittage la plus forte (le rayon de courbure des pores est considéré comme proportionnel à la taille des grains).

3-2-3 Plan d'expériences

Les variables choisies pour cette étude sont la température du substrat, le débit de gaz vecteur et la pression appliquée pour compacter le film. La concentration de la suspension, qui ne semble pas être un paramètre influent dans le cadre de cette étude, a été choisie toujours égale à 10 $g.l^{-1}$ pour limiter le nombre d'essais. De même, le pH a été choisi égal à 4. Un plan complet du 1er degré a été utilisé. Il consiste en une série de huit expériences complétées par deux essais au centre.

Les niveaux hauts et bas de chaque variable sont regroupés dans le tableau I.6 tandis que le tableau I.7 montre la combinaison des trois variables pour chaque essai et les épaisseurs critiques de fissuration déterminées expérimentalement.

	Débit : A ($l.h^{-1}$)	Température : B (°C)	Pression : C (MPa)
Niveau supérieur (+)	150	120	40
Niveau inférieur (-)	250	180	100

Tableau I.6 : Niveaux hauts et bas des trois variables expérimentales

N°essai	A	B	C	ECF (µm)
1	-	-	-	139
2	+	-	-	137
3	-	+	-	124
4	+	+	-	43
5	-	-	+	222
6	+	-	+	214
7	-	+	+	173
8	+	+	+	188
9	0	0	0	171
10	0	0	0	141

Tableau I.7 : Matrice des essais et résultats expérimentaux.

Finalement, le traitement des résultats exprime l'épaisseur critique de fissuration sous la forme d'une combinaison linéaire des différents paramètres :

$$ECF = M + \alpha_1.A + \alpha_2.B + \alpha_3.C + \alpha_{21}.B.A + \alpha_{31}.C.A + \alpha_{32}.C.B \qquad [I.2]$$

Les coefficients α_i sont regroupés dans le tableau I.8. L'indicateur statistique est aussi donné pour chaque variable. Lorsque la valeur de cet indicateur est inférieure à 6 la précision attachée au coefficient α_i est faible et l'influence de la variable correspondante peu significative.

Variables	M	A	B	C	BA	CA	CB
Coefficients α_i	155,0	-9,50	-23,0	44,3	-7,00	11,3	4,25
I_{stat}	554,2	2,08	12,2	45,2	1,13	2,92	0,42

Tableau I.8 : Coefficients des paramètres et interactions à partir desquels l'épaisseur critique de fissuration est exprimée sous forme d'une combinaison linéaire. Plus la valeur de l'indicateur statistique I_{stat} est faible, moins l'influence de la variable est significative.

La figure I.8 est une micrographie optique d'un échantillon après frittage. Cette figure illustre le phénomène d'épaisseur critique de fissuration. Sur la partie gauche de la micrographie, la plus épaisse, le film comporte de nombreuses fissures profondes qui n'existent plus lorsque l'épaisseur du film diminue.

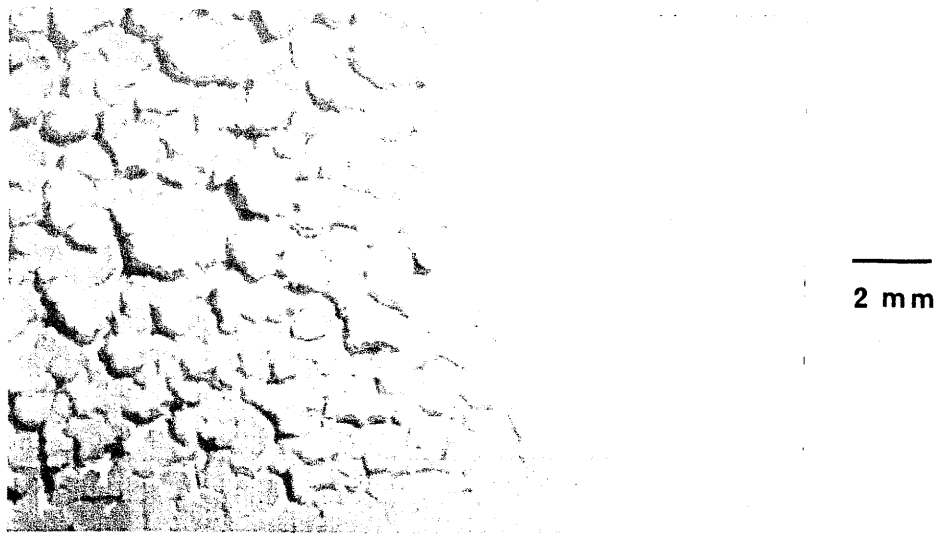


Figure I.8 : Micrographie optique d'un film céramique d'épaisseur variable, fritté sur un substrat rigide.

L'observation des résultats contenus dans le tableau I.8 nous permet de constater que le paramètre débit (A), ainsi que les trois interactions du second ordre ont des effets faibles qui ne sont pas significatifs dans le cadre de ce modèle. Par contre, les paramètres température et pression sont très importants. Ainsi, lorsque la température diminue, ou lorsque la pression augmente, l'épaisseur critique de fissuration augmente. L'interprétation de ces observations fait l'objet de la partie discussion.

3-2-4 Discussion

L'existence de l'épaisseur critique de fissuration d'un film adhérant à un substrat rigide est un phénomène qui a déjà été observé. Mais les cas étudiés sont ceux où le film est soumis à des contraintes issues du séchage ou à des contraintes résiduelles d'origine thermique (36, 45, 46). Ces cas ont été analysés sur la base de considérations thermodynamiques et mécaniques. Nous allons utiliser ces considérations afin de proposer, dans notre cas de contrainte, une interprétation de l'épaisseur critique de fissuration qui sera ensuite employée afin de comprendre l'action des paramètres température et pression.

La figure I.9 schématise une portion d'un film céramique d'épaisseur h (ou bien une couche comprise entre deux substrats) qui comporte une fissure de longueur l et qui est soumise à une contrainte biaxiale de tension. Le substrat est supposé très épais ou très rigide par rapport au film (la couche). Il peut alors être considéré comme libre de toute déformation.

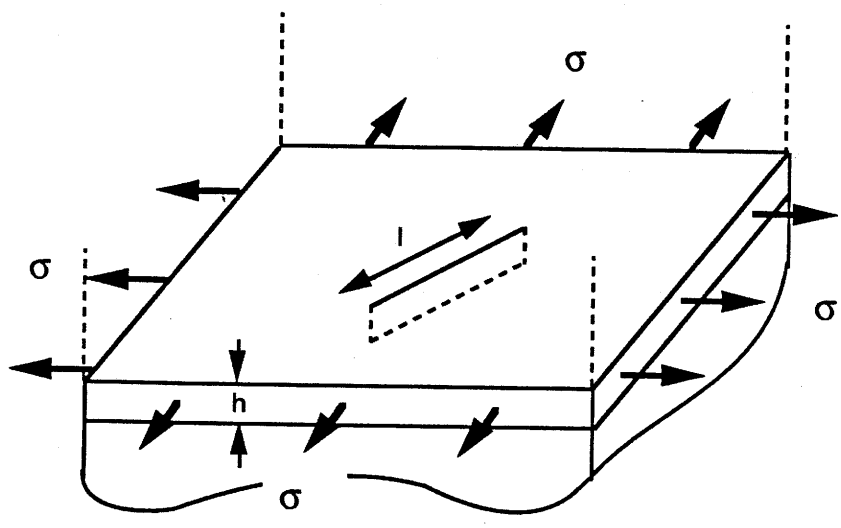


Figure I.9 : Film (ou couche entourée de deux substrats) , d'épaisseur h contenant une fissure de longueur l (l > h) , soumis à une contrainte de tension (σ) provenant de la densification.

Le problème est de savoir dans quels cas la fissure peut s'étendre. Le critère utilisé est celui de Griffith pour la propagation des fissures (47). La fissure se propage s'il y a diminution de l'énergie libre (U) du système ($dU/dl \leq 0$). Pour mener à bien cette analyse, nous devons donc exprimer les différentes composantes de l'énergie libre du système qui sont fonction de la longueur de la fissure soit:

- l 'énergie élastique contenue par le film (la couche).
- l'énergie de formation de nouvelles surfaces lors de la propagation.

L'énergie élastique totale du film non fissuré est $U°_{ee}$. Quand une fissure est introduite, une certaine quantité d'énergie élastique est relaxée. L'énergie élastique totale du film fissuré U_{ee} est donc égale à :

$$U_{ee} = U^0_{ee} - \frac{\sigma^2(1-\upsilon_f^2)}{E_f}(Z.h^2.l) \qquad [I.3]$$

$\frac{\sigma^2(1-\upsilon_f^2)}{E_f}$ est l'énergie élastique supportée par le film (couche) par unité de volume, E_f et υ_f sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film (36).

$Z.h^2.l$ est le volume du film (couche) dans lequel l'énergie élastique est relaxée par l'ouverture de la fissure, Z est un nombre sans dimension qui dépend des rigidités du film et du substrat, ainsi que de leurs épaisseurs relatives (48). La valeur de Z est aussi connue lorsque la couche est contrainte entre deux substrats, ce qui nous autorise à utiliser cette analyse indifféremment pour une couche ou pour un film.

La propagation d'une fissure relaxe une certaine quantité d'énergie élastique qui est utilisée pour la création de nouvelles surfaces. L'énergie consommée par création de surfaces U_s est :

$$U_s = G_{fc}.h.l \qquad [I.4]$$

G_{fc} est l'énergie de création de surfaces par unité d'aire. C'est une propriété intrinsèque du film qui traduit la résistance à la propagation des fissures.

En réunissant les relations [I.3] et [I.4], nous obtenons l'énergie libre du film en fonction de la longueur de fissure.

$$U_{ee} = U_{ee}^{0} - \frac{\sigma^2(1-\upsilon_f^2)}{E_f}(Z.h^2.l) + G_{fc}.h.l \qquad [I.5]$$

Grâce au critère de Griffith, nous pouvons prévoir l'extension de la fissure si :

$$\frac{dU}{dl} = G_{fc}.h - \frac{\sigma^2(1-\upsilon_f^2)}{E_f}(Z.h^2) \leq 0 \qquad [I.6]$$

Nous remarquons que la propagation spontanée de la fissure ne dépend pas de sa longueur. De plus, en modifiant l'écriture de [I.6], nous déduisons que pour une épaisseur de film

$$h \leq h_c = \frac{E_f.G_{fc}}{Z.\sigma^2(1-\upsilon_f^2)} \qquad [I.7]$$

la propagation de la fissure préliminaire est impossible.

Par contre, au-delà de l'épaisseur critique, la fissure préliminaire s'étend tant qu'elle ne rencontre pas une autre fissure ou bien une extrémité du film, ce qui aboutit au motif de la figure I.8.

Nous remarquons que le nombre Z apparaît au dénominateur de la relation [I.7]. La valeur de Z n'est pas la même pour un film ou pour une couche : Z diminue dans le deuxième cas (48). Ceci signifie que les épaisseurs critiques de fissuration des couches poreuses dans nos matériaux stratifiés sont au moins égales à celles données par le plan d'expériences effectué sur des films.

L'analyse précédente nous permet aussi d'interpréter l'influence des conditions d'élaboration. La figure I.10 représente une série de micrographies optiques des films céramiques après pulvérisation : (a) brut de préparation, (b) pressé sous 40 MPa, (c) pressé sous 100 MPa. Nous remarquons que la surface du film non compacté présente un important relief qui, pressé sous 40 MPa, n'est pas complètement éliminé. Par contre, une pression de 100 MPa permet l'optention d'un film ne présentant pas de défaut visible. Ceux-ci ont généralement une hauteur inférieure à celle considérée dans l'analyse (prise égale à l'épaisseur du film) et la contrainte nécessaire pour les amener à la taille considérée (phénomène non pris en compte dans l'analyse) est d'autant plus importante que leur taille est petite et donc que la pression de compactage est élevée. De plus, l'augmentation de la pression de mise en forme se traduit par une augmentation de la densité initiale. Par la suite, le réseau qui va se former pendant la

première partie du frittage (formation de cous entre les grains alors que le retrait n'est que de 2 à 3%) sera d'autant plus résistant. L'augmentation de la valeur de G_{fc} qui en résulte se traduit dans l'équation [I.7] par une augmentation de l'épaisseur critique de fissuration.

L'effet de la température s'interprète de la même façon que précédemment. En effet, nous avons observé qu'à l'intérieur du domaine d'expérience, plus la température de dépôt est basse, plus l'homogénéité du film est bonne.

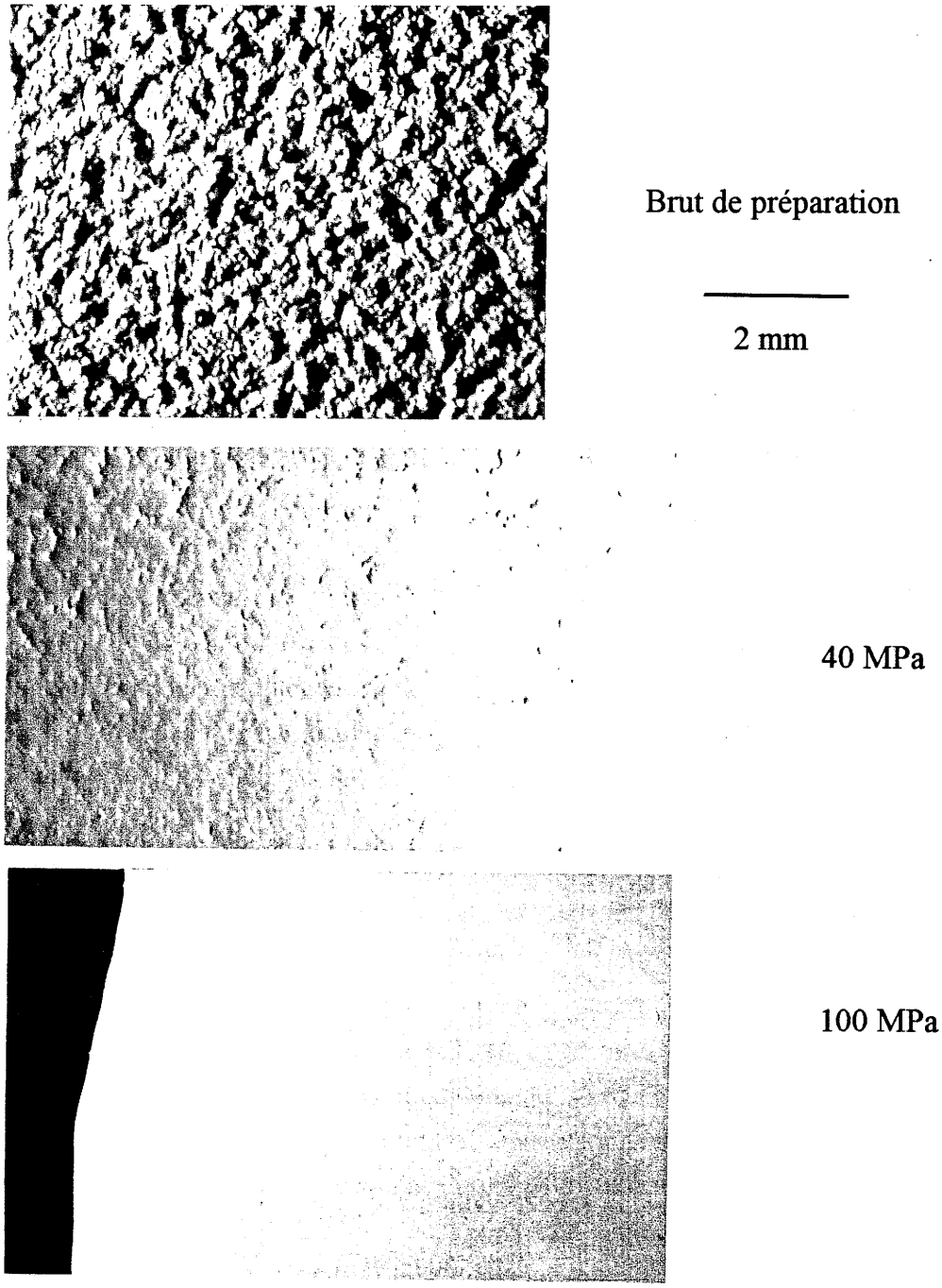


Figure I.10 : Micrographies de films céramiques obtenues par microscopie optique.

CONCLUSION

La mise en oeuvre du concept de matériau céramique stratifié est bien plus difficile que ne le suggère le schéma présenté dans l'introduction générale. En particulier le séchage et la densification d'une couche de poudre homogène liée à un substrat rigide pose un problème de fissuration. Nous avons donc développé un procédé original qui consiste dans le dépôt d'un film de poudre par pulvérisation d'une suspension sur un substrat dense. Ce procédé autorise un contrôle aisé de l'épaisseur de la couche poreuse, les paramètres les plus influents sont alors le débit de gaz vecteur et la concentration de la suspension. L'étude de l'influence des différents paramètres d'élaboration a été poursuivie en recherchant les conditions expérimentales limites qui conduisent à la formation de fissures dans les couches poreuses durant l'étape de frittage. En particulier, nous avons montré que les couches poreuses peuvent subir un cycle de frittage sans qu'il y ait ouverture spontanée de fissures si leur épaisseur est inférieure à une valeur critique qui dépend des conditions d'élaboration.

CHAPITRE II - MICROSTRUCTURE ET FRITTAGE DES COUCHES CERAMIQUES POREUSES

INTRODUCTION 35

1 - GENERALITES SUR LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE 37

1-1 Approche thermodynamique 37
1-2 Consolidation sans retrait 38
1-2-1 Evaporation - condensation 38
1-2-2 Diffusion de volume et de surface 39
1-3 Consolidation avec retrait 40
1-4 Grossissement des grains 42
1-4-1 Cas d'une céramique dense et pure 42
1-4-2 Cas d'une céramique contenant une seconde phase mobile 43
1-5 Coalescence des pores 44

2 - MECANISMES DE FRITTAGE DE L'ALUMINE 45

2-1 Procédure expérimentale 45
2-2 Résultats 46
2-3 Analyse des résultats 49
2-3-1 Vitesse de densification 49
2-3-2 Vitesse de croissance des grains 50
2-4 Description de la répartition de la porosité. Notion de densité de pore par grain 51
2-5 Mécanisme de densification 54
2-5-1 Mise en équation 54
2-5-2 Test sur les valeurs expérimentales 57
2-6 Mécanisme de la croissance granulaire 58
2-6-1 Mise en équation 58
2-6-2 Test sur les valeurs expérimentales 60

3 - RELATIONS ENTRE LES VITESSES DE DENSIFICATION DES ECHANTILLONS LIBRES ET CONTRAINTS 62

3-1 Croissance des grains 62
3-2 Vitesse de densification 62
3-3 Evolution de la taille des pores 63
3-4 Algorithme de calcul 64
3-5 Résultats 66

CONCLUSION 70

INTRODUCTION

Le matériau stratifié que nous développons est composé d'une part de substrats denses dont les propriétés mécaniques, diélectriques, etc..., sont connues et invariables, et d'autre part de couches céramiques poreuses dont les caractéristiques (microstructure et densité) peuvent être modulées suivant les conditions de frittage. Les spécificités de ce matériau proviennent donc de la présence de couches poreuses. Dès lors, il apparaît important de connaître l'évolution de leurs caractéristiques au cours du frittage. Dans cette optique, nous avons mené une étude portant sur les mécanismes de frittage. Cette étude est comparative car effectuée simultanément sur une couche céramique poreuse liée à des substrats rigides et sur des échantillons libres de toute contrainte extérieure. Nous en avons déduit l'influence de la contrainte imposée par les substrats rigides, tant sur la microstructure développée, que sur la vitesse de densification.

Le terme de frittage contraint* est assez général. Il est employé lorsque le processus de densification est modifié par une contrainte, qu'elle soit externe comme la pression à chaud, ou interne comme la présence d'inclusions denses. Dans notre cas, ce sont les substrats rigides qui vont contraindre le retrait. Ils exercent sur le film céramique une tension parallèle à leur plan de base qui s'oppose à la densification. Dans la mesure où le film reste adhérent et ne se fissure pas, le retrait ne peut avoir lieu que dans la direction perpendiculaire au plan de base des substrats, contrairement au frittage libre* où il peut avoir lieu dans les trois directions de l'espace (figure II.1).

Le phénomène du frittage contraint qui présente un grand intérêt pratique et théorique dans le domaine des composites céramique-céramique (inclusion de fibres courtes ou longues, de particules denses) ou du recouvrement d'éléments rigides par un film a été étudié par différents auteurs (49 - 53). Cependant, les modèles proposés ne permettent qu'une description approximative des cinétiques de densification dans le cas d'un frittage en phase solide (comme pour l'alumine). Le manque de précision de ces modèles provient généralement d'une approche de type mécanique du problème qui néglige la microstructure particulière développée du fait de la contrainte. Le modèle que nous proposons prend en compte l'évolution de la taille des grains et des pores, dans l'hypothèse du stade intermédiaire du frittage en phase solide, c'est à dire pour une microstructure à porosité interconnectée ($0,5 < d_{relative} < 0,92$).

* : Voir glossaire

Dans une première partie, des considérations théoriques touchant le frittage en phase solide seront développées. Puis ces aspects seront appliqués à un modèle géométrique décrivant la microstructure. Dans le cadre des hypothèses faites sur la morphologie des grains et des pores, nous proposerons à partir d'observations expérimentales, des mécanismes de densification et de croissance granulaire. Finalement, ces mécanismes seront utilisés pour prévoir les différences constatées entre les cinétiques de densification d'une couche céramique dont le retrait est contraint par des substrats rigides et d'un échantillon dont le retrait est libre.

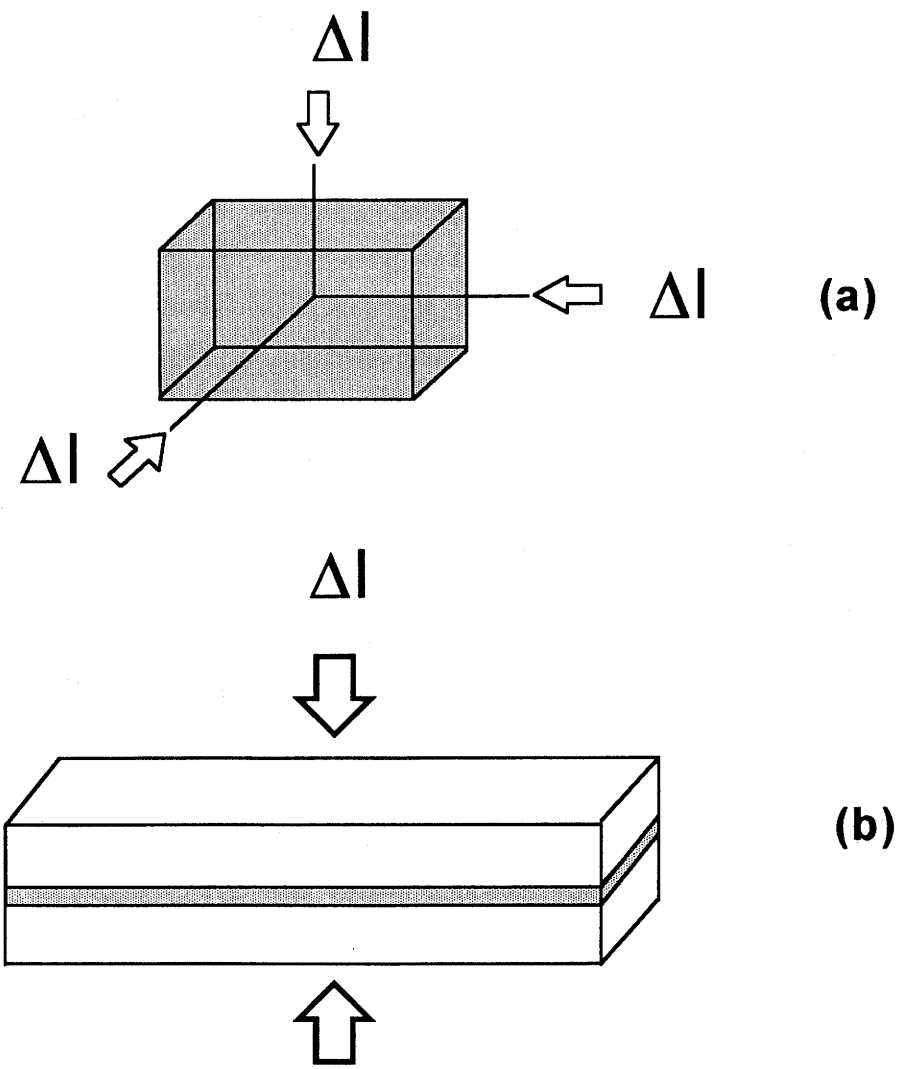


Figure II.1 : Schéma d'un frittage (a) libre où le retrait Δl a lieu dans les trois directions de l'espace et (b) contraint pour lequel le retrait est limité à la direction perpendiculaire au plan de base des substrats rigides.

1 - GENERALITES SUR LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

Deux phénomènes principaux accompagnent le frittage en phase solide : l'élimination de la porosité et le grossissement des grains. Pour certaines applications faisant appel à la résistance mécanique ou à la transparence, un minimum de porosité est désirable. Dans d'autres cas, il peut être souhaitable de conserver la perméabilité aux gaz, tout en conservant une bonne tenue mécanique (dans le domaine de la catalyse). Suivant les mécanismes de transport de matière mis en jeu, l'importance relative des phénomènes de grossissement des grains et d'élimination de la porosité peut varier et conduire ainsi à une microstructure particulière recherchée. Mais, quel que soit le mécanisme prépondérant, le frittage s'effectue par un réarrangement de la matière qui tend à minimiser l'énergie de surface du milieu divisé. En premier lieu, nous rappellerons comment la thermodynamique des surfaces prévoie ce réarrangement. A partir des principes énoncés, nous envisagerons les mécanismes de transport de matière qui conduisent à une simple consolidation de la préforme poreuse ou à une consolidation accompagnée d'une densification. Finalement, les mécanismes de la croissance granulaire seront considérés.

1-1 Approche thermodynamique

A l'intérieur d'une céramique non dense et constituée d'une seule phase solide, nous pouvons distinguer des interfaces solide-gaz et solide-solide (joints de grains). De manière générale, les énergies de surface des joints de grains sont inférieures à celles des interfaces solide-gaz. Lors d'un traitement thermique, la minimisation de l'énergie globale du système impose la diminution des interfaces solide-gaz au profit des joints de grains. Cette variation d'énergie libre explique la tendance au frittage d'une poudre chauffée à haute température.

Il est alors nécessaire de considérer comment, à l'échelle microscopique, la courbure des interfaces modifie les lois de l'équilibre thermodynamique.

Soit deux phases 1 et 2 séparées par une surface courbe, il existe entre les deux phases une différence de pression ΔP dont la loi de Laplace rend compte (54 - 56).

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \gamma\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) \qquad [II.1]$$

Dans cette expression, r' et r'' sont les rayons de courbure principaux de l'interface en un point donné, et γ est l'énergie de surface de l'interface.

La différence de pression $\Delta P = P_1 - P_2$ est positive si les centres de courbure sont dans la phase 1 (r' et r" positifs). Ainsi, la matière peut être considérée comme étant en "compression" en dessous d'une surface convexe alors qu'elle dite en "tension" en dessous d'une surface concave. Finalement, quelque soit le mécanisme de transport de matière, celui-ci va être orienté par le signe des rayons de courbure.

1-2 Consolidation sans retrait

1-2-1 Evaporation - condensation

Considérons le modèle de la figure II.2 où la phase 1 est représentée par deux grains sphériques de rayon r, soudés par un cou de forme torique, et la phase 2 par un gaz supposé parfait. Il a été montré, grâce à la loi de Laplace, qu'au-dessus de la surface convexe de chaque grain, il existe un excès de pression de vapeur $\Delta P = P - P_\infty$ ($P = P_\infty$ au-dessus d'une surface plane, c'est à dire quand $r \rightarrow \infty$) donné par la relation (19, 55) :

$$\frac{\Delta P}{P_\infty} = \frac{2\Omega\gamma_{sv}}{rRT} \qquad [II.2]$$

R : constante des gaz parfaits γ_{sv} : énergie de surface solide-vapeur
Ω : volume molaire de la phase solide

De même, il existe au-dessus de la surface concave du cou, dont les rayons de courbure sont α et x, un abaissement de la pression de vapeur ΔP égal à (si nous supposons que $\alpha << x$) :

$$\frac{\Delta P}{P_\infty} = -\frac{2\Omega\gamma_{sv}}{\alpha RT} \qquad [II.3]$$

Il va donc s'établir un flux de matière en phase vapeur de la surface des grains vers la région du cou (chemin (a) figure II.2). Si ce flux de matière modifie la forme ou la taille des grains et la forme des pores, il ne provoque pas le rapprochement du centre des grains. L'évaporation-condensation est donc un mécanisme qui provoque la consolidation de la préforme poreuse (formation des cous), mais qui n'entraîne pas la densification de la céramique. Pour la plupart des oxydes, les pressions de vapeur sont faibles même à haute température, les transports de matière par évaporation-condensation sont donc peu importants. Par contre, ce mécanisme est prépondérant dans certains composés halogénés tel que NaCl.

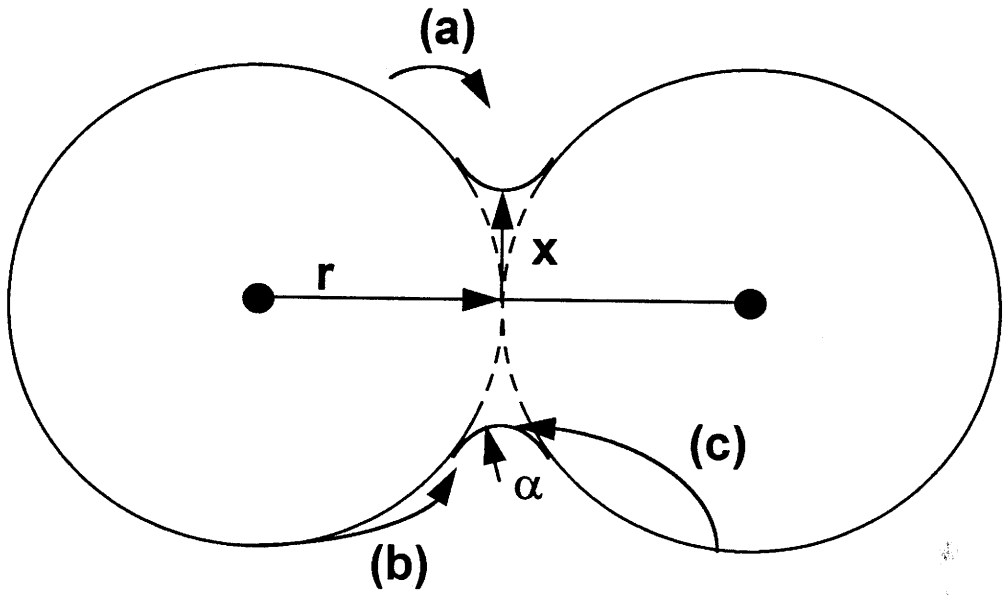


Figure II.2 : Début de frittage par (a) évaporation-condensation, (b) par diffusion de surface et (c) par diffusion de volume. Dans les trois cas, la source de matière se trouve à la surface des grains. Les positions respectives des centres des grains restent inchangées, il n'y a pas d'augmentation de la densité.

1-2-2 Diffusion de volume et de surface

Puisque la matière est en compression sous la surface convexe d'un grain, nous pouvons concevoir que le nombre de lacunes y soit inférieur à celui existant en dessous d'une surface plane. A partir de la loi de Laplace, il est possible là encore de rendre compte de ce déficit de lacunes $\Delta C = C - C_{\infty}$ (où C_{∞} est la concentration de lacunes en dessous d'une surface plane) (55, 56).

$$\frac{\Delta C}{C_{\infty}} = - \frac{\Omega \gamma_{sv}}{rRT} \qquad [II.4]$$

Dans la région du cou, il existe par contre un excès de lacunes :

$$\frac{\Delta C}{C_{\infty}} = \frac{\Omega \gamma_{sv}}{\alpha RT} \qquad \text{si } \alpha << x \qquad [II.5]$$

Il existe donc entre la surface des grains et la région du cou un gradient de concentration de lacunes. Ce gradient de concentration est à l'origine d'un flux de matière schématisé par les chemins b et c de la figure II.2. La source de matière se trouve là aussi à la surface des grains. La distance séparant leur centre n'est

donc pas affectée par les mécanismes de diffusion. En conséquence, le volume des pores et la densité restent inchangés.

1-3 Consolidation avec retrait

Sous l'action des gradients de concentration de lacunes décrits dans le paragraphe précédent, la matière converge vers la surface du cou. Mais, cette fois, la source de matière est la zone intergranulaire. Si nous assimilons le centre du joint de grains à une surface plane, le gradient de concentration de lacunes provient de la courbure de la région du cou.

La figure II.3 schématise les deux types de transport de matière à partir du centre du joint de grains. La matière peut diffuser par le joint de grains (chemin d), ce qui correspond à une diffusion aux joints de grains, ou par l'intérieur du grain (chemin e), ce qui correspond à une diffusion en volume. Dans ces deux cas, à mesure que le cou s'édifie, la matière est progressivement retirée du joint de grains et la cohésion de l'ensemble ne peut être maintenue que si le centre des grains se rapprochent. Dans ce cas, la forme et le volume des pores sont affectés ; il en résulte une augmentation de la densité.

Trois stades du frittage peuvent alors être distingués.

Stade 1 : Cette étape correspond à la formation de liaisons (les cous) entre les grains. A la fin du premier stade, le compact présente une certaine tenue mécanique et la porosité forme un réseau interconnecté ouvert sur l'extérieur.

Stade 2 : Cette étape correspond à l'élimination de la porosité interconnectée. Elle s'achève donc pour une densité relative* voisine de 0,92 lorsque les pores deviennent isolés.

Stade 3 : Les pores sont maintenant isolés. Cette dernière étape s'achève par l'élimination de la porosité fermée.

* : Voir glossaire

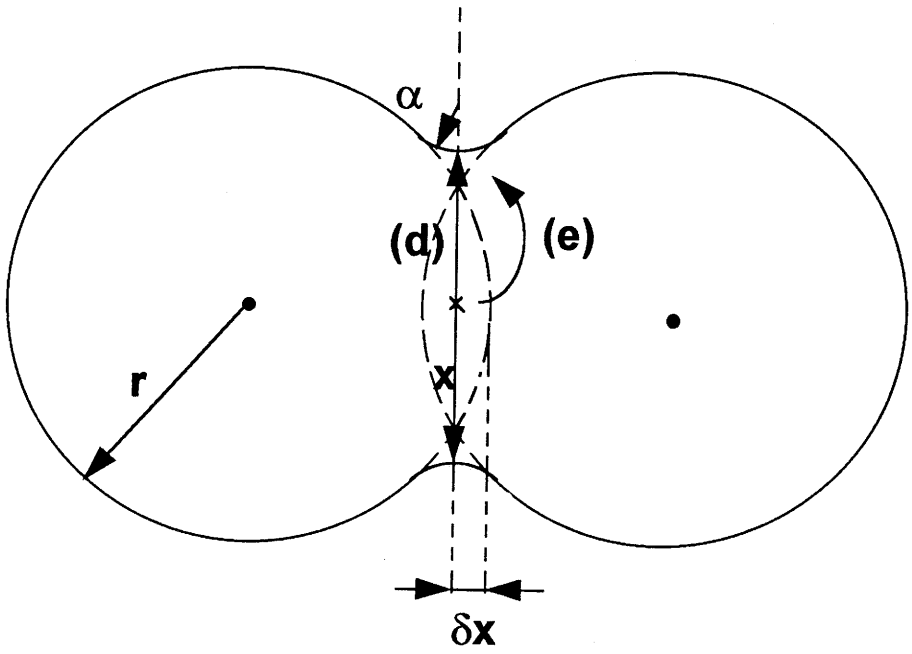


Figure II.3 : Début du frittage par (d) diffusion aux joints de grains et (e) par diffusion de volume. Dans les deux cas, la source de matière est la zone intergranulaire. La distance entre le centre des grains est diminuée par ces deux mécanismes qui provoquent donc une augmentation de la densité.

Pour terminer, nous citerons les principaux paramètres influents :

La granulométrie : Plus les grains sont petits, plus les rayons de courbure de la surface des grains et des cous sont petits, et plus les gradients de concentration de lacunes sont grands. L'emploi de poudres fines se traduit ainsi par une augmentation sensible de la vitesse de densification.

La température : Une augmentation de la température modifie simultanément l'ensemble des coefficients de diffusion. Mais, en général, les énergies d'activation propres à chaque mécanisme sont telles qu'une augmentation de la température défavorise la diffusion de surface. C'est le cas de l'alumine pour laquelle la densification est favorisée à haute température.

Impuretés en solution : Toute impureté en solution susceptible d'augmenter l'énergie de surface solide-vapeur sera favorable à la densification.

1-4 Grossissement des grains

Le grossissement des grains se produit sur la base de principes thermodynamiques identiques à ceux qui régissent la densification. Ainsi, c'est la différence d'énergie libre ΔG qui existe entre les deux côtés de la surface courbe d'un joint de grains qui provoque le déplacement de celui-ci et donc le grossissement des grains (57).

$$\Delta G = \gamma_{ss} V_m \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''}\right) \qquad [II.6]$$

V_m : volume molaire des atomes qui traversent le joint de grains
γ_{ss} : énergie de surface solide-solide.

1-4-1 Cas d'une céramique dense et pure

La figure II.4 illustre le grossissement des grains dans une céramique dense et pure. Il a été montré par la règle d'intersection des parois à 120° que seul les grains à six côtés présentent des joints de grains plans. Un grain possédant six côtés est donc stable. Par contre, les grains possédant plus ou moins de six côtés ne peuvent avoir des joints de grains plans formant des angles de 120° au niveau des intersections. En dessous de la surface des gros grains (à plus de six côtés), la matière est en "tension" alors qu'en dessous de la surface des petits grains (à moins de six côtés), la matière est en "compression". La différence d'énergie libre qui en resulte provoque un flux de matière de la zone en compression vers la zone en tension et par conséquent le déplacement des joints vers leurs centres de courbure.

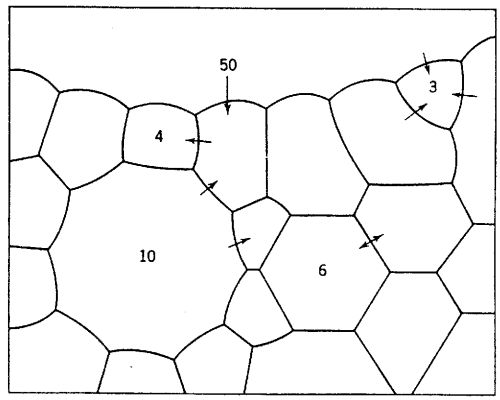


Figure II.4 : Grossissement des grains dans une céramique dense et pure.

La vitesse de déplacement du joint de grains est proportionnelle à son rayon de courbure, donc inversement proportionnelle à la taille G des grains. Elle est également fonction du coefficient de diffusion de la matière à travers le joint de grains (D_{JG}). Dans le cas d'un système pur et dense, la vitesse de croissance de grains s'exprime par (58 - 60) :

$$\frac{dG}{dt} \# \frac{D_{JG}}{G} \qquad [II.7]$$

Soit après intégration

$$G^2 - G_o^2 \# D_{JG}\, t \qquad [II.8]$$

G_0 est la taille initiale des grains

1-4-2 Cas d'une céramique contenant une seconde phase mobile

Le terme de seconde phase désigne à la fois les impuretés non dissoutes et les pores. L'énergie libre totale du système est fonction de la localisation inter ou intragranulaire de cette seconde phase. Lorsque celle-ci désigne la porosité, l'énergie de surface est minimale quand les pores sont situés aux joints de grains. Quand un joint de grains se déplace, le mouvement simultané des pores qu'il contient est donc la condition nécessaire à la minimisation de l'énergie libre du système.

Au cours de leur déplacement, les joints de grains vont être freinés par les pores qu'ils doivent entraîner. Ainsi la vitesse de croissance des grains (proportionnelle à la vitesse de déplacement des joints de grains) n'est pas seulement contrôlée par la courbure des joints de grains mais aussi par le rayon de courbure et le mécanisme de déplacement des pores. Ce déplacement peut se produire de plusieurs manières : évaporation-condensation, diffusion des atomes à la surface des pores ou par le volume des grains. Le ralentissement de la vitesse de déplacement des joints de grains (V_{JG}) dépend en fait de la densité surfacique de pores et de leurs mobilités (M_P). Si N est le nombre de pores par unité de surface de joint de grains et F_P la force exercée par les pores sur les joints de grains, la vitesse de déplacement des joints de grains est explicitée à l'aide de la relation (59 - 61) :

$$V_{JG} = M_{JG}\,(F_{JG} - NF_P) \qquad [II.9]$$

M_{JG} et F_{JG} sont respectivement la mobilité et la force motrice du déplacement du joint de grains.

Les pores restent attachés aux joints de grains si leurs vitesses de déplacement respectives sont égales.

$$V_P = V_{JG} \qquad [II.10]$$

La vitesse de déplacement d'un pore peut être mise sous la forme :

$$V_P = M_P.F_P \qquad [II.11]$$

En combinant les relations [II.9], [II.10] et [II.11], une expression de F_p est obtenue :

$$F_P = \frac{M_{JG}.F_{JG}}{M_P + N.M_{JG}} \qquad [II.12]$$

Dans le cas ou la croissance des grains est limitée par la vitesse de déplacement des pores $M_P << N.M_{JG}$, l'expression de la vitesse de déplacement des joints de grains correspondant au contrôle par les pores s'écrit donc :

$$V_{JG} = \frac{M_P.F_{JG}}{N} \qquad [II.13]$$

1-5 Coalescence des pores

Si les mécanismes de consolidation avec retrait tendent à diminuer la taille des pores, la croissance des grains, dans l'hypothèse de l'attachement, tend au contraire à les faire croître. Le déplacement simultané des pores et des joints de grains provoque la coalescence des pores lorsque ceux-ci sont mis en contact (55, 62). La figure II.5 donne une illustration de ce phénomène. La taille des pores au cours du frittage est donc conditionnée par deux phénomènes concurrents : la vitesse de densification et la vitesse de croissance des grains.

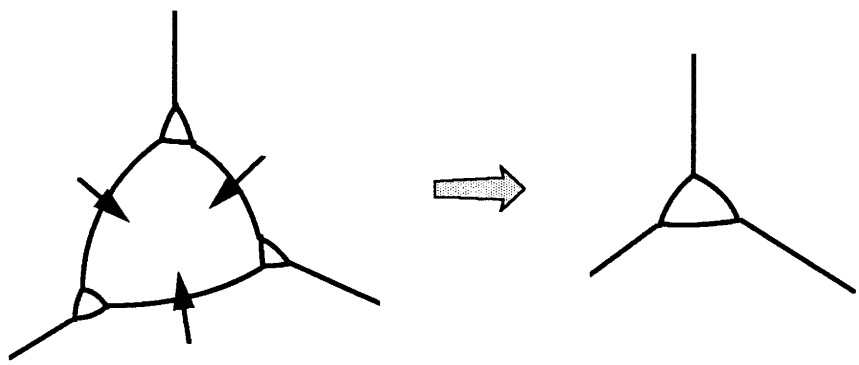


Figure II.5 : Grossissement des pores par collision

2 - Mécanismes de frittage de l'alumine

2-1 Procédure expérimentale

Les poudres d'alumine utilisées sont celles décrites dans le premier chapitre (Tableau I.2). Ces poudres commerciales sont de faible granulométrie et très pures (99,99%), ce qui permet d'éviter la formation de phases liquides lors du frittage à haute température. Toujours dans le souci de limiter la présence d'impuretés, les substrats denses utilisés sont des disques d'alumine monocristalline.

Les couches ont été déposées suivant la méthode décrite au chapitre I. Le pH de la suspension contenant 10% en masse d'alumine a été ajusté à 4. Le débit de gaz vecteur et la température du substrat ont été choisis respectivement à 200 $l.h^{-1}$ et 150°C. Les ensembles substrats/couche ont ensuite été pressés sous 65 MPa, l'épaisseur des couches crues étant inférieure à 200 μm. Cette valeur à été déduite de l'étude portant sur l'épaisseur critique de fissuration (chapitre I). Celle-ci était approximativement égale à 250 μm, pour ces conditions d'élaboration et avant densification.

Afin d'examiner l'influence de la contrainte exercée par les substrats et afin de tester la validité des modèles développés, des échantillons non contraints ont été élaborés parallèlement. Dans ce cas, la pression de mise en forme était également de 65 MPa.

Les vitesses de densification et les densités et ont été obtenues par dilatométrie différentielle et par mesure directe sur des échantillons frittés de manière indépendante. L'enregistrement des courbes de retrait et le frittage des échantillons isolés ont été effectués à une température constante de 1400°C après introduction brutale dans le four à partir de 1000°C (température de début de frittage).

La mesure de la taille des grains a été réalisée sur des fractures à partir de photos de microscopie électronique à balayage (MEB). La taille moyenne des grains a été calculée comme étant égale à 1,5 fois la longueur mesurée par la méthode des intersections (63). Pour obtenir une description de la taille des pores, nous avons réalisé des analyses d'images de fractures observées par MEB. La taille moyenne des pores a été calculée sur un minimum de 300 pores, en supposant que ceux-ci soient cylindriques et que la distribution des diamètres suive une loi log-normale (64). Une description plus complète de la procédure est donnée dans l'annexe I.

Seule l'alumine B a fait l'objet d'une étude microstructurale complète. Pour les deux autres types d'alumine, nous avons uniquement mesuré par dilatométrie l'évolution des densités des échantillons "libres" et "contraints". L'intérêt de ces dilatométries réside dans l'étude de l'influence de la granulométrie et de la densité relative de cru (ces densités relatives sont respectivement pour les alumines A, B et C de 0,26; 0,44 et 0,47).

2-2 Résultats

La figure II.6 représente l'évolution des densités relatives des échantillons "libres" et "contraints" en fonction du temps de frittage pour les alumines A, B et C. Les courbes sont obtenues par mesures dilatomètriques. Elles permettent le calcul des valeurs de la dérivée ($\frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho}$) avec précision. Les points sur le tracé se rapportant à l'alumine B sont le résultat des mesures obtenues sur les échantillons indépendants.

Pour les 3 alumines, nous observons que la densité finale du film céramique contraint est inférieure à celle de l'échantillon libre. La différence observée se produit principalement pendant la première heure de frittage. Par la suite, les vitesses de densification deviennent faibles et la différence de densité enregistrée lors de la première heure de frittage se maintient. La densité du film contraint augmente donc, sans toutefois rejoindre la valeur finale observée pour le frittage libre.

L'évolution de la taille des grains de l'alumine B est représentée sur la figure II.7. Le grossissement des grains se produit plus lentement dans le film contraint que dans l'échantillon libre. Par contre, la taille moyenne des pores apparaît toujours plus grande dans le film contraint, que se soit à densité ou à temps identique. L'évolution de la taille moyenne des pores est représentée figure II.7.

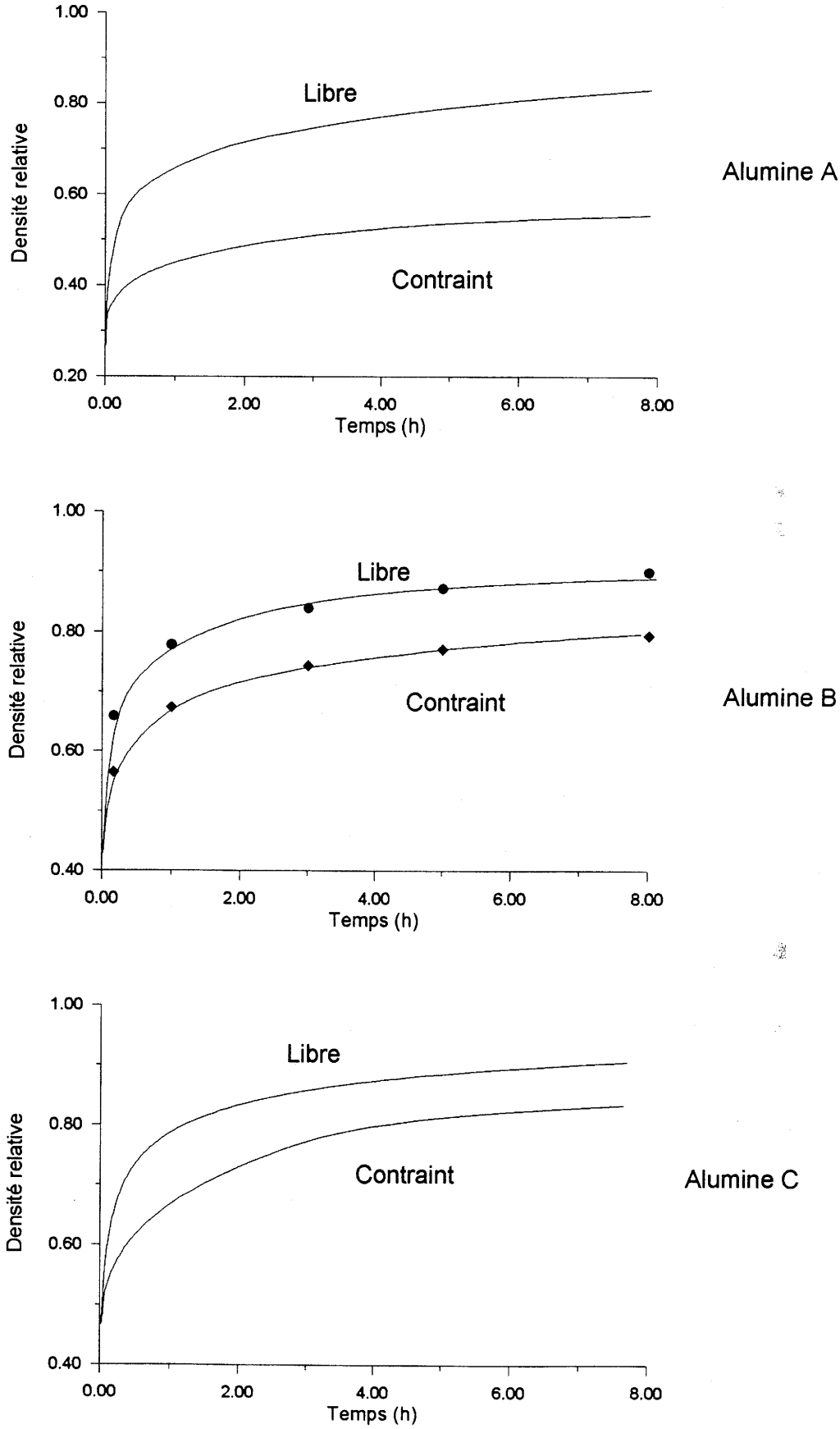


Figure II.6 : Evolution des densités relatives des échantillons libres et contraints en fonction du temps de frittage à 1400°C pour les trois alumines A, B et C.

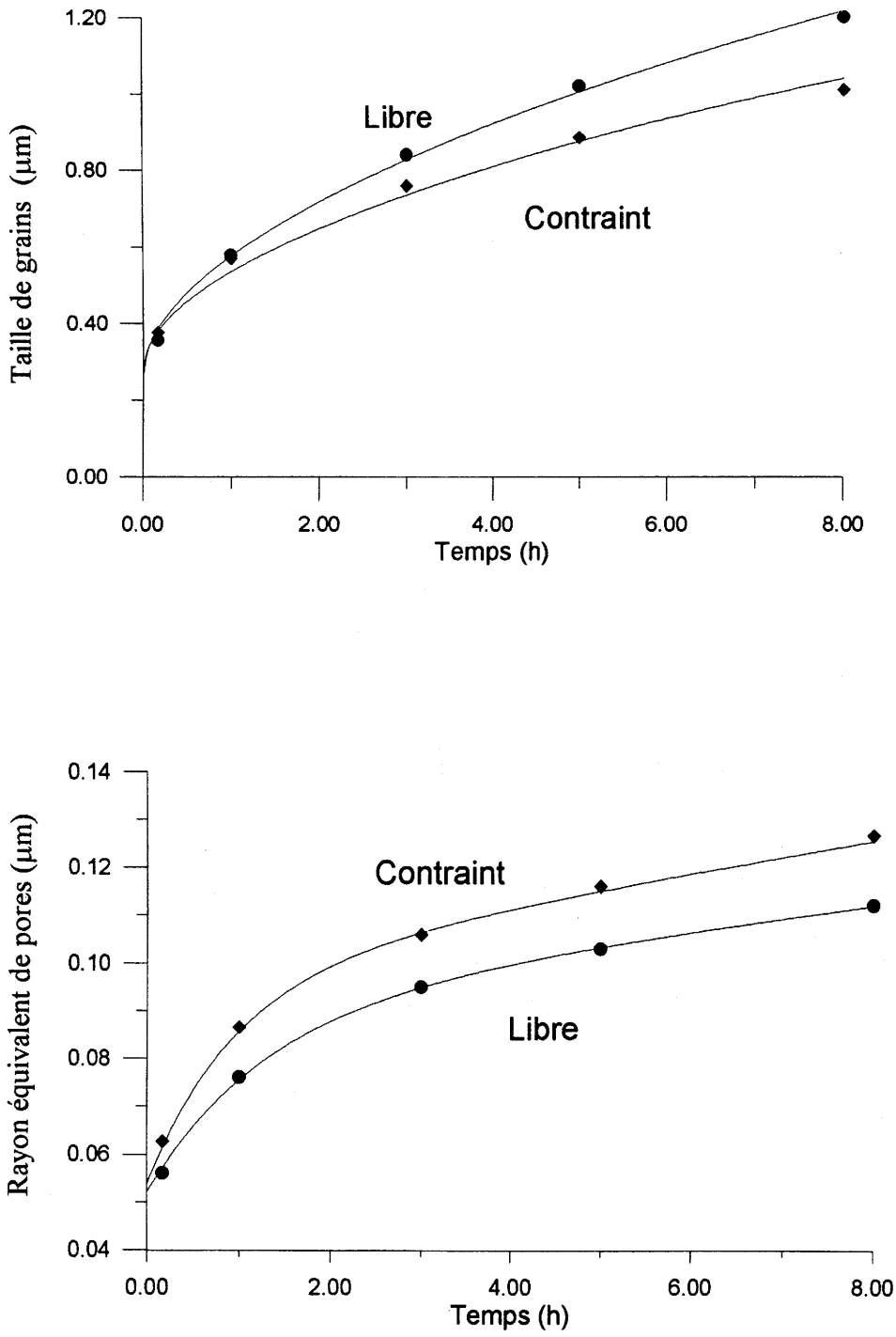


Figure II.7 : Evolution de la taille moyenne des grains (G) et du rayon moyen des pores (r_p) des échantillons libres et contraints en fonction du temps de frittage à 1400°C pour l'alumine B.

2-3 Analyse des résultats

2-3-1 Vitesse de densification

Selon le modèle de Coble (65, 66) concernant le stade intermédiaire du frittage en phase solide, la vitesse de densification est inversement proportionnelle à une puissance de la taille des grains.

$$\dot{\rho} = K.G^{-n}.(\sqrt{1-\rho})^{3-n} \qquad [II.14]$$

avec n = 3 ou 4 suivant le mécanisme de diffusion des espèces. Pour une diffusion en volume n = 3, alors que pour une diffusion aux joints de grains n = 4. K est une constante.

L'exploitation des valeurs expérimentales pour tracer $log\ (\dot{\rho}.\sqrt{1-\rho})$ en fonction de - $log\ G$ (figure II.8), conduit respectivement pour les frittages libre et contraint à des droites de pente 4,26 et 4,22. Ces valeurs sont celles de l'exposant **n** de la taille des grains dans la relation [II.14].

Ce résultat, tout comme les conclusions des travaux les plus récents sur l'alumine (67, 68), nous font supposer que le mécanisme de densification que nous observons à 1400°C est la diffusion aux joints de grains (chemin d de la figure II.3). Cependant, les valeurs de n déterminées ici diffèrent sensiblement de l'exposant 4 prévu par le modèle de Coble. De plus, l'évolution de la taille des grains semble en contradiction avec les vitesses respectives de densification des échantillons libres et contraints. En effet, dans le modèle de Coble, la vitesse de densification est inversement proportionnelle à une puissance de la taille des grains. Or, les grains apparaissent toujours plus petits dans le cas du frittage contraint.

Dans un premier temps, les hypothèses géométriques du modèle de Coble vont être reprise, puis nous développerons une analyse afin de déterminer le mécanisme prépondérant de la densification. Dans le paragraphe 3, le mécanisme déterminé sera utilisé pour prévoir la cinétique de densification des couches contraintes.

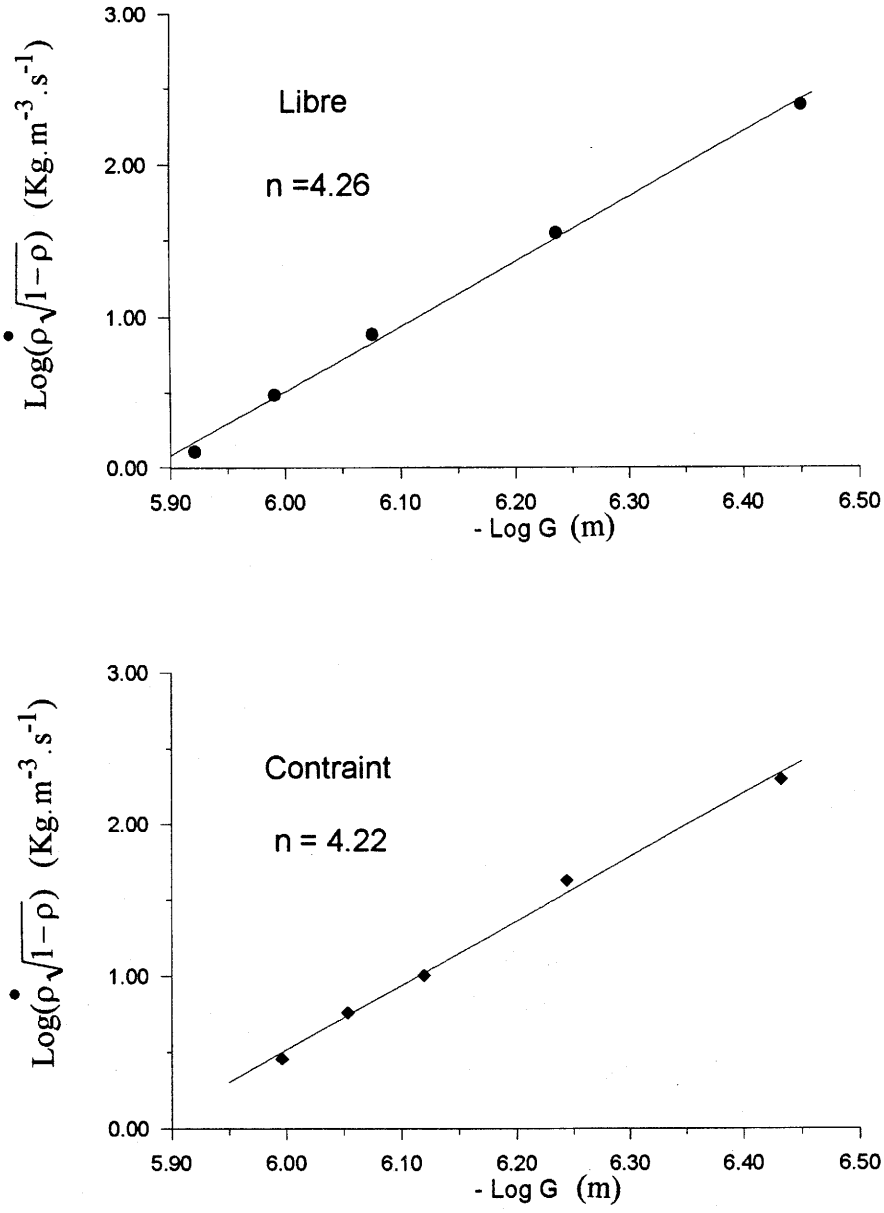


Figure II.8 : Logarithme de $(\dot{\rho}.\sqrt{1-\rho})$ en fonction du logarithme de la taille des grains (*-log G*) pour des échantillons libres et contraints frittés à 1400°C pendant différentes durées. La pente de ces droites correspond à l'exposant de G dans le modèle de Coble.

2-3-2 Vitesse de croissance des grains

Une loi phénoménologique du type $G^m - G_o^m = k.t$ (G_0 est la taille initiale des grains) décrit correctement l'évolution de la taille des grains dans les deux cas de frittage avec m = 3 (figure II.9). Cette valeur a déjà été obtenue pour des alumines poreuses ou contenant MgO (69, 70). Selon Brook, dans le cas d'un système chimiquement pur, la valeur de cet exposant n'est pas compatible avec un mécanisme

de croissance granulaire limité par la vitesse de déplacement des joints de grains (qui se traduirait par une loi phénoménologique du type $G^2 - G_o^2 = k.t$; relation II.8, paragraphe 1-4-1) (59, 61). L'exposant 3 correspond au cas où le système contient une seconde phase mobile. La vitesse de déplacement d'un joint de grains est alors déterminée par sa mobilité intrinsèque et par la vitesse de déplacement des impuretés ou des pores (considérés comme la seconde phase).

A partir de ces considérations et de la loi de puissance qui décrit l'évolution de la taille des grains, nous faisons l'hypothèse que la croissance des grains est contrôlée par la mobilité des pores. En conséquence, l'étude de la vitesse de croissance des grains sera effectuée dans le paragraphe 2-6, en tenant compte de la taille des pores qui conditionne leur mobilité.

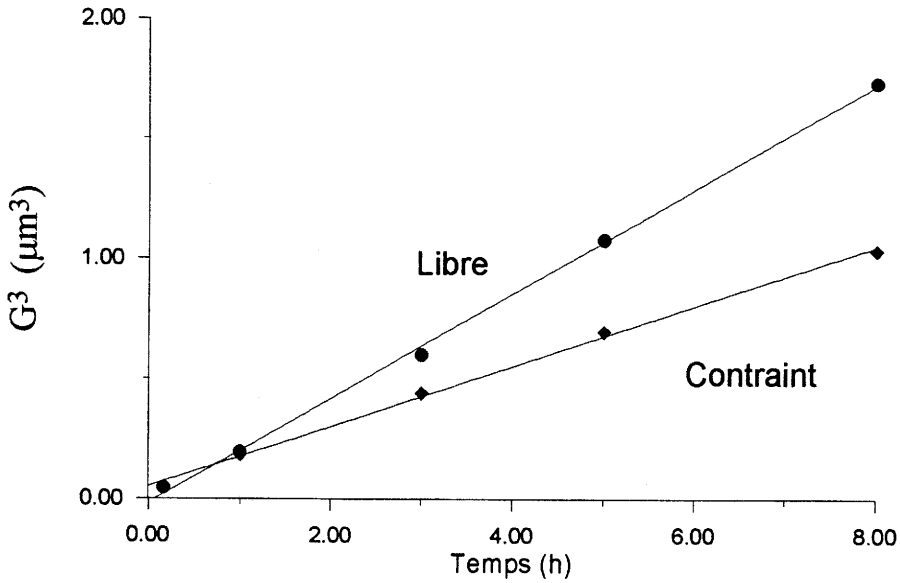
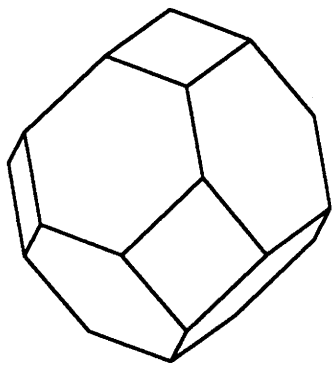


Figure II.9 : Evolution du cube de la taille des grains en fonction du temps de frittage à 1400°C pour des échantillons libres et contraints.

2-4 Description de la répartition de la porosité. Notion de densité de pore par grain

La description du stade intermédiaire du frittage en phase solide requiert le choix d'une géométrie idéale qui puisse rendre compte de l'évolution de la microstructure et qui permette de modéliser les phénomènes de diffusion. De nombreux travaux portant sur le frittage en phase solide font référence au modèle de Coble pour son approche microstructurale des mécanismes de densification (64, 68,

73). Ce modèle utilise le polyèdre de Kelvin, le tetrakaidécaèdre (figure II.10). Il représente relativement bien la morphologie des grains qui deviennent facettés au cours du stade intermédiaire. Nous utilisons cette géométrie idéale comme cellule de base. Elle contient un grain de diamètre $G = 2\sqrt{2}.l_P$ (où l_P est la longueur d'une arête) et la porosité qui lui est associée.



Longueur d'arête : $l_P = \frac{G}{2\sqrt{2}}$

Volume : $V = \frac{G^3}{2}$

Surface : $S = \frac{(6\sqrt{3}+3)}{4} G^2$

Figure II.10 : Polyèdre de Kelvin, le tétrakaidécaèdre

Coble, dans son modèle, suppose que les pores sont de forme cylindrique et qu'ils occupent la totalité des 36 arêtes du polyèdre pendant tout le stade intermédiaire. Cependant, l'observation de la coupe d'une céramique (figure II.11) révèle l'existence de nombreux joints triples qui ne présentent pas de pore, ce qui est en contradiction avec les hypothèses de Coble.

Une description plus précise de la microstructure nécessite alors l'introduction d'une notion de densité de pore par grain. Ceci signifie que seule une partie de la longueur totale d'arête du polyèdre est occupée par la porosité. Ainsi, le volume et le rayon des pores, supposés cylindriques, n'est plus uniquement fonction de la compacité et de la taille des grains. Nous introduisons une variable T_P (Taux d'occupation des arêtes par la porosité) définie par le rapport : longueur d'arête occupée par un pore sur la longueur totale d'arête.

Le volume poreux par grain peut être exprimé de la manière suivante (la cellule de base contient un grain et la porosité qui lui est associée) :

$$V_P = \frac{G^3}{2}.(1-\rho) \qquad [II.15]$$

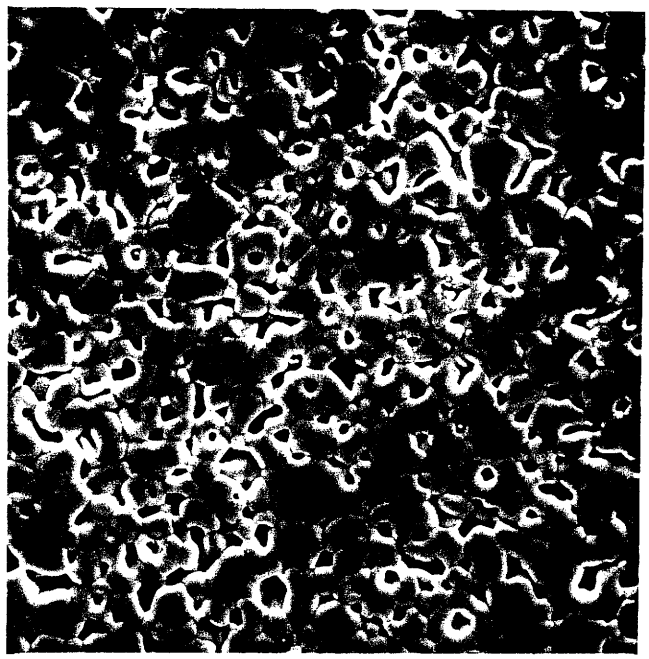


Figure II.11 : Coupe d'une céramique qui révèle l'existence de joints triples qui ne présentent pas de pore.

Ou bien en considérant que les pores de rayon r_P occupent une fraction T_P des 36 arêtes du tétrakaidécaèdre :

$$V_P = \frac{1}{3} 36\pi . r_p^2 . l_p . T_p \qquad [II.16]$$

Puisque $l_P = \frac{G}{2\sqrt{2}}$, l'expression [II.16] devient :

$$V_P = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} . T_P . G . r_p^2 \qquad [II.17]$$

En combinant les expressions [II.15] et [II.17], la variable T_P est égale à :

$$T_P = \frac{\sqrt{2}}{12\pi} . \frac{G^2}{r_p^2} . (1 - \rho) \qquad [II.18]$$

La figure II.12 représente les valeurs de T_P calculées à partir des valeurs expérimentales en utilisant l'équation [II.18]. La valeur de T_P diminue avec le temps de frittage, que ce soit pour le frittage libre ou le frittage contraint. Cette diminution reflète l'élimination de la porosité interconnectée et sa transformation graduelle en

porosité isolée (pores situés aux sommets du polyèdre). Il faut souligner le fait que, grâce à l'introduction du paramètre T_P, la taille des pores n'apparaît pas uniquement comme une fonction de la densité relative et de la taille des grains.

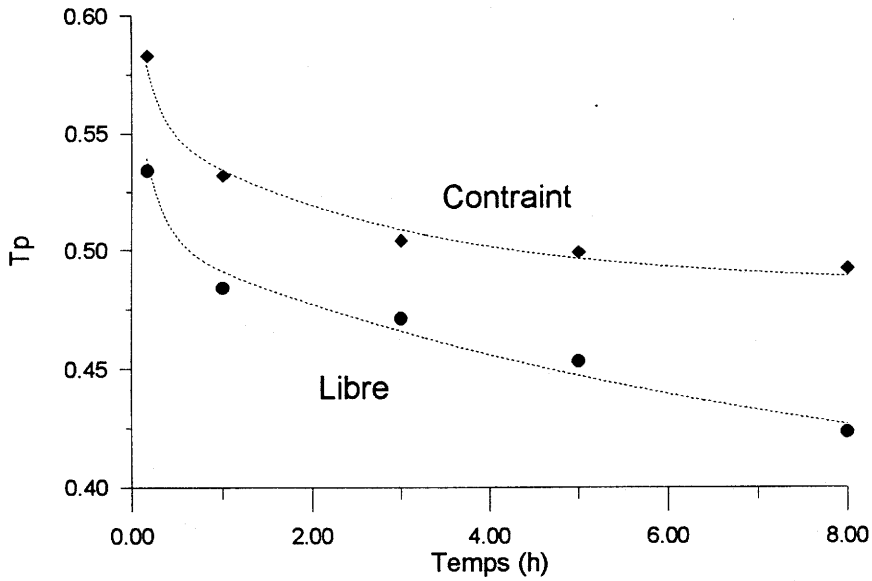


Figure II.12 : Evolution du taux d'occupation des arêtes par les pores, T_P, pour les échantillons libres et contraints en fonction du temps de frittage à 1400°C.

2-5 Mécanisme de densification

Les hypothèses géométriques exposées dans le paragraphe 2-4 vont être reprises ici pour relier la vitesse de densification à la microstructure. Les valeurs expérimentales (taille de grains, taille de pores, densité) seront introduites dans les équations du modèle. Cela nous conduira à proposer un mécanisme de densification.

2-5-1 Mise en équation

Le flux de matière qui entre dans un pore, par unité de longueur, peut être exprimé de la manière suivante (72, 73) :

$$j_P = \frac{D}{k_B.T.\Omega} \nabla\mu_P \qquad [II.19]$$

où $\nabla\mu_P$ est le gradient de potentiel chimique à la surface du pore, et $\frac{D}{k_B.T}$ le terme de mobilité que ce soit pour la diffusion en volume ou aux joints de grains (k_B constante de Boltzmann, D facteur de diffusion, Ω volume atomique de l'espèce qui limite la diffusion, T température en Kelvin).

En supposant que le rayon de courbure des joints de grains est significativement plus grand que celui des pores, le gradient de potentiel chimique est inversement proportionnel au rayon de courbure de la surface du pore, il est aussi inversement proportionnel à la distance sur laquelle la matière est transportée. Compte tenu de la représentation microstructurale choisie, cette distance peut être considérée comme proportionnelle à la taille des grains.

Le gradient de potentiel chimique à la surface du pore est donc explicité par la relation suivante :

$$\nabla\mu_P = \frac{Cste.\gamma.\Omega}{G.r_p} \qquad [II.20]$$

γ est l'énergie de surface.

Le flux de matière entrant dans le pore par unité de longueur s'écrit maintenant :

$$j_P = \frac{Cste.D.\gamma}{k_B.T.G.r_p} \qquad [II.21]$$

Chaque polyèdre représentant un grain comporte 36 arêtes communes à trois joints de grains. En définissant T_P comme la fraction d'arête occupée par un pore et en limitant le champ de diffusion à l'épaisseur δ du joint de grains, le flux total de matière entrant dans le pore entourant un grain est défini par :

$$J_P = 36\,.\,T_P\,.\,l_P\,.\,3\,.\,\delta.\,\frac{Cste.D.\gamma}{k_B.T.G.r_p} \qquad [II.22]$$

la variation de volume du pore pour une cellule, due au phénomène de diffusion, est égale à :

$$\frac{dV}{dt} = -\,J_P.\Omega \qquad [II.23]$$

Or, $l_P = \frac{G}{2\sqrt{2}}$. Nous obtenons ainsi en combinant [II.22] et [II.23] :

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{Cste.T_p.D.\delta.\Omega.\gamma}{k_B.T.r_p} \qquad [II.24]$$

Pour une cellule élémentaire, le volume poreux vaut :

$$V_{PC} = \frac{G^3}{2}(1 - \rho) \qquad [II.25]$$

Au cours du frittage, la taille des grains et la densité évoluent. La variation du volume poreux d'une cellule en fonction du temps correspond à la dérivation de la relation [II.25] et contient deux termes.

$$\dot{V}_{PC} = \frac{3}{2}(1 - \rho).G^2.\dot{G} - \frac{G^3}{2}.\dot{\rho} \qquad [II.26]$$

Les termes de la relation [II.26] sont de signes opposés. Le premier, toujours positif, est lié au grossissement des grains. Il peut donc être attribué au grossissement des pores par coalescence.

$$\dot{V}_{PC\ (coalescence)} = \frac{3}{2}(1 - \rho).G^2.\dot{G} \qquad [II.27]$$

Le deuxième est toujours négatif, il est lié à la variation de densité et peut être attribué à l'élimination de la porosité sous l'effet des phénomènes de diffusion.

$$\dot{V}_{PC\ (diffusion)} = - \frac{G^3}{2}.\dot{\rho} \qquad [II.28]$$

En égalant les relations [II.24] et [II.28], nous obtenons une expression de la vitesse de densification qui est uniquement fonction des paramètres microstructuraux r_P et G.

$$\dot{\rho} = \frac{Cste.T_p.D.\delta.\Omega.\gamma}{k_B.T.G^3.r_p} \qquad [II.29]$$

ou encore en substituant r_P grâce à l'équation [II.18], nous pouvons écrire :

$$\dot{\rho} = \frac{Cste.D.\delta.\Omega.T_p^{3/2}}{k_B.T.G^4.\sqrt{1-\rho}} \qquad [II.30]$$

Les expressions [II.29] et [II.30] mettent en évidence la très forte dépendance de la vitesse de densification avec la taille des grains.

2-5-2 Test sur les valeurs expérimentales

L'exploitation de nos valeurs expérimentales pour tracer $log \frac{\dot{\rho}\sqrt{1-\rho}}{T_p^{3/2}}$ en fonction de - *log G* aboutit à une droite de pente 3,98 (figure II.13) pour le frittage libre, ce qui est en accord avec la valeur de 4 attendue pour le modèle de diffusion aux joints de grains. Dans le cas du frittage contraint, un tracé identique nous indique que la valeur de l'exposant de G dans l'équation [II.30] est de 3,96.

Indépendamment des différences de microstructure et de cinétique de densification, nous retrouvons le même mécanisme prépondérant de diffusion pour les frittages libre et contraint. Ce résultat semble logique dans la mesure où le mécanisme de densification est directement dépendant de la nature chimique du matériau pour une température donnée. En effet, la température à laquelle le frittage a lieu joue un grand rôle. Les coefficients de diffusion (aux joints de grains ou de volume) suivent des lois d'Arrhenius, mais avec des énergies d'activation différentes. S'il semble difficile de considérer qu'un seul mécanisme de diffusion soit actif à une température donnée, il est généralement admis que l'un d'eux puisse être prépondérant dans une gamme de température. Pour ce qui est de l'alumine, 1400°C est une température de frittage relativement basse où le mécanisme à plus faible énergie d'activation est favorisé, ce qui est le cas de la diffusion aux joints de grains.

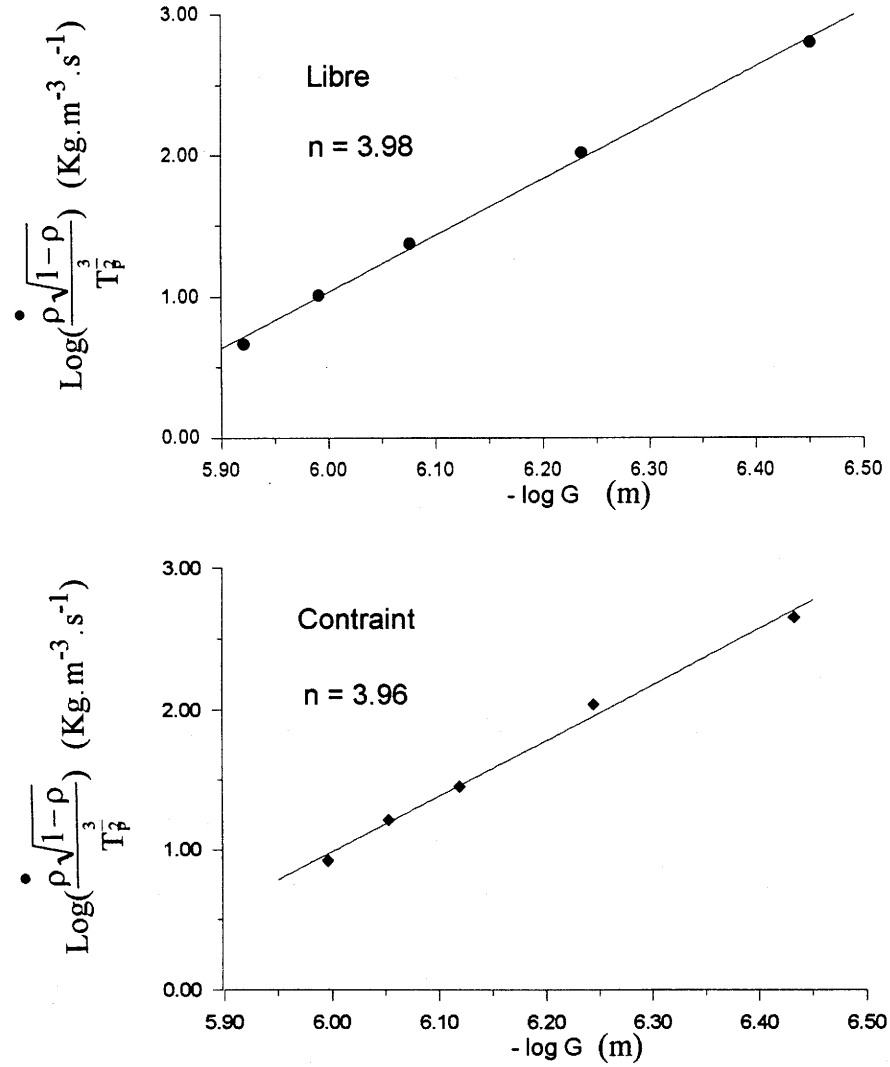


Figure II.13 : Logarithme de $\dot{\rho}.\sqrt{1-\rho}$ normalisé par le taux de pores $T_P^{3/2}$ en fonction du logarithme de la taille des grains (- *log G*) pour les échantillons libres et contraints frittés à 1400°C. La pente de ces droites donne la valeur de l'exposant de G dans l'équation [II.30].

2-6 Mécanisme de la croissance granulaire

2-6-1 Mise en équation

Nous avons constaté (au paragraphe 2-3-2) que la cinétique de croissance des grains était décrite par une loi phénoménologique du type $G^m - G_o^m = k.t$ avec m = 3. Dans le cas d'un système chimiquement pur, cet exposant correspond au cas où la croissance des grains est limitée par la vitesse de déplacement d'une seconde phase (la porosité) qui reste attachée aux joints de grains (59, 61). Afin d'interpréter les cinétiques de croissance de grains différentes pour les frittages libre et contraint, les

hypothèses du modèle géométriques vont être reprises pour développer une expression de la vitesse de croissance des grains en fonction des paramètres microstructuraux.

Pour cela, il est nécessaire de faire des approximations sur la morphologie des pores ou des grains ce qui réduit notablement la précision du modèle. Malgré tout, ces relations donnent une approche phénoménologique et qualitative du phénomène de croissance granulaire.

Dans l'hypothèse de l'attachement pore-joint de grains avec limitation de la vitesse de déplacement des joints de grains par la vitesse de déplacement des pores, le grossissement des grains peut être exprimé à partir de la vitesse de déplacement des joints de grains V_{JG} (59, 61, 74), qui est définie par la relation [II.13].

$$\frac{dG}{dt} = 2\,V_{JG} = 2\frac{F_{JG}\cdot M_p}{N} \qquad \text{[II.31]}$$

F_{JG} est la force agissant sur le joint de grains du fait de sa courbure, M_P est le terme de mobilité des pores et N est la densité surfacique de pore autour d'un grain.

F_{JG} est fonction du rayon de courbure des joints de grains. Ce rayon de courbure est lui-même fonction du diamètre des grains, F_{JG} s'exprime donc sous la forme (71, 73, 74) :

$$F_{JG} = \frac{2\gamma_{JG}}{G} \qquad \text{[II.32]}$$

où γ_{JG} est l'énergie de surface du joint de grains.

M_P, la mobilité des pores, dépend du mécanisme de diffusion à l'origine de leur mouvement. Dans le cas d'une porosité sphérique, des expressions de la mobilité ont été calculées (75 - 77). Afin d'utiliser une expression de la mobilité plus conforme avec les hypothèses du modèle microstructural, nous avons determiné une expression de la mobilité en supposant des pores cylindriques isolés se déplaçant par diffusion de surface. Ce calcul est détaillé dans l'annexe 2, il aboutit à la relation suivante :

$$M_P = \frac{D_S.\delta_S.\Omega}{k_B.T.l_p.r_p^3} \qquad \text{[II.33]}$$

D_S et δ_S sont respectivement le coefficient de diffusion et l'épaisseur du champ de diffusion.

N traduit la densité moyenne de pore par joint de grains. La dimension de N est l'inverse d'une surface (59, 64, 74). Dans le cas idéalisé d'une porosité cylindrique répartie sur les arêtes du grain, la densité de pore autour d'un grain peut être représentée par la longueur d'arête effectivement occupée par la porosité sur la longueur totale d'arête du grain.

Suivant les hypothèses de notre géométrie ,N est exprimé par la relation :

$$N = \frac{4T_p}{(6\sqrt{3}+3).G^2} \qquad [II.34]$$

$\frac{(6\sqrt{3}+3).G^2}{4}$ est la surface du polyèdre de Kelvin.

En combinant les relations [II.31] à [II.34], la vitesse de croissance des grains s'écrit :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{cste.\gamma_{JG}.D_S.\delta_S.\Omega}{k_B.T.r_p^3.T_p} \qquad [II.35]$$

Nous avons vu précedemment que T_P est une fonction de r_P et de G

$$T_P = \frac{\sqrt{2}}{12\pi}\ \frac{G^2.(1-\rho)}{r_p^2} \qquad [II.18]$$

nous obtenons finalement :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{cste.\gamma_{JG}.D_S.\delta_S.\Omega}{k_B.T.G^2.r_p.(1-\rho)} \qquad [II.36]$$

Ce résultat indique que la croissance des grains est plus lente quand le rayon des pores et la taille des grains augmentent.

2-6-2 Test sur les valeurs expérimentales

L'expression analytique précédente [II.36] est testée graphiquement en représentant $log.G^2.\dot{G}.(1-\rho)$ en fonction de $-\ log\ r_P$ (figure II.14). Ces tracés aboutissent à des droites dont les pentes respectives sont 0,62 et 0,89 pour les frittages libre et contraint. Ces nombres déterminent l'exposant de r_p dans l'équation [II.36]. Ils semblent correspondre au cas où le grossissement des grains est limité par un mécanisme de diffusion à la surface des pores. Cependant, ces exposants sont sensiblement différents de la valeur attendue. Cette différence fixe les restrictions qu'il faut apporter aux modèles utilisés. En particulier l'expression de la mobilité (annexe 2)

ne peut être obtenue qu'en considérant une géométrie idéalisée, constituée de pores sphériques ou cylindriques isolés. Or, pendant le stade intermédiaire du frittage, les pores ne sont pas rigoureusement cylindriques, et d'autre part il n'est pas possible de prendre en compte les interactions existantes entre plusieurs pores interconnectés. Cette approche permet toutefois l'interprétation des tendances observées, et en particulier le grossissement plus lent des grains dans le film céramique contraint. En effet, si un mécanisme de diffusion à la surface des pores limite le grossissement des grains, il est logique d'observer, un grossissement plus lent des grains lorsque la taille des pores augmente.

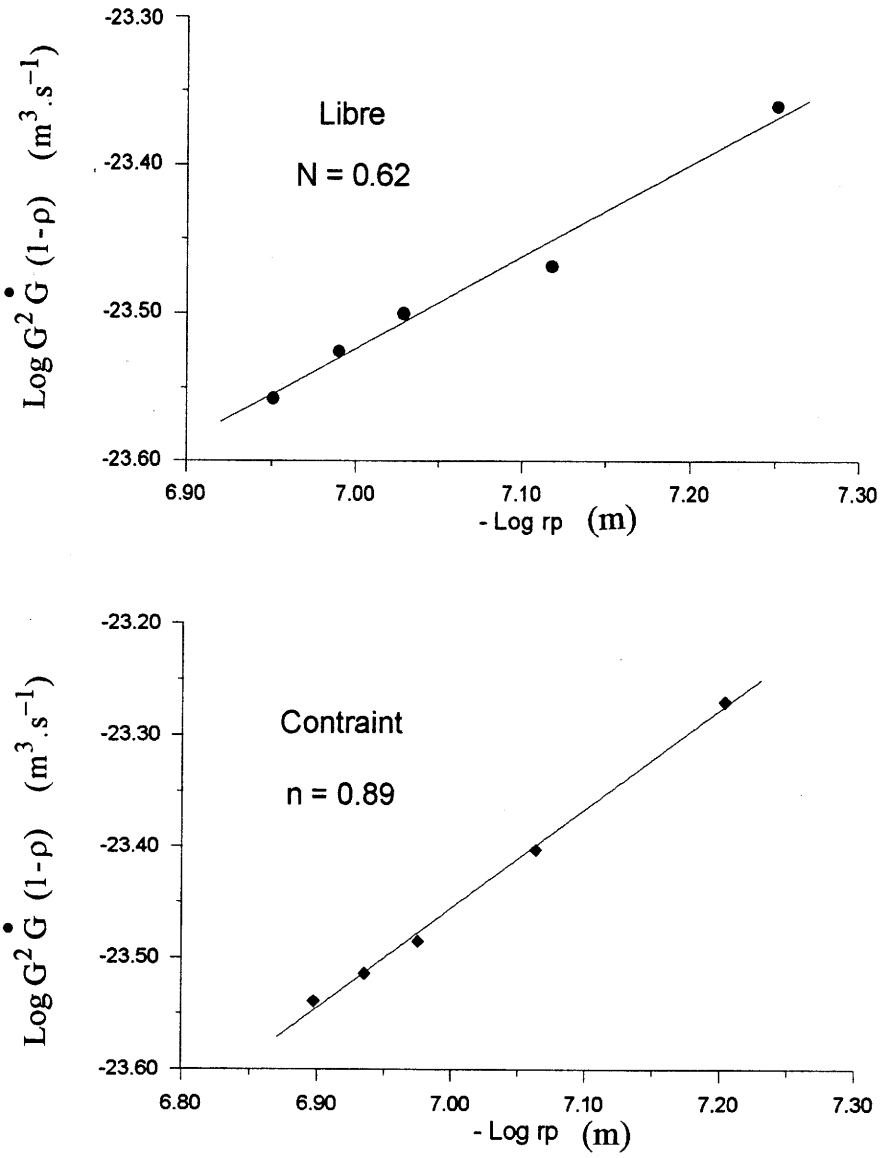


Figure II.14 : Logarithme de $G^2 \dot{G} (1 - \rho)$ en fonction du logarithme du rayon des pores $(- \log r_p)$ pour les échantillons libres et contraints frittés à 1400°C.

3 - Relations entre les vitesses de densification des échantillons libres et contraints

Dans le paragraphe précédent, nous avons proposé des mécanismes prépondérants pour le frittage des alumines étudiées. Dans le cadre des hypothèses géométriques, des relations entre la vitesse de densification, la croissance granulaire et la microstructure des échantillons ont ainsi pu être établies. Mais, dans le cas du frittage contraint, l'analyse de la vitesse de densification n'est pas complète. En effet, la mise en équation de la vitesse de densification contrainte ne considère pas la réduction de mobilité des grains dans le plan des substrats et le ralentissement de la cinétique de densification qui en découle. La prise en compte de ce phénomène et de son influence sur la vitesse de densification et le développement particulier de la microstructure fait l'objet du travail suivant. L'évolution de la densité et de la microstructure des échantillons libres et contraints sera simulée à partir d'un algorithme de calcul utilisant les hypothèses géométriques et les mécanismes de diffusion proposés au paragraphe 2. L'influence des paramètres taille de grains, compacité initiale et de la contrainte imposée par les substrats sera déduite de ces simulations.

3-1 Croissance des grains

En accord avec le paragraphe 2-6, la taille des grains sera calculée dans l'hypothèse du contrôle de la vitesse de déplacement des joints de grains par un mécanisme de diffusion de surface.

$$\dot{G} = \frac{K_1}{r_p G^2 (1-\rho)} \qquad \text{[II.37]}$$

3-2 Vitesse de densification

L'évolution de la densité au cours du temps de frittage sera calculée à partir des résultats du paragraphe 2-5. Le mécanisme de densification proposé étant la diffusion de la matière du joint de grains vers le pore, avec limitation du chemin de diffusion à l'épaisseur du joint de grains, l'expression utilisée est :

$$\dot{\rho} = \frac{K_2 \, T_p^{3/2}}{G^4 \sqrt{1-\rho}} \qquad \text{[II.38]}$$

3-3 Evolution de la taille des pores

L'évolution de la taille des pores lors du frittage d'une poudre céramique en phase solide est due à deux phénomènes antagonistes : une diminution en raison des phénomènes de diffusion qui rapprochent le centre des grains et un grossissement par coalescence lors de la croissance granulaire.

Lorsque le retrait est contraint, la mobilité des grains dans le plan des substrats est réduite, ce qui limite le rapprochement du centre des grains. La figure II.15(a) traduit schématiquement la conséquence de cette réduction de mobilité. Sur cette figure, nous voyons que pour un même retrait Δl, la réduction de taille des pores est beaucoup moins rapide dans le cas du frittage contraint. Au schéma précédant, il est nécessaire de rajouter le phénomène de coalescence des pores (figure II.15(b)) qui dépend de la vitesse de croissance des grains.

Finalement, l'évolution de la taille des pores va dépendre de l'intensité relative de la vitesse de densification et du grossissement des grains. Sachant que l'importance des deux phénomènes est différente si le retrait est contraint ou libre, la taille des pores évoluera de manière différente dans les deux cas.

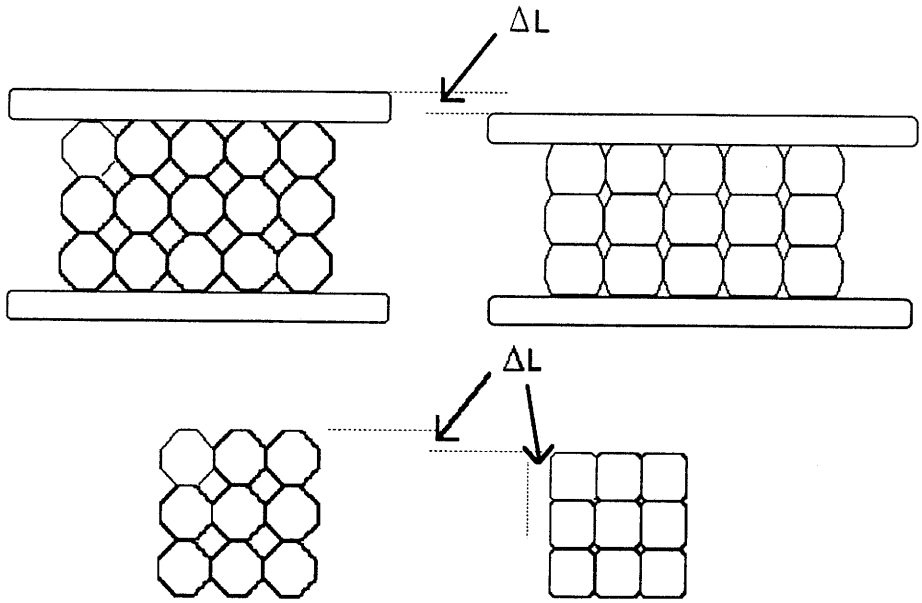


Figure II.15 (a) : Evolution comparative de la taille des pores quand un même retrait Δl a lieu dans une seule direction, ou peut se produire suivant deux directions. Cette densification est schématisée sans grossissement des grains. Nous voyons ainsi que la réduction de mobilité des grains se traduit par une diminution plus lente de la taille des pores.

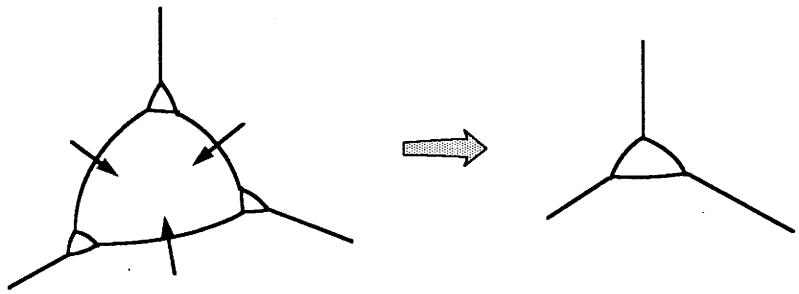


Figure II.15(b) : Le déplacement simultané des joints de grains et des pores provoque le grossissement des pores par collision.

3-4 Algorithme de calcul

Les vitesses de densification et de croissance des grains sont calculées par un programme itératif qui utilise les équations [II.37] et [II.38]. A chaque incrément de temps, de nouvelles densités, tailles de grains et de pores sont calculées. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour déterminer les vitesses de densification et de croissance granulaire introduites dans l'incrémentation suivante. Le programme est schématisé figure II.16. Les caractéristiques initiales des échantillons contraints et libres sont prises égales. Le rayon des pores, à un instant donné, est calculé grâce à la densité et à la taille des grains en supposant que les pores cylindriques sont répartis sur une fraction Tp des arêtes du polyèdre qui représente les grains. Le nombre Tp est calculé pour chaque densité à partir d'un paramétrage des courbes de résultats du paragraphe 2-4.

La valeur de la constante K_1 dans l'expression de G est prise égale pour les deux types de frittage. En d'autres termes, nous considérons que la contrainte ne modifie la croissance granulaire que par l'intermédiaire de la microstructure particulière développée (principalement le rayon des pores). Par contre, nous introduisons une différence au niveau de la constante présente dans l'expression de la vitesse de densification. Dans le cas du frittage contraint, nous traduisons la diminution de mobilité des grains dans le plan des substrats en multipliant la constante K_2 par un facteur (M) compris entre 0 et 1. La signification physique de ce facteur est proposée dans l'annexe 3 et son utilisation est justifiée grâce à une analogie avec une loi de la mécanique.

$$K_2(\text{contraint}) = M \,.\, K_2(\text{libre}) \qquad 0 < M < 1$$

Les constantes K_1 et K_2 sont fonctions de paramètres qui ne dépendent que de la température de frittage et de la nature chimique de la poudre. Ces constantes seront donc toujours prises identiques lorsque l'influence de la compacité initiale et celle de la granulométrie sera envisagée. De même la comparaison des courbes sera toujours effectuée en considérant un temps de frittage identique.

	Frittage contraint	Frittage libre
caractéristiques initiales identiques	G_o, ρ_o, r_{po}	
Les vitesses à t = 0 sont calculées à partir des caractéristiques initiales	$\dot{G}_{0c} = \frac{K_1}{r_{po} Go^2 (1-\rho o)}$	$\dot{G}_{0l} = \frac{K_1}{r_{po} Go^2 (1-\rho o)}$
	$\dot{\rho}_{0c} = \frac{M.K_2}{G_o^4 \sqrt{1-\rho_o}}$	$\dot{\rho}_{0l} = \frac{K_2}{G_0^4 \sqrt{1-\rho_0}}$
incrémentation de Δt	$\rho_{1c} = \rho_o + \dot{\rho}_{0c}\ \Delta t$	$\rho_{1l} = \rho_o + \dot{\rho}_{0l}\ \Delta t$
calcul de ρ_1, G_1, r_{p1}	$G_{1c} = G_o + \dot{G}_{0c}\ \Delta t$	$G_{1l} = G_o + \dot{G}_{0l}\ \Delta t$
	$r_{p1c} = 0{,}19\ T_p^{-\frac{1}{2}}\ G_{1c}\sqrt{1-\rho_{1c}}$	$r_{p1l} = 0{,}19 T_p^{-\frac{1}{2}} G_{1l}\sqrt{1-\rho_{1l}}$
Les vitesses à t = i sont calculées à partir de ρ_i, G_i et r_{pi}.	$\dot{G}_{ic} = \frac{K_1}{r_{pic} Gic^2 (1-\rho ic)}$	$\dot{G}_{il} = \frac{K_1}{r_{pil} Gil^2 (1-\rho il)}$
	$\dot{\rho}_{ic} = \frac{M.K_2.T_p^{\frac{3}{2}}}{G_{ic}^4 \sqrt{1-\rho_{ic}}}$	$\dot{\rho}_{il} = \frac{K_2.T_p^{\frac{3}{2}}}{G_{il}^4 \sqrt{1-\rho_{il}}}$
incrémentation de Δt	$\rho_{i+1c} =$	$\rho_{i+1l} =$ .....
calcul de ρ_{i+1}, G_{i+1}, r_{pi+1}	$G_{i+1c} =$	$G_{i+1l} =$ .....
	$r_{pi+1c} =$	$r_{pi+1l} =$ .....

Figure II.16 : Algorithme de construction des courbes densité, tailles de grains et de pores

3-5 Résultats

La figure II.17 présente l'évolution de la densité, de la taille des grains et des pores en fonction d'un temps arbitraire. L'allure de ces courbes est en accord avec les résultats expérimentaux. Les écarts entre les frittages libre et contraint sont correctement décrits tout au long du processus en prenant M = 0,64.

Dans la première partie de la courbe ($t/t_f < 0,2$ où t_f désigne le temps final), la contrainte exercée par les substrats sur les grains de la couche poreuse, limite le rapprochement du centre de ceux-ci et provoque un important retard à la densification. Or, cette différence de densification intervient pour une croissance granulaire peu différente dans les deux cas de frittage. Ceci se traduit par une porosité de taille supérieure dans l'échantillon contraint et donc par une croissance des grains de plus en plus ralentie jusqu'à la fin du frittage. A partir de $t/t_f > 0,4$, le potentiel de frittage de la couche contrainte devient plus important (grains plus petits) et l'écart de densité avec l'échantillon libre se réduit très légèrement. Un des intérêts de ce calcul est donc de montrer les deux effets de la contrainte sur la vitesse de densification. Un effet direct tout d'abord par limitation de la mobilité des grains et un effet indirect par modification de la microstructure.

Cette approche présente aussi un caractère prédictif. A partir du moment où les mécanismes de frittage sont connus, il est possible d'en déduire des tendances concernant l'évolution de la densité et de la microstructure. En particulier, nous pouvons obtenir des informations sur l'influence des paramètres densité de cru et granulométrie. Les courbes de la figure II.18 sont issues du calcul à partir d'une taille de grains initiale identique mais en choisissant des densités de cru différentes. L'influence de ce paramètre est connu dans le cas d'un frittage libre : pour un temps de frittage identique la densité est inférieure lorsque la compacité initiale diminue. Cet effet apparaît clairement sur les courbes de la figure III.18. Pour ce qui est du frittage contraint ce phénomène est aussi vérifié. De plus, la simulation indique que l'écart de densité est d'autant plus important que la compacité initiale est faible. Nous remarquons aussi que la taille des grains est inférieure tout au long des frittages (contraint et libre) lorsque la compacité initiale est plus faible. Ce résultat s'explique par la présence de pores de plus grande dimension tout au long du frittage.

L'influence de la taille initiale des grains est présentée figure III.19. La densification et la croissance des grains est plus importante lorsque la simulation considère une poudre de faible granulométrie. La croissance granulaire plus rapide s'explique par la présence de pores de plus faible dimension tout au long du frittage.

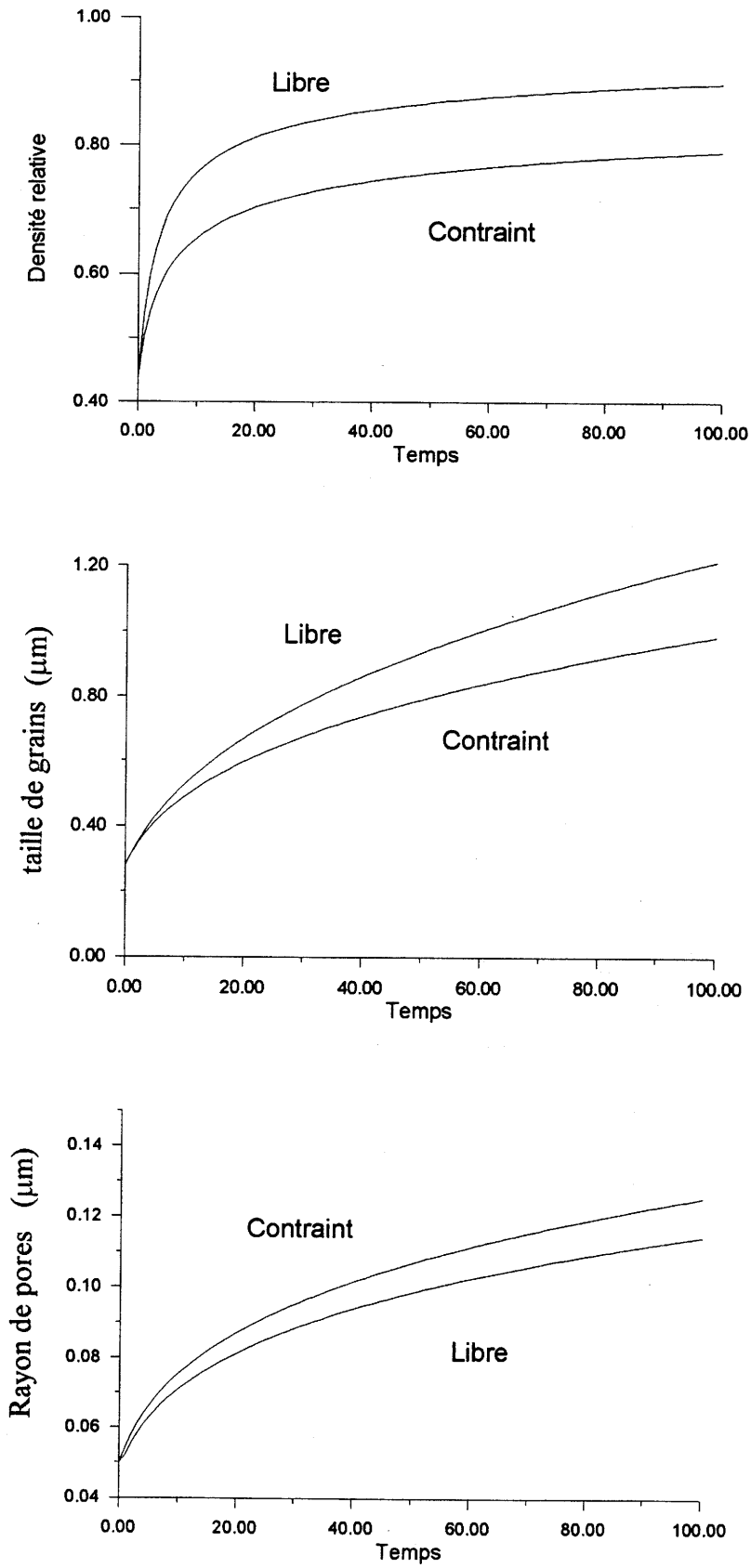
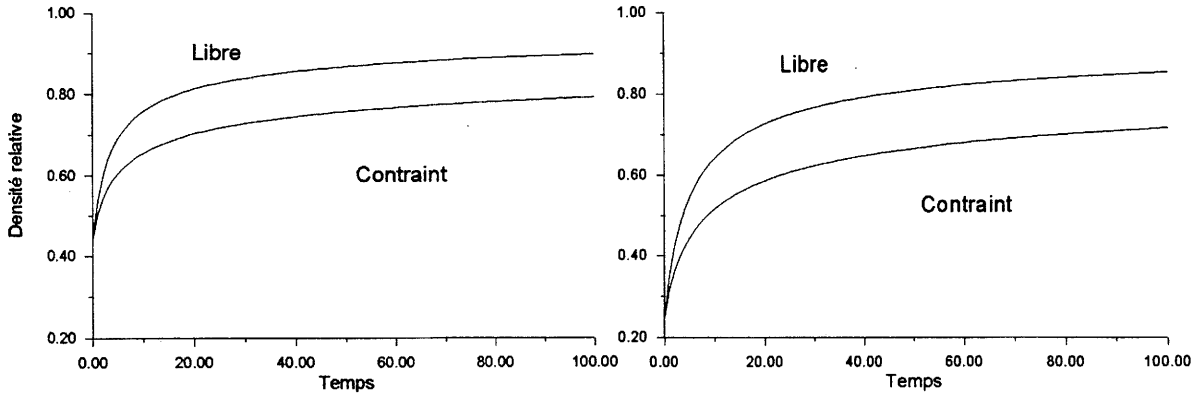
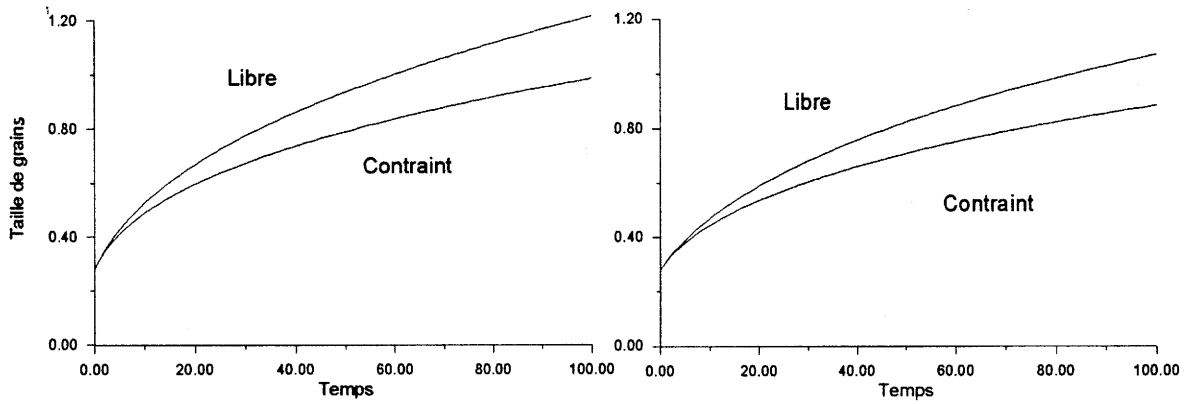


Figure II.17 : Densité relative, taille de grains, rayon de pores, calculés en fonction d'un temps de frittage arbitraire.



(a) (b)



(a) (b)

Figure II.18 : Densité relative et taille de grains calculées en fonction du temps de frittage (arbitraire). La taille de grain initiale est prise identique, les compacités initiales sont : a) 0,44 ; b) 0,25.

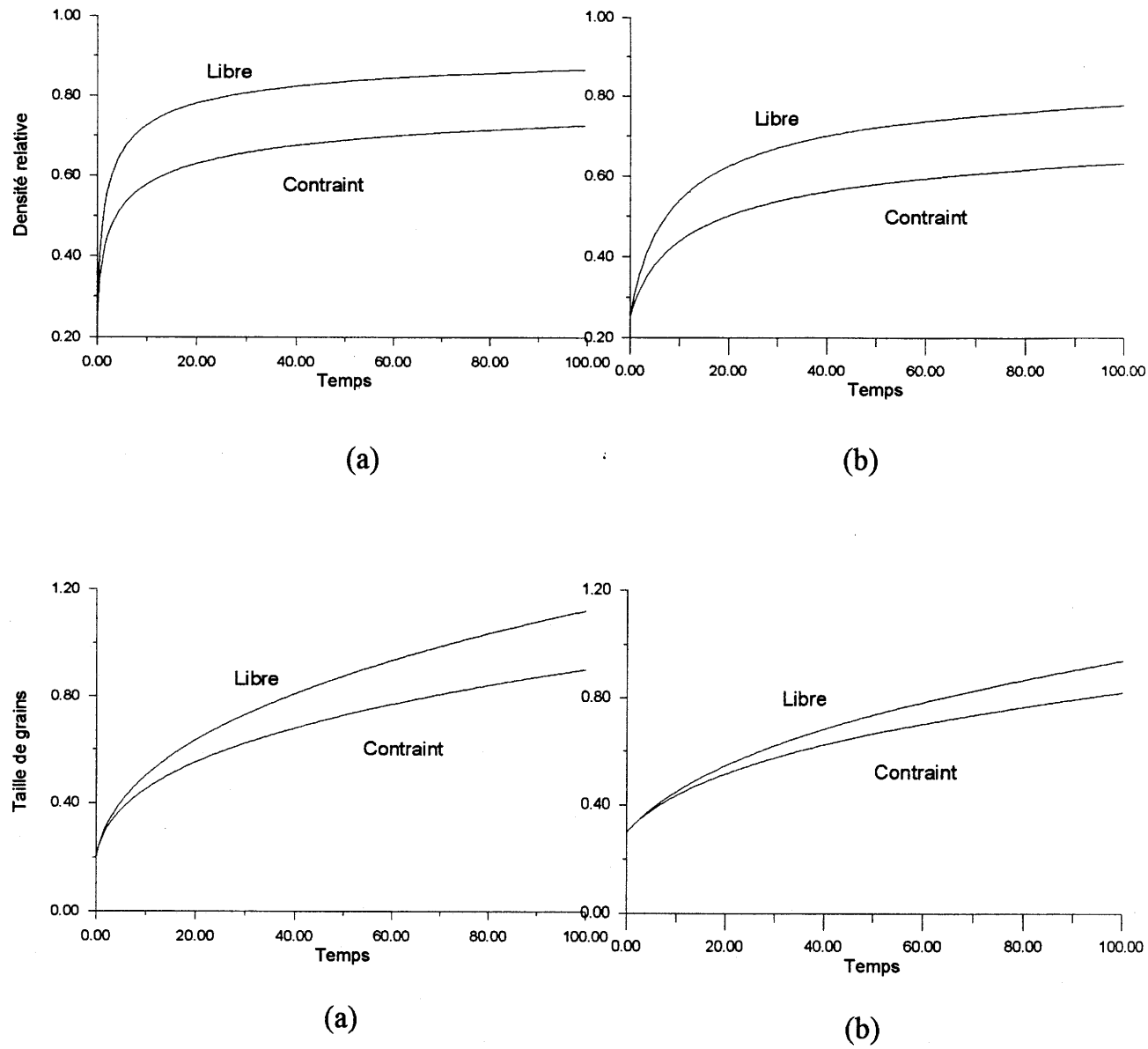


Figure II.19 : Densité relative et taille de grains calculées en fonction du temps de frittage (arbitraire). Les compacités initiales sont prises identiques, la taille de grain initiale est : (a) 0,2 ; (b) 0,3 μm.

CONCLUSION

Le frittage des couches poreuses "contraintes" entre deux substrats rigides a été étudié. Nous avons observé un ralentissement de la cinétique de densification et une diminution de la vitesse de croissance des grains par rapport à un frittage "non contraint". Ces observations ont fait l'objet d'un travail de modélisation en deux étapes. Tout d'abord des mécanismes de densification et de croissance granulaire ont été proposés pour l'alumine. Pour cela nous avons utilisé la représentation microstructurale proposé originellement par Coble. A partir d'observations expérimentales et des hypothèses géométriques de cette représentation nous avons conclu sur un mécanisme de diffusion aux joints de grains pour la densification et sur un mécanisme de diffusion de surface pour le grossissement des grains. Par la suite, en utilisant ces mécanismes, nous avons proposé une modélisation de la cinétique de densification des couches contraintes. Cette mise en équation fait intervenir un paramètre dont la signification est fournie par une analogie avec une loi de comportement mécanique. Cette approche donne aussi des tendances dans l'évolution particulière de la microstructure des couches densifiées "sous contraintes" en fonction des paramètres densité de cru et granulométrie de la poudre. A l'issue de cette étude, nous pouvons donc contrôler la densité ou la microstructure des couches poreuses. En jouant sur ces paramètres, il doit être possible d'adapter les caractéristiques du matériau pour l'amélioration d'une propriété particulière. Il est à noter que l'ensemble de cette étude suppose implicitement une microstructure homogène de la couche poreuse dans son volume . Les observations effectuées par M.E.B. ne semblent pas en contradiction avec cette hypothèse. Toutefois une caractérisation plus systématique serait nécessaire afin de trancher sur la présence d'une éventuelle anisotropie microstructurale.

CHAPITRE III - PROPRIETES MECANIQUES : EVALUATION EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES PROPRIETES A LA RUPTURE DES CERAMIQUES STRATIFIEES Al_2O_3 / Al_2O_3

INTRODUCTION 73

1 - UTILISATION DES CONCEPTS DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE 74

1-1 Rupture fragile 74
1-1-1 Modes de rupture 74
1-1-2 Critère macroscopique de la rupture fragile 76
a- Facteur d'intensité de contrainte (K) 76
b- Critère K_{IC} 77
c- Mesure de K_{IC} 77
1-1-3 Théorie de la rupture fragile selon Griffith 77
a- Taux de restitution d'énergie (G) 77
b- Expression de G dans le cas particulier d'une sollicitation à déplacement imposé 78
1-1-4 Relations entre G et K 80
1-2 Interface 80
1-2-1 Rôle de l'interface 80
1-2-2 Représentations de l'interface 81
1-2-3 Critère de déviation interfaciale 81

2 - APPROCHE PREDICTIVE DE LA FISSURATION DES MATERIAUX CERAMIQUES STRATIFIES 83

2-1 Fissuration d'un milieu homogène monophasé 83
2-2 Fissuration d'un milieu biphasé 86
2-2-1 Chemins de fissuration 86
2-2-2 Critère de déviation 88

2-3 Confrontation expérimentale 90
2-3-1 Géométrie du test 90
2-3-2 Préparation des échantillons 91
2-3-3 Résultats 91
a- Description des courbes 91
b- Calcul de G_{ic} 94
c- Interprétation des chemins de fissuration 97
2-4 Conclusion 99

3 - SIMULATION NUMERIQUE DE LA RUPTURE EN FLEXION .. 102

3-1 Calcul de G par la méthode de refermeture des fissures 102
3-2 Discontinuité de G aux interfaces 104
3-3 Procédure du calcul numérique 105
3-4 Résultats 108
3-4-1 Influence de la rigidité et de l'épaisseur de la couche poreuse 108
a- Propagation perpendiculaire aux interfaces 108
b- Propagation le long des interfaces 110
3-4-2 Calcul de l'énergie de rupture 112
3-5 Simulation de l'endommagement de l'éprouvette N°5 114
3-6 Conclusion 116

4 - RESISTANCE MECANIQUE EN FLEXION DES CERAMIQUES STRATIFIEES 117

4-1 Préparation des échantillons et méthodes de caractérisations 117
4-2 Chargement en flexion 4 points d'éprouvettes non entaillées 118
4-2-1 Echantillons densifiés une heure 118
4-2-2 Echantillons densifiés dix heures 119
4-2-3 Echantillons densifiés vingt heures 120
4-3 Chargement en flexion 3 points d'éprouvettes entaillées 121
4-3-1 Travail de rupture 121
4-3-2 Sensibilité aux entailles 122
4-4 Discussion 124

CONCLUSION 125

INTRODUCTION

Les matériaux céramiques sont des solides fragiles à température ambiante qui se caractérisent, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de traction, par un comportement de type linéaire élastique jusqu'à la rupture. Celle-ci se produit brutalement pour de faibles valeurs d'allongement ($\varepsilon_r << 1\%$). L'absence de déformation plastique confère à ces solides une très faible ténacité par rapport aux métaux. La raison essentielle de la fragilité des céramiques provient de leur grande sensibilité aux effets d'entaille et, par conséquent, à la présence de défauts. Ceux-ci provoquent des concentrations de contraintes qui entraînent une rupture de type catastrophique, pour un niveau de sollicitation qui dépend de la taille de ces défauts. Pour pallier ces inconvénients des solutions ont été envisagées. Elles sont basées sur les considérations suivantes, dont la conséquence a été en particulier l'apparition des composites céramique-céramique.

- Suivant l'approche de Weibull, la discrétisation de la céramique autorise un meilleur contrôle des défauts et donc une augmentation de la résistance à la rupture.
- L'association de plusieurs constituants de nature différente entraîne l'augmentation des déformations à rupture intrinsèque. Une analyse de ce phénomène a été proposé par Aveston-Cooper et Kelly (80).
- Enfin, la gestion des chemins de fissuration, permet de s'affranchir de la rupture de type catastrophique. Le contrôle du chemin de fissuration est obtenu au moyen d'une discontinuité des propriétés de part et d'autre de l'interface entre les différents constituants (81 - 83).

Le matériau céramique stratifié que nous développons, se distingue des composites à matrice fragile en ne jouant que sur le dernier des aspects précédents. Plus précisément, notre matériau étant homogène du point de vue de la nature chimique, nous utilisons la discontinuité des propriétés élastiques à l'interface pour contrôler le chemin de fissuration. En jouant sur les conditions de densification il est possible de modifier les propriétés élastiques des couches poreuses et par conséquent l'intensité de la discontinuité des propriétés élastiques aux interfaces (84 - 86). Dans le cas idéal cette éventualité doit se traduire par l'apparition de comportements différents en fonction des conditions d'élaboration.

Ce chapitre est composé en premier lieu de rappels sur des concepts de la mécanique de la rupture. Ces notions seront utilisées dans différentes représentations de l'interface ainsi que dans la présentation d'un critère de déviation de fissure.

Une approche prédictive de la fissuration dans un système biphasé sera ensuite exposée. Cette approche sera exploitée afin d'interpréter les différents chemins de fissuration observés lors d'une série de tests de flexion 4 points sur des poutres stratifiées entaillées.

Dans une troisième partie, nous réaliserons des simulations numériques des essais de flexion. Ces simulations font appel à une méthode de calcul par éléments finis. Elles seront employées afin de déterminer les conditions d'optimisation des propriétés mécaniques du stratifié. Les simulations numériques seront également utilisées afin de vérifier certaines hypothèses émises au cours de l'approche prédictive. Les travaux qui seront décrits dans les deuxième et troisième parties ont été réalisés en collaboration avec Mr Eric Martin et Mr Karl Debray du Laboratoire de Génie mécanique.

La dernière partie nous permettra de comparer les propriétés mécaniques des céramiques stratifiées avec celles d'une céramique monolithique de taille et de nature chimique équivalentes.

1- UTILISATION DES CONCEPTS DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE

Quelques notions essentielles de la mécanique de la rupture seront rappelées dans cette partie. En particulier l'approche énergétique de la fissuration, basée sur la notion de taux de restitution d'énergie sera envisagée. Cette approche servira de base aux études développées dans les parties qui suivent. Le rôle de l'interface dans les matériaux composites à matrice fragile sera considéré. Différentes représentations de l'interface seront alors évoquées.

1-1 Rupture fragile

1-1-1 Modes de rupture

Dans un système contenant une fissure plane soumise à un ensemble de forces, l'état le plus général de propagation se ramène à la superposition de 3 modes simples schématisés sur la figure III.1.

Le mode I correspond à une traction perpendiculaire au plan de la fissure (mode d'ouverture).

Les modes II et III correspondent à des glissements parallèles au plan de la fissure (modes de cisaillement). Pour le mode II, la direction de glissement est normale au front de la fissure, alors qu'en mode III, elle est parallèle au front de la fissure.

Pour une taille de défaut donnée, la rupture la plus probable se produit pour une sollicitation en mode I. C'est la raison pour laquelle ce mode de chargement est considéré en premier lieu, lorsque le risque de rupture est étudié.

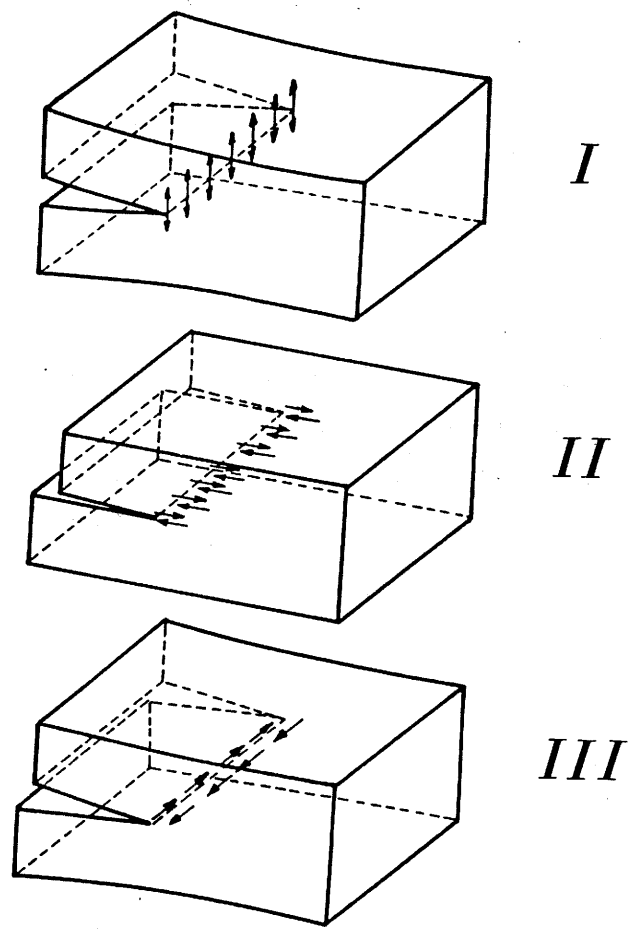


Figure III.1 : Modes de rupture

1-1-2 Critère macroscopique de la rupture fragile

a- Facteur d'intensité de contrainte (K)

Dans l'hypothèse d'un état plan de contrainte, une analyse détaillée permet de déterminer le champ des contraintes et des déformations au voisinage de l'extrémité d'une fissure parfaitement aiguë. Lorsque la contrainte (σ) est appliquée perpendiculairement au plan de la fissure, en un point de coordonnées polaires r et θ, un élément dx dy (figure III.2) est soumis à des contraintes normales σ_{XX} et σ_{YY} et à une contrainte de cisaillement τ_{XY} dont les valeurs sont exprimées par le système (87, 88) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{XX} \\ \tau_{XY} \\ \sigma_{YY} \end{pmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\theta/2) \begin{pmatrix} 1 - \sin(\theta/2)\cos(3\theta/2) \\ \sin(\theta/2)\cos(3\theta/2) \\ 1 + \sin(\theta/2)\sin 3(\theta/2) \end{pmatrix}$$

De telles relations existent également pour les modes de sollicitation II et III.

K_I, K_{II} et K_{III} sont les facteurs d'intensité de contrainte en mode I, II et III et mesurent l'amplitude de la singularité des contraintes. K ne dépend que de la géométrie de l'éprouvette, de celle de la fissure, ainsi que de la contrainte appliquée. Lorsqu'il est possible d'obtenir les valeurs de K (par exemple pour une géométrie connue), les formules précédentes permettent de calculer l'état des contraintes en fond de fissure.

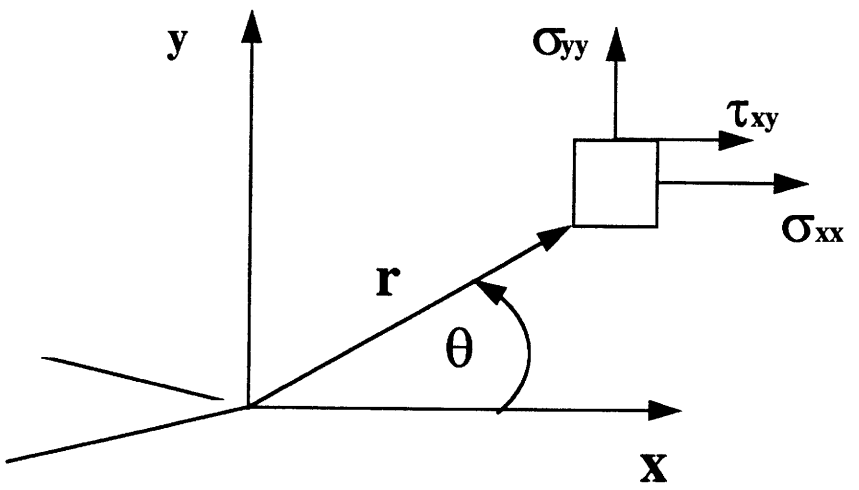


Figure III.2 : Contraintes au voisinage de l'extrémité d'une fissure

b- Critère K_{IC}

En mode I, les théories de la rupture fragile conduisent à la notion d'un seuil critique pour le facteur K_I. Ainsi, lors de la sollicitation d'une éprouvette en mode I, le facteur K_I augmente. La rupture s'amorce en fond de fissure dans le plan où la contrainte normale est maximale, quand le facteur d'intensité de contrainte K_I atteint une valeur critique K_{IC}.

K_{IC} est une valeur qui caractérise quantitativement la résistance à la propagation brutale d'une fissure en mode I. C'est une caractéristique physique du matériau, appelée ténacité, qui est indépendante de la géométrie de l'éprouvette et du système de chargement.

c- Mesure de K_{IC}

Le facteur d'intensité de contrainte en mode I est une fonction de la longueur de fissure (a), de la contrainte (σ) appliquée et de la géométrie de la structure caractérisée par un facteur de forme (ϕ).

$$K_I = \phi \, \sigma \sqrt{\pi a}$$

Le calcul de K_I est un problème résolu et normalisé pour certaines géométries (par exemple celui d'une poutre entaillée latéralement et soumise à la flexion 3 points). Sa valeur peut être déterminée dans les cas les plus simples à l'aide d'expressions analytiques et dans les cas complexes à l'aide de relations polynomiales définies à partir de calculs numériques. La valeur critique K_{IC} du facteur d'intensité de contrainte peut alors être calculée à l'aide de la charge critique occasionnant l'amorçage de la fissuration. Les conditions devant être respectées pour accréditer la valeur de K_{IC} sont définies par des normes (89, 90).

1-1-3 Théorie de la rupture fragile selon Griffith

a- Taux de restitution d'énergie (G)

Lors de la propagation d'une fissure, une certaine quantité d'énergie est consommée par la création de nouvelles surfaces. Si l'on considère un solide élastique contenant une fissure, au cours de l'extension de la fissure d'une aire dA, la condition de conservation de l'énergie du système s'écrit (87, 88):

$$+ dW_{élast} - dW_{ext} + dW_{surf} + dW_{cin} = 0$$

où
- W_{elast} est l'énergie élastique emmagasinée dans le solide
- W_{ext} est le travail des forces appliquées sur le solide
- W_{surf} est l'énergie dissipée lors de la création de nouvelles surfaces. Pour une extension dA de la fissure : $dW_{surf} = 2\gamma dA$ (γ est l'énergie de surface du solide considéré)
- W_{cin} est l'énergie cinétique

Si la propagation est déjà amorcée, la fissure se propage de manière instable lorsqu'il y a augmentation de l'énergie cinétique : $dW_{cin} > 0$.

$$\text{soit} \quad \frac{d}{dA}(+ W_{ext} - W_{elast}) > 2\gamma$$

La propagation de la fissure se poursuit tant que l'énergie (énergie élastique et travail des forces extérieures) relaxable est supérieure à l'énergie absorbable par l'extension.

Le terme $\frac{d}{dA}(+W_{ext} - W_{elast})$ est appelé taux de restitution d'énergie (G) ou encore force de propagation de fissure.

Lorsque G atteint ou dépasse une valeur critique G_c, il y a propagation de la fissure. Cette valeur critique G_c est une propriété intrinsèque du matériau et ne dépend pas de la configuration du système. Si l'on considère un matériau élastique fragile, G_c est égal à l'énergie de création de surface.

Dans le cas où les surfaces fissurées sont frottantes, un troisième terme, non considéré ici, correspondant au travail des forces de frottement doit être rajouté à l'expression de G.

b- Expression de G dans le cas particulier d'une sollicitation à déplacement imposé

Nous venons de voir que la condition de conservation de l'énergie d'un système au cours de la propagation d'une fissure conduit à la définition suivante du taux de restitution d'énergie :

$$G = + \frac{dW_{ext}}{dA} - \frac{dW_{élast}}{dA}$$

Lorsque la structure est sollicitée à déplacement imposé (figure III.3), le travail des forces extérieures est nul.

$$\frac{dW_{ext}}{dA} = 0$$

L'énergie élastique emmagasinée dans le solide s'exprime à l'aide de la relation :

$$W_{élast} = \int_V \frac{1}{2}\sigma\varepsilon \, dV$$

où σ et ε sont les contraintes et les déformations en tous points du système.

Dans le cas d'un solide se comportant de manière linéaire élastique, l'énergie emmagasinée par la structure est égale au travail des forces qui ont amené le système à l'état (b) de la figure III.3.

$$W_{elast} = \int_V \frac{1}{2}\sigma\varepsilon \, dV = \frac{1}{2} \int_S F.u.ds$$

u représente le déplacement imposé.

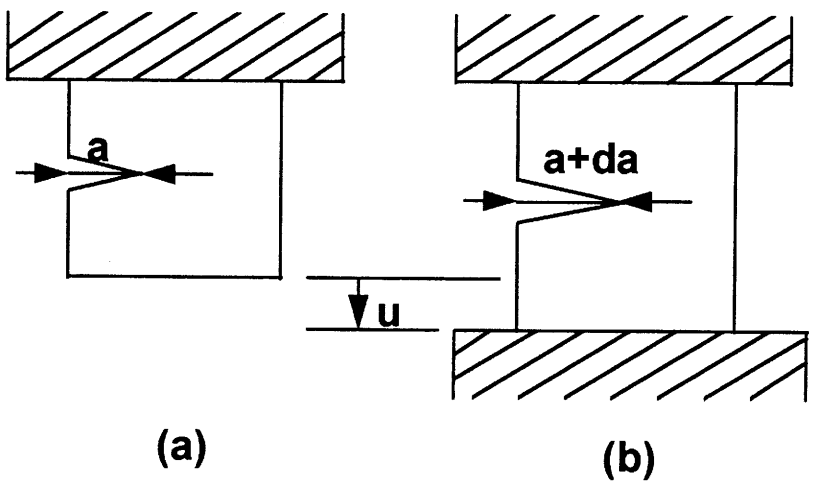


Figure III.3 : Augmentation de la longueur d'une fissure sous l'effet d'un allongement imposé à l'éprouvette.

soit en dérivant par rapport à l'aire de fissure A:

$$\frac{dW_{élast}}{dA} = \frac{1}{2} \int_S \left(\frac{dF}{dA}u + F\frac{du}{dA}\right)dS$$

Finalement, nous obtenons à déplacement imposé l'expression suivante du taux de restitution d'énergie (du = 0).

$$G = -\frac{1}{2} \int_S \left(\frac{dF}{dA}u\right) ds$$

1-1-4 Relations entre G et K

Dans l'état le plus général, le champ des contraintes au voisinage de l'extrémité d'une fissure plane est caractérisé en chaque point par les trois facteurs d'intensité de contrainte K_I, K_{II} et K_{III} qui peuvent être considérés comme les trois composantes d'un vecteur K. D'autre part, G ne dépend que de la géométrie de l'éprouvette et du système de force. On conçoit alors que G soit fonction de K puisque ce facteur caractérise précisément l'ensemble géométrie de l'éprouvette-système de sollicitations extérieures.

A partir de K, c'est à dire à partir de l'état des contraintes et des déformations au voisinage du front de fissure, l'énergie nécessaire pour refermer la fissure a été calculée. Lorsque cette énergie de refermeture est égale à l'énergie libérée lors de la propagation, les relations suivantes entre G et K ont été établies (pour le mode I).

$$G_I = \frac{K_I^2}{E}(1 - \nu^2) \quad \text{en déformation plane } (\varepsilon_z = 0)$$

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad \text{en contrainte plane } (\sigma_z = 0)$$

ν et E sont respectivement le coefficient de Poisson et le module de Young.

1-2 Interface

1-2-1 Rôle de l'interface

L'interprétation des propriétés mécaniques d'un matériau composite à matrice fragile se fait à partir des propriétés intrinsèques de chaque constituant mais aussi à

partir de leur couplage par le biais d'une interface. En effet, la majorité des mécanismes qui engendrent la dissipation d'énergie ont pour siège (décohésion interfaciale, frottement), ou pour origine (multifissuration matricielle) l'interface et par conséquent dépendent de la nature de la liaison interfaciale (91 - 93).

L'optimisation des propriétés d'un matériau céramique hétérogène est donc conditionnée par la maîtrise des caractéristiques des interfaces et la compréhension des mécanismes de fissuration qui s'y déroulent.

1-2-2 Représentations de l'interface

L'approche la plus souvent employée pour représenter l'interface, consiste à limiter celle-ci à une zone de contact sans volume, caractérisée par l'intensité des conditions de transfert de charge. Le paramètre de rupture associé à cette représentation est le taux critique de restitution d'énergie de l'interface G_{ic} qui caractérise la ténacité de l'interface (94 - 96).

Toutefois, l'interface est rarement limitée à une simple zone de contact. Ainsi, l'élaboration à haute température peut entraîner la formation d'interphases. Il faut alors parler de zone interfaciale. Il n'est pas possible d'associer à ce cas un paramètre unique représentatif de la rupture. En effet, il existe trois possibilités de décohésion. D'une part, entre la zone interfaciale et les deux autres constituants et d'autre part, au sein même de la zone interfaciale lorsque celle-ci présente des plans de faible résistance (97).

Les représentations précédentes sous-entendent la discontinuité des constantes d'élasticité qui impliquent de fortes variations des champs de contraintes au voisinage du front de fissure et par conséquent la discontinuité de G (98, 109). Un modèle de zone interfaciale basé sur la continuité des propriétés élastiques a donc été proposé (99, 100). La zone interfaciale est alors composée d'une zone centrale entourée par deux fines couches à l'intérieur desquelles les valeurs des constantes d'élasticité évoluent continûment.

1-2-3 Critère de déviation interfaciale

Le cas d'une fissure semi infinie heurtant une interface plane et sans volume suivant un angle droit a été étudié (83). Les taux de restitution d'énergie ont été calculés lorsque la fissure se propage sur une distance, b, le long de l'interface (G_i) et à

travers le second matériau (G_2) (respectivement schémas (a) et (b) de la figure III.4). Le rapport des taux de restitution d'énergie est indépendant de la distance entre le fond de fissure et le point défini par l'intersection de la fissure avec l'interface. De ce fait, ce rapport est défini à l'interface, et il peut être utilisé pour prévoir le chemin emprunté par la fissure.

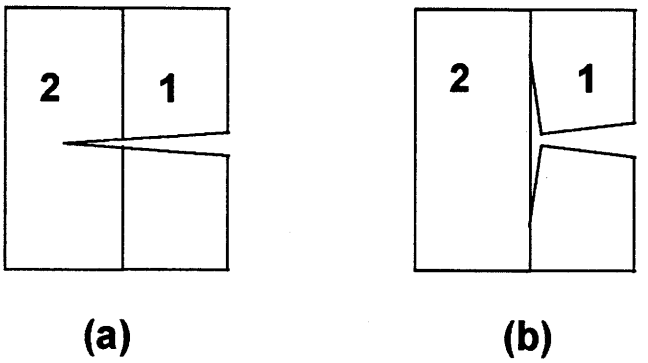


Figure III.4 : Chemins de fissuration d'un solide biphasé

La figure III.5 représente le rapport des taux de restitution d'énergie G_i/G_2 en fonction d'un paramètre α, caractéristique de l'écart entre les constantes d'élasticité des matériaux de part et d'autre de l'interface.

$$\alpha = \frac{\overline{E}_1 - \overline{E}_2}{\overline{E}_1 + \overline{E}_2} \qquad \text{où} \qquad \overline{E} = E/(1-\nu^2)$$

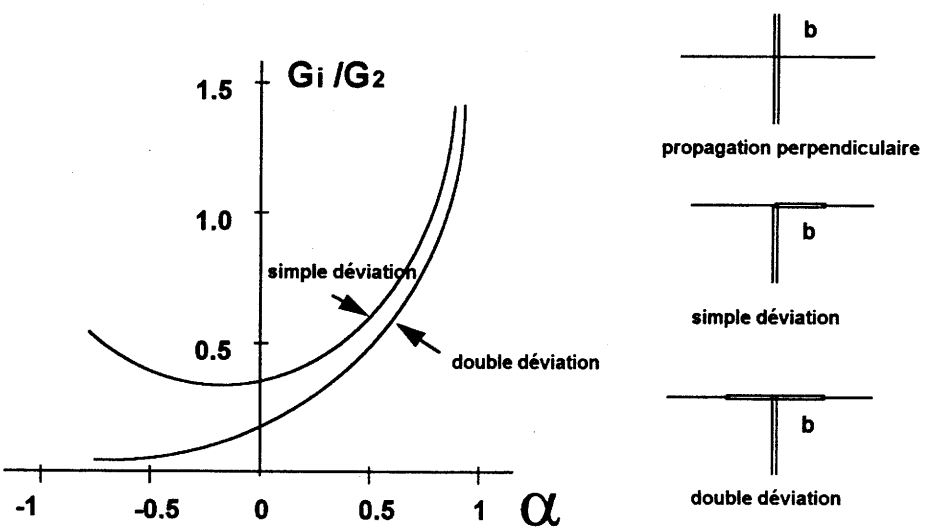


Figure III.5 : Rapport des taux de restitution d'énergie par déviation interfaciale G_i et par pénétration perpendiculaire G_2 en fonction de l'écart entre les constantes d'élasticité pour une même progression (b) de la fissure.

A partir des calculs de G_i et G_2, il a été proposé un critère de déviation. Ce critère utilise la comparaison du rapport G_i/G_2 avec le rapport des taux critiques de restitution d'énergie G_{ic}/G_{2c} . Si la condition $\frac{G_i}{G_2} > \frac{G_{ic}}{G_{2c}}$ est vérifiée, le modèle prévoit la déviation de la fissure le long de l'interface.

La valeur du rapport G_i/G_2 est fonction des constantes d'élasticité des deux matériaux. Aussi, dans le cas particulier où les deux matériaux sont identiques ($\alpha = 0$), ce modèle prévoit que le rapport G_{ic}/G_{2c} ne doit pas excéder 0,25 pour que la déviation interfaciale se produise.

2- APPROCHE PREDICTIVE DE LA FISSURATION DES MATERIAUX CERAMIQUES STRATIFIES

Si nous considérons un solide biphasé formé de deux constituants supposés élastiques fragiles, séparés par une interface et contenant une fissure, nous pouvons calculer, lorsque le système est soumis à un ensemble de sollicitations extérieures, le taux de restitution d'énergie et le facteur d'intensité de contrainte. Lorsque la fissure se situe à l'intérieur de l'un ou l'autre des constituants homogènes, ces grandeurs peuvent être utilisées pour définir des critères locaux de propagation par comparaison avec les valeurs critiques.

Cependant, lorsque la fissure est située à l'interface entre les deux solides, il n'est pas envisageable d'utiliser un critère de propagation basé sur le facteur d'intensité de contrainte. En effet, la grandeur K_{IC} est uniquement caractéristique d'un solide homogène. Par contre, un critère basé sur le taux de restitution d'énergie peut être utilisé pour prévoir la fissuration d'une interface. Pour cela, il faut considérer que le taux critique de restitution d'énergie de l'interface G_{ic} correspond à une énergie de création de surface.

Dans ce paragraphe, nous présenterons une approche énergétique de la fissuration. Cette approche sera utilisée pour interpréter les résultats d'une série tests de flexion sur des poutres stratifiées entaillées ainsi que pour caractériser l'interface couche poreuse-couche dense.

2-1 Fissuration d'un milieu homogène monophasé

Soit un milieu homogène monophasé contenant une fissure de longueur a_o, le calcul du taux de restitution d'énergie donne la possibilité de prévoir les conditions

d'extension de la fissure. Par comparaison entre le taux de relaxation d'énergie et la valeur critique du matériau G_c, nous pouvons déterminer, pour une taille de fissure donnée, le niveau de sollicitation critique ou pour une sollicitation particulière la taille de fissure critique. La sollicitation correspond soit à un déplacement imposé, soit à un niveau de chargement.

La figure III.6 est une représentation schématique de G en fonction de la longueur de fissure (a) pour deux niveaux de déplacements imposés. G(a,u) est ici une fonction croissante de a et de u. Ainsi, pour une taille de fissure $a_2 < a_1$, la fissure se propage pour une valeur de déplacement $u_2 > u_1$ (en fait, dès que G est supérieur à G_c). De même pour un déplacement imposé u_2, la fissure ne se propage que si sa longueur initiale est supérieure ou égale à a_2.

L'initiation et la propagation, pour une configuration donnée, est possible dès que $G = G_c$, mais si G est supérieur à G_c, seule une partie de l'énergie disponible est utilisée pour créer de nouvelles surfaces. L'excès d'énergie est supposé transformé en énergie cinétique (101) qui est à son tour dissipée dans l'ouverture de nouvelles surfaces, même lorsque G n'excède plus la valeur critique. Cette configuration est représentée figure III.7. Quand G est supérieur à G_c, la fissure se propage de a_o à a_1, mais le surplus d'énergie élastique relaxée est supposé être utilisé pour faire progresser la fissure jusqu'à la longueur a_2.

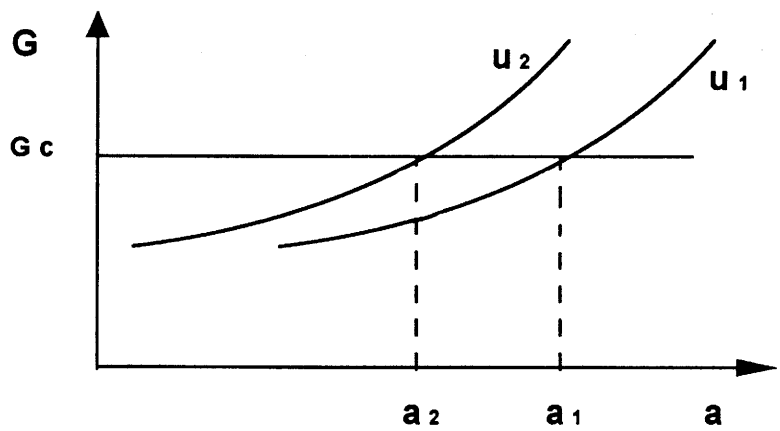


Figure III.6 : Représentation du taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure (a) pour deux déplacements imposés $u_2 > u_1$

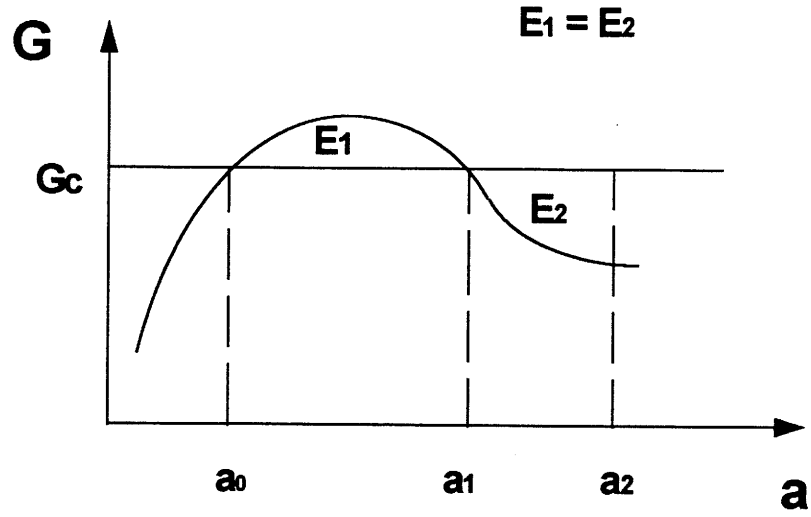


Figure III.7 : Représentation du taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure

Le critère de propagation évoqué précédemment, est un critère local qui permet de prévoir la stabilité d'un défaut en fonction de ses dimensions. Mais l'hypothèse faite au sujet de l'énergie cinétique de la fissure permet d'envisager la définition d'un critère, sans considérer la taille des défauts initiaux, en intégrant le taux de restitution d'énergie sur la distance fissurée (101). La figure III.8 schématise l'extension d'une fissure lors d'un essai à déplacement imposé sur un solide homogène.

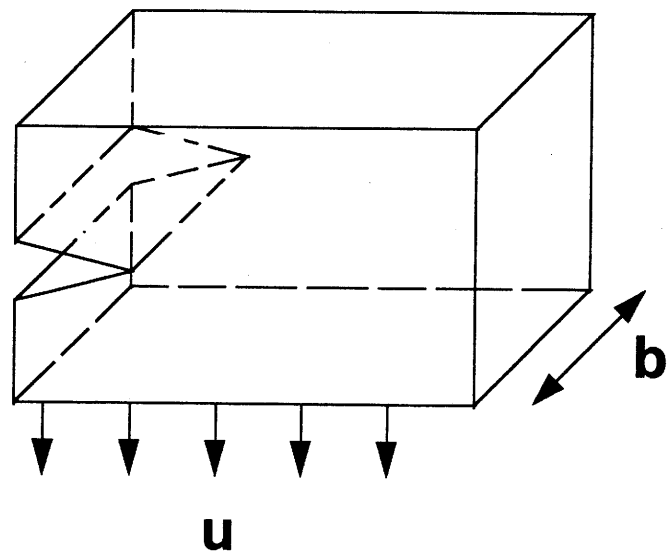


Figure III.8 :Extension d'une fissure sous l'effet d'un déplacement imposé (u).

A partir de la figure III.8 le critère global peut être formulé de la manière suivante :

$$b\int_0^a G(a,u)da = G_c \cdot b \cdot a$$

a étant la longueur sur laquelle la fissure se propage.

La relation précédente peut être exprimée sous la forme :

$$G_c = \frac{1}{a}\int_0^a G(a,u)da$$

Le critère global est alors explicité à l'aide du schéma de la figure III.9.

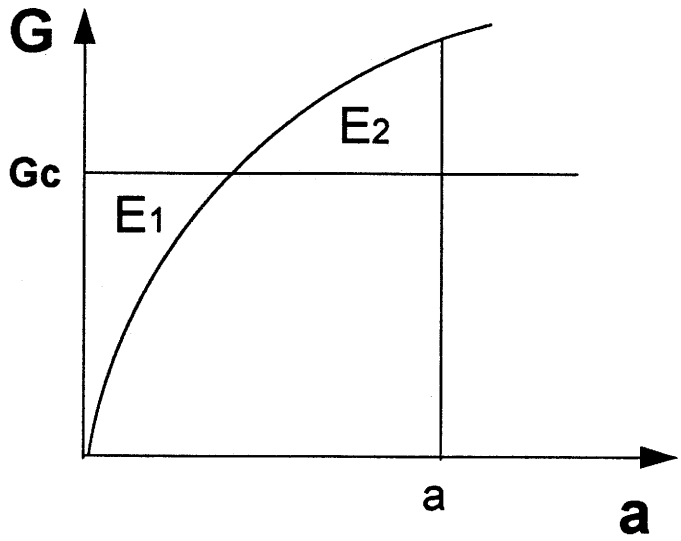
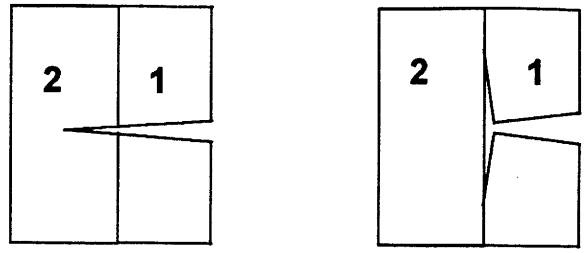


Figure III.9 : Illustration du critère globale de fissuration. Il peut y avoir propagation de la fissure si $E_2 \geq E_1$.

2-2 Fissuration d'un milieu biphasé

2-2-1 Chemins de fissuration

Dans le cas de la structure biphasée représentée à la figure III.10, la rupture peut faire intervenir deux chemins de fissuration. Celle-ci se produit soit en mode I perpendiculairement à l'interface (a), soit en mode I ou en mode mixte (I,II) le long de l'interface (b). Le paramètre de rupture représentatif est alors le taux critique de restitution d'énergie de l'interface G_{ic}.



(a) (b)

Figure III.10 : Fissuration en mode I perpendiculairement à l'interface et fissuration en mode I ou mode mixte le long de l'interface.

Lorsque la fissure se propage perpendiculairement à l'interface, la présence éventuelle d'une discontinuité des propriétés élastiques se traduit par une forte variation de G. La figure III.11 traduit schématiquement cette évolution dont la nature dépend du rapport des rigidités des matériaux de part et d'autre de l'interface. Il a été montré que lorsque la fissure se propage d'un matériau plus rigide vers un matériau moins rigide, G subit une forte augmentation au voisinage de l'interface (101 - 103). Par contre, G diminue lorsque la fissure se propage d'un matériau moins rigide vers un matériau plus rigide.

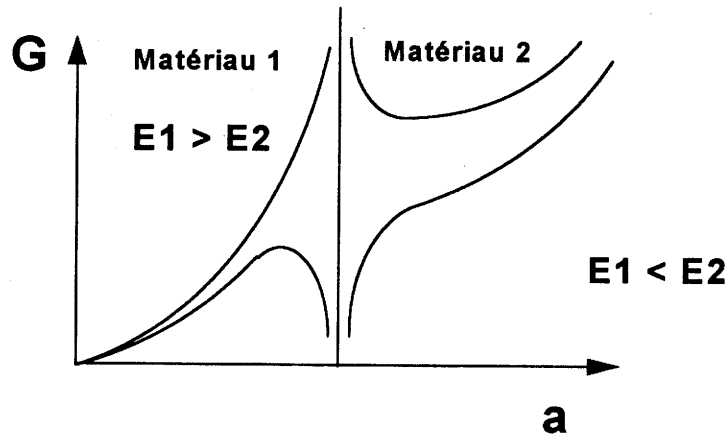


Figure III.11 : Evolution de G en fonction du rapport des rigidités des 2 matériaux lorsque la fissure se propage perpendiculairement à l'interface

D'autre part, lorsqu'une fissure initialement perpendiculaire à une interface est déviée le long de cette interface, il a été montré que la valeur du taux de restitution d'énergie subit une discontinuité. La figure III.12 traduit schématiquement cette évolution. La courbe G(a) est monotone croissante lors de la propagation

perpendiculaire dans le premier matériau. La déviation de la fissure engendre une diminution de la valeur de G.

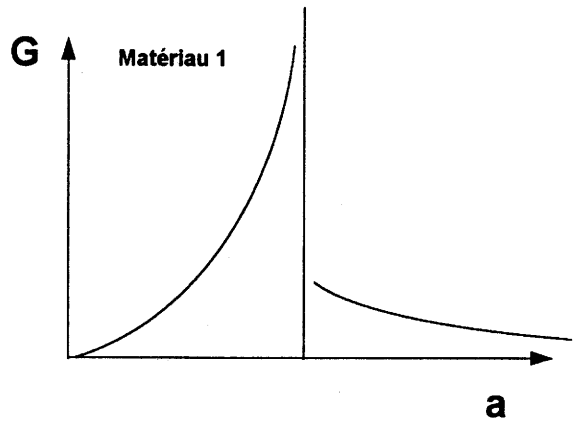


Figure III.12 : Evolution de G lorsque la fissure est déviée le long de l'interface (dans ce cas $E_1 > E_2$).

2-2-2 Critère de déviation

La comparaison des paramètres de rupture représentatifs de l'interface (G_{ic}) et du solide (G_c) avec les taux de restitution d'énergie correspondant à chacun des chemins de fissuration envisagés, permet de prédire le mode de rupture. Lorsque le front de fissure a rejoint l'interface et si les deux chemins de fissuration considérés figure III.10 sont envisageables, le mode actif est supposé être celui qui est le plus apte à minimiser l'énergie totale du système. Sous cette condition, le chemin emprunté par la fissure sera celui pour lequel la différence entre le taux de restitution d'énergie et la valeur critique correspondante sera positive et maximale. A partir de ces considérations, le critère suivant de déviation interfaciale a été proposé (101, 103) :

$$G_i - G_{ic} = G_2 - G_{2c}$$

Si $G_i - G_{ic}$ est positif et supérieur à $G_2 - G_{2c}$ la fissuration interfaciale sera considérée plus probable.

Considérons un bi matériau contenant une fissure initiale de longueur (a_o) et soumis à un déplacement (u). Si $E_1 > E_2$ les courbes G(a) suivent des évolutions du type de celles schématisées figure III.13. La fissuration se produit dans le matériau 1 en mode I lorsque la condition $G(a_o,u_o) = G_{1c}$ est vérifiée.

Au niveau de l'interface, la fissure est supposée se propager en mode I dans le matériau 2, si la condition suivante est satisfaite :

$$G_2(a_i,u_o) - G_{2c} > G_i(a_i,u_o) - G_{ic}$$

où a_i est la longueur de fissure qui est égale à l'épaisseur du matériau 1 et u_o est le déplacement qui a amorcé la rupture à partir d'un défaut de taille a_0.

Par contre, la fissure est supposée se propager le long de l'interface pour l'inversion de l'inégalité précédente.

Pour le déplacement ayant amorcé la rupture à partir du défaut de taille a_o, la fissure se propage tant que la relaxation d'énergie est suffisante. Une augmentation du déplacement peut être nécessaire pour qu'il y ait fissuration complète du matériau 2 ou décohésion totale de l'interface.

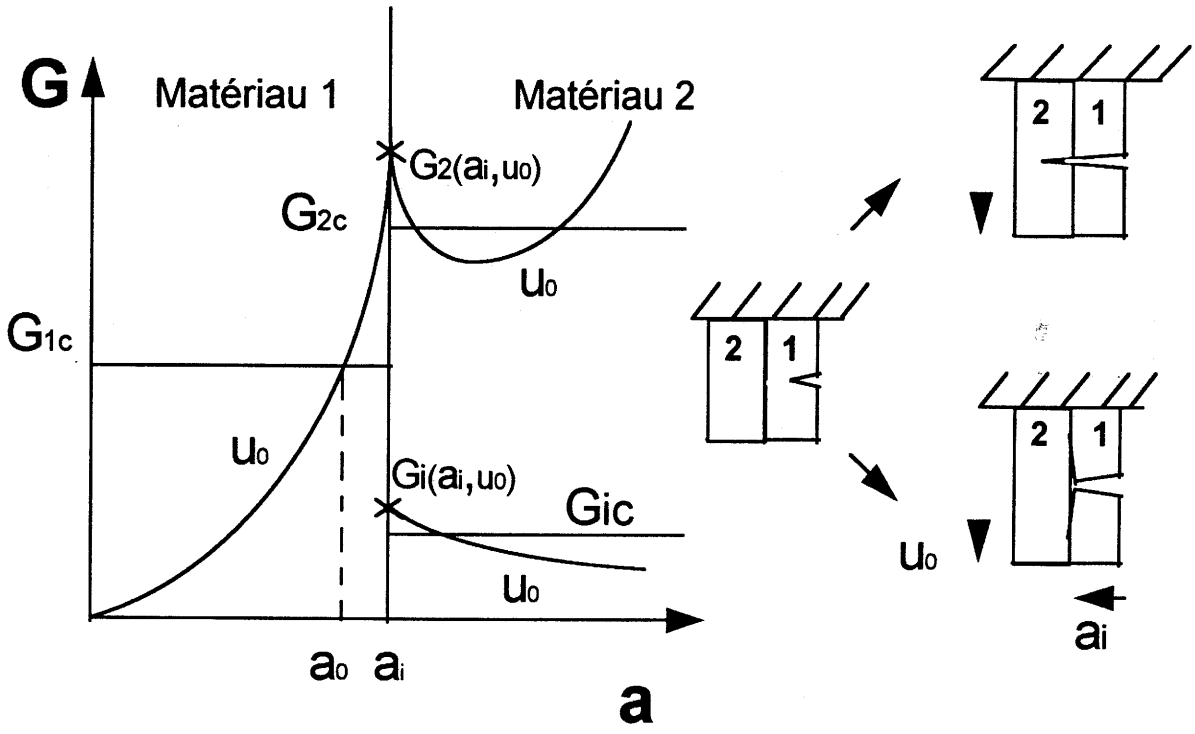


Figure III.13 : Représentation de G en fonction de la longueur de fissure dans un bi matériau. L'évolution de G est représentée suivant les deux chemins de fissuration possibles afin de comparer dans chaque cas le taux de restitution d'énergie avec la valeur critique correspondante.

Suivant l'approche globale le critère de déviation de la fissure s'exprime :

$$\int_{Si} (Gi - Gic)dAi > \int_{S_2} (G_2 - G_{2c})dA_2$$

S_i et S_2 représentent la surface de décohésion de l'interface et la surface de section du matériau 2.

2-3 Confrontation expérimentale

2-3-1 Géométrie du test

Les tests ont été effectués sur des éprouvettes dont la géométrie a été choisie de manière à simplifier l'analyse. La figure III.14 représente de tels échantillons constitués de deux couches denses séparées par une couche poreuse. La couche dense supérieure contient une entaille de profondeur a_0 dont le front est orienté parallèlement aux plans principaux du stratifié. Le système de chargement choisi est la flexion 4 points. En effet, il a été montré que sur des éprouvettes constituées de deux couches liées par une interface sans volume, la propagation d'une fissure le long de l'interface (après propagation en mode I à partir de l'entaille jusqu'à l'interface) se produit sous l'effet d'un champ de sollicitation stationnaire lorsque le front de fissure est situé entre les appuis intérieurs. Plus précisément, il a été montré que dans ces conditions le taux de restitution d'énergie est constant lorsque la fissure se propage (symétriquement de part et d'autre de l'entaille) entre les appuis intérieurs (104, 105). La flexion 4 points semble alors particulièrement adaptée à notre évaluation, en particulier pour mesurer G_{ic}. Les distances entre les appuis intérieurs et extérieurs ont été choisies égales à 20 et 40 mm. La vitesse de descente du poinçon a été fixée à 0,08 mm/min.

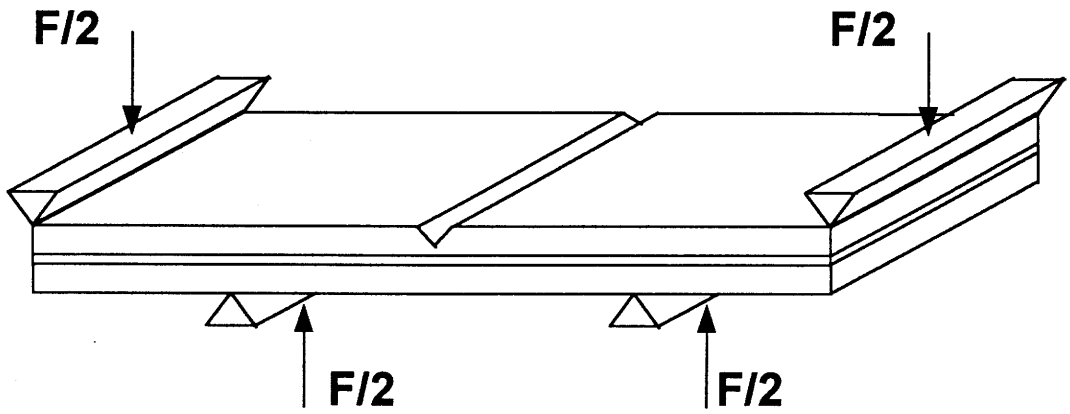


Figure III.14 : Géométrie des échantillons (dense / poreux /dense) et système de chargement.

2-3-2 Préparation des échantillons

Les éprouvettes de flexion ont été élaborées dans les conditions décrites au premier chapitre en choisissant pour chaque paramètre d'élaboration le niveau moyen (valeur au centre) défini dans le paragraphe 3-1. Nous avons utilisé comme matériaux de départ les substrats Coors (épaisseur 635 ± 5 μm) et l'alumine A dont les caractéristiques sont regroupées à l'intérieur des tableaux I.1 et I.2. Les couches poreuses ont été densifiées pendant des durées comprises entre 5 minutes et 24 heures à 1400°C. Les épaisseurs des couches crues ont été choisies en jouant sur le temps de pulvérisation de telle manière qu'entre plusieurs éprouvettes ayant subies des densifications différentes, les épaisseurs des couches poreuses, après densification, soient autant que possible identiques. L'épaisseur typique des éprouvettes réalisées était généralement de 1,43 mm, ce qui correspond à une épaisseur de la couche poreuse d'environ 0,16 mm, les longueur et largeur étant respectivement de 45 et 7 mm. Etant donné l'étendue très importante de la gamme des temps de frittage que nous avons choisis, la taille des grains à l'intérieur des couches poreuses est très variable. Cette taille est alors comprise entre 1/800 et 1/150 de l'épaisseur de la couche poreuse.

Les éprouvettes ont ensuite été entaillées de telle manière que le front de l'entaille soit parallèle aux plans principaux du stratifié. La largeur des entailles était de 0,7 mm et leurs profondeurs comprises entre 0,40 et 0,60 mm. La profondeur d'entaille a été mesurée précisément à l'aide d'un microscope optique.

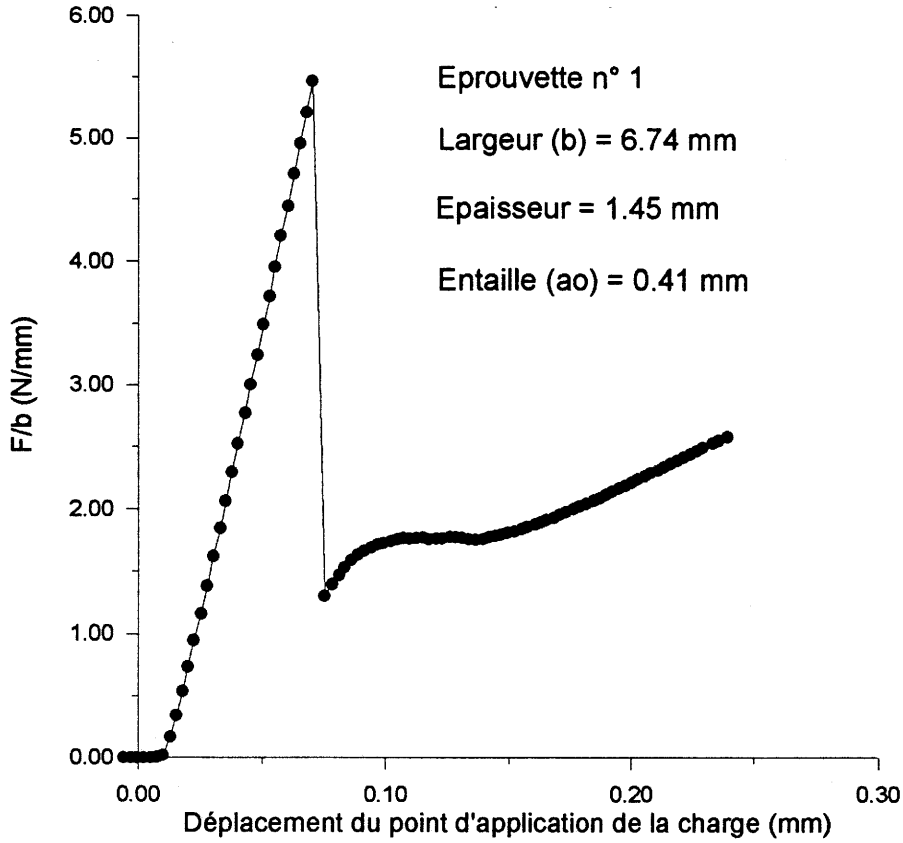
2-3-3 Résultats

a- Description des courbes

Les tests de flexion quatre points ont été effectués sur 4 types d'éprouvettes ayant subies 4 temps de frittage différents.

La figure III.15 présente des exemples des résultats des essais de flexion sur des éprouvettes densifiées 5 minutes (éprouvette n° 1), 3 heures (éprouvette n° 4), 10 heures (éprouvette n° 8) et 20 heures (éprouvette n° 9). Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, la force appliquée a été normalisée par rapport à la largeur (b) des éprouvettes. Le déplacement reporté est celui du poinçon, directement au contact des appuis intérieurs. Les courbes donnant l'évolution de la densité en fonction du temps de frittage sont représentées au paragraphe 2.2 du chapitre II.

Le comportement des échantillons est tout d'abord de type linéaire élastique. Les dimensions des éprouvettes étant quasi identiques et les entailles de dimensions



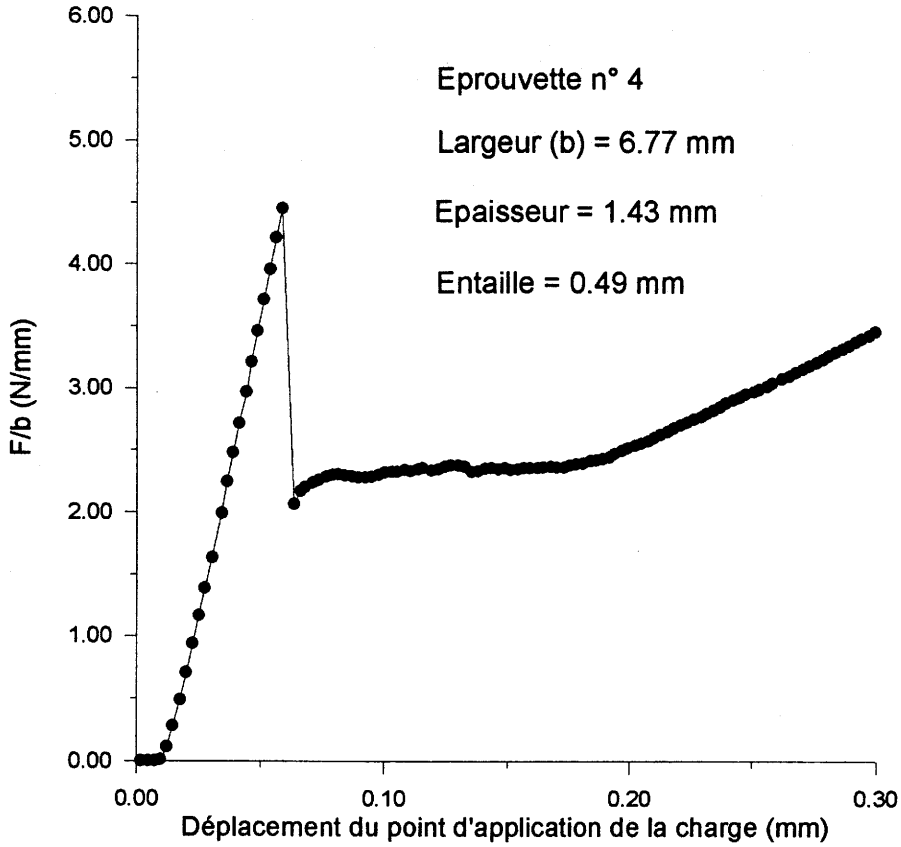
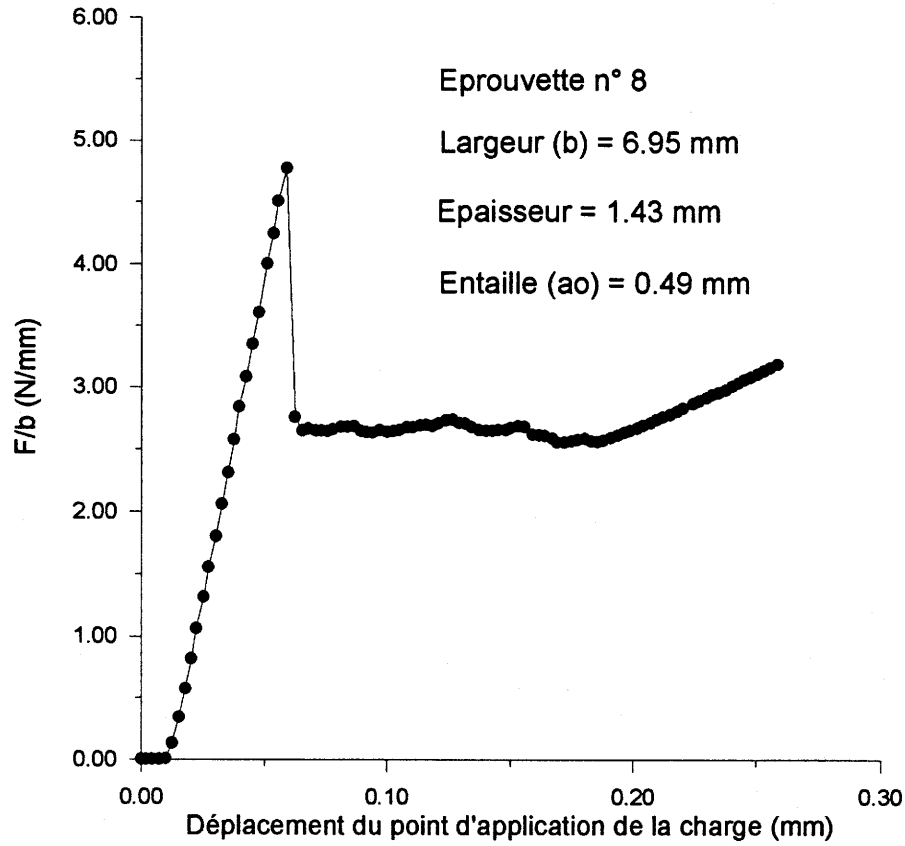


Figure III.15 : Résultats des tests de flexion sur des éprouvettes densifiées 5 minutes (n°1) et 3 heures (n°4).



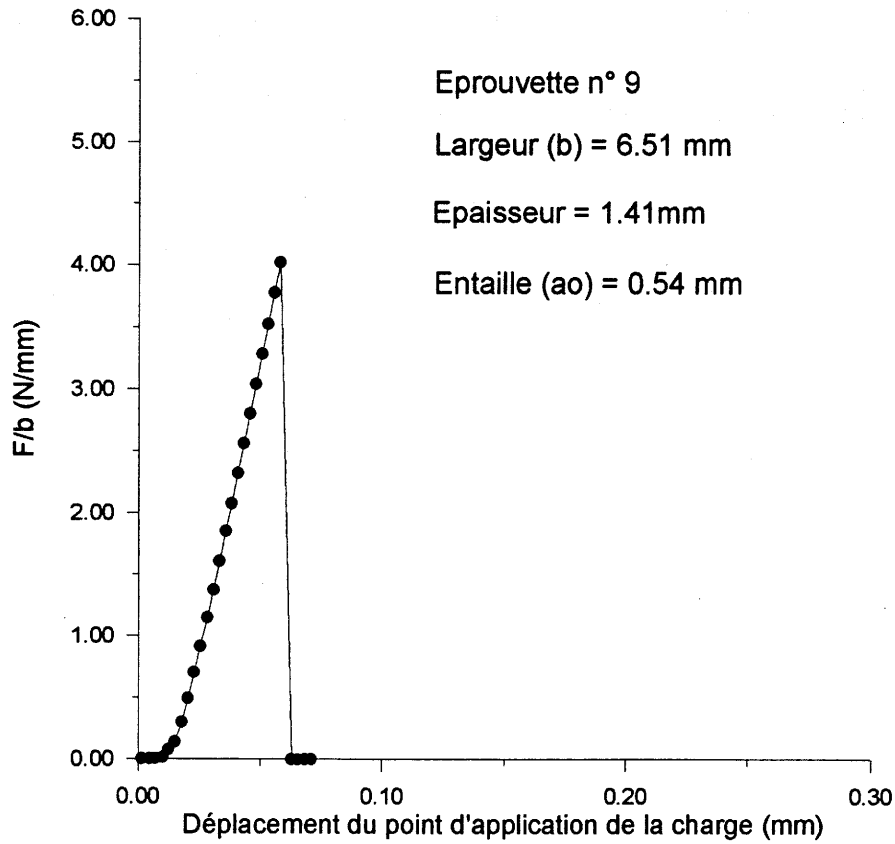


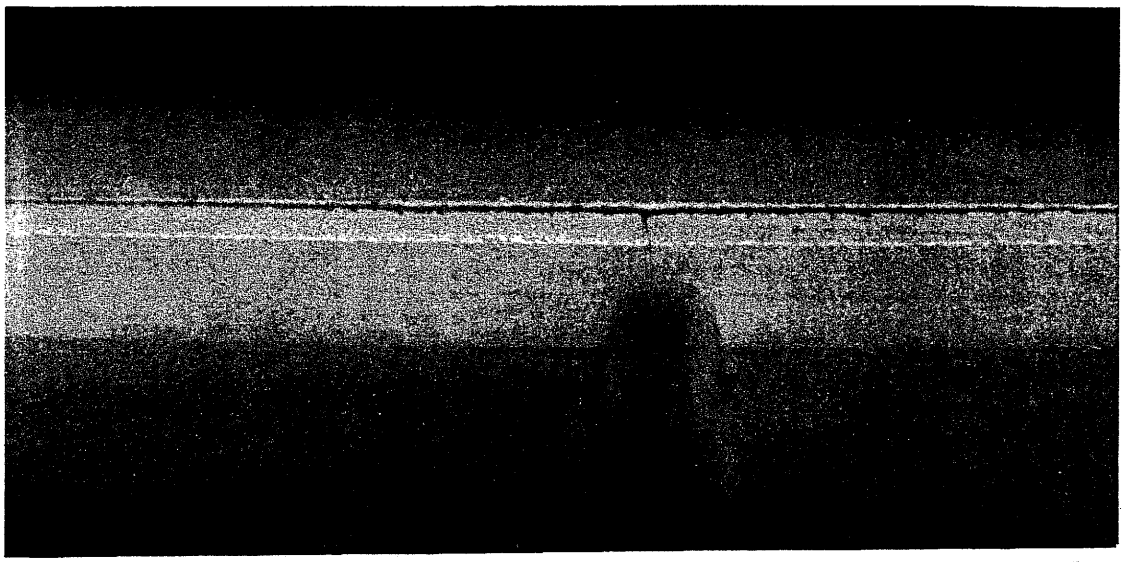
Figure III.15 : Résultats des tests de flexion sur des éprouvettes densifiées 10 heures (n°8) et 20 heures (n°9).

voisines, les raideurs des éprouvettes sont pratiquement identiques. Lorsque la charge atteint une valeur maximale, la fissuration est amorcée en mode I à partir de l'entaille. Nous constatons que le niveau de charge maximum dépend de la profondeur de l'entaille. Dans le cas des échantillons 1, 4 et 8, l'amorçage de la fissuration donne lieu à une chute de charge suivie d'un palier puis d'une reprise du chargement. Par contre, pour l'échantillon n°9, qui a été fritté 20 heures, la fissuration à partir de l'entaille entraîne la rupture catastrophique de l'éprouvette. Les paliers observés lors des tests 1, 4 et 8 sont associés à la propagation de la fissure le long de la couche poreuse. Cette fissuration se produisant à moment fléchissant constant nous supposerons que la reprise du chargement se produit lorsque les fronts de fissures sont situés à la verticale des appuis intérieurs. Il convient de remarquer le faible niveau de chargement mesuré avant le début du palier pour les éprouvettes 1 et 4. Cette valeur de complaisance peut être attribuée à un début de fissuration interfaciale. L'interprétation de cette observation sera développée dans le paragraphe c. Les micrographies (a) et (b) de la figure III.16 nous permettent de suivre les différents chemins suivis par la fissure. Lors des tests 1, 4 et 8 (micrographie a) la fissure amorcée au niveau de l'entaille a d'abord traversé la première interface, puis la couche poreuse avant d'être déviée au niveau de la seconde interface couche poreuse-couche dense le long de laquelle elle s'est ensuite propagée. Pour l'éprouvette N° 9 (micrographie b) la différence par rapport au chemin de fissuration précédant intervient au niveau de la deuxième interface ou nous observons la propagation perpendiculaire de la fissure.

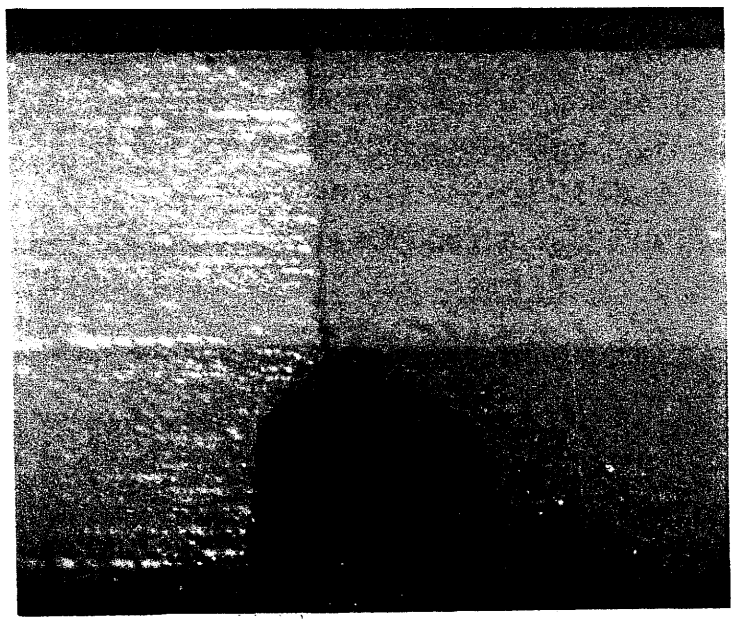
b- Calcul de G_{ic}

La comparaison des courbes de la figure III.15 montre que le niveau de charge critique qui prolonge de manière non catastrophique la fissuration interfaciale est différent selon l'échantillon considéré. Ce niveau de charge dépendant du taux critique de restitution d'énergie de l'interface, il est possible d'estimer ce dernier grâce au travail machine puisque la propagation le long de l'interface se produit de manière stable.

Le travail machine est égal à l'énergie des surfaces nouvellement créées et à l'accroissement de l'énergie élastique emmagasinée dans l'éprouvette. Ce travail peut être mesuré à partir de l'aire sous les courbes force - déplacement. La figure III.17 compare le résultat de l'essai de N°4 et celui de l'essai d'une éprouvette contenant une entaille dont le front est situé dans la couche poreuse. Dans ce dernier cas lorsque le



(a)



(b)

Figure III.16 : Déviation de la fissure au niveau de la seconde interface ou propagation perpendiculaire.

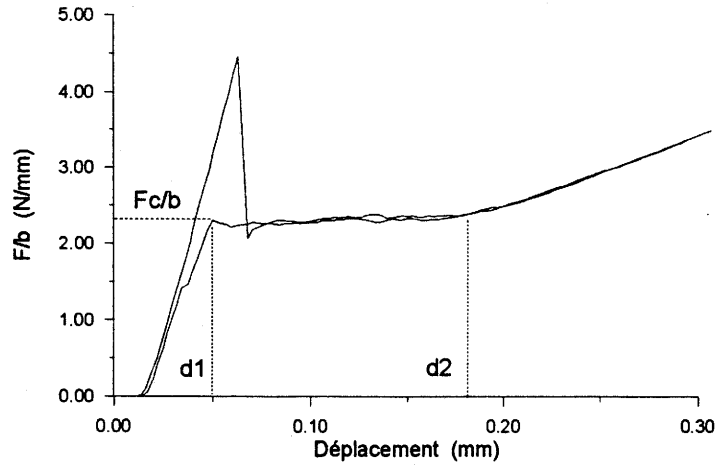


Figure III.17 : Comparaison de deux éprouvettes densifiées 3 heures (N°3 et N°4) . Le front de l'entaille de l'éprouvette N°3 était initialement situé dans la couche poreuse.

palier débute, le front de fissure est à la verticale de l'entaille (au niveau de la seconde interface). Ainsi, la comparaison des deux courbes indique que pour l'éprouvette N°4 le déplacement enregistré après l'amorçage en mode I implique un début de décohésion interfaciale. Une estimation précise de G_{ic} pour l'éprouvette N°4 nécessite donc la prise en compte des déplacements d_1 et d_2 de la figure III.17 (le même raisonnement doit être tenu pour les éprouvettes 1 et 8). Gic peut alors être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$G_{ic} = \frac{F_c(d_2 - d_1) - F_c(d_2 - d_1)/2}{l.b}$$

$F_c(d_2 - d_1)/2$ est l'énergie élastique emmagasinée dans l'éprouvette durant le déplacement du poinçon entre d_1 et d_2. l et b sont respectivement la distance entre les appuis intérieurs (20 mm) et la largeur de la poutre.

Le tableau III.1 regroupe les différentes valeurs calculées pour G_{ic}. Les incertitudes ont été déterminées en considérant que la principale source d'erreur provient de la surface effectivement fissurée entre les déplacements d_1 et d_2. Il est raisonnable de considérer que les autres sources d'erreurs (mesure de la force (± 0,1 N), du déplacement (± 1 μm) et la largeur de l'éprouvette (± 0,05 mm)) sont comparativement faibles.

Si nous considérons les résultats du tableau III.1, nous pouvons conclure que G_{ic} dépend fortement du niveau de densification de la couche poreuse. Ce résultat est

attendu dans la mesure où G_{ic} dépend de la quantité de matière fracturée. Or, dans une céramique poreuse, cette quantité est directement fonction de la compacité (106, 107).

Le critère de déviation énoncé précédemment :

$$G_i - G_{ic} > G_I - G_{Ic}$$

montre que l'augmentation de G_{ic} n'est évidemment pas favorable à la déviation, ce qui permet d'interpréter qualitativement la rupture brutale de l'éprouvette N°9 .

Numéro de l'éprouvette	Temps de frittage	G_{ic} (J/m^2)
1	5 min	4,5 ± 0,6
2	5 min	4,7 ±0,6
3	3 h	6,3 ± 0,6
4	3 h	6,8 ± 0,8
5	3 h	6,2 ± 0.8
6	3 h	6,2 ± 0,8
7	10 h	10,6 ± 1,0
8	10 h	10,1 ± 1,0

Tableau III.1 : Valeurs de G_{ic} mesurées à partir de l'aire sous les courbes force - déplacement

c- Interprétation des chemins de fissuration

Les schémas de la figure III.18 sont construits à partir de l'approche prédictive développée précédemment. Ils représentent le taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure. Les courbes G(a) sont schématisées pour les déplacements imposés qui correspondent à ceux enregistrés après la chute de charge. Les différentes valeurs des taux critiques de restitution d'énergie ont été placées de manière relatives. Pour cela, il est supposé que le taux critique de restitution d'énergie de l'alumine dense (G_{dc}) est supérieur au taux critique de restitution d'énergie de l'alumine poreuse (G_{pc})

lui-même peu différent de G_{ic}. Les taux de restitution d'énergie dans les directions perpendiculaire et parallèle aux interfaces sont respectivement nommés G_I et G_i.

L'allure des courbes G(a) dépend du rapport des modules d'élasticité des matériaux de part et d'autre de l'interface.

Lorsque la fissure progresse en mode I au voisinage de la première interface, la rigidité de la couche poreuse étant faible devant celle des couches denses, le taux de restitution d'énergie passe par une valeur très élevée puis décroît rapidement lorsque la fissure progresse dans la couche poreuse. Cette décroissance est d'autant moins rapide que le module d'élasticité de la couche poreuse est plus important.

La valeur très élevée de G au voisinage de la première interface favorise la propagation de la fissure en mode I. En effet si l'on se réfère au critère local de déviation énoncé au paragraphe 2-2-2, la pénétration de la fissure en mode I au travers de la première interface se traduit par l'inégalité :

$$G_I - G_i > G_{pc} - G_{ic} \approx 0$$

Ce qui est vérifié quelque soit l'éprouvette considéré puisque $G_i < G_I$ (confère paragraphe 1.2.3)

Au niveau de la seconde interface le critère local de déviation se traduit par l'inégalité suivante (pour les éprouvettes 1, 4 et 8) :

$$G_I - G_i < G_{dc} - G_{ic}$$

Ce qui est vérifié à condition que G_{ic} ainsi que le module d'élasticité de la couche poreuse restent faibles. En effet une faible rigidité de la couche poreuse engendre (aux valeurs de déplacement pour lesquelles les schémas sont représentés) de faibles valeurs de G_I et donc des valeurs de G_i encore plus faibles (confère paragraphe 1.2.3). La différence $G_I - G_i$ est alors très petite et obligatoirement inférieure à la différence $G_{dc} - G_{ic}$ qui est notablement supérieure à zéro.

Pour interpréter la rupture brutale de l'échantillon n° 9, nous devons considérer le niveau de densification plus important de la couche poreuse, qui provoque l'accroissement de G_{ic} et de G_I au niveau de la seconde interface. La différence $G_I - G_i$ augmente ainsi et devient supérieure à la différence $G_{dc} - G_{ic}$ (qui diminue quand G_{ic} augmente).

Il est intéressant de remarquer la valeur de la force mesurée, après amorçage en mode I à partir de l'entaille, pour les essais 1 et 4 de la figure III.15. Cette force est en effet inférieure à la force critique qui engendre la propagation (la force pour laquelle

$G_i = G_{ic}$). Ceci implique que la fissuration interfaciale a été prolongée, jusqu'à $a_i(\delta)$, malgré la condition $G_i < G_{ic}$. La fissuration en mode I à partir de l'entaille relaxe une certaine quantité d'énergie dont seulement une partie est consommée pour propager la fissure jusqu'à la seconde interface. C'est donc l'excès d'énergie (représenté par les surfaces positives des schémas de la figure III.18), qui, transformé en énergie cinétique, est supposé permettre la propagation de la fissure le long de l'interface même lorsque G_i n'excède plus G_{ic}. Il convient de noter que la longueur d'interface fissurée est principalement fonction de G_{ic} et du déplacement (δ) qui a amorcé la fissuration. Pour cette raison, la distance fissurée doit être plus grande pour l'éprouvette n° 1 (δ=0,066 mm, G_{ic}=4,7 J/m²) que pour l'éprouvette n° 4 (δ=0,054 mm, G_{ic}=6,8 J/m²), ce qui est confirmé par la comparaison des forces immédiatement après la rupture en mode I.

2-4 Conclusion

Une approche prédictive de la fissuration d'un système contenant des discontinuités de rigidité a été présentée. Cette approche à été confrontée à une série d'essais mécaniques sur des éprouvettes de type dense/poreux/dense. Sur cette série d'essais, nous avons obtenu par une simple variation de la densité finale des couches poreuses, des comportements soit endommageable soit fragile qui ont été associés à la déviation ou à la propagation perpendiculaire de la fissure au niveau de la deuxième interface de type souple - rigide. En considérant que l'augmentation de la densité de la couche poreuse engendre simultanément une augmentation de sa rigidité et de G_{ic} ces différents chemins de fissuration ont pu être interprété de manière qualitative au moyen de l'approche prédictive.

Dans le paragraphe suivant cette approche sera testée de manière plus quantitative au moyen de simulations utilisant le calcul par éléments finis.

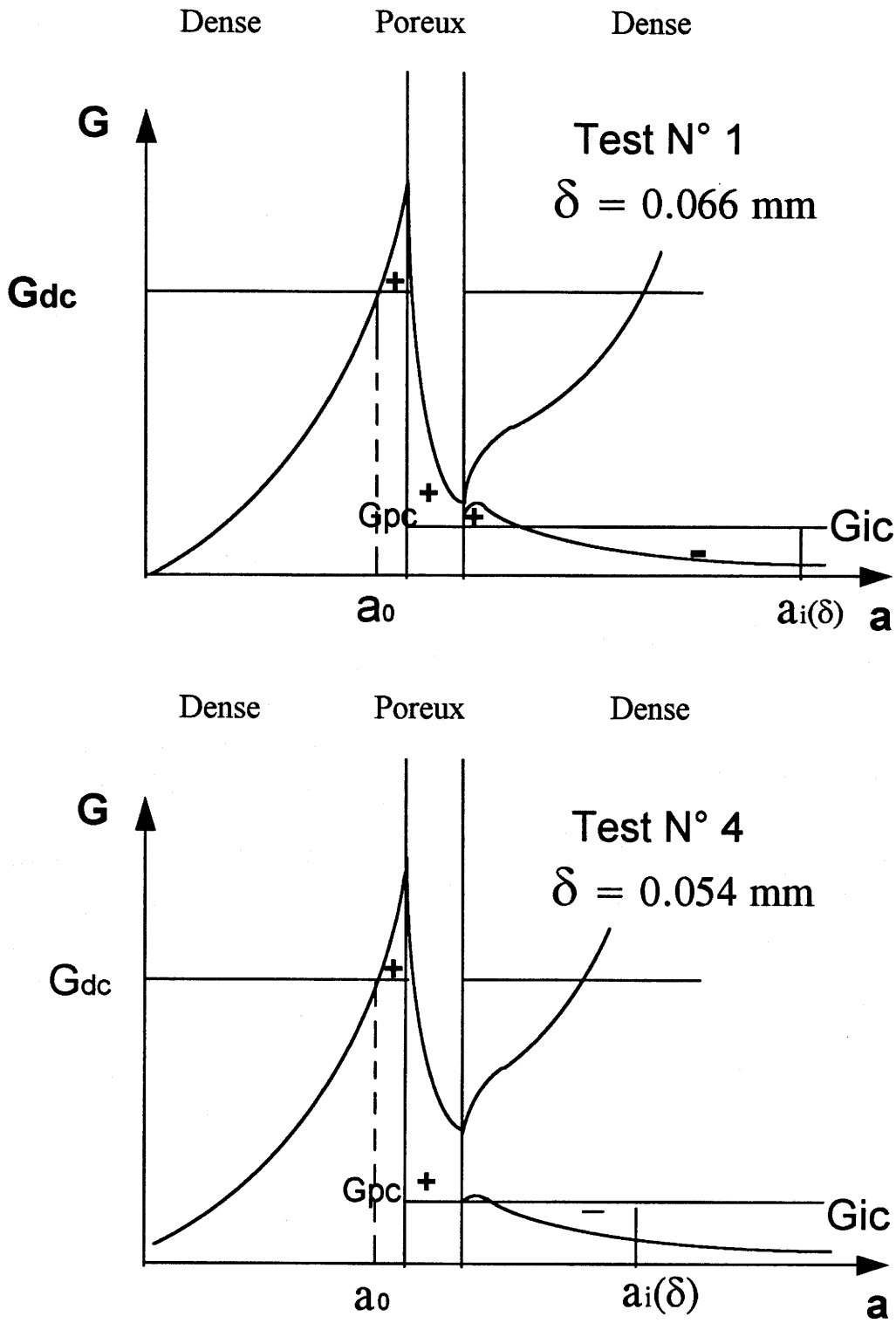


Figure III.18 : Schématisation des courbes G(a) pour les éprouvettes 1 et 4 (densifiées 5 minutes et 3 heures).

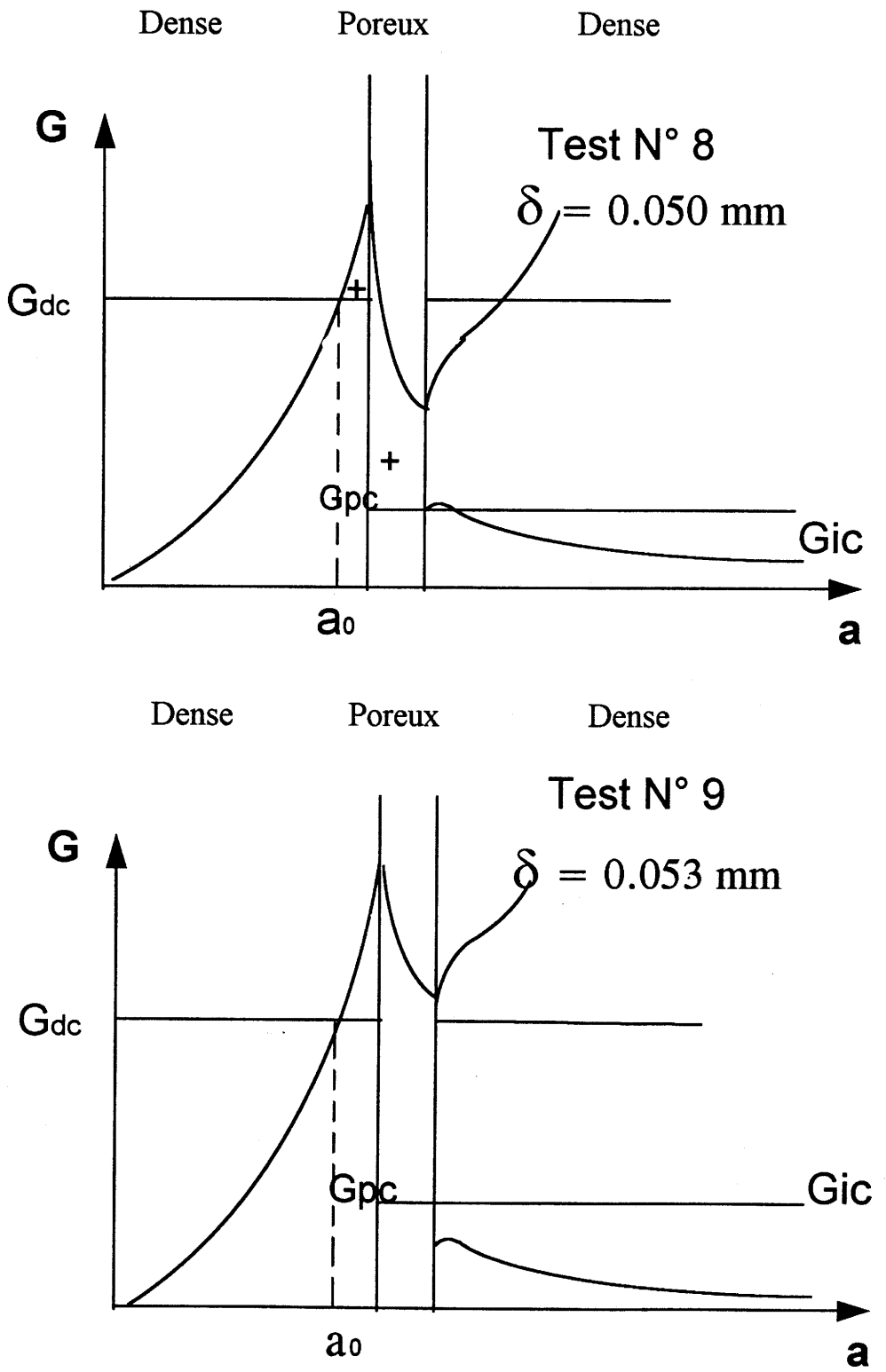


Figure III.18 : Schématisation des courbes G(a) pour les éprouvettes 8 et 9 (densifiées 10 heures et 20 heures).

3- SIMULATION NUMERIQUE DE LA RUPTURE EN FLEXION

Cette étude a été menée avec un double objectif au moyen d'une méthode utilisant le calcul par éléments finis.

Tout d'abord, nous examinerons la nature et l'intensité de la perturbation induite par la présence de la couche poreuse en fonction des paramètres rigidité et épaisseur. L'influence des ces paramètres sur l'énergie absorbée par le matériau stratifié lors de sa rupture sera aussi envisagée.

Nous essayerons ensuite de vérifier les hypothèses qui ont été émises au paragraphe 2 lors de l'exploitation des résultats. Ces hypothèses concernent la rigidité de la couche poreuse et l'influence de cette rigidité sur le chemin de fissuration.

Le calcul par éléments finis suppose la représentation d'un système par un nombre fini de points. Ces points forment les noeuds d'un réseau appelé maillage. Les grandeurs physiques traitées par le calcul ne sont déterminées qu'en chaque noeud. Ainsi, en élasticité linéaire, l'utilisation des éléments finis aboutit à la connaissance des vecteurs déplacements et efforts en chacun de ces noeuds. Ce calcul nécessite au préalable le choix d'un maillage approprié, la connaissance des forces ou des déplacements en tous points non libres de la surface externe et la définition des propriétés élastiques du solide.

3-1 Calcul de G par la méthode de refermeture des fissures

Le calcul du taux de restitution d'énergie est réalisé au moyen d'une méthode qui consiste à calculer le travail de refermeture de la fissure. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que l'énergie relaxée par l'ouverture de la fissure sur une aire Δa est égale au travail nécessaire pour refermer la fissure jusqu'à sa longueur initiale (110). Le taux de restitution d'énergie calculé par le travail de refermeture est exprimé par l'intermédiaire des contraintes normale $\sigma_Y(x)$ et tangentielle $\tau_{XY}(x)$ (figure III.19) en fond de fissure et grâce au déplacement des lèvres de la fissure après propagation sur une distance Δa.

$$G = \lim_{\Delta a \to 0} \frac{1}{2\Delta a} \int_0^{\Delta a} \sigma_y(x) u_y(x) dx + \lim_{\Delta a \to 0} \frac{1}{2\Delta a} \int_0^{\Delta a} \tau_{xy}(x) u_x(x) dx$$

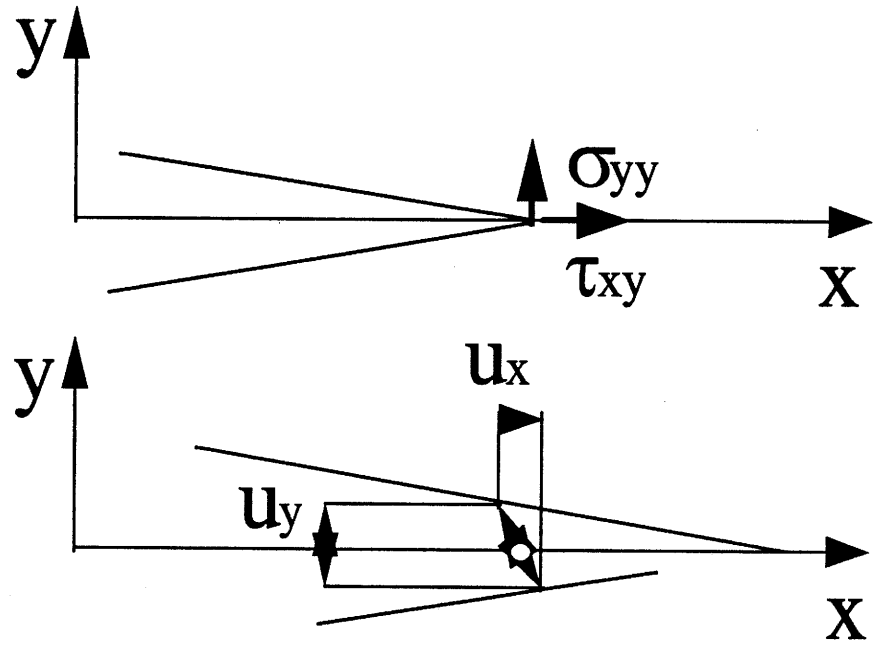


Figure III.19 : Schéma de principe du calcul du travail de refermeture de fissure.

La procédure numérique considère une représentation du système étudié, qui n'est constitué que d'un nombre fini de points. Le taux de restitution d'énergie est alors calculé en considérant ce système pour les deux cas de chargement correspondant aux longueurs de fissure a et a + Δa (sans modification des conditions aux limites : effort ou déplacement imposé). Au niveau du $k^{ième}$ noeud, le taux de restitution d'énergie est calculé au moyen de la relation :

$$G(a) = -\frac{1}{2\Delta a}\left[F_y^k(a)u_y^k(a+\Delta a) + F_x^k(a)u_x^k(a+\Delta a)\right]$$

La figure III.20 illustre le calcul de G pour une extension de la fissure d'une quantité Δa. La propagation a été simulée en relâchant le noeud en fond de fissure. Il a ensuite été remplacé par deux nouveaux noeuds dont les déplacements relatifs u_y^k et u_x^k sont fournis par le calcul aux éléments finis.

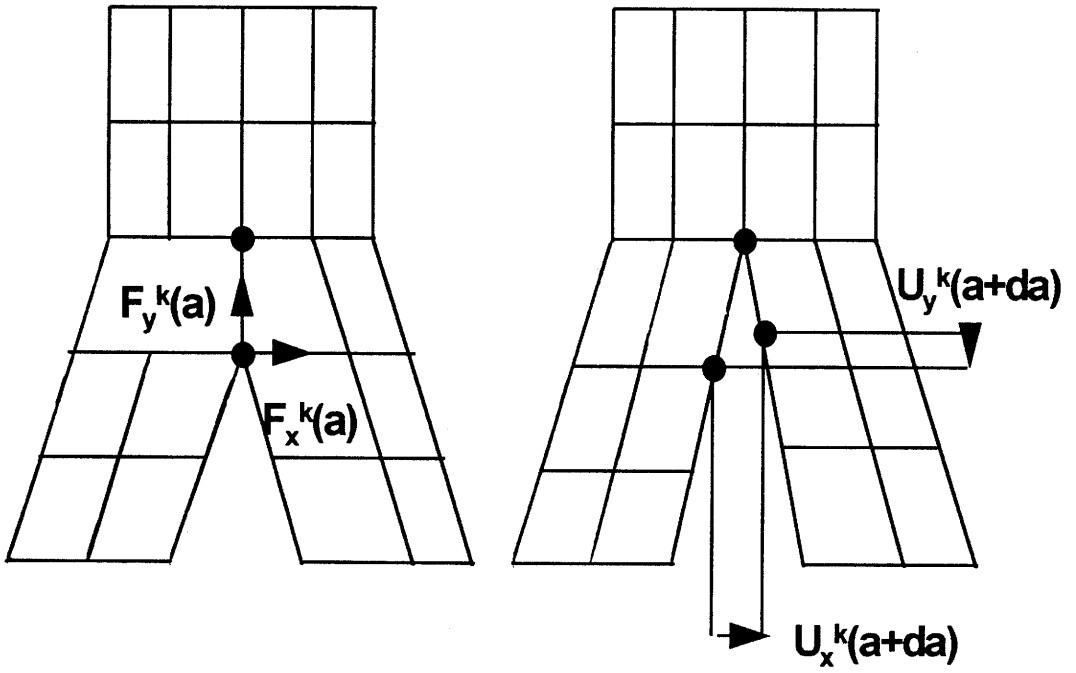


Figure III.20 : Calcul du travail de refermeture d'une fissure par la méthode des éléments finis.

3-2 Discontinuité de G aux interfaces

Lorsque le front de fissure parvient au voisinage de l'interface entre deux matériaux (du matériau 1 vers le matériau 2), le taux de restitution d'énergie peut être exprimé en fonction de l'extension de la fissure Δa (111, 112).

$$G(a) = -\frac{\alpha}{a} k K^2 \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{2\alpha-1}$$

où k et K sont des facteurs d'intensité de contrainte.

Le paramètre α dépend des constantes d'élasticité des deux matériaux. Il est compris entre 0 et 0,5 si le matériau 2 est moins rigide que le matériau 1 et entre 0,5 et 1 dans le cas contraire.

Lorsque Δa tend vers 0, G(a) tend vers 0 ou vers l'infini si α est plus petit ou plus grand que 0,5. En conséquence, lorsque l'extrémité d'une fissure se trouve au voisinage d'une interface, avec de part et d'autre des matériaux de rigidités différentes, le taux de restitution d'énergie tend vers 0 si le matériau 2 a un module d'élasticité plus grand, et vers l'infini dans le cas contraire.

La discontinuité de G n'est pas sans conséquence. En effet, si l'on considère une fissure s'approchant d'une interface présentant la discontinuité souple-rigide, le taux de restitution d'énergie tend alors vers 0. Quelle que soit la contrainte appliquée, la fissure ne peut donc pas se propager à travers l'interface (à condition toutefois que l'extension de la fissure ne soit pas due à un excès d'énergie, tel que cela a été défini au paragraphe 2-1). De même, lorsque la fissure est au voisinage d'une interface qui présente la discontinuité rigide-souple, G tend vers l'infini, et la fissure se propage à travers l'interface même sans contrainte appliquée.

Ces situations non satisfaisantes se rencontrent uniquement dans le cas d'une discontinuité parfaite des propriétés élastiques à l'interface, ce qui n'est jamais vérifié physiquement. Il a été montré qu'un modèle d'interface plus satisfaisant peut être basé sur la continuité des propriétés élastiques (99, 100). L'interface est alors représentée par une fine couche à l'intérieur de laquelle le module d'élasticité évolue de manière continue entre les valeurs intrinsèques des deux matériaux qui entourent l'interface. D'autre part, l'extension de la fissure ne peut être inférieure à une valeur qui dépend des caractéristiques de la microstructure (défaut, taille de grains ...). Dans la procédure numérique, le calcul de G au niveau des interfaces sera donc effectué en prenant une d'extension dont la longueur est supposée caractéristique de la microstructure. La dépendance de $(G - G_c)$ vis-à-vis de la distance entre le front de fissure et le point défini par l'intersection de la fissure avec l'interface est du même ordre de grandeur pour les deux chemins de fissuration envisagés (perpendiculaire ou le long de l'interface). L'utilisation du critère de déviation exposé au paragraphe 2-2-2 implique alors l'utilisation d'une même longueur d'extension quel que soit le chemin de fissuration.

3-3 Procédure du calcul numérique

Les simulations numériques concernent l'ensemble éprouvette - système de chargement, représenté sur la figure III.21. L'épaisseur des couches denses (h_d) est prise égale à 0,635 mm, tandis que l'épaisseur de la couche poreuse h_p est une fraction variable de h_d. Le module d'élasticité de l'alumine dense (E_d) a été déterminé préalablement, il est de 325 GPa, alors que son coefficient de Poisson (ν_d) a été fixé à 0,21. Le module d'élasticité de l'alumine poreuse (E_p) est variable, tandis que son coefficient de Poisson a été choisi égal à celui de l'alumine dense (78, 79). Les simulations ont été réalisées en supposant un état plan de déformation.

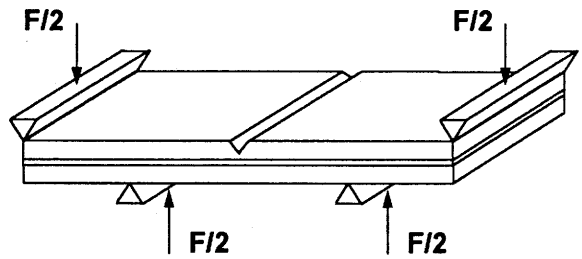


Figure III.21 : Géométrie simulée.

Grâce à la symétrie de l'ensemble éprouvette - système de chargement autour de la section médiane, il est possible, lors des simulations, de considérer uniquement la moitié de la poutre. L'appui extérieur fixe le déplacement vertical de l'extrémité de la poutre, tandis que la condition de symétrie se traduit par l'inhibition du déplacement horizontal de la section centrale (figure III.22).

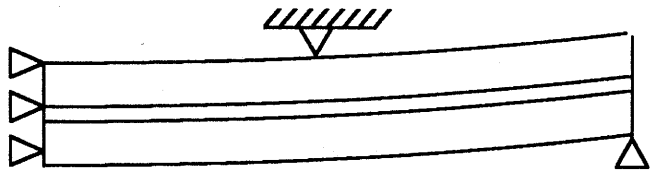


Figure III.22: Conditions aux limites

Les maillages sont réalisés à l'aide d'éléments triangulaires à 6 noeuds. Le nombre d'éléments dépend du rapport des épaisseurs h_p/h_d et de la longueur de fissure normalisée a/h_d. Des précautions ont été prises de manière à garantir une bonne précision du calcul numérique. Ainsi, les maillages sont d'autant plus affinés que le front de fissure est proche d'une interface.

Pour calculer les valeurs du taux de restitution d'énergie par la méthode de refermeture, l'incrément (Δa) en fond de fissure possède une taille comprise entre i/50 et i/100 où i est un paramètre géométrique représentatif de la situation de la fissure. Il est égal à la distance fond de fissure - interface, lorsque la fissure se propage perpendiculairement aux interfaces (figure III.23) et égal à l'épaisseur de la couche poreuse lorsque la fissure se propage parallèlement à l'interface (figure III.24). La méthode de calcul de G au niveau des interfaces consiste à créer une petite extension de la fissure, puis à calculer G à l'extrémité de cette extension (par la méthode de

refermeture en prenant $\frac{extension}{100} < \Delta a < \frac{extension}{50}$). Cette extension est prise égale à 4% de l'épaisseur de la couche poreuse quel que soit le chemin de fissuration envisagé. Sur la figure III.23 qui représente un maillage lors de la propagation perpendiculaire, il est intéressant de remarquer la déformation parabolique d'une couche poreuse de faible module.

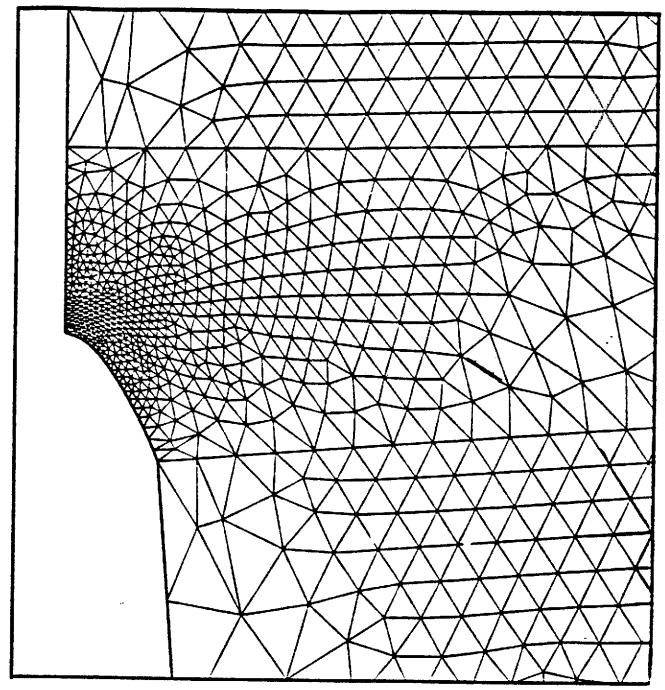


Figure III.23 : Simulation de la propagation perpendiculaire (déformé 20 fois).

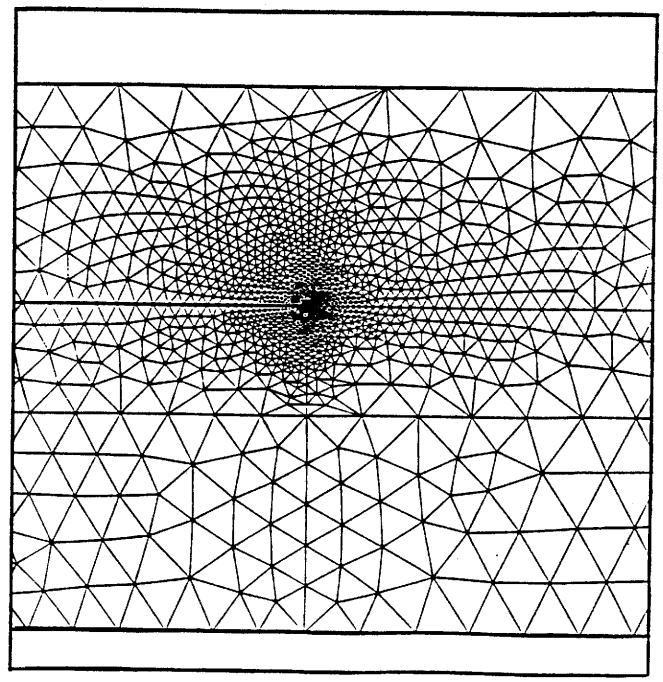


Figure III.24 : Simulation de la propagation parallèle.

3-4 Résultats

3-4-1 Influence de la rigidité et de l'épaisseur de la couche poreuse

Afin de mettre en évidence la perturbation apportée par la couche poreuse, les résultats seront représentés sous la forme du rapport $(\frac{G}{F^2})/(\frac{G_0}{F_0^2})$ dans lequel $(\frac{G_0}{F_0^2})$ est le taux de restitution d'énergie (normalisé par le carré de la force appliquée sur l'éprouvette) lorsque la couche poreuse est supposée posséder le même module d'élasticité que les couches denses. La normalisation par F^2 permet le calcul de G indépendamment d'un déplacement imposé à l'éprouvette. La procédure qui a été suivie pour valider le calcul de G est exposée dans l'annexe 4.

a- Propagation perpendiculaire à l'interface

La figure III.25 représente l'évolution de G normalisé en fonction de la longueur de fissure. Ces résultats nous permettent d'établir les tendances qui ont été supposées dans le paragraphe précédant. L'introduction d'une couche de faible module d'élasticité (E_p) entre deux couches rigides (de module E_d) se traduit par une forte augmentation de G au voisinage de la première interface (propagation instable) suivi d'une rapide diminution à l'intérieur de la couche souple (propagation stable) jusqu'à un minimum au niveau de la seconde interface. Il convient de remarquer que cette tendance est d'autant plus marquée que la couche intermédiaire est souple.

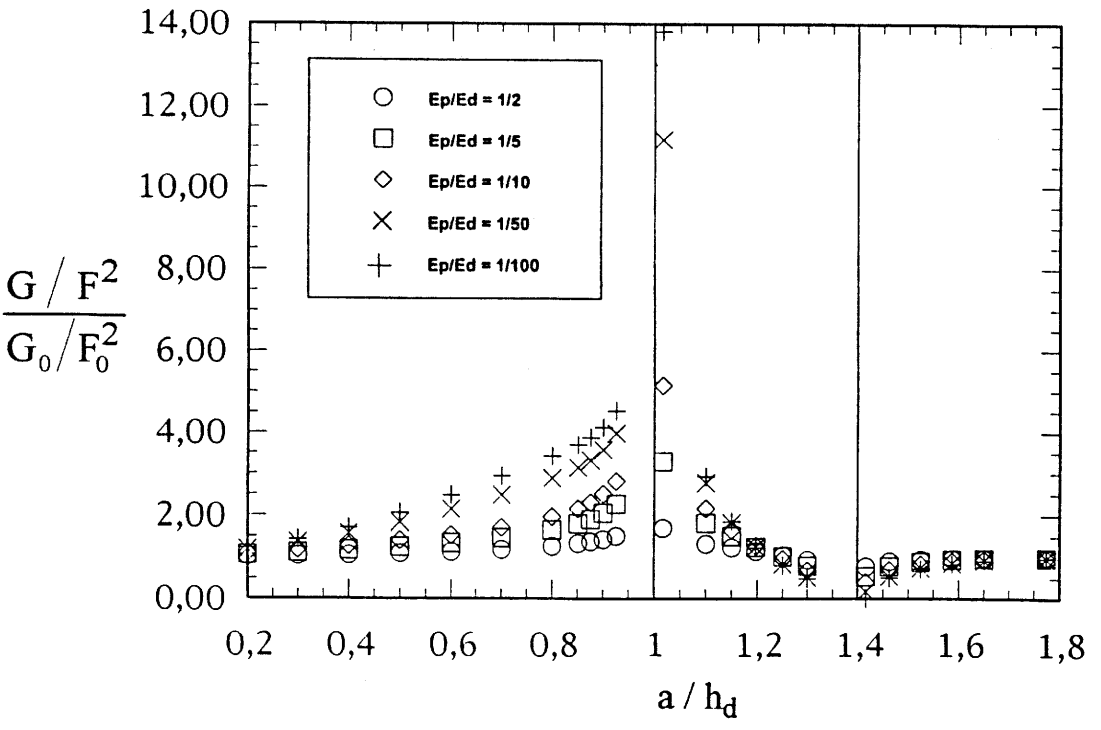


Figure III.25 : Evolution du taux de restitution d'énergie normalisé en fonction de la longueur de fissure pour la propagation perpendiculaire (h_p/h_d = 0,4).

Les tracés de la figure III.26 nous permettent de retrouver ces tendances au voisinage des interfaces. Nous remarquons, en outre, qu'au niveau de la première interface, G est d'autant plus grand que la couche centrale est épaisse. Au niveau de la seconde interface G est d'autant plus petit que la couche centrale est fine. Il est également intéressant de noter que G tend vers 0 pour les très faibles valeurs de E_p.

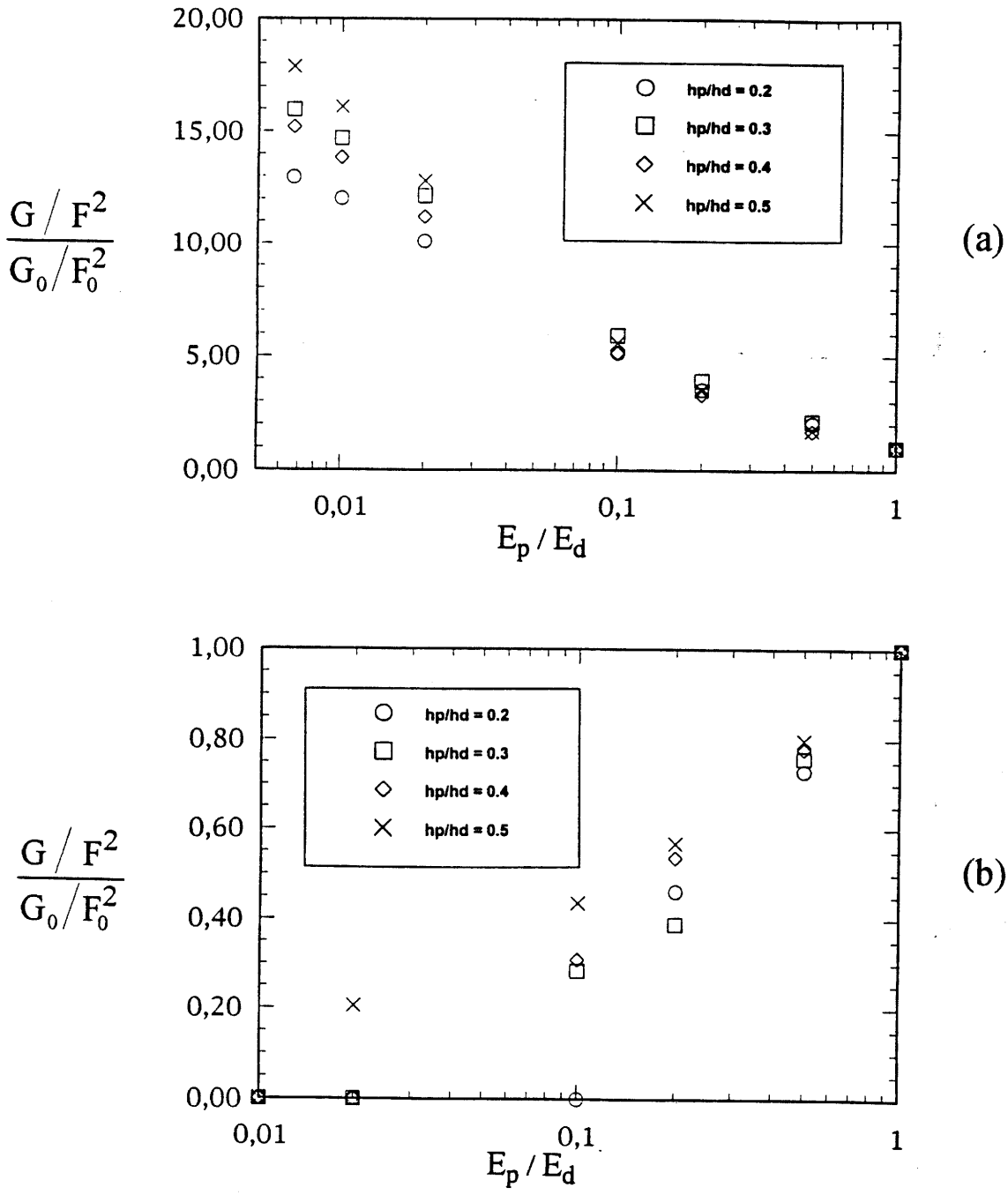


Figure III.26 : Valeurs du taux de restitution d'énergie normalisé, au niveau de la première (a) et de la seconde interface (b) en fonction du rapport des modules d'élasticité, pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la couche poreuse.

Nous pouvons alors schématiquement conclure que la couche centrale favorise la propagation perpendiculaire de la fissure au niveau de la première interface d'autant plus qu'elle est souple et épaisse, alors qu'elle favorise son arrêt au niveau de la seconde interface d'autant plus qu'elle est souple et fine.

Si la seconde interface est susceptible d'arrêter ou de dévier une fissure initiale, il faut convenir que la présence d'une couche souple diminue la résistance à l'endommagement du matériau. En effet, nous remarquons (figure III.25) que le rapport $((\frac{G}{F^2})/(\frac{G_0}{F_0^2}))$ est supérieur à 1 lorsque la fissure initiale est située dans la première couche rigide ($0< a/h_d <1$). Cette tendance étant d'autant plus marquée que la couche intermédiaire est souple et épaisse. Cependant, la diminution de la résistance à l'endommagement est surtout sensible pour des défauts initiaux de grandes dimensions (lorsque a/h_d est supérieur à 0,2) dont l'existence est normalement peu probable.

b- Propagation le long des interfaces

La figure III.27 représente l'évolution de G normalisé lorsque la fissure se propage le long de la première interface. Les fortes valeurs de G indiquent que la présence d'une couche centrale de faible module d'élasticité favorise la propagation (rapport $(\frac{G}{F^2}/\frac{G_0}{F_0^2} > 1)$ d'une fissure le long de la première interface et ceci d'autant plus qu'elle est souple.

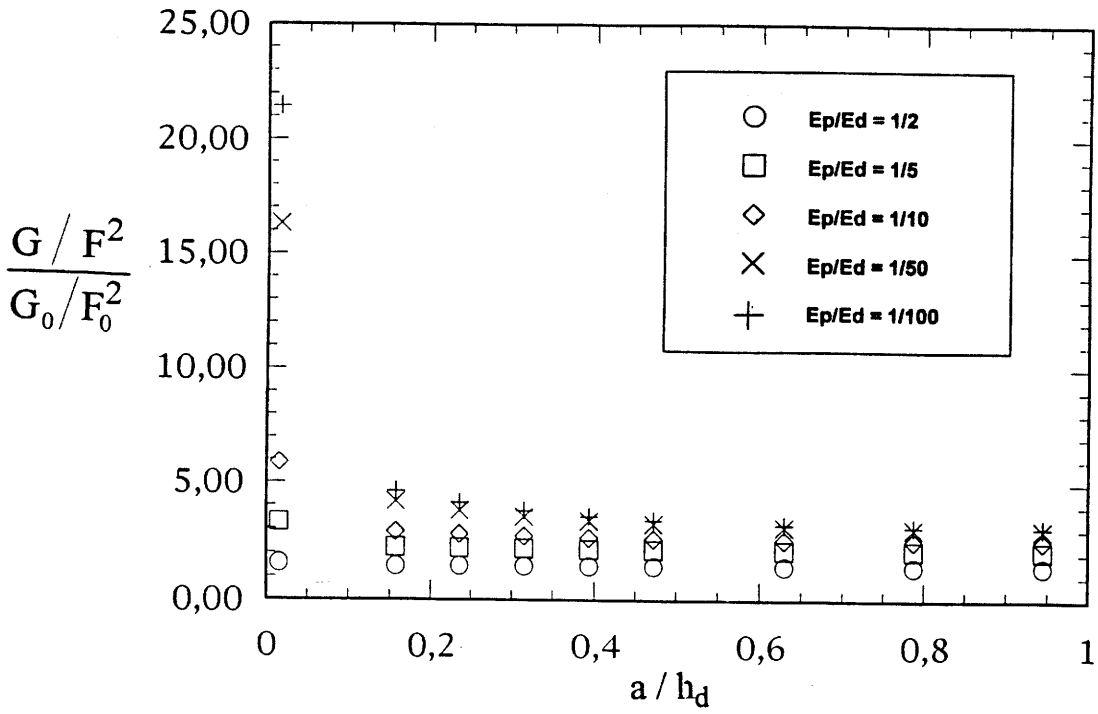


Figure III.27 :Evolution du taux de restitution d'énergie normalisé lorsque la fissure se propage le long de la première interface.

L'allure décroissante des courbes nous indique que la propagation éventuelle de la fissure serait stable.

Il est nécessaire de préciser que si la propagation de la fissure est favorisée au niveau de la première interface, cette constatation n'implique pas obligatoirement la déviation de la fissure arrivant perpendiculairement à cette interface. En effet, il faut également considérer l'intensité avec laquelle la propagation perpendiculaire est favorisée. Ceci nous renvoie au critère de déviation énoncé au paragraphe 2-2-2.

Au niveau de la seconde interface, la situation est inversée (figure III.28). D'une part la valeur du rapport $(\frac{G}{F^2}/\frac{G_0}{F_0^2}) < 1$ indique que la propagation de la fissure est défavorisée (d'autant plus que E_p diminue) et d'autre part la pente positive des courbes (lorsque $a/h_d < 0,15$) indique que la fissure est tout d'abord instable. Par la suite (lorsque $a/h_d > 0,15$) les courbes sont d'abord décroissantes puis tendent vers une limite qui traduit l'existence d'un régime pour lequel la propagation de la fissure le long de l'interface se produit sous l'effet d'un champ de sollicitation stationnaire.

Une fois de plus, ces seules constatations ne préjugent pas du chemin que peut emprunter la fissure.

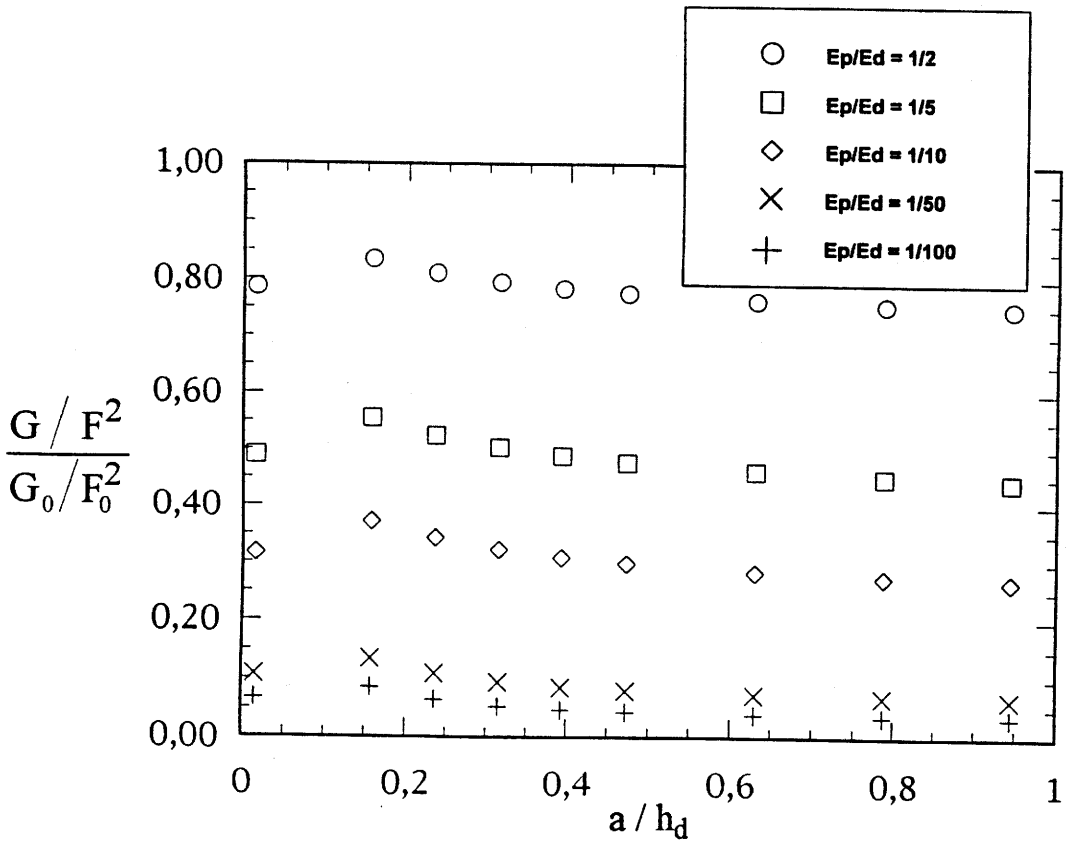


Figure III.28 :Evolution du taux de restitution d'énergie normalisé lorsque la fissure se propage le long de la deuxième interface.

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de la couche centrale, nous avons constaté qu'une couche épaisse favorise la fissuration au niveau de la première interface alors qu'elle la défavorise au niveau de la seconde interface.

3-4-2 Calcul de l'énergie de rupture

Afin de déterminer l'influence des paramètres rigidité et épaisseur de la couche poreuse sur l'énergie absorbée lors de la rupture, nous avons réalisé des simulations des courbes force-déplacement. La géométrie des éprouvettes et du système de chargement est celle décrite au paragraphe 3-3. Les valeurs du taux critique de restitution d'énergie des couches denses (G_{dc}) et poreuses (G_{pc}) ainsi que de l'interface (G_{ic}) ont été choisies arbitrairement en fixant la condition $G_{pc} = G_{ic} = G_{dc}/100$. L'analyse étant conduite de manière comparative, la valeur absolue de G_{dc} n'a pas d'influence sur l'interprétation des résultats. Les valeurs des taux de restitution d'énergie par propagation perpendiculaire (G_I) et par propagation le long de l'interface (G_i) par rapport à leurs valeurs critiques respectives sont supposées satisfaire la condition de pénétration de la fissure au niveau de la première interface et celle de déviation au niveau de la seconde interface, c'est à dire :

$G_I - G_{pc} > G_i - G_{ic}$ au niveau de la première interface.

$G_i - G_{ic} > G_I - G_{dc}$ au niveau de la seconde interface.

Le travail de rupture est obtenu par le calcul de l'aire sous les courbes simulées force-déplacement. Ces courbes sont représentées figure III.29 (la force est normalisée par la largeur (b) de l'éprouvette). Nous remarquons que la rupture en mode I est initiée d'autant plus tôt que la couche centrale est souple (conformément à la remarque faite précédemment dans le paragraphe a). Mais en contrepartie, la force qui engendre la propagation de la fissure le long de l'interface augmente quand la rigidité de la couche centrale diminue.

La figure III.30 représente le travail de rupture évalué à partir de l'aire sous les courbes force - déplacement. Cette figure met en évidence l'accroissement du travail de rupture après déviation. Cet effet bénéfique étant d'autant plus sensible que la couche centrale est souple.

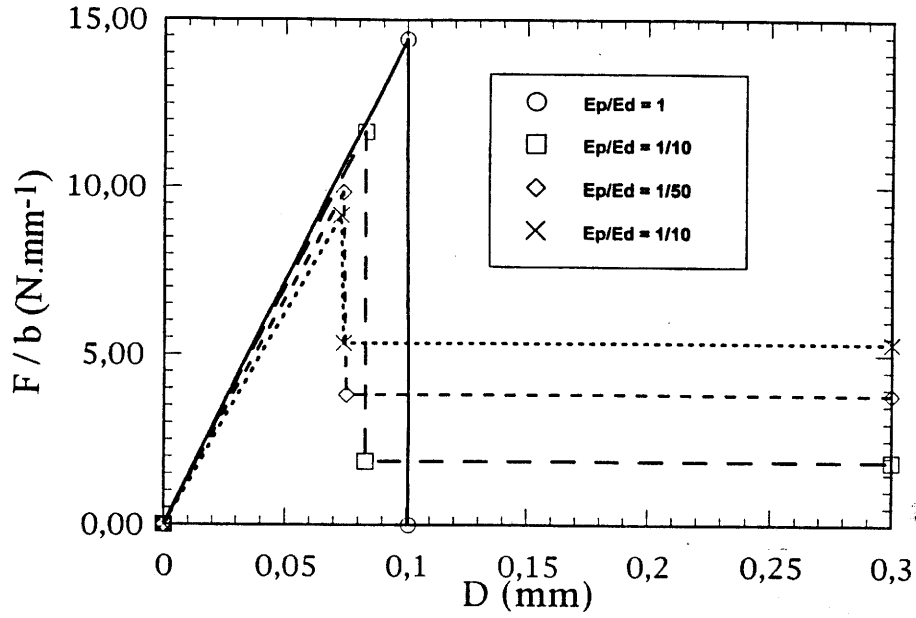


Figure III.29 : Courbes simulées pour plusieurs valeurs du rapport des modules d'élasticité. Le rapport des épaisseurs (h_p/h_d) est égal à 0,4.

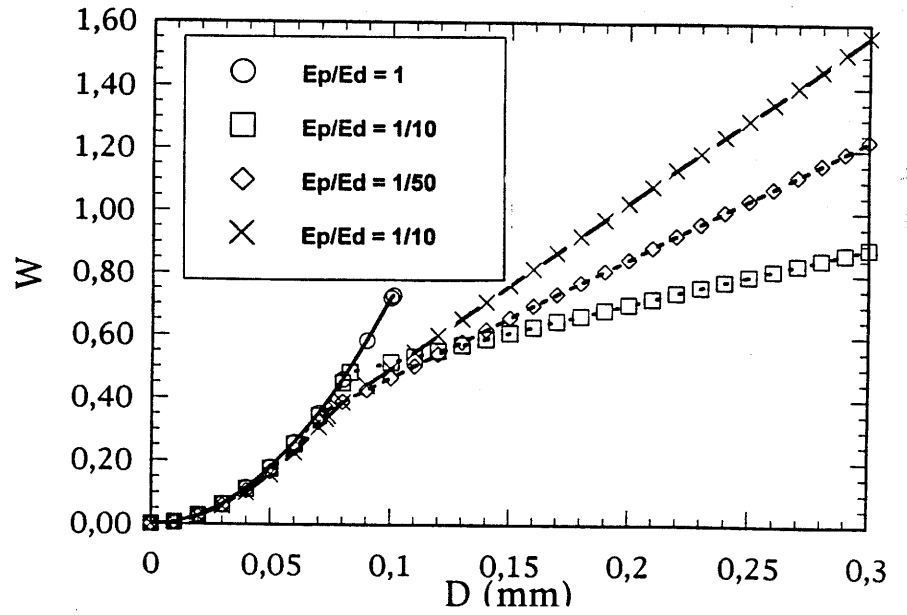


Figure III.30 : Travail de rupture (normalisé par la largeur b de l'éprouvette) en fonction du déplacement imposé. L'accroissement de ce travail après déviation est représenté pour plusieurs valeurs du rapport des modules d'élasticité.

L'optimisation du travail de rupture est conditionnée par l'augmentation de la force critique nécessaire à la propagation de la fissure interfaciale. Cette force critique est donnée par la relation :

$$F_c = [\frac{Gic}{(G/F^2)}]^{1/2}$$

où G/F^2 est le taux de restitution d'énergie normalisé.

Pour accroître F_c, il faut augmenter G_{ic} (au risque de ne plus avoir de déviation interfaciale) ou diminuer (G/F^2), ce qui est le cas quand l'épaisseur de la couche décroît.

3-5 Simulation de l'endommagement de l'éprouvette n°5.

La modélisation du comportement d'une éprouvette nécessite l'évaluation préalable du module d'élasticité de la couche poreuse. Ceci peut être effectué en comparant la valeur expérimentale de la raideur de l'éprouvette (avant l'amorçage de la fissuration) avec plusieurs valeurs de raideur calculées numériquement en considérant différents modules d'élasticité pour la couche poreuse (le module d'élasticité des couches denses est pris égal à 325 GPa). La figure III.31 qui représente la simulation de courbes force-déplacement montre cette comparaison.

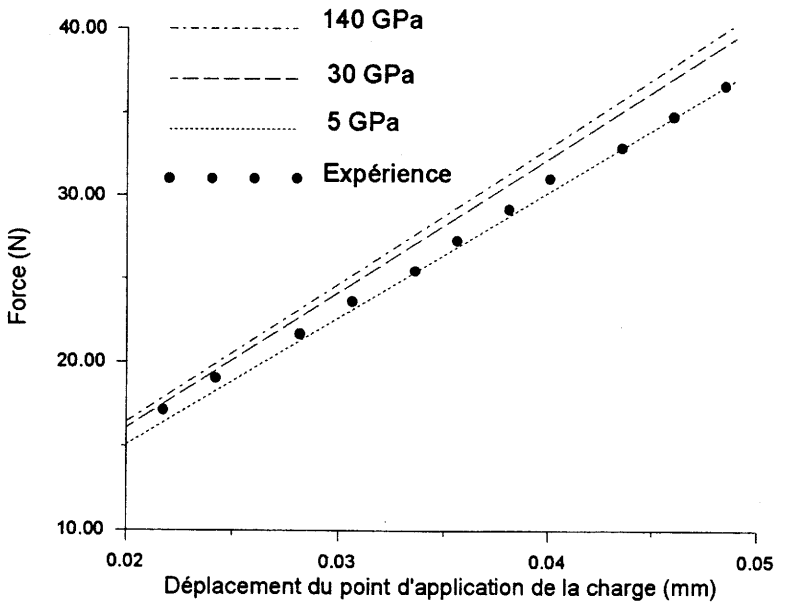


Figure III.31 : Comparaison de la courbe expérimentale force-déplacement avec des courbes simulées (pour plusieurs valeurs de rigidité de la couche poreuse) .

Tout d'abord, nous remarquons que le module d'élasticité de la couche poreuse n'a qu'une faible influence sur la pente des courbes simulées. Ceci implique que la valeur déterminée sera obligatoirement entachée d'une forte incertitude. La comparaison des pentes de la courbe expérimentale et des courbes simulées montre effectivement que le module d'élasticité de la couche poreuse peut être compris entre 5 et 30 GPa (la première moitié de la courbe expérimentale n'est pas prise en compte car elle correspond à la mise en place de l'éprouvette sur le banc de flexion).

D'autre part, le taux critique de restitution d'énergie de l'alumine dense (G_{dc}) a été déterminé en considérant le déplacement à la rupture (δ = 0,049 mm), la profondeur de l'entaille et un module d'élasticité de la couche poreuse égal à 30 GPa. La valeur de G_{dc} déterminée numériquement est alors 62 J/m^2. Par la suite, les valeurs des taux de restitution d'énergie en mode perpendiculaire (G_I) et en mode interfacial (G_i) ont été calculées en fonction de la rigidité de la couche poreuse, au niveau de la seconde interface (à la verticale de l'entaille) et pour la valeur du déplacement ayant amorcé la fissuration (δ = 0,049 mm).

La figure III.32 montre l'évolution de la différence G_I - G_i en fonction de la rigidité de la couche poreuse ; la différence (G_{dc} - G_{ic}) est aussi représentée (G_{dc} et G_{ic} sont respectivement pris égaux à 62 et 6,2 J/m^2). En se référant au critère de déviation énoncé paragraphe 2.2.2, nous remarquons sur cette figure que la déviation doit intervenir lorsque le module d'élasticité de la couche poreuse est inférieur à 45 GPa. La valeur maximale du module d'élasticité déterminée à partir de la raideur de l'éprouvette, 30 GPa, permet donc de rendre compte de la déviation de la fissure observée expérimentalement.

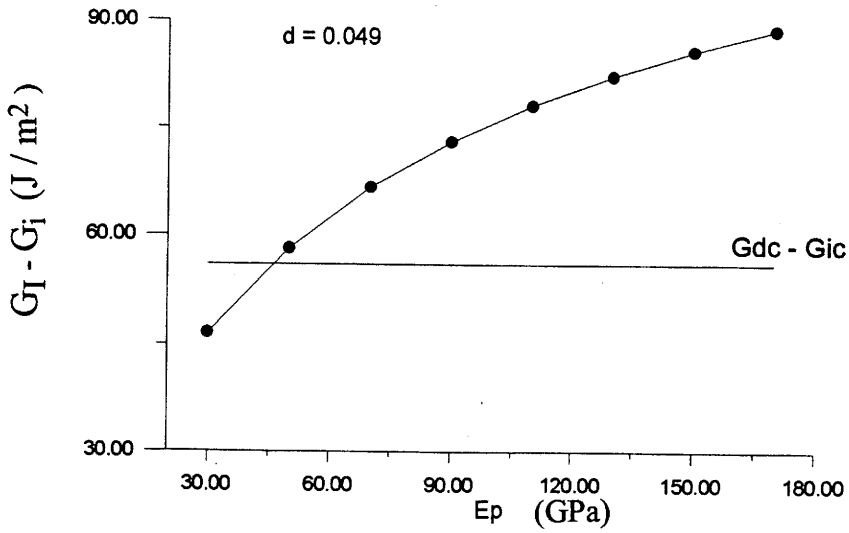


Figure III.32 : Evolution de la différence (G_I - G_i) en fonction de la rigidité de la couche poreuse.

Nous avons aussi tenté d'évaluer le module d'élasticité de la couche poreuse à l'aide de travaux théoriques (106-108). Dans le cas d'une porosité interconnectée, il a été montré que le module d'élasticité d'une céramique poreuse dépend de ρ^2 (ρ est la compacité). En introduisant, dans cette loi d'évolution, les conditions aux limites suivantes :

$E_p = 0$ pour $\rho = \rho_0$ (ρ_0 est la compacité de cru)

$E_p = E_d$ pour $\rho = 1$

l'expression suivante de E_p peut être obtenue :

$$\frac{E_p}{E_d} = \frac{\rho^2 - \rho_0^2}{1 - \rho_0^2}$$

Les valeurs de ρ et de ρ_0 étant respectivement 0,48 et 0,26, nous obtenons après calcul : E_p = 57 GPa. Cette valeur apparaît sensiblement trop élevée pour vérifier le critère énoncé précédemment.

Si nous considérons l'ensemble des résultats **expérimentaux**, il semble donc possible de proposer une interprétation quantitative de la déviation de la fissure au niveau de la seconde interface. Cependant, la précision des résultats est insuffisante pour conclure de manière affirmative comme le montre la contradiction apportée par la valeur de 57 GPa, calculée à partir d'une expression théorique. Des caractérisations supplémentaires semblent alors nécessaires, en particulier pour mesurer E_p et G_{dc} avec précision.

3-6- Conclusion.

L'influence des paramètres rigidité et épaisseur de la couche poreuse a été étudiée au moyen de simulations. Il apparaît que pour favoriser l'arrêt ou la déviation des fissures (au niveau de l'interface de type souple - rigide) il convient d'élaborer des couches poreuses fines et de faibles modules d'élasticité. Ces conditions engendrent également une augmentation de l'énergie nécessaire à la rupture du matériau. Pour l'étendue des valeurs simulées, nous avons observés une influence monotone de ces deux paramètres. L'influence du nombre de couches denses sur le travail de rupture n'a pas été envisagée, mais il est manifeste qu'une augmentation de ce nombre engendrerait aussi une augmentation du travail de rupture. Finalement nous avons étudié le comportement d'une éprouvette densifiée 3 heures. Cette étude semble indiquer que les couches poreuses possèdent un faible module d'élasticité à ce stade de la densification.

4 - RESISTANCE MECANIQUE EN FLEXION DES CERAMIQUES STRATIFIEES

Au cours des paragraphes 2 et 3, nous avons observé et modélisé sur des éprouvettes entaillées, et volontairement simplifiées les mécanismes de la rupture afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres (épaisseur et rigidité des couches poreuses, taux critiques de restitution d'énergie de l'interface).

Nous allons maintenant mesurer quelques grandeurs caractéristiques de la résistance des matériaux sur des éprouvettes stratifiées, contenant plusieurs couches poreuses afin de quantifier les améliorations apportées par cette structure. La comparaison sera effectuée par rapport à un matériau monolithique qui aurait les propriétés de l'alumine dense que nous utilisons.

4-1 Préparation des échantillons et méthodes de caractérisation

Les éprouvettes ont été élaborées dans les conditions décrites au premier chapitre en choisissant, pour chaque paramètre d'élaboration, le niveau moyen (valeur au centre) défini dans le paragraphe 3-1. La poudre d'alumine A a été utilisée pour réaliser les couches poreuses qui ont ensuite été densifiées à 1400°C durant des périodes comprises entre quelques minutes et vingt heures. Les résultats font référence à des stratifiés comportant quatre couches denses et trois couches poreuses. La caractérisation des matériaux a été effectuée par l'intermédiaire de tests de flexion quatre points (40 mm entre appuis extérieurs et 20 mm entre appuis intérieurs) sur des éprouvettes non entaillées de dimensions approximatives 50 x 7 x 3 mm^3. La dernière dimension correspond à l'épaisseur totale de l'éprouvette, ce qui implique une épaisseur d'environ 0,15 mm pour chaque couche poreuse.

D'autre part, dans le but d'évaluer la sensibilité aux entailles du matériau stratifié, nous avons effectué des tests de flexion trois points sur des poutres entaillées (en choisissant L = 20 mm comme distance entre les appuis extérieurs). Le front de l'entaille était parallèle aux plans principaux du stratifié. La profondeur des entailles était comprise entre 1/5 et 1/2 de l'épaisseur totale de l'échantillon de manière à ce que le front de l'entaille soit située dans une des couches poreuses.

4-2 Chargement en flexion quatre points d'éprouvettes non entaillées

4-2-1 Echantillons densifiés une heure

La figure III.33 représente le chargement en flexion quatre points d'une éprouvette stratifiée densifiée une heure à 1400°C. La force est représentée en ordonnée en fonction du déplacement des appuis centraux. La déformation est tout d'abord de type linéaire élastique. Une première chute de charge se produit lorsque la contrainte normale atteint 152 MPa. Cette valeur, reproductible, est trop faible pour correspondre à une rupture en mode I de la couche dense inférieure. En effet, la résistance à rupture des couches denses isolées a été déterminée préalablement, elle est égale à 340 MPa ± 40 MPa.

Après arrêts en cours d'essai, nous avons constaté que cette chute de charge est due à la rupture d'une des couches poreuses sous l'effet de la contrainte de cisaillement. Cette rupture concerne les sections comprises entre les appuis intérieurs et extérieurs (celles soumises à la contrainte de cisaillement) et se manifeste dans cette région par un délaminage partiel du matériau stratifié. L'analyse développée dans l'annexe 5 nous permet de calculer une valeur de la résistance à la rupture en cisaillement égale à 10 MPa pour les couches poreuses à ce stade de frittage.

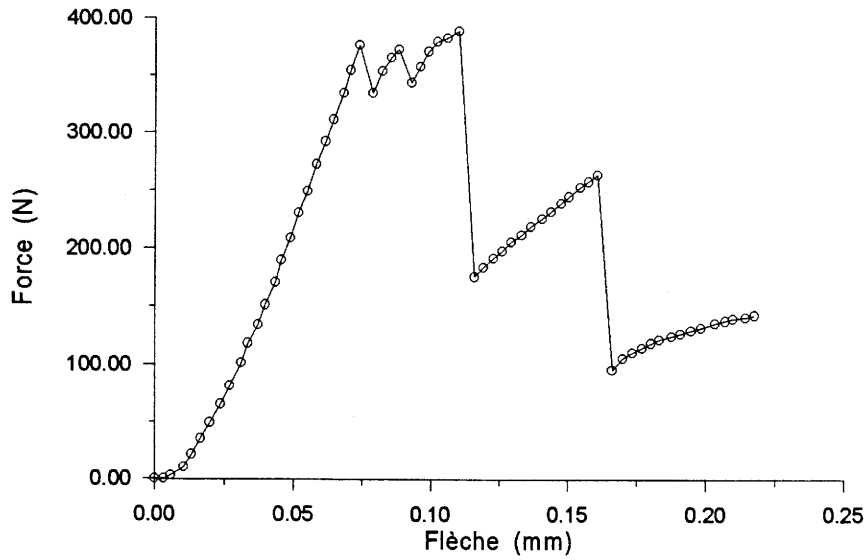


Figure III.33 : Comportement en flexion 4 points d'une éprouvette densifiée 1 heure.

Par la suite, toutes les chutes de charge que l'on peut observer sur la courbe force - déplacement de la figure III.33 sont également dues à des ruptures successives des couches poreuses sous l'effet de la contrainte de cisaillement. En effet, lors de l'arrêt du test, nous avons constaté que les quatre couches denses n'étaient pas fracturées.

Nous pouvons alors conclure que le mode de sollicitation utilisé en relation avec le niveau de densification des couches poreuses (qui fixe leur résistance) fait apparaître dans ce cas une fragilisation du matériau. En contrepartie, si l'on tient compte de l'énergie nécessaire à la rupture des couches poreuses, nous pouvons alors considérer que le travail de rupture est au moins égal à celui d'un solide monolithique de taille et de nature identique. Il est important de remarquer que le mode de rupture (cisaillement des couches poreuses ou mode d'ouverture sous l'effet de la contrainte normale) qui est susceptible de se manifester en premier, n'est pas uniquement dépendant des résistances respectives des couches denses et poreuses, mais aussi de la géométrie du test qui fixe l'intensité relative de la contrainte de cisaillement et de la contrainte normale. Cette remarque est développée plus longuement dans l'annexe 5.

4-2-2 Echantillons densifiés dix heures

La figure III.34 représente le chargement en flexion quatre points d'une éprouvette stratifiée densifiée dix heures à 1400°C. La déformation est tout d'abord de type linéaire élastique. Une première chute de charge se produit lorsque la contrainte normale atteint la valeur maximale de 349 MPa. Cette valeur est proche de la résistance à rupture des couches denses isolées qui est de 340 ± 40 MPa. La première chute de charge, ainsi que les suivantes, sont dues à la rupture en mode I des différentes couches denses. Cette affirmation est basée sur l'observation de l'échantillon après le test (figure III.35). En effet, l'éprouvette ne comporte aucun délaminage des extrémités (en flexion quatre points, seules les sections situées à l'extérieur des appuis centraux sont soumises à la contrainte de cisaillement), ce qui aurait également provoqué une chute de charge.

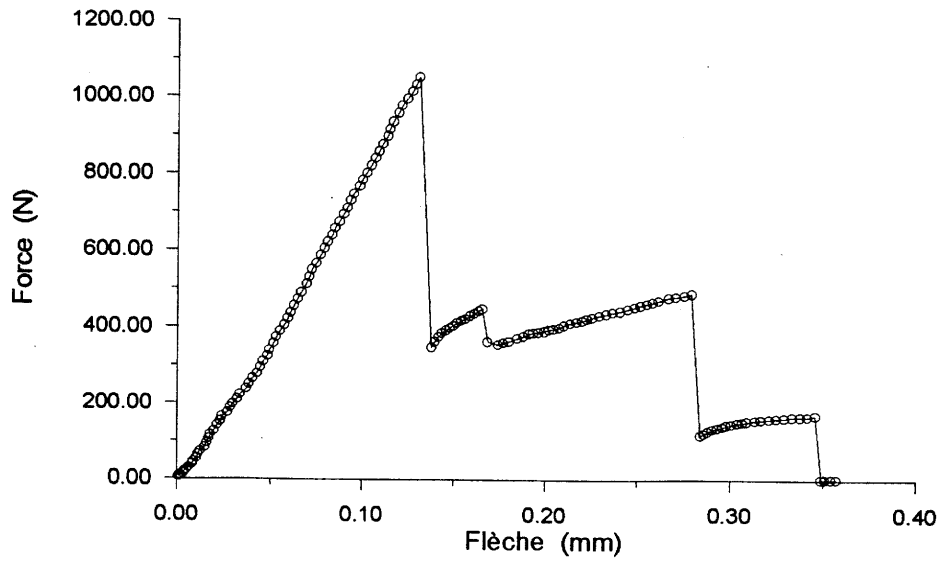


Figure III.34 : Comportement en flexion 4 points d'une éprouvette densifiée 10 heures.

Nous remarquons que la séquence chargement - rupture, se produit autant de fois que l'éprouvette contient de couches denses. Cette observation indique que les fissures à l'origine des différentes ruptures ont été déviées au niveau des interfaces conformément aux résultats des paragraphes 2 et 3. Il en découle une augmentation du travail de rupture (traduite par l'aire sous la courbe) mais contrairement au cas précédent, nous n'observons pas de fragilisation du matériau stratifié (pour le mode de sollicitation utilisé).

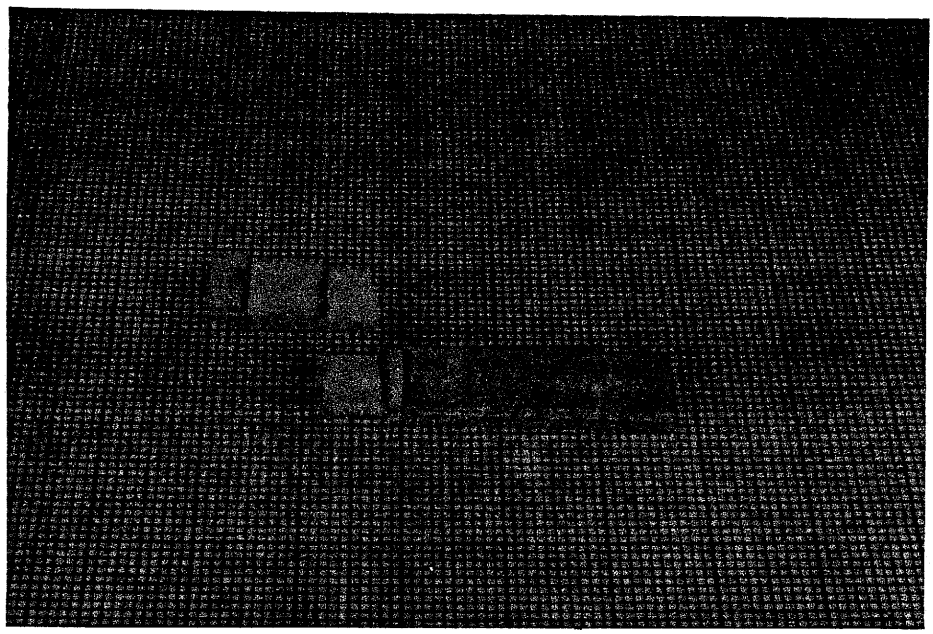


Figure III.35 : Photographie d'un échantillon (densifié 10 heures) après rupture.

4-2-3 Echantillons densifiés vingt heures

Lorsque la contrainte normale atteint 330 MPa, la rupture est initiée dans la couche dense inférieure et se propage à travers la poutre entraînant la rupture brutale de celle-ci (figure III.36). Nous pouvons donc conclure que les conditions de densification de cet échantillon engendrent une augmentation simultanée de la rigidité des couches poreuses et de G_{ic}, ce qui ce traduit par la propagation perpendiculaire de la fissure au niveau des interfaces. Le comportement du matériau stratifié est alors identique à celui d'un solide monolithique.

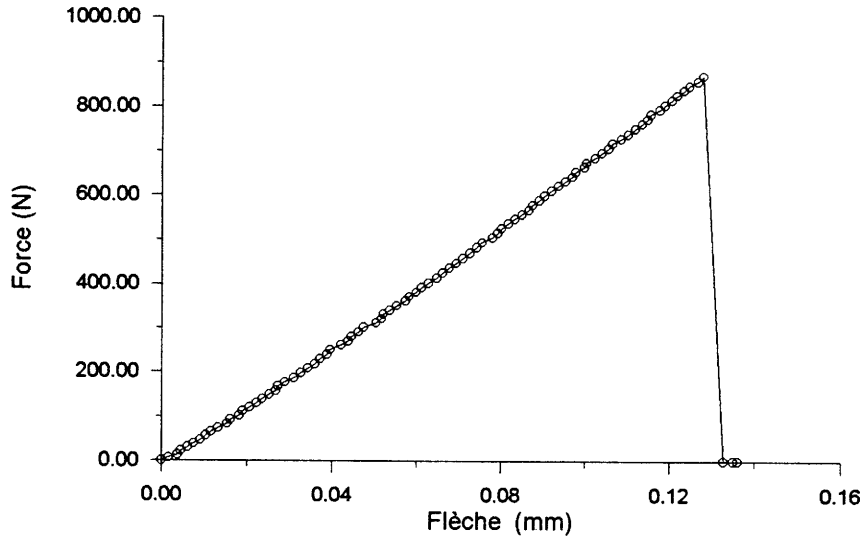


Figure III.36 : Comportement en flexion 4 points d'une éprouvette densifiée 20 heures.

4-3 Chargement en flexion trois points d'éprouvettes entaillées

4-3-1 Travail de rupture

Le comportement à rupture des céramiques stratifiées entaillées a été étudié sur des échantillons obtenus après un frittage de dix heures à 1400°C. Le résultat est représenté figure III.37. Nous avons représenté en ordonnée la quantité $\sigma\sqrt{a}Y(a)$ où σ, a et Y(a) sont respectivement la contrainte normale définie dans l'annexe 5, la profondeur de l'entaille et un facteur géométrique qui dépend du rapport : profondeur d'entaille / épaisseur de l'éprouvette (89). La quantité précédente représente le facteur d'intensité de contrainte en mode I (K_I). Afin de comparer le comportement de la céramique stratifiée avec la céramique monolithique équivalente, nous avons utilisé les résultats du paragraphe 3. En supposant un état plan de déformation, il est possible de calculer la ténacité de l'alumine dense à partir du taux critique de restitution d'énergie (62 J / m^2) et des constantes d'élasticité (E_d = 325 GPa, ν = 0.21).

$$K_{Ic} = (G_c\, E_d/(1-\nu^2))^{0.5} = 4{,}6 \text{ MPa } \sqrt{m}$$

Nous remarquons figure III.37 que le matériau stratifié se déforme de manière linéaire élastique jusqu'à ce que le facteur d'intensité de contrainte atteigne un niveau légèrement inférieur à la valeur critique du "monolithe". A partir de ce moment, une fissure commence à croître à partir de l'entaille, mais au lieu de traverser l'échantillon de part en part entraînant une rupture catastrophique, elle se propage le long de l'interface couche poreuse - couche dense.

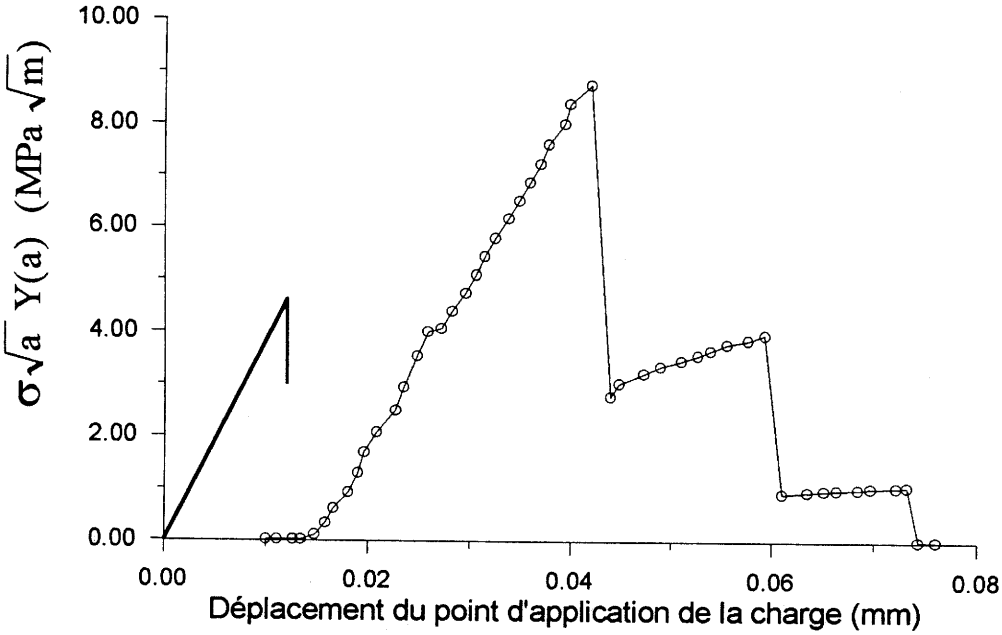


Figure III.37 : Comparaison du comportement en flexion 3 points de céramiques "monolithique" et stratifié entaillées.

La décohésion d'une partie de l'éprouvette se traduit alors par une diminution de sa raideur, nous observons donc sur la courbe une croissance moins rapide du chargement. Celui - ci atteint un maximum qui correspond à une valeur de la ténacité apparente de 8,7 MPa $\sqrt{m}$. Au delà de ce maximum, il se produit une chute de charge dont l'origine est la rupture d'une couche dense. Ce comportement augmente très sensiblement l'énergie nécessaire à la rupture du matériau. L'énergie de rupture mesurée à partir de l'aire sous la courbe force - déplacement est de 304 J/m^2 pour la céramique stratifiée, valeur qui doit être comparée avec 62 J/m^2 pour le monolithe.

4-3-2 Sensibilité aux entailles

Une série de tests de flexion 3 points sur poutres entaillées a été réalisée en faisant varier la profondeur normalisée de l'entaille a/h (h est l'épaisseur de l'éprouvette). La variation de la contrainte nominale maximale (ce terme désigne la contrainte normale maximale ramenée à l'épaisseur totale) en fonction de la profondeur d'entaille a/h a été comparée à un modèle dans lequel il est supposé que la concentration de contrainte associée à l'entaille est nulle.

Dans ce cas, la force maximale atteinte lors de la rupture d'une poutre d'épaisseur h contenant une entaille de profondeur a doit être identique à celle atteinte par une poutre d'épaisseur (h-a). En flexion trois points, cela se traduit par la relation :

$$F = \frac{2\sigma_0 b (h-a)^2}{3L} \qquad [III.1]$$

σ_0 est la résistance à la rupture du composé considéré.

Si nous définissons la contrainte nominale σ_{nom} comme la contrainte calculée à partir de l'épaisseur totale de l'éprouvette.

$$\sigma_{nom} = \frac{3}{2}\frac{FL}{bh^2} \qquad [III.2]$$

$$\text{Soit} \quad F = \frac{2}{3}\sigma_{nom}\frac{bh^2}{L} \qquad [III.3]$$

En égalant les relations [III.1] et [III.3] nous obtenons :

$$\sigma_{nom} = \sigma_0 \left(1-\frac{a}{h}\right)^2 \qquad [III.4]$$

La figure III-38 représente la variation de la contrainte nominale maximale mesurée sur plusieurs échantillons en fonction de la profondeur normalisée de l'entaille. La corrélation des résultats avec le modèle suggère que le seul effet de l'entaille est de réduire la section de la poutre. La concentration de contrainte associée à l'entaille semble éliminée grâce à la décohésion de l'interface couche poreuse - couche dense.

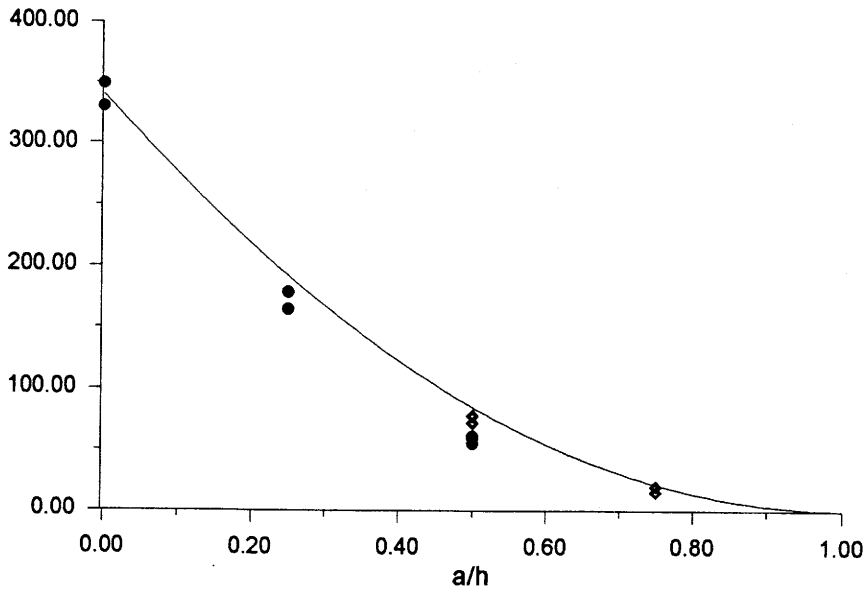


Figure III.38 : Variation de la contrainte nominale maximale en fonction de la profondeur de l'entaille(●) ou du nombre de couches denses fracturées (◆).

Nous avons également reporté sur la figure III-38 la contrainte nominale atteinte au moment de la rupture successive des différentes couches en prenant a/h comme le nombre de couches denses fracturées sur le nombre de couches denses total. Dans ce cas encore, la corrélation avec le modèle suggère que le seul effet associé à la rupture d'une couche dense est de réduire la section de l'éprouvette.

4-4 Discussion

Nous avons observé des comportements très différents par une simple variation du temps de frittage. Lorsque la densification des couches poreuses est insuffisante, l'endommagement se produit prématurément. A l'opposé, si la densification de la couche poreuse est trop importante, la rupture se manifeste de manière catastrophique. Entre ces deux cas de figure, il existe un intervalle (qui dépend du niveau de densification des couches poreuses mais aussi des dimensions de l'éprouvette et du mode de chargement) à l'intérieur duquel le matériau possède les propriétés recherchées. L'énergie maximale absorbée par l'échantillon (lorsque la fissure interfaciale se propage jusqu'à l'extrémité du matériau) par création de nouvelles surfaces est alors exprimée par la relation (11) (en négligeant l'énergie consommée par la fissuration des couches poreuses dans la direction perpendiculaire) :

$$W_{max} = \frac{2(n-1)LG_{ic} + nh_dG_c}{nh_d + (n-1)h_p}$$

où G_{ic} et G_c sont les taux critiques de restitution d'énergie de l'interface et du solide dense, n représente le nombre de couches denses. Les paramètres h_d, h_p et L représentent respectivement : l'épaisseur des couches denses, l'épaisseur des couches poreuses et la longueur de l'échantillon.

Si l'on cherche à optimiser les performances du matériau, en particulier si celui - ci est utilisé pour absorber l'énergie d'un impact, il est préférable que le maximum d'énergie soit absorbée par création de surface. En effet, l'énergie non consommée par ce processus est transmise aux sections délaminées sous forme d'énergies indésirables (énergie cinétique, chaleur ...). De l'équation précédente, nous déduisons que l'énergie absorbée par création de surface augmente quand la ténacité de l'interface augmente et lorsque l'épaisseur des couches denses diminue. L'optimisation des performances du matériau est donc conditionnée par l'augmentation du nombre d'interfaces et par l'accroissement de G_{ic} (à condition de conserver la déviation interfaciale).

CONCLUSION

Au cours de ce chapitre nous avons étudié les propriétés mécaniques du matériau stratifié suivant deux approches.

La première est une approche prédictive de la fissuration d'un système contenant des discontinuités de rigidité. Cette approche, basée sur la notion de taux de restitution d'énergie, a été confrontée à une série d'essais mécaniques réalisés sur des éprouvettes de type dense/poreux/dense. La variation de la densité finale des couches poreuses conduit à des comportements soit fragiles soit endommageables, associés à différents chemins de fissuration. En considérant que l'augmentation de la densité de la couche poreuse engendre simultanément une augmentation de sa rigidité et de G_{ic}, ces différents chemins de fissuration ont pu être interprétés de manière qualitative au moyen de cette approche prédictive. Des simulations numériques ont ensuite été effectuées pour déterminer l'influence des paramètres rigidité et épaisseur de la couche poreuse. Il apparaît que pour favoriser l'arrêt ou la déviation des fissures (au niveau de l'interface de type souple - rigide) il convient d'utiliser des couches poreuses fines et de faibles modules d'élasticité. Ces conditions engendrent également une augmentation de l'énergie nécessaire à la rupture du matériau.

La seconde approche, de type résistance des matériaux, nous a permis de comparer les performances de la céramique stratifiée avec celles d'un monolithe de taille et de nature chimique équivalentes. Nous retrouvons suivant les conditions de densification des couches poreuses, les comportements fragile ou endommageable observés précédemment. De plus, il apparaît que le matériau stratifié possède, de par sa conception, des propriétés anisotropes. Ceci a été mis en évidence sur des éprouvettes faiblement densifiées, par la rupture des couches poreuses sous l'effet de la contrainte de cisaillement. En revanche, lorsque le niveau de densification des couches poreuses est bien ajusté, le travail de rupture est fortement augmenté. Il convient de noter que la multiplication du nombre d'interfaces conduirait aussi à l'augmentation du travail de rupture. Finalement, nous avons montré que le comportement de la céramique stratifiée peut être qualifié d'insensible aux entailles.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif que nous nous étions fixé à l'origine concernait l'élaboration d'un matériau céramique stratifié présentant un caractère endommageable grâce à une conception basé sur la superposition de couches rigides et souples.

Un matériau modèle "tout alumine" présentant une alternance de plans denses et poreux a été réalisé grâce à un procédé original qui consiste dans le dépôt d'un film de poudre par pulvérisation d'une suspension sur un substrat dense. Nous avons observé que ces films peuvent subir un cycle de frittage sans qu'il y ait ouverture spontanée de fissures si leur épaisseur est inférieure à une valeur critique qui dépend des conditions d'élaboration.

Le frittage des couches poreuses "contraintes" entre deux substrats rigides a été étudié. Nous avons observé un ralentissement de la cinétique de densification et une diminution de la vitesse de croissance des grains par rapport à un frittage "non contraint". Ces observations ont fait l'objet d'un travail de modélisation en deux étapes. Tout d'abord des mécanismes de densification et de croissance granulaire ont été proposés pour l'alumine. Par la suite, en utilisant ces mécanismes, nous avons proposé une modélisation de la cinétique de densification des couches contraintes. Cette mise en équation fait intervenir un paramètre dont la signification est fournie par une analogie avec une loi de comportement mécanique. Cette approche donne aussi des tendances dans l'évolution particulière de la microstructure des couches densifiées "sous contraintes" en fonction des paramètres densité de cru et granulométrie de la poudre.

Les propriétés mécaniques du matériau stratifié ont ensuite été étudiées. Suivant le niveau de densification de la couche poreuse nous avons observé la déviation des fissures le long de l'interface couche poreuse-couche dense (dans le sens de propagation poreux-dense) ou au contraire la propagation perpendiculaire à cette interface. Nous avons montré que le chemin de fissuration dépend du taux critique de restitution d'énergie de l'interface (G_{ic}) et de la rigidité de la couche poreuse. De plus, les conditions d'optimisation des performances du matériau ont été déterminées en terme d'énergie de rupture, au moyen de simulations. Ces simulations montrent que les meilleures performances sont obtenues en intercalant des couches poreuses souples et fines et en choisissant une valeur élevée de G_{ic} (tout en restant dans des conditions qui autorisent la déviation). Finalement, à partir d'une approche de type résistance des matériaux nous avons comparé les performances du matériau stratifié avec celles d'un monolithe de taille et de nature équivalentes. Lorsque le niveau de densification des

couches poreuses est bien ajusté, il apparaît que le travail de rupture est fortement augmenté. L'optimisation de ce travail est alors conditionné par l'augmentation du nombre d'interfaces.

Dans ce document, seule l'étude des propriétés mécaniques a été envisagée. Pourtant notre matériau stratifié est riche d'autres potentialités. En particulier, il semble extrêmement prometteur du point de vue des propriétés diélectriques. L'association de deux couches denses entourant une couche poreuse est équivalente à trois condensateurs en série dont l'un (la couche poreuse) possède une faible permittivité (ε'_r) liée à la présence d'air (valeur de ε'_r est voisine de 1). Ceci permet d'espérer une faible permittivité pour la structure céramique stratifiée comparée à celle du matériau monolithique équivalent (l'inverse de la permittivité du matériau stratifié est proportionnelle à la somme des inverses des permittivités de chaque constituant). Des mesures préliminaires de permittivité ont donc été conduites sur une large gamme de fréquence (10^2 à 10^6 Hz et de 1 à 20 GHz) de manière à tester nos échantillons. Elles montrent que leur permittivité évolue de 3,5 à 6,5 selon la compacité de la couche poreuse. Par comparaison la permittivité des couches denses d'alumine varie entre 9 et 10. Il est donc envisageable d'employer la céramique stratifiée en tant que substrat de basse permittivité pour l'électronique. En effet, il n'existe pas dans ce domaine, des matériaux concurrents ayant des performances semblables.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Analyse d'images

Sur une image de microscopie électronique à balayage, un objet peut être identifié grâce à son niveau de gris sur une échelle qui en comporte 256. Dans notre cas, les pores apparaissent en noir sur l'image. Il est ainsi possible de les compter et de mesurer la surface occupée par chacun d'eux (figure A.1.1). Au stade du frittage où nous nous situons, les pores forment un réseau interconnecté et sont généralement considérés comme cylindriques. Si nous analysons une coupe plane d'un tel système idéalisé, constitué d'un réseau de cylindres, nous devrions observer une série d'ellipses et de rectangles. Dans notre cas, les mesures ont été effectuées sur des fractures. Or, la fracture d'une céramique d'alumine se traduit par des ruptures de type intergranulaires. Par conséquent, les pores situés sur des arrêtes d'orientation proche de celle du plan de l'image ne seront pas pris en compte puisque non visibles (seul apparaît le grain sous-jacent). Finalement seuls les pores dont l'orientation est proche de la direction d'observation seront dénombrés et analysés.

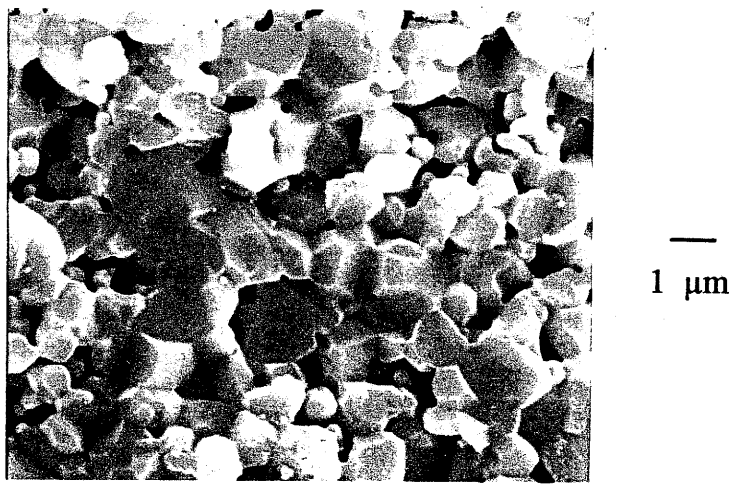


Figure A.1.1 : Micrographie d'une fracture obtenue par microscopie électronique à balayage et traitée par analyse d'image (seuillage).

Si nous considérons le modèle géométrique choisi comme cellule pour représenter la microstructure, nous pouvons schématiser une fracture par le dessin de la figure A.1.2. Le plan de base correspond au plan de la photo, α est l'angle d'inclinaison d'un pore par rapport à la direction d'observation. Cette figure indique que la surface effectivement mesurée dépend de l'angle α ($S_{mes} = S_{réelle} \cdot \cos \alpha$) et est inférieure à la surface réelle du pore (voir éclaté de la Fig. A.1.2.).

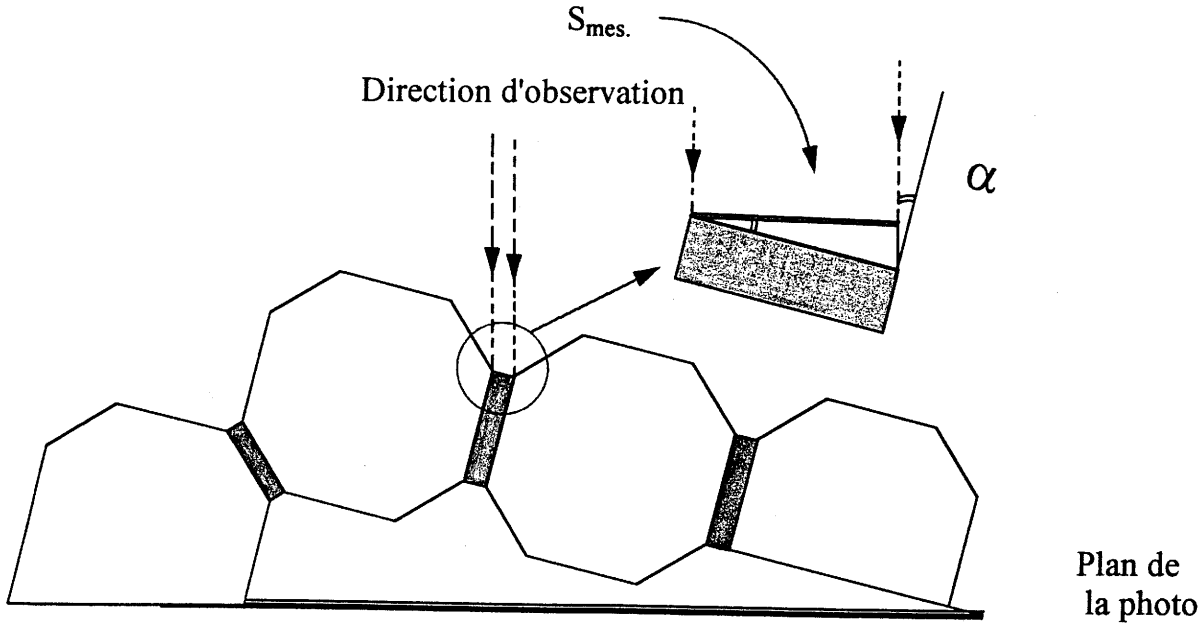


Figure A.1.2 : Schématisation d'une fracture.

Nous avons donc calculé pour α variant de 0 à θ (où θ est l'angle à partir duquel le pore n'est plus observable), la surface mesurée pour chaque valeur de α, ce qui correspondrait à une distribution aléatoire des orientations des pores. La moyenne des surfaces calculées ($\overline{S}$) est rapportée, en fonction de θ, à la surface maximum observable (S_{max} pour $\alpha = 0$) (tableau A.1.1).

θ (degré)	30	40	45	50	60	70
$\overline{S}$/Smax	0,97	0,93	0,91	0,89	0,83	0,77

Tableau A.1.1 : Valeur du rapport $\overline{S}$/Smax en fonction de la valeur maximum de l'angle pour lequel les pores sont observables.

Nous remarquons que la surface moyenne mesurée ($\overline{S}$) est d'autant plus sous-estimée que θ est grand. Pour rester dans les hypothèses de notre modèle géométrique, nous devons considérer que θ est proche de 45°. Dans ce cas, il serait nécessaire d'apporter au diamètre **équivalent** des pores une correction égale à $\sqrt{0,91}$. Notons que la valeur absolue de cette correction n'intervient qu'en tant que constante dans les modèles développés. Un ensemble de pores de diamètre donné et d'orientation aléatoire dans l'espace peut ainsi être analysée en terme de diamètre **équivalent** de pore 2-D. Cette valeur n'a pas de signification en valeur absolue mais permet à tout le moins d'effectuer des comparaisons entre échantillons et de suivre l'évolution de la taille des pores.

ANNEXE 2 : Expression de la mobilité d'un pore cylindrique

Dans l'hypothèse de pores sphériques, des expressions de la mobilité ont été calculées par Schewmon (75). Nous présentons ici un calcul identique dans l'hypothèse de pores cylindriques.

L'expression de la mobilité d'un pore dépend du mécanisme de transport de la matière qui autorise le mouvement. Le calcul présenté ci-après est conduit dans l'hypothèse d'une diffusion de surface. La figure A.2.1 illustre le déplacement (sur une distance dx) d'un pore cylindrique de rayon r_P et de longueur l_P pendant un temps dt. Ce déplacement suppose le transport, dans la direction opposée, d'un volume de matière égal à $l_P.r_P.dx$. Lorsque le transport s'effectue par diffusion de surface, ce volume peut être relié à un flux de matière pendant le temps dt.

$$l_P\, r_P\, dx = j_S\, A\, \Omega\, dt \qquad [A.2.1]$$

Le flux superficiel d'atomes (de volume Ω) traverse la surface A. Cette surface peut être exprimée par :

$$A = 2\, l_P.\delta_S \qquad [A.2.2]$$

δ_S est l'épaisseur du champs de diffusion.

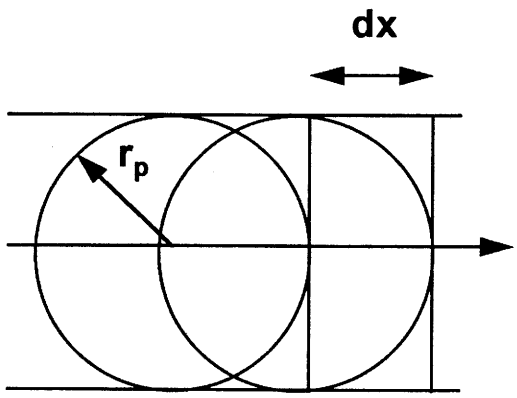


Figure A.2.1 : Déplacement d'un pore par diffusion de surface (vue de la section).

Le flux j_S peut être exprimé grâce au gradient de potentiel chimique $\nabla\mu_p$ (55, 62).

$$j_S = \frac{D_S}{kT.\Omega}\nabla\mu_P \qquad [A.2.3]$$

Pour déplacer un pore sur une distance dx, un travail $F_P.dx$ est nécessaire. Ce travail correspond au transport du nombre d'atomes $(l_P.r_P.dx)/\Omega$ sur une distance $2r_P$ sous l'effet de la force $\nabla\mu_p$. L'égalité des travaux conduit alors à :

$$F_P\,dx = \frac{2\,l_p.r_p^2.dx}{\Omega}\nabla\mu_P \qquad [A.2.4]$$

En combinant les équations [A.2.1] à [A.2.4], et sachant que $M_P = \frac{1}{F_p}\frac{dx}{dt}$ nous pouvons en déduire une expression de la mobilité.

$$M_P = \frac{D_S.\delta_S.\Omega}{kT.l_p.r_p^3} \qquad [A.2.5]$$

ANNEXE 3 : Sens physique du nombre M

Le point de départ est une loi de comportement mécanique qui donne la réponse d'un matériau élastique soumis à la fois à une déformation intrinsèque telle que la dilatation thermique et à une contrainte mécanique externe.

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{libre} + E^{-1} (\sigma_i - \nu(\sigma_j + \sigma_k)) \qquad [A.3.1]$$

ε_i et σ_i sont les déformations et les contraintes dans la direction i.

ε_{libre} est la déformation intrinsèque du matériau.

E et ν désignent le module de Young et le coefficient de Poisson du solide.

Une transposition de cette équation pour l'étude du frittage contraint a été proposée par SCHERER (116). La déformation est remplacée par la vitesse de retrait $\dot{\varepsilon}_i$, le module de Young est remplacé par la viscosité uni axiale du matériau F^{-1}, et le coefficient de Poisson est remplacé par N, le coefficient de Poisson du milieu poreux. Le terme "viscosité" se rapporte uniquement au mode de déformation du matériau. Il signifie que la vitesse de déformation est proportionnelle, au premier ordre, à l'amplitude de la contrainte appliquée, il peut ainsi être utilisé pour le frittage en phase solide.

$$\dot{\varepsilon}_i = \dot{\varepsilon}_{libre} + F^{-1} [\sigma_i - N (\sigma_j + \sigma_k)] \qquad [A3.2]$$

avec $\dot{\varepsilon}_i = \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{d\varepsilon_i}{dt}$

Si l'on considère une couche contrainte entre deux substrats rigides, les contraintes et les déformations dans les directions x, y et z sont :

$$\sigma_z = 0 \qquad \sigma_x = \sigma_Y = \sigma$$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_Y = 0 \qquad [A.3.3]$$

z est la direction perpendiculaire au plan de base des substrats et σ est égal à la pression de frittage.

Quand les conditions précédentes sont introduites dans l'équation [A.3.2], une relation entre les vitesses de densification libre et contrainte peut être obtenue :

$$\dot{\rho}_{cont} = \dot{\rho}_{libre} \frac{1}{3} \frac{(1+N)}{(1-N)} \qquad [A.3.4]$$

Cette équation relie les vitesses de densification qu'auraient deux céramiques l'une libre, l'autre contrainte, mais dans des conditions de densité et de microstructure identiques.

En utilisant cette équation, la vitesse de densification d'une couche contrainte peut être déduite de la vitesse de densification d'une céramique libre possédant la même densité et la même microstructure. Le nombre M introduit dans le paragraphe 3-4 vaut donc $\frac{1}{3} \frac{(1+N)}{(1-N)}$ et apparaît relié au coefficient de Poisson du milieu poreux. Il existe peu de données bibliographiques concernant la dépendance du coefficient de Poisson en fonction de la compacité dans des matériaux céramiques. Toutefois, ces références confirment la non dépendance du coefficient de Poisson avec la compacité (78, 79).

ANNEXE 4 : Validation du calcul numérique de G

La validation du calcul de G a été effectuée en simulant des cas de fissuration et en comparant les résultats avec ceux obtenus grâce à des solutions analytiques. Les éprouvettes considérées pour réaliser ces simulations sont constituées de deux matériaux identiques liés par une interface plane sans volume. Le chargement de ces bi-matériaux s'effectue en flexion 4 points. Pour cette géométrie et ce mode de chargement, des solutions analytiques sont connues, aussi bien pour la propagation perpendiculaire à l'interface que pour la propagation le long de l'interface.

1- Fissuration perpendiculaire à l'interface

La solution analytique connue est celle d'une poutre homogène (largeur b, épaisseur h) entaillée latéralement. En flexion 4 points, le facteur d'intensité de contrainte en mode I correspondant à cette géométrie, est donné par la relation suivante (90) :

$$K_I = \frac{3F(L-l)\sqrt{a}}{2.b.h^2} Y(\frac{a}{h})$$

avec $Y(\frac{a}{h}) = 1{,}93 - 3{,}07(\frac{a}{h}) + 14{,}53(\frac{a}{h})^2 - 25{,}11(\frac{a}{h})^3 + 25{,}8(\frac{a}{h})^4$

A partir du facteur d'intensité de contrainte nous calculons, en déformations planes, le taux de restitution d'énergie en mode I grâce à la relation :

$$G_I = \frac{K_I^2}{E}(1-\nu^2)$$

La figure A.4.1 donne l'écart relatif entre les valeurs du taux de restitution d'énergie (normalisé par le carré de la force) calculé grâce aux éléments finis et grâce à la solution analytique. La comparaison est effectuée en fonction de la longueur de fissure (normalisée par la demi épaisseur h de l'éprouvette) pour plusieurs valeurs du pas d'incrémentation Δa.

Nous remarquons que si Δa est pris inférieur à 3 % de la demi épaisseur de l'éprouvette (h), l'écart avec la solution analytique est inférieure à 2 %. Lorsque le pas d'incrémentation diminue, nous remarquons qu'il y a convergence des deux méthodes de calcul. Le plus grand pas d'incrémentation utilisé pour les simulation étant inférieur à 2 % de h, une bonne précision du calcul numérique est ainsi assurée.

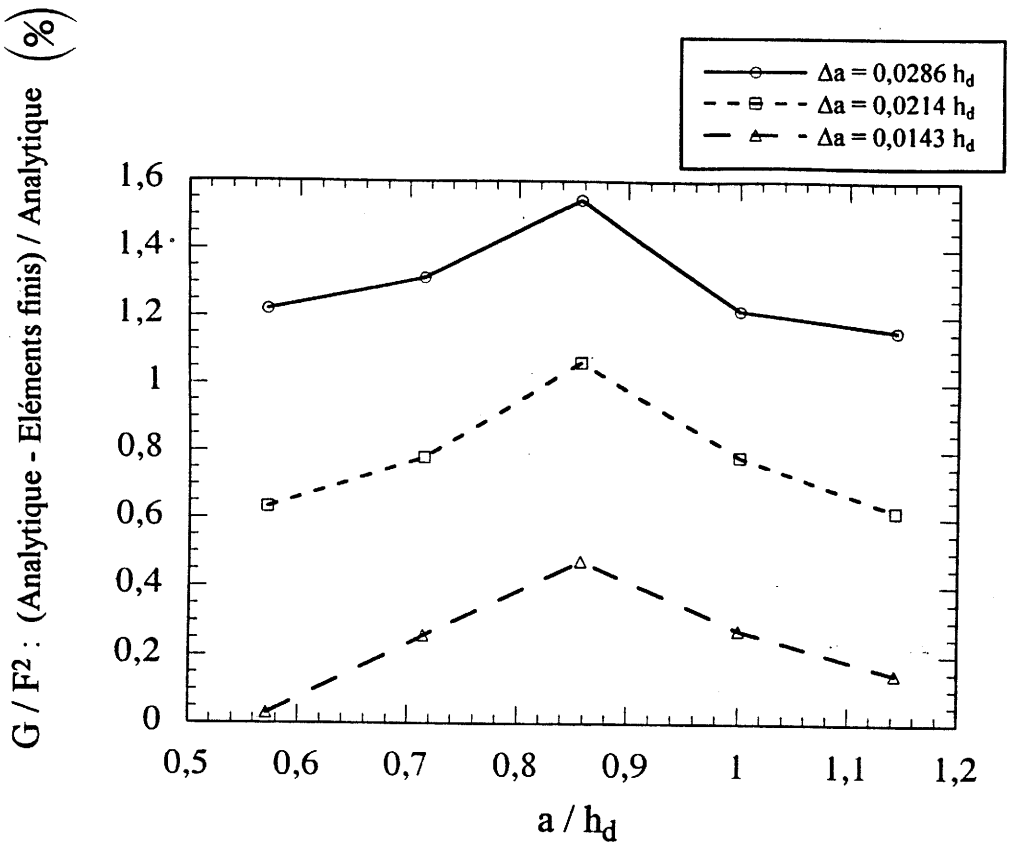


Figure A.4.1 : Ecart relatif entre les valeurs du taux de restitution d'énergie calculé grâce aux éléments finis et grâce à la solution analytique.

2- Fissuration le long des interfaces

Une solution analytique est connue pour une éprouvette constituée de deux matériaux identiques (d'épaisseur h, de largeur b et de constantes d'élasticité E et ν) liés par une interface plane et sans volume . Le taux de restitution d'énergie est alors déterminé au moyen de la relation (en flexion 4 points)(104, 105) :

$$G = \frac{F^2 l^2 (1-\nu^2)}{8b^2 E}\left(\frac{12}{h^3} - \frac{3}{2h^3}\right)$$

Sur la figure A.4.2 est tracé l'écart relatif entre les valeurs de G (normalisées par le carré de la force appliquée) calculées grâce aux éléments finis et grâce à la solution analytique en fonction de la longueur de fissure interfaciale (normalisée par la demi épaisseur h de l'éprouvette). Cette comparaison a été effectuée pour plusieurs valeurs du pas d'incrémentation de la fissure (Δa). La figure A.4.2 nous permet de constater que si le pas d'incrémentation est pris égal à 6% de la demi épaisseur de l'éprouvette, l'écart relatif avec la solution analytique est inférieur à 2%. Lorsque le pas

d'incrémentation diminue, l'écart diminue et converge vers 0. Nous pouvons alors considérer que l'incrément maximum choisi lors des simulations (4% de h_d) est à même d'assurer une bonne précision du calcul de G.

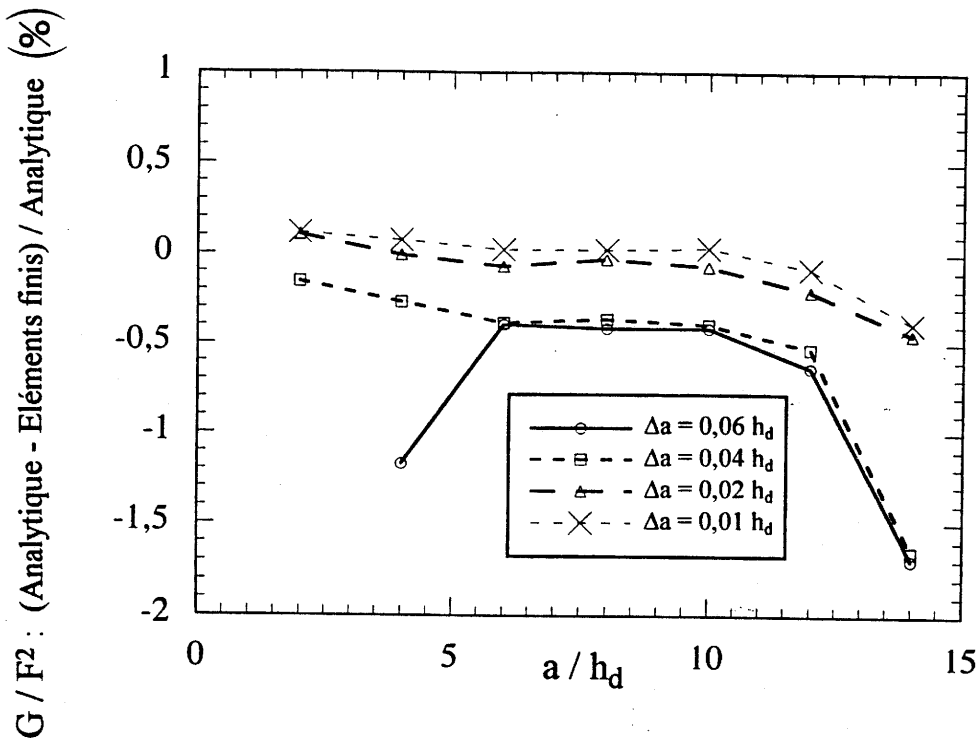


Figure A.4.2 : Ecart relatif entre les valeurs de G calculées grâce aux éléments finis et grâce à la solution analytique.

ANNEXE 5 : Essais de flexion

Pour caractériser un matériau fragile, l'intérêt des essais de flexion réside dans la facilité de mise en oeuvre. En effet, la flexion introduit peu de concentration de contraintes au niveau des contacts avec la machine de traction.

Les types de chargement, 3 points et 4 points, doivent être distingués en fonction de la répartition des contraintes normale et tangentielle qu'ils induisent. Nous rappelons au début de cette annexe quelques notions élémentaires concernant les essais de flexion.

Par la suite, le mode de rupture d'une poutre stratifiée chargée en flexion sera envisagé en fonction de la géométrie de la poutre et du type de chargement.

1- Flexion 3 points

La figure A.5.1 schématise la répartition de l'effort tranchant et du moment fléchissant exercés sur une poutre en flexion 3 points. L'effort tranchant est à l'origine de la contrainte de cisaillement alors que le moment fléchissant est à l'origine de la contrainte normale. Nous déduisons de ces répartitions que :

* la contrainte normale (σ) est maximale uniquement sous l'appui central. Si la rupture se produit sous l'effet de la contrainte normale, la flexion 3 points impose cette rupture principalement sous l'appui central.

* la valeur absolue de la contrainte de cisaillement (τ) est constante sur la longueur de la poutre.

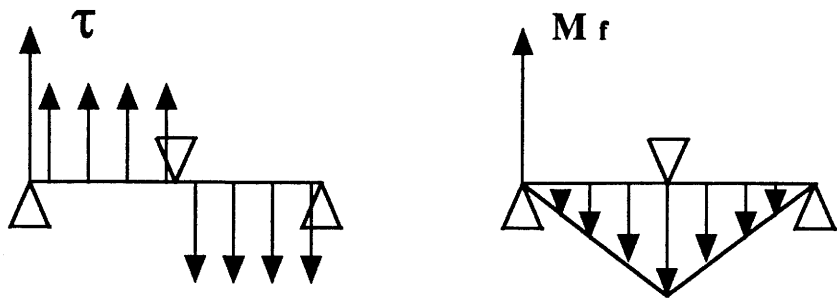


Figure A.5.1 : Répartition de l'effort tranchant et du moment fléchissant en flexion 3 points

Pour une force F appliquée sur une poutre parallélépipédique d'épaisseur h et de largeur b, la contrainte normale est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{3}{2}\frac{FL}{bh^2}$$

L désigne la distance entre les appuis extérieurs.

La flèche f correspondant à une force F est égale à :

$$f = \frac{FL^3}{4Ebh^3}$$

où E est le module de Young du constituant de la poutre.

2- Flexion 4 points

La figure A.5.2 schématise la répartition de l'effort tranchant et du moment fléchissant exercés sur une poutre en flexion 4 points. Nous déduisons de ces répartitions que :

* la contrainte normale est constante entre les appuis intérieurs. La rupture en mode d'ouverture est donc équiprobable dans l'espace compris entre les appuis intérieurs.

* la contrainte de cisaillement est nulle entre les appuis intérieurs. La rupture sous l'effet de la contrainte de cisaillement ne peut donc se produire que dans l'espace compris entre les appuis intérieurs et extérieurs (l'initiation peut être due aux effets de bord où les contraintes de cisaillement sont théoriquement infinies).

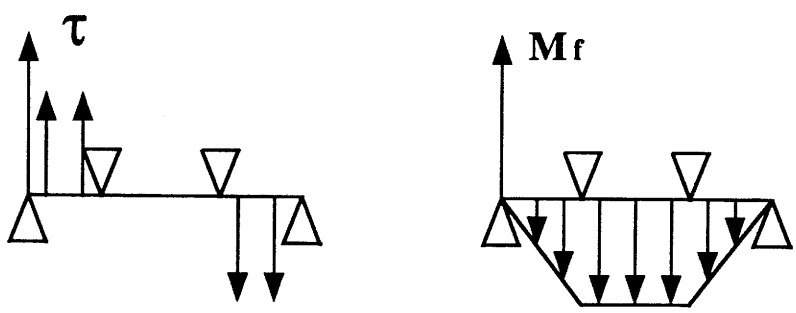


Figure A.5.2 : Répartition de l'effort tranchant et du moment fléchissant en flexion 4 points

La contrainte normale et la flèche sont données par les relations suivantes, pour une poutre parallélépipédique :

$$\sigma = \frac{3}{2}\frac{F(L-l)}{bh^2}$$

$$f = \frac{F(L-l)}{8Ebh^3}(3L^2 - (L-l)^2)$$

où l représente la distance entre les appuis intérieurs.

3- Modes de rupture d'une Poutre en flexion

La cartographie des modes de rupture a été réalisée sur des matériaux sandwichs (113 - 115) composés en général de faces fines et rigides et d'un coeur souple. Il ressort de cette étude trois domaines correspondant chacun à un type d'endommagement : fléchissement de la face en compression, rupture en mode d'ouverture de la face en tension et rupture du coeur sous l'effet de la contrainte de cisaillement.

Le fléchissement de la face en compression ne peut être envisagé que dans un système comportant des faces fines et un coeur souple, ce qui est à l'opposé de notre cas. Par contre les deux autres possibilités doivent être prises en considération.

a- Analyse

La figure A.5.3 représente la demi - section transversale d'une poutre représentative de celles testées. Les parties denses ont un module de Young E_d et une résistance à rupture σ_d. Les couches poreuses ont un module de Young E_p et une résistance à la rupture en cisaillement τ_p. La distance entre les appuis extérieurs du banc de flexion est L.

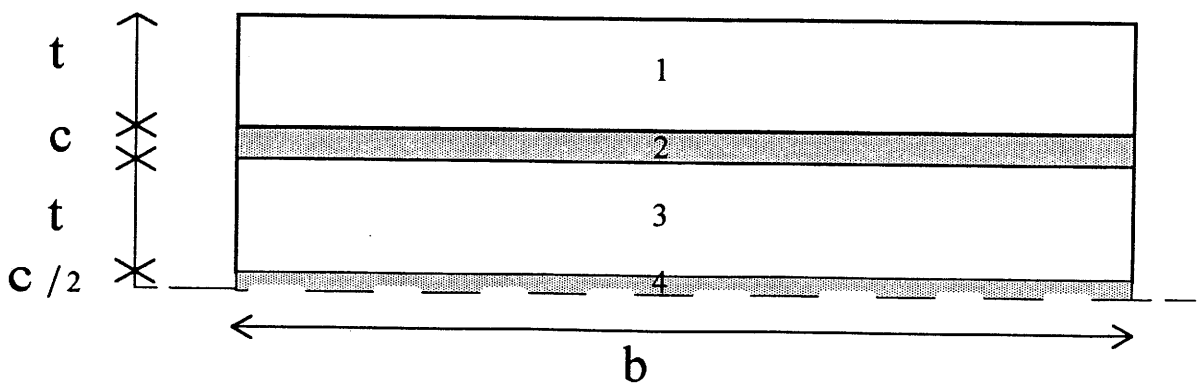


Figure A.5.3 : Demi section transversale

La raideur équivalente D de cette poutre est donnée par la relation :

$$D = \frac{E_d b}{3}(16t^3 + 30t^2c + 15tc^2 - 4c^3) + \frac{E_p b}{4}(9c^3 + 16c^2t + 8ct^2)$$

Lorsque la rigidité ou l'épaisseur des couches poreuse est faible (par rapport aux couches denses), la relation précédente peut être simplifiée.

$$D = \frac{E_d b}{3}(16t^3 + 30t^2c + 15tc^2 - 4c^3)$$

Le moment fléchissant M et l'effort tranchant T résultent de la force appliquée F.

$$M = \frac{F}{4}(L - l) \qquad \text{(En flexion 3 points l = 0)}$$

$$T = \frac{F}{2}$$

La contrainte normale dans les couches denses σ_d et poreuse σ_p à une distance Z de l'axe neutre est égale à :

$$\sigma_d = \frac{MZ}{D}E_d$$

$$\sigma_p = \frac{MZ}{D}E_p$$

La contrainte de cisaillement à une distance Z au dessus de l'axe neutre est :

$$\tau = T\frac{\Sigma(SE)}{Db}$$

où T est l'effort tranchant au niveau d'une section transversale et $\Sigma(SE)$ est la somme des produits des premiers moments d'aire de la partie de la section au dessus de Z et des modules de Young de chaque composant de la poutre.

Dans les couches 1, 2, 3 et 4 du stratifié (figure A.5.3), les contraintes de cisaillement sont donc respectivement :

$$\tau_1 = \frac{TE_d}{2D}((2t + \frac{3c}{2})^2 - z^2)$$

$$\tau_2 = \frac{3TE_d}{2D}t(t + c) + \frac{E_p T}{2D}[(t + \frac{3c}{2})^2 - z^2]$$

$$\tau_3 = \frac{3TE_d}{2D}t(t+c) + \frac{TcE_p}{D}(t+c) + \frac{E_dT}{2D}((\frac{c}{2}+t)^2 - z^2)$$

$$\tau_4 = \frac{4TE_dt(t+c)}{2D} + \frac{TcE_p(t+c)}{D} + \frac{E_pT}{2D}(\frac{c^2}{4} - z^2)$$

La distribution des contraintes normale et de cisaillement calculée à partir des relations précédentes, est schématisée figure A.5.4. La contrainte de cisaillement évolue de manière parabolique dans chaque constituant de la poutre. Elle croît de 0 à partir de la face externe pour atteindre une valeur approximativement constante (si $E_p/E_d < 10$) dans la couche poreuse 2. Elle augmente à nouveau de manière sensible dans la couche dense 3 pour atteindre une valeur maximale dans la couche poreuse centrale. La contrainte normale, par contre, est essentiellement supportée par les couches rigides externes.

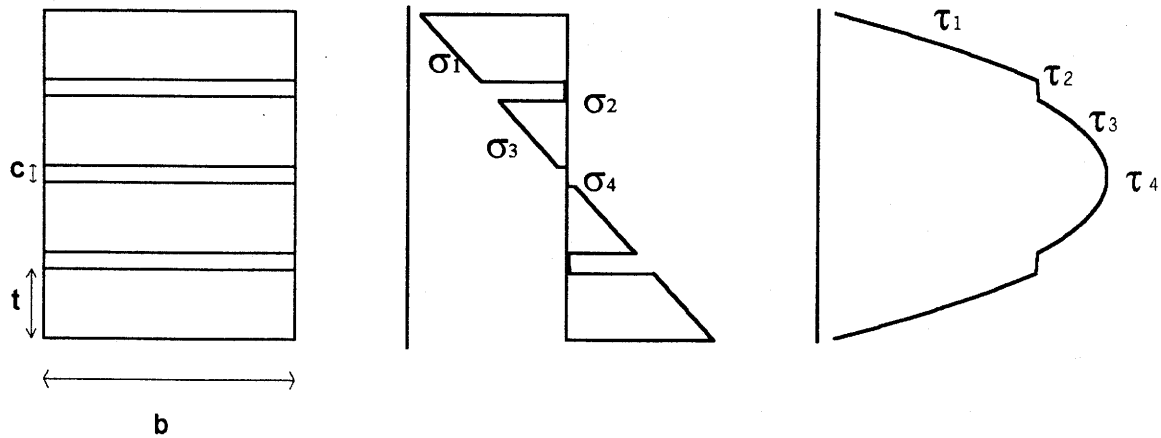


Figure A.5.4 : Répartition de la contrainte normale et de la contrainte de cisaillement.

La rupture en mode I de la poutre se produit quand la contrainte principale dans les fibres externes est égale à la résistance à rupture en tension du matériau. La contrainte de cisaillement dans les fibres externes étant nulle, la contrainte principale est juste égale à la contrainte normale. La rupture est donc initiée quand :

$$\sigma_d = \sigma = \frac{M.E_d}{D}(2t + \frac{3c}{2})$$

La rupture en cisaillement doit se produire dans la couche poreuse centrale quand la contrainte principale de cisaillement (τ_{max}) atteint la résistance à rupture τ_p :

$$\tau_p = \tau_{max} = \sqrt{\frac{\sigma_4^2}{2} + \tau_4^2}$$

b- Influence de la géométrie de l'éprouvette et du système de chargement sur le mode de rupture

Pour une valeur de la force donnée, les valeurs relatives de la contrainte normale et de la contrainte maximale de cisaillement sont fonctions de l'élancement de la poutre (rapport h/l) et du mode de chargement. Le type d'endommagement qui va apparaître en premier sera donc fonction de ces deux paramètres.

Dans la couche poreuse centrale, la contrainte normale est négligeable, la contrainte maximale de cisaillement est donc égale à τ_4. De plus, E_p et c sont petits devant E_d et t, l'expression de τ_4 peut être simplifiée sous la forme :

$$\tau_4 = \frac{4TE_d t(t+c)}{2D}$$

Cette expression nous permet de poser simplement le rapport entre la contrainte de cisaillement dans la couche poreuse centrale (τ_4) et la contrainte normale dans les fibres externes de la poutre (σ).

$$\frac{\tau_4}{\sigma} = \frac{8t(t+c)}{(4t+3c)} \frac{1}{(L-l)}$$

Ce rapport montre que l'importance relative de la contrainte de cisaillement croît quand l'élancement de la poutre diminue. De même, le passage d'un mode de flexion 3 points (l = 0) à la flexion 4 points impose un cisaillement d'autant plus fort que la distance entre les appuis intérieurs augmente.

GLOSSAIRE

Cru

Cet adjectif qualifie une préforme poreuse céramique qui n'a pas encore reçu de traitement thermique haute température.

Ténacité

C'est une propriété intrinsèque d'un matériau qui caractérise quantitativement la résistance à la propagation d'une fissure.

Frittage

Le frittage est l'opération physico-chimique par laquelle une poudre de fines particules est consolidée par chauffage en un matériau résistant, massif et habituellement compact d'agrégats polycristallins. En simplifiant à l'extrême les stades du frittage on peut distinguer : la mise en contact des particules pour former des grains, la formation de grains entourant les pores, la disparition de la porosité et la croissance cristalline des grains. Au cours de ces variations de configuration intervient le changement d'énergie libre dû à la diminution de la surface globale du matériau par l'élimination des interfaces solide-gaz.

Le frittage s'accompagne d'une diminution de volume due au compactage du matériau et un indice d'évaluation du frittage est tout simplement la variation dimensionnelle en fonction de la température qui est le retrait linéaire $\Delta l/l_o$ exprimée en %.

Frittage libre (contraint)

Ce terme est employé lorsque le retrait qui accompagne le frittage n'est pas altéré (est altéré) par une contrainte.

Echantillon libre (contraint)

Echantillon dont le retrait qui accompagne le frittage n'est pas altéré (est altéré) par une contrainte.

Densité relative

Densité d'un échantillon ramené à la densité de la phase. Pour l'alumine, cette densité est de 3,98 g/cm^3.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) E. A. Barringer and H. K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc., **65** [12], C 199-200 (1982).

(2) Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics, Vol. 21, Edited by G. L. Messing, Am. Ceram. Soc., Westerville (1986).

(3) F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased reliability", J. Am. Ceram. Soc., **72** [1], 3-16 (1989).

(4) A. G. Evans and R. M. Cannon, "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformation", Acta Metall., **34** [5], 761-800 (1986).

(5) K. Niihara, "New Design Concept of structural Ceramic-Ceramic Nanocomposites", J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 945-52 (1991).

(6) X. Devaux, "Nanocomposites à Matrice Céramique", Thèse Université Toulouse (1991).

(7) S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack - Resistance Characteristics", J. Mater. Sci., **24**[9], 3169-75 (1989).

(8) N. Claussen and G. Petzow, "Whiskers-Reinforced Oxide Ceramics", J. Phys. C1 Suppl. 2, **47**, 693-702 (1986).

(9) C. W. Li. and J. Yamanis, "Super-Tough Si_3N_4 with R-Curve Behavior", Ceram. Eng. Sci. Proc., **10**, 632-38 (1989).

(10) P. Boch, T. Chartier and M. Huttepain, "Tape Casting of Al_2O_3/ZrO_2 Laminated Composites", J. Am. Ceram. Soc., **69** [8], 191-92 (1986).

(11) A. J. Phillips, W. J. Clegg and T. W. Clyne, "The Correlation of Interfacial and Macroscopic Toughness in SiC Laminates", Composites, **24** [2], 166-176 (1993).

(12) H. Takabe and K. Morinaga, "Fabrication and Mechanical Properties of lamellar $Al_2 O_3$ Ceramics", J. Ceram. Jpn. Inter., **96**, 1122-28 (1988).

(13) J. C. Williams, "Doctor Blade Process", in Treatise on Materials Science and Technology, vol. **9**, Edited by F. F. Wang Academic Press, New York (1976).

(14) T. Chartier and E. Jorge, "Le coulage en Bande", L'industrie Céramique, **856**, 32-34 (1991)

(15) L. E. Sanchez, "Electrical, Mechanical and Thermal Characterisation of a Cofired Multiplayer Substrate", Ceram. Eng. Sci. Proc., **9** [11, 12], 1590-1602 (1988).

(16) T. Chartier and J. L. Besson, "Behaviour of ZrO_2-Al_2O_3 Laminated Composites Loaded by Various Mechanical Arrangements", pp 639-44 in Science of Ceramics, vol. **14**, Edited by D. Taylor, The Institute of Ceramics, UK (1988).

(17) P. Boch, T. Chartier and M. Huttepain, "Tape Casting of Al_2O_3/ZrO_2 Laminated Composites", J. Am. Ceram. Soc., **69** [8], 191-92 (1986).

(18) C. J. Russo, M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Miller, "Design of Laminated Ceramic Composite for Improved Strength and Toughness", J. Am. Ceram. Soc., **75** [7], 1715-28 (1992).

(19) W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", pp 51-56, J. Wiley, New York (1967)

(20) J. S. Moya, A. J. Sanchez-Herencia, J. Requena and R. Moreno, "Functionally Gradient Ceramics by Sequential Slip Casting", Materials Letters, **14**, 333-35 (1992).

(21) J. Requena, R. Moreno and J. S. Moya, "Alumina and Alumina/Zircomia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting", J. Am. Ceram. Soc., **72** [8], 1511-13 (1989).

(22) H. Wohlfromm, P. Pena, J. Moya and J. Requena, "Al_2TiO_5 Formation in Alumina/Titania Multiplayer Composites", J. Am. Ceram. Soc., **75** [12], 3473-76 (1992).

(23) J. Huling and G. L. Messing, "A Method for Preparation of Unsupported Sol-Gel Thin Films", J. Am. Ceram. Soc., **71** [4], C222-24 (1988).

(24) T. J. Garino and H. K. Bowen, "Deposition and Sintering of Particule Film on a Rigid Substrate", J. Am. Ceram. Soc., **70** [11], C315-17 (1987).

(25) R. Nelson, J. Ramsay and J. Woodhead, "The Coating of Metals with Ceramic Oxides via Colloidal Intermediates", Thin Solid Films, **81**, 329-37 (1981).

(26) B. V. Velamakanni, J. Chang, F. F. Lange and D. S. Pearson, "New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubricating Hydration Forces", Langmuir, **6** [7], 1323-25 (1990).

(27) D. B. Marshall, J. J. Ratto and F. F. Lange, "Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO_2 and Al_2O_3", J. Am. Ceram. Soc., **74** [12], 2979-87 (1991).

(28) W. Clegg, K. Kendall, N. Afford, T. Button and J. Birchall, "A Simple Way to Make Tough Ceramics", Nature, **347**, 455-57 (1990).

(29) F. Zok, O. Sbaizero, C. L. Hom and A. G. Evans, "Mode I Fracture Resistance of a Laminated Fiber-Reinforced Ceramic", J. Am. Ceram. Soc., **74** [1], 187-93 (1991).

(30) C. Folsom, F. Zok, F. F. Lange and D. B. Marshall, "Mechanical Behavior of a Laminar Ceramic/Fiber-Reinforced Epoxy Composite", J. Am. Ceram. Soc., **75** [11], 2969-75 (1992).

(31) C. Brinker, A. Hurd and K. Ward, "Fundamentals of Sol-Gel Thin Film Formations", pp 223-240 in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", Edited by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, J. Wiley, New York (1988).

(32) I. Strawbridge and P. James, "Thin Silica Film Prepared by Dip Coating", J. Non-Cryst. Solids, **82**, 366-72 (1986).

(33) E. Pope, A. Almazan and K. Kratsch, "Sol-Gel Alumina - Coated Carbon Film", J. Am. Ceram. Soc., **74** [7], 1722-24 (1991).

(34) A. Leenaars, K. Keizer, A. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes With Ultra-Fine Pores", J. Mater. Sci., **19**, 1077-88 (1984).

(35) J.B. Davis, E. Bischoff and A.G. Evans, "Zirconia Coatings for Saphire Fiber-Reinforced Composites", Ceram. Trans., **19**, 631-38 (1991)

(36) J. M. Heintz, O. Sudre and F. F. Lange, "Instability of Polycrystalline Bridges than Span Craks in Powder Films Densified on a Substrate", J. Am. Ceram. Soc., **77** [3], 787-91 (1994).

(37) A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", pp 223-25, J. Wiley, New York (1967)

(38) A. Srinivasa Rao, "Electrokinetic Behavior of Commercial Alumina Powders in Dilute Dispersions", pp 517-23 in Advances in Ceramics,vol. **21**, Edited by G. L. Messing, Am. Ceram. Soc, Westerville (1987).

(39) G. Parks, Chem. Rev., **65**, 177 (1965).

(40) E. M. DeLiso, A. S. Rao and W. R. Cannon, "Electrokinetic Behavior of Al_2O_3 and ZrO_2 Powders in Dilute and Concentrated Aqueous Dispersions", pp 525-35 in Advances in Ceramics, vol. **21**, Edited by G. L. Messing, Am. Ceram. Soc, Westerville (1987).

(41) J. Goupy, "La Méthode des Plans d'Expériences : optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats", Dunod, Paris (1988).

(42) G. Sado et M. C. Sado, "Les Plans d'Expériences, de l'expérimentation à l'assurance qualité", Afnor technique, Paris (1991).

(43) R. M. Cannon, R. Fisher and A. G. Evans, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **54**, 799 (1986).

(44) A. G. Evans, M. D. Drory and M. S. Hu, "The Cracking and Decohesion of Thin Films", J. Mater. Res., **3** [5], 1043-49 (1988).

(45) M. S. Hu and A. G. Evans, "The cracking and Decohesion of Thin Films on Ductile Substractes", Acta Metall., **37** [3], 917-25 (1989).

(46) R. Chiu, T. Garino and M. Cima, "Drying of Granular Ceramic Films : I, Effet of Processing Variables on Cracking Behaviour", J. Am. Ceram. Soc., **76** [9], 2257-64 (1993).

(47) A.A. Griffith, "Phenomena of Rupture and Flaw in Solids", Philos. Trans. R. Soc. London, **A 221**, 163-90 (1920).

(48) J. Hutchinson et Z. Suo, "Mixed Mode Cracking in Layered Materials", pp 63-191 in Advances in Applied Mechanics, vol. **29**, Edited by J. Hutchinson, Academic Press, New York (1992).

(49) R. K. Bordia and R. Raj, "Sintering Behavior of Ceramic Films Constrained by a Rigid Substrate", J. Am. Ceram. Soc., **68** [6], 287-92 (1985).

(50) T. J. Garino and H. K. Bowen, "Kinetics of Constrained - Film Sintering", J. Am. Ceram. Soc., **73** [2], 251-57 (1990).

(51) T. Cheng and R. Raj, "Flaw Generation During Constrained Sintering of Metal - Ceramic and Metal - Glass Multiplayers Films", J. Am. Ceram. Soc., **72** [9], 1649-55 (1989).

(52) G. W. Scherer and T. J. Garino, "Viscous Sintering on a Rigid Substrate", J. Am. Ceram. Soc., **68** [4], 216-220 (1984).

(53) R. K. Bordia and G. W. Scherer, "On Constrained Sintering", Acta. Metall., **36** [9], 2393-97 (1988).

(54) J. C. Bernier, "Principes généraux de fabrication et du frittage des céramiques", Cours professé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg.

(55) D. Bernache-Assolant, "Chimie Physique du Frittage", Collection Forceram, Hermès, Paris (1993).

(56) N. J. Shaw, "Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics : A Review of the Models : I. Densification", Powder Metallurgy International, **21** [3], 16-21 (1989).

(57) N. J. Shaw, "Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics : A Review of the Models : II. Grain Growth", Powder Metallurgy International, **21** [5], 31-33 (1989).

(58) J. E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals", Trans. A. I. M. E., **180**, 73-91 (1949).

(59) R. J. Brook, "Controlled Grain Growth", p. 331-362 in Treatise on Material Science and Technology, vol. **9**, Academic Press., New York (1976).

(60) M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth", Acta. Metall., **13**, 227-38 (1965).

(61) R. J. Brook, "Pore-Grain Bourdary Interaction and Grain Growth", J. Am. Ceram. Soc., **52** [1], 56-57 (1969).

(62) W. D. Kingery and B. François, "Grain Growth in Porous Compacts", J. Am. Ceram. Soc., **48** [1], 540-41 (1965).

(63) J. C. Wurst and A. Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two Phases Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **55** [2], 109-10 (1972).

(64) J. Zhao and M. P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development : I, Matrix Pores", J. Am. Ceram. Soc., **71** [2], 113-20 (1988).

(65) R. L. Coble, "Sintering Cristalline Solids. I Intermediate and Final Diffusion Models", J. Appl. Phys., **32** [5], 787-92 (1961).

(66) R. L. Coble, "Sintering Cristalline Solids. II Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts", J. Appl. Phys., **32** [5], 793-99 (1961).

(67) R. M. Cannon, W. H. Rhodes, A. H. Heuer, "Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina : I, Interface-Controlled Diffusional Creep", J. Am. Ceram. Soc., **63** [1], 46-53 (1980).

(68) J. Zhao and M. P. Harmer, "Effect of Pore Size Distribution on Microstructure Development : III, Model Experiments", J. Am. Ceram. Soc., **74** [4], 830-43 (1992).

(69) A. Mocelin and W. D. Kingery, "Microstructural Changes During Heat Treatment of Sintered Al_2O_3", J. Am. Ceram. Soc., **56** [6], 309-14 (1973).

(70) S. Benison and M. D. Harmer, "Grain Growth Kinetics for Alumina in the absence of a liquid phase", J. Am. Ceram. Soc., **68** [1], C22-C24 (1985).

(71) M. F. Yan, R. M. Cannon, H. K. Bowen and V. Chowdhry, "Effect of Grain Size Distribution on Sintered Density", Mat. Sci. Eng., **60**, 275-81 (1983).

(72) R. M. Cannon and W. C. Carter, "Interplay of Sintering Microstructures, Driving Forces and Mass Transport Mechanism", J. Am. Ceram. Soc., **72** [8], 1550-55 (1989).

(73) J. D. Hansen, "Combined-Stage Sintering Model", J. Am. Ceram. Soc., **75** [5], 1129-35 (1992).

(74) F. A. Nichols, "Further Comments on the Theory of Grain Growth in Porous Compacts", J. Am. Ceram. Soc., **51** [8], 468-69 (1968).

(75) P. G. Shewmon, "The Movement of Small Inclusions in Solids by a Temperature Gradient", Trans. A. I. M. E., **230**, 1134-37 (1964).

(76) F. A. Nichols, "Theory of Grain Growth in Porous Compacts", J. Appl. Phys., **37**, 4599-4602 (1966).

(77) F. A. Nichols, "Kinetics of Diffusional Motion of Pores in Solids", J. Nucl. Mater., **30**, 143-165 (1969).

(78) L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials", Proc. R. Soc. London, **A 382**, 43-59 (1982).

(79) J. Gross, G. Reichenauer and J. Fricke, "Mechanical Properties of SiO_2 Aerogels", J. Phys. D : Appl. Phys., **21**, 1447-51 (1988).

(80) J. Aveston and A. Kelly, "Theory of Multiple Fracture of Fibrous Composite", J. Mater. Sci., **8**, 352-62 (1973).

(81) J . R . Rice, "Elastic Fracture Mechanics Concepts for Interfacial Craks", J. Appl. Mech., **55** [1], 98-103 (1988).

(82) A. R. Zak and M. L. Williams, "Crack Point Stress Singularities at a Bi-Material Interface", J. Appl. Mech., **30**, 142-43 (1963).

(83) M. Y. He and J. W. Hutchinson, "Crak Deflection at an Interface Between Dissimilar Elastic Materials", Int. J. Solids Structures, **25** [9] 1053-67 (1989).

(84) A. R. Boccaccini and G. Ondracek, "On the Effective Young's Modulus for Porous Materials, J. Mech. Behavior Mater., 4 [2], 119-28 (1993).

(85) N. Ramankrishnan and V. S. Arunachalan, "Effective Elastic Moduli of Porous Ceramic Materials", J. Am. Ceram. Soc., **76** [11], 2745-52 (1993).

(86) R. W. Zimmerman, "Elastic Moduli of a Solid Containing Spherical Inclusions", Mechanics of Materials, **12**, 17-24 (1991).

(87) R. Labbens, "Introduction à la Mécanique de la Rupture ", Pluralis, Paris (1980).

(88) J. Lemaitre et J. L. Chaboche, "Mécanique des Matériaux Solides", Dunod, Paris (1992).

(89) J. E. Stanley, "Wide Range Stress Intensity Factor Expressions for ASTM Fe 399 Standard, Fracture Toughness Specimens, "Int. J. Fract., **12**, 476-77 (1976).

(90) H. Nisitani and K. Mori, "Influence of Supporting Conditions on Stress Intensity Factors for Single-Edge-Cracked Specimens under Bending", Reports of the Kyushu Univ., **58** [5], 751-55 (1985).

(91) A. K. Klaund and P. S. Nicholson, "Fracture of a Brittle Composite : Influence of Elastic Mismatch and Interfacial Bonding", J. Mater. Sci., **15**, 177-87 (1980).

(92) J. J. Brennan and K. M. Prewo, "Silicon Carbide Fiber Reinforced Glass Ceramic Matrix Composites", J. Mater. Sci., **20**, 2371-83 (1985).

(93) D. B. Marshall and A. G. Evans, "Failure Mechanisms in Ceramics-Fibers/Ceramics-Matrix Composites ", J. Am. Ceram. Soc., **68** [5], 225-31 (1985).

(94) T. P. Weihs, O. Sbaizero, E. Y. Luh and W. D. Nix, "Correlating the Mechanical Properties of a Continuous Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composite to the Sliding Resistance of the Fibers", J. Am. Ceram. Soc., **74** [3], 535-40 (1991).

(95) A. G. Evans, M.Y. He and J. W. Hutchinson, "Interface Debonding and Fiber Cracking in Brittle Matrix Composites", J. Am. Ceram. Soc., **72** [12], 2300-03 (1989).

(96) A. G. Evans and J. W. Hutchinson, "On Crack Fracture Energy in Bimaterial Systems", Acta Metall., **37** [12], 3249-54 (1989).

(97) W. J. Clegg , "The Fabrication and Failure of Laminar Ceramic Composites", Acta Metall. Mater., **40** [11], 3085-93 (1992).

(98) C. Atkinson, "On Stress Singularities and Interfaces in Linear Elastic Fracture Mechanics", Int. J. Fract., **13**, 807-20 (1977).

(99) F. Erdogan, A. C. Kaya and P. F. Joseph, The Crack Problem in Bonded Nonhomogeneous Materials", J. Appl. Mech., Trans ASME, **58**, 410-18 (1991).

(100) A. K. Kaw and G. H. Besterfield, "Comparison of Interphase Models for a Crak in Fiber Reinforced Composite", Theo. Appl. Fract. Mech., **17**, 133-47 (1992).

(101) N . Piquenot, "Etude du Rôle des Interfaces et interphases dans le Comportement à la rupture de Microcomposites Unidirectionnels à Matrice Fragile", Thèse Université Bordeaux I (1992).

(102) E. Martin, N. Piquenot, K. Debray and J. M. Quenisset, "Numerical Simulation of the Fracture Behavior of a Fragile Microcomposite", soumis à Composite Interface (1994).

(103) E. Martin, N. Piquenot and J. M. Quenisset, " Influences des Conditions de Couplage Fibre-Matrice sur le Comportement à la Rupture d'un Microcomposite Fragile-Fragile", pp 17-28 in J.N.C. 8, AMAC, Paris (1992).

(104) P. G. Charalambides, "A Test Specimen for Determining The Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces", J. Appl. Mech., **56**, 77-82 (1989).

(105) P. G. Charalambides, "Development of a Test Method for Measuring the Mixed Mode Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces", Mech. Mater., **8**, 269-83 (1990).

(106) J. Gibson and M. F. Ashby, "Cellular Solids", Pergamon Press, New-York (1988).

(107) D. C. Lam, "Processing Control and Mechanical Properties of Porous Ceramics", Ph. D. Thesis, University of California, Santa Barbara (1991).

(108) D. C. Lam, F.F. Lange and A.G. Evans, "Mechanical Properties of Partially Dense Alumina Produced from Powder Compacts", J. Am. Ceram. Soc., **77** [8], 2113-17 (1994).

(109) R. Boccaccini and G. Ondracek, "On the Porosity Dependance of the Fracture Strength of Ceramics", pp 895-900 in Third Euro-Ceramics, vol. **3**, Edited by P. Duran and J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, Madrid (1993).

(110) E. F. Rybicki and M. F. Hanninem, "A Finite Element Calculation of Stress Intensity Factors by a Modified Crack Closure Integral", Eng. Frac. Mech., **9** [9], 931-38 (1977).

(111) D. Leguillon, E. Sanchey-Palencia, "Crack Phenomena in Heterogenous Media", pp 85-103 in Proc. Int. Symposium on Analysis on Mainfolds with Singularities, Edited by Schulje, Teubner Text, Berlin (1991).

(112) D. Leguillon, E. Sanchey-Palencia, "Propagation de fissures en milieu anisotrope", pp 229-232, Compte rendus du 10^{e} Congrès Français de Mécanique, Paris (1991).

(113) T. C. Triantalillou and L. J. Gibson, "Failure Mode Map for Foam Core Sandwich Beams", Mat. Sci. Eng., **95**, 35-53 (1987).

(114) A. F. Johnson and G. D. Sims, "Mechanical Properties and Design of Sandwich Materials", Composites, **17** [4], 321-28 (1987).

(115) E. J. Van Voorhees and D. J. Green, "Failure Behavior of Cellular-Core Ceramic Sandwich Composites", J. Am. Ceram. Soc., **74** [11], 2747-52 (1991).

(116) G. W. Scherer, "Cell Models for Viscous Sintering", J. Am. Ceram. Soc.,74 [7], 1523-31 (1991).